

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE
Corso di Laurea in Fisica della Materia

**Deposizione di grafene
su superfici porose 3D
col metodo CVD**

Tesi di Laurea Magistrale in Fisica

Relatrice:
Chiar.ma Prof.ssa
Daniela Cavalcoli

Presentata da:
Linda Venturi

Correlatori:
Dott. Vittorio
Morandi

Dott.ssa Meganne
Christian

Sessione III
Anno Accademico 2014/2015

Indice

Introduzione	1
1 Presentazione del grafene e delle sue proprietà	5
1.1 Reticolo cristallino e bande energetiche	8
1.2 Proprietà elettriche	13
1.3 Proprietà termiche	14
1.4 Proprietà meccaniche	16
1.5 Proprietà ottiche	17
2 Tecniche di sintesi del grafene	19
2.1 Singolarità della scoperta:	
Esfoliazione meccanica o scotch-tape	19
2.2 Esfoliazioni chimiche	21
2.2.1 Esfoliazione tramite solventi	21
2.2.2 Esfoliazione in soluzioni acquose	22
2.2.3 Esfoliazione tramite intercalanti	22
2.2.4 Esfoliazione chimica dell'ossido di grafene (GrO - <i>Graphene Oxide</i>)	23
2.3 Crescita epitassiale da cristalli di <i>SiC</i>	25
2.4 Metodo CVD " <i>Chemical Vapour Deposition</i> "	26
3 Presentazione degli apparati sperimentali impiegati	29
3.1 La deposizione chimica da vapore a pressione ambiente	29
3.2 Il microscopio a scansione elettronica e la spettroscopia a dispersione di energia	32
3.3 Gli apparati a diffrazione di raggi X e di spettroscopia elettronica a raggi X	35
3.3.1 La diffrazione a raggi X	35
3.3.2 La spettroscopia di fotoemissione a raggi X	40
3.4 Il sistema d'indagine micro-Raman	45

4	Deposizione di grafene su superfici porose 3D: le schiume	53
4.1	Rame e nichel:	
	substrati diversi, crescite diverse	55
4.2	Le schiume di nichel	58
4.2.1	Pulizia del substrato	58
4.2.2	Sintesi e trattamento post-crescita	59
4.2.3	Osservazione al SEM	63
4.2.4	Caratterizzazione con le tecniche XRD e XPS	70
4.2.5	Spettroscopia micro-Raman	78
4.3	Le schiume di rame	82
4.3.1	Pulizia del substrato	82
4.3.2	Sintesi e trattamento post-crescita	82
4.3.3	Osservazioni al SEM	85
4.3.4	Caratterizzazione con la tecnica XPS	91
4.3.5	Spettroscopia micro-Raman	94
5	Deposizione di grafene su superfici porose 3D: le strutture gerarchiche ed i <i>pellet</i> di nanoparticelle	97
5.1	Le schiume di nichel con nanoparticelle di nichel	97
5.1.1	Preparazione della struttura gerarchica	98
5.1.2	Sintesi e trattamento post-crescita	98
5.1.3	Osservazioni al SEM	99
5.2	Pellet con nanoparticelle di Ni-NiO	105
5.2.1	Preparazione dei pellet	106
5.2.2	Sintesi e trattamento post-crescita	107
5.2.3	Osservazione al SEM	111
5.2.4	Caratterizzazione con la tecnica XRD	117
5.2.5	Spettroscopia micro-Raman	118
	Conclusioni	123
	Bibliografia	129

Introduzione

Più di 70 anni fa, approssimativamente a metà degli anni 30 del secolo scorso, Landau e Peierls affermarono che non possono esistere forme isolate e macroscopiche di cristalli bidimensionali, in quanto termodinamicamente instabili a causa delle fluttuazioni termiche a corto *range* che ne avrebbero minato la stabilità strutturale. Questi argomenti vennero poi riassunti da Mermin e Wagner negli anni 60, in un celebre teorema che dimostrava come la crescita di cristalli bidimensionali fosse strettamente proibita e che questi potessero esistere in forma stabile solo in strutture tridimensionali a multi-strato, come, ad esempio, nel caso dei piani grafenici della grafite. Questa teoria è stata considerata valida sino al 2004, quando due ricercatori dell'Università di Manchester, Konstantin Novosëlov ed Andre Geim, hanno isolato sperimentalmente un singolo strato di grafene di dimensioni macroscopiche, smentendola clamorosamente. A partire da questa scoperta, che è valsa a Geim e Novosëlov il conferimento del Premio Nobel per la Fisica nel 2010 “per i pionieristici esperimenti riguardanti il materiale bi-dimensionale grafene”, il concetto stesso di cristalli bidimensionali è stato rivisto completamente, e si è assistito ad una vera e propria esplosione della ricerca su questa “nuova” classe di materiali. Il grafene, primo e sicuramente più famoso membro della nuova famiglia dei cristalli bidimensionali, ha mostrato proprietà elettriche, termiche, meccaniche assolutamente non comuni, aprendo innumerevoli filoni di ricerca, sino a spingere la Comunità Europea a lanciare nel 2013 il più grande ed ambizioso progetto di ricerca mai varato, la *Graphene Flagship* (<http://graphene-flagship.eu/>). Il progetto, coordinato dall'Università svedese di Chalmers, vede coinvolti più di 140 gruppi di 23 stati diversi, prevede un finanziamento di un miliardo di Euro per 10 anni ed ha l'obiettivo, entro il 2023, di portare la ricerca su grafene e materiali bidimensionali dai laboratori di ricerca alla società civile ed al sistema produttivo europeo.

In quest'ambito, le attività di ricerca e sviluppo tecnologico non si limitano allo studio delle proprietà e delle possibili applicazioni dei singoli cristalli bidimensionali, ma si aprono ad una classe molto più ampia di materiali costruiti a partire dai cristalli bidimensionali, combinandoli in diversi modi, tra

loro o con materiali diversi, con lo scopo di controllarne ed ottimizzarne le proprietà. Limitandosi alla sola ricerca sul grafene, questa è quella al momento più diffusa e maggiormente matura dal punto di vista tecnologico, si parla in questo caso, più in generale, di materiali-a-base-grafene (*Graphene and Related Materials*, **GRM**, esempio in referenza [57]). Nell'ambito di questa classe più ampia di materiali, le cosiddette schiume di grafene (*graphene foam*), *network* tridimensionali costituiti da fogli di grafene interconnessi, rappresentano una delle maggiori novità. Offrono la possibilità di unire le proprietà del grafene, come la elevata conducibilità elettrica e termica, la biocompatibilità, la resistenza meccanica e la stabilità chimica ad una elevatissima area superficiale e per questo stanno attirando un interesse via via crescente da parte delle comunità scientifica coinvolta. Le possibili applicazioni delle schiume di grafene sono molteplici, dall'immagazzinamento di energia alla sensoristica, passando per applicazioni in ambito biologico, e sono legate principalmente alle caratteristiche del materiale dal punto di vista elettrico e strutturale. Negli ultimi anni è stato dimostrato che è possibile sintetizzare questo tipo di strutture a partire da schiume metalliche commerciali con un approccio basato sulle Deposizione Chimica da Fase Vapore (*Chemical Vapor Deposition*, **CVD**), ma i problemi legati al controllo della dimensione dei pori delle strutture così come all'ottimizzazione della stabilità strutturale e meccanica dei materiali sono di fatto ancora aperti.

La presente tesi si inserisce proprio in questo contesto. L'attività di tesi svolta, nell'ambito del progetto *Graphene Flagship*, presso i laboratori della Sezione di Bologna dell'Istituto per la Microelettronica ed i Microsistemi (IMM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), nel *Graphene Technology Group* coordinato dal Dott. Vittorio Morandi ed in collaborazione con la Dott.ssa Meganne Christian, si è focalizzata sulla crescita tramite **CVD** di schiume di grafene e sulla loro caratterizzazione, con l'obiettivo di sintetizzare materiali tridimensionali a base di grafene, con una porosità controllata e buone caratteristiche strutturali. Più in dettaglio, la tesi è costituita da cinque capitoli:

- nel **primo capitolo** vengono illustrate da un punto di vista generale le caratteristiche e proprietà salienti del grafene, sia dal punto di vista strutturale che fisico;
- il **secondo capitolo** è dedicato alle tecniche di produzione del materiale, dall'esfoliazione meccanica a quella chimica, per arrivare alle tecniche di crescita vere e proprie. Maggiore attenzione viene chiaramente riservata alla Deposizione Chimica da Fase Vapore, utilizzata poi nell'ambito dell'attività sperimentale svolta;

- nel **terzo capitolo** vengono descritti in dettaglio tutti gli apparati sperimentali utilizzati, sia per la sintesi del materiale (il sistema **CVD**), che per la sua caratterizzazione (microscopia elettronica a scansione, diffrazione a raggi X, spettroscopia fotoelettronica a raggi X e Raman);
- il **quarto** ed il **quinto capitolo** sono dedicati alla parte sperimentale vera e propria. Nel **quarto** si descrive e si discute il processo messo a punto per crescere strutture tridimensionali di grafene a partire da schiume metalliche commerciali, mentre nel **quinto** vengono infine descritti gli approcci originali messi a punto per la sintesi di strutture con porosità controllata.

Nelle conclusioni, infine, oltre a tirare le somme di tutto il lavoro svolto, vengono delineate le prospettive applicative dei materiali prodotti e le attività che sono attualmente in corso relative alla loro caratterizzazione e al loro impiego.

Capitolo 1

Presentazione del grafene e delle sue proprietà

Il grafene è un materiale costituito da un *layer* di atomi di carbonio, ibridizzati sp^2 , disposti in modo da formare un reticolo a celle esagonali o a nido d'ape. Per descrivere questo materiale è necessario conoscere da vicino le caratteristiche principali del suo elemento basilare: il carbonio. Il carbonio è un elemento estremamente versatile che si trova in natura, in diverse forme allotropiche, ed è alla base della chimica organica, dunque presente in tutte le forme di vita. Nel corso della storia è stato il protagonista del XVIII secolo, impiegato principalmente come fonte di energia per il motore a vapore, ed ha proseguito, trovando impiego nell'industria, come costituente principale delle materie plastiche. Lo sviluppo della nanotecnologia, verso la fine del XX secolo, ha continuato a servirsi di questo materiale sotto forma di: fullereni (scoperti nel 1985 all'università del Sussex), nanotubi di carbonio (scoperti nel 1991 da Ijima) e da una decina di anni, grazie alla scoperta del 2004 di Konstantin Novosëlov ed Andre Geim, anche come grafene.

Il segreto del successo del carbonio discende dalla combinazione delle sue caratteristiche elementari, riportate in tabella 1.1, che permettono ai suoi atomi di formare diversi tipi di legame.

Gli orbitali atomici del carbonio, infatti, possono essere facilmente ibridizzati per formare legami covalenti con differenti configurazioni spaziali.

L'ibridizzazione sp^2 , che come si è detto è quella del grafene, prevede la sovrapposizione di due orbitali $2p$ con un orbitale $2s$, in modo da formare 3 orbitali ibridi equivalenti, che presentano energia di legame intermedia rispetto a quella degli orbitali $2s$ ($E_B = -19.20eV$) e $2p$ ($E_B = -11.79eV$), pari a $E_B = -14.26eV$. La geometria di questo tipo di legame è trigonale planare, dunque gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ sono ibridizzati con il $2s$ lungo il piano- xy , mentre il rimanente orbitale $2p_z$ è orientato perpendicolarmente al

piano, come si vede in figura 1.1.

Z	6
Z_{Eff}	2.90
Configurazione elettronica	$2s^2, 2p^2$
Raggio atomico	$0.077nm$
$E_i(1^{st})$	$1086 \frac{kJ}{mol}$
$E_i(2^{nd})$	$2355 \frac{kJ}{mol}$
$\eta_{Pauling}$	2.55
$E_B(1s)$	$-285eV$

Tabella 1.1: Proprietà del carbonio, dove: Z è il numero atomico, Z_{eff} è il numero atomico efficace, $E_i(1^{st})$ è l'energia di prima ionizzazione, $E_i(2^{nd})$ è l'energia di seconda ionizzazione, $\eta_{Pauling}$ è l'elettronegatività di Pauling ed $E_B(1s)$ è l'energia di legame dell'orbitale $1s$.

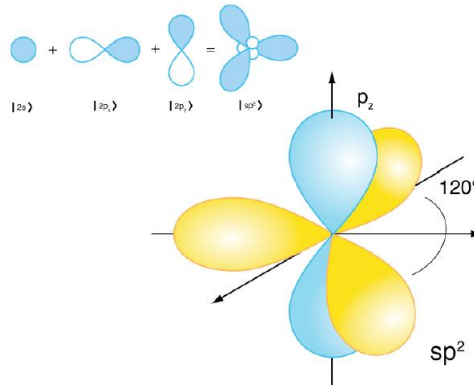


Figura 1.1: Rappresentazione grafica degli orbitali ibridi sp^2 .

In questo modo, gli atomi di carbonio disposti planarmente formano angoli di 120° , l'uno rispetto all'altro, instaurando legami covalenti di tipo σ . Gli orbitali $2p_z$ non sono ibridizzati ed i loro elettroni sono collocati esternamente al piano- xy , sopra o sotto, dando luogo ad uno stato delocalizzato π , in cui gli elettroni sono liberi di muoversi. Lo stato π delocalizzato, di ciascuna cella esagonale, contribuisce fortemente al trasporto di carica lungo la direzione del piano, mentre ostacola il fenomeno di conduzione fra i *layer* di grafene. Il grafene può essere considerato il mattone basilare, bidimensionale (2D), di alcune forme allotropiche del carbonio, riportato in figura 1.2:

- la grafite: struttura tridimensionale (3D) costituita da *layer* di grafene impilati verticalmente, uno sopra l'altro, e tenuti insieme da deboli forze di *Van der Waals* che permettono a ciascun *layer* di scivolare/scorrere con facilità;
- i nanotubi di carbonio, noti anche come *Carbon Nano Tubes*(CNTs) strutture unidimensionali (1D) generate da un piano di grafene che si arrotola su se stesso a congiungere due lati opposti;
- i fullereni: strutture poliedriche 0-dimensionali (0D), in cui alcuni esagoni delle celle che costituiscono il *layer* di grafene sono sostituiti da pentagoni, ottenendo una contrazione del *layer* che genera una superficie regolare chiusa.

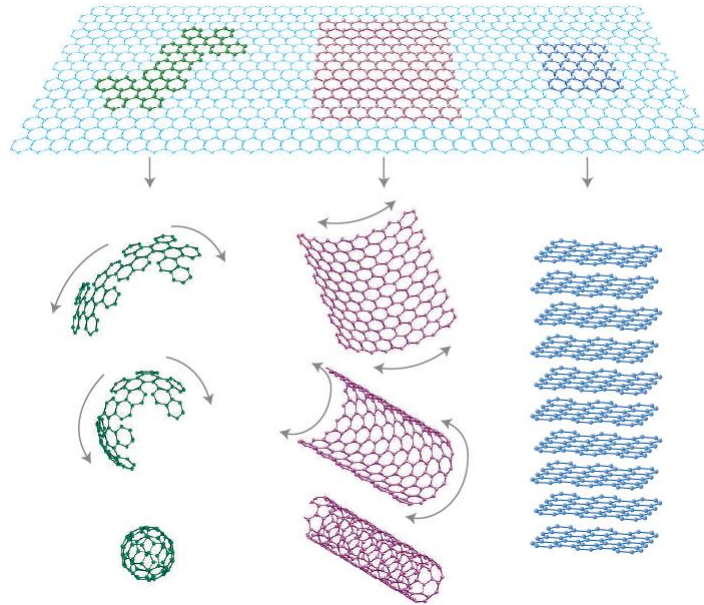


Figura 1.2: Allotropi del C sp^2 a partire dal grafene, da sinistra verso destra, fullereni, CNT, grafite [46].

Queste forme allotropiche del carbonio, discendendo dal grafene, hanno tutte ibridizzazione sp^2 , mentre il diamante, altra forma allotropica del carbonio, non è ricavabile dal grafene, in quanto i suoi orbitali risultano ibridizzati sp^3 . In questa forma di ibridizzazione la geometria cambia completamente, perché gli atomi di carbonio sono tetravalenti, inclinati di 109.5° l'uno rispetto all'altro, quindi ogni atomo è connesso ad altri 4, coi quali condivide gli elettroni negli orbitali ibridi sp^3 ($E_B = -13.64eV$), formando legami covalenti.

Escludendo il diamante, quindi il grafene funge da ponte fra diverse forme allotropiche del carbonio, congiungendo la dimensione 2D a tutte le altre.

1.1 Reticolo cristallino e bande energetiche

Gli atomi di carbonio, che formano il *layer* di grafene, sono disposti in un reticolo a celle a nido d'ape, con una distanza inter-atomica pari a $d_{CC} = 0.142nm$. Questa disposizione corrisponde alla stessa che hanno gli atomi di carbonio negli anelli di benzene, dove la distanza fra i centri di celle esagonali adiacenti, corrisponde a $d = 0.246nm$, come mostrato in figura 1.3

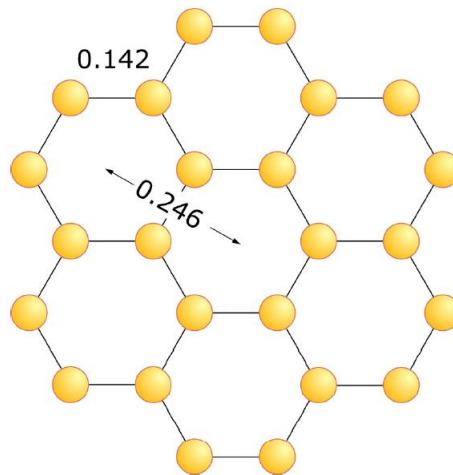


Figura 1.3: Schema della struttura del reticolo a nido d'ape, con riportate le distanze tra gli atomi adiacenti e tra i centri degli esagoni.

La struttura del grafene risulta planare e periodica nelle due dimensioni, quindi esso è a tutti gli effetti un cristallo. Come tale è descrivibile in termini di reticolo di Bravais e di reticolo reciproco. Un reticolo di Bravais è un luogo di punti nel piano individuati dalla relazione:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} \quad (1.1)$$

dove: $n_{1,2}$ sono numeri interi, mentre \mathbf{a} e \mathbf{b} sono vettori linearmente indipendenti, non necessariamente ortogonali, detti primitivi, che costituiscono la base del reticolo di Bravais. Il vettore \mathbf{R} , detto di traslazione, individua le posizioni dei siti atomici ed i vertici delle sub-unità in cui risulta divisibile il reticolo cristallino, la più piccola delle quali è nota come cella primitiva. Quest'ultima è la più piccola regione di piano generata dai vettori primitivi e, se traslata seguendo la relazione (1.1), permette di ricoprire interamente

il piano. Per un cristallo bidimensionale esistono cinque tipi di celle primitive elementari, ossia, generate da due vettori primitivi, con la stessa origine, e queste sono: obliqua, rettangolare, rettangolare centrata, esagonale e quadrata. Tuttavia, la cella primitiva del grafene non corrisponde a nessuna di queste, neanche a quella esagonale, perché al centro delle celle non è presente alcun atomo di carbonio, come invece accade nella cella esagonale del reticolo di Bravais. La cella primitiva del grafene può essere vista come la compenetrazione di due celle primitive esagonali, una centrata nel punto $(0;0)$, mentre la seconda nel punto $(\frac{1}{3}\mathbf{a}; \frac{2}{3}\mathbf{b})$ ed è rappresentata in figura 1.4. Il modulo dei due vettori primitivi risulta il medesimo: $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = 0.142nm$.

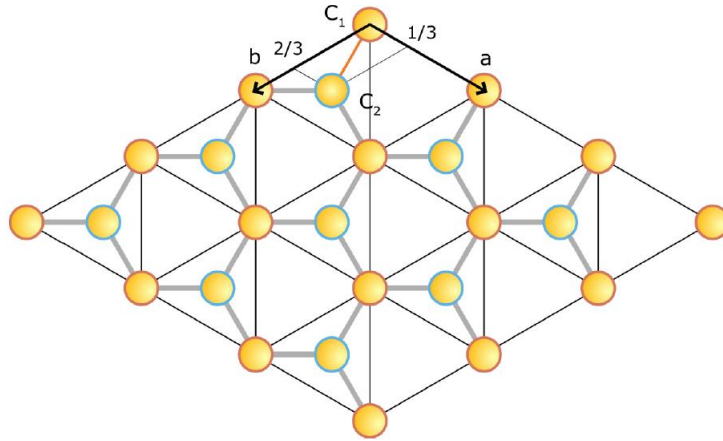


Figura 1.4: Schema della struttura dei due reticoli a nido d'ape compenetrati, nei quali gli atomi di C dei due reticoli sono rappresentati coi bordi azzurri e rossi, rispettivamente.

Per comprendere meglio le proprietà del grafene ed in generale di un qualsiasi cristallo risulta utile definire il cosiddetto reticolo reciproco, i cui vettori stanno ad indicare la frequenza spaziale con cui, scelta una direzione nel reticolo diretto, si incontrano i piani cristallini. Nel caso di cristalli bidimensionali la base per il reticolo reciproco è data da due singoli vettori, detti anch'essi primitivi, indicati con \mathbf{a}^* e \mathbf{b}^* , che sono legati a quelli del reticolo di Bravais dalle relazioni:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 1 \quad ; \quad \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0. \quad (1.2)$$

Da queste relazioni risulta possibile ricavare i moduli dei vettori primitivi nel reticolo reciproco, che, per il grafene, sono dati dalle seguenti relazioni:

$$|\mathbf{a}^*| = \frac{2}{\sqrt{3}\mathbf{a}} \quad ; \quad |\mathbf{b}^*| = \frac{2}{\sqrt{3}\mathbf{b}} \quad (1.3)$$

In analogia al reticolo diretto, ciascun vettore del reticolo reciproco è ottenibile come combinazione lineare dei vettori di base:

$$\mathbf{K} = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^* \quad (1.4)$$

dove: h e k sono numeri interi, noti come indici di Miller del cristallo bidimensionale, utili nella classificazione dei piani cristallini. L'equivalente per il reticolo reciproco della cella primitiva è la prima zona di Brillouin, definibile, nel caso bidimensionale, come la più piccola regione di piano, generata da vettori primitivi che, se traslata opportunamente, in accordo con la (1.4), permette di coprire tutto il piano dello spazio reciproco, senza vuoti. Nel caso del grafene, il reticolo reciproco ha sempre forma esagonale, come si vede nella figura 1.5, dove compaiono le coppie di valori (h,k) , che indicizzano i piani corrispondenti ai vettori \mathbf{K} del reticolo reciproco. Il reticolo reciproco

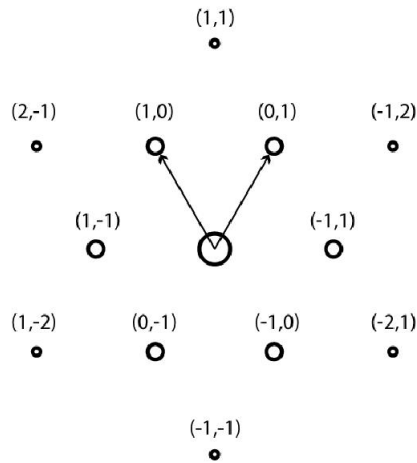


Figura 1.5: Punti del reticolo reciproco per un cristallo di grafene. I punti fra parentesi indicizzano i piani e sono detti indici di Miller.

è definito nello spazio di Fourier ed i vettori che lo compongono sono detti numeri d'onda. In quest'ottica il reticolo reciproco di $\{\mathbf{R}\}$ è lo spazio $\{\mathbf{K}\}$ di tutti i vettori d'onda \mathbf{K} , che forniscono onde piane, il cui periodo è un multiplo intero di quello del reticolo cristallino, come riporta la seguente relazione:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{x})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{x}} \Rightarrow e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1; \quad \forall \mathbf{R} \in \mathbf{R}. \quad (1.5)$$

Rimanendo nello spazio reciproco $\{\mathbf{K}\}$, detto anche spazio dei momenti \mathbf{K} , la prima zona di Brillouin risulta avere forma esagonale, anche in questo caso, ed i lati della cella sono disposti a distanza $\frac{1}{3}d_{CC}$ rispetto al centro della cella esagonale. Come descritto nella sezione precedente, nel grafene gli

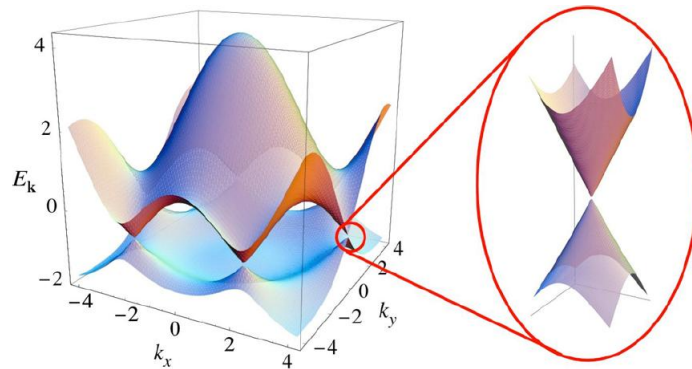


Figura 1.6: Bande elettroniche del grafene.

elettroni relativi all'orbitale $1s$ e quelli che formano legami di tipo σ nel piano, con gli altri atomi di carbonio, non partecipano alla conduzione, mentre lo stato elettronico π , da luogo ad uno stato elettronico delocalizzato, dal quale provengono gli elettroni che contribuiscono alla conduzione. Lo stato π origina due bande di energia (banda di valenza “**BV**” e banda di conduzione “**BC**”) che, per via della simmetria del reticolo esagonale, risultano degeneri nei punti corrispondenti ai vertici della zona di Brillouin, come si osserva in figura 1.6, detti punti di Dirac. In questi punti le bande di valenza e di conduzione si toccano e, per questa ragione, il grafene viene definito un materiale semiconduttore a *gap* nullo.

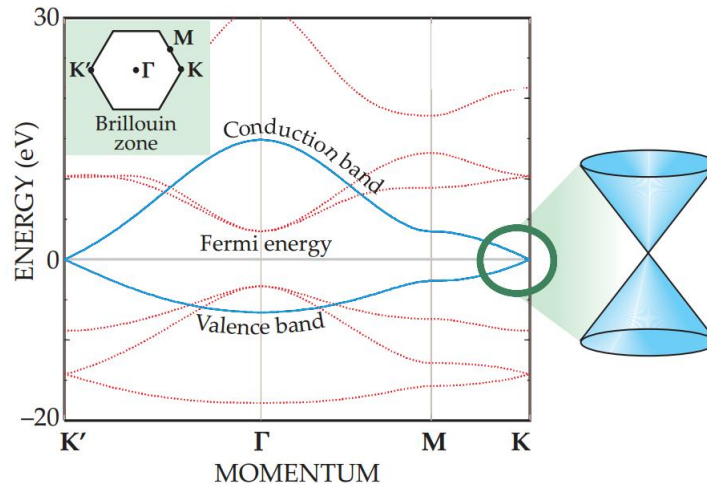


Figura 1.7: Bande di valenza e di conduzione del grafene. Si considera una coppia di punti distinti \mathbf{K} e \mathbf{K}' , perché gli altri 4 punti sono equivalenti a questi ultimi.

L'andamento quantitativo di **BV** e **BC**, in prossimità dei punti **K** e **K'**, figura 1.7, agli estremi della prima zona di Brillouin, può essere calcolato tramite l'approssimazione di *tight-binding*, nella quale, la funzione d'onda elettronica è centrata sul sito dell'atomo di carbonio e vengono considerate solo le interazioni fra atomi primi vicini, mentre si trascurano le interazioni con gli altri atomi[54]. La relazione di dispersione dell'energia, in funzione del vettore d'onda è definita come segue:

$$E_{\pi,\pi^*}(k) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{d \cdot k_x}{2}\right)\cos\left(\sqrt{3}\frac{d \cdot k_y}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{d \cdot k_y}{2}\right)} \quad (1.6)$$

in cui $t = -2.7eV$ è l'energia detta di "hopping" e deriva dalla sovrapposizione degli orbitali $2p_z$ di due atomi primi vicini, mentre E_π e E_{π^*} rappresentano i valori di energia della **BV** e **BC**, rispettivamente, dove si considera E_π preso il segno positivo della (1.6) e E_{π^*} considerato quello negativo. In particolare, allo zero assoluto la **BV** è completamente occupata, mentre la **BC** risulta vuota e la superficie di Fermi risulta ristretta solo ai 6 punti di Dirac. A temperatura ambiente, invece, gli elettroni più energetici hanno la possibilità di acquistare abbastanza energia per passare in conduzione, lasciando vacanze nella **BV**, rendendo possibile la conduzione, come se il materiale fosse un metallo. La struttura esagonale del reticolo di grafene permette agli elettroni di avere energia direttamente proporzionale loro momento, in prossimità dei punti di Dirac:

$$E = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}| \quad (1.7)$$

dove $v_F \approx 10^6 \frac{m}{s}$ è la velocità di Fermi, mentre $|\mathbf{k}|$ il modulo del vettore d'onda dell'elettrone. Questo comportamento dell'energia è all'origine delle singolari proprietà del grafene, che lo distinguono completamente da altri solidi cristallini, nei quali l'energia di dispersione, prossima al livello di Fermi, è una curva di forma complessa. Generalmente, in un cristallo gli elettroni sono descritti da funzioni d'onda di Bloch, che interagiscono col potenziale periodico del reticolo cristallino. La massa efficace degli elettroni [61], descritti dalla funzione d'onda di Bloch, come riportato dall'equazione (1.8), risulta proporzionale alla pendenza della banda energetica su cui può muoversi l'elettrone.

$$m_{eff} = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{k}^2} \right)^{-1} \quad (1.8)$$

La massa efficace rappresenta la massa che un elettrone assume all'interno di un cristallo, in risposta ad una perturbazione o come effetto d'interazione con un campo. Nel caso di un elettrone libero, dunque l'espressione (1.8) restituisce la relazione classica $E = \frac{p^2}{2m}$, mentre nel caso di un cristallo rende possibile trattare gli elettroni come se fossero liberi (in corrispondenza di

certi valori di \mathbf{k}), ma dotati di una massa m_{eff} . Combinando la relazione (1.8) con la (1.7) si ricava che per elettroni di energia prossima ai punti di Dirac la m_{eff} è praticamente nulla. Per questo motivo, nel grafene gli elettroni sono definiti come fermioni di Dirac relativistici senza massa.

1.2 Proprietà elettriche

Il comportamento degli elettroni di conduzione nel grafene, dunque è descritto dall'equazione di Dirac per fermioni non massivi, di spin $\frac{1}{2}$, che possono essere considerati come elettroni liberi. Ciò significa che, in condizioni ideali, il reticolo cristallino non ha alcun effetto sul moto dei portatori di carica, in prima approssimazione. La simmetria delle bande **BV** e **BC**, attorno ai punti di Dirac, fa sì che la carica elettrica, in funzione del potenziale applicato, possa essere trasportata sia da elettroni, che da lacune, rendendo la conduzione **ambipolare**. Inoltre, a causa dell'interazione quasi nulla col reticolo, il moto degli elettroni è di tipo **balistico**, il che significa che non si presentano fenomeni di diffusione su scala micrometrica [47]. Considerata la simmetria fra i portatori di carica ed il *gap* nullo, applicando una certa tensione ai capi del *layer* di grafene, è possibile ottenere una traslazione del livello di Fermi ed una inversione dei portatori di carica. La conducibilità elettrica è data dalla relazione (1.9):

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e(n_e\mu_e + n_h\mu_h) \quad (1.9)$$

in cui n_e ed n_h sono le concentrazioni dei portatori di carica e μ_e e μ_h le rispettive mobilità. La traslazione del livello di Fermi porta alla variazione dei valori di n_e ed n_h . L'inversione dei portatori di carica è stata verificata sperimentalmente, tramite misure di effetto Hall su dispositivi costituiti da pochi *layer* grafene, trasferiti su un substrato di ossido di silicio ed opportunamente controllato, in una geometria a *transistor* ad effetto di campo. Il risultato che si ottiene è un valore non nullo di conducibilità elettrica del grafene, in corrispondenza di un potenziale di *gate* nullo, per $T=[4;100]K$, un andamento sostanzialmente lineare della conducibilità elettrica in funzione della tensione di *gate* [48].

Per quanto riguarda il valore della resistenza di Hall $R_H = \frac{1}{n \cdot e}$, dove n è la concentrazione degli elettroni/lacune ed e la carica elettronica, si è osservato che l'andamento lineare di $\frac{1}{R_H}$, al variare della tensione di *gate*, cambia segno, per $V_g \approx 0$, in corrispondenza del tipo di portatori di carica maggioritari, quindi per:

- $V_g < 0$ si ha $\frac{1}{R_H} > 0$ ed aumento del trasporto elettronico;

- per $V_g > 0$ si ha $\frac{1}{R_H} < 0$ ed aumento della concentrazione di lacune.

Questo andamento rende manifesto non solo il fenomeno di inversione dei portatori di carica, ma anche come tutti i portatori siano disponibili alla conduzione e non vi siano trappole. Il valore di $\frac{1}{R_H}$ diverge per $V_g \rightarrow 0$, come mostrato in figura 1.8.

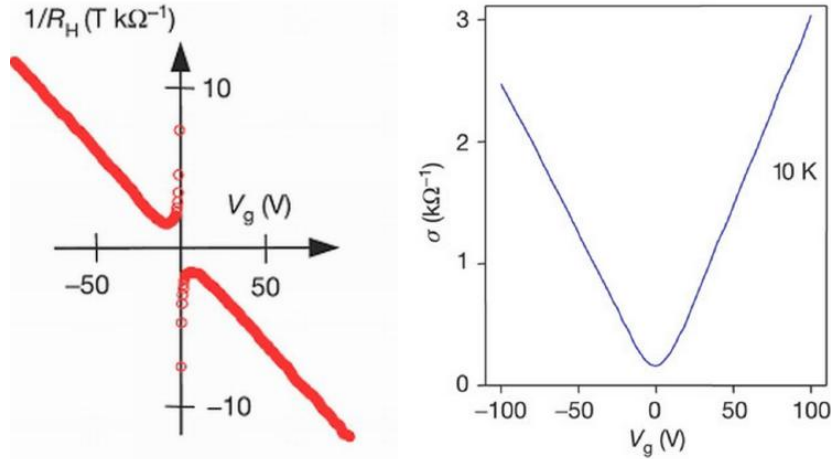


Figura 1.8: A sinistra: andamento di $\frac{1}{R_H}$ al variare di V_g ed a destra: σ in funzione sempre di V_g .

Dalla relazione lineare che lega la conduttività (σ) al potenziale di *gate* V_g , si trova che la mobilità dei portatori risulta pari a $\mu = \frac{\sigma}{n \cdot e} = 15000 \frac{cm^2}{V \cdot s}$, sia per gli elettroni che per le lacune, indipendentemente dalla temperatura, nell'intervallo $T=[10;100]K$ [48]. Per quanto riguarda le misure di mobilità elettronica, il miglior risultato sperimentale raccolto fino ad ora, nel grafene, è stato di $\mu_{e(Gr)} = 2 \cdot 10^5 \frac{cm^2}{V \cdot s}$ [49], un valore di ben 2 ordini di grandezza superiore rispetto a quello del silicio: $\mu_{e(Si)} \approx 10^3 \frac{cm^2}{V \cdot s}$.

1.3 Proprietà termiche

Per descrivere fenomeni di trasmissione di calore si fa uso del concetto di conducibilità termica $\hat{\mathbf{k}}$, la quale è una grandezza fisica tensoriale, che rappresenta il rapporto tra un flusso di calore ed il gradiente di temperatura che lo provoca. Questa si ricava a partire dalla relazione:

$$\dot{\mathbf{q}} = -\hat{\mathbf{k}}(T) \cdot \nabla T \quad (1.10)$$

dove con $\dot{\mathbf{q}}$ si è indicato il flusso di calore e con ∇T il gradiente di temperatura. Se questi vettori sono paralleli fra loro, allora $\hat{\mathbf{k}}$ si riduce ad una semplice

costante, ma in generale $\hat{\mathbf{k}}$ è un tensore di rango 2, rappresentabile come una matrice quadrata in un opportuno sistema di riferimento. In generale, il trasporto di calore in un cristallo può essere di natura sia elettronica che fononica, con una delle due modalità che risulta predominante in funzione di diversi parametri, come la struttura delle bande elettroniche del materiale e la temperatura a cui avviene il trasporto. Ad esempio, in un isolante, dato che gli elettroni non sono liberi di muoversi, il calore è mediato da quanti vibrazionali delle oscillazioni collettive degli atomi del reticolo, definiti fononi. Non è detto che un pessimo conduttore elettrico sia necessariamente un pessimo conduttore di calore ed il diamante ad esempio è un materiale che rispecchia queste caratteristiche, risultando un eccellente conduttore di calore $\hat{\mathbf{k}}=10^3 \frac{W}{mK}$, ma non altrettanto a livello elettrico.

A differenza dei materiali isolanti, in un metallo la conduzione di calore avviene prevalentemente a causa del moto degli elettroni, liberi di muoversi nel reticolo, a meno di fenomeni di diffusione dovuti a fononi o alle impurità del cristallo. Nel caso del grafene, è stato osservato che i portatori principali di calore, per $T > 1K$ siano i fononi. Le prime verifiche sperimentali, risalgono al 2008, in cui il gruppo di Balandin [50] mostrò come il valore della conducibilità termica del grafene, a temperatura ambiente, sia compresa tra $\hat{\mathbf{k}} = (4.8 \pm 0.4) \cdot 10^3 \frac{W}{mK}$ e $\hat{\mathbf{k}} = (5.3 \pm 0.5) \cdot 10^3 \frac{W}{mK}$ [50], dunque superiore al rame e all'alluminio, noti per le loro capacità dissipative. Le proprietà termiche e quelle elettriche sono legate fra loro ed un esempio della loro dipendenza è dato dal coefficiente di *Seebeck*, che consiste nell'emergere di una tensione ai 2 capi di un filo metallico, tenuti a temperature diverse. Si definisce il coefficiente di *Seebeck* S , come:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.11)$$

in cui ΔV è la differenza di potenziale che si misura ai capi del filo, mentre ΔT è la differenza di temperatura a cui è posto il materiale. Per dispositivi a semiconduttore o conduttori, maggiore è S e più alta sarà la differenza di potenziale ai loro capi. Sulla base di un lavoro di Dragoman [51], del 2007, il grafene sembra essere il miglior materiale termoelettrico finora scoperto, con un valore di $S = 30 \frac{mV}{K}$, ampiamente superiore al valore di altri materiali impiegati per questo scopo, come, ad esempio, il $SrTi_2O_3$, che presenta $S = 850 \frac{\mu V}{K}$. Per tale ragione il grafene sembra essere un potenziale candidato per applicazioni di sensoristica o di *energy harvesting* (permettendo di sfruttare il calore come fonte secondaria di energia elettrica).

1.4 Proprietà meccaniche

Come già anticipato, la configurazione elettronica del grafene ed il tipo di legame instaurato fra gli atomi di carbonio sono alla base delle proprietà che caratterizzano il grafene. Per quanto riguarda il comportamento meccanico di questo materiale, il legame di tipo σ che tiene uniti gli atomi di carbonio sul piano, rende il grafene il materiale nominalmente più resistente agli *stress* meccanici, fra quelli oggi conosciuti. Per descrivere le sue proprietà meccaniche, ci si può rifare a tre grandezze: il **modulo di Young**, la **resistenza a trazione** e la **rigidità**.

Il **modulo di Young** (o coefficiente di elasticità longitudinale) E di un materiale è definito come il rapporto fra lo sforzo σ a cui viene sottoposto (dimensionalmente una pressione) ed il suo modulo di allungamento ε , ossia come descritto dalla seguente relazione:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.12)$$

dove $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$ è un numero puro che rappresenta l'allungamento relativo (cioè il rapporto fra l'aumento di lunghezza e la lunghezza iniziale). Un elevato **modulo di Young** indica che il materiale presenta un'elevata resistenza alla rottura; per il grafene è stato misurato un valore $E = (1.0 \pm 0.1)TPa$ [53], circa 5 volte superiore a quello dell'acciaio.

La **resistenza a trazione** o **carico di rottura** σ_F di un materiale è definita come il massimo sforzo che esso può sopportare, oltre il quale perde le proprietà elastiche iniziali; l'unità di misura nel sistema internazionale è il Pascal. Per il grafene, il valore misurato è $\sigma_F = (130 \pm 10)GPa$ [53].

La **rigidità** R di un materiale è una grandezza che indica la sua tendenza a deformarsi sotto l'azione di una forza. È data da:

$$R = \frac{F}{\delta} \quad (1.13)$$

dove F è la forza applicata e δ è la distanza del punto di applicazione della forza dal punto iniziale di equilibrio, per il grafene è stato misurato un valore $R = (340 \pm 50)\frac{N}{m}$ [53].

In figura , sulla sinistra, sono riportati 2 grafici comparativi dei valori del carico di rottura (*tensile strenght*) ed il **modulo di Young** del grafene e dei migliori materiali conosciuti ad oggi. Risulta evidente che il grafene abbia proprietà che risultano essere del tutto competitive, in alcuni casi largamente migliori, dei materiali oggi normalmente utilizzati.

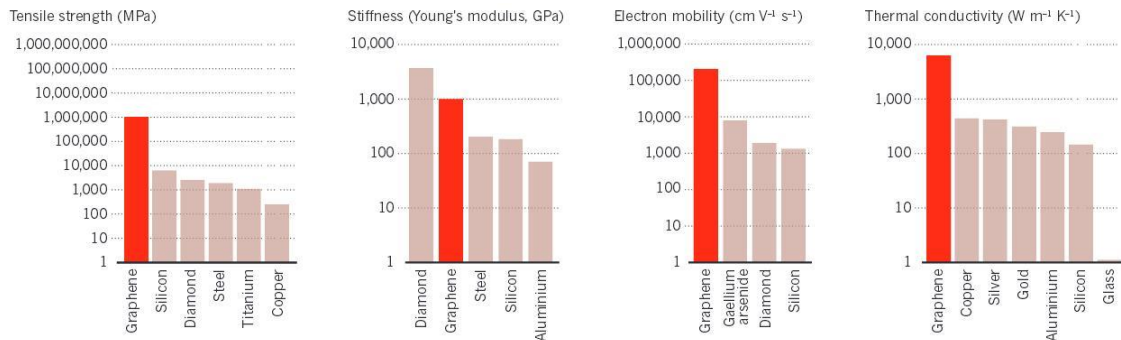


Figura 1.9: Grafici comparativi di alcune proprietà meccaniche del grafene con altri materiali. [52].

1.5 Proprietà ottiche

Per quanto concerne le proprietà di interazione del grafene con la luce risulta interessante la sua elevata trasparenza alla radiazione elettromagnetica. Un foglio di grafene assorbe infatti solo il 2,3% della radiazione luminosa, possedendo una trasmittanza pari al 97.7% ed una riflettanza inferiore allo 0.1%, indipendentemente dalla lunghezza d'onda incidente, per $\lambda \in [200; 2300] \text{ nm}$ [47]. Questa proprietà, unita a quella del trasporto elettrico ed a quelle meccaniche (elevata resistenza e flessibilità), rendono il grafene un eccellente candidato per la produzione di dispositivi optoelettronici, come elettrodo trasparente, nello specifico.

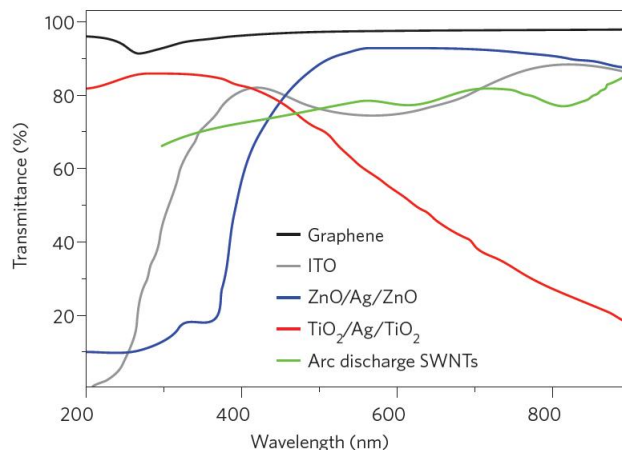


Figura 1.10: grafico trasmittanza-lunghezza d'onda comparativo fra grafene e materiali attualmente impiegati per dispositivi optoelettronici [47].

