

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

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

Tecniche di trasferimento di film di Grafene ottenuto per CVD

Relatore:
Dott. Vittorio Morandi

Correlatore:
Ing. Piera Maccagnani

Presentata da:
Cristiana Antonella
Mastropiero

Anno Accademico 2018/2019

Indice

Introduzione	5
1 Grafene: Proprietà e produzione	6
1.1 Fisica del grafene	6
1.1.1 Struttura cristallina	7
1.1.2 Struttura elettronica	7
1.2 Proprietà del grafene: "the wonder material"	9
1.2.1 Proprietà elettriche	9
1.2.2 Proprietà termiche	10
1.2.3 Proprietà meccaniche	11
1.2.4 Proprietà ottiche	12
1.3 Sintesi del grafene	13
1.3.1 Chemical Vapor Deposition	14
1.3.2 Crescita diretta del grafene su substrato target	16
2 Trasferimento del grafene	18
2.1 Principali tecniche di trasferimento	18
2.1.1 Trasferimento senza layer di supporto	19
2.1.2 Trasferimento con layer di supporto	19
2.2 Trasferimento con polimetilmetacrilato (PMMA)	21
2.2.1 Il polimetilmetacrilato	21
2.2.2 La procedura	22
2.3 Una nuova frontiera green: il trasferimento con bio-polimero	26
2.3.1 Perché il polilattide?	26
2.3.2 La procedura con PLA	27
3 Studio del PLA e analisi dati	33
3.1 Test PLA su rame	34
3.2 Studio delle proprietà ottiche del PLA e misure di spessore del film	37
3.2.1 Apparato sperimentale	37
3.2.2 Misure di spessore	38

3.3	Analisi dei campioni	40
3.3.1	Analisi tramite imaging	41
3.3.2	Misure di resistenza strato	47
	Conclusione	52
	Ringraziamenti	52
	Riferimenti bibliografici	52

Introduzione

Il grafene, un monolayer bidimensionale di atomi di carbonio legati con ibridazione sp^2 , è uno dei più promettenti nanomateriali ad oggi conosciuti, sia per la ricerca fondamentale che per le possibili applicazioni industriali. Scoperto per la prima volta nel 2004, da parte di due scienziati dell'università di Manchester, Andrej Geim e Konstantin Novoselov, ha rapidamente attratto l'interesse della comunità scientifica internazionale, grazie alle sue straordinarie proprietà, ed ha portato Geim e Novoselov a vincere il Premio Nobel per la Fisica nel 2010.

Quello della messa a punto di processi di sintesi e di trasferimento del materiale su grandi aree, preservandone caratteristiche e proprietà, è stato ed è uno dei campi di maggiore interesse ed attività, in quanto rappresenta un tassello fondamentale per il futuro sfruttamento industriale del materiale. Nonostante l'enorme impegno della comunità scientifica su questi temi, e nonostante le significative conquiste e passi avanti fatti in questi anni, quello della sintesi e del trasferimento rimane un tema aperto, ed una sfida scientifica e tecnologica ancora oggi non banale.

In questo contesto si è inserito il mio lavoro di tesi svolto presso i laboratori della sede di Bologna dell'Istituto per la Microelettronica ed i Microsistemi del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IMM-CNR), con il duplice obiettivo, da una parte, di studiare una delle prime e più proficue tecniche adottate per il trasferimento del grafene- il trasferimento wet con il PMMA come polimero di supporto- e dall'altra di testare una nuova metodologia, capace di rispondere alla costante richiesta di sostenibilità ambientale- la tecnica di trasferimento wet con bio-polimero, il PLA.

Dopo un primo capitolo mirato alla presentazione delle proprietà e sintesi del grafene, si entrerà nell'argomento centrale del manoscritto: il trasferimento di grafene, presentando una *review* sulle possibili tecniche, focalizzandosi poi sulle procedure alla base dei due processi di trasferimento realizzati. Il terzo capitolo, infine, verterà sulla messa a punto del nuovo trasferimento con PLA e sull'analisi dei campioni prodotti, dimostrando l'applicabilità e l'efficacia di questo polimero naturale nella fase di trasferimento del grafene.

Capitolo 1

Grafene: Proprietà e produzione

1.1 Fisica del grafene

Il grafene è un foglio di atomi di carbonio disposti a formare un reticolo esagonale. Ogni singolo foglio è spesso quanto un solo atomo e, quindi, in confronto ha un'estensione laterale enorme, come un lenzuolo molto flessibile eppure resistente. Per questo si parla di grafene come di un materiale bidimensionale, in cui si considerano solo le due dimensioni del piano, mentre la terza, pari allo spessore di un singolo atomo, è approssimabile a zero! Le straordinarie proprietà del grafene dipendono dal suo elemento costituente, il carbonio. Nel suo stato fondamentale, l'atomo di carbonio, costituito da 6 protoni e 6 elettroni, ha una configurazione elettronica di $1s^2 2s^2 2p^2$. Una differenza energetica di soli 4 eV fra gli orbitali 2s e 2p, rende favorevole l'eccitazione di un elettrone per poter ottenere, in presenza di altri elementi, come H, C, O, legami covalenti. L'effetto complessivo è di sovrapposizione degli orbitali s e p, effetto denominato ibridazione, e si presenta in tre forme possibili a seconda del numero di orbitali coinvolti: sp^1 , sp^2 , sp^3 ; generando forme macroscopiche completamente diverse, le cosiddette forme allotropiche del carbonio, come mostrato in Figura 1.1

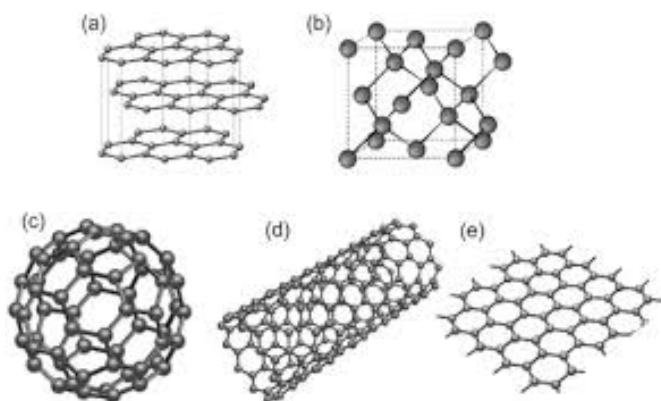


Figura 1.1: Alcune forme allotropiche del carbonio: a) grafite, b) diamante, c)fullerene d) nanotubo, e) grafene.

1.1.1 Struttura cristallina

Il grafene possiede un'ibridazione sp^2 , in cui si osservano due orbitali posti sullo stesso piano e a distanza di 120° , e un terzo orbitale non ibrido sul piano perpendicolare, che ospitano i 4 elettroni di valenza. Tre di questi formano legami σ con altrettanti atomi di carbonio e il restante orbitale non ibrido produce un legame π delocalizzato sopra il piano della molecola: possiamo, quindi, vedere il grafene come una "piastrellatura" di esagoni di benzene in cui l'idrogeno viene sostituito con il carbonio [1]. Questa struttura esagonale planare e periodica viene definita a nido d'ape ed è possibile modellizzare la disposizione degli atomi nel cristallo attraverso la teoria del reticolo di Bravais[2], ovvero pensando ogni atomo come un punto individuabile con un vettore dato dalla combinazione lineare di vettori, detti primitivi, che definiscono la base del reticolo. In questo caso, gli atomi di carbonio non corrispondono ai punti di un reticolo di Bravais, ma la cella primitiva può essere risolta combinando due *sotto-reticoli triangolari di Bravais*, ottenendo una *base a due atomi*, indicati in Figura 1.2 con le lettere **A** e **B**. I vettori primitivi del reticolo sono dati da: [3]

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

dove $a = a_{cc}\sqrt{3}$ è la costante di reticolo definita tramite la distanza di legame $a_{cc} = 0.142 \text{ nm}$. Mentre, i vettori primitivi del reticolo reciproco hanno formula:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (1.2)$$

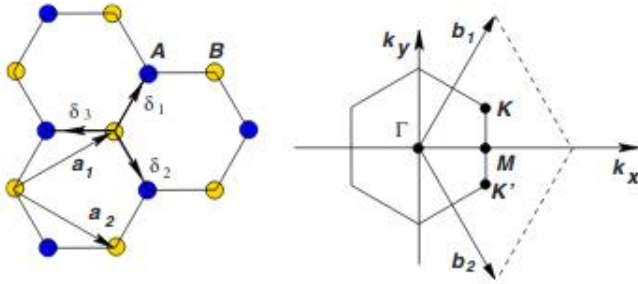


Figura 1.2: Reticolo a nido d'ape e la zona di Brillouin. A sinistra: reticolo della struttura del grafene, a_1 e a_2 sono i vettori unitari e $\delta_i, i = 1, 2, 3$ sono i vettori per gli atomi adiacenti. A destra: corrispondente zona di Brillouin, con i vettori primitivi del reticolo reciproco, b_1 e b_2