In figura 1.10 è riportato il confronto fra la trasmittanza del grafene e

quella di altri materiali conduttivi e trasparenti, di uso comune. Il materiale più diffuso per questo tipo di applicazione è l'ossido di indio-stagno (**ITO-Indium Tin Oxide**), che presenta diversi svantaggi legati al costo, la rarità dell'indio, la fragilità meccanica e la bassa resistenza ad acidi e basi. Il grafene, invece, non solo appare più resistente dell'**ITO**, ma anche flessibile, dunque può estendere il campo alla fabbricazione di una nuova generazione di dispositivi optoelettronici e fotovoltaici flessibili [47].

Capitolo 2

Tecniche di sintesi del grafene

La crescita di un materiale bidimensionale, costituito da un *layer* dallo spessore atomico, è un passaggio estremamente critico da controllare che richiede la ricerca di metodologie di crescita in grado di preservare le caratteristiche strutturali e di conseguenza le proprietà del materiale al crescere dell'estensione dei *film* prodotti. Le tecniche sperimentali per la sintesi di grafene possono essere raggruppate in due categorie:

1. **Top-down** attraverso cui si ottiene grafene a partire da materiali massivi a base di carbonio, come la grafite o l'ossido di grafite. Questi metodi risultano più idonei ad aprire le loro frontiere applicative anche all'industria, perché permettono una migliore qualità, scalabilità e riproducibilità del grafene cresciuto [32];
2. **Bottom-up** attraverso cui il grafene viene cresciuto a partire da molecole precursori, contenenti carbonio, che si decompongono in radicali di carbonio e vanno a legarsi con il materiale catalizzatore della reazione di decomposizione, che funge da substrato oppure sfruttano il carbonio direttamente presente nel substrato di crescita (esempio: *SiC*) [32].

Le tecniche di: esfoliazione meccanica (fisica) e tutte le esfoliazioni di tipo chimico, compresa quella dell'ossido di grafite, rientrano nella prima categoria; mentre la crescita epitassiale da cristalli di carburo di silicio (*SiC*) ed il metodo **CVD** rientrano nella seconda.

2.1 Singolarità della scoperta: Esfoliazione meccanica o scotch-tape

Questo metodo corrisponde al modo più semplice ed elementare per ricavare il grafene ed è quello con cui i due ricercatori, Konstantin Novosëlov ed An-

dre Geim, riuscirono ad isolare fiocchi micrometrici di questo materiale, nei laboratori dell'università di Manchester, nel 2004. La tecnica di esfoliazione consiste nella separazione dei singoli *layer* che costituiscono la grafite. La grafite è di natura facilmente “esfoliabile”, perché i *layer* di grafene, che la compongono, sono sovrapposti l'uno all'altro e sono tenuti insieme da deboli forze di Van der Waals. Scrivere con una matita, dunque, potrebbe essere considerato un immediato esempio di esfoliazione della grafite. Il motivo per cui la scoperta del grafene è giunta con qualche secolo di distanza dall'invenzione della matita si può dire in qualche modo essere legata al non aver mai posto in discussione, prima del 2004, le predizioni teoriche, che consideravano il singolo *layer* di grafene libero, termodinamicamente instabile. Per isolare i fiocchi di grafene i due ricercatori si sono serviti di nastro adesivo, applicato ripetutamente su alcuni frammenti di un tipo di grafite sintetizzata in laboratorio, pirolitica ed altamente orientata secondo un asse preferenziale, HOPG, al fine di separare i grani cristallini, che la compongono, in sezioni più sottili. Nel processo di esfoliazione meccanica, l'HOPG viene esfoliata in diversi passaggi, ripetendo più volte l'operazione col nastro adesivo. In un primo passaggio, si rimuovono le impurità superficiali ed eventuali strati ossidati del materiale, di seguito viene impiegata una seconda striscia di nastro adesivo, con cui si continuano a rimuovere strati del minerale, ripetendo 10-20 volte la serie di esfoliazioni, finché non si ottiene un sottile strato di grafite, che risulterebbe invisibile, senza l'ausilio di un microscopio ottico ed un supporto rigido di ossido di silicio (SiO_2/Si) di opportuno spessore. È possibile osservare i *flake* prodotti con questo sistema al microscopio ottico: entro determinate lunghezze d'onda della luce incidente e per determinati spessori di ossido di silicio è possibile osservare i singoli *flake* di grafene nonostante il loro spessore monoatomico, come mostra il grafico in figura 2.1.

Fissando un valore di lunghezza d'onda, quindi un “colore” di luce al microscopio ottico, si incontrano zone di contrasto solo per determinati spessori; questo significa che se abbiamo ad esempio una luce “verde” di 600 *nm*, potremo vedere al microscopio ottico dei fiocchi depositati su substrati spessi intorno ai 100 o 300 *nm*. Geim e Novosëlov sono stati in grado di osservare al microscopio ottico alcuni fiocchi di grafene perché utilizzavano substrati in ossido di silicio spessi 300 *nm*, spessore “magico” per il quale i foglietti monoatomici sono infatti in grado di dare contrasto ottico.

Su tale supporto, oltre ai fiocchi di grafene, si osservano anche residui di grafite e colla, quindi vengono eseguiti lavaggi del campione in una soluzione di acetone ed in seguito di alcool isopropilico. Per rimuovere eventuali residui di solventi, impiegati nella fase dei lavaggi, il substrato di SiO_2/Si viene riscaldato e successive osservazioni al microscopio ottico permettono di stimare meglio le dimensioni dei fiocchi di grafene. La qualità dei campioni di grafene

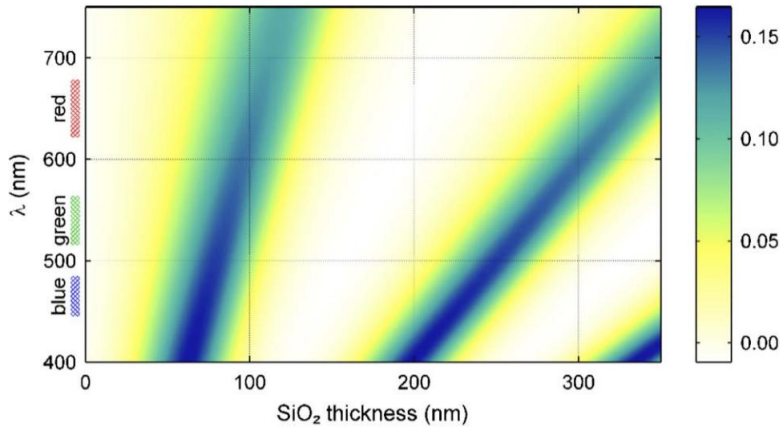


Figura 2.1: Condizioni di visibilità del singolo *layer* di grafene al microscopio ottico [47].

è abbastanza buona, ma questa tecnica trova limiti di scalabilità, perché i fiocchi di grafene ottenuti, si estendono solo fino a $100\mu\text{m}$ di ampiezza [32].

2.2 Esfoliazioni chimiche

Il grafene può essere ottenuto sempre da grafite o suoi composti, separando i *layer* che la compongono in fase liquida. Tali reazioni sono note come processi di esfoliazione chimica. [40]

2.2.1 Esfoliazione tramite solventi

Con questa tecnica, si prepara una dispersione di polvere di grafite, disciolta in opportuni solventi, come l'**N-Metil-Pirrolidone (NMP)** [32], [40] o la **Di-Metil-Formammide (DMF)** [40], i più usati al momento, e la dispersione viene sottoposta ad ultrasonicazione, per favorire il distacco dei *layer* di grafene. In seguito al trattamento nella vasca ad ultrasuoni, si ha la formazione di un liquido grigio, composto da una fase omogenea ed un certo numero di aggregati macroscopici, che vengono rimossi con una lieve centrifugazione, dando luogo ad una dispersione scura, omogenea [32]. I solventi che hanno mostrato un miglior risultato, nella loro applicazione, sono quelli che possiedono un'energia superficiale uguale o prossima a quella della grafite (circa $53\frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$ [40]), in modo che la tensione all'interfaccia grafene/solvente sia paragonabile a quella presente nell'interfaccia grafene/grafene. Ciò ha due principali conseguenze:

1. il costo energetico necessario a separare i *layer* di grafene è minimo;

2. ottenuta la dispersione dei cristalli, il processo di ricombinazione sotto forma di grafite non è più quello favorito, pertanto i cristalli in sospensione tendono a restare isolati e la soluzione rimane stabile nel tempo (almeno 5 mesi dopo la sua preparazione [32]).

Tuttavia, questi solventi richiedono particolare attenzione nell'essere maneggiati, a causa della loro nota tossicità per l'uomo. Questa è una delle ragioni per cui si stanno cercando nuovi solventi, maggiormente eco-compatibili, come l'acqua.

2.2.2 Esfoliazione in soluzioni acquose

Come anticipato, le caratteristiche di un buon solvente, per l'esfoliazione della polvere di grafite in dispersione, sono legate alla sua energia superficiale, che deve risultare confrontabile con quella dei *layer* di grafene. L'acqua, pur non avendo un elevato punto di ebollizione e non essendo una fonte di tossicità per l'essere umano, non risulta comunque un buon candidato, perché presenta energia superficiale superiore a quella dei *layer* di grafene, quindi ne è un pessimo solvente. Una possibile soluzione potrebbe essere l'impiego di soluzioni acquose composte di sostanze tensioattive o surfattanti, il cui impiego abbassa la tensione superficiale dell'acqua e rende possibile l'esfoliazione di strati di grafite. Nonostante la quantità del grafene *single-layer* sia inferiore rispetto a quella ottenibile dall'impiego degli altri solventi, la qualità dei cristalli o strati di grafene risulta buona, con scarsa presenza di difetti o di ossidi [40].

2.2.3 Esfoliazione tramite intercalanti

Questo tipo di esfoliazione si esegue inserendo all'interfaccia tra gli strati di grafene specie atomiche o molecolari, che prendono il nome di intercalanti, le quali interagiscono con gli strati di grafene, formando i cosiddetti composti di intercalazione della grafite (**GIC**, *Graphite Intercalation Compounds*). I **GIC** sono caratterizzati da un rapporto stechiometrico n di atomi di carbonio su atomi di intercalante e da un indice di *staging* m , che corrisponde al numero di *layer* di grafene compresi fra due strati di intercalante, come viene rappresentato in figura 2.2.

A seconda del tipo di intercalante e dal suo indice, i **GIC** possono avere un'ampia gamma di proprietà termiche, elettriche e magnetiche. Per esempio: i composti di CaC_6 , ad una temperatura pari a $T = 11.5K$ e pressione ambiente, possono transire a superconduttori [43]. Riguardo la sintesi di

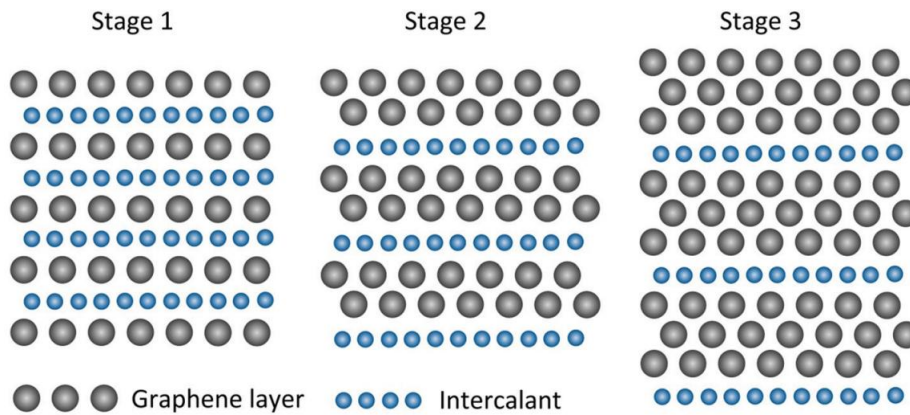


Figura 2.2: Rappresentazione di sezioni di **GIC**, con diversi indici di *staging* [43].

grafene è interessante notare che questi intercalanti (soprattutto quelli con basso indice di *staging*) aumentano la distanza tra un *layer* di grafene e l'altro, indebolendone la forza che li tiene insieme. Ciò implica una minore richiesta energetica, per ottenere la dispersione dei fogli di grafene nella “soluzione”, che avviene anche senza ultrasonificazione, solo attraverso processi di mescolamento [41]. Tuttavia, questo metodo, insieme a quelli elencati precedentemente, non si rivela un buon candidato per applicazioni destinate a dispositivi elettronici, perché non consente un effettivo controllo delle dimensioni dei fogli di grafene in dispersione che presentano, inoltre, un'elevata quantità di difetti strutturali. Le loro caratteristiche strutturali/difettive non gli permettono di essere impiegati nella fabbricazione di dispositivi elettronici, tuttavia, la loro applicazione ha trovato un riscontro positivo nella funzione di inchiostri conduttivi, per cui le qualità dei composti risultano di fatto più idonee [42].

2.2.4 Esfoliazione chimica dell'ossido di grafene (GrO - *Graphene Oxide*)

L'ossido di grafene (**GrO** - *Graphene Oxide*) è pensabile come un insieme di *layer* di grafene, i cui atomi di carbonio sono legati chimicamente ad un certo numero di atomi di ossigeno, in funzione del livello di ossidazione subito dalla grafite, risultando come impurità del foglio o come gruppi funzionali (ad esempio: epossidi, carbonili...). L'ossido di grafene si ottiene tramite l'esfoliazione dell'ossido di grafite. Quest'ultimo si può ottenere in vari modi ed il più efficace è risultato il metodo sviluppato da Hummers ed Offeman [43],

nel 1958, che richiede l'uso di acido solforico concentrato e del permanganato di potassio.

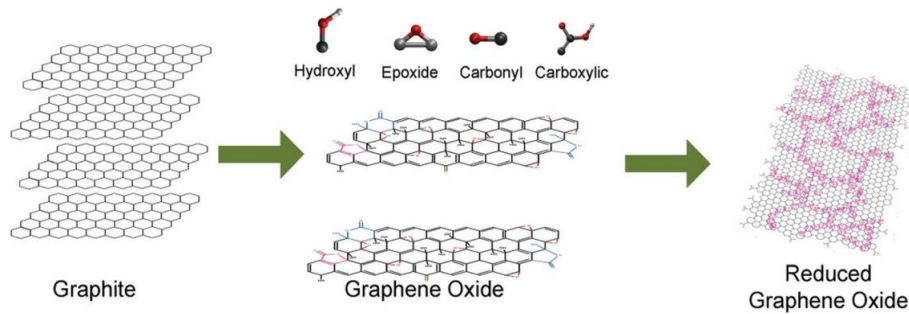


Figura 2.3: Esfoliazione dell'ossido di grafite, attraverso processi chimici di riduzione [43].

Tali reazioni intaccano la rete di legami sp^2 dei fogli di grafene, attraverso l'introduzione di gruppi funzionali nel piano basale (ipossidi ed idrossili [43]). L'introduzione di queste impurità ha principalmente due effetti:

- aumenta considerevolmente la distanza fra un *layer* e l'altro (fino a 7.4\AA , dopo 24h di ossidazione [43]);
- favorisce l'infiltrazione di molecole d'acqua nel composto, in quanto la loro introduzione rende il composto idrofilico [43].

Una volta ottenuto l'ossido di grafite, questo tende a disperdersi in acqua distillata, solventi organici o soluzioni acquose di metanolo. Per completare il distacco dei vari fogli, si sottopone la sospensione a processi di ultrasonificazione. L'ossido di grafene presenta un'elevata resistività ($\rho \sim 10^{12}\Omega \cdot m$ [43]), ed è pertanto un isolante, per ottenere nuovamente un materiale conduttore è necessario sottoporlo ad un processo di riduzione, come mostrato in figura 2.3, con lo scopo di effettuare la rimozione parziale o totale dei gruppi funzionali che contribuiscono ad accrescere la resistività. In questo modo si ottiene l'ossido di grafene ridotto (o **RGO: Reduced Graphene Oxide**). Il processo viene realizzato sia con metodi chimici, tramite idrazina monoidratato, idrogeno gassoso o soluzioni fortemente alcaline, sia attraverso metodi termici, che elettrochimici. Un'alternativa al processo di riduzione, ugualmente promettente e semplice, consiste nel sottoporre l'ossido di grafene a processi chimici per ottenere grafene modificato chimicamente, con diversi gruppi funzionali, che ne migliorano alcune specifiche proprietà. In generale, la resa del processo di produzione dell'ossido di grafene è piuttosto alta ed il processo è

quello che si avvicina maggiormente ad essere scalabile a livello industriale. Le sue caratteristiche lo rendono idoneo a sintetizzare grafene “decorato”, con l’aggiunta di ulteriori gruppi funzionali, noti come: *Chemically Modified Graphene-CMG* oppure *Functionalised Graphene-FG*, così come di singoli *layer* di grafene puri. Le prospettive di questi materiali sono principalmente nel campo farmacologico e medico, come la costruzione di bio-sensori, sistemi di consegna di farmaci o l’ingegnerizzazione di tessuti [43], ma non risultano adatti a tutte le applicazioni che richiedono una qualità di grafene più vicina possibile a quello puro.

2.3 Crescita epitassiale da cristalli di SiC

La crescita epitassiale di grafene su carburo di silicio appartiene alla categoria *bottom-up*, in cui si cerca di produrre uno strato di grafene, ricombinando alcuni atomi di carbonio che compongono il cristallo di carburo di silicio (SiC) [44]. In tale cristallo, ciascun atomo di silicio forma quattro legami covalenti singoli con altrettanti atomi di carbonio; la cella primitiva più diffusa è cubica a facce centrate. Il grafene cresciuto, dipende dalla struttura superficiale del carburo di silicio ed i politipi più comunemente impiegati per la crescita epitassiale di grafene su carburo di silicio sono il $4H - SiC$ ed il $6H - SiC$. Le celle unitarie di queste strutture sono entrambe esagonali e contengono, rispettivamente 4 e 6 *bilayer* di SiC , con una diversa sequenza di impilamento. Ciascun *bilayer* si compone di un piano di atomi di carbonio (C) ed un piano di atomi di silicio (Si); la struttura di questi reticoli viene mostrata in figura 2.4.

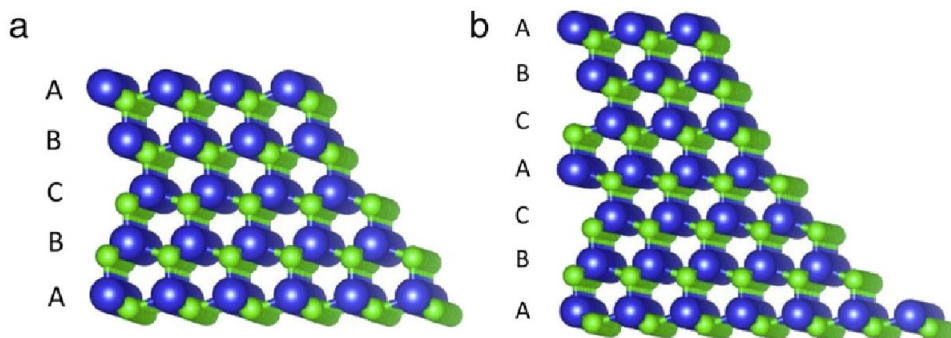


Figura 2.4: Celle primitive di $4H - SiC$ (a) e $6H - SiC$ (b). Le sfere blu indicano atomi di Si e quelle verdi atomi di C [44].

Ciascuna posizione dello strato di SiC è indicata da una lettera, fra: A, B, C, in funzione della loro disposizione ed in particolare per il $4H - SiC$, la disposizione (ABCB), e per il $6H - SiC$, la disposizione (ABCACB), corrispondono a 4 e 6 strati distinti, che vengono periodicamente ripetuti nella struttura. Per ricavare il grafene, si posiziona un cristallo di SiC all'interno di una fornace e si esegue una fase di pulizia in condizioni di alto vuoto, $p \sim 10^{-10} Torr$, a temperature $T \sim 800^\circ C$, in un ambiente contenente disilano (Si_2H_6) [45] oppure esponendolo direttamente ad un flusso di atomi di silicio [44], [45], per rimuovere eventuali ossidi dal cristallo. Al termine di questa fase, la temperatura viene aumentata e portata fino a $T = 1050^\circ C$, che rappresenta la temperatura di soglia, oltre la quale il silicio desorbe dalla superficie in maniera apprezzabile [44], in ambiente di argon, in intervalli di tempo compresi fra $1 \div 20 minuti$. Il desorbimento dello strato di silicio lascia scoperta una zona ricca di atomi di carbonio, i quali tendono a ricombinarsi, in una struttura a nido d'ape, ossia, formando grafene. Questo processo dipende fortemente dall'orientazione cristallografica della superficie di SiC , esposta ai trattamenti termici. Sperimentalmente la superficie più idonea si è dimostrata essere quella con orientazione (0001) [42], [44], [45], che corrisponde a quella terminante con un *layer* di silicio. La crescita epitassiale diretta su un substrato semiconduttore, come il SiC , offre il vantaggio di presentare già un'interfaccia conduttore-semiconduttore (utile per sviluppare dispositivi elettronici), senza passaggi intermedi e su larga scala, ma ha lo svantaggio legato alla difficoltà di trasferire grafene su altre superfici, perché questo risulta fortemente legato al suo substrato. Da questo punto di vista, il grafene cresciuto su SiC è perfetto per la realizzazione di sensori, dispositivi legati all'elettronica di potenza o ad alta frequenza ed in generale a tutti i dispositivi basati sull'uso del SiC stesso. La difficoltà legata al trasferimento del grafene su un substrato diverso da quello di crescita, tuttavia, ne impedisce l'applicazione in tutti quei dispositivi che richiedono tale trasferimento.

2.4 Metodo CVD “*Chemical Vapour Deposition*”

Ricavare ampie aree di grafene, di elevata qualità, coi metodi esposti fino ad ora, richiede ancora un grosso miglioramento.

La Deposizione Chimica da fase Vapore, nota con l'acronimo **CVD** (*Chemical Vapour Deposition*), è un metodo promettente con cui sintetizzare grafene su ampia scala. Questa tecnica si basa sulla decomposizione chimica di sostanze gassose precursori, fra cui: metano, acetilene, metanolo ed etanolo,

che reagiscono con le superfici dei materiali catalizzanti, che fungono da substrati. Questi ultimi, di solito, sono costituiti da metalli di transizione, come il nichel ed il rame [32]. Nel processo *standard* di crescita di grafene, s'impiegano fogli di rame e/o di nichel, quindi substrati di geometria piana. Nel **Capitolo 4** si tratteranno in dettaglio le caratteristiche legate alla crescita di grafene su questi due metalli di transizione, con diversa struttura geometrica, di tipo 3D. I fenomeni che avvengono nell'apparato **CVD**, durante la crescita di grafene, possono essere sintetizzati in 4 passi principali [32]:

1. **diffusione** delle molecole precursori, contenenti carbonio, nell'ambiente di deposizione e sulla superficie del substrato;
2. **decomposizione** delle molecole precursori, che, scindendosi, permettono agli atomi di carbonio di venire **adsorbiti** dalla superficie del substrato;
3. **dissoluzione** degli atomi di carbonio nella superficie del substrato (caso del nichel);
4. **desorbimento** degli atomi di carbonio, dissolti, in superficie e **sintesi** di grafene.

Questa tecnica richiede un sofisticato controllo del processo. Oltre al controllo dei comuni parametri, come la temperatura, il tempo e la pressione, a cui avvengono tali fenomeni, vi sono altri fattori che devono essere tenuti in considerazione, fra cui la pressione parziale dei gas che vengono lasciati fluire all'interno del sistema. Per quanto riguarda la pressione a cui ci si trova a lavorare, questa può essere scelta in funzione del processo di crescita che si intende svolgere nell'impianto **CVD**. A seconda del regime di pressione a cui si decide di operare con l'impianto **CVD**, questo, prende nomi diversi:

- **APCVD** sta per *Atmosferic Pressure-CVD*. Opera a pressione ambiente ed elevata temperatura $T > 500^\circ\text{C}$ [33].
- **LPCVD** sta per *Low Pressure-CVD*. Opera a bassa pressione $p_{low} = [0, 1; 120, 0]Torr$ [33] ed elevata temperatura $T > 500^\circ\text{C}$.
- **UHVCVD** sta per *Ultra High Vacuum-CVD*. Opera a condizioni di ultra alto vuoto, intorno a $p_{UHV} < 10^{-8}Torr$ [33]. Di solito, la distinzione fra questo regime di pressione ed il **LPCVD** si ha intorno a $p_{UHV} = 10^{-9}Torr$ [33].

Un altro sistema **CVD** ben noto è il *Plasma Enhanced-CVD* (**PECVD**), che è l'acronimo di deposizione chimica da vapore potenziata al plasma. In

questo caso, parte dell'energia per fare avvenire la reazione chimica è fornita dal plasma, che genera, nel gas precursore, radicali attivi. Con questo sistema, Malsevic ed altri [32] sono riusciti a crescere fiocchi di grafene, di dimensioni micrometriche. Tali fiocchi, consistenti di 4-6 *layer* di grafene, sono stati ottenuti a $T=700^{\circ}\text{C}$, senza l'utilizzo di superfici catalitiche, per ricombinazione dei radicali di carbonio con microonde del plasma. Nonostante tale vantaggio, il metodo **PECVD** presenta il limite di impedire la sintesi di fiocchi di grafene di superficie estesa. La difficoltà derivante da questo metodo è legata alla direzione verso cui esercita la forza il campo elettrico, il quale si trova allineato perpendicolarmente alla superficie, impedendo la crescita planare del grafene e favorendo quella ortogonale alla superficie. Per ovviare a questo problema, alcuni ricercatori hanno cercato di modificare la direzione del campo elettrico, servendosi di un sistema *Direct Current Plasma Enhanced-CVD* (**DCPECVD**), e di minimizzare la densità dei difetti nei film di grafene cresciuti col metodo **PECVD** [32], ma, al momento, tali indagini sono ancora oggetto di studio e ricerca.

Nel prossimo capitolo viene descritto, nel dettaglio, l'impianto **CVD** in cui sono stati sintetizzati i campioni di schiume di grafene, nel laboratorio dell'Istituto per i Microsistemi e la Microelettronica (IMM), del CNR di Bologna.

Capitolo 3

Presentazione degli apparati sperimentali impiegati

3.1 La deposizione chimica da vapore a pressione ambiente

La *Chemical Vapour Deposition* (CVD) è una tecnica che permette la crescita di un sottile film solido su un substrato, a partire da molecole precursori, sotto forma di gas, che reagiscono col substrato e si depositano su di esso.



Figura 3.1: Sistema CVD del settore IMM, impiegato per crescita delle schiume di grafene in *clean room*.

L'immagine 3.1 riporta una fotografia del sistema CVD impiegato per la

sintesi delle schiume di grafene, situato nella Camera Bianca (*Clean Room*) “classe 100” dell’Istituto IMM-CNR. La Camera Bianca è un ambiente ad atmosfera controllata, per ridurre il numero di particelle presenti, la definizione “classe 100” indica che si hanno al massimo 100 particelle per ft^3 (pari a $35 m^3$) di aria [38]. In tale laboratorio sono presenti diversi sistemi **CVD**, che possono lavorare a diverse condizioni di pressione: (**APCVD**, **LPCVD**), nonché un sistema **PECVD**. Per la crescita di schiume di grafene, si è scelto di lavorare a condizioni di pressione ambientali ed il sistema **CVD** impiegato si compone di:

- un sistema d’iniezione di gas;
- un reattore, costituito da un tubo di quarzo, lungo cui vengono lasciati fluire i gas ed avviene il processo di deposizione;
- un sistema per la rimozione del gas.

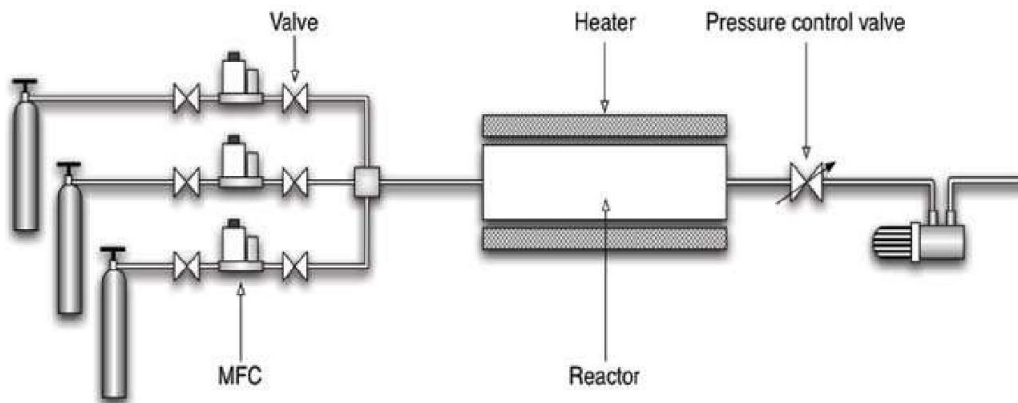


Figura 3.2: Schema dei componenti di un impianto **CVD**.

Durante il processo **CVD**, le specie del gas reagenti vengono lasciate fluire nel reattore, da un sistema a valvole (figura 3.2), che regolano la velocità d’iniezione del flusso di gas nel reattore tubolare. Questo sistema d’iniezione del gas, detto sistema *Mass Flow Controllers* (**MFC**), consente di misurare il flusso del gas che viene introdotto nel reattore e di scegliere la composizione/concentrazione dei gas. Il reattore è composto da un tubo in quarzo, di $5cm$ di diametro, lungo il quale vengono fatti fluire i gas immessi al suo interno dal sistema d’iniezione e rimossi tramite il tubo Venturi. Una sezione del tubo, lunga $60cm$, è avvolta da un riscaldatore e corrisponde alla camera di reazione a pareti calde, in cui avviene la fase di deposizione ad elevate temperature. Nella camera di deposizione, il tubo di quarzo è circondato

da resistori in lega Kanthal AF, ossia da una lega di ferro-cromo-alluminio, che, avvolgendolo, permettono di riscaldare l'ambiente interno alla camera, evitando di disperdere calore all'esterno. Nei processi di deposizione, che verranno descritti in dettaglio nei prossimi capitoli, sono state impiegate strutture porose 3D, dette schiume e come substrati catalizzatori del processo sono stati scelti il nichel ed il rame.

I sottoprodotti della reazione di deposizione ed i gas non reagenti finiscono nel tubo Venturi, che sfrutta l'effetto Venturi, fungendo da scarico per i gas. Questo tubo si compone di due tratti: il primo convergente (a sezione più larga del secondo tratto) ed il secondo divergente (a sezione ristretta rispetto al primo tratto) e, lungo la condotta, la portata (Q) del gas deve mantenersi costante, quindi, in accordo con la relazione:

$$Q = \frac{\Delta V}{\Delta t} = A \cdot v \quad (3.1)$$

si deduce che la sezione del tubo (A) e la velocità del flusso del gas (v), corrispondente, sono inversamente proporzionali, dunque in corrispondenza della sezione costretta del tubo si ha un aumento di velocità del flusso di gas, che, secondo il paradosso di Venturi, porta ad un abbassamento di pressione nel secondo tratto, rispetto al valore presente nel primo.

Temperatura massima	$T = 1200^{\circ}\text{C}$
Potenza massima	1450W
Molecole di gas disponibili	Ar, N ₂ , H ₂ , NH ₃ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , O ₂
Pressione camera deposizione	$p = p_{\text{ambiente}}$
Pressione tubo Venturi	$p_{\text{Venturi}} < p_{\text{ambiente}}$

Tabella 3.1: Caratteristiche dell'apparato CVD

In tabella 3.1 sono riportate le principali caratteristiche legate all'apparato **CVD** impiegato. Come anticipato, quello **CVD** è un processo di sintesi complesso, che richiede controllo di parametri aggiuntivi, oltre a quelli più comuni, come: temperatura, pressione e durata. In un processo **CVD**, il trasporto cinetico delle specie gassose tende ad essere complicato dai moti convettivi e diffusivi, che prevalgono in determinate regioni del reattore. Inoltre, la reazione chimica di deposizione, coinvolge diversi passi intermedi, il cui meccanismo di reazione *step by step* è ancora in fase di studio. Per indirizzare la qualità del campione cresciuto, possono essere variati alcuni parametri relativi alla natura delle specie precursori, nella fase di deposizione. Ad esempio, la regolazione della pressione parziale fra CH_4 e H_2 gioca un

ruolo molto significativo sulle caratteristiche della schiuma di grafene finale, per via del doppio ruolo svolto dalle molecole di H_2 [34]. L'idrogeno, nel processo di deposizione, agisce sia come attivatore del legame tra superficie del substrato e carbonio, sia come agente di rimozione di legami di natura debole fra atomi di carbonio. Questo elemento continua a risultare molto importante durante gli *step* di riscaldamento, che sono la rampa termica (*Thermal Ramp*) ed il trattamento termico (*Annealing*), perché prepara la superficie del materiale catalitico a legarsi con gli atomi di carbonio, rimuovendo eventuali ossidi o residui presenti sulla sua superficie, e contribuisce ad allargare le dimensioni dei grani cristallini. Durante la fase di deposizione, una volta introdotto il metano diventa fondamentale poter controllare gli equilibri tra i flussi di questi due gas, a seconda dell'effetto che si desidera ottenere. Infatti, è noto che [34]:

- se $CH_4 > H_2$ si ha la formazione di un maggior numero di siti di nucleazione sulla superficie del substrato, che riducono le dimensioni dei grani cristallini del grafene sintetizzato;
- se $CH_4 < H_2$ la reazione si trova sbilanciata a favorire il fenomeno di rimozione degli atomi di carbonio, legati debolmente, e diminuisce la velocità di reazione, ma aumenta la qualità del substrato e del grafene che vi cresce sopra, perché favorisce l'allargamento delle dimensioni dei grani cristallini.

Come appare evidente, nel sistema **CVD**, ogni processo è legato all'altro e, per poter essere controllato, è necessario conoscere i meccanismi di *feedback* tra i diversi parametri coinvolti. Per tale ragione è necessario svolgere diversi *test* di calibrazione del sistema, prima di ottenere una deposizione dalle caratteristiche desiderate, ossia una schiuma di grafene con lo spessore e qualità ricercate.

3.2 Il microscopio a scansione elettronica e la spettroscopia a dispersione di energia

Il *Scanning Electron Microscopy* (**SEM**) è una delle principali tecniche di caratterizzazione morfologica e composizionale di campioni massivi. Il microscopio utilizzato per questo lavoro sperimentale è stato un *Zeiss Gemini 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 3.3 una rappresentazione schematica dei blocchi costitutivi dello strumento.

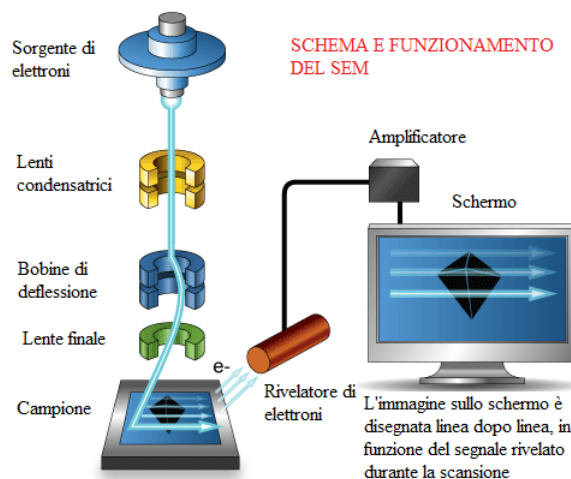


Figura 3.3: Schema di funzionamento di un microscopio elettronico a scansione.

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 a 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 secondari, che hanno energie basse (da qualche eV a decine di eV) e sono estratti dagli orbitali atomici tramite interazioni anelastiche col fascio. 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 ad una guida di luce ed ad un fotocatodo-moltiplicatore. Questo tipo di rivelatore è noto come *Everhart and 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. 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.



Figura 3.4: Sistema SEM Zeiss Gemini 1530 dei laboratori dell'IMM-CNR.

Per quanto riguarda lo studio delle schiume di grafene, le immagini SEM sono state acquisite usando un sistema SEM Zeiss Gemini 1530, in figura 3.4, provvisto di un cannone elettronico *Schottky* e le cui principali caratteristiche sono riportate in tabella 3.2.

Differenza di potenziale	$[0.2; 30]kV$
Tipo di emettitore	emettitore ad effetto <i>Schottky</i>
Risoluzione a $20kV$	1 nm
Risoluzione ad $1kV$	2.1 nm

Tabella 3.2: Caratteristiche sistema SEM ZeissGemini1530.

Il SEM non è stato utilizzato solo per la caratterizzazione morfologica dei campioni di schiume di grafene che verranno descritte in seguito, ma anche

per quella composizionale. A questo scopo non sono stati utilizzati elettroni secondari per la formazione dell'immagine, bensì sono stati raccolti spettri di radiazione X generati dall'interazione degli elettroni del fascio con il materiale sotto indagine (**EDX**, *Energy Dispersive X-Ray spectroscopy*). L'emissione di fotoni X è un fenomeno caratteristico dovuto all'energia di diseccitazione rilasciata quando elettroni appartenenti alle *shell* più esterne degli atomi del campione passano ad un livello energetico più basso. La spettroscopia a dispersione di energia è una tecnica che sfrutta l'emissione di questa radiazione X generata dal un fascio elettronico primario del microscopio elettronico, per risalire alla natura composizionale del campione. Ciascun campione cresciuto è stato analizzato al SEM e con EDX, confrontando una sezione di schiuma di grafene che ha subito il trattamento chimico con una sezione di campione così come sintetizzata, senza che abbia subito alcun trattamento. Questo confronto permette di individuare eventuali danneggiamenti, derivanti dal trattamento post-crescita, che potrebbero andare ad intaccare le caratteristiche della schiuma di grafene finale.

3.3 Gli apparati a diffrazione di raggi X e di spettroscopia elettronica a raggi X

3.3.1 La diffrazione a raggi X

La diffrazione di raggi X (*X-Ray Diffraction*, **XRD**) è una tecnica analitica non distruttiva che permette di studiare la struttura cristallina della materia. Alla base dell'XRD vi è l'interazione elastica di una radiazione X monocromatica con il reticolo di atomi della sostanza investigata. I raggi X, che penetrano il materiale, sono diffusi elasticamente dagli elettroni degli atomi nel cristallo. La disposizione periodica degli atomi lungo i tre assi cristallografici produce una figura di diffrazione. L'intensità e la direzione del fascio diffratto rispetto alla direzione del fascio incidente dipendono rispettivamente dalla natura chimica e dalle periodicità presenti nel materiale [61]. L'interpretazione classica del fenomeno di diffrazione del reticolo cristallino è quella dei fratelli Bragg, i quali interpretarono la diffrazione di raggi X da un cristallo, utilizzando il concetto di riflessione da piani atomici, in figura 3.5.

I fratelli Bragg trovarono che la riflessione della radiazione risulta possibile solo se la differenza di cammino ottico effettuato dai fasci riflessi da due piani atomici successivi sia uguale ad un multiplo intero n della lunghezza d'onda λ . Se d è la distanza interplanare e θ è l'angolo tra la direzione del fascio

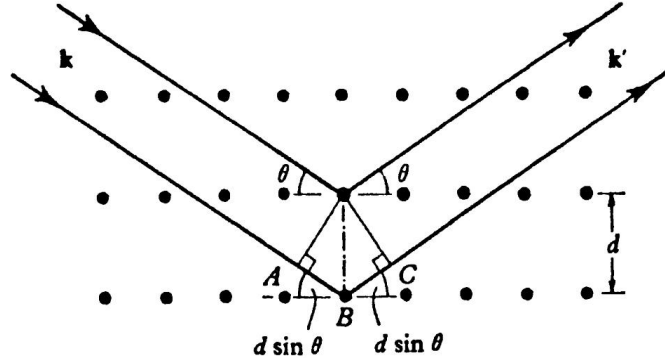


Figura 3.5: Rappresentazione grafica della legge di Bragg [61].

incidente ed i piani atomici, la variazione di cammino ottico è pari a $2d \sin(\theta)$. Ne segue che si avrà interferenza costruttiva quando è verificata la seguente equazione nota come Legge di Bragg:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (3.2)$$

da cui si può determinare la distanza cristallografica di determinati piani a partire dall'angolo al quale si ha un massimo di diffrazione.

Un ulteriore modo di descrivere il fenomeno della diffrazione di raggi X è dato dalla legge di Laue introducendo il concetto di spazio reciproco [61]. Ogni cristallo è costituito da una cella unitaria che si ripete periodicamente nello spazio 3D. Nello spazio reale (o diretto) il reticolo cristallino è generato dai tre assi fondamentali della cella $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. Il corrispondente reticolo reciproco è generato dai vettori $(\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}')$ definiti come:

$$\vec{a}' = \frac{\vec{b}' \times \vec{c}'}{\vec{a}' \cdot \vec{b}' \times \vec{c}'} \quad (3.3)$$

$$\vec{b}' = \frac{\vec{c}' \times \vec{a}'}{\vec{a}' \cdot \vec{b}' \times \vec{c}'} \quad (3.4)$$

$$\vec{c}' = \frac{\vec{a}' \times \vec{b}'}{\vec{a}' \cdot \vec{b}' \times \vec{c}'} \quad (3.5)$$

Nello spazio reciproco un piano reticolare (cristallografico) è rappresentato da un punto identificato dal vettore \vec{G} che è definito come:

$$\vec{G}' = h\vec{a}' + k\vec{b}' + l\vec{c}' \quad (3.6)$$

dove hkl (indici di Miller) sono dei numeri interi e denotano un piano reticolare che intercetta i tre punti $1/h$, $1/k$, $1/l$, o qualche suo multiplo,

rispettivamente con gli assi \vec{a}' , \vec{b}' e \vec{c}' . (hkl) definisce una famiglia di piani le cui intercette sono n_1/h , n_2/k , n_3/l , che sono multipli interi dell'originale, e la distanza tra ogni piano adiacente della stessa famiglia è d_{hkl} . Un modo equivalente di descrivere la diffrazione nello spazio reciproco è attraverso le condizioni di Laue:

$$\vec{q} \cdot \vec{a}' = 2\pi h \quad (3.7)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{b}' = 2\pi k \quad (3.8)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{c}' = 2\pi l \quad (3.9)$$

dove \vec{q} è il vettore di *scattering* e rappresenta il momento scambiato tra il vettore d'onda incidente e quello uscente:

$$\vec{q} = \vec{k}_{out} - \vec{k}_{in} \quad (3.10)$$

Il fenomeno della diffrazione è verificato quando le condizioni di Laue sono soddisfatte, ossia quando il vettore di *scattering* è:

$$\vec{q} = h\vec{a}' + k\vec{b}' + l\vec{c}' \quad (3.11)$$

indicando che l'interferenza è costruttiva quando il momento scambiato corrisponde ad un vettore del reticolo reciproco. Quindi la condizione di Bragg è soddisfatta quando \vec{q} interseca un punto del reticolo reciproco le cui posizioni sono definite da un generico vettore reticolare \vec{G}_{hkl} :

$$q_B = |\vec{q}_B| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_B = 2\pi |\vec{G}_{hkl}| \quad (3.12)$$

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (3.13)$$

Il vettore del reticolo reciproco è quindi inversamente proporzionale alla distanza interplanare dei relativi piani cristallografici ed la sua direzione è perpendicolare al piano cristallografico.

Nell'approssimazione cinematica l'intensità del picco di diffrazione, I_{hkl} , è proporzionale al modulo quadro del fattore di struttura, F_{hkl} , che corrisponde alla trasformata di Fourier della densità elettronica della cella cristallina espressa in modo seguente:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = \left| \sum_{j=1}^N f_j e^{-\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 = \left| \sum_{j=1}^N f_j(hkl) e^{-2\pi i/hx_j + ky_j + lz_j} \right|^2 \quad (3.14)$$

dove N è il numero degli atomi che compongono la cella unitaria, f_j è ed r_j sono rispettivamente il fattore di forma atomico e la posizione del j -esimo atomo all'interno della cella unitaria.

La diffrazione di raggi X ci permette quindi di risolvere la struttura di un cristallo, poiché le posizioni e le intensità dei picchi di diffrazione (detti anche picchi di Bragg) ci permettono di estrarre rispettivamente i parametri di cella unitaria a , b e c e le posizioni degli atomi all'interno della cella [61].

Nel caso ideale di un cristallo infinito i picchi risulterebbero assumere la forma di una δ di Dirac. La dimensione finita del cristallo produce un allargamento del picco di Bragg. Accanto ad esso altri fattori influiscono sulla larghezza del picco, quale per esempio le deformazioni del cristallo. In prima approssimazione la relazione che lega la dimensione media dei cristalliti alla larghezza del picco di diffrazione è data dalla formula di Scherrer [60]:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{w \cos \theta} \quad (3.15)$$

dove L_{hkl} è la dimensione media del dominio di coerenza lungo la direzione $[hkl]$, che può essere minore o uguale alla dimensione del grano cristallino; K è un fattore di forma adimensionale, con un valore prossimo all'unità; in questo lavoro è stato associato il valore tipico di 0.9 [60], ma varia con la forma effettiva del cristalliti; w è la larghezza a mezza altezza del picco di diffrazione, dopo aver sottratto il contributo strumentale, è espressa in radianti, infine θ è metà dell'ampiezza angolare (2θ), associata alla posizione del picco di diffrazione considerato. Tale relazione rimane valida fino a dimensioni dei grani non superiori a $1000 \div 2000 \text{ \AA}$ [60], per dimensioni superiori bisogna rifarsi a tecniche di analisi più specifiche.

Nel caso di cristallo singolo, il reticolo reciproco è costituito da un insieme di punti. Nel caso di un materiale policristallino, ossia composto da diversi grani cristallini orientati in modo casuale, il reticolo reciproco è costituito da una serie di anelli concentrici, il cui raggio corrisponde al modulo del vettore reticolare.

Le misure di diffrazione svolte durante la tesi sono state effettuate con un diffrattometro *Smartlab Rigaku* dotato di una sorgente di raggi X ad anodo rotante. In generale la sorgente di radiazione X è prodotta da un tubo radioattivo (o tubo di Coolidge), in cui è posto un filamento di tungsteno (catodo) ed, in questo caso, una superficie metallica di rame (anodo), in condizioni di ultra alto vuoto. Il catodo e l'anodo sono tenuti ad una certa distanza ad un'alta differenza di potenziale (ordine di decine di kV), in questo modo, riscaldando il filamento di tungsteno (con una corrente di una decina di mA), questo libera elettroni, per effetto termoionico, che accelerati dall'elevata differenza di potenziale fra il filamento e l'anodo di rame, impattano a grandi energie su quest'ultimo, trasferendo l'energia agli elettroni di *core* degli atomi che lo compongono; la diseccitazione elettronica, che segue, permette l'emissione di radiazione X, caratteristica dell'elemento che costituisce

l'anodo. Dato che in questo caso è stato usato l'anodo di rame, la lunghezza d'onda caratteristica della radiazione X della sorgente è nota essere pari a: $\lambda_{K_\alpha} = 1.5405\text{\AA}$, equivalente ad una energia di $E_{K_\alpha} = h\frac{c}{\lambda} \simeq 8048.3\text{eV}$, dove h è la costante di Planck, mentre c la velocità della luce. L'utilizzo di un anodo rotante permette di aumentare la superficie di impatto per gli elettroni emessi dal catodo ed aumentare di diversi ordini di grandezza il flusso di fotoni. Attraverso l'utilizzo di opportune fenditure e specchi, il fascio arriva parallelo sul campione con una divergenza di 0.06° . L'immagine relativa all'apparato strumentale impiegato è mostrata in figura 3.6.

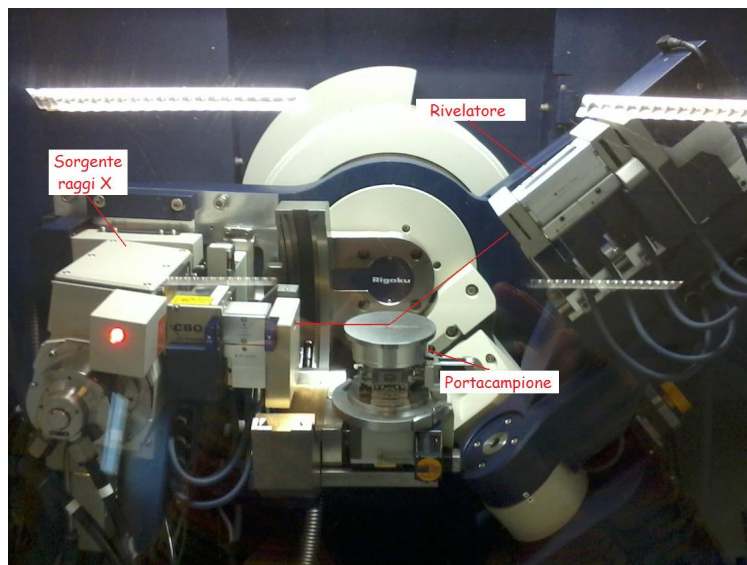


Figura 3.6: Geometria di misura utilizzata nella tesi tramite il diffrattometro *Smarlab Rigaku*

Per aumentare il rapporto segnale rumore e per poter massimizzare la quantità di materiale da caratterizzare ($3 \times 6\text{mm}^2$) è stato deciso di fissare l'angolo d'incidenza della fascio di radiazione a 1.5° e di definire la dimensione del fascio in modo tale che la sua impronta ricoprisse quasi interamente il campione. I raggi diffratti vengono raccolti da un rivelatore posizionato su un braccio dopo una serie di fenditure che definiscono la risoluzione angolare di 0.114° . Data la natura policristallina dei campioni da studiare, è stato deciso di eseguire una scansione 2θ , ovvero, il rivelatore, uno scintillatore, viene fatto ruotare durante l'acquisizione mentre le posizioni del campione e dell'angolo d'incidenza sono fisse. La misura risultante sarà una curva, detta diffrattogramma, dove sono riportanti il numero dei fotoni rilevati per unità di tempo in funzione dell'angolo 2θ , ossia l'angolo del rivelatore rispetto alla direzione del fascio incidente.

3.3.2 La spettroscopia di fotoemissione a raggi X

La XPS è una tecnica che sfrutta i fotoelettroni emessi a seguito di una eccitazione del campione con raggi X in condizioni di ultra alto vuoto (UHV). La distanza alla quale un elettrone può viaggiare, all'interno del campione, dipende dal tipo di materiale indagato e dall'energia cinetica posseduta dall'elettrone. In funzione della distanza che gli elettroni devono percorrere per fuoriuscire dalla superficie del materiale, vi è maggiore o minore probabilità di essere soggetti a fenomeni di *scattering* anelastico, che costituisce un processo di perdita, dunque riduce l'energia cinetica dell'elettrone e può ostacolare l'uscita elettronica dalla superficie. L'energia che viene sottratta all'elettrone dipende dal tipo di interazione che ha con l'ambiente circostante, ad esempio:

- l'eccitazione collettiva degli atomi che costituiscono una cella unitaria, nota come eccitazione fononica, sottrae $[0.01;10]$ eV all'energia dell'elettrone;
- l'eccitazione collettiva elettronica o del plasma di elettroni superficiali, detta eccitazione plasmonica, sottrae $[5;20]$ eV all'elettrone.

Queste considerazioni tornano utili quando si va ad analizzare lo spettro acquisito con la tecnica XPS, quindi nella sezione successiva. Prima di descrivere le varie componenti che formano lo spettrometro di fotoemissione a raggi X, è importante comprendere la natura dei fenomeni fisici che si verificano al suo interno.

Il fenomeno di fotoemissione è un fenomeno detto di soglia, infatti, affinché si verifichi, la frequenza dei fotoni incidenti sul materiale deve essere tale da trasmettere agli elettroni un'energia maggiore dell'energia di legame posseduta da questi ultimi, nel caso di un metallo, l'energia della radiazione elettromagnetica eccitante ($h\nu$), inviata sulla superficie del campione, deve essere superiore alla somma dell'energia di legame elettronica (E_b), calcolata rispetto al livello di Fermi, e della funzione lavoro dello spettrometro utilizzato (ϕ_{spectr}). Si può far tranquillamente uso della funzione lavoro dello spettrometro, perché il campione solido (metallico) e lo spettrometro sono connessi elettricamente, dunque le loro energie di Fermi si trovano allo stesso livello, come illustrato nella figura 3.7.

La relazione che lega la radiazione X all'energia cinetica (E_k) degli elettroni fotoemessi è dunque esprimibile, come: $E_k = h\nu - E_b - \phi_{spectr}$. Poiché ciascun elemento ha una propria energia di legame di *core* caratteristica, la XPS è usata per identificare e determinare la natura e la concentrazione degli elementi che costituiscono la superficie del materiale.

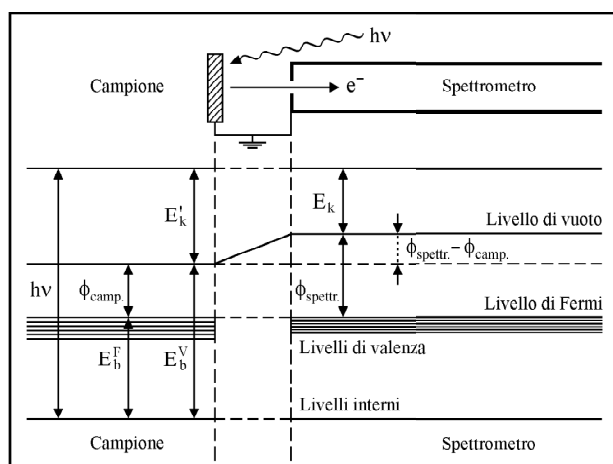


Figura 3.7: Diagramma dei livelli di energia di un campione metallico in equilibrio elettrico con uno spettrometro per un processo XPS

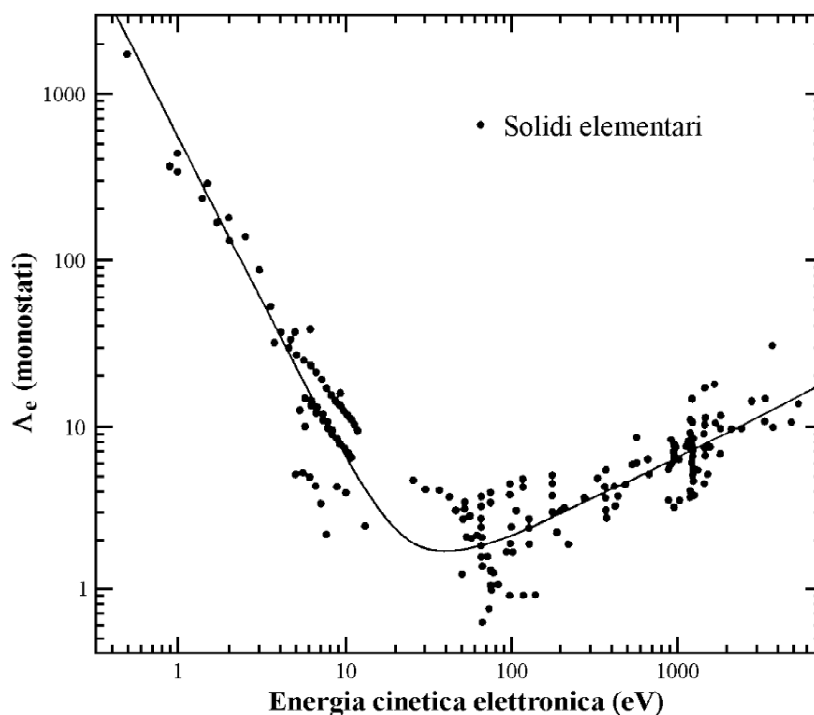


Figura 3.8: Attenuazione del libero cammino medio in funzione dell'energia cinetica elettronica

Con questo tipo di analisi ci si ferma ad analizzare la superficie dei campioni, per limiti fisici intrinseci al processo stesso, come si legge dal grafico

3.8, in cui è riportata l'attenuazione del libero cammino medio degli elettroni in funzione della loro energia cinetica. Dal grafico si osserva che il minimo valore di attenuazione si ha per distanze di $[5;10]\text{\AA}$, a cui corrisponde un'energia cinetica elettronica, nell'intervallo: $[5;100]\text{eV}$. Quindi, entro 1nm di distanza dalla superficie, ci si attende di ricevere il segnale da parte di elettroni che non hanno subito significative variazioni per *scattering* anelastico con altri elettroni. La profondità massima di penetrazione dei raggi X è sull'ordine dei μm [29], tuttavia, come detto, gli elettroni che riescono a giungere sul rivelatore senza aver subito *scattering* anelastico sono solo quelli compresi entro i primi strati atomici. La relazione che lega l'intensità del segnale fotoelettrico e la sua profondità di penetrazione decade esponenzialmente [29], seguendo l'andamento riportato nella seguente equazione (3.16):

$$I(z) = I_o e^{-\frac{z}{\Lambda_e \sin\theta}} \quad (3.16)$$

dove:

- z è la profondità di penetrazione del fascio di radiazione X, alla quale viene assorbito, producendo fotoemissione di elettroni da livelli di core;
- I ed I_o sono rispettivamente l'intensità degli elettroni fotoemessi senza subire *scattering* anelastico ed il secondo termine indica l'intensità della radiazione X incidente;
- θ è l'angolo d'uscita dei fotoelettroni emessi, che si forma tra la superficie del campione e la direzione del fascio elettronico;
- Λ_e è la lunghezza di attenuazione anelastica o libero cammino medio del fotoelettrone tra due urti anelastici.

Da tale espressione, si può calcolare che il 95% del segnale degli elettroni proviene da uno spessore profondo $z = 3\Lambda_e$, se la direzione di rivelazione coincide con quella normale alla superficie. Qualora il segnale sia registrato ad un angolo $\theta \neq 90^\circ$, rispetto alla superficie, lo spessore campionato si riduce a $z = 3\Lambda_e \sin\theta$ [29]. Quindi, un modo per aumentare la sensibilità superficiale è eseguire misure ad angoli di rivelazione radenti la superficie del campione e la possibilità di variare la direzione di raccolta del segnale, rispetto alla superficie, permette di eseguire dei profili di profondità non distruttivi.

Il processo di fotoemissione degli elettroni che provengono da qualche decina di \AA di profondità dalla superficie del campione, non si compone solamente degli elettroni fotoemessi dai livelli di *core* dell'atomo, perché una volta che l'atomo viene privato di un elettrone che occupava uno stato di *core*, si trova

in una situazione non bilanciata dal punto di vista energetico e per riportarsi ad una situazione di equilibrio possono avvenire due fenomeni:

1. fluorescenza di raggi X;
2. emissione Auger;

entrambi i processi sono dovuti ad un decadimento elettronico nelle lacune di *core*, per dissipare l'energia in eccesso del sistema.

Nel primo caso, l'elettrone di un livello energetico superiore va a riempire la lacuna, cedendo l'energia in eccesso: $E_{core} - E_{val} = h\nu$, sotto forma di luce. Dunque, in questo caso, il fenomeno di decadimento è radiativo e per questo prende il nome di fluorescenza a raggi X. Nel secondo caso, dopo che la lacuna di *core* è stata occupata da un elettrone di un livello superiore (meno legato), l'energia in eccesso viene trasferita ad un elettrone ancora più esterno rispetto a quello che ha subito la transizione al livello di *core* ed in questo caso si parla di emissione elettronica Auger. La fluorescenza e l'emissione Auger sono due fenomeni in competizione tra loro: il primo (fluorescenza X) è favorito per atomi con numero atomico $Z \geq 35$, il secondo prevale per specie più leggere e la probabilità di rilassamento attraverso emissione Auger è più probabile quando si ha a che fare con energie di legame inferiori a 2keV. Le transizioni Auger vengono indicate secondo la convenzione che attribuisce alle lettere K, L, M, N., rispettivamente i numeri quantici $n = 1, 2, 3, 4..$, mentre le possibili combinazioni dei numeri quantici l e j vengono indicate da appositi suffissi numerici alle lettere corrispondenti, elencate prima. Per comprendere meglio, si riporta l'esempio relativo al decadimento di un elettrone dal livello 2s (L_1) al livello di *core* 1s (K), con emissione di un elettrone Auger dai livelli $2p_{1/2,3/2}$ ($L_{2,3}$), indicata con la notazione: $KL_1L_{2,3}$. Il segnale relativo all'elettrone Auger emesso, è compreso nel range energetico che si ricava dalla relazione: $E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^*$. L'asterisco in corrispondenza dell'energia $E_{L_{2,3}}$ serve a far notare che questa è l'energia di legame di un elettrone nell'orbitale $L_{2,3}$, in presenza di una lacuna nel livello L_1 , dovuta al decadimento di un elettrone da questo orbitale a quello di *core* K. Lo spettro analizzato contiene sia segnali legati agli elettroni di cui si è parlato, sia segnali meno intensi di diversa natura ed origine, come la sorgente scelta e/o impurezze strumentali. Di questi segnali si parlerà nel sottoparagrafo successivo, relativo all'analisi spettrale.

Compresi i fenomeni che stanno alla base della spettroscopia XPS, è giunto il momento di presentare l'apparato strumentale impiegato per le nostre misure. Come si vede dalla fotografia 3.9, l'apparato strumentale si compone di diversi traslatori e manipolatori, grazie ai quali, una volta inserito il campione nella camera di pre-vuoto, è possibile pilotarlo, all'interno delle camere,

senza variare i livelli di pressione desiderati in ciascuna e, soprattutto, senza contaminarle con agenti esterni, che andrebbero a sporcare la superficie del campione. È importante che il campione sintetizzato venga inserito il prima possibile all'interno dell'apparato, perché, come già detto, trattandosi di una tecnica di indagine superficiale è bene cercare di non sporcare la superficie del campione. Una volta inserito il campione nella camera di pre-vuoto o introduttore rapido, si procede con l'abbassare la pressione, rispetto al valore ambientale, portandola a $10^{-6} Torr$ e si prosegue fino a raggiungere valori di ultra-alto-vuoto (UHV), ossia compresi fra $[10^{-9}; 10^{-11}] Torr$. Riaggiunti i valori di UHV, il campione viene spinto nella camera da vuoto, con l'ausilio dei manipolatori.

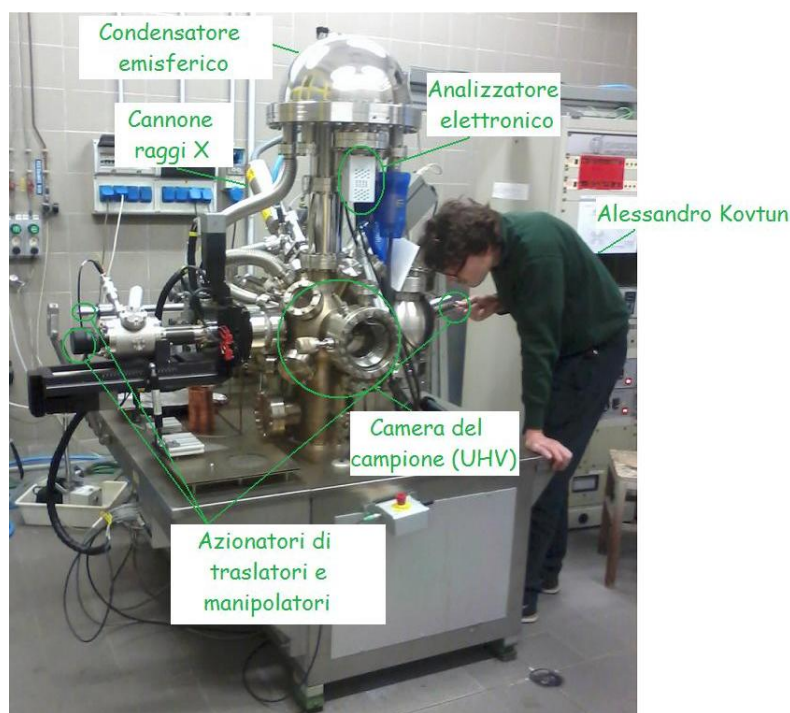


Figura 3.9: Spettrometro di fotoemissione a raggi X, Istituto ISOF-CNR.

Sistemato il campione, in modo opportuno, sul portacampione nella camera da vuoto, la valvola viene nuovamente chiusa, e si può procedere con l'analisi. Il fascio di radiazione X è inviato sul campione tramite un puntatore a cannone, all'interno del quale è posto un tubo a raggi X, che genera il fascio in modo analogo a come descritto per l'apparato XRD, ma con la differenza che in questo caso l'anodo metallico è costituito da magnesio, dunque la radiazione che incide sul campione è pari all'energia K_{α} del magnesio.

In tabella 3.3, vengono riportate schematicamente le condizioni sperimentali impiegate per sondare il campione. Dalla tabella si legge che il fascio di

Pressione	$2 \cdot 10^{-10} Torr$
Profondità Analizzata	$3nm$
Area Analizzata	$(2.5 \times 7) mm^2$
Potenza Massima Sorgente	$P = 300W$
Sorgente Raggi-X	$E_{MgK\alpha} = 1253.6eV$

Tabella 3.3: Condizioni sperimentali apparato XPS.

radiazione X che giunge sul campione permette di analizzare un'area pari a $(2.5 \times 7) mm^2$ ad una profondità massima di $3nm$, infatti, nonostante la radiazione riesca a penetrare fino a $[1;10] \mu m$ di profondità, oltre i $3nm$ di profondità il segnale diventa il *background* incoerente dello spettro, perché troppo contaminato da fenomeni di *scattering* anelastico, all'interno del materiale. L'energia del fascio incidente $E_{MgK\alpha} = 1253.6eV$ è abbastanza alta da permettere il fenomeno di fotoemissione, in questo modo, gli elettroni che lasciano il materiale vengono risolti in energia da un analizzatore elettronico e, successivamente, un rivelatore ne determina l'intensità. L'analizzatore funziona come una finestra energetica, perché grazie ad esso è possibile fissare la *pass-energy* e stabilire di far passare solo gli elettroni che possiedono un'energia cinetica compresa nel *range* energetico stabilito. Tale valore viene fissato per mantenere costante l'energia di risoluzione. Dunque, per entrare nell'analizzatore energetico, gli elettroni devono possedere o devono essere portati al valore energetico stabilito con la *pass-energy*, altrimenti non entrano a far parte dello spettro che verrà letto. Ciascun elettrone è rivelato come evento discreto e ciascun evento ha associata una propria energia, che viene salvata nel tempo di acquisizione, da cui si risale all'intensità del segnale acquisito. La relazione enunciata precedentemente: $E_k = h\nu - E_b - \phi_{spectr}$, permette di dedurre che, misurando l'energia cinetica degli elettroni fotoemessi, è possibile risalire alla loro energia di legame, individuando in maniera univoca la specie chimica degli atomi presenti nel campione. Il grafico che viene riportato e discusso nella prossima sezione è uno spettro che ha riportato in ordinata il numero di elettroni fotoemessi e raccolti dall'analizzatore, in funzione dell'energia cinetica o dell'energia di legame, in ascissa, che essi avevano all'interno del campione.

3.4 Il sistema d'indagine micro-Raman

La spettroscopia Raman studia l'interazione di una radiazione con le vibrazioni molecolari dei materiali ed è una tecnica estremamente sensibile alla struttura ed al tipo di legami chimici che costituiscono il campione da caratterizzare. Un fascio di luce monocromatica viene fatto incidere sul campione e l'energia dei fotoni

incidenti $E = h\nu$ si trasferisce alle molecole del materiale, cambiandone lo stato vibrazionale. Una piccola parte del fascio incidente (solitamente meno dell'1%) viene diffusa elasticamente, ossia con la medesima frequenza, si tratta del cosiddetto effetto Rayleigh (che dá origine a fenomeni quali ad esempio: riflessione, diffrazione, depolarizzazione). Una percentuale di luce ancora minore (<1 p.p.m.) subisce diffusione anelastica, cioè viene diffusa con una frequenza più alta o più bassa di quella originaria, si tratta del cosiddetto **effetto Raman**. Uno schema di spettrometro micro-Raman è mostrato in figura 3.10.

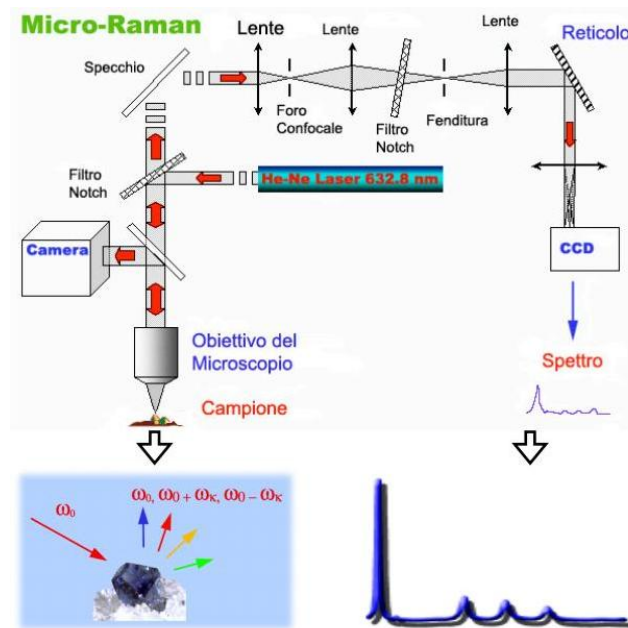


Figura 3.10: Apparato Raman supportato da microscopio.

In particolare, per diffusione elastica o Rayleigh l'intensità della radiazione diffusa risulta attenuata di un fattore 10^{-3} rispetto a quella incidente; per diffusione anelastica o Raman, l'intensità della radiazione risulta attenuata di un fattore 10^{-6} rispetto a quella incidente. Per questa ragione, per riuscire a misurare uno spettro Raman è importante che la sorgente di radiazione sia molto intensa. Nel processo Raman, quando i fotoni della radiazione incidente interagiscono con le molecole del campione, questi possono perdere oppure acquistare energia, a seconda dello stato in cui si trovano le molecole con cui essi interagiscono. Se le molecole assorbono energia dalla radiazione, per passare ad uno stato eccitato, la radiazione viene diffusa dal campione con un'energia minore di quella incidente, andando a formare le righe **Stokes** dello spettro Raman, mentre, se le molecole si trovano già in uno stato eccitato, ad esempio per particolari condizioni termiche, queste possono cedere energia ai fotoni incidenti, dando origine a radiazione diffusa con energia maggiore rispetto a quella incidente, e andando a formare le cosiddette

linee **anti-Stokes**. Le bande vibrazionali di ciascuna molecola sono caratterizzate da una propria frequenza (energia), intensità (polarizzabilità) e forma della banda (dipendente dalla situazione al contorno dei legami). Dunque, dato che i livelli energetici vibrazionali sono caratteristici di ogni molecola, lo spettro Raman fornisce l'impronta digitale di quella particolare molecola. Le frequenze vibrazionali dipendono dalla massa degli atomi che formano le molecole, dalla loro disposizione geometrica e dalla forza dei loro legami chimici. La spettroscopia Raman ha giocato un ruolo storicamente importante nello studio e caratterizzazione dei materiali grafittici e diversi allotropi del carbonio, compreso il grafene. Gli spettri Raman di grafene e grafite presentano una struttura relativamente semplice [24], caratterizzata dalla presenza di due picchi, noti come banda G e banda 2D, come si vede in figura 3.11, ed eventualmente un terzo picco, noto come banda D, che compare nel caso in cui il grafene presenti dei difetti. Le differenze che permettono di distinguere lo spettro della grafite da quello del grafene risiedono nella posizione dei picchi, nella larghezza e soprattutto nel valore dell'intensità relativa fra le bande G e 2D. Nel caso della grafite, il picco della banda G ha una maggiore intensità rispetto a quello della banda 2D e viceversa per il grafene, in cui la banda 2D risulta di maggiore intensità della banda G. Tuttavia, la spettroscopia Raman permette di apprezzare differenze spettrali anche fra strutture composte da un singolo, due o tre o quattro *layer* di grafene. In altre parole, la spettroscopia Raman è capace di distinguere il numero di *layer* di grafene, fino alla deposizione di 4 *layer*, oltre i 4 *layer* le strutture dei picchi G e 2D saranno sempre simili e si parlerà di grafene *multi-layer* [24], con spettro molto simile a quello della grafite.

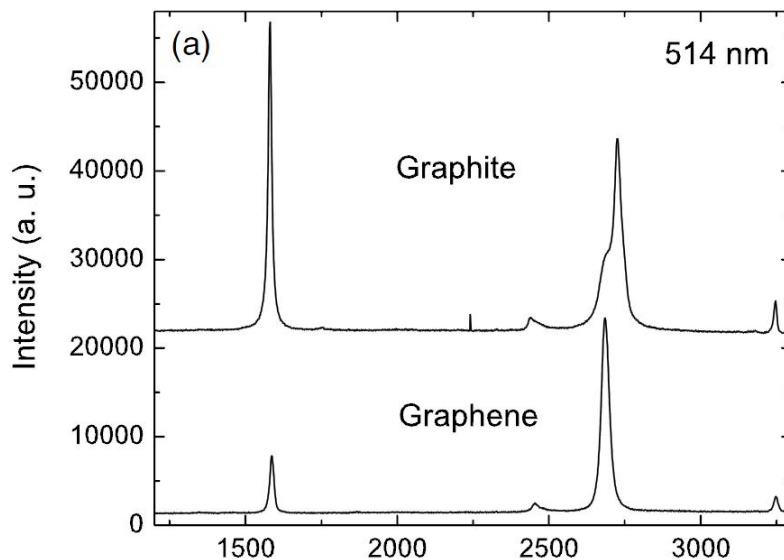


Figura 3.11: Confronto dello spettro Raman a $\lambda=514\text{nm}$ per l'analisi della grafite e del grafene.

Le bande o picchi Raman cambiano in forma, posizione ed intensità relativa in risposta al numero di *layer* di grafene, riflettendo l'evoluzione della struttura elettronica e delle interazioni elettrone-fonone [24].

- La **banda G** è la più intensa dello spettro della grafite ed è caratteristica del modo vibrazionale planare del legame C-C in configurazione sp^2 nel reticolo del grafene. Nello spettro del grafene a singolo *layer* è centrata a 1587cm^{-1} . La posizione di questa banda non dipende dalla frequenza del laser di eccitazione, ma è sensibile al numero di *layer* che compongono il campione, infatti, determinando la posizione della banda G in modo accurato è possibile valutare il numero di *layer* di grafene del campione. Per supportare visivamente quanto esposto, la figura 3.12 confronta, rispetto al valore del numero d'onda, la posizione del picco G dello spettro del singolo *layer*, con quelli del doppio *layer* di grafene e della grafite (o *multi-layer*). Al crescere del numero dei *layer*, la posizione della banda si sposta verso energie più basse, per ogni strato di grafene che viene ad aggiungersi. Sperimentalmente, la posizione della banda può essere espressa in funzione del numero degli strati atomici, secondo la seguente relazione:

$$\omega_G = 1581.6 + \frac{11}{(1 + n^{1.6})}$$

dove ω_G corrisponde alla posizione della banda G in numeri d'onda ed n è il numero di *layer* presenti nel campione.

Questa relazione permette di valutare con buona affidabilità il numero di

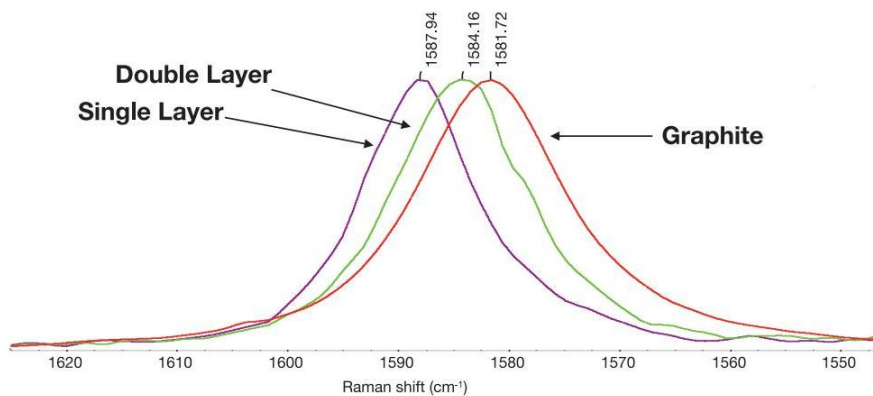


Figura 3.12: Posizione della banda G in funzione dello spessore dei *layer*. Al crescere del numero dei *layer*, aumenta anche lo shift della banda verso bassi valori del numero d'onda. Lo spettro è stato acquisito a $\lambda=532\text{nm}$.

layer. Tuttavia, la posizione della banda può essere influenzata anche da variazioni di temperatura, drogaggio da molecole adsorbite sulla superficie

del grafene, piccole deformazioni presenti nel campione. Quindi, per valutare con maggiore certezza da quanti *layer* di grafene è composto il campione, si preferisce combinare i dati di intensità del segnale e posizione della banda G. Come si vede in figura 3.13, l'intensità della banda G segue un andamento lineare al crescere del numero dei *layer* che compongono il campione. Inoltre, la sua intensità è meno dipendente dai fattori elencati precedentemente, come la temperatura, la deformazione ed il drogaggio, quindi risulta un parametro più affidabile rispetto alla sola posizione in funzione del numero d'onda.

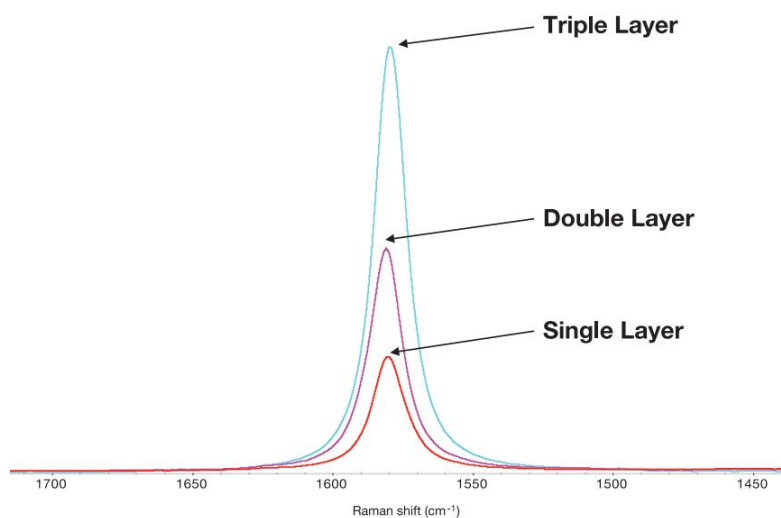


Figura 3.13: Crescita d'intensità della banda G, in risposta al numero di *layer* di grafene, immagine ottenuta con $\lambda=532\text{nm}$.

- La **banda D** è nota come la banda del disordine o dei difetti e rappresenta il modo di vibrazione “di respiro” (*breathing mode*) degli anelli di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 . Questa banda presenta intensità molto bassa nella grafite e risulta molto debole in presenza di grafene di alta qualità. Se la banda D è presente nello spettro, il materiale in esame ha elevato numero di difetti. L'intensità della banda D è direttamente proporzionale al numero di difetti nel campione indagato. Questa banda è risonante e mostra un comportamento dispersivo. Ciò significa che vi sono un numero di modi vibrazionali molto deboli che contribuiscono alla banda e questi vengono esaltati o meno a seconda del tipo di sorgente laser impiegata. Quindi, se si vuole studiare la banda D in un campione, è bene impiegare sempre la medesima sorgente laser, perché la posizione e la forma della banda D varia a seconda della sorgente laser impiegata. La banda D è centrata intorno a 1350cm^{-1} [23].

- La **banda 2D** corrisponde al secondo ordine della banda D ed è dovuta ad un processo vibrazionale del reticolo a due fononi con momento opposto, collocati nella zona più alta della branca ottica, in prossimità del confine della prima zona di Brillouin. Il suo picco cambia posizione, a seconda dell'energia d'eccitazione laser. A differenza della banda D, non necessita della presenza di difetti per essere attivata. Come risultato, la banda 2D è una banda sempre ben evidente nello spettro del grafene, anche quando la banda D non è presente, perché non è rappresentativa di difetti. Questa banda è usata anche per determinare lo spessore o il numero di *layer* di grafene. A differenza della banda G, in questo caso, per fare predizioni sul numero di *layer* di grafene, non ci si basa solo sulla posizione della banda, ma anche sulla sua struttura. Le variazioni della struttura e posizione di questa banda, in funzione del numero di *layer* di grafene, è mostrata in figura 3.14.

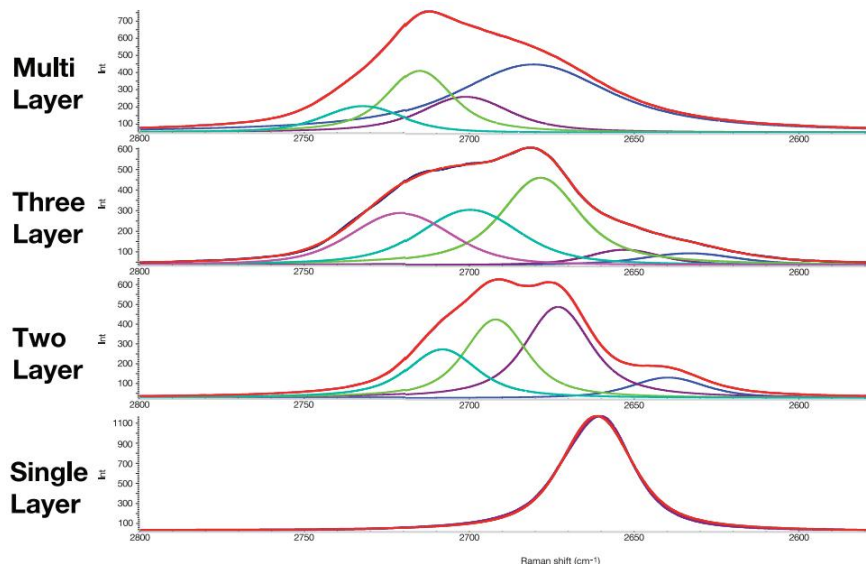


Figura 3.14: Diversa forma della banda 2D in funzione del numero di *layer* di grafene presenti.

Tale banda si colloca in corrispondenza di 2700cm^{-1} [23] e per un singolo *layer* di grafene questa si presenta come un singolo picco simmetrico, con una FWHM (larghezza del picco a metà altezza) pari a 30cm^{-1} . L'aggiunta di successivi *layer* porta a tenere in conto di diversi modi vibrazionali e già con un *bi-layer* di grafene la banda è generata da 4 componenti [23]. Come la banda D, questa banda mostra un comportamento dispersivo, così la posizione e forma della banda possono essere profondamente diverse a seconda del laser di eccitazione scelto, per lo stesso motivo esposto per la banda D, dunque, per confrontare più campioni è meglio effettuare le misure

sempre con la stessa frequenza di eccitazione. Un altro modo per valutare se un campione è costituito da un singolo *layer* di grafene è eseguire il rapporto delle intensità o delle aree dei picchi 2D e G. Come si osserva in figura 3.11, il rapporto $\frac{I_{2D}}{I_G}$ di queste bande, per un singolo *layer* di grafene di alta qualità e privo di difetti, è circa 4 [23]. Pertanto, l'assenza del picco D nello spettro del campione e la presenza di un picco G e 2D molto stretti confermeranno che il campione di grafene ottenuto è privo di difetti, poi un rapporto $\frac{I_{2D}}{I_G}$ compreso fra 3 e 4 dimostrerà che il campione è costituito da un singolo *layer* di grafene.

La spettroscopia micro-Raman richiede l'associazione di un microscopio ottico allo spettrometro Raman: il microscopio raccoglie da una regione di area micrometrica la radiazione diffusa, la quale viene poi analizzata dallo spettrometro. Per studiare le caratteristiche dei nostri campioni si è fatto uso di un sistema micro-Raman *Renishaw 1000*, disponibile presso l'Istituto ISMN (Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati) del CNR di Bologna.

Capitolo 4

Deposizione di grafene su superfici porose 3D: le schiume

La scelta di impiegare superfici porose 3D come substrati per la deposizione di uno o più *layer* di grafene è stata suggerita dai recenti risultati riportati, da più gruppi di ricerca, in diversi articoli: [2], [3], [7], [8], [11], [12]. Da qualche anno, infatti, si è iniziata a studiare l'integrazione del grafene in strutture tridimensionali macroscopiche, allargando l'orizzonte del suo impiego ad una varietà di applicazioni, fra cui: supercapacitori miniaturizzati, matrici di supporto per i catalizzatori, sensori chimici e dispositivi elettronici flessibili [2].

Da questi studi è emerso che il grafene 3D presenta un consistente vantaggio rispetto a quello 2D: la possibilità di aumentare l'estensione dell'area superficiale. Oltre tale vantaggio, le nuove strutture 3D permettono di conservare anche importanti caratteristiche del grafene 2D, come:

- l'elevata conducibilità elettrica;
- la leggerezza;
- la buona integrità strutturale.

Come riportato negli articoli [2], [3], la sintesi diretta di grafene su schiume (*foam*) tridimensionali, di materiali metallici, per mezzo della tecnica di deposizione da vapore chimico, permette di ottenere una macrostruttura chiamata schiuma di grafene.

Una schiuma di grafene è formata da un *network* flessibile, interconnesso, di grafene. Il vantaggio di questo materiale non è stato confrontato solo col grafene 2D, ma anche con materiali 3D di composti basati sul grafene. L'incremento nell'estensione dell'area superficiale specifica della schiuma di grafene, implica un'elevata mobilità dei portatori di carica, citando l'articolo [2]: “una schiuma di grafene ha una conduttività elettrica di 6 ordini di grandezza superiore rispetto a quella misurata in materiali composti basati sul grafene”, che si combina con eccellenti

proprietà meccaniche, come la flessibilità e la resistenza, in risposta a ripetute deformazioni.

Guidati dalle procedure descritte in questi articoli [2, 3] e dai promettenti risultati descritti, si è deciso di sperimentare la sintesi di grafene, con la tecnica **CVD**, su diverse strutture tridimensionali porose.

Queste strutture 3D sono:

- substrati porosi di metalli, come nichel e rame;
- nanoparticelle di nichel ed ossido di nichel, portate ad aggregarsi;
- strutture porose gerarchiche, ottenute dall'unione delle prime due strutture.

Per produrre grafene dalle caratteristiche desiderate, su substrati 3D, la deposizione **CVD** mostra di essere la tecnica più promettente [8] in confronto ad altri processi di sintesi, fra cui: l'esfoliazione chimica dell'ossido di grafite e l'esfoliazione ad ultrasuoni in fase liquida della polvere di grafite. In particolare, i fogli di grafene ricavati dal processo di esfoliazione, presentano diversi difetti strutturali, introdotti durante lo svolgimento del processo di esfoliazione stesso, che riducono il valore di resistenza meccanica del materiale, per via del basso valore di interconnessione della struttura finale, danneggiando anche le proprietà di conduzione. Nella tecnica di deposizione **CVD**, le caratteristiche morfologiche del grafene depositato sui substrati metallici dipendono da diversi fattori, fra cui, oltre ai parametri ambientali, termodinamici e temporali già citati per la tecnica di deposizione **CVD**, la natura del substrato scelto. Questo aspetto viene trattato in modo più dettagliato nella sezione successiva.

Prima di immergersi nella descrizione dettagliata della procedura sperimentale seguita per ogni classe di campioni, si vuole enfatizzare lo scopo con cui si è andati a studiare la relazione fra i parametri rilevanti nella deposizione **CVD** e le schiume di grafene sintetizzate.

Il controllo di questa procedura dà un importante contributo per regolare le caratteristiche morfologiche e geometriche della schiuma di grafene finale e, conseguentemente, delle proprietà fisiche di interesse. Per ogni classe di campioni, le caratteristiche morfologiche in base alle quali ci si aspetta un miglioramento delle prestazioni elettriche e meccaniche del campione, sono:

- l'estensione dell'area superficiale;
- la compattezza strutturale;
- la densità dei pori.