1.1.2 Struttura elettronica

La struttura delle bande energetiche e delle zone di Brillouin si può ricavare attraverso l'approssimazione di *tight-binding* [4]. Di particolare importanza sono i due punti evidenziati in Figura 1.2, \mathbf{K} e \mathbf{K}' , detti punti di Dirac, ai vertici della zona di Brillouin, anch'essa di forma esagonale. Le loro posizioni nello spazio dei momenti sono: [3]

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3a\sqrt{3}}\right) \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3a\sqrt{3}}\right) \quad (1.3)$$

In questi punti le bande del grafene si toccano, creando una zona avente energia pari all'energia di Fermi, e rappresentano di fatto il band gap tra le due bande che risulta nullo. Il grafene è quindi un *semimetallo* o *semiconduttore a gap zero*, una configurazione dove banda di conduzione e banda di valenza si toccano, nei sei punti di vertice (Figura 1.3). L'energia degli elettroni, in prossimità, mostra una dipendenza lineare dal vettore d'onda.

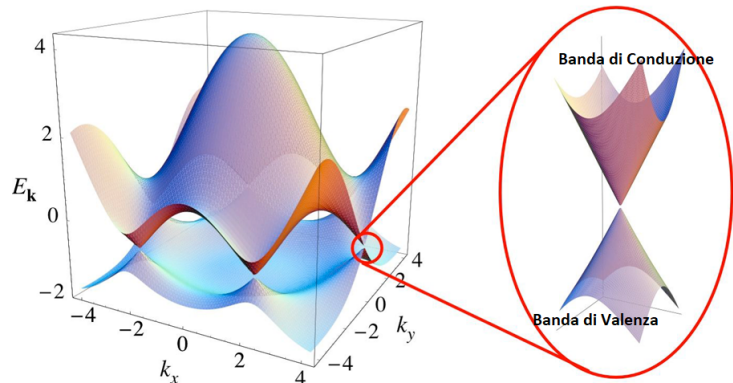


Figura 1.3: Struttura a bande del grafene.

La peculiarità che rende così speciale il grafene per la ricerca è il suo spettro energetico molto simile allo spettro di Dirac per fermioni senza massa, la cui caratteristica essenziale è indicata come *charge-conjugation symmetry* [5]. Per una particella di Dirac con massa m , c'è un gap fra l'energia minima dell'elettrone $E_0 = mc^2$ e l'energia massima del positrone, $-E_0$ (c è la velocità della luce). Quando l'energia dell'elettrone è $E \ll E_0$, l'energia avrà una dipendenza lineare dal vettore d'onda \vec{k} , $E = c\hbar k$; particelle a massa nulla hanno un gap nullo e questa relazione vale ad ogni energia. Abbiamo, dunque, una situazione unica: i portatori di carica all'interno del grafene si comportano come particelle cariche a massa nulla. Questi risultati sono conseguenza della struttura cristallina: il salto quanto-meccanico fra i due sotto-reticoli porta alla formazione di due bande e la loro intersezione vicino ai bordi della zona di Brillouin produce lo spettro di energia conica. Di conseguenza, le particelle nel grafene mostrano una relazione di dispersione lineare identica alla precedente, in cui il ruolo della velocità della luce è svolto dalla velocità di Fermi $v_F = c/300$. Data la capacità di muoversi come privi di massa, i portatori di carica presentano un'elevata mobilità, rendendo il grafene un ottimo conduttore elettrico (come vedremo brevemente nel seguito).

1.2 Proprietà del grafene: "the wonder material"

Nove anni dopo il premio Nobel per la fisica e quindici dal primo report sul grafene monolayer freestanding [6], l'interesse per il "wonder material" è ancora in crescita, come si evince dal numero di articoli pubblicati ogni anno e dalla massiccia ricerca sul grafene in tutto il mondo. La ragione di questo interesse è dovuta alla multifunzionalità di tale cristallo 2D, frutto di un complesso di proprietà rare e sfruttabili in molteplici applicazioni, come la conducibilità termica dell'ordine di 5,000 W/mK, un'alta mobilità elettronica a temperatura ambiente (230,000 cm²/V s) e un grande modulo elastico (1 TPa), come meglio illustrato nel seguito. Tutte proprietà su cui ancora vi è molto da scoprire, data la difficoltà di applicazione dei metodi classici: per un film trasparente dello spessore di circa 0.3 nm è molto complesso studiare le proprietà intrinseche e risulta spesso necessario un supporto.