Nella fase sperimentale, si è tentato di raggiungere l'ottimizzazione dell'insieme di queste caratteristiche, ripetendo il processo e variando i parametri che influenzavano la qualità della schiuma di grafene finale, arrivando a mettere a punto una "ricetta" ripetibile e consolidata per ogni classe di campioni.

4.1 Rame e nichel: substrati diversi, crescite diverse

I substrati catalizzatori svolgono la funzione di abbassare la barriera energetica di reazione con le molecole dei precursori, con lo scopo di incrementare la velocità di reazione, che è strettamente dipendente dalla temperatura a cui viene portato il sistema, oltre che dalla natura stessa del catalizzatore. I materiali scelti come catalizzatori per la sintesi di grafene sono, solitamente, metalli che presentano una finita solubilità superficiale del carbonio.

In questo caso sono stati impiegati il rame ed il nichel.

In dettaglio:

- per il rame, la solubilità superficiale di carbonio è praticamente nulla: [10^{-3} ; 10^{-2}] at.% per $T = 1000^\circ\text{C}$ [4];
- per il nichel, la solubilità superficiale di carbonio è dell'ordine di 0.9 at.% [20] a $T = 900^\circ\text{C}$ e cresce esponenzialmente con la temperatura [5].

Per quanto riguarda il nichel, durante il processo di deposizione ad elevate temperature, gli atomi di carbonio dissociati, che giungono sulla superficie del catalizzatore, possono dissolvere all'interno della parte massiva del nichel e riemergere sulla sua superficie, all'abbassarsi della temperatura, portando alla formazione di strati di grafene disomogenei. Dunque, la velocità di raffreddamento, che contribuisce alla formazione di grafene di diverso spessore, è un parametro di cui tener conto nel processo di deposizione. A livello qualitativo, si può fare riferimento alle seguenti relazioni:

- una velocità di raffreddamento elevata permette la deposizione di una piccola quantità di carbonio;
- una velocità di raffreddamento media permette la deposizione di uno o pochi *layer* di grafene;
- una velocità di raffreddamento bassa porta gli atomi di carbonio a diffondere dentro il *bulk* del catalizzatore e non lasciarne in superficie.

Nel nostro caso, non è stato possibile controllare questo parametro, perché, come verrà spiegato nella sezione dedicata alla sintesi dei campioni, il campione è stato lasciato raffreddare alla velocità con cui avviene spontaneamente lo scambio di calore fra la sua temperatura e quella dell'ambiente. La rugosità superficiale del materiale catalizzatore, dovuta alla presenza di bordi di grano e/o altri difetti superficiali, causa una deposizione di grafene non uniforme, dunque costituisce un problema di cui tener conto nella sintesi di grafene, che tenderà a mostrarsi più spesso in prossimità di questi difetti e più sottile in altre zone. Per ridurre gli effetti di queste imperfezioni è importante pre-riscaldare i substrati catalizzatori, in modo da aumentare le dimensioni dei grani cristallini.

Bisogna sottolineare che sia il nichel che il rame sono metalli di transizione di natura policristallina, dunque il pre-trattamento termico del materiale catalizzatore, serve per aiutare ad allargarne le dimensioni dei grani cristallini. Nonostante le somiglianze, i meccanismi che portano alla sintesi di grafene sulle superfici di rame e nichel sono molto diversi e gli effetti si riscontrano nelle caratteristiche del grafene cresciuto.

Per dimostrare, in primis, il diverso meccanismo di deposizione di grafene sui due catalizzatori, si riportano, come esempio, i risultati del lavoro svolto da un gruppo di ricerca del Texas, in riferimento [2]. L'idea di questo gruppo di ricerca è stata quella di impiegare due isotopi del carbonio, il ^{13}C ed il più comune ^{12}C , come componenti delle molecole precursori di metano CH_4 , in modo che, alternando ($\Delta t = 1'$) nella camera i flussi delle molecole precursori del $^{13}\text{CH}_4$ e dell'isotopo $^{12}\text{CH}_4$, durante il processo di deposizione, fosse possibile studiare la diversa solubilità nei due substrati, ma anche una eventuale direzione di crescita, in risposta ad entrambi i flussi. I due isotopi di carbonio, attraverso l'analisi Raman, presentano firme spettrali distinguibili, e per verificare la solubilità, nei relativi substrati, è stato osservato che:

- quando i picchi dei due isotopi sono netti e separati, si ha immediata formazione di grafene per adsorbimento degli atomi di carbonio.
- quando i picchi dei due isotopi sono accavallati e non sono nettamente distinguibili, significa che si è avuta dissoluzione superficiale del carbonio nella parte massiva del materiale e/o sua successiva segregazione superficiale.

L'applicazione di questa tecnica di deposizione, su entrambi i substrati, è stata utile per dimostrare che:

- il grafene depositato su rame forma regioni separate in risposta ai due diversi isotopi, in cui è possibile riconoscere la direzione di crescita dei fiocchi di grafene, che si espandono in modo sequenziale, alternando regioni di grafene ^{12}C e ^{13}C , in modo ordinato;
- il grafene depositato su nichel presenta distribuzione uniforme dei due isotopi sulla superficie.

Questo ha confermato l'ipotesi che la deposizione di grafene su nichel sia un processo di dissoluzione-precipitazione, mentre la deposizione di grafene su rame sia un processo superficiale.

Una seconda differenza fra nichel e rame è la diversa reattività chimica. Il rame, infatti, è molto più sensibile all'ossigeno, rispetto al nichel, dunque, a parità di ossigeno nell'ambiente, è più facile che si venga a formare ossido di rame, questo impone di dover seguire determinati accorgimenti quando si esegue la sintesi di grafene su rame. Ad esempio, terminato il processo di deposizione, prima di rimuovere il campione di grafene/rame dalla camera di deposizione è necessario attendere che il campione raggiunga il valore di temperatura ambiente, mentre il

campione grafene/nichel basta attendere che la temperatura si sia abbassata almeno a valori pari a $T = 300^{\circ}C$ o inferiori, perché il nichel ed il grafene presentano una maggiore resistenza all'ossidazione.

Una terza differenza fra questi due metalli riguarda la loro temperatura di fusione:

- il rame ha punto di fusione $T = 1083^{\circ}C$;
- il nichel ha punto di fusione $T = 1453^{\circ}C$.

Di questa caratteristica bisogna tener conto durante il processo di deposizione, in cui l'evaporazione di rame risulta più significativa di quella di nichel, col rischio di provocare una deposizione aggiuntiva di rame sulle pareti del reattore. È, dunque, importante monitorare i valori di temperatura per evitare processi in competizione che ostacolano la sintesi di grafene.

La quarta ed ultima differenza è la diversa capacità catalitica dei due metalli, dove per capacità catalitica si intende la diversa capacità di abbassare la barriera energetica e favorire le reazioni superficiali con le molecole di metano, aumentando la velocità di deposizione. Il rame non è efficace quanto il nichel, per attivare il processo di dissociazione superficiale con le molecole di metano CH_4 . La scelta di impiegare il rame come catalizzatore può essere finalizzata ad abbassare la velocità di deposizione nella crescita di un materiale su scala sub-nanometrica, e controllarne meglio la crescita. La velocità di deposizione, nella tecnica **CVD**, è legata alla velocità con cui avviene la reazione chimica tra substrato e le molecole precursori. Dunque, la velocità di reazione tra substrato e specie precursore rappresenta un fattore limitante, che dipende, a sua volta, dalla temperatura di reazione e dalla concentrazione dei reagenti. Il fatto che, il processo di deposizione sia un fattore autolimitante, costituisce un vantaggio nella sintesi di grafene.

In generale, se si assume che sia avvenuta la deposizione del primo strato di atomi di carbonio sulla superficie del catalizzatore, si ha una inibizione dell'effetto svolto dal materiale catalizzante, perché la sua superficie è coperta dal primo strato di grafene. Tuttavia, la deposizione non si arresta dopo la deposizione di questo primo *layer* di grafene, perché esso è a sua volta catalizzatore per la possibile deposizione del secondo *layer* di grafene. A differenza del substrato catalizzatore, però, il primo *layer* di grafene è meno efficiente, dunque l'energia necessaria per innescare la reazione di deposizione tra il primo ed il secondo *layer* di grafene è superiore rispetto a quella fra il substrato catalizzatore ed il primo *layer*. La barriera energetica del secondo *layer* di nucleazione di grafene risulta ancora più alta, in quanto fra i due *layer* vengono a stabilirsi dei legami di natura debole che corrispondono a forze di Van der Waals. Nel secondo *layer* la dimensione critica dei nuclei diventa più estesa rispetto al primo *layer*, abbassando la probabilità di nucleazione, che può diventare trascurabile, se combinata coi valori di concentrazione delle molecole precursori e temperature adatti.

Riassumendo, il rame ed il nichel possono essere impiegati entrambi come substrati catalizzatori per la sintesi di grafene e dato che presentano capacità catalitiche diverse, la velocità di deposizione di grafene sulla loro superficie può essere pilotata

attraverso il controllo della temperatura e della pressione parziale (o concentrazione) della specie precursore (in questo caso: CH_4).

Di seguito vengono presentati i substrati e le procedure seguite per la sintesi delle schiume di grafene, oggetto di questa tesi.

4.2 Le schiume di nichel

Le schiume di nichel, impiegate come supporto per la deposizione di grafene, presentano una purezza $> 99,9\%$ ed una densità di pori pari a 90 PPI (*Pores Per Inch*); le dimensioni medie dei pori della struttura e la larghezza dei bracci del reticolo sono state misurate attraverso osservazioni al SEM, prima della deposizione. Per quanto riguarda la dimensione media dei pori, il valore stimato è di $300\mu m$, mentre la dimensione media delle maglie del reticolo della schiuma di nichel risulta di $60 \div 70\mu m$.

I 12 campioni sintetizzati a partire da questi substrati di nichel sono riportati in tabella 4.1, raggruppati in 2 categorie in base ai flussi di deposizione scelti:

Campioni	Concentrazione $CH_4 \div H_2$
SG15023, SG15025, SG15026	$10sccm : 500sccm = CH_4 : H_2$
SG15027, SG15029, SG15031, SG15033, SG15034, SG15040, SG15079, SG15080	$50sccm : 500sccm = CH_4 : H_2$

Tabella 4.1: Schiume di grafene ricavate da substrati di schiume di nichel.

La concentrazione delle specie precursori, come si vedrà in seguito alle analisi SEM, influenza il numero medio di *layer* di grafene della struttura finale. Lo spessore del film, che forma la struttura delle schiume di grafene, è risultato crescere proporzionalmente all'aumento della concentrazione di $CH_4 \div H_2$. Nella sezione dedicata alla sintesi dei campioni, verranno approfonditi maggiormente questi aspetti. In particolare, nella descrizione del processo di sintesi e trattamento post-crescita, si scenderà nel dettaglio per i campioni denominati con le sigle SG15023, SG15034, SG15040, SG15079 ed SG15080, di cui vengono riportate le analisi SEM, XPS, XRD e Raman, confrontando le caratteristiche dei vari campioni.

4.2.1 Pulizia del substrato

La fase di pulizia del substrato di nichel è fondamentale per evitare di introdurre nella camera di deposizione sostanze inquinanti che possono compromettere la riuscita della sintesi di grafene. Per questo motivo vengono eseguiti alcuni passaggi, nello specifico:

- la schiuma di nichel viene immersa, all'interno di un becher, in una soluzione di acido cloridrico, diluita in acqua deionizzata al 3.7%;

- il becher, contenente il la schiuma di nichel immersa in tale soluzione, viene posta all'interno di una vasca ad ultrasuoni (per 6 minuti), per facilitare la rimozione di impurezze presenti all'interno dei pori;
- il substrato viene sciacquato sotto acqua deionizzata;
- si ripete il ciclo esposto, variando la soluzione in cui viene immersa schiuma di nichel. In questo secondo caso, si impiega una soluzione di acetone (C_3H_6O);
- dopo aver svolto il bagno ad ultrasuoni e sciacquato nuovamente la schiuma di nichel con acqua deionizzata, questa è pronta per fare da substrato nel processo di deposizione.

4.2.2 Sintesi e trattamento post-crescita

L'impianto CVD impiegato per la deposizione di grafene sui substrati scelti, è stato descritto approfonditamente nel **Capitolo 3**, relativo alla presentazione degli apparati strumentali. Per quanto riguarda la sintesi delle schiume di grafene, si è scelto di operare a pressione ambiente. Prima di inserire il substrato di nichel, all'interno della camera di deposizione, è importante accertarsi che il tubo Venturi si trovi ad una pressione inferiore, anche di poco, rispetto a quella ambientale, in cui si trova la camera di deposizione. In questo modo, per mantenere pulito l'ambiente, viene lasciato scorrere un flusso di azoto costante ($5sccm$) fra il sistema in cui viene immesso il gas all'interno del reattore ed il tubo Venturi (dove viene scaricato il gas). Il substrato di nichel si prepara ritagliando una sezione dalla schiuma di nichel di partenza. Tale sezione viene inserita all'interno del tubo di quarzo a $T=T_{amb}$ e $p=p_{amb}$, ma non ancora all'interno della fornace e si effettua una pre-pulizia dell'ambiente di deposizione con un flusso pari a $1000sccm$ di argon o azoto. Per accertarsi che non vi siano perdite di gas, si esegue il test di controllo dell'idrogeno (H_2) e, se questo non individua fuoriuscite, si procede con l'inserire il campione all'interno della fornace. Durante il test dell'idrogeno si esegue la manovra di chiusura del tubo Venturi, per portare la camera dell'ambiente di deposizione in sovrappressione e facilitare l'uscita dell'idrogeno gassoso, nel caso vi siano possibili fughe. Al termine del controllo, se non è stata verificata nessuna perdita di idrogeno, prima di procedere con gli *step* successivi è importante riaprire il tubo Venturi, in modo da portare l'ambiente della camera di deposizione alla stessa pressione presente nel tubo Venturi (circa 750 Torr).

A questo punto, si esegue la rampa termica, in cui la temperatura passa da valori ambientali al valore finale ($T= 940^\circ C$) in circa un'ora di tempo e, durante l'innalzamento termico, vengono lasciati fluire $50sccm$ di H_2 . La rampa termica è succeduta da una fase di riscaldamento più graduale del substrato, in modo che l'incremento della temperatura all'interno della fornace, tenda a stabilizzarsi, in mezz'ora, attorno al valore impostato di $T= 940^\circ C$. A questi valori di temperatura,

il valore $T=940^{\circ}\text{C}$ è stato verificato sperimentalmente corrispondere, all'interno della fornace, a valori di $T=1000^{\circ}\text{C}$ (fenomeno di *overshooting*). Durante questa fase di riscaldamento graduale viene lasciata fluire una quantità di idrogeno pari a 50sccm ed avvengono più fenomeni:

- si ha la riduzione di qualsiasi superficie ossidata, grazie alla presenza di idrogeno molecolare (H_2), nella camera. Per il substrato di nichel, la reazione che avviene è: $NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$;
- si ha estensione delle dimensioni dei grani cristallini, grazie al contributo termico.

Entrambi i fenomeni contribuiscono a migliorare l'uniformità del grafene che verrà cresciuto. Una volta *settati* i valori di temperatura: $T=980^{\circ}\text{C}$ oppure $T=985^{\circ}\text{C}$, corrispondenti a valori termici, interni alla camera, prossimi a $T=1000^{\circ}\text{C}$, si passa alla deposizione vera e propria. Questa rappresenta la fase cruciale, perché è stato osservato che la percentuale di metano su idrogeno influenza lo spessore della struttura della schiuma di grafene finale [6]. Come riportato in tabella 4.1, per i primi tre campioni, che presentano una struttura più fragile, la proporzione dei flussi di gas che vengono fatti fluire nella camera è di: $500\text{sccm} : 10\text{sccm} = H_2 : CH_4$, mentre per i restanti sette, la concentrazione è stata portata ai seguenti valori: $500\text{sccm} : 50\text{sccm} = H_2 : CH_4$. Il processo di deposizione, in cui il gas precursore di metano CH_4 reagisce con il substrato (schiuma di nichel), avviene nell'arco di 10 minuti. Durante questo intervallo di tempo, le molecole di metano, CH_4 , subiscono il processo di dissociazione, in cui ci si attende che avvengano i seguenti passaggi [8]: $CH_3 - CH_2 - CH - C$. Al termine della deposizione, il campione viene estratto dalla camera e viene lasciato raffreddare all'interno del tubo, facendo fluire nella camera, nuovamente, un flusso di argon o azoto (150sccm), per abbassare la possibilità di ossidazione del campione e scaricare nel tubo Venturi eventuali molecole residue dal processo di deposizione, che potrebbero contaminare il sistema campione o l'ambiente in cui si trova. Il campione sintetizzato è stato lasciato raffreddare, nella sezione del tubo esterna alla camera in cui avviene la reazione, a temperatura ambiente, un paio d'ore ed in seguito si è proceduto a rimuovere chimicamente il substrato di nichel su cui è avvenuta la deposizione di diversi *layer* di grafene.

La procedura di trattamento post-deposizione, comprendente la fase di rimozione del nichel (*nichel-etching*), è stata variata nel corso delle procedure sperimentali per migliorare le caratteristiche ed il livello di purezza della schiuma di grafene finale. Nelle prime deposizioni, quelle con una concentrazione di metano su idrogeno più ridotta, si è scelto di ricoprire una sezione del campione con PMMA, per conferire alle schiume di grafene, maggior compattezza e robustezza, seguendo la procedura standard. Dunque, i campioni in esame sono stati sottoposti ad un pre-trattamento termico, venendo riscaldati a $T=110^{\circ}\text{C}$, nel forno, per una ventina di minuti. Tale trattamento, si ricorda, risulta utile per ridurre le tensioni

meccaniche e deformazioni che possono essersi accumulate, durante la fase di deposizione, nello strato di supporto ed evitare che vengano trasferite allo strato di supporto. Oltre che per rilassare la struttura cristallina, il pre-riscaldamento risulta utile anche per far evaporare l'umidità che può essersi accumulata all'interno della struttura sintetizzata. Una volta rimosso il campione dal forno, questo viene ricoperto da una soluzione contenente PMMA ed è poi necessario fare evaporare il solvente del polimero; per tale motivo, il campione con PMMA è posto nuovamente in forno, alla stessa temperatura, per lo stesso intervallo di tempo, e terminata la fase di riscaldamento, si procede con la rimozione del substrato e del polimero di supporto, tramite attacco chimico che può essere svolto sia tramite l'uso di acidi, l'acido nitrico ed acido cloridrico, che di sali, il cloruro ferrico, impiegato solo per una sezione del campione SG15079, di cui verranno analizzati gli effetti con la tecnica XRD. Nella fase di rimozione del substrato di nichel, per la maggioranza dei campioni cresciuti, è stata impiegata una soluzione di HNO_3 ed acqua deionizzata, in proporzione: 1 : 3 = HNO_3 :DI. La soluzione viene lasciata reagire almeno 2 giorni, al termine dei quali, la soluzione assume colorazione verde, in risposta al fatto che sia stato rimosso il nichel. In seguito, il campione viene sciacquato sotto acqua deionizzata (DI) ed immerso in acetone freddo, questa volta per rimuovere la pellicola di PMMA. Per rendere più efficace la procedura di rimozione del PMMA, dopo i primi 10 minuti di reazione, viene cambiato l'acetone in cui è immerso il campione e lo si lascia agire almeno per 2 ore. In questo modo si evita che residui del polimero possano andare a depositarsi nuovamente sul campione. Rimosso lo strato sacrificale di PMMA, il campione deve essere estratto con estrema cura dall'acetone, con un pezzetto di plastica trasparente e flessibile, perché una volta rimossa, in buona parte, la struttura di supporto di nichel e PMMA, la schiuma di grafene non possiede più lo strato protettivo che può ripararla da eventuali danneggiamenti ed in questo modo risulta anche più semplice trasferirlo nella soluzione di acido cloridrico (HCl al 3.7%) pre-riscaldato a $T = 80^\circ C$. Tale soluzione ha lo scopo di rimuovere le ultime tracce di nichel presenti nel campione. Anche in questo caso, se avviene reazione fra i residui di nichel presenti nella schiuma di grafene e la soluzione di acido cloridrico, quest'ultima tende ad assumere colore verde.

Per quanto riguarda la fase di rimozione del nichel, il campione SG15079 è stato diviso in 2 sezioni, una delle quali ha seguito il processo di attacco chimico, appena descritto, con l'acido nitrico (HNO_3), mentre per l'altra sezione si è usato il cloruro ferrico ($FeCl_3$). Le reazioni che avvengono, nei due casi, mirano entrambe a rimuovere il nichel dalla struttura delle schiume di grafene, ma le sostanze reagenti ed i prodotti della reazione sono molto diversi. Nel caso dell'acido nitrico la reazione che avviene: $3Ni + 8HNO_3 \rightarrow 3Ni(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ produce monossido di azoto, in forma gassosa, che si accumula tra la soluzione e la struttura porosa di grafene, formando bolle che possono andare ad intaccare e rovinare la struttura di una schiuma di grafene, perché, nel caso non riescano ad emergere in superficie, si accumulano in determinate zone ed aumentando di volume, tendendo ad esercita-

re una pressione sulle pareti della struttura porosa oppure le bolle di gas possono bloccare il canale di uscita nelle cavità della struttura schiumosa, impedendo che la soluzione riesca a raggiungere tutte le zone del substrato. Durante la reazione con il cloruro ferrico, invece, la reazione che avviene: $2FeCl_3 + Ni \rightarrow 2FeCl_2 + 2NiCl_2$ libera nella soluzione ioni metallici di ferro e nichel che potrebbero andare a depositarsi sulla superficie del grafene, contaminandolo e danneggiandolo. Per risolvere i diversi problemi che si possono presentare nei 2 processi descritti, si è deciso di aggiungere un ulteriore passaggio, immergendo il campione in una soluzione di acido cloridrico (HCl), che permette la rimozione di eventuali residui. I risultati relativi all'effetto di questi processi sono stati verificati o confutati sperimentalmente, come viene descritto meglio in seguito. Le 2 sezioni del campione SG15079, poste a reagire con soluzioni differenti, sono state osservate con la tecnica XRD, attraverso la quale si è determinata la presenza o meno del nichel all'interno della schiuma di grafene oltre che la sua natura cristallina.

Terminato il trattamento di *etching*, il campione è pronto per essere osservato al microscopio elettronico a scansione, per indagare la sua struttura morfologica. Nella prossima sezione vengono confrontate le immagini SEM ottenute per i campioni SG15023 e SG15034, oltre che per le due sezioni del campione SG15079. La differenza rilevante fra i campioni SG15023 e SG15034 risiede nella diversa procedura seguita per la loro crescita. In tabella 4.2, sono riportati i principali passi di sintesi per i due campioni:

	SG15023	SG15034
Gas pulizia pre-deposizione	Argon (1000sccm)	Azoto (1000sccm)
Temperatura dopo <i>thermal-ramp + Annealing</i>	980°C	980°C
Tempo totale <i>thermal-ramp + Annealing</i>	1h 30'	1h 30'
Concentrazione gas deposizione	500sccm:10sccm=H ₂ :CH ₄	500sccm:50sccm=H ₂ :CH ₄
Tempo di deposizione	10'	20'
Gas pulizia post-crescita	Argon (150sccm)	Azoto (150sccm)
Tempo raffreddamento post-crescita	2h	2h

Tabella 4.2: Confronto processo sintesi SG15023, SG15034

4.2.3 Osservazione al SEM

Le sezioni delle schiume di grafene ricavate per ogni campione in seguito alla rimozione del substrato di nichel e di PMMA, dove presente, sono pronte per essere analizzate e studiate a livello morfologico e composizionale. A tale scopo viene impiegata la microscopia a scansione elettronica, grazie alla quale si riescono ad ottenere le immagini morfologiche della struttura 3D. Per ogni campione, dunque, sono state considerate due sezioni, relative a due diversi momenti post-crescita:

1. la struttura 3D appena cresciuta, così come sintetizzata, coi *layer* di grafene che ricoprono la superficie del substrato di nichel;
2. la struttura 3D, dopo il processo di rimozione del nichel, in cui ci si aspetta che rimanga solo la schiuma di grafene.

Nel riferirci al primo caso, si nominerà la sigla che definisce il campione in esame seguita dalla voce “*as-synth*”, mentre nel secondo caso la sigla del campione sarà succeduta dalla voce “*Ni-etched*”.

Come riportato nella tabella 4.2, il confronto dei campioni SG15023 e SG15034 ha permesso di verificare se la diversa concentrazione dei flussi di metano/idrogeno, in fase di deposizione, portassero ad evidenti modifiche dello spessore delle strutture delle schiume di grafene, osservabili nelle immagini SEM. Nello specifico, per ciascun campione “*as-synth*” e “*Ni-etched*”, sono stati misurati:

- il diametro medio dei pori delle strutture;
- lo spessore medio dei *layer* di grafene cresciuti.

La conoscenza di questi parametri permette di stimare il valore dell’area della superficie della schiuma di grafene, oltre che calcolarne il numero medio dei *layer* di grafene che la compongono.

Prima di analizzare le immagini acquisite al SEM dei due campioni in esame, si è scelto di acquisire l’immagine della schiuma di nichel che funge da substrato per le schiume di grafene, prima di impiegarla nel processo di deposizione, per confrontare la struttura dei campioni cresciuti col substrato di partenza. L’immagine di riferimento 4.1, si presenta come un reticolo, coi nodi disposti a distanza media costante, seguendo una data periodicità spaziale. Di tale struttura, grazie al SEM, sono stati misurati: la dimensione media dei pori ($d_{pores} = 300\mu m$) ed il diametro medio di ciascun ramo del reticolo ($d_{medium} = 60 \div 70\mu m$).

La stessa struttura a *network* rimane visibile nel campione SG15023-*as-synth*, come si vede nell’immagine 4.2, in cui si osserva che, oltre al reticolo, sulla struttura sono presenti alcuni aggregati di diverso spessore, supposti di carbonio. Ciò che si ipotizza, dunque, è che il substrato di nichel sia stato interamente ricoperto di carbonio ed in alcune zone, in prossimità dei nodi del reticolo o delle estremità dei suoi rami, si siano formate zone più massive rugose e disomogenee, in forma aggregata. L’analisi EDX è servita a comprendere se le ipotesi sulla natura degli elementi

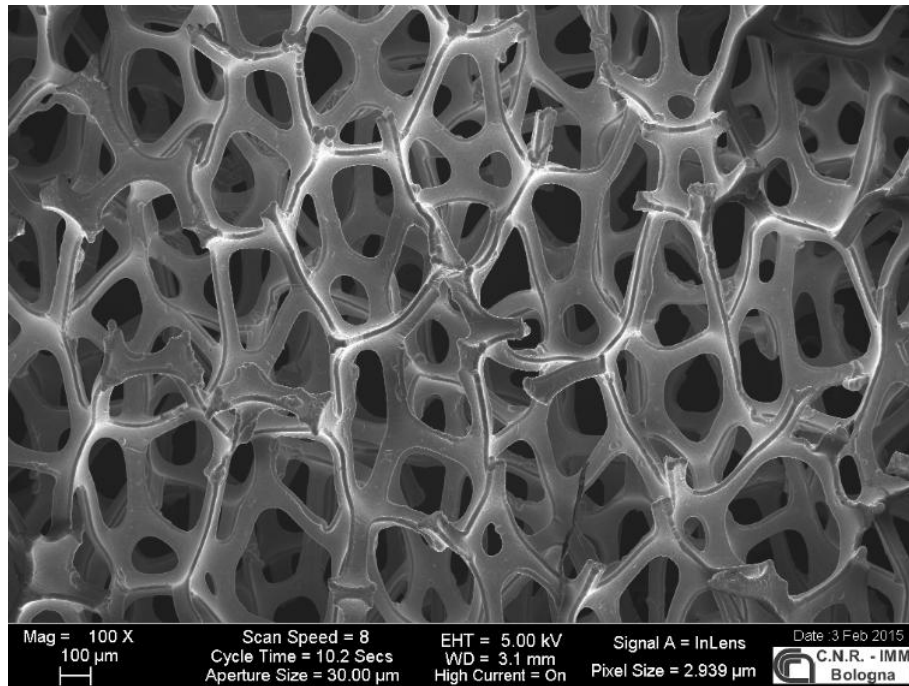


Figura 4.1: Immagine SEM a 100x della schiuma di nichel.

fosse corretta e se tenere in conto di eventuali contaminanti, che contribuiscono a dar vita alla struttura osservata al SEM. Infatti, l'analisi EDX, permette di risalire alla natura chimica degli elementi che compongono le immagini acquisite al SEM, in determinate regioni del campione. Confermata la natura carboniosa delle particelle aggregate ed appurato che la struttura appaia interamente ricoperta da *layer* di grafene, si può affermare che la quantità di carbonio che ha reagito col substrato di nichel, nonostante i fenomeni di diffusione e desorbimento superficiale, non sembra riportare grosse irregolarità rispetto alla struttura di nichel portante. Dalle immagini SEM è stato possibile misurare il valore medio delle dimensioni dei pori presenti nella schiuma di nichel+grafene che, in questo caso, risulta pari a $d_{pores} = 300\mu m$, lo stesso valore misurato per la sola schiuma di nichel. Per quanto riguarda il valore medio dello spessore dei *layer* di grafene depositi sulla struttura, questo è stato misurato solo dopo la rimozione chimica del substrato di nichel e del PMMA, nel caso in cui il campione fosse stato trattato con quest'ultimo.

Le immagini del campione SG15023-*Ni-etch* sono riferite a due sezioni del campione trattate diversamente. L'immagine 4.3 fa riferimento ad una sezione di campione ricoperta di PMMA, dopo la sintesi, e quindi è stata trattata anche con l'acetone freddo, per rimuovere il polimero, oltre che con le soluzioni di acido nitrico ed acido cloridrico, durante la fase del trattamento chimico.

La figura 4.4, invece, è riferita alla sezione del campione SG15023-*Ni-etch* che non è stata trattata col PMMA dopo la sintesi, quindi per rimuovere il supporto di

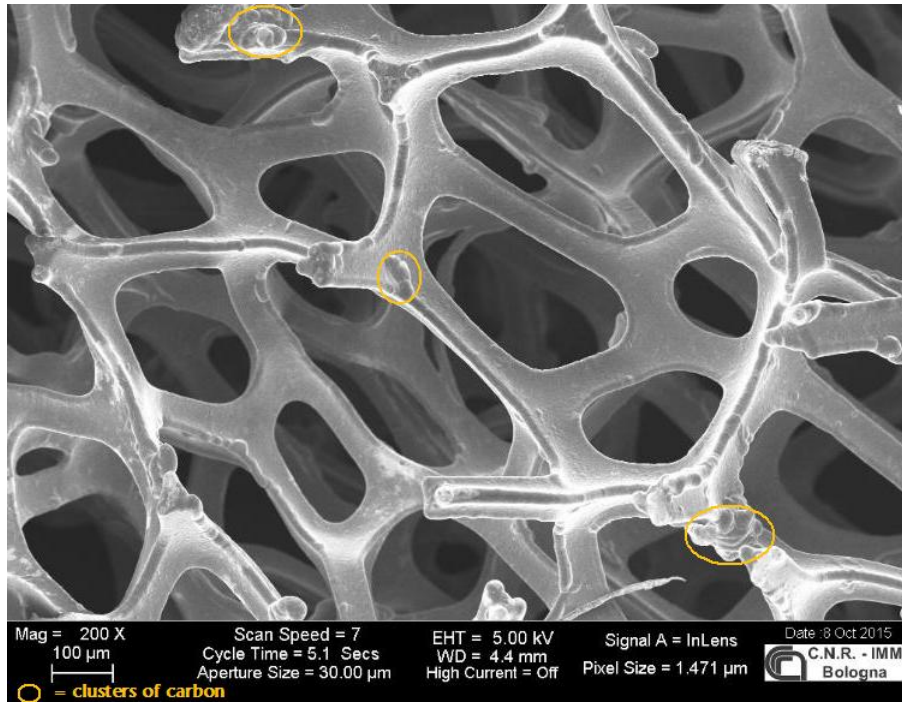


Figura 4.2: Immagine SEM a 100x del campione SG15023-*as-synthesized*.

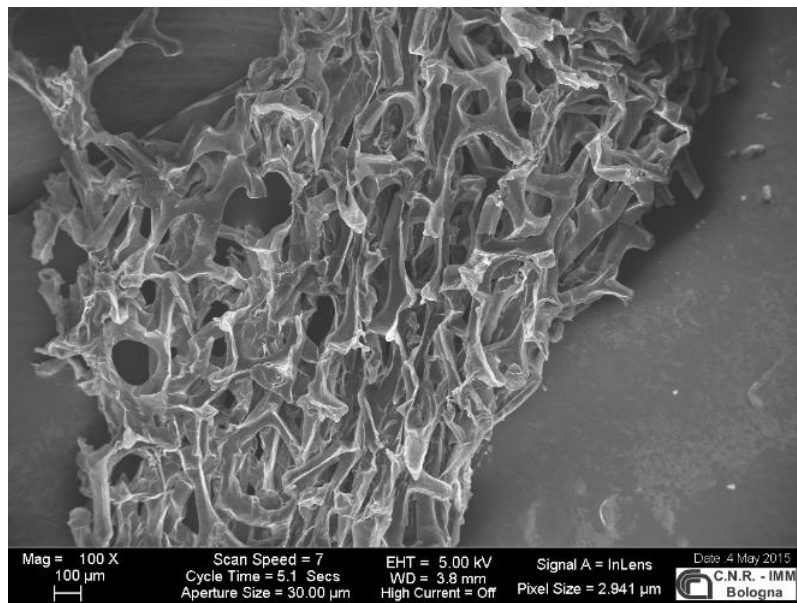


Figura 4.3: Immagine SEM a 100x del campione SG15023 con PMMA.

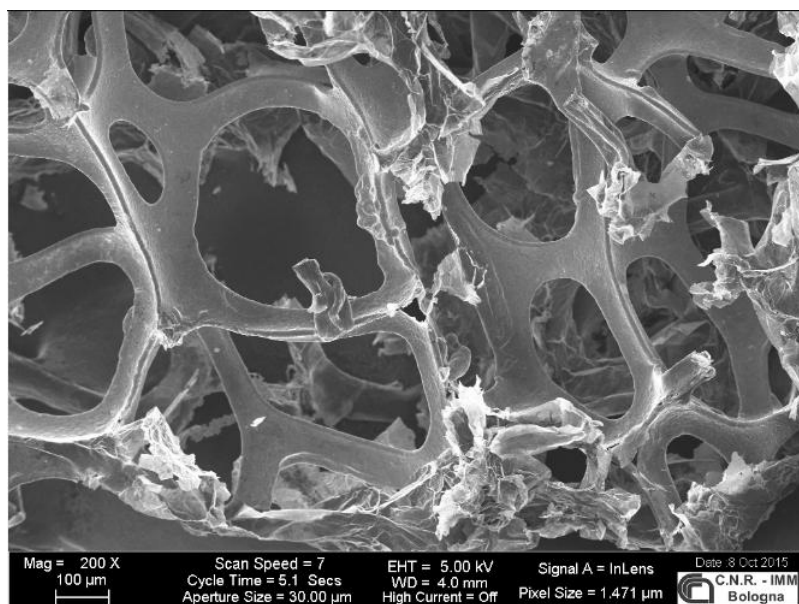


Figura 4.4: Immagine SEM a 200x del campione SG15023-*Ni-etched*.

nicel sono state impiegate solo le soluzioni di acido nitrico ed acido cloridrico, ripetendo anche più volte il ciclo di reazioni, fino a quando le soluzioni impiegate per l'attacco chimico hanno mostrato di non reagire più con il campione. Le immagini 4.3 e 4.4), acquisite al SEM, rivelano che sia la sezione pre-trattata col PMMA, sia quella non trattata col polimero, conservano la forma a reticolo data dal substrato di nichel, ma con evidenti differenze. L'immagine 4.3 mostra una struttura a reticolo che sembra essersi appiattita o collassata, se confrontata con la struttura appena sintetizzata 4.1, l'immagine 4.4 invece non sembra mostrare appiattimenti e problemi strutturali, ma i *layer* di grafene, in questo caso, hanno mostrato di sfaldarsi, alle estremità dei rami del reticolo, con più facilità. Lo spessore dei *layer* di grafene depositi, in questo caso, è stato valutato attorno a $7 \div 10nm$. Questi fattori sono stati tenuti in conto nelle variazioni apportate al flusso di metano per la sintesi del campione SG15034, come si legge nella tabella 4.2. Per concludere lo studio relativo alle due sezioni del campione SG15023-*Ni-etch*, in entrambi i casi, si è scelto di svolgere l'analisi EDX, da cui è emersa la presenza di residui di nichel, che per quanto bassi, non possono essere trascurati, in particolare nell'ottica delle possibili applicazioni future.

Il campione SG15034 è stato cresciuto nelle medesime condizioni termodinamiche di SG15023, ma variando il gas impiegato per la pulizia della camera e soprattutto la concentrazione di metano su quella di idrogeno nella fase di deposizione, incrementandola di un fattore 5 rispetto a quella del campione SG15023, con lo scopo di conferire alla struttura della schiuma di grafene maggiore stabilità strutturale ed evitare che i *layer* tendano a sfaldarsi, in seguito all'*etching*.

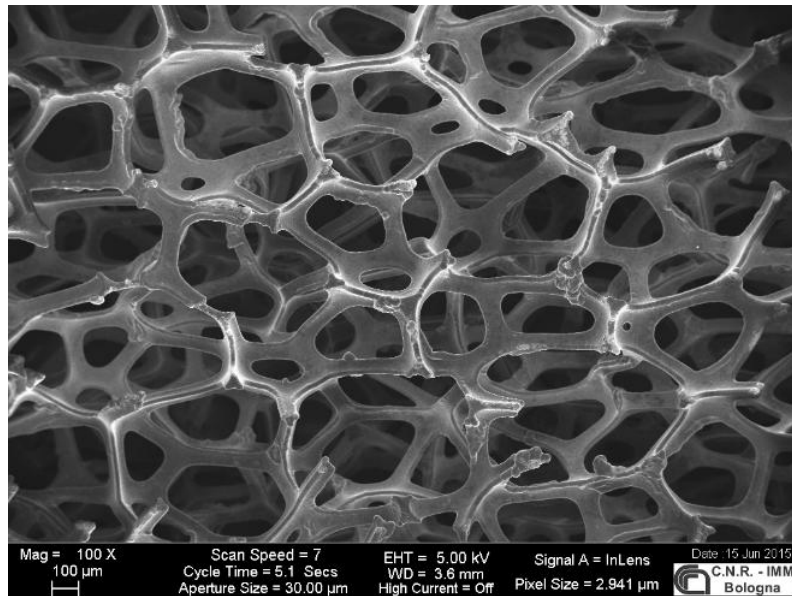


Figura 4.5: Immagine SEM a 100x di una sezione del campione SG15034-*as-synth*.

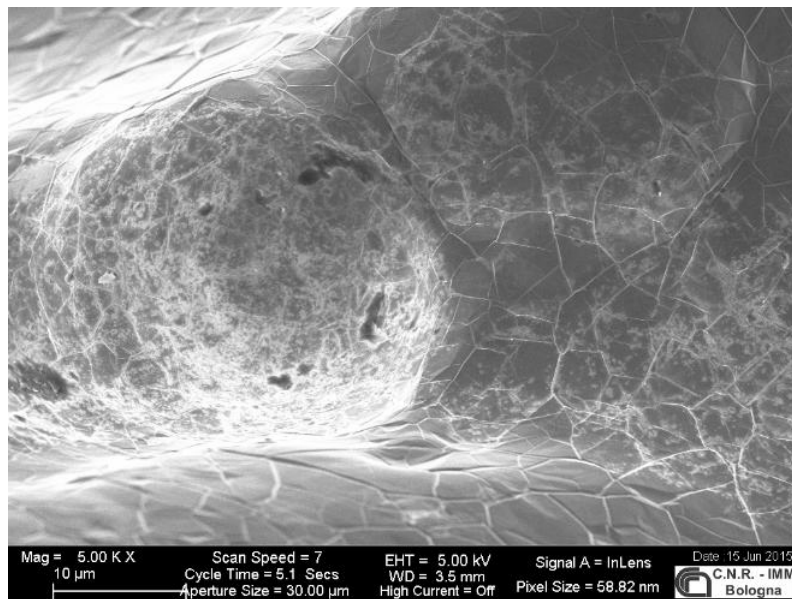


Figura 4.6: Immagine SEM a 5000x di una sezione del campione SG15034-*as-synth*.

Le immagini 4.5 e 4.6 sono prese a diversi ingrandimenti, sono riferite alla sezione SG15034-*as-synth*, mentre le immagini 4.7 e 4.8 sono una sezione del campione

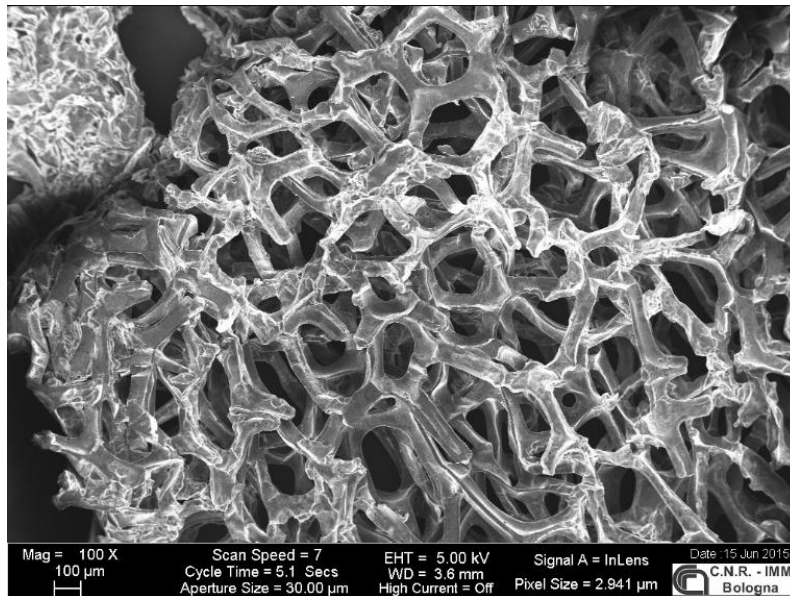


Figura 4.7: Immagine SEM a 100x di una sezione del campione SG15034-*Ni-etch*.

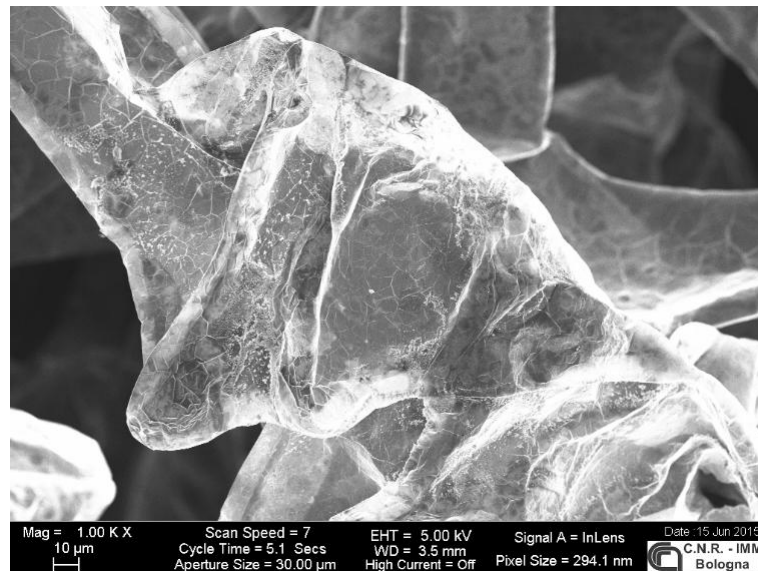


Figura 4.8: Immagine SEM a 1000x di una sezione del campione SG15034-*Ni-etch*.

SG15034-*Ni-etch*, sempre riprese a diversi ingrandimenti, per osservare su scala più ridotta come si presenta la struttura carboniosa e se il ricoprimento, dato dai *layer* di grafene depositati, sia più o meno uniforme. Misure al SEM, in questo caso,

hanno confermato un diametro medio dei pori di $d_{pores} = 300\mu m$, ma lo spessore dello strato di grafene depositato, in questa zona del campione, si aggira attorno a $\sim 20nm$, quindi la schiuma appare più resistente ed in grado di autosostenersi, proprio grazie al fatto che aumentando la concentrazione di metano, durante la deposizione, sia aumentato il numero di *layer* di grafene, irrobustendo la struttura. L'analisi EDX di questa sezione, che ha subito attacco chimico con acido nitrico e cloridrico, come la sezione di SG15023-*Ni-etch* non trattata con PMMA, rivela sempre la presenza di minimi residui di nichel. Ripetendo le procedure esposte per i due campioni di riferimento si sono ottenuti sempre i medesimi risultati, quindi, alla luce di ciò, si deduce che: non è possibile variare le dimensioni dei pori della schiuma di nichel e dunque della schiuma di grafene, ma si può stabilire la concentrazione ottimale di metano, per garantire un ricoprimento largamente uniforme ed in grado di produrre una struttura robusta, in grado di autosostenersi, in cui rimangono presenti minimi residui di nichel. Il passo successivo è sperimentare una diversa soluzione da impiegare durante la fase di attacco chimico, in grado di rimuovere completamente il nichel dalla schiuma di grafene finale.

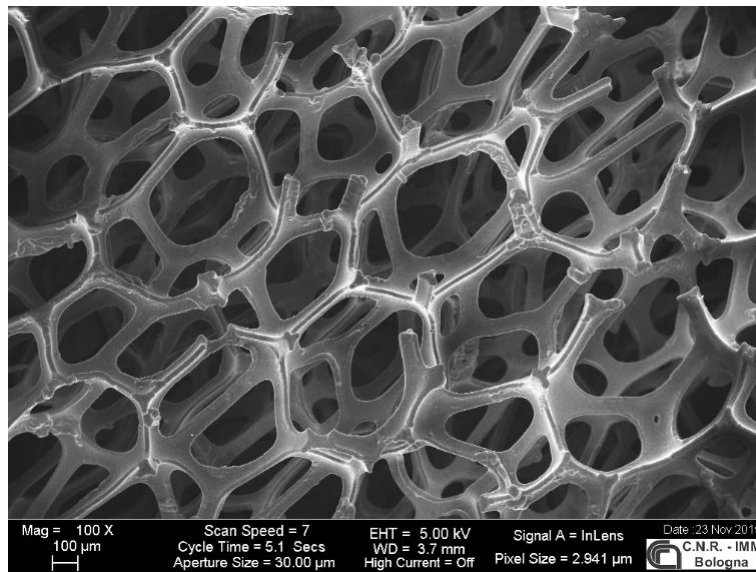


Figura 4.9: Immagine SEM a 100x di una sezione del campione SG15079-*as-synth*.

Quest'ultimo esperimento è stato svolto sul campione SG15079, che è stato sintetizzato seguendo il medesimo procedimento esposto per il campione SG15034, ma per la fase di *etching* si è scelto di dividerlo in due sezioni ed eseguire una diversa procedura per ciascuna.

Come riportato nella sezione precedente, una parte della schiuma di grafene è stata sottoposta al solito trattamento con acido nitrico ed acido cloridrico, mentre l'altra sezione è stata trattata prima con il cloruro ferrico e solo in seguito con

acido nitrico.

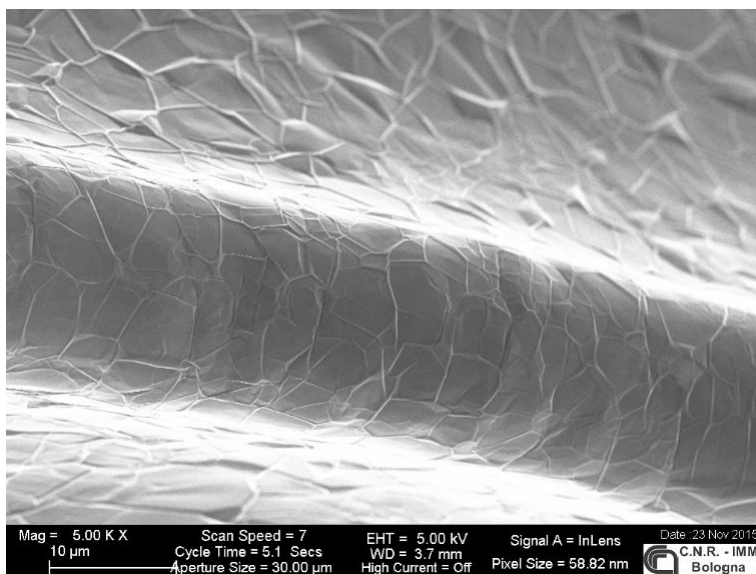


Figura 4.10: Immagine SEM a 5000x di una sezione del campione SG15079-*as-synth*.

Le immagini SEM del campione SG15079 appena sintetizzato, sono riportate nelle figure 4.9 e 4.10, riprese sempre a diversi ingrandimenti. Informazioni più dettagliate relative alle caratteristiche del campione SG15079-*Ni-etch* sono state ricavate in seguito all'analisi XRD e descritte nella successiva sezione. Il campione SG15080, essendo stato cresciuto e trattato, nella fase di rimozione del nichel, in una soluzione di $FeCl_3$, prima, ed HCl , in seguito, come il campione SG15079, presenta le medesime caratteristiche di quest'ultimo.

4.2.4 Caratterizzazione con le tecniche XRD e XPS

La caratterizzazione XRD è stata utilizzata per valutare l'efficacia della rimozione del nichel nelle schiume di grafene tramite l'utilizzo dei solventi HNO_3 e $FeCl_3$. L'indagine è stata effettuata su due porzioni della stessa schiuma di grafene (campione SG15079) che, dopo la sintesi, sono state fatte reagire separatamente l'una con il HNO_3 diluito in acqua deionizzata al 16.25% e l'altra con il $FeCl_3$ diluito in acqua deionizzata al 4.5%. Nella figura 4.11 è riportato il diffrattogramma ottenuto per il campione trattato con HNO_3 che mostra la presenza dei picchi di Bragg provenienti dai piani cristallografici (002), (004) e (110) associati alla struttura della grafite e dai piani cristallografici (111), (002) e (220) caratteristici della struttura cubica del nichel. La presenza di quest'ultimi indicano che il nichel non è stato completamente rimosso dal campione. Nella figura 4.12 è, invece, riportato

il diffrattogramma ottenuto sulla parte di schiuma trattata con $FeCl_3$. Anche in questo caso, si osservano le riflessioni provenienti dalla struttura della grafite, ma diversamente da prima, si osserva un solo picco di Bragg associato alla struttura cristallina del nichel, la cui intensità è di un ordine di grandezza inferiore rispetto alla schiuma trattata con HNO_3 . Questo risultato indica che la procedura migliore per eliminare il nichel sia attraverso l'utilizzo del solvente $FeCl_3$.

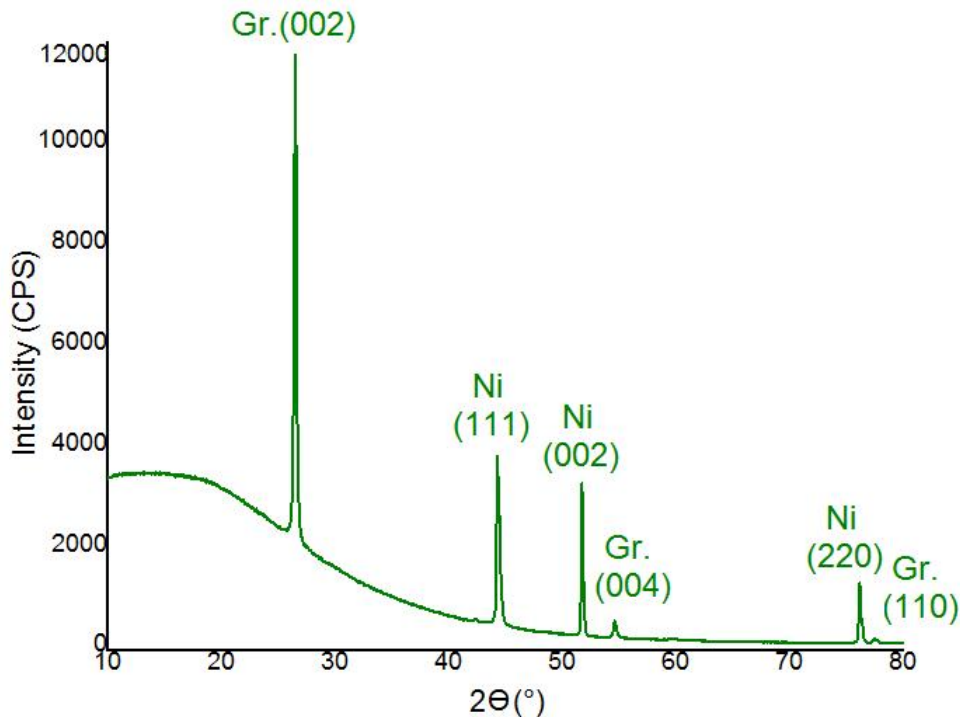


Figura 4.11: Diffrattogramma di SG15079 dopo la rimozione del nichel con HNO_3 .

Come precedentemente anticipato, nel parlare di schiume di grafene non si sta facendo riferimento ad una struttura porosa 3D di grafene, quanto piuttosto ad una struttura composta da più strati di grafene, come dimostrato dalla presenza di grafite policristallina nell'analisi XRD. Per stimare il numero medio di strati di grafene che costituiscono ciascun grano cristallino, è stata estratta la dimensione del grano, che si ricava dalla larghezza del picco di Bragg mediante la formula di Scherrer (equazione 3.15). Utilizzando il metodo di massima verosimiglianza, il picco del riflesso (002) è stato riprodotto con una funzione gaussiana di larghezza a mezz'altezza pari a 0.2° , che corrisponde ad una dimensione media dei grani pari a $44nm$. A partire dalla posizione del picco ($2\theta=26.52^\circ$) è possibile estrarre mediante la formula di Bragg (equazione 3.2) la distanza interplanare dei piani (002), ovvero dei piani grafenici, che risulta essere pari a $0.336nm$. Il numero di strati di grafene risulta quindi essere $N_{layer} = 130$.

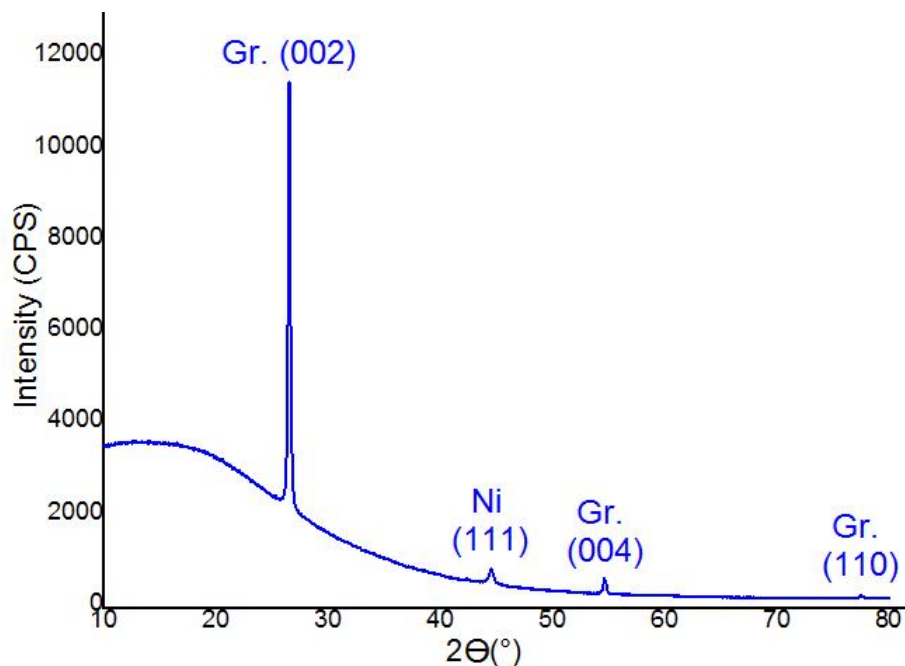


Figura 4.12: Diffrattogramma di SG15079 dopo la rimozione del nichel con $FeCl_3$.

Questo risultato, confrontato con lo spessore dei campioni misurato al SEM $7 \div 10nm$, rivela la presenza di un maggior numero medio di *layer* di grafene. L'incoerenza fra i risultati dell'analisi SEM e della tecnica XRD deriva dal fatto che la prima è un metodo d'indagine locale, mentre la seconda riporta il valore medio dello spessore complessivo del campione indagato ed in tale valor medio sono comprese zone più o meno spesse della struttura di grafene.

Il vantaggio di sintetizzare strutture 3D, porose, di grafite policristallina con numero medio di *layer* ≈ 100 , risiede nella robustezza dimostrata da questi campioni, rispetto a quelle costituite da ≤ 10 *layer* di grafene, che, invece, tendono a collassare [2], [3]. Le proprietà elettriche e meccaniche delle schiume di grafene sintetizzate sono riportate più dettagliatamente nei capitoli finali.

Per quanto riguarda gli spettri XPS dei campioni sintetizzati a partire dal substrato di nichel, bisogna tener conto che, trattandosi di un'analisi estremamente superficiale, il campione deve essere trasferito all'interno dell'apparato XPS, lasciando passare meno tempo possibile, una volta estratto dalla camera **CVD**, in cui è stato sintetizzato, per motivi di contaminazione già discussi. Il campione SG15040, sintetizzato con lo stesso processo seguito per SG15034, è stato esposto per il minor tempo possibile (circa 30 minuti) all'ambiente circostante, per ridurre al minimo gli effetti di ossidazione e contaminazione ed è stato sottoposto successivamente all'analisi XPS. Gli spettri XPS riportano in ascissa i valori di energia

cinetica degli elettroni fotoemessi, raccolti dal rivelatore, ed in ordinata il numero di conteggi al secondo, associato a ciascun valore dell'energia. Misurando l'energia cinetica dei fotoelettroni si può risalire alla loro energia di legame e dall'analisi dello spettro, dunque, determinare gli elementi che compongono il campione, entro i primi $3nm$ di profondità rispetto al livello della superficie. L'energia di legame dei fotoelettroni emessi è influenzata dall'intorno chimico dell'atomo in esame, ossia, dai legami che l'atomo forma con gli atomi vicini. Gli elettroni provenienti da orbitali $1s$ di atomi di carbonio con intorni chimici diversi, sono emessi con energie diverse; quindi gli spettri XPS forniscono informazioni sulla struttura chimica della superficie dei materiali. L'intensità del segnale è proporzionale al numero di atomi nel materiale che si trovano in quel dato intorno chimico; la spettroscopia XPS permette, come la tecnica XRD, di eseguire un'analisi sia qualitativa che quantitativa degli atomi presenti nella porzione di materiale indagato. Uno spettro XPS si può scomporre in una struttura primaria data dall'emissione degli elettroni di *core*, di valenza ed Auger e da una struttura secondaria.

Prima di proseguire con l'analisi dello spettro ottenuto per il campione in esame, può essere utile descrivere in dettaglio le caratteristiche che permettono di risalire agli elettroni di ciascuna struttura.

Per quanto riguarda la struttura primaria:

- Gli elettroni provenienti dai livelli di *core* hanno i picchi relativi all'energia di legame con valori superiori a $20eV$ e l'intorno chimico, dell'atomo da cui provengono, può influenzare solo leggermente lo spettro relativo ad un determinato elemento, comportando degli *shift* chimici di qualche eV , noti come *chemical shift*.
- Gli elettroni di valenza presentano un'energia rivelata inferiore a $20eV$ e sono coinvolti nella formazione di orbitali delocalizzati o di legame. A queste energie i picchi risultano tutti molto vicini e difficili da risolvere, per questo motivo si parla di struttura a bande dei livelli di valenza. Rispetto ai picchi relativi ai livelli di *core*, i picchi dei livelli di valenza presentano un segnale meno intenso. Ciò è legato all'energia della radiazione impiegata per sondare la superficie del materiale. Di solito per investigare meglio la composizione dei livelli di valenza si utilizza la spettroscopia *Ultraviolet Photoemission Spectroscopy* (**UPS**).
- Gli elettroni Auger vengono emessi durante un processo di rilassamento, ossia, quando gli elettroni di un orbitale esterno, di valenza, vanno ad occupare i posti delle vacanze derivate dalla fotoemissione di elettroni di *core*, rilasciando radiazione che, se non viene emessa come tale (fluorescenza), può essere trasferita ad altri elettroni dei livelli più esterni, che raggiungono energia sufficiente per essere fotoemessi. Questi elettroni vengono raccolti ed analizzati al pari dei fotoelettroni, quindi nello spettro di un dato elemento la loro presenza è inevitabile, ma i picchi Auger possono essere facilmente distinti per due motivi: la loro particolare forma e per il fatto che le loro

energie dipendono unicamente dai livelli elettronici dell'atomo in esame e non dall'energia della radiazione incidente. Dunque, per ogni elemento della tavola periodica, vi è un'unica serie di picchi Auger, a prescindere dalla sorgente utilizzata.

Per quanto riguarda la struttura secondaria, invece, i segnali che la compongono sono di intensità inferiore, di diversa natura ed origine [27]:

- I picchi satellite sono da attribuire al fatto che le sorgenti di raggi X non sono perfettamente monocromatiche, dunque possono avvenire transizioni elettroniche meno probabili rispetto a quelle principali che ci si attende in funzione della sorgente.
- I picchi fantasma hanno un'origine strumentale e possono derivare da qualsiasi impurezza presente nell'anodo della sorgente, che a sua volta emette raggi X della propria energia. Spesso queste contaminazioni sono date dalla lastra di alluminio posta in uscita dal tubo a raggi X, per evitare fenomeni di *Bremsstrahlung*.
- I picchi cosiddetti di *shake-up* o *shake-off* sono legati alla simultaneità del fenomeno di fotoemissione degli elettroni dai livelli di *core*, all'aumento della carica nucleare atomica ed alla conseguente redistribuzione degli elettroni nella banda di valenza (eventi intrinseci). Se il riassetto della banda energetica di valenza è tale da promuovere un elettrone di valenza ad uno stato eccitato legato, si parla di *shake-up*, se invece la promozione elettronica avviene da il livello di valenza ad uno stato libero o di vuoto, si parla di *shake-off*. In presenza di campioni metallici, la distribuzione continua dei livelli energetici per eventi di *shake-up*, al di sopra del livello di Fermi, produce ad ogni picco principale una coda caratteristica, verso energie di legame superiori, che conferisce al segnale una forma asimmetrica.
- I segnali che compaiono con una certa periodicità e minore intensità [28], accanto al picco principale, possono essere legati anche a fenomeni estrinseci, come l'interazione elettrone-plasmone, specialmente nei materiali metallici. Tali segnali si formano, perché, durante il percorso di uscita, l'elettrone può cedere parte della sua energia cinetica anche ai modi di oscillazione collettiva del gas elettronico di conduzione (plasmone), la cui frequenza è indicata come $\omega_{b,s}$, dove *b* sta per *bulk* ed *s* sta per *surface*. La perdita energetica del fotoelettrone durante l'interazione elettrone-plasmone è: $h\nu_{b,s}$, dunque i segnali dei fotoelettroni coinvolti in tale fenomeno appaiono accanto al picco principale di energia di legame E_b , con energia di legame traslata di: $E_b + n h\nu_{b,s}$, dove *n* varia a seconda che ci si riferisca all'oscillazione plasmonica principale o ad una delle sue armoniche.

Si passa ora all'analisi dei due spettri, relativi alle sezioni del campione SG15040-*as-synth* e SG15040-*Ni-etch*.

Dalla figura 4.13 si osserva che lo spettro XPS del campione SG15040-*as-synth* non mostra una significativa presenza di nichel, rispetto a quella di carbonio, né di altri contaminanti superficiali.

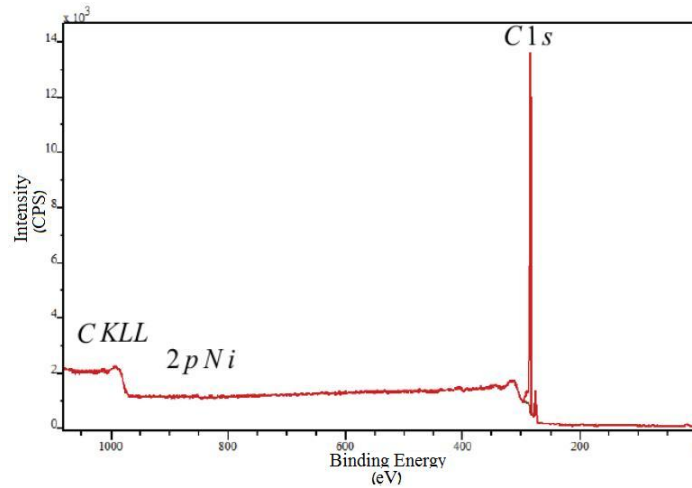


Figura 4.13: Spettro XPS del campione SG15040-*as-synthesized*.

Uno dei motivi per cui il segnale di nichel, ancora presente come sostegno nella struttura delle schiume di grafene, può apparire così basso è legabile al fatto che sulla struttura possano essersi depositati diversi *layer* di grafene per uno spessore maggiore di $3nm$, che ne sono indicativamente la risoluzione in profondità della tecnica. Per verificare questa ipotesi, il picco di carbonio $1s$, rivelato, può essere confrontato col segnale della struttura HOPG, che conserva un'alta orientazione ed ordine dei *layer* di grafene lungo l'asse z .

Il confronto dei due picchi, nel grafico 4.14, riporta l'intensità dei segnali (in ordinata) in funzione delle energie di legame (in ascissa) e si nota perfetta sovrapposizione fra il picco di carbonio $1s$ ($E_b = 284.4eV$) ed il segnale dell'HOPG, confermando l'ipotesi della presenza di molti *layer* di grafene, disposti in maniera ordinata ed altamente orientata, sul supporto di nichel.

Si passa ora ad analizzare lo spettro del campione SG15040-*Ni-etch*, riportato in figura 4.15. In primis, si nota la comparsa di nuovi segnali rispetto allo spettro del campione in 4.13, che rivelano la presenza di azoto (N) e cloro (Cl), come residui dal processo di *etching* con le soluzioni di acido nitrico ed acido cloridrico. In aggiunta, il carbonio risulta parzialmente ossidato, per via della comparsa di diversi picchi di ossigeno (O). A seconda del tipo di legame che gli atomi di carbonio possono aver formato con l'ossigeno, si osserverà una traslazione, di qualche eV , della posizione del picco, ossia un *chemical shift*. Per il carbonio ibridizzato sp^2 , che forma un legame, del tipo: C-O-C, con l'ossigeno, ci si attende un *chemical shift* pari a $\Delta E = [1.8; 2.3]eV$ [19], mentre se l'atomo di carbonio è ibridizzato sp^3 ,

lo *shift* che ci aspetta è: $\Delta E = [4.0; 4.7]eV$ [19] ed il legame che il carbonio forma con l'ossigeno, può essere del tipo: $O=C-O$.

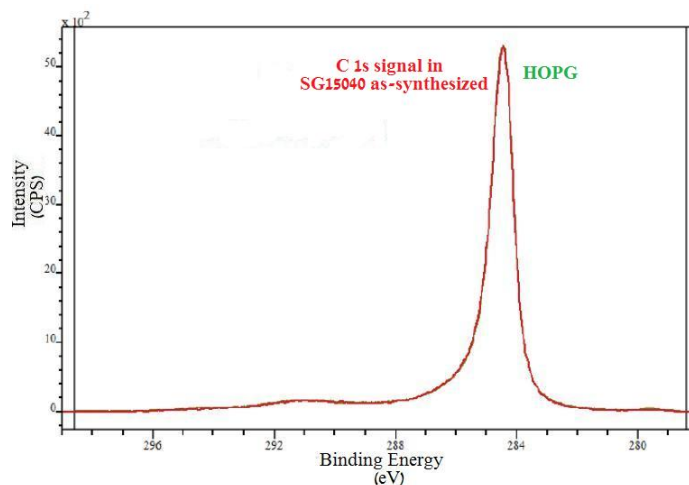


Figura 4.14: Confronto del segnale XPS del picco 1s del campione SG15040 con quello dell'HOPG.

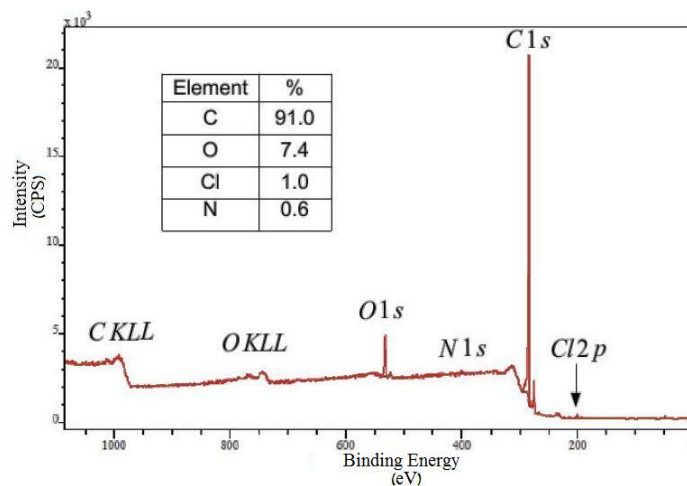


Figura 4.15: Spettro XPS del campione SG15040-*Ni-etched*. In tabella sono riportati i valori percentuale degli elementi che costituiscono lo spettro del campione, entro i primi 3nm di profondità dalla superficie.

Queste ipotesi possono essere verificate attraverso il fit dei dati sperimentali. Infatti, per far sì che il fit del segnale relativo al picco di carbonio $C 1s$, che compare nel grafico 4.15 approssimi bene la forma del picco in esame, bisogna prendere in

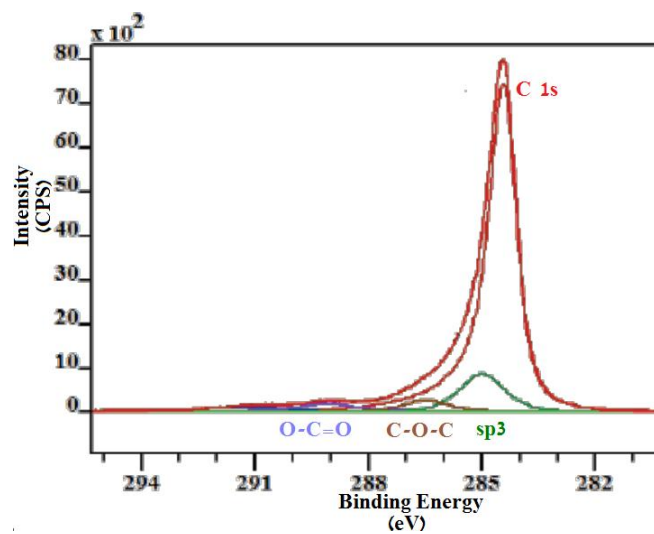


Figura 4.16: Fit dello spettro XPS del picco $C\ 1s$ del campione SG15040-*Ni-etched*.

considerazione la presenza di segnali relativi ai legami di carbonio-ossigeno descritti precedentemente, come si vede nel grafico 4.16. In particolare, per il legame C-O-C si misura un *chemical shift*, rispetto alla posizione dell'energia di legame del picco $C\ 1s$, pari a $\Delta E = 2.0\text{eV}$, mentre per il legame O=C-O, lo *shift* che si registra è pari a $\Delta E = 4.7\text{eV}$, in accordo con quanto previsto teoricamente [19]. Inoltre, per quanto riguarda l'ibridizzazione sp^3 del carbonio, questa può dipendere anche dalla presenza di vacanze o difetti puntuali nella struttura del grafene ed il *chemical shift* che ci si attende in via teorica è di: $\Delta E = [0.3; 0.9]\text{eV}$ [19], in accordo col picco sp^3 considerato per il fit, la cui posizione rispetto ad E_b del $C\ 1s$ è $\Delta E = 0.6\text{eV}$.

4.2.5 Spettroscopia micro-Raman

Nel caso di campioni sintetizzati a partire dal substrato di nichel, più che strutture a singolo *layer* di grafene, si è ottenuta una schiuma grafitica policristallina (come riportato dall'analisi XRD ed XPS), quindi ci si attende uno spettro Raman più simile a quello già noto per la grafite, piuttosto che quello del grafene *single-layer*.

Le misure Raman effettuate sulle strutture di schiume di grafene, ottenute a partire dalle schiume di nichel, sono state eseguite impiegando diverse sorgenti laser. Nel primo caso, in figura 4.17, è stata usata la sorgente laser ad He-Ne ($\lambda = 632.8nm$), mentre nel secondo caso, figura 4.18, si è fatto uso del laser (o LED) a luce blu ($\lambda = 488nm$) e per entrambe le sorgenti la radiazione incidente sul campione ha potenza di $1mW$ e la risoluzione spettrale dello strumento è di $1cm^{-1}$. La radiazione diffusa viene analizzata per mezzo di un reticolo di diffrazione, nel caso della sorgente He-Ne da $1800 l/mm$, mentre per la sorgente laser a LED blu da $2400 l/mm$. L'impiego della microscopia Raman ha permesso di osservare ciascun campione con un ingrandimento pari a 100x, regolato attraverso il microscopio ottico, integrato nell'apparecchiatura Raman, ed il tempo di esposizione di ciascun campione, alla radiazione laser incidente, è stato fissato a $40 \frac{time}{s}$. Per ciascun campione è stata eseguita più di una acquisizione dati, focalizzando lo *spot* del fascio laser incidente su diverse zone del campione. Nel seguito se ne riporta uno rappresentativo di ogni insieme di acquisizioni.

Lo spettro del campione SG15005-*Ni-etch* è stato acquisito sia mediante il laser He-Ne, sia mediante la sorgente LED a luce blu, perché non tutti i campioni sono stati acquisiti sotto la radiazione He-Ne e dato che le bande G, 2D e D, di un campione, possono traslare la loro posizione in funzione della sorgente laser impiegata, si è scelto di usare gli spettri del campione SG15005 come riferimento per i successivi campioni di schiume di grafene acquisite direttamente sotto il fascio di radiazione a LED blu.

In figura 4.17 è riportato uno spettro Raman acquisito per il campione SG15005 con la sorgente laser He-Ne, in cui le bande G e 2D sono posizionate rispettivamente a $1583.6cm^{-1}$ e $2688.48cm^{-1}$, mentre in figura 4.18, che riporta lo spettro acquisito con la sorgente LED a luce blu, le posizioni dei picchi relativi alle bande G e 2D sono poste a $1581.85cm^{-1}$ e $2742.9cm^{-1}$. Nel caso dello spettro del campione SG15005, nel grafico 4.18, si osserva inoltre la presenza di un picco, a $2184.01cm^{-1}$, molto stretto e con intensità pari a $1281CPS$, maggiore rispetto ai valori raggiunti dai picchi della banda G ($972CPS$) e 2D ($482CPS$). Questo segnale è dovuto all'interazione del campione con sorgenti di radiazione diverse da quella scelta, provenienti dall'ambiente in cui è posto il campione, come i raggi cosmici. Il segnale legato ai raggi cosmici disturba, nell'intorno del suo picco, l'acquisizione dello spettro del campione, ma, nel nostro caso, i segnali attesi per le bande G e 2D non sono collocati nel suo intorno, quindi è bastato riconoscere la natura del picco, per poter trascurare i contributi provenienti dai raggi cosmici. Calcolando il rapporto tra il picco relativo alla banda 2D e G $I(\frac{2D}{G})$, per entrambi

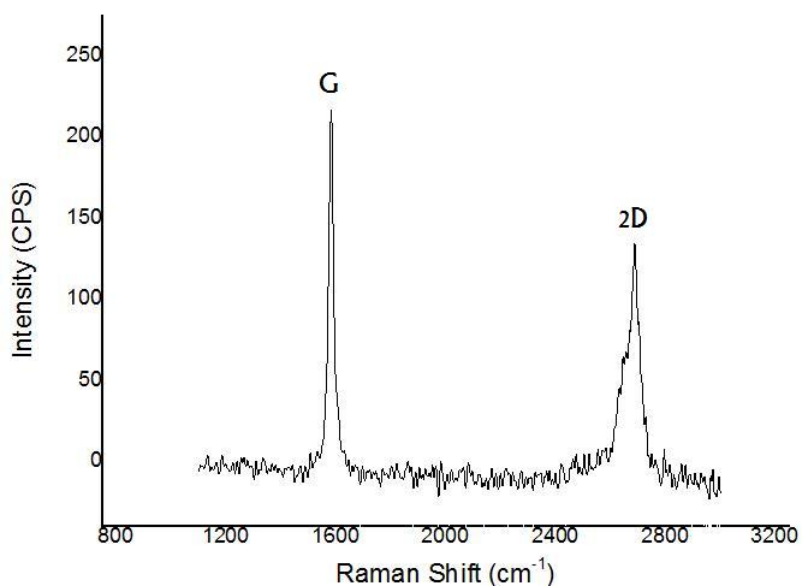


Figura 4.17: Spettro Raman del campione SG15005 con sorgente laser $\lambda = 632.8nm$.

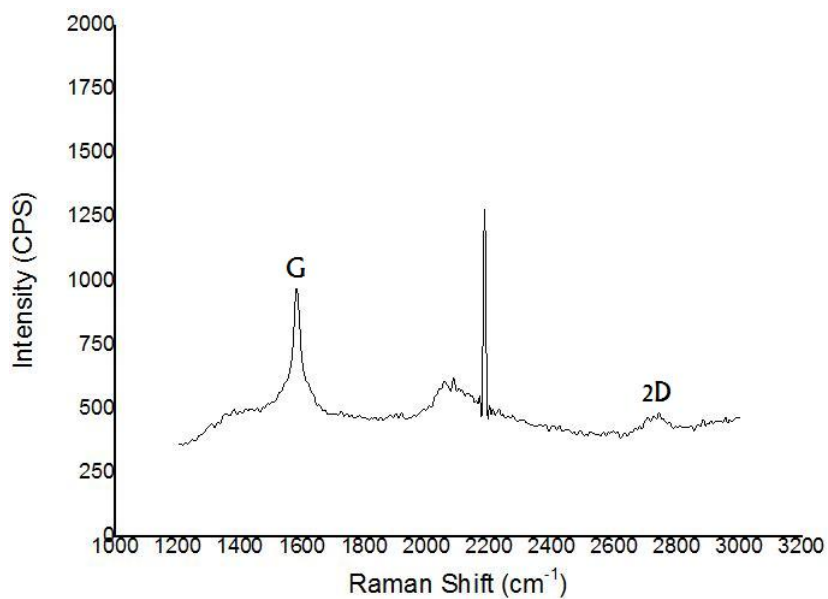


Figura 4.18: Spettro Raman del campione SG15005 con sorgente laser $\lambda = 488nm$.

gli spettri, si trovano valori pari a $I(\frac{2D}{G}) = 0.6$ per la sorgente He-Ne e pari a $I(\frac{2D}{G}) = 0.5$ per la sorgente LED a luce blu. In entrambi i casi risulta evidente che la struttura delle schiume di grafene, che si ricavano a partire dal substrato

di nichel, siano di natura grafitica o pochi *layer* di grafene, in accordo con quanto misurato attraverso XRD ed XPS.

Per consolidare quest'ipotesi sono stati acquisiti gli spettri Raman di altri 2 campioni sintetizzati a partire dal substrato di nichel, quelli relativi ai campioni SG15079, figura 4.19, e SG15080, figura 4.20, utilizzando la sorgente LED a luce blu. Anche in questi spettri, si osserva la predominanza del picco G, rispetto al 2D, caratteristico della grafite, piuttosto che del grafene. Calcolando il rapporto fra i due picchi, in questo caso, si trova un valore pari a $I(\frac{2D}{G}) = 0.26$ per il campione SG15079 ed un valore pari a $I(\frac{2D}{G}) = 0.22$ per il campione SG15080.

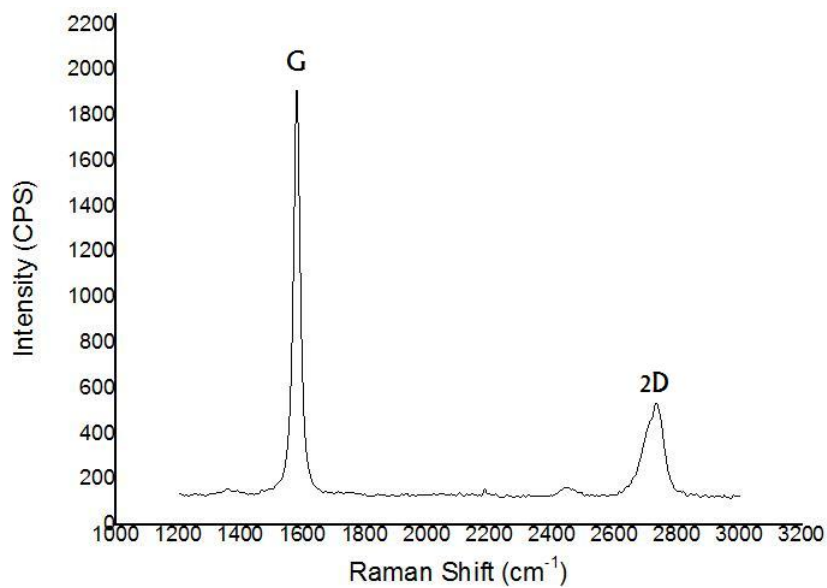


Figura 4.19: Spettro Raman del campione SG15079 con sorgente laser $\lambda = 488nm$.

In tutti e 3 i campioni, non si riscontra la presenza del picco D, localizzato a $1350cm^{-1}$, che indica che la procedura di sintesi e trattamento post-sintesi, delle schiume di grafene su substrato di nichel, non arrecano danni alla struttura grafitica cresciuta.

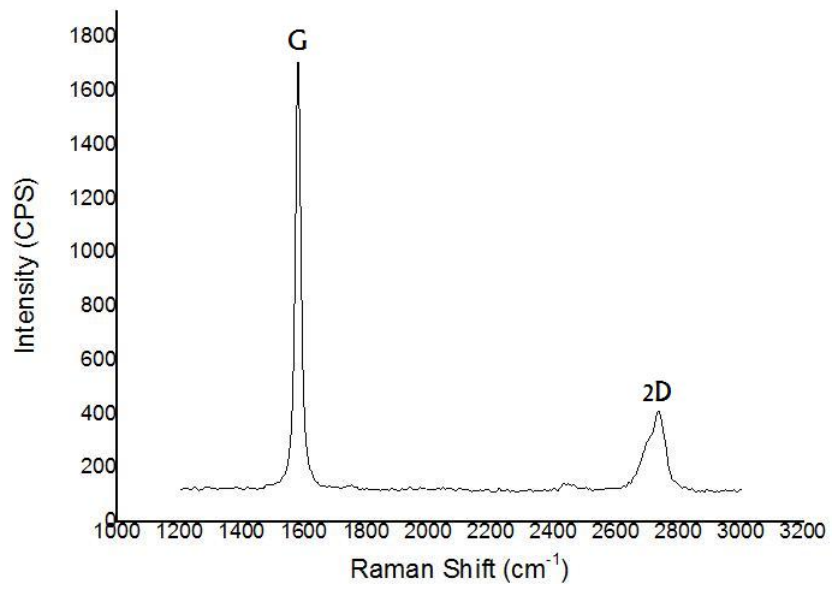


Figura 4.20: Spettro Raman del campione SG15080 con sorgente laser $\lambda = 488nm$.

4.3 Le schiume di rame

Cambiare il materiale che funge da substrato, significa andare a modificare la struttura finale delle schiume di grafene, per via del diverso processo di deposizione di carbonio che avviene in funzione del materiale stesso. In accordo con quanto riportato nella sezione introduttiva, dalla deposizione **CVD** di carbonio sul substrato di nichel, si è ottenuta una struttura a più *layer* di schiuma di grafene, ossia grafitica, come è stato riscontrato attraverso le tecniche di caratterizzazione SEM, XPS, XRD e Raman. Impiegando il substrato di rame ci si attende una struttura formata da pochi-*layer* di grafene. Come in precedenza, le schiume di grafene sono state caratterizzate con SEM, EDX, XRD ed XPS. I substrati di rame presentano una purezza $\geq 99,8\%$ ed una densità porosa pari a 120 PPI (*Pores Per Inch*), leggermente più elevata rispetto a quella delle schiume di nichel. Come viene spiegato nella sezione relativa alla loro sintesi, sono stati scelti due diversi rapporti di concentrazione di metano/idrogeno, nettamente superiori rispetto a quelli impiegati per il substrato di nichel. Nelle sezioni che seguono vengono spiegati tutti i passaggi seguiti nella sintesi dei campioni.

4.3.1 Pulizia del substrato

Come per la schiuma di nichel, la fase di pulizia del substrato di rame è fondamentale per evitare di introdurre nella camera di deposizione sostanze inquinanti che possono compromettere la riuscita della sintesi. Nei passaggi necessari alla pulizia del substrato, viene rimosso l'ossido che ricopre la superficie della schiuma di rame, contribuendo a rendere il substrato per la deposizione più pulito possibile. In particolare, si procede come segue:

- la schiuma di rame viene immersa, all'interno di un becher, in una soluzione di acido cloridrico, diluita in acqua deionizzata al 3.7%;
- il becher, contenente la schiuma immersa in tale soluzione, viene posto all'interno di una vasca ad ultrasuoni (per 6 minuti), per facilitare la rimozione di impurezze presenti all'interno dei pori;
- dopo aver svolto il bagno ad ultrasuoni e sciacquato la schiuma di rame con acqua deionizzata, questa è pronta per fare da substrato nel processo di deposizione.

4.3.2 Sintesi e trattamento post-crescita

La deposizione dei *layer* di grafene sulle schiume di rame, avviene, anche in questo caso, grazie alla tecnica **CVD** a pressione ambiente. Le caratteristiche relative all'apparato sperimentale sono state presentate nel capitolo precedente, mentre qui, come per i substrati di nichel, ci si sofferma a descrivere il processo di deposizione del grafene. Nell'ambiente di deposizione viene fatto scorrere un flusso di azoto

iniziale, pari a $5sccm$, con la funzione di aiutare ad espellere eventuali molecole provenienti dall'ambiente esterno dalla camera di deposizione. Analogamente al processo di sintesi sulle schiume di nichel, anche in questo caso, bisogna che il tubo Venturi, che funge da scarico, sia mantenuto ad un livello di pressione inferiore rispetto a quello presente nella camera di deposizione. La concentrazione dei flussi molecolari ed i valori di temperatura sono essenzialmente i medesimi esposti per le schiume di nichel. L'unica eccezione viene dalla concentrazione del flusso metano/idrogeno, che è stata variata in risposta alla diversa natura del substrato catalizzatore della reazione. Per evitare di ripetere tutti i dettagli, gli *step* più significativi, del processo di sintesi a pressione ambiente, sono riportati nei seguenti punti, in ordine di svolgimento:

1. dopo la pulizia del substrato di rame, questo viene tagliato delle dimensioni desiderate e sistemato sul portacampione, col quale viene introdotto all'interno del tubo dell'apparato **CVD** a $p=p_{amb}$ e $T=T_{amb}$;
2. verificato che $p_{Vent} < p_{amb}$ ed inserito il campione all'interno del tubo di quarzo, il flusso di azoto viene fatto scorrere a $1000sccm$ per una decina di minuti, per pulire l'ambiente, prima della deposizione;
3. prima di inserire il campione all'interno della camera a pareti calde, viene controllato che il sistema non presenti fughe d'idrogeno, attraverso l' H_2 test. Il test dura una decina di minuti, durante i quali: il flusso di idrogeno viene portato a $200sccm$ e la camera di deposizione viene isolata dal tubo Venturi, per generare sovrappressione all'interno del tubo stesso;
4. prima di inserire il campione all'interno della zona in cui avviene la deposizione, viene riaperto il collegamento col tubo Venturi, mantenendo i parametri di pressione e temperatura all'interno della camera a valori ambientali ed il flusso di H_2 viene portato a $50sccm$;
5. una volta inserito il campione nella zona a pareti calde, la temperatura viene impostata a $T=940^\circ C$, mantenendo il flusso di idrogeno a $50sccm$, ed ha inizio la rampa di salita della temperatura del sistema, che dura un'ora;
6. la rampa termica è succeduta da un riscaldamento più graduale del substrato, durante il quale la temperatura viene variata, in più *step*, da $T=940^\circ C$ a $T=980^\circ C$, nell'arco di mezz'ora. Il flusso di H_2 è mantenuto sempre a $50sccm$ e durante questa fase di assestamento sono favorite sia la riduzione della superficie ossidata del substrato, sia la riduzione dei bordi di grano nel substrato policristallino;
7. dopo il riscaldamento graduale ha inizio la fase di deposizione, in cui la temperatura rimane impostata al valore $T=980^\circ C$, corrispondente ad un valore di temperatura interna alla camera di $T=1000^\circ C$ (fenomeno di *overshooting*). La deposizione dura una decina di minuti ed ha inizio con la

variazione di concentrazione dei flussi di metano/idrogeno, che sono lasciati fluire nella camera **CVD**. Per la sintesi sulle schiume di rame, il rapporto $CH_4 : H_2$ è stato portato a valori pari a: $100sccm:200sccm=CH_4 : H_2$ oppure $100sccm:100sccm=CH_4 : H_2$, quindi, valori molto più alti, rispetto alle concentrazioni di deposizione sulle schiume di nichel;

8. quando la fase di sintesi termina, il flusso di metano/idrogeno viene sostituito da un flusso di azoto, pari a $1000sccm$; il campione viene estratto dalla zona a pareti calde e mantenuto all'interno del tubo. Il forno viene spento ed il campione è lasciato raffreddare all'interno dell'impianto **CVD** per almeno 2 ore;
9. passate 2 ore, tempo dopo il quale il campione ha raggiunto temperatura prossima a quella ambientale, si procede all'estrazione finale, per passare alla fase di rimozione chimica del substrato di rame.