Inoltre, l'utilizzo del grafene in dispositivi reali su larga scala risulta una sfida ancora aperta e il problema principale risiede nella difficoltà di produrre grafene di buona qualità senza difetti reticolari e contaminazioni chimiche (vedi [sezione 1.3](#)).

1.2.1 Proprietà elettriche

La particolare struttura elettronica conferisce al grafene proprietà uniche di trasporto di carica; primo fra tutti l'effetto di trasporto ambipolare, vale a dire ad opera sia di elettroni che di lacune. Avremo, di conseguenza, eccezionali proprietà di trasporto in confronto ai più comuni semiconduttori, come mostrato in Tabella 1.1 [7]. Le misure

Proprietà	Si	Ge	GaAs	2DEG	Grafene
E_g a 300K(ev)	1.1	0.67	1.43	3.3	0
m^*/m_e	1.08	0.55	0.067	0.19	0
μ_e a 300 K (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1350	3900	4600	1500-2000	$\sim 2 \times 10^5$
v_{sat} (10 ⁷ cm/s)	1	0.6	2	3	~ 4

Tabella 1.1: Confronto delle proprietà elettroniche fra il grafene e altri semiconduttori in uso. Energia di gap (E_g), massa efficace dell'elettrone (m^*/m_e), mobilità elettronica a 300K (μ_e) e velocità di saturazione (v_{sat}) sono riportate in tabella per silicio, germanio, arsenuro di gallio e l'eterostruttura di AlGaIn/GaN 2DEG [8].

delle proprietà elettriche del grafene vengono realizzate, solitamente, attraverso un setup in cui il film è depositato su un wafer di silicio ossidato (SiO₂/Si) e sono inevitabilmente alterate da impurità intrappolate tra il substrato e il grafene. Misure su grafene sospeso tra due elettrodi, dopo essere stato rimosso dal suo substrato, mostrano un valore di mobilità elettronica superiore, ma consistente con quelli ricavati per il grafene su substrato: $\mu_e = 1/nep_{\text{xx}} \sim 28,000 \text{ cm}^2/\text{V s}$ a $n \sim 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, dove n è la densità dei portatori di carica e ρ_{xx} è la resistività [9]. Questo indica la presenza di residui assorbiti dalla

superficie di grafene ma che, attraverso un processo di annealing elettrico, riescono ad essere rimossi dai device sospesi portando la mobilità a valori superiori di $60,000 \text{ cm}^2/Vs$, con picchi di $230,000 \text{ cm}^2/Vs$, in quanto la resistività cala di un fattore 8.

1.2.2 Proprietà termiche

L'energia termica nei solidi può essere trasmessa tramite i portatori di carica, i fononi, onde elettromagnetiche o di spin od altri tipi di eccitazione. A seconda del tipo di solido, il fenomeno dipende maggiormente dall'uno o dall'altro contributo; ad esempio in un metallo, essendo gli elettroni liberi di muoversi, medieranno anche la trasmissione di calore, mentre in materiali isolanti i fononi sono i trasportatori predominanti. L'attitudine di un materiale a lasciarsi attraversare dal calore è determinata dalla sua *conducibilità termica*.

Nel grafene vi è un accoppiamento elettrone-fonone dipendente dalla temperatura: al di sotto di un 1 K avremo un trasporto termico dato dalla diffusione elettronica, viceversa a temperature maggiori questo contributo è trascurabile ed il trasporto è ad opera dei fononi [10]. In Figura 1.4 vediamo il passaggio fra il regime diffusivo elettronico e l'accoppiamento elettrone-fonone, in funzione della temperatura. Tale meccanismo,

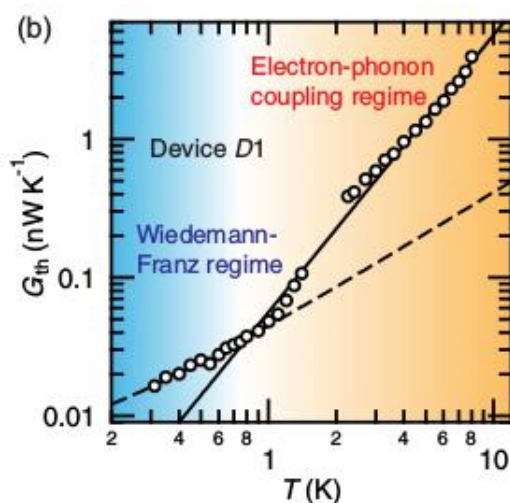


Figura 1.4: Conduttanza termica in funzione della temperatura con densità di carica $n = -2.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. La linea continua è il power-law fit per la conduttanza sopra 1.5 K, in altri termini il contributo fononico, mentre la linea tratteggiata è il best fit per valori di conduttanza che soddisfano la legge di Wiedemann-Franz, ovvero il contributo elettronico. [10]. La dimensione del punto indica l'incertezza associata ad ogni misura.