Non conoscendo le caratteristiche delle schiume di grafene cresciute, per evitare di danneggiare i campioni, prima di eseguire la rimozione chimica del substrato, si è deciso di ricoprirle col polimero protettivo PMMA, seguendo la procedura standard riportata per le schiume di grafene ricavate dal substrato di nichel. I campioni SG15014 e SG15069 sono stati sintetizzati, scegliendo la concentrazione: $100sccm:200sccm=CH_4 : H_2$, mentre i campioni SG15019, SG15070 e SG15076 sono stati sintetizzati scegliendo la concentrazione: $100sccm:100sccm=CH_4 : H_2$ e ciascun campione è stato trattato con PMMA, prima della rimozione del rame. La fase di reazione del rame ha richiesto di immergere il campione sintetizzato nella soluzione di acido nitrico ($HNO_3:DI=1:3$) per più di 2 giorni. La reazione che ci si attende è: $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$, che presenta gli stessi problemi evidenziati per la schiuma di nichel, cioè la presenza di NO fra i prodotti di reazione. Infatti, questo gas, se si forma all'interno della struttura ramificata delle schiume di grafene, può sia impedire l'avanzamento della reazione col rame, sia danneggiare la struttura della schiuma di grafene, per via della pressione che il gas di NO va ad esercitare sulle pareti della struttura, se rimane intrappolato al suo interno. Eventuali danneggiamenti, dovuti a questa fase, sono visibili, in seguito, al SEM. Dopo avere rimosso il rame, il campione viene sciacquato più volte in acqua deionizzata e si passa alla rimozione del PMMA, lasciando immerso il campione in una soluzione di acetone freddo, per circa 2 ore. Terminata la fase di rimozione del PMMA, tutte le schiume di grafene, in questo caso, hanno teso a collassare e/o frammentarsi. Questo suggerisce che, nonostante la concentrazione di metano/idrogeno sia stata aumentata notevolmente, il processo di deposizione non ha dato luogo ad una struttura uniforme, ma a zone di diverso spessore, generando tensioni interne alla struttura che possono portare alla formazione di crepe, che giustificano la fragilità delle schiume di grafene, private della struttura di sostegno. Per indagare le caratteristiche morfologiche e costitutive dei campioni cresciuti si è fatto uso dell'analisi SEM-EDX.

4.3.3 Osservazioni al SEM

Le caratteristiche morfologiche delle schiume di grafene, sintetizzate a partire dalle concentrazioni $100\text{sccm}:200\text{sccm}=\text{CH}_4 : \text{H}_2$ e $100\text{sccm}:100\text{sccm}=\text{CH}_4 : \text{H}_2$, sono state caratterizzate prima e dopo la fase di trattamento chimico. Come riferimento del gruppo $100\text{sccm}:200\text{sccm}=\text{CH}_4 : \text{H}_2$ è stato scelto il campione SG15014, mentre il campione SG15019 rappresenta il gruppo di schiume di grafene ottenute dal rapporto $100\text{sccm}:100\text{sccm}=\text{CH}_4 : \text{H}_2$.

Nelle figure 4.21, 4.22 e 4.23 sono riportate le immagini a diversi ingrandimenti del campione SG15014 “*as-synth.*”, ossia, prima della fase di trattamento chimico. Da queste figure si osserva che i *layer* di grafene depositi, sembrano ricoprire interamente il substrato di rame, alternando zone chiare a zone più scure, che, a seconda dell’ingrandimento con cui viene acquisita l’immagine, danno informazioni diverse. Nel caso della figura 4.22, la scala di grigi permette di raccogliere informazioni sulla morfologia del campione, mentre in figura 4.23, in cui l’immagine è stata acquisita a 10000x, si osservano aree superficiali più chiare, rispetto al resto della superficie più scura, mettendo in evidenza che il processo di deposizione del carbonio non è stato uniforme, favorendo la formazione di zone di diverso spessore.

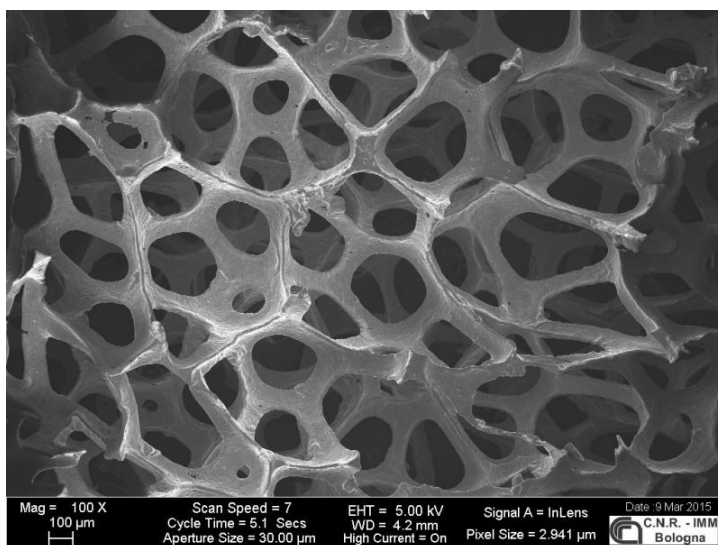


Figura 4.21: Immagine SEM a 100x del campione SG15014-*as-synthesized*.

Infatti, la capacità di assorbimento di carbonio da parte del substrato di rame è praticamente trascurabile: $[10^{-3};10^{-2}]$ atm.% a $T=1000^\circ\text{C}$ [6], quindi, l’aumento di concentrazione di metano/idrogeno, nella fase di deposizione, potrebbe aver portato ad un fenomeno di migrazione superficiale delle molecole di carbonio, piuttosto che di dissoluzione e diffusione all’interno della zona massiva del substrato di rame.

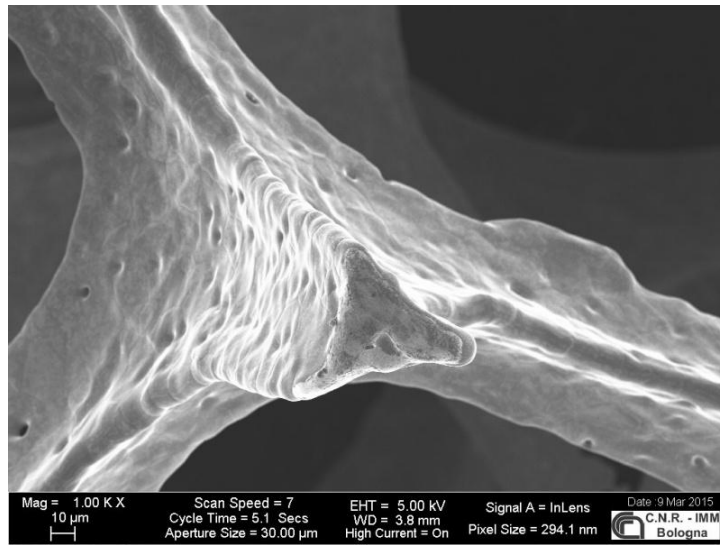


Figura 4.22: Immagine SEM a 1000x del campione SG15014-*as-synthesized*.

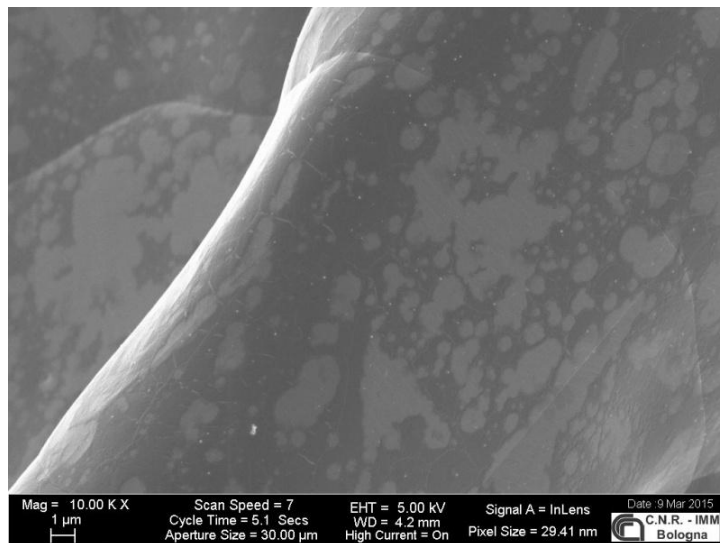


Figura 4.23: Immagine SEM a 10000x del campione SG15014-*as-synthesized*.

Le figure 4.24 e 4.25 sono riferite al campione SG15014 dopo la fase di rimozione del substrato, in cui il campione sembra aver perso completamente la forma della schiuma osservata in precedenza (es. figura 4.21) ed appare come una struttura piana, di diverso spessore. Il motivo di questa metamorfosi, dopo la rimozione del rame e del PMMA è legato alla non sufficiente robustezza della struttura 3D del grafene cresciuto che pertanto collassa. A questo punto, una volta raccolta la schiuma di grafene su un wafer di Si/SiO_2 , le uniche misure che si possono

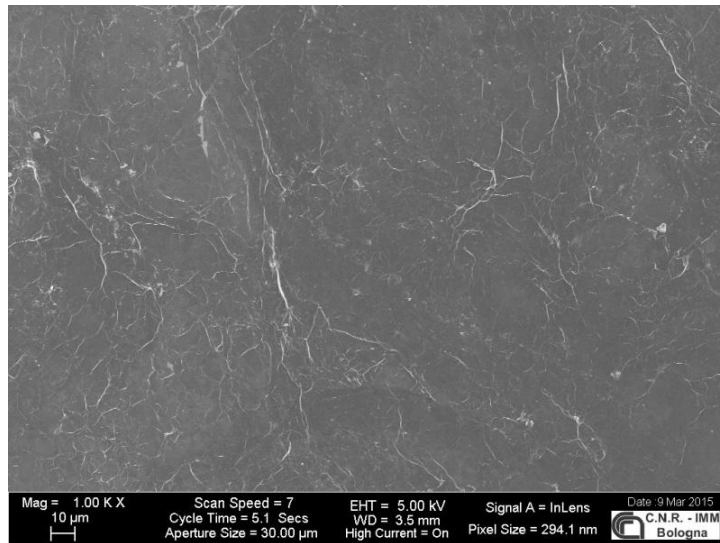


Figura 4.24: Immagine SEM a 1000x del campione SG15014-*Cu-etched*.

effettuare sono relative allo spessore dei resti della schiuma di grafene “crollata”, mentre, chiaramente, i pori sono scomparsi. Misure eseguite con il microscopio elettronico in trasmissione (TEM), disponibile presso l’IMM, hanno mostrato che i *layer* di grafene cresciuti hanno uno spessore distribuito su un ampio *range* di valori, da 0.8nm (corrispondenti ad $1 \div 2$ *layer*) a 7nm (corrispondenti a circa 20 *layer*). Lo spessore misurato risulta, quindi, decisamente inferiore a quello delle strutture cresciute sui substrati di nichel, e questo sembra essere la causa principale del collasso osservato. Si è proceduto, dunque a verificare se l’aumento della concentrazione di metano/idrogeno ha contribuito ad aumentare lo spessore dei film cresciuti. A tal proposito, si riportano le immagini acquisite per il campione SG15019.

Le figure 4.26 e 4.27 mostrano il campione SG15019, prima della rimozione del substrato, ad ingrandimento 100x (4.26) e 500x (4.27). In entrambi i casi si può osservare che i *layer* di grafene depositati sul substrato di rame, seguono la struttura della schiuma in modo continuo.

In figura 4.28 è riportata una misura al SEM dello spessore della schiuma di grafene SG15019-“*as-synth.*”, in una zona dove risulta localmente sollevata.

Dall’immagine 4.28 lo spessore della schiuma di grafene misurato raggiunge i $\sim 70\text{nm}$ e se lo spessore rimane uniforme su gran parte delle struttura si apre la possibilità che queste schiume di grafene non collassino in seguito alla rimozione del substrato. La verifica di quest’ipotesi viene dalle immagini 4.29 e 4.30, che riguardano il campione SG15019-“*Cu-etched*” a diversi ingrandimenti: 100x (4.29) e 500x (4.30).

A differenza del campione SG15014, in questo caso, la rimozione del substrato di

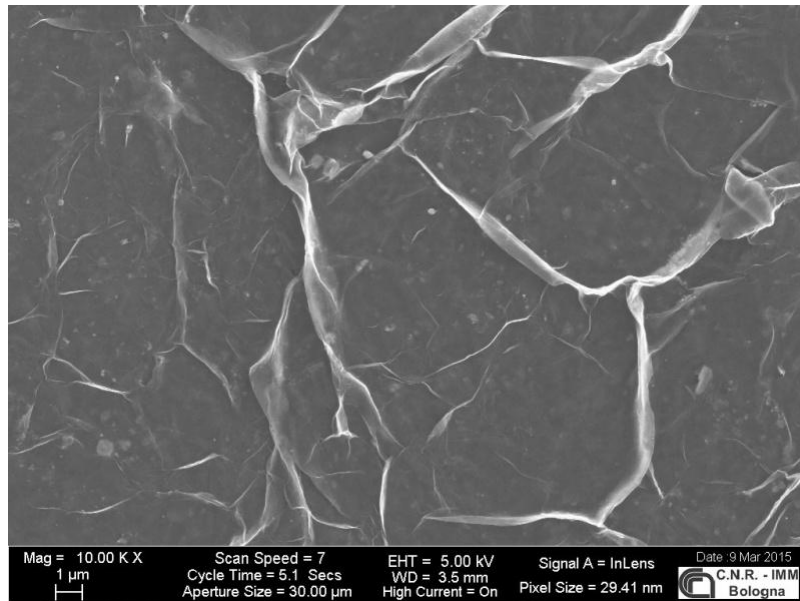


Figura 4.25: Immagine SEM a 10000x del campione SG15014-*Cu-etched*.

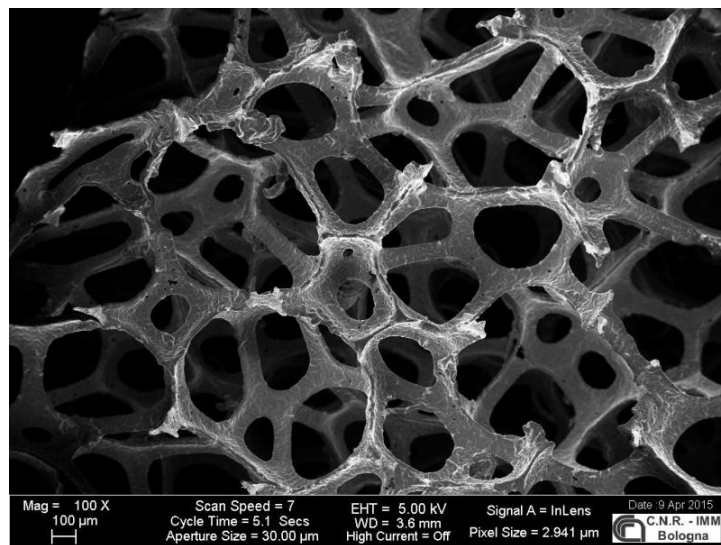


Figura 4.26: Immagine SEM a 100x del campione SG15019-*as-synthesized*.

rame non ha comportato il collasso della struttura della schiuma di grafene e quindi è possibile andare ad indagare le caratteristiche della struttura tridimensionale. Dalla figura 4.30 risulta evidente che la dimensione dei pori della struttura, raggiunge valori medi di diametro $> 200\mu\text{m}$, confermando che lo spessore dei *layer* di grafene, che costituiscono le schiume è dell'ordine dei 70nm e, ancora una volta,

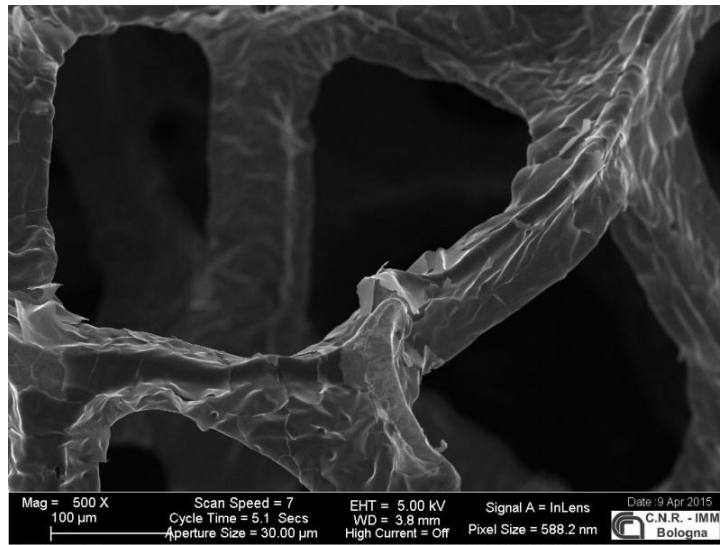


Figura 4.27: Immagine SEM a 500x del campione SG15019-*as-synthesized*.

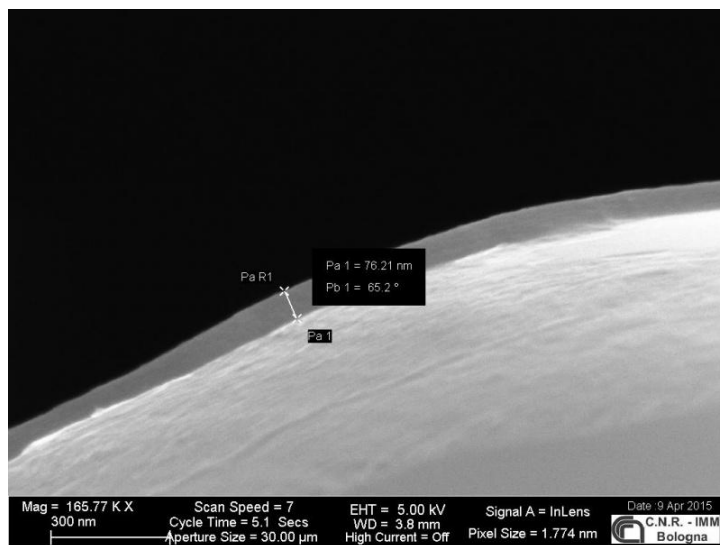


Figura 4.28: Immagine SEM a 166000x del campione SG15019-*as-synthesized*.

la deposizione non è avvenuta in modo uniforme su tutto il campione. Infatti, lo spessore della schiuma di grafene, lungo la sua struttura, può variare da $\sim 70\text{nm}$ fino a $1 \div 2$ layer di grafene. Per approfondire lo studio delle caratteristiche di questi campioni, si è fatto nuovamente uso delle tecniche spettroscopiche XPS e micro-Raman.

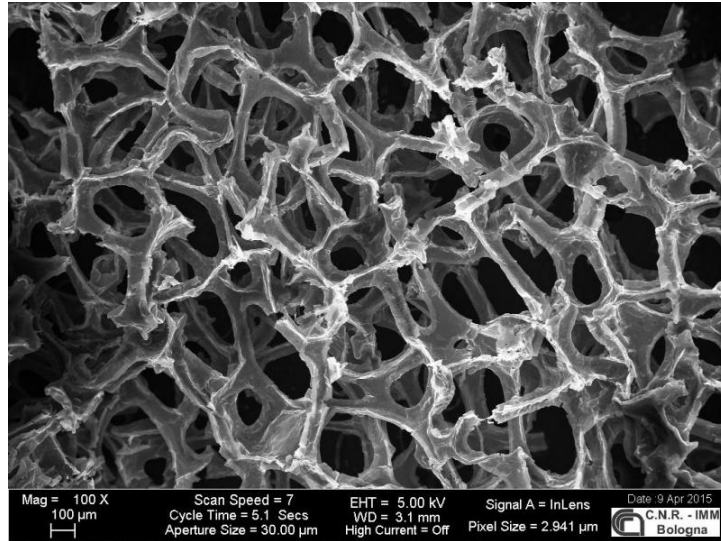


Figura 4.29: Immagine SEM a 100x del campione SG15019-*Cu-etched*

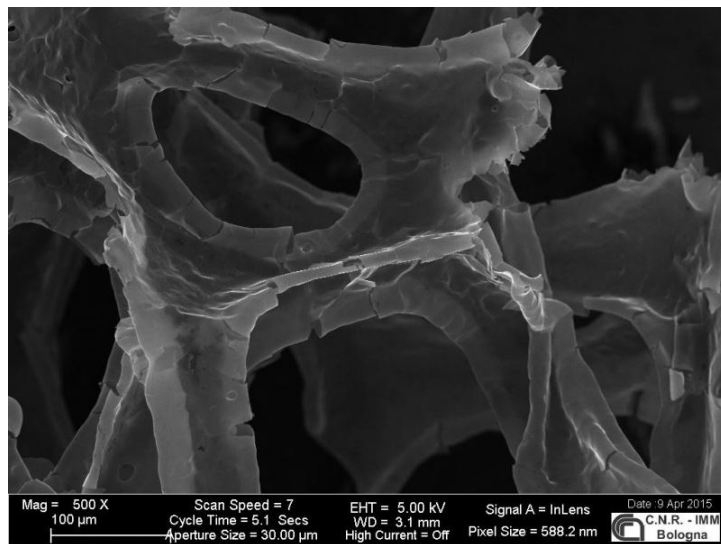


Figura 4.30: Immagine SEM a 500x del campione SG15019-*Cu-etched*.

4.3.4 Caratterizzazione con la tecnica XPS

Come già detto, l'analisi XPS dà informazioni sulla composizione elementare di superficie del campione, ad una profondità massima di $3nm$ dal livello superficiale. La radiazione impiegata per analizzare i campioni ottenuti dalle schiume di rame è la stessa scelta per l'analisi delle schiume di grafene ottenute a partire dai substrati di nichel, ossia la radiazione $E_{Mg-K\alpha} = 1253.6eV$. Questo tipo d'indagine è stata svolta sul campione SG15076, rappresentativo della classe di campioni cresciuti con una concentrazione $100sccm:100sccm=CH_4 : H_2$. Come in precedenza, trattandosi di un'analisi molto sensibile alla superficie del materiale, il campione, terminati i trattamenti chimici post-sintesi, prima di essere trasferito nella camera di pre-vuoto dell'XPS, è stato esposto all'aria per il minor tempo possibile. È stata studiata la composizione della schiuma di grafene sia appena sintetizzata che in seguito alla fase di rimozione del substrato.

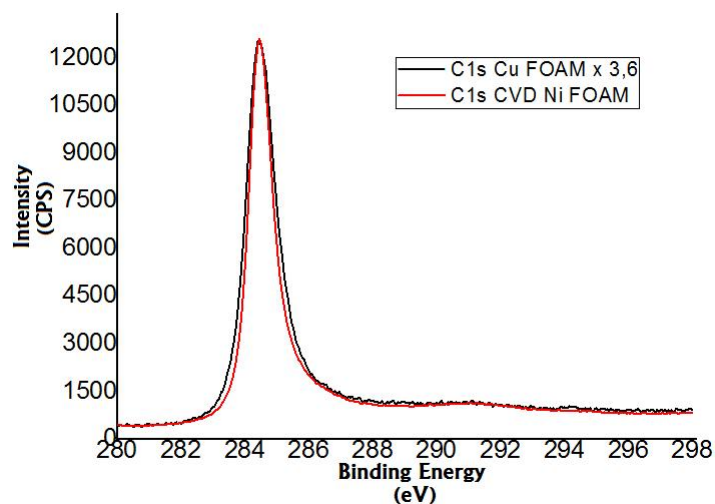


Figura 4.31: Confronto dei picchi XPS $C1s$ dei campioni SG15040-*as-synthesized* e SG15076-*as-synthesized*.

La figura 4.31 mette a confronto il picco di carbonio $1s$ del campione SG15076-*as-synth* (in nero), con quello del campione SG15040-*as-synth* (in rosso) e, come riportato in legenda, per il confronto dei due picchi è stato necessario moltiplicare lo spettro di carbonio $1s$ del campione SG15076 per un fattore pari a 3.6, segno che la schiuma di grafene cresciuta sul substrato di rame sia almeno 3.6 volte meno spessa delle schiume di grafene ricavate dal substrato di nichel. Un'altra differenza la si osserva se si confrontano da vicino le curve decrescenti dei due picchi, mano a mano che crescono i valori di energia di legame, in ascissa.

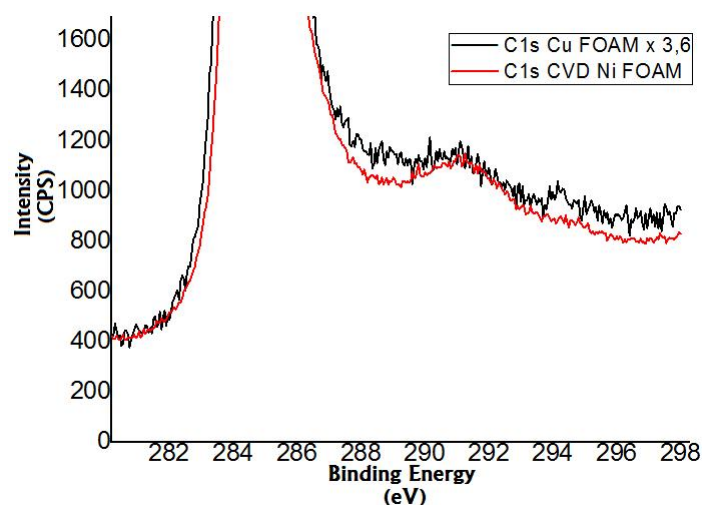


Figura 4.32: Zoom sui picchi XPS $C1s$ dei campioni SG15040-*as-synthesized* e SG15076-*as-synthesized*, sovrapposti.

Dall'ingrandimento della zona descritta, in figura 4.32, risulta chiaro che i due picchi sovrapposti si discostano non solo per i valori di larghezza, ma anche in intensità. In particolare, si osserva come la differenza di intensità, dei due segnali, è associabile alla parziale ossidazione del campione SG17076-*as-synth*, confermata dalla presenza dei picchi C-O-C e O-C=O, di cui bisogna tener conto per eseguire il *fit* del picco C 1s del campione SG17076-*as-synth*.

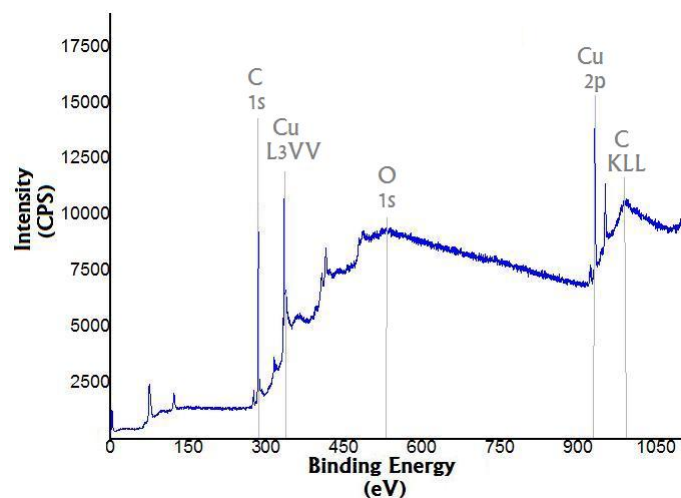


Figura 4.33: Spettro XPS del campione SG15076-*as-synthesized*.

Lo spettro XPS del campione SG15076-*as-synth* è riportato nel grafico in figura 4.33: a ciascun picco dello spettro è associata una transizione elettronica,

si può quindi osservare che la superficie del campione appare abbastanza pulita, perché gli unici segnali significativi vengono dal carbonio e dal rame. Più in dettaglio l'ossigeno contribuisce in maniera molto esigua, con un picco poco intenso, pari $\approx(1-3)\%$, rispetto a quello di carbonio e ciò indica che il carbonio che va a depositarsi sul substrato di rame mantiene un'ottima qualità e purezza, agendo anche da ricoprimento protettivo del rame, impedendone la naturale ossidazione in atmosfera. Un'ulteriore conferma di quest'ipotesi viene dal calcolo dell'*Auger parameter* (AP^*) del rame, definito come:

$$AP^* = E_k^{Auger} + E_B^{Photoemission}$$

il cui valore stabilisce in modo univoco la natura chimica dell'elemento in questione (quindi se forma legami con altri elementi o meno). Per il campione SG15076 l'*Auger parameter* diventa:

$$AP_{Cu}^* = Cu_{2p} + Cu_{L_3VV} = (932.6 + 918.7)eV = 1851.3eV \quad .$$

Grazie alle tabelle del sito del **NIST** [25], nelle quali viene associato a ciascun elemento, in corrispondenza di un dato valore energetico dell' AP^* , la corrispondente linea spettrale e formula chimica, si è potuto confrontare il nostro AP_{Cu}^* con i valori tabulati e confermare la natura metallica del rame. I picchi di rame, intensi quasi quanto quelli del carbonio, mettono in luce una caratteristica importante del nostro campione: come atteso, sul substrato di rame è avvenuta deposizione di meno *layer* di grafene, rispetto al substrato di nichel, in questo modo, entro $3nm$ di profondità dalla superficie, si ha la presenza sia del grafene che del substrato di rame.

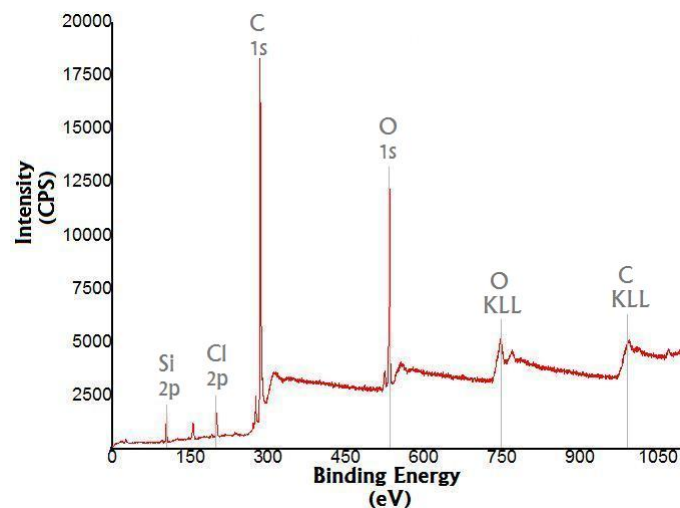


Figura 4.34: Spettro XPS del campione SG15076-*Cu-etched*.

Nello spettro del campione SG15076-*Cu-etched*, in figura 4.34, si osserva che il picco relativo al rame è scomparso in seguito alla reazione del substrato con l'acido nitrico e cloridrico, mentre il picco del carbonio relativo allo stato $1s$ rimane ben visibile, ma oltre a questo sono comparsi segnali relativi ad altri elementi, quali: il silicio, il cloro e l'ossigeno. L'origine del cloro si può attribuire facilmente alla reazione del campione con l'acido cloridrico, i segnali di silicio ed ossigeno, invece, derivano dal supporto di ossido di silicio, utilizzato a valle dell'attacco chimico del rame.

4.3.5 Spettroscopia micro-Raman

Dopo la rimozione del substrato di rame, le uniche schiume di grafene per cui si è deciso di eseguire le misure Raman sono le stesse di cui sono state acquisite le immagini al SEM, ossia, i campioni SG15014 e SG15019. Si ricorda che la struttura della schiuma di grafene SG15014-*Cu-etched* è collassata, mentre la schiuma di grafene SG15019-*Cu-etched*, seppure di consistenza fragile, conserva la struttura 3D.

Le condizioni sperimentali a cui sono stati esposti i campioni, durante l'indagine spettroscopica Raman, sono le medesime utilizzate per le schiume di grafene cresciute su nichel: ingrandimento al microscopio ottico, pari a 100x, ed intervallo di acquisizione $\Delta t = 40 \frac{\text{time}}{\text{s}}$. I campioni SG15014 e SG15019 sono stati analizzati entrambi con la sorgente laser He-Ne, ed i loro spettri sono riportati, rispettivamente, nei grafici 4.35, 4.36 e 4.37.

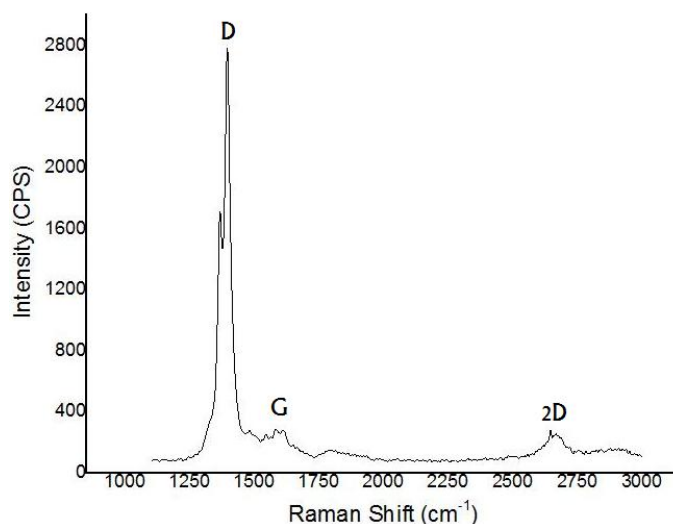


Figura 4.35: Spettro Raman del campione SG15014 con sorgente laser $\lambda = 632.8nm$.

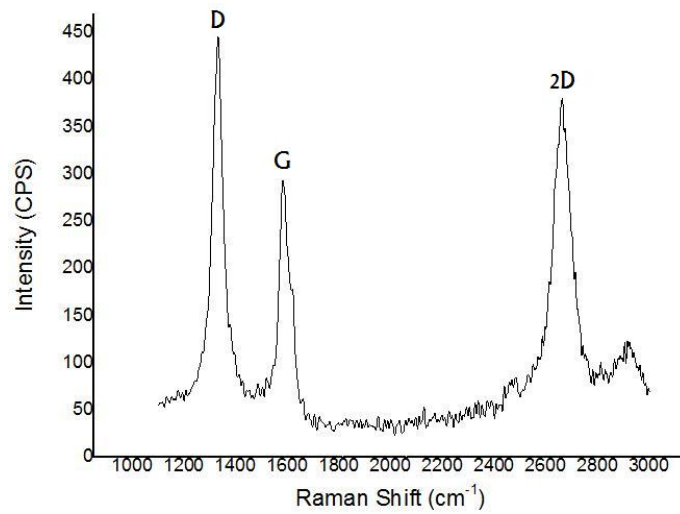


Figura 4.36: Spettro Raman del campione SG15014 con sorgente laser $\lambda = 632.8nm$.

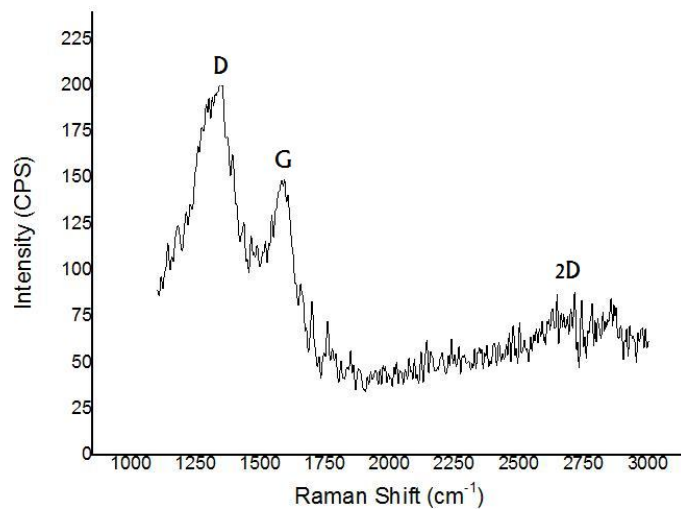


Figura 4.37: Spettro Raman del campione SG15019 con sorgente laser $\lambda = 632.8nm$.

I primi due spettri sono entrambi relativi al campione SG15014, sondato in zone diverse. Infatti nel grafico 4.36 si osserva che il picco relativo alla banda D, posizionato a $1331.66cm^{-1}$, si è abbassato circa 6 volte, rispetto al segnale presente nello spettro 4.35. Questa differenza è legabile al fatto di avere a che fare con un campione dalla struttura altamente disomogenea. Come già anticipato nel **Capitolo 3**, la banda D compare in presenza di difetti strutturali del campione e la sua intensità è proporzionale alla difettosità della zona indagata. Il picco D

compare anche nello spettro del campione SG15019 4.37 a 1332.58cm^{-1} , mostrando, anche in questo caso, la presenza di difetti nella struttura. Confrontando il rapporto dell'intensità delle bande 2D e G, si possono ottenere informazioni sulla natura del campione, se più simile alla grafite o al grafene. Per quanto riguarda il campione SG15014, dallo spettro 4.35 risulta $I(\frac{2D}{G}) = 0.9$, mentre dallo spettro 4.36, si ricava che $I(\frac{2D}{G}) = 1.2$, confermando in entrambi i casi una natura grafitica del campione. Per il campione SG15019 si ottiene il valore $I(\frac{2D}{G}) = 0.4$. Quindi, entrambi i campioni sono di natura grafitica, ma a differenza di quelli ottenuti dalle schiume di nichel, questi ultimi, cresciuti su rame, sono ricchi di difetti, come rivela la presenza e l'intensità della banda D, confrontata con le altre due bande (G e 2D). Si ipotizza che la presenza di questi difetti dipenda dalla maggior deposizione e diversa reazione del carbonio coi substrati di rame, tuttavia, come riportato inizialmente, non è stato possibile verificare tale ipotesi, perché gli altri campioni sono risultati troppo fragili e tendenti a polverizzarsi in seguito alla rimozione del substrato di rame.

Capitolo 5

Deposizione di grafene su superfici porose 3D: le strutture gerarchiche ed i *pellet* di nanoparticelle

5.1 Le schiume di nichel con nanoparticelle di nichel

Le schiume di grafene descritte finora, derivanti da schiume di nichel o rame pre-sintetizzate hanno mostrato caratteristiche molto diverse, in funzione della natura catalitica del substrato e della concentrazione di metano/idrogeno, scelta in fase di deposizione. Le schiume di grafene ricavate dalle schiume di rame sono risultate eccessivamente fragili e particolarmente difettive nella loro struttura, come ha rivelato l'analisi micro-Raman, mentre per le schiume di grafene ricavate dal substrato di nichel, si è giunti a risultati più promettenti e riproducibili. Lo spessore di questi ultimi è stato stimato avere un valore medio di $40nm$. Le schiume di grafene sintetizzate a partire dal substrato di nichel sono risultate strutturalmente più robuste ed in grado di autosostenersi, mantenendo la forma della schiuma di partenza. Il diametro medio dei pori è stato stimato essere compreso tra $[100; 300]\mu m$.

L'idea di provare a sintetizzare strutture gerarchiche di schiume di grafene è stata presa con l'intenzione di ottenere un substrato con distribuzione porosa abbastanza uniforme, scegliendo come basi le schiume di grafene sintetizzate da schiume di nichel o le schiume di nichel stesse, cercando di restringerne le dimensioni medie dei pori, con infiltrazione di nanoparticelle al loro interno. La necessità di mettere a punto strategie per ridurre la porosità delle schiume di grafene prodotte risiede nella richiesta, per diverse applicazioni come membrane per filtraggio, sensori di

gas o strutture per l'immagazzinamento di ioni di Litio, di avere strutture con pori di dimensioni molto inferiori alle centinaia di μm , dimensione sotto la quale non è possibile andare partendo da schiume metalliche commerciali.

5.1.1 Preparazione della struttura gerarchica

Per assemblare i nuovi substrati sono stati seguiti due diversi approcci:

1. partendo dalle schiume di nichel, sono state depositate al loro interno nanoparticelle di Ni o un preparato di nanoparticelle di (Ni+NiO) disperse in isopropanolo (IPA). La deposizione o infiltrazione di queste nanoparticelle all'interno della schiuma di nichel, può essere svolta sia manualmente, lasciandole gocciolare lentamente da una pipetta tenuta sospesa sopra, sia servendosi della vasca ad ultrasuoni, tramite la quale è più facile far depositare le nanoparticelle all'interno dei pori della schiuma. Nel nostro caso, si è optato per quest'ultima.
2. partendo da substrati di schiume di grafene, già sintetizzate a partire da substrati di nichel precedenti, e procedendo con la deposizione del preparato di nanoparticelle di (Ni+NiO)+IPA, all'interno dei pori della schiuma, per mezzo della tecnica ad ultrasuoni.

I campioni SG15032, SG15045 e SG15048 sono stati preparati, seguendo il primo approccio, mentre il campione SG15044 è stato ottenuto seguendo il secondo. Come verrà mostrato successivamente, quest'ultimo campione non presenta una struttura continua, ma diverse fratture, cosa che ha mostrato come sia necessario tenere conto della fragilità della schiuma di grafene per le successive sintesi.

5.1.2 Sintesi e trattamento post-crescita

Preparati i nuovi substrati, si procede con la fase di deposizione. I passi che si è deciso di seguire, per questa tipologia di campioni, sono gli stessi che si è deciso di riportare in dettaglio nella prossima sezione, relativa alla sintesi di schiume di grafene a partire dai pellet di nanoparticelle di Ni, NiO o (Ni+NiO), perché è necessario entrare maggiormente nei particolari, in quest'ultimo caso. Senza ripetere la procedura di sintesi, però si sottolinea che in entrambi i casi le fasi di *Thermal Ramp* e di *Annealing* sono state eseguite ciascuna in due *step*, per permettere alle nanoparticelle di aggregarsi fra loro ed andare a costituire un unico *network* connesso col substrato. Durante la fase di deposizione, si è scelta una concentrazione di metano/idrogeno pari a $10sccm : 500sccm = CH_4 : H_2$.

Una volta terminata la fase di deposizione, i campioni sono stati lasciati raffreddare all'interno del tubo di quarzo, almeno due ore. In seguito, per rimuovere il substrato della schiuma di nichel e nanoparticelle è stata seguita la procedura standard, impiegando le soluzioni, diluite in acqua deionizzata, di: acido nitrico (HNO₃ al 16.25%), prima, e di acido cloridrico (HCl al 3.7%), in seguito. In questo

caso non è stato impiegato l'acetone, in quanto i campioni non sono stati coperti di PMMA. Per osservare e studiare le caratteristiche morfologiche dei campioni, si è fatto nuovamente uso del SEM.

5.1.3 Osservazioni al SEM

Tramite le osservazioni al SEM si è quindi andati a verificare non solo l'integrità strutturale delle schiume cresciute, ma anche se la dimensione media dei pori fosse effettivamente ridotta rispetto ai precedenti campioni.

Le immagini SEM relative al campione SG15032 sono riportate in figura 5.1, per il campione appena sintetizzato, e nelle figure 5.2 e 5.3, in seguito alla rimozione del substrato.

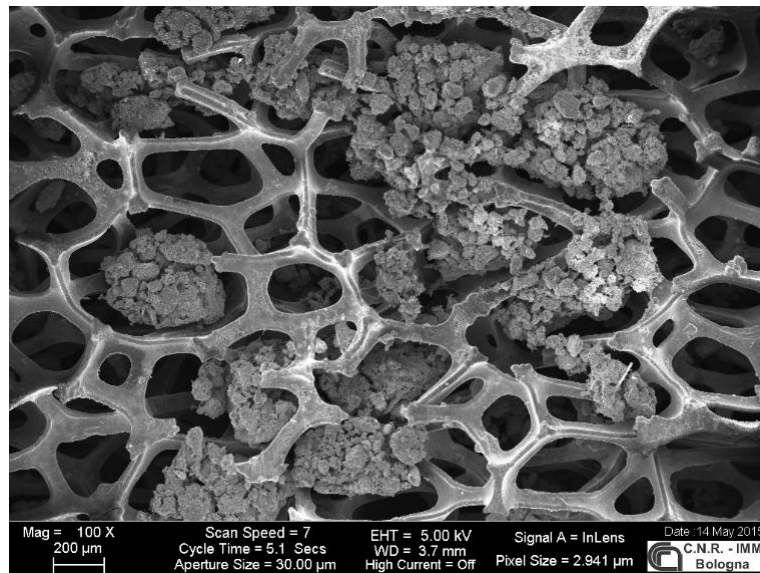


Figura 5.1: Immagine SEM a 100x del campione SG15032-*as-synthesized*.

Da queste immagini si osserva che la schiuma di grafene sintetizzata, presenta pori di dimensioni variabili, con diametri che variano in modo decisamente significativo fra $[1;380]\mu m$. In queste schiume di grafene si possono raggiungere pori di dimensioni superiori a $200\mu m$ e nonostante lo spessore dei *layer* di grafene, che costituiscono la struttura, misurati in seguito alla rimozione del substrato, mostrino variazioni nell'intervallo $[5;8]nm$, questo primo campione risponde in modo solo parziale a quanto richiesto. Il principale problema, tuttavia, non è legato alla presenza di pori $\geq 200\mu m$, ma alla loro densità rispetto a quelli di dimensione inferiore. Ipotizzando che il problema potesse riguardare la natura del substrato preparato, ossia che le schiume di Ni e le nanoparticelle di Ni tendano a respingersi piuttosto che aggregarsi, nei successivi substrati sono state apportate alcune

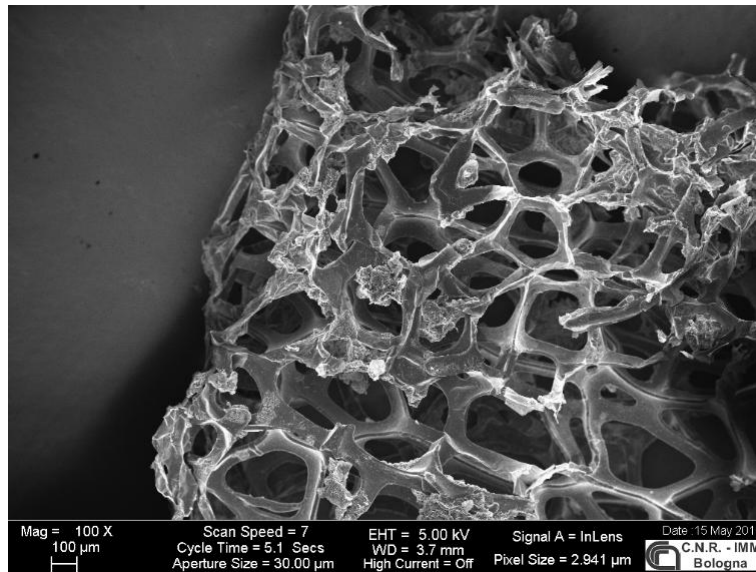


Figura 5.2: Immagine SEM a 100x del campione SG15032-*Ni-etched*.

modifiche, relative alla modalità di preparazione degli aggregati di nanoparticelle.

Nelle immagini 5.4 e 5.5 sono riportate le immagini del campione SG15044, rispettivamente prima e dopo il processo di *etching*. Come già anticipato, il substrato di questo campione è stato ottenuto a partire da una sezione della schiuma di grafene SG15032, con deposizione al suo interno di un composto di NiO+IPA. Sia prima di rimuovere il substrato, sia nella fase successiva alla rimozione, la schiuma di grafene che dovrebbe fare da struttura portante sembra scomparire, completamente coperta dall'aggregato di nanoparticelle di NiO, fino a non risultare più visibile. Come si vede in figura 5.5, la struttura portante risulta non essere abbastanza robusta e, come si vede in figura 5.4, tende a frammentarsi sotto il peso delle nanoparticelle. Dati questi risultati, si è deciso di tornare ad impiegare la schiuma di nichel, come struttura portante del nostro substrato ed inserire al suo interno, invece che nanoparticelle di solo Ni, l'aggregato di nanoparticelle di NiO unite ad isopropanolo (IPA). In questo modo sono stati sintetizzati i substrati per le schiume di grafene SG15045 ed SG15048, di cui riportiamo le immagini acquisite.

Per quanto riguarda il campione SG15045, le figure 5.6 e 5.7 mostrano un maggior ricoprimento della struttura portante del substrato da parte delle nanoparticelle, infiltrate nei pori della schiuma di nichel, ed anche i *layer* di grafene sembrano assicurare una copertura uniforme della struttura complessiva. Lo stesso si osserva per il campione SG15048, nelle figure 5.8 e 5.9; nonostante le dimensioni dei pori di queste schiume di grafene continuino a variare nell'intervallo di $[1; 380]\mu\text{m}$, la densità dei pori di diametro più esteso risulta inferiore rispetto a

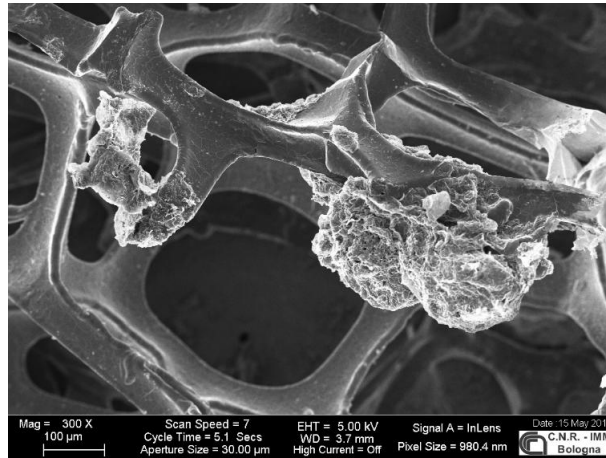


Figura 5.3: Immagine SEM a 300x del campione SG15032-*Ni-etched*.

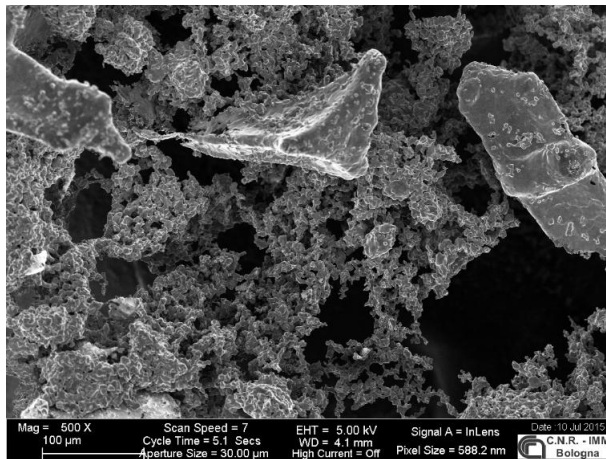


Figura 5.4: Immagine SEM a 100x del campione SG15044-*as-synthesized*.

quella dei pori che sono stati riempiti parzialmente dal composto di nanoparticelle ed hanno effettivamente dimensioni ridotte. Lo spessore medio della schiuma di grafene finale, per queste strutture è stato misurato essere pari a $5 \div 6\text{nm}$. Le strutture gerarchiche di schiume di grafene sintetizzate appaiono meno spesse delle schiume di grafene ottenute a partire da schiume di nichel, con una più ampia distribuzione delle dimensioni dei pori.

Nell'istogramma in figura 5.10 è riportato in dettaglio la distribuzione delle dimensioni dei pori. Come si può osservare, le schiume di grafene con l'approccio appena descritto presentano la maggior parte dei pori di dimensioni di poche decine di μm , con un chiaro aumento del rapporto superficie/volume. A fronte dei problemi di omogeneità appena descritti però, per cercare di risolverli ed allo stesso tempo di migliorare ulteriormente l'area superficiale, si è deciso di prepara-

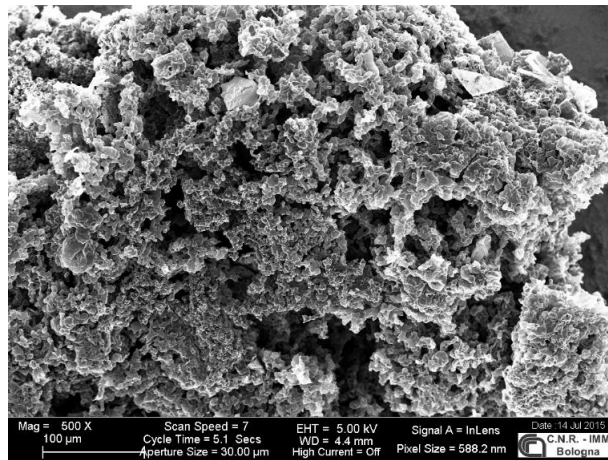


Figura 5.5: Immagine SEM a 500x del campione SG15044-*Ni-etched*.

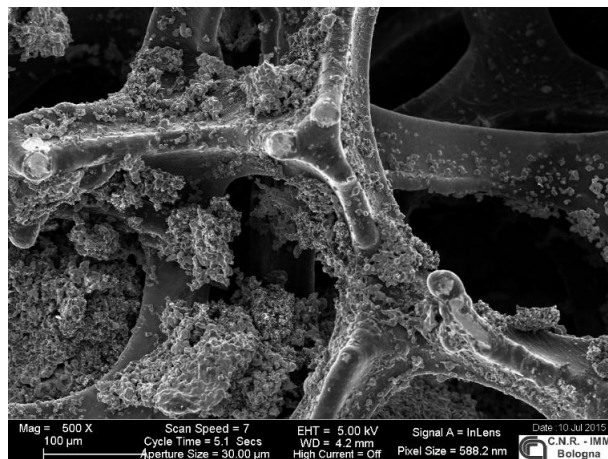


Figura 5.6: Immagine SEM a 500x del campione SG15045-*as-synthesized*.

re substrati formati da sole nanoparticelle, con un approccio diverso, descritto nel paragrafo che segue.

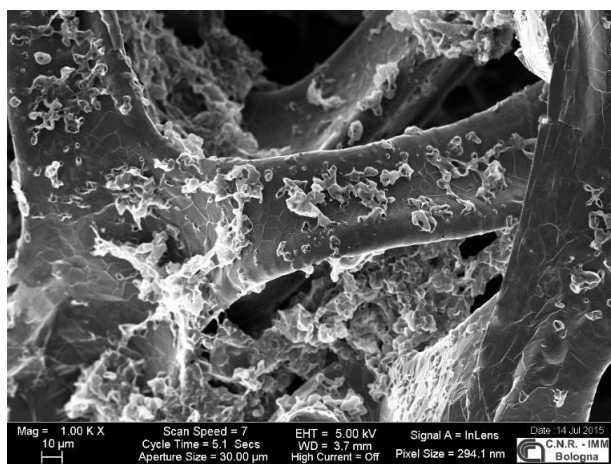


Figura 5.7: Immagine SEM a 1000x del campione SG15045-*Ni-etched*.

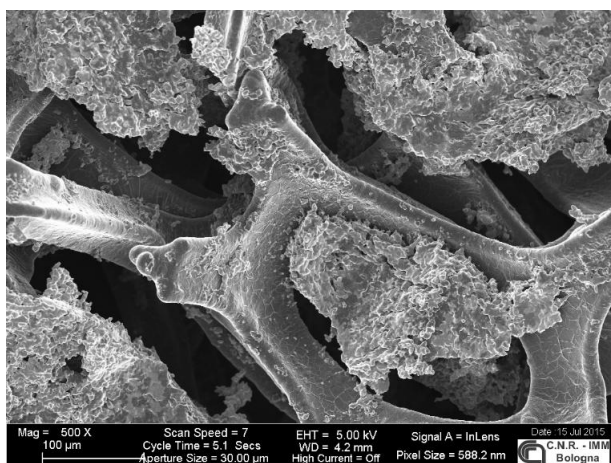


Figura 5.8: Immagine SEM a 500x del campione SG15048-*as-synthesized*.

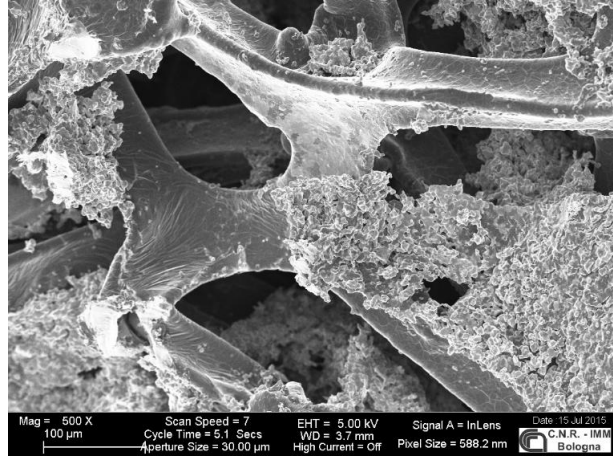


Figura 5.9: Immagine SEM a 500x del campione SG15048-*Ni-etched*.

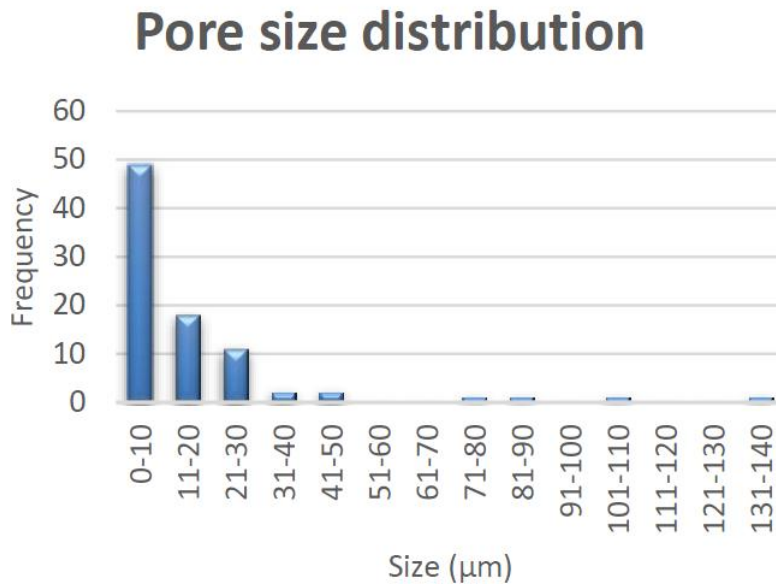


Figura 5.10: Istogramma della distribuzione delle dimensioni dei pori per le schiume di grafene con struttura gerarchica.

5.2 Pellet con nanoparticelle di Ni-NiO

Le schiume di grafene, derivate dalla sintesi su substrati di nichel, presentano una buona distribuzione delle dimensioni dei pori, che variano nell'intervallo $[100;300]\mu m$, ed i *layer* di grafene, che compongono la struttura, hanno uno spessore medio di $40nm$. Tali caratteristiche, sono sufficienti per far sì che la struttura prodotta si autosostenga e mantenga un'elevata conducibilità elettrica [2]. Tuttavia, l'area superficiale della struttura 3D può essere aumentata se, durante il processo di sintesi del pellet, si riesce a ridurre la dimensione media del diametro dei pori.

In quest'ottica, si è cercato di preparare, inizialmente, un composto a partire da sole nanoparticelle di nichel ed in seguito di nanoparticelle di nichel ed ossido di nichel, cercando di ottimizzarne il rapporto. Per preparare questi aggregati si è proceduto a pressare la polvere di nichel con l'impiego di una pressa meccanica manuale, riportata in figura 5.2, imprimendole una forza corrispondente ad una massa di $0.5Tons$, da cui sono state ottenute delle "pastiglie" (pellet) di nanoparticelle di nichel del diametro di $1.2cm$.



Figura 5.11: Sulla sinistra, pressa meccanica manuale e pressa a stampo per i pellet di diametro $1.2cm$ dell'Istituto ISOF, sulla destra, immagine dei pellet che si ottengono.

I pellet che si ottengono con questa tecnica risultano compatti, a temperatura ambiente, ma per fare in modo che la struttura risulti coesa, sulla scala dei μm , durante la sintesi **CVD**, prima di iniziare la fase di deposizione, il pellet viene riscaldato gradualmente eseguendo due *Thermal Ramp*, intervallate da fasi di *Annealing* ($T \approx 600^\circ C$). Grazie a questo le nanoparticelle si aggregano e formano un unico *network*.

Nelle prossime sezioni verranno approfonditi maggiormente gli aspetti riguardanti le caratteristiche delle schiume di grafene sintetizzate e si spiegheranno le ragioni per cui è stato necessario modificare le proporzioni dei componenti (nanoparticelle di Ni e NiO) e la forza con cui i pellet sono stati pressati.

5.2.1 Preparazione dei pellet

Le schiume di grafene SG15030 e SG15035 sono state ottenute a partire da nanoparticelle di nichel, semplicemente adagiate sulla navicella portacampione, senza esercitare alcuna forza; mentre i campioni SG15037, SG15038 e SG15039 sono stati pressati con diverse forze, corrispondenti, rispettivamente, a masse di $5T$, $0.5T$ e $1T$. Una volta terminato il processo di sintesi, i campioni SG15037 e SG15039, osservati al SEM, hanno mostrato ampie zone planari, con una bassissima concentrazione di pori, di diametro $< 1\mu m$. Per il campione SG15038, si è, quindi, deciso di ridurre la forza di un fattore 10, per cercare di ottenere pori di dimensioni maggiori e di favorire la deposizione degli atomi di carbonio all'interno della struttura 3D. Anche in questo caso, il campione osservato al SEM (di cui non sono riportate le immagini) mostra regioni di diverso spessore, alternando zone planari, su cui si osserva la presenza di pochissimi pori che non permettono una completa deposizione di grafene al loro interno, a sezioni che, invece, hanno una struttura porosa, ma con dimensione dei pori troppo estesa e su cui si osserva una struttura grafitica. Per questa ragione, si è scelto, in prima battuta, di continuare ad abbassare la forza per compattare la polvere di nichel in forma di pellet. Si è deciso di ridurre la forza di un fattore 100, rispetto a quella impiegata per il campione SG15037, ma questo ha portato a pellet che tendono a frantumarsi e non assumono un aspetto compatto. Dunque, poiché l'ossigeno presente nella polvere di ossido di nichel, combinato con l'umidità presente naturalmente nell'aria, dona al pellet una maggiore compattezza, rispetto alla polvere di solo nichel, si è scelto di proseguire la sintesi dei pellet, sostituendo la polvere di nanoparticelle di nichel con quella di ossido di nichel. I campioni di schiume di grafene SG15042 ed SG15043 sono stati preparati, usando la polvere di nanoparticelle di ossido di nichel, impiegando forze di diversa intensità. Per quanto riguarda il primo pellet, il campione SG15042, le nanoparticelle di ossido di nichel sono state pressate con una forza pari a $0.5T_{ons}$, come nel caso del pellet SG15038. In questo caso, l'analisi al SEM ha permesso di verificare che la struttura della schiuma di grafene finale presenta un lieve aumento di porosità rispetto al pellet SG15038, perché, durante la fase di *Annealing*, il flusso di idrogeno, presente nella camera di deposizione **CVD**, contribuisce a rimuovere l'ossigeno legato al nichel, legandolo a sé. Nonostante la presenza di qualche poro occasionale aggiuntivo, anche il campione SG15042 risulta troppo compatto per permettere agli atomi di carbonio di penetrare all'interno della sua struttura. Si è scelto quindi di pressare il pellet SG15043 con una forza 10 volte inferiore, di $0.5T_{ons}$. La forza impiegata per il pellet SG15043, che corrispondente ad una massa di $60kg$, ha permesso di osservare un marcato miglioramento della porosità della schiuma di grafene ottenuta, anche se il pellet, al termine della sintesi, risulta molto ridotto di dimensioni, per via delle reazioni dell'ossigeno con l'idrogeno, durante la fase di *Annealing*. Dato che le nanoparticelle di nichel tendono a non compattarsi, sottoposte a pressioni inferiori a $0.5T_{ons}$, ed i pellet costituiti da ossido di nichel si riducono significativamente nella fase di *Annealing*, si è deciso di provare ad unire le nanoparticelle di nichel a quelle di ossido di ni-

chel. Le schiume di grafene SG15046 e SG15082 sono state ottenute unendo i due tipi di nanoparticelle, adoperando una forza corrispondente ad una massa di 60kg , variando i rapporti di NiO-Ni. Per quanto riguarda il campione SG15046, questo è stato preparato mescolando insieme 115mg di nanoparticelle di nichel con 50mg di ossido di nichel, in rapporto $\approx \frac{1}{2}$. Al termine della crescita, il campione dimostra una migliore distribuzione e densità dei pori, le dimensioni risultano ridotte anche in questo caso, ma solo del $\sim 30\%$ in confronto alla concentrazione del $\sim 60\%$ osservato per il campione SG15043. Incoraggiati da questo risultato, si è deciso di abbassare notevolmente il rapporto NiO-Ni, giungendo ad un valore pari ad $\frac{1}{6}$ di NiO su Ni (campione SG15082). Con questa nuova proporzione di NiO-Ni sono stati sintetizzati 3 pellet, compatti e di promettente densità porosa e, dunque, estesa area superficiale.

5.2.2 Sintesi e trattamento post-crescita

Una volta preparato il pellet, questo, a differenza della schiuma di nichel, non può essere sottoposto al processo di pulizia nella vasca ad ultrasuoni, perché tenderebbe a frantumarsi. Pertanto, per evitare che si depositino contaminanti dall'ambiente, una volta sintetizzato, viene immediatamente inserito nella sezione iniziale del tubo di quarzo dell'apparato **CVD**. La fornace si trova, in queste fasi, a temperatura e pressione pari a quelle ambientali. Per ottenere le schiume di grafene, a partire da questi substrati, gli *step* seguiti sono lievemente diversi da quelli esposti per le crescite su schiume di nichel. Nella fase iniziale di pulizia si lasciano fluire 1000sccm di argon per una decina di minuti, dopodiché il flusso di argon viene spento e viene introdotto quello di idrogeno, in un primo momento a 200sccm , per controllare che non vi siano perdite di gas dalla camera di deposizione ed in seguito a 10sccm e mantenuto costante fino al momento della deposizione. Come nei casi precedenti, se non si riscontra fuoriuscita di idrogeno, il campione può essere portato all'interno della fornace e si può procedere con la prima rampa d'innalzamento della temperatura, nella quale il pellet passa da temperatura ambiente a $T \approx 580^\circ\text{C}$, nell'arco di mezz'ora. Raggiunto tale valore, si procede con una prima fase di *Annealing* nel quale la temperatura viene ulteriormente ad alzata a $T \approx 600^\circ\text{C}$. A questa temperatura, le nanoparticelle di nichel o di ossido di nichel, tendono a fondersi formando un *network*. La temperatura di fusione del nichel, a pressione ambiente, è $T = 1453^\circ\text{C}$, ma tale valore varia in funzione delle dimensioni del materiale in esame e nel caso di nanoparticelle una $T \approx 600^\circ\text{C}$ è sufficiente per fare avvenire la loro fusione [39]. Terminato questo primo *Annealing*, si procede con una seconda *Thermal Ramp*, portando la temperatura a valori prossimi a $T \approx 960^\circ\text{C}$, sempre nell'arco di mezz'ora. Anche al secondo *Thermal Ramp* segue una fase di *Annealing*, di una decina di minuti, nella quale la temperatura raggiunge valori prossimi a $T \approx 980^\circ\text{C}$. Il motivo per cui, col pellet di nanoparticelle si è preferito impiegare due rampe di riscaldamento e due fasi di *Annealing* è per consentire una migliore sintesi e coesione delle nanoparticelle che andranno a co-

stituire il nuovo substrato, su cui avverrà la deposizione di carbonio. Ipotizzando che le nanoparticelle inizino a fondersi, durante la prima fase di *Annealing*, il secondo *Thermal Ramp* ed il successivo *Annealing* possono contribuire ad allargare le dimensioni dei grani cristallini della schiuma di nichel che si è venuta a formare, aiutando, anche in questo caso, a ridurre l'effetto dei bordi di grano tra un grano cristallino e l'altro. Quando si conclude il secondo *Annealing*, la temperatura si trova a $T \approx 980^\circ\text{C}$ e viene cambiato il flusso e le concentrazioni dei gas presenti nella camera. La fase di deposizione vera e propria ha inizio nel momento in cui oltre all'idrogeno viene lasciato fluire anche metano. Il rapporto fra le concentrazioni di questi due gas è stato variato per i diversi campioni sintetizzati, nel seguente modo:

- SG15030, SG15035, SG15037, SG15038, SG15039, SG15042, SG15043 ed SG15047, il rapporto tra le concentrazioni dei due gas ha rispettato la seguente proporzione: $10\text{sccm} : 500\text{sccm} = \text{CH}_4 : \text{H}_2$;
- SG15046 ed SG15082, il rapporto tra le concentrazioni dei due gas ha rispettato la seguente proporzione: $50\text{sccm} : 500\text{sccm} = \text{CH}_4 : \text{H}_2$.

L'aumento della concentrazione di metano su quella di idrogeno, negli ultimi due campioni è stata decisa a valle della caratterizzazione del primo gruppo di campioni, con lo scopo di ottenere una struttura più robusta ed uniforme, in grado di autosostenersi. Una volta terminata la fase di deposizione, il campione viene lasciato raffreddare all'interno della fornace, al riparo da contaminazioni atmosferiche. Nella camera viene lasciato circolare un flusso di 150sccm di argon. Come in precedenza, il processo di raffreddamento dura circa due ore, dopo le quali si può procedere all'estrazione finale del campione.

Le dimensioni della schiuma di grafene, rispetto a quelle iniziali, al termine del raffreddamento, dipendono essenzialmente dalla natura delle nanoparticelle adoperate per sintetizzare il pellet. Infatti, come già accennato, le nanoparticelle di ossido di nichel, durante le fasi di riscaldamento tendono a consumare l'ossigeno nella reazione con l'idrogeno che viene lasciato fluire nella camera. Dal diagramma di Ellingham, riportato in figura 5.12, si osserva che i metalli, la cui retta relativa al processo di ossidazione ($\Delta G^\circ - T$, dove ΔG° è l'energia libera di Gibbs e T la temperatura), si posiziona al di sopra della linea di ossidazione dell'idrogeno (in nero), possono essere ridotti, regolando il valore di temperatura e la pressione parziale di idrogeno presente nella camera in cui avviene la reazione. Si può osservare come questo accade anche per il nichel (linea blu).

La diversa altezza delle rette, corrisponde ad un diverso valore di energia libera del sistema in esame, che, in accordo col diagramma, dipende, per definizione, dalla temperatura: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, dove compaiono anche i termini ΔH° e ΔS° che sono, rispettivamente, l'energia libera di Helmholtz e l'entropia allo stadio iniziale. In particolare, riferendoci alle reazioni di ossidazione, se la differenza tra i valori di energia libera dei punti del di nichel e dell'idrogeno, a parità

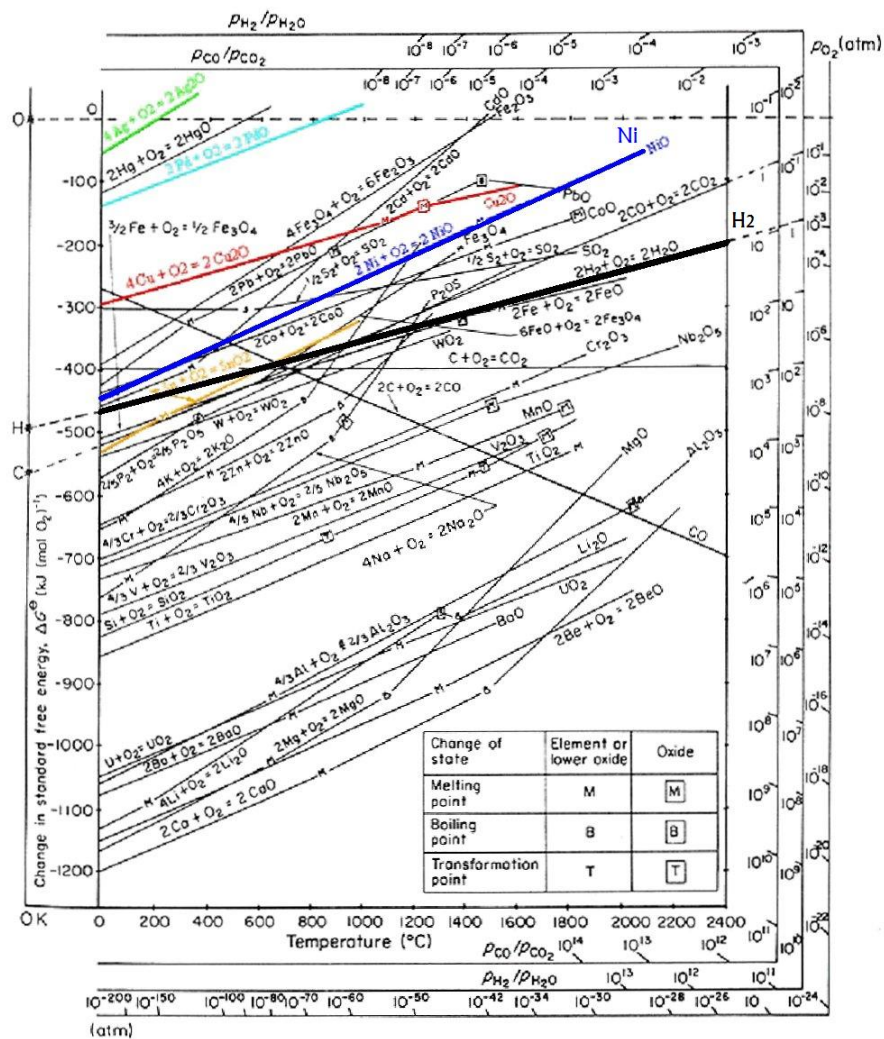


Figura 5.12: Relazione fra l'energia libera e la temperatura delle reazioni di formazione degli ossidi metallici a partire dagli elementi [21]. Linea blu relativa al nichel, linea nera relativa all'idrogeno.

di temperatura, risulta negativa, significa che la reazione di ossidazione avviene spontaneamente, mentre se la differenza risulta positiva, allora, avviene spontaneamente la reazione di riduzione. Dalla tabella 5.1, riportata nel testo [13], si osserva che la riduzione dell'ossido di nichel ha inizio a partire da valori di temperatura pari a $T = 500^{\circ}\text{C}$, a pressione ambiente. Poiché la cinetica della reazione di riduzione dipende, in modo diretto, dalla temperatura del sistema, l'aumento della temperatura, corrisponde ad un aumento della velocità con cui avviene la reazione. Nel nostro caso, dunque, facendo variare la temperatura, dal primo al

Ossido	Temperatura per Δt medio	Temperatura per Δt breve	Temperatura per Δt molto breve
ossido di rame	400°C	500°C	600°C
ossido di ferro	600°C	700°C	900°C
ossido di nichel	500°C	700°C	800°C
ossido di cromo	1000°C	-	-

Tabella 5.1: Tempo e temperature da superare per ridurre apprezzabilmente alcuni ossidi [13].

secondo *Annealing*, da $T = 580^\circ C$ a $T = 980^\circ C$, si riduce notevolmente il tempo di reazione tra l'idrogeno e l'ossigeno, incrementando la velocità della reazione di riduzione, i cui effetti risultano evidenti al termine della sintesi. Infatti, nonostante i pellet realizzati con la pressa meccanica abbiano tutti un diametro di 1.2cm , quelli composti interamente o parzialmente da nanoparticelle di ossido di nichel risultano contrarsi, di una percentuale proporzionale alla quantità di ossido presente nel pellet. Terminata la fase di raffreddamento, i campioni vengono sottoposti al processo di rimozione del substrato, come nel caso delle schiume nichel. Anche in questo caso, i primi campioni SG15030 e SG15035 sono stati ricoperti con PMMA, per supportarli, non conoscendo con esattezza la loro stabilità e compattezza. La fase di rimozione del substrato è stata eseguita, seguendo la procedura standard, riportata nella sezione precedente per le schiume di nichel, coi medesimi solventi e gli stessi livelli di concentrazione: una soluzione di acido nitrico ($HNO_3:DI = 1:3$) e poi una di acido cloridrico ($HCl:DI = 1:10$). Per i restanti campioni: SG15037, SG15038, SG15039, SG15042, SG15043 e SG15046, eccetto che per il SG15082, si è passati direttamente alla fase di rimozione del substrato, risparmiando la copertura con PMMA, perché, come verrà riportato nella prossima sezione, l'analisi SEM ha rivelato la presenza di ampie zone grafitiche e l'effettiva unione delle nanoparticelle in un'unica struttura a *network*. Con lo stesso processo utilizzato per il campione SG15082 sono stati realizzati due campioni. Entrambi sono stati ricoperti col PMMA e posti in forno a $T=110^\circ C$, per una ventina di minuti, in modo da far aderire il PMMA alla struttura. Nella fase di attacco chimico si è scelto di variare il solvente, impiegando una soluzione di cloruro ferrico ($FeCl_3:DI = 1:10$) al posto dell'acido nitrico (HNO_3), per avere un confronto con la sezione del campione SG15079 dopo la rimozione del substrato, per il quale era stato impiegato questo solvente e che aveva mostrato buoni risultati nella rimozione di nichel e buona integrità strutturale. La reazione del nichel con acido nitrico: $3Ni + 8HNO_3 \rightarrow 3Ni(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$, vede la formazione, tra i prodotti della reazione, del monossido di azoto (NO), un gas che può rimanere intrappolato all'interno della struttura del pellet e formare bolle che possono impedire la completa rimozione del nichel. Nella reazione col

cloruro ferrico ($FeCl_3$) non si ha formazione di alcun composto in forma gassosa: $2FeCl_3 + Ni \rightarrow 2FeCl_2 + 2NiCl_2$, ma solo composti solidi che possono precipitare o rimanere in sospensione nella soluzione, evitando di rimanere intrappolati all'interno della struttura. Per rimuovere gli eventuali residui di ferro è stata impiegata, nuovamente, la soluzione di acido cloridrico ($HCl:DI = 1:10$), tenendo immerso il campione per diverse ore. Successivamente, il campione è stato sciacquato sotto acqua deionizzata (DI) e tenuto immerso nell'acetone, pre-riscaldato, per rimuovere i residui di PMMA. Sulla base delle osservazioni SEM, che non hanno mostrato risultati del tutto soddisfacenti, si è deciso però di ripetere la fase di rimozione del nichel con la soluzione di acido nitrico, aumentando il tempo della reazione. I risultati di questi tentativi sono riportati e commentati nella prossima sezione.

5.2.3 Osservazione al SEM

Le immagini acquisite al SEM, per le schiume di grafene SG15030 e SG15035 sono riportate in figura 5.13, per il campione SG15030, ed in figura 5.14, per il campione SG15035. Dalle immagini dei due campioni risulta evidente la formazione di una struttura porosa, le cui dimensioni variano nel *range* $\approx [1;200]\mu m$. Lo spessore medio misurato, per entrambi i campioni, è di circa $10nm$.

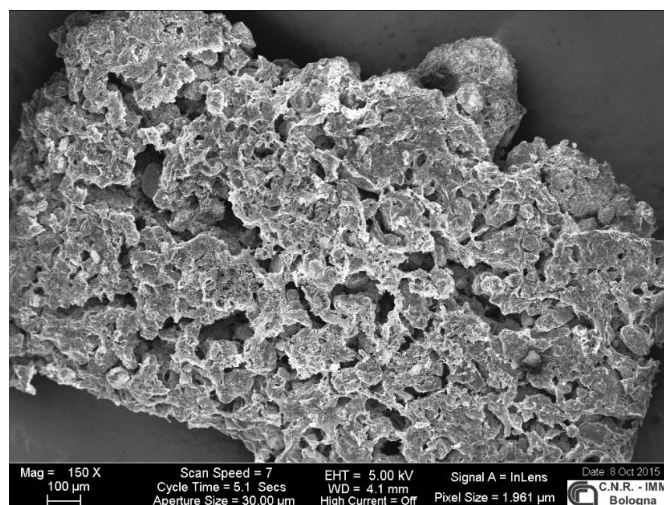


Figura 5.13: Immagine SEM a 100x del campione SG15030-*as-synthesized*.

Nonostante le caratteristiche riportate per le schiume di grafene siano in buon accordo coi risultati che si sperava di raggiungere grazie all'impiego delle nanoparticelle, la procedura impiegata per sintetizzare questi due campioni risulta non essere completamente riproducibile, perché, durante il processo di sintesi, le nanoparticelle vengono semplicemente portate a fondere insieme e costituire il *network*, senza l'applicazione di alcuna forza esterna. Questo non ha permesso un reale controllo sulla dimensione dei pori e, per questo motivo, per i campioni SG15037,

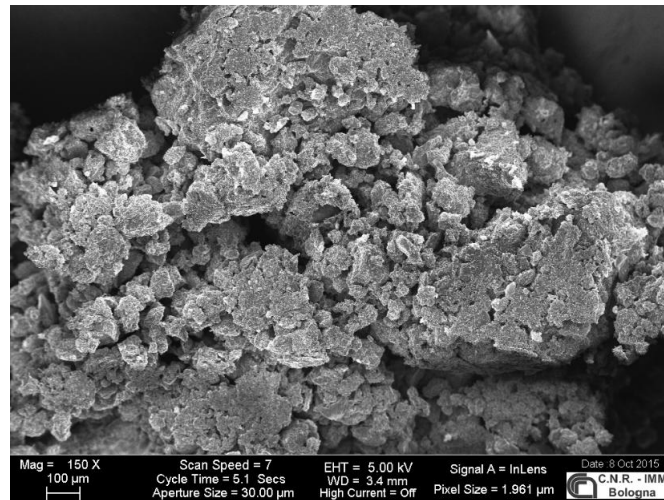


Figura 5.14: Immagine SEM a 100x del campione SG15035-*as-synthesized*.

SG15038 e SG15039 i pellet sono stati pressati con diverse forze, come descritto nella sezione precedente. Per quanto riguarda i campioni SG15037 e SG15039, pressati sotto forze di $5T$ ed $1T$, rispettivamente, le strutture ottenute sono praticamente prive di pori e non si è riusciti ad eseguire nemmeno la rimozione del nichel. Per quanto riguarda la schiuma di grafene SG15038, pressato sotto $0.5T$, l'immagine SEM, in figura 5.15, mostra zone di diverso spessore, l'alternanza di ampie superfici piatte ad altre porose e la presenza di pori di dimensioni inferiori ad $1\mu\text{m}$, ma con una bassa concentrazione.

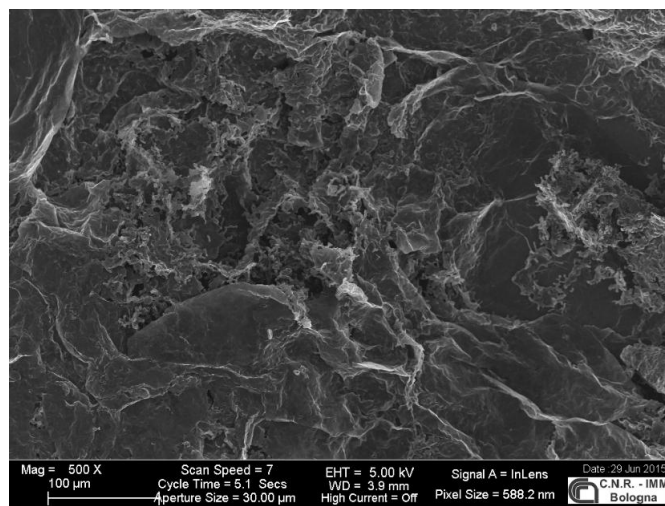


Figura 5.15: Immagine SEM a 500x del campione SG15038-*as-synthesized*.

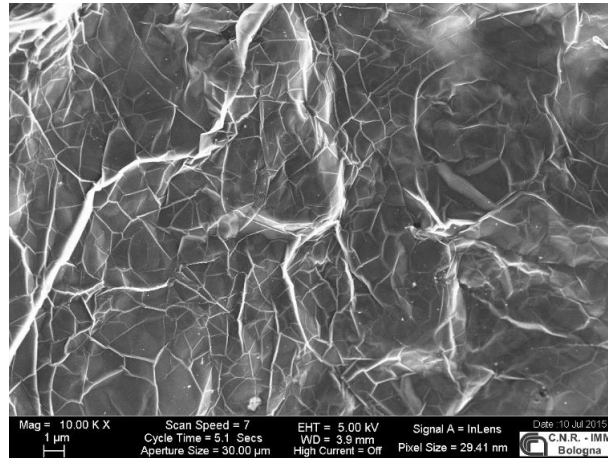


Figura 5.16: Immagine SEM a 10000x del campione SG15042-*as-synthesized*.

Rispetto alle schiume di grafene ricavate a partire dalle schiume di nichel, nonostante la concentrazione di metano su idrogeno sia rimasta invariata, lo spessore dei *layer* di grafene cresciuti su questi campioni risulta inferiore ($\leq 40nm$), con alternanza di regioni piane e porose, con pori di varie dimensioni. La crescita di *layer* di grafene su queste strutture non è uniforme e non riesce a coprire interamente la superficie dei pellet.

Per cercare di ottenere la copertura completa di una struttura interamente porosa, si è proceduto con la deposizione alle stesse concentrazioni di metano/idrogeno utilizzate per il campione SG15042, il cui pellet è costituito da sole nanoparticelle di NiO. Anche in questo caso, le nanoparticelle sono state pressate con una forza pari a $0.5T$. I risultati sono riportati in figura 5.16, dove si osserva la presenza di ampie zone piane e poco porose, ma ben coperte di *layer* di grafene. Questo appiattimento delle zone porose è legato, molto probabilmente, alla forza utilizzata per pressare il pellet, evidentemente troppo elevata. I campioni SG15046, SG15047 ed SG15082 sono stati ottenuti a partire da pellet di nanoparticelle di Ni+NiO, pressati con una forza corrispondente ad una massa di $60kg$. In particolare, per il campione SG15046 la concentrazione di metano su idrogeno è stata aumentata e portata al valore $50 : 500 = CH_4 : H_2$. Le immagini SEM, relative a questo campione, sono riportate nelle figure 5.17 e 5.18, nelle quali si osserva una struttura completamente porosa, figura 5.17, con pori di varie dimensioni, nell'intervallo $[1;100]\mu m$, figura 5.18, ed una copertura di *layer* di grafene uniforme, il cui spessore è stato misurato essere $\approx 10nm$ anche in questo caso.

Individuati tutti i parametri di processo che permettono di ottenere le caratteristiche desiderate, rimane da risolvere il problema della riduzione della dimensione dei campioni, durante il processo termico. Per cercare di ovviare al problema, in prima battuta, è stato aggiunto isopropanolo all'aggregato di nanoparticelle utiliz-

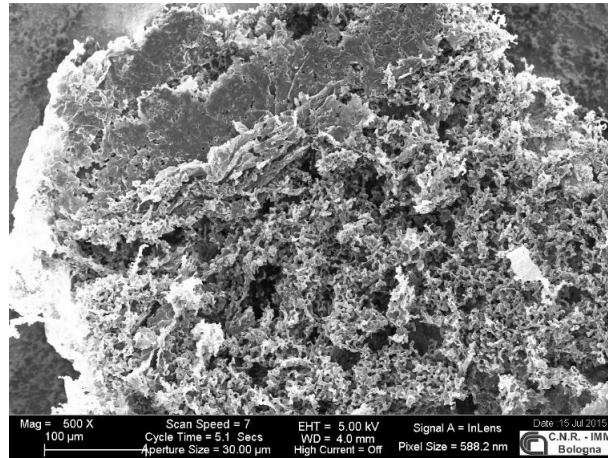


Figura 5.17: Immagine SEM a 100x del campione SG15046-*Ni-etched*.