oltre ad avere implicazioni teoriche e sperimentali importanti, definisce una conducibilità termica elevata. La sua prima misura sperimentale fu eseguita solamente nel 2008 dal gruppo di Balandin, usando lo spettro Raman ¹ del grafene, e il valore dedotto a

¹ La spettroscopia Raman è una tecnica non distruttiva di analisi dei materiali, basata sul fenomeno di diffusione di una radiazione elettromagnetica monocromatica da parte del campione analizzato. La

temperatura ambiente è compreso tra $(4.84 \pm 0.44) \cdot 10^3$ W/mK e $(5.30 \pm 0.48) \cdot 10^3$ W/mK [12].

1.2.3 Proprietà meccaniche

La stabilità dei legami σ fra gli orbitali ibridi sp^2 rende il grafene il materiale più resistente agli stress meccanici finora conosciuto.

Il modulo di Young rappresenta il rapporto fra lo sforzo a cui è sottoposto un materiale e la deformazione che ne deriva ed è indice dell'elasticità del materiale stesso. Attraverso un microscopio a forza atomica (AFM), Hone e i suoi colleghi sono riusciti a misurare sia le proprietà elastiche che lo stress di rottura di un monolayer di grafene sospeso su aperture circolari. Dalle simulazioni e dati sperimentali, è stato dedotto un valore del modulo di Young di $E = (1.0 \pm 0.1)$ TPa [13]. Altri report hanno ottenuto valori diversi di rigidità, probabilmente dovuti alla presenza inevitabile di accartocciamenti del film. I risultati di un recente studio [14] mostrano che il grafene è reso significativamente meno rigido in funzione di accartocciamenti fuori dal piano, con una rigidità di $20 - 100 N \cdot m^{-1}$.

Infine, una proprietà di notevole importanza per le applicazioni tecnologiche è la resistenza alla frattura. Dalle conclusioni di diversi studi, emerge che la durezza del grafene, similmente per le membrane, dipende pesantemente dal legame più debole quando c'è una frattura, e lo stress legato ad essa diminuisce aumentando la lunghezza della frattura stessa [15]. È interessante notare che un policristallo di grafene ha una resistenza alla frattura più alta del 20-35% [16]. Questo dimostra che, al contrario della comune percezione che i difetti indeboliscono il grafene, i bordi di grano presenti nel film di grafene policristallino lo rendono più duro rispetto al grafene monocristallino, in quanto, se si creano degli strappi, distribuiscono meglio lo stress e consentono deformazioni su tutta l'area, e ciò può essere una linea guida per la preparazione di grafene CVD con definita durezza.

radiazione elettromagnetica interagendo con gli elettroni delle molecole induce su di esse un dipolo elettrico oscillante responsabile del processo di diffusione della radiazione incidente. Analizzando la radiazione si possono distinguere componenti con diverse energie. La componente Rayleigh proviene da un processo di diffusione elastico che non comporta scambio di energia con il sistema ed ha la stessa energia della radiazione incidente. Le componenti Stokes che hanno energie minori e le componenti anti-Stokes che hanno energie maggiori rispetto alla radiazione incidente provengono da processi di diffusione anelastici. Nel grafene, lo shift energetico dovuto a processi anelastici produce tre picchi principali: G, dovuto a vibrazioni nel piano, che indica la presenza di carbonio, 2D, meno intenso corrispondente a una differente vibrazione nel piano, indica la qualità della struttura del grafene e infine il picco D, è prodotto da fenomeni di scattering anelastico dovuti a cariche secondarie generate da difetti nel reticolo. Per maggiori informazioni sullo spettro Raman del grafene si veda la Ref [11].

1.2.4 Proprietà ottiche

A differenza di altri composti a base di carbonio, come la grafite o il diamante, il grafene risulta quasi completamente trasparente in conseguenza allo spessore estremamente ridotto: un single-layer di grafene ha uno spessore nominale di 0.34 nm.

La trasmittanza per un singolo strato di grafene può essere ricavata dalla relazione di Fresnel nel limite di un film sottile, in termini della costante di struttura α (una costante fisica che determina l'interazione fra materia e campo elettromagnetico) come: $T = (1 + 0.5\pi\alpha)^{-2} \simeq 1 - \pi\alpha \simeq 97.7\%$ [17]. Un single-layer di grafene è in grado di riflettere meno dello 0.1% della luce incidente nella regione del visibile, valore che sale a $\sim 2\%$ con 10 layer. I fogli di grafene si comportano come un gas elettronico bidimensionale, sono quasi otticamente non interagenti fra loro e l'assorbanza è approssimativamente proporzionale al numero di layer, ognuno dei quali contribuisce con un fattore di $A = 1 - T = \pi\alpha = 2.3\%$ della luce. L'assorbimento risulta lo stesso nell'intervallo di lunghezza d'onda compreso fra 300 e 25000 nm, con un picco nella regione dell'UV (250 nm), attribuito alle transizioni elettroniche interbanda fra stati non occupati π^* .

La notevole trasparenza, bassa riflettanza e elevata mobilità di carica, accompagnati alla flessibilità e stabilità, rendono il grafene una scelta promettente per le applicazioni optoelettroniche.

1.3 Sintesi del grafene

Dalla scoperta del grafene, isolato nel 2004 tramite la tecnica dello *scotch-tape* o esfoliazione meccanica, i metodi di sintesi e produzione in uso sono notevolmente aumentati: esfoliazione meccanica o chimica, che può avvenire tramite solventi, soluzioni acquose o intercalanti, esfoliazione elettrochimica, *bottom-up synthesis*, *chemical vapor deposition* (CVD), riduzione chimica dell'ossido di grafene sono alcuni dei possibili esempi. È chiaro che l'intensa ricerca sulla produzione del grafene è rivolta a trovare modalità che rendano pellicole di grafene puro (i.e. a singolo strato, Single-Layer-Graphene, SGL) riproducibili su scala industriale con difetti trascurabili, ma proprietà specifiche per la realizzazione dei diversi dispositivi. Ogni metodo di produzione, infatti, attribuisce differenti caratteristiche al materiale finale e alla sua possibilità di uno sviluppo su larga scala. Vantaggi e svantaggi dei vari metodi sono presentati in un recente articolo di Raccichini et al. [18]. Gli autori li hanno valutati in base alla qualità e purezza del grafene prodotto e in base a costi, scalabilità e resa del metodo, come mostra la Figura 1.5. Questo dimostra che la scelta di

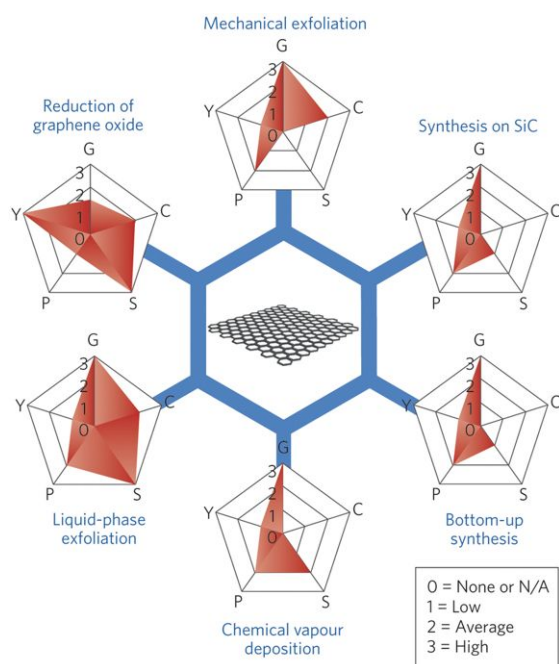


Figura 1.5: Caratteristiche principali dei più comuni metodi di produzione su una scala 0-3. (G) si riferisce alla qualità del grafene, (C) si riferisce ai costi di produzione (un basso valore corrisponde ad un alto costo), (S) si riferisce alla scalabilità, (P) si riferisce alla purezza e (Y) si riferisce alla resa di ogni preparazione.

un metodo dipende dall'applicazione finale del materiale prodotto; ad esempio, sebbene sia la meno scalabile tra le tecniche di produzione, lo scotch tape assicura il grafene della più alta qualità, mentre la riduzione dell'ossido di grafene ha un'alta resa ma crea un materiale di minore qualità.

In questa sezione, saranno espone due tecniche innovative nella produzione del grafene: la *Deposizione da Fase Vapore* (CVD), illustrando i passaggi eseguiti nei laboratori della

sezione di Bologna dell'Istituto per la Microelettronica ed i Microsistemi (IMM) del CNR, e la crescita diretta sul substrato target.