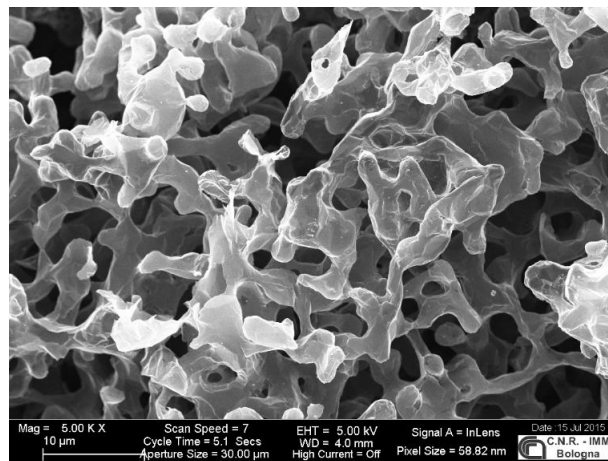


Figura 5.18: Immagine SEM a 5000x del campione SG15046-*Ni-etched*.

zato per il campione SG15047. L'immagine acquisita al SEM, in figura 5.19, in cui si osserva una struttura superficiale irregolare ed ampie zone sconnesse, piuttosto che porose, ha mostrato risultati non soddisfacenti ed ha suggerito di optare per un'altra soluzione.

Si è provato quindi a modificare il rapporto fra il Ni e NiO, con lo scopo di ottimizzare il risultato, il rapporto migliore, per far aggregare le nanoparticelle ed evitare riduzioni delle dimensioni del pellet durante il trattamento termico, è risultato essere pari a $\frac{1}{6}$. Come riportato nelle figure 5.20 e 5.21, in cui vengono mostrate sia le immagini acquisite al SEM, che le relative analisi locali attraverso la spettroscopia EDX, il risultato finale è stato quello desiderato. In figura 5.22 viene riportato l'istogramma relativo alla distribuzione delle dimen-

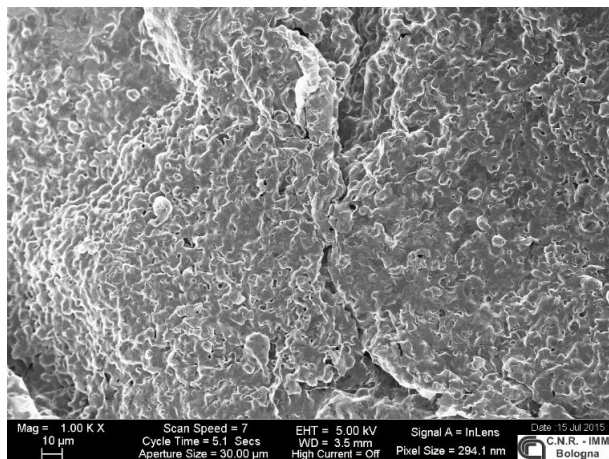


Figura 5.19: Immagine SEM a 1000x del campione SG15047-*as-synthesized*.

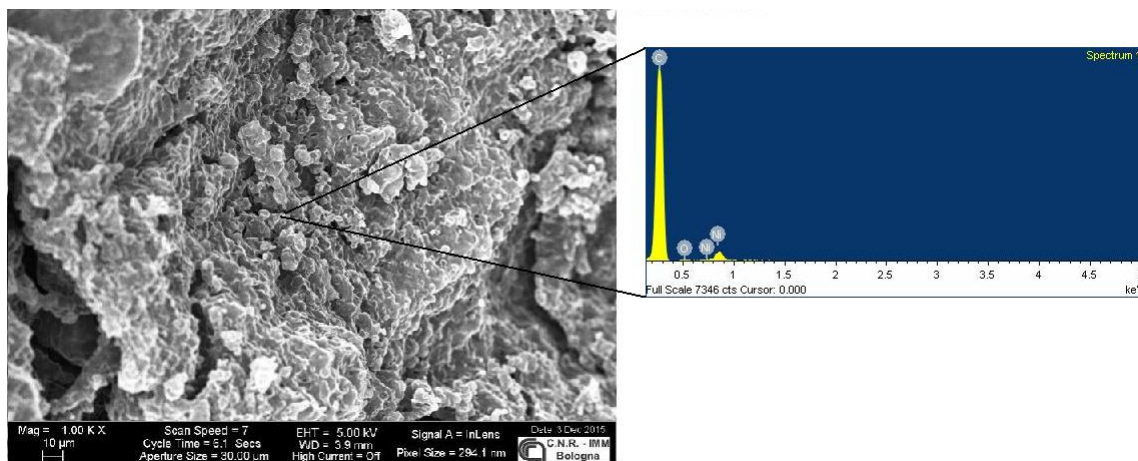


Figura 5.20: Immagine SEM a 100x del campione SG15082-*Ni-etched* e spettro EDX.

sioni dei pori per i campioni ottenuti dai pellet di nanoparticelle descritti.

Come si osserva dall'istogramma, le dimensioni dei pori che compaiono con maggior frequenza sono comprese nel *range* $[1;5]\mu\text{m}$, che corrispondono ai valori più bassi ottenuti fino a questo momento. Dunque, rispetto alle schiume di grafene sintetizzate da schiume di nichel semplici o a struttura gerarchica, i pellet di nanoparticelle con queste caratteristiche (*esempio*: SG15082) risultano raggiungere una maggiore estensione superficiale.

Il campione presenta una natura prevalentemente porosa e risulta coperto uniformemente di carbonio, con trascurabili residui di nichel o di ossido di nichel. Per approfondire lo studio delle caratteristiche strutturali, si è passati alle analisi XRD e Raman.

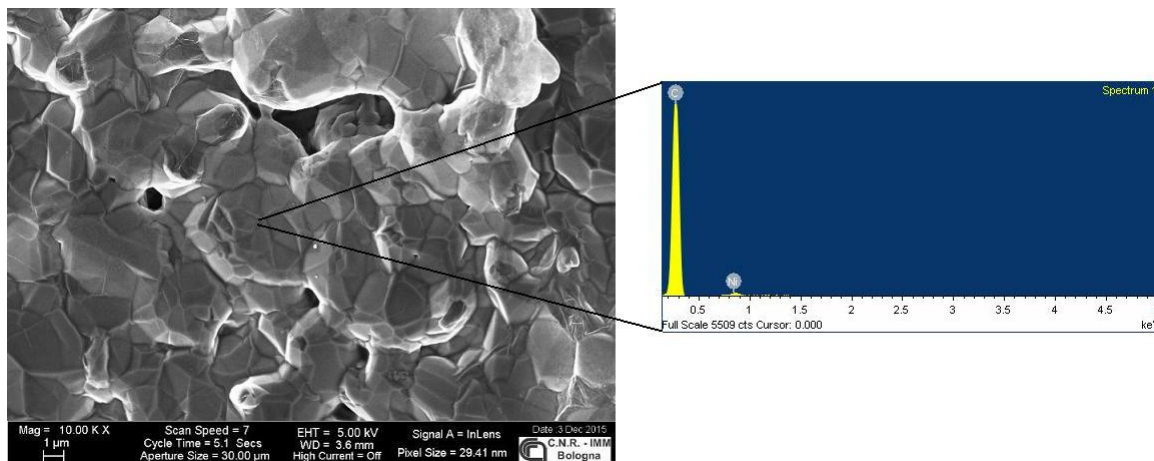


Figura 5.21: Immagine SEM a 100x del campione SG15082-*Ni-etched* e spettro EDX.

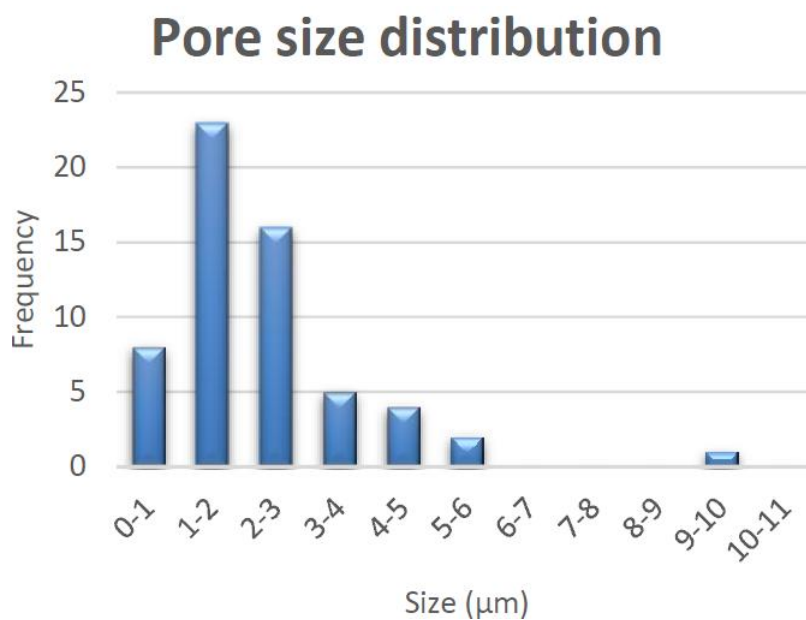


Figura 5.22: Istogramma della distribuzione delle dimensioni dei pori per le schiume di grafene ottenute dai pellet di (Ni+NiO)NPs.

5.2.4 Caratterizzazione con la tecnica XRD

Il campione SG15082 è stato caratterizzato tramite la diffrazione a raggi X, prima e dopo la rimozione del substrato di nichel. I diffrattogrammi ottenuti sono riportati in figura 5.23.

Dalla posizione dei picchi di Bragg è possibile estrapolare le fasi cristalline del materiale e dalla larghezza del picco è possibile estrarre la dimensione media dei grani cristallini, come già riportato per il campione SG15079, ottenuto dalla schiuma di nichel.

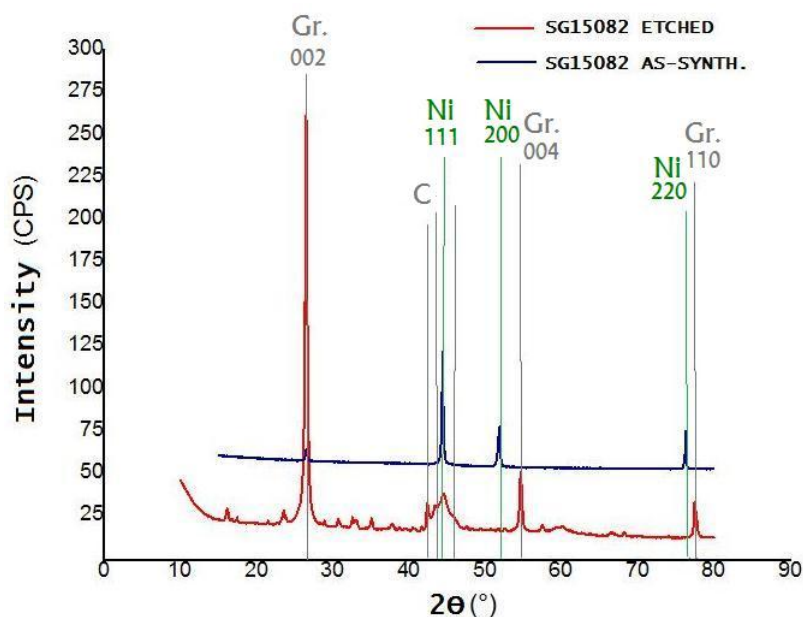


Figura 5.23: Confronto dei diffrattogrammi del campione SG15082. In blu: prima della rimozione del substrato; in rosso: dopo la rimozione del substrato.

Confrontando le due curve si osserva che dopo il trattamento con $FeCl_3$ i picchi associati ai riflessi della struttura cubica del nichel scompaiono, indicando che il metallo è stato rimosso. I picchi più intensi corrispondono alla struttura del carbonio in forma di grafite che risulta quindi la componente principale del materiale dopo la rimozione del nichel. Nella regione angolare compresa tra 40° e 50° si osserva la presenza di picchi di bassa intensità associati ad altre strutture carboniose, mentre a più bassi angoli sono presenti dei picchi di cui non siamo riusciti ad identificarne una fase cristallina. A partire dalla larghezza del picco di Bragg (002) della grafite (0.33°) ed utilizzando la formula di Sherrer (equazione 3.15) è stato trovato che la dimensione del grano è pari a 27nm , che equivalgono a 80 *layer* di grafene. Confrontando il valore ottenuto con quello ricavato per la schiuma SG15079 (numero di *layer* 130), si riscontra che lo spessore della struttura delle

schiume di grafene è variata in accordo con la concentrazione di metano/idrogeno impiegata nella fase di deposizione.

5.2.5 Spettroscopia micro-Raman

Le caratteristiche del sistema micro-Raman impiegato sono già state descritte nella sezione relativa ai campioni cresciuti su schiume di nichel e, come per questi ultimi, gli spettri Raman sono stati acquisiti con un ingrandimento di 100x, con un tempo di esposizione di $40 \frac{time}{s}$, impiegando sia la sorgente di laser He-Ne, $\lambda = 632.8nm$, per i campioni SG15035 e SG15046, che quella LED a luce blu, $\lambda = 488nm$ per i campioni SG15047 e SG15082. Gli spettri Raman dei campioni SG15035 e SG15046 sono riportate nelle figure 5.24 e 5.25, da cui si può dedurre che, nei due casi, si sono ottenute due strutture con caratteristiche strutturali diverse.

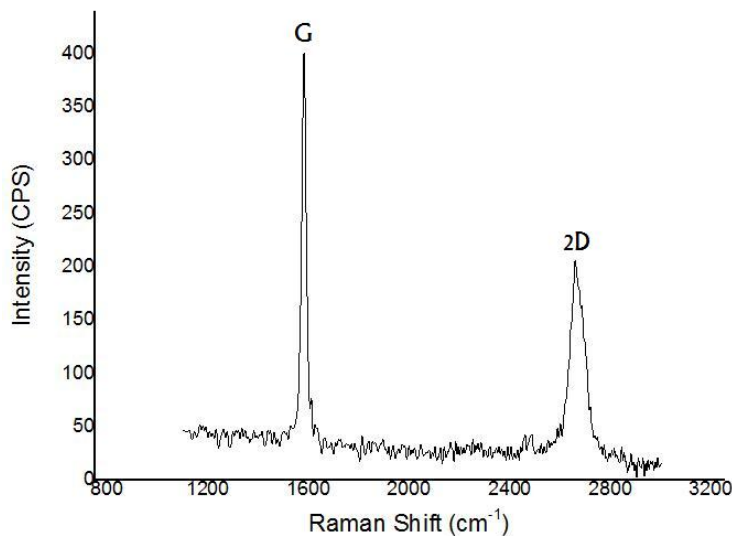


Figura 5.24: Spettro Raman del campione SG15035 con sorgente laser $\lambda = 632.8nm$.

Il campione SG15035, il cui substrato è stato ottenuto da sole nanoparticelle di nichel, mostra un picco ben marcato relativo alla banda G, di altezza doppia rispetto al picco relativo alla banda 2D. Per quanto riguarda il campione SG15046, sintetizzato a partire da nanoparticelle di nichel ed ossido di nichel, il segnale che si legge dallo spettro Raman, appare molto disturbato, oscillando in maniera sempre più ampia in intensità al crescere del numero d'onda. Infatti, il picco relativo alla banda 2D può apparire d'intensità più alta rispetto alla banda G, dando l'idea di una struttura con meno di 10 *layer* di grafene, se confrontata con gli spettri, in figura 5.26, delle misure Raman riportate nell'articolo [23]. Tuttavia, non è

quello che ci si attende dai parametri di processo utilizzati e discussi nella sezione precedente. Il rapporto fra il segnale della banda 2D e G, risulta di: $I(\frac{2D}{G}) = 0.76$, quindi il campione è di natura grafitica, come ci si attendeva.

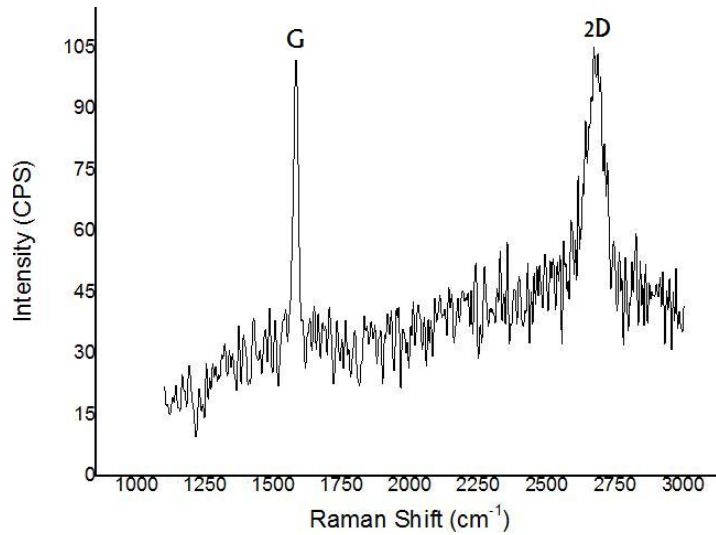


Figura 5.25: Spettro Raman del campione SG15046 con sorgente laser $\lambda = 632.8nm$.

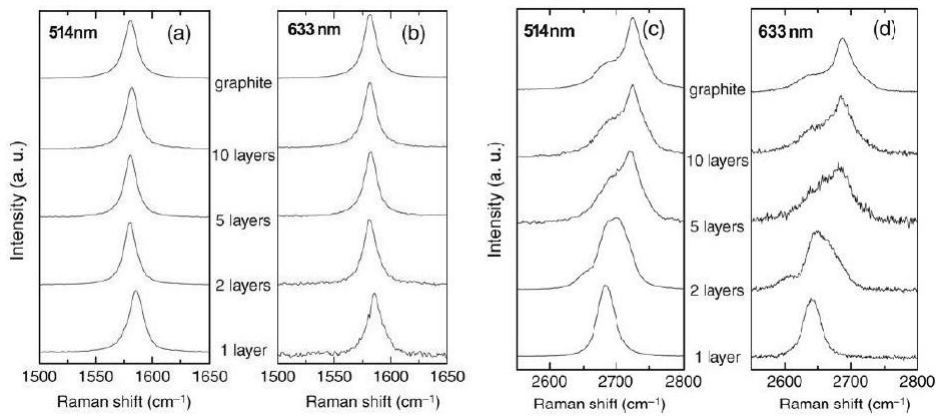


Figura 5.26: Evoluzione dei picchi G, sulla sinistra, e 2D, sulla destra, in funzione del numero di *layer* di grafene per 2 diverse sorgenti d'eccitazione.

La stessa natura grafitica è risultata evidente dall'analisi dei dati riportati nelle figure 5.27 e 5.28, relativi ai campioni SG15047 e SG15082, sintetizzati sempre a partire dal composto di nanoparticelle di nichel ed ossido di nichel. Nel grafico relativo al campione SG15047 si osserva nuovamente la contaminazione del segnale Raman, per via dell'incidenza di raggi cosmici sul campione. Il rapporto fra le

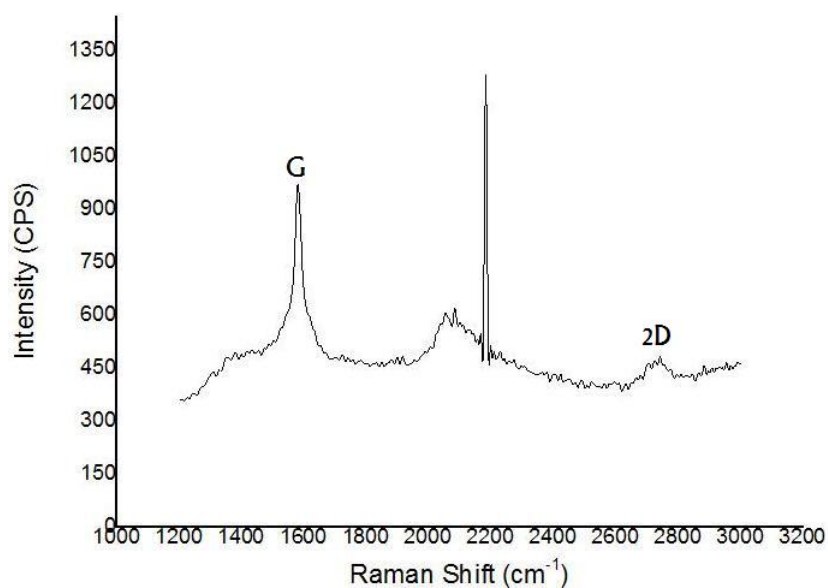


Figura 5.27: Spettro Raman del campione SG15047 con sorgente laser $\lambda = 488nm$.

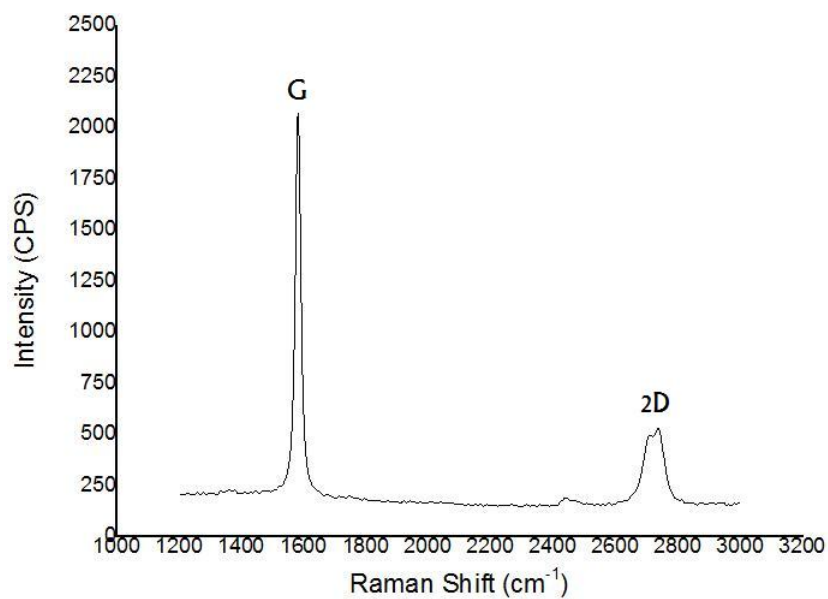


Figura 5.28: Spettro Raman del campione SG15082 con sorgente laser $\lambda = 488nm$.

intensità dei segnali della banda 2D e G è di $I(\frac{2D}{G}) = 0.5$, per il campione SG15047, e di $I(\frac{2D}{G}) = 0.25$, per il campione SG15082. L'assenza del picco relativo alla banda D, intorno al valore $1350cm^{-1}$, anche in questo caso, implica una struttura

grafica priva di difetti, quindi i campioni sintetizzati possono essere ritenuti di buona qualità.

Conclusioni

Il lavoro di tesi presentato è stato focalizzata sulla crescita tramite Deposizione Chimica da Fase Vapore di schiume di grafene e sulla loro caratterizzazione, con l'obiettivo di sintetizzare materiali tridimensionali a base di grafene, con una porosità controllata e buone caratteristiche strutturali.

In una prima fase è stato messo a punto il processo per la crescita di strutture tridimensionali di grafene a partire da schiume metalliche commerciali, di rame e di nichel. Nonostante il risultato sia già stato dimostrato in letteratura, questo ha rappresentato il primo risultato originale del lavoro svolto, in quanto il processo non era stato ancora completamente definito e verificato. In aggiunta, oltre alle competenze legate al sistema di crescita acquisite nella prima fase dell'attività di tesi, per la verifica delle caratteristiche morfologiche e strutturali dei materiali sintetizzati è stato necessario utilizzare, in collaborazione con le persone di staff del laboratorio, diverse tecniche di caratterizzazione (microscopia elettronica a scansione, diffrazione a raggi X, spettroscopia fotoelettronica a raggi X e Raman) ed è quindi stato possibile integrare le competenze acquisite in modo ampio e multidisciplinare.

La seconda fase del lavoro di tesi si è poi focalizzata sulla sintesi di strutture tridimensionali di grafene, che presentassero una porosità controllata, ed allo stesso tempo mantenessero buone caratteristiche strutturali. Questo ha rappresentato senza dubbio la parte più originale di tutta l'attività svolta, in quanto, come evidenziato nell'introduzione e nel prosieguo della descrizione del lavoro, questo è attualmente un problema aperto ed oggetto di ricerca da parte di diversi gruppi nel mondo. Sono state seguite principalmente due strade, la prima focalizzata sulla preparazione di substrati con una struttura gerarchica, formati da schiume metalliche commerciali infiltrare con nanoparticelle metalliche, in particolare di nichel, e la seconda basata sulla preparazione di pellet costituiti da nanoparticelle di nichel. Nel primo caso il risultato è stato solo parzialmente soddisfacente in quanto è stato possibile ottenere strutture con una porosità ridotta, al di sotto dei $100\mu m$, ma con un relativamente modesto grado di riproducibilità ed uniformità. Al contrario, nel secondo caso, i risultati finali sono stati molto soddisfacenti. Nello specifico, per garantire sufficiente ma non eccessiva compattezza ai pellet, condizione essenziale perché possa avvenire con successo la crescita di grafene in modo uniforme ed omogeneo, è stata esplorata la possibilità di combinare nanoparticelle di nichel

e di ossido di nichel. Quest'ultima si è rivelata essere la soluzione più efficace. I risultati finali, mostrati nel **Capitolo 5**, indicano chiaramente come le strutture sintetizzate a partire da questi ultimi substrati mostrino un ottimo controllo sulla distribuzione delle dimensioni dei pori, tutti dell'ordine di pochi μm , ed allo stesso tempo uno spessore del grafene controllato ed uniforme, di pochi nm , ed ottime caratteristiche strutturali dal punto di vista della cristallinità e della qualità del materiale sintetizzato, così come un'ottima integrità strutturale complessiva della schiuma finale.

Al termine del lavoro di tesi si hanno, quindi, a disposizione due classi di materiali tridimensionali a base grafene: (i) le schiume cresciute su substrati di nichel commerciali, con pori mediamente dell'ordine di diverse centinaia di μm e spessore del film di grafene di diverse decine di nm ; (ii) le schiume cresciute sui pellet costituiti da nanoparticelle di nichel e di ossido di nichel, che mostrano in modo del tutto riproducibile, una porosità al di sotto dei $10 \mu m$ ed uno spessore del film di grafene al di sotto dei $10 nm$.

L'attività di ricerca su questi materiali è tuttora in corso, in particolare lungo due direzioni principali. Da una parte, una volta definiti i parametri di crescita e di processo, verificata la loro efficacia e riproducibilità, si sta procedendo ad integrare la caratterizzazione strutturale con quella funzionale, in particolare meccanica ed elettrica. Dall'altra, i materiali sono attualmente allo studio per diversi usi applicativi.

Le analisi delle proprietà meccaniche, attualmente ad uno stadio ancora preliminare, sono state svolte presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Bologna in collaborazione con il Prof. Luca Pasquini, con l'obiettivo di determinare il modulo di Young delle schiume di grafene. Dalle curve *stress-strain* ottenute applicando una forza longitudinale, lungo l'asse del campione in modalità di trazione, è stato possibile ricavare un primo *set* di valori del modulo di Young, che è risultato essere pari ad $E = (0.54 \pm 0.04)MPa$, in ottimo accordo con i dati riportati in letteratura [56]. Le analisi sono attualmente in corso, da una parte per risolvere errori sistematici emersi nel corso delle misure in modalità compressione e dall'altra per raffinare e consolidare quelle in modalità trazione. Per quanto riguarda la caratterizzazione delle proprietà elettriche, anche in questo caso, le analisi sono state iniziate e sono attualmente in corso. Le misure, svolte presso i laboratori dell'IMM di Bologna, sono state realizzate in geometria 4 punte (una corrente continua viene fatta passare tra una coppia di elettrodi, e viene misurata la caduta di potenziale al capo dell'altra coppia, permutando di volta in volta le coppie di elettrodi) in modo da poter eliminare il termine dovuto alle resistenze di contatto. Le prime misure sono risultate essere molto ben riproducibili, e dell'ordine di $10^2 S/cm$, un ordine di grandezza superiore a quanto riportato in letteratura, ad esempio in [58], ad ulteriore conferma dell'ottima qualità strutturale dei materiali sintetizzati.

In parallelo alla caratterizzazione funzionale, appena descritta, le schiume di grafene sintetizzate sono già allo studio per diversi possibili usi applicativi. Nello specifico, in collaborazione con i laboratori di **iiT** del Politecnico di Torino si

stanno testando le schiume ad alta porosità come *fuel cell* biologiche (*micorbial fuel cell*), celle a combustibile dove la conduzione di corrente viene realizzata attraverso microorganismi e mimando le interazioni tra loro. I primi risultati relativi alla crescita dei microorganismi batterici sono stati estremamente promettenti ed ora i materiali stanno venendo testati nelle celle vere e proprie. Sempre in collaborazione con i laboratori di **iIT** del Politecnico di Torino, i nostri materiali sono in fase di test nella fabbricazione di supercapacitori miniaturizzati. In questo caso le schiume di grafene vengono riempite con aerogel di grafene con lo scopo di ridurre la dimensioni dei pori, e pertanto i materiali più promettenti sembrano essere le schiume cresciute a partire dai pellet di nanoparticelle di nichel ed ossido di nichel. Infine, in collaborazione con l'Istituto ISOF del CNR di Bologna, ed in particolare con il gruppo coordinato dal Dott. Vincenzo Palermo, le schiume di grafene sono attualmente allo studio come materiali per l'immagazzinamento di ioni di litio in batterie - il materiale è stato ricoperto con Fe_2O_3 ed è attualmente in fase di test - in sistemi di raffreddamento, in particolare per le turbine degli aerei (*loop heat pipes*), ed in celle combustibile ad elettrolita solido (*solid oxide fuel cell*).

Da un punto di vista più generale, come già evidenziato, la combinazione delle caratteristiche morfologiche della struttura tridimensionale con le proprietà fisiche e chimiche del grafene, dà a questa classe di materiali un insieme di caratteristiche assolutamente uniche (estesa area superficiale, leggerezza, conducibilità elettrica e termica fuori dal comune, resistenza meccanica, stabilità chimica e biocompatibilità, solo per citarne alcune) che si traducono in un vastissimo ventaglio di possibilità applicative. Sono già state citate le possibili applicazioni come materiali per l'immagazzinamento di energia o come matrici di supporto per catalizzatori, ma a queste vanno indubbiamente aggiunte quelle come sensori chimici, ad esempio di gas, sensori fisici, ad esempio di pressione, o, più in generale, per applicazioni nell'abito, molto ampio, dell'elettronica flessibile. Molte di queste sono attualmente in fase di valutazione, ed alcune sono anche state oggetto di proposte progettuali, anche per i materiali prodotti nell'ambito di questo lavoro di tesi.

Per concludere, va segnalato che i risultati via via conseguiti durante il lavoro di tesi sono stati presentati come poster a due congressi internazionali nel corso del 2015, **GraphITA2015** (Bologna, 14 - 18 Settembre 2015), e **FisMat2015** (Palermo, 28 Settembre - 2 Ottobre 2015), saranno oggetto di una presentazione orale (della Dott.ssa M. Christian) nel corso del congresso Graphene2016 (Genova, 19 - 22 Aprile 2016) e verranno pubblicati nel volume "**GraphITA 2015 - Selected Papers from the Workshop on Synthesis, Characterization and technological Exploitation of Graphene and 2D Materials Beyond Graphene**" (Springer 2016, V. Morandi and L. Ottaviano Editors).

Ringraziamenti

I miei ringraziamenti vanno a tutti coloro che hanno messo a disposizione parte del loro tempo per introdurmi ed accompagnarmi a comprendere cosa significhi svolgere un'attività di ricerca.

Senza pretendere un ordine, ringrazio in modo sentito la Dottoressa Meganne Christian per avermi accompagnata pazientemente a prendere coscienza del metodo con cui approcciarsi di fronte a nuovi esperimenti e di come le idee guida sorgano spontanee dall'analisi del problema.

Ringrazio la Professoressa Daniela Cavalcoli per essersi resa disponibile lungo il percorso di apprendimento, supportandomi sia nelle scelte prese durante l'attività di ricerca, sia per quelle future.

Ringrazio il Dottor Vittorio Morandi per aver coordinato e seguito in profondità il lavoro di ricerca, dandomi l'opportunità di espormi ed, a volte, imparare dai miei errori.

Ringrazio Fabiola Liscio, Allesandro Kovtun, Rita Rizzoli, Luca Ortolani, Martina Pittori, il Prof. Luca Pasquini, Maurizio Puzanghera, Diego Marini e chiunque abbia condiviso l'ambiente di ricerca in maniera propositiva o anche semplicemente con cordialità, riconoscendo che fare ricerca non significa solo perseguire un obiettivo, ma prima di tutto creare un ambiente dove mettersi a confronto in maniera costruttiva, condividendo il proprio sapere e stimolando la curiosità.

Ringrazio i miei genitori, mio fratello, i miei amici e parenti per essere il perenne sostegno e stimolo che mi spronano a seguire le mie passioni e dividerne di nuove.

Infine, ma non con meno importanza, ringrazio i miei compagni di università che hanno reso sicuramente più gradevole e divertente questo percorso di studio.

Bibliografia

- [1] Zhiting Li, Feng Zhou, David Parobek, Ganesh J. Shenoy, Patrick Muldoon, Haitao Liu.
Copper substrate as a catalyst for the oxidation of chemical vapor deposition-grown graphene *Journal of Solid State Chemistry*. (2014).
- [2] Zongping Chen, Wencai Ren, Libo Gao, Bilu Liu, Songfeng Pei and Hui-Ming Cheng.
Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition
LETTERS, DOI: 10.1038/NMAT3001. (10 APRIL 2011).
- [3] Byung Hyun Min, Dae Woo Kim, Kyoung Hwan Kim, Hyung Ouk Choi, Sung Woo Jang, Hee-Tae Jung.
Bulk scale growth of CVD graphene on Ni nanowire foams for a highly dense and elastic 3D conducting electrode
ScienceDirect, (2014).
- [4] G.A. Lopez, E.J. Mittemeijer.
The solubility of C in solid Cu
Max Planck Institute for Metals Research and Institute of Physical Metallurgy, University of Stuttgart, Heisenbergstr, 3, D-70569, Stuttgart, Germany. 17 April 2004.
- [5] K. Natesan and T. F. Kassner.
Thermodynamics of Carbon in Nickel, Iron-Nickel and Iron-Chromium-Nickel Alloys.
Materials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, III. 60439, November 1973.
- [6] Da Hee Jung, Cheong Kang, Minjung Kim, Hyeonsik Cheong, Hangil Lee and Jin Seok Lee.
Effects of Hydrogen Partial Pressure in the Annealing Process on Graphene Growth
J. Phys. Chem. C, 2014.

- [7] Wei Chen, Zhongli Fan, Gaofeng Zeng, Zhiping Lai.
Layer-dependent supercapacitance of graphene films grown by chemical vapor deposition on nickel foam
Journal of Power Sources, 225, (2013).
- [8] Congqin Miao, Churan Zheng, Owen Liang and Ya-Hong Xie.
Chemical Vapor Deposition of Graphene.
University of California, Los Angeles, United States, September 11, 2015.
- [9] Y. Zhang, L. Gomez, F.N. Ishikawa, A. Madaria, K. Ryu, C. Wang, A. Badmaev, C.W. Zhou.
The Journal of Physical Chemistry Letters 1, (2010).
- [10] J. Shelton, H. Patil, J. Blakely.
Surface Science, 43, (1974).
- [11] Yu Cao, Qingmei Su, Renchao Che, Gaohui Du, Bingshe Xu.
One-step chemical vapor synthesis of Ni-graphene nanocomposites with excellent electromagnetic and electrocatalytic properties
Synthetic Metals 162, (2012).
- [12] Peter M. Wilson, Gilbert N. Mbah, Thomas G. Smith, Daniel Schmidt, Rebecca Y. Lai, Tino Hofmannbc and Alexander Sinitskii.
Three-dimensional periodic graphene nanostructures
Journal of Materials Chemistry C, (2014).
- [13] Enrico Mosca.
Atmosfera controllate nella metallurgia delle polveri. Teoria e pratica.
Associazione Italiana di Metallurgia.
- [14] J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen.
Observation of Surface Melting
Phys. Rev. Lett., vol. 54, p.134, (1985).
- [15] S.L. Lai, J.Y. Guo; V. Petrova; G. Rammath; L.H. Allen.
Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements
Phys. Rev. Lett., vol. 77, p.99, 1 July 1966.
- [16] K.K. Nanda, S.N. Sahu; S.N. Behera.
Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems
Phys. Rev. A, vol. 66, p. 013208, (2002).

- [17] W.H. Qi, M.P. Wang.
Size effect on the cohesive energy of nanoparticle
Journal of Materials Science Letters, vol. 21, p. 1743, Springer Netherlands, November 2002.
- [18] K.K. Nanda, S.N. Sahu; S.N. Behera.
Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems
Phys. Rev. A, vol. 66, p. 013208, (2002).
- [19] Zakir Hossain, James E. Johns, Kirk H. Bevan, Hunter J. Karmel, Yu Teng Liang, Shinya Yoshimoto, Kozo Mukai, Tatanori Koitaya, Jun Yoshinobu, Maki Kawai, Amanda M. Lear, Larry L. Kesmodel, Steven L. Tait and Mark C. Hersam.
Chemically homogeneous and thermally reversible oxidation of epitaxial graphene
Nature Chemistry 4, pp.305-309, (2012).
- [20] L. Baraton et al.
On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films.
EPL col 96, Pag. 46003. (2011).
- [21] <http://www.ing.unitn.it/colombo/Connettori/CAPITOLI/Appendiceossidazione.html>
- [22] L. Baraton et al.
On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films.
EPL col 96, Pag. 46003. (2011).
- [23] Andrea C. Ferrari
Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects.
Science Direct, Solid State Communications 143, Pag. 47-57. (2007).
- [24] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim
Raman spectrum of Graphene and Graphene Layers.
Physical Review Letters, PRL 97, 187401. (2006).
- [25] Sito del NIST: <http://srdata.nist.gov/xps/ElmSpectralSrch.aspx?selEnergy=AP>
- [26] Larciprete
Sincrotron data for peak position interpretation in CVD graphene oxidated.
JACS, 133, 17315, (2011).

- [27] M O Krause and J G Ferreira ***K x-ray emission spectra of Mg and Al.***
J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., Vol. 8, No.12, (1975).
- [28] ***Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena***, 128, 205,
(2003).
- [29] John F.Moulder, William F.Stickle, Peter E.Sobol and Kenneth D.Bomben
Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.
Perkin Elmer Corporation, U.S.A., October, 1992.
- [30] I.Vlassioux, M.Regmi, P.Fulvio, S.Dai, P.Datskos, G.Eres and S.Smirnov
Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene
ACS Nano, vol. 5, no. 7, pp. 6069-6076, (2011).
- [31] 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.
Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes.
Nature, 457(7230):706-710, (2009).
- [32] F.Akbar, M.Kolahdouz, Sh.Larimian, B. Radfar, H.H.Radamson
Graphene synthesis, characterization and its applications in nanophotonics, nanoelectronics, and nanosensing
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE MATERIALS IN ELECTRONICS,
JULY 2015.
- [33] http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition
- [34] Ivan Vlassioux, Murari Regmi, Pasquale Fulvio, Sheng Dai, Panos Datskos,
Gyula Eres, and Sergei Smirnov
Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene.*ACS NANO*, VOL.5, NO.7, 6069-6076, (2011).
- [35] https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope
- [36] <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/resolution.html>
- [37] E. T. Whittaker
The Theory of Optical Instruments
Merchant Books, pp.53-54 and 69, August 2008.
- [38] <https://www.bo.imm.cnr.it/site/organization/departments/technology/cleanroom>
- [39] Sergej Tsyganov, Jochen Kastner, Bernd Rellinghaus, Thomas Kauffeldt,
Frank Westerhoff and Dietrich Wolf
Analysis of Ni nanoparticle gas phase sintering
Phys. Rev. B 75, 045421, 17 January 2007.

- [40] Jonathan N.Coleman
Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene
Accounts of Chemical Research, vol.46, pag.14, (2013).
- [41] Amélie Catheline et al.
Graphene solutions
Chemical Communication, vol.47, pag.5470, (2011).
- [42] X Han et al.
Scalable, printable, surfactant-free graphene ink directly from graphite
Nanotechnology, vol.24, pag.1, (2013).
- [43] A.C. Ferrari et al.
Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems
Nanoscale accepted manuscript, (2014).
- [44] H.Tetlow, J. Posthuma de Boer, I.J.Ford, D.D.Vvedenskyb, J.Coraux, L.Kantorovich
Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment
Physics Reports, Volume 542, Issue 3, Pages 195-295, 20 September 2014.
- [45] Christos Dimitrakopoulos et al.
Wafer-scale epitaxial graphene growth on the Si-face of hexagonal SiC(0001) for high frequency transistors
J. Vac. Sci. Technol., vol.B28, pag.985, (2010).
- [46] A. K. Geim and K. S. Novoselov
The rise of graphene
Nature Materials, vol. 6, March 2007.
- [47] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari
Graphene photonics and optoelectronics
Nature Photonics 4, 611 - 622, (2010).
- [48] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov
Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene
Nature Vol 438, 10 November 2005.
- [49] K.I. Bolotina, K.J. Sikesb, Z. Jianga, M. Klimac, G. Fudenberg, J. Honec, P. Kima, H.L. Stormer
Ultrahigh electron mobility in suspended graphene
Solid State Communications Vol 146, Issues 9-10, pages 351-355, June 2008.

- [50] Alexander A. Balandin et al.
Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene
Nano Letters vol. 8, pag. 902, (2008).
- [51] D. and M. Dragoman
Giant thermoelectric effect in graphene
Applied Physics Letters, vol. 91, pag. 203116, (2007).
- [52] Neil Savage
Super Carbon
Nature, vol.483, pag.530, (2012).
- [53] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar¹, James Hone
Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene
Science, vol.321, Issue 5887, pp. 385-388, 18 July 2008.
- [54] Yanwu Zhu , Shanthi Murali , Weiwei Cai , Xuesong Li , Ji Won Suk , Jeffrey R. Potts , and Rodney S. Ruoff
Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications
Adv. Mater., XX, pp.1-19, (2010).
- [55] <http://mrl.illinois.edu/sites/default/files/pdfs/Workshop08X-rayHandouts.pdf>
- [56] Andy Nieto, Benjamin Boesl, Arvind Agarwal
Multi-scale intrinsic deformation mechanisms of 3D graphene foam
ScienceDirect, Carbon 85, pp. 299-308, (2015).
- [57] Kallol Roy¹, Medini Padmanabhan, Srijit Goswami, T. Phanindra Sai, Gopalakrishnan Ramalingam, Srinivasan Raghavan and Arindam Ghosh
Graphene-MoS₂ hybrid structures for multifunctional photoresponsive memory devices
Nature Nanotechnology, 20 October 2013.
- [58] Byung HyunMin, DaeWoo Kim, Kyoung Hwan Kim, Hyung Ouk Choi, Sung-Woo Jang, Hee-Tae Jung
Bulk scale growth of CVD graphene on Ni nanowire foams for a highly dense and elastic 3D conducting electrode
Science Direct, Carbon 80, pp.446-452, (2014).
- [59] Zhen Yuan Xia, Di Wei, Elzbieta Anitowska, Vittorio Bellani, Luca Ortolani, Vittorio Morandi, Massimo Gazzano, Alberto Zanelli, Stefano Borini, Vincenzo Palermo
Electrochemically exfoliated graphene oxide/iron oxide composite

foams for lithium storage, produced by simultaneous graphene reduction and Fe(OH)3 condensation

ScienceDirect, Carbon 84, pp. 254-262, (2015).

[60] Uwe Holzwarth and Neil Gibson

The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'

Nature Nanotechnology, Vol.6, September 2011.

[61] H. P. Myers

Introduction Solid State Physics

Second Edition, Chalmers University of Technology, Sweden,

published in the Taylor and Francis e-Library, 2009.