1.3.1 Chemical Vapor Deposition

È una procedura di crescita nella quale viene prodotto il grafene attraverso la reazione chimica di un gas, detto precursore, con superfici apposite che fungono da catalizzatori e sostegno per la formazione di deposizioni stabili. Diversi esperimenti mostrano che i tipi di precursori possono, inoltre, essere liquidi, come il polimetilmetacrilato (PMMA), il fluorene o il saccarosio, od anche solidi, come l'esano, o diversi tipi di alcool [19]. Invece, come catalizzatori sono usati metalli o metalli di transizione, quali il platino, il nickel, il cobalto e il rame.

In Figura 1.6 è mostrata la fornace CVD in dotazione presso l'IMM di Bologna. Un



Figura 1.6: Fornace CVD a pareti calde per la sintesi del grafene. Gli elementi principali dell'apparecchiatura sono in evidenza: A) condotta di immissione dei gas, B) tubo in quarzo, C) pompa a vuoto, D) condotta di evacuazione dei gas.

tubo in quarzo (B), all'interno del quale avviene il processo vero e proprio, è inserito in una fornace CVD a pareti calde. Attorno al tubo, all'interno del forno, sono presenti dei riscaldatori, delle bobine che trasmettono il calore al quarzo. I gas sono introdotti dal lato sinistro (A) attraverso un flussimetro per controllarne il flusso e fuoriescono da (D). Il sistema è collegato ad una pompa per il vuoto (C), in grado di abbassare la pressione a valori di 0.1 Torr.

La produzione di grafene CVD avviene nella camera pulita dei laboratori dell'IMM, ed è organizzata in cinque passi principali, schematizzati in Figura 1.7:

- **Preparazione del substrato**

Con un cutter viene tagliato un foglio di rame commerciale dello spessore di $25 \mu m$ delle dimensioni desiderate, facendo attenzione a non creare pieghe o increspature,

in quanto determinano sovracrescite; la porzione di foglio di rame viene poi posta all'interno del tubo in quarzo a temperatura ambiente.

- **Pulizia del tubo**

Dopo aver sigillato il tubo, si crea il vuoto e vengono fatti fluire 1000 sccm (*standard cubic centimetres*) di argon a temperatura ambiente per circa 10 minuti, in maniera tale da saturare il tubo, riducendo i residui di altri gas.

- **Annealing**

Si avvia un rampa termica di circa $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$, cambiando il flusso di argon con un flusso di idrogeno, per portare il rame a una temperatura prossima a quella di fusione, circa 1000°C . Ha inizio l'*annealing* del rame della durata di 30 minuti, che ha l'effetto di aumentare i domini cristallini e eliminare eventuali impurità dalla superficie del rame.

- **Deposizione**

Si affianca al flusso dell'idrogeno quello di metano in rapporto $\text{H}_2:\text{CH}_4=500:50$ per 10 minuti. Il metano a contatto col rame è sottoposto a una reazione di deidrogenazione e il carbonio estratto si riorganizza in fase solida depositandosi sul rame, mentre l'idrogeno resta in fase gassosa e viene portato via dal flusso di gas.

- **Raffreddamento**

Al termine della deposizione, il rame viene estratto dalla zona calda del forno e lasciato a raffreddare con un flusso di argon a 150 sccm per alcune ore.

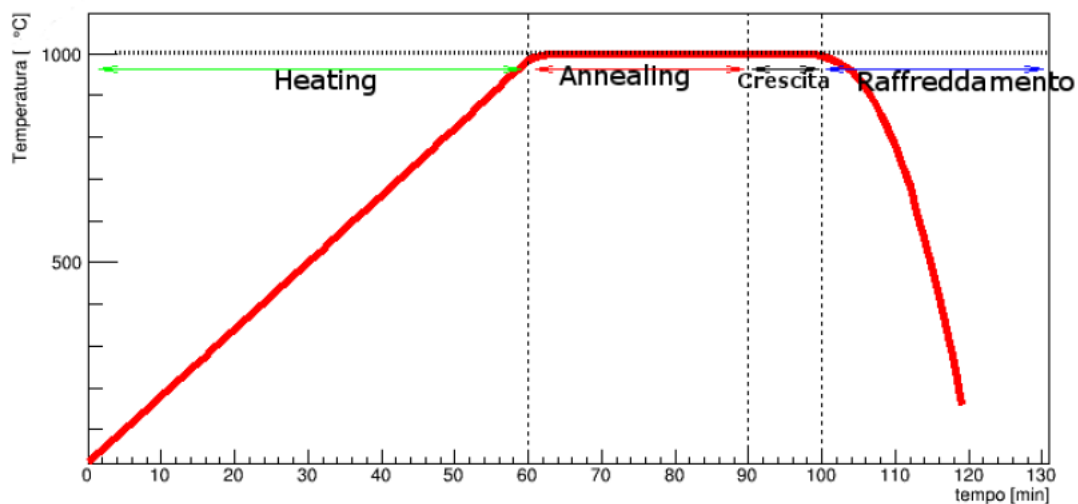


Figura 1.7: Schematizzazione del processo CVD per la crescita del grafene.

1.3.2 Crescita diretta del grafene su substrato target

Questo sistema rappresenta il metodo ideale per la creazione della struttura grafene-dielettrico, in quanto consente di evitare i problemi dovuti ai possibili difetti nell'adesione al substrato e le contaminazioni durante i processi di etching del substrato e del layer di supporto, nella fase di trasferimento (i dettagli verranno discussi nel capitolo successivo). Esistono diversi meccanismi per la preparazione di grafene direttamente su substrato, ma sono tutti basati su due processi cardine: CVD e *annealing-based synthesis* [20].

Il primo, disponibile con diverse variazioni (con o senza catalizzatore metallico o PECVD-*plasma-enhanced CVD*), sfrutta lo stesso meccanismo di crescita esposto sopra. Una comune caratteristica di queste metodologie è la difficoltà di controllo della densità di nucleazione e del tasso di crescita rispetto alla CVD classica su metallo, con conseguente produzione di domini dei singoli cristalli di ridotta dimensione (circa qualche micrometro). Al secondo gruppo appartengono recenti progetti di crescita multi-layer su vari substrati, come SiO₂/Si, quarzo o GaN, i quali seguono il procedimento noto come *annealing-based capping-metal-catalyzed synthesis*. In questo approccio, uno strato di SAM (*self-assembled monolayers*- uno strato di molecole anfifiliche, in questo caso organiche, organizzate, nelle quali una estremità delle molecole presenta una speciale affinità col substrato) e poi uno di rame ricopre il substrato. La crescita avviene attraverso un annealing termico, in cui il catalizzatore viene rimosso lasciando soltanto il grafene. Un vantaggio di questa procedura è che pattern specifici di grafene possono essere facilmente ottenuti "pre-patternando" il substrato metallico o il layer di carbonio, così ottenendo spazio sufficiente per ingegnerizzare le proprietà geometriche del grafene [21].

Capitolo 2

Trasferimento del grafene

Le interessanti proprietà del grafene, precedentemente descritte ([sezione 1.2](#)), aprono la strada a diverse possibili applicazioni, tra le quali ricordiamo transistor a effetto di campo [22], supercapacitori [23], celle solari [24], display OLED [25] e touch screen [26], DNA sequencing [27]. Il requisito di base per la realizzazione di tali dispositivi è evidentemente la sintesi del grafene, che può essere realizzata con diversi metodi. In particolare, la CVD è considerata la più efficiente per le applicazioni industriali, data la qualità elevata del prodotto nonché la possibilità di produrre ampie aree e spessori differenti (come già visto in [Figura 1.5](#)).

Sono state proposte tecniche di deposizione/crescita direttamente sui substrati utili alla produzione dei dispositivi finali (vedi [sottosezione 1.3.2](#)), ma risultano al momento ancora piuttosto immature, pertanto ad oggi continuano a farla da padrone i processi CVD su substrati metallici. I film di grafene prodotti in questo modo dovranno pertanto essere trasferiti su substrati opportuni per la successiva ingegnerizzazione. Anche questa fase presenta degli aspetti critici che possono determinare un deterioramento del grafene prodotto.

In questo capitolo saranno affrontate le principali tecniche di trasferimento, sottolineando i vantaggi e/o svantaggi delle diverse metodologie, ed infine esporrò le tecniche da me eseguite durante il periodo di permanenza all'istituto IMM del CNR di Bologna.

2.1 Principali tecniche di trasferimento

I metodi di preparazione dei film di grafene sui substrati d'interesse possono essere divisi essenzialmente in due grandi categorie: (1) trasferimento senza l'uso di uno strato di supporto sul grafene e (2) trasferimento utilizzando uno strato di supporto sul grafene [28].

2.1.1 Trasferimento senza layer di supporto

La soluzione di etching, usata per la rimozione del substrato di crescita, esercita un'elevata tensione superficiale sul grafene e può provocare la frantumazione del film. Questa è la ragione per cui si è proposto l'uso di layer di supporto protettivi durante il trasferimento.

Un approccio alternativo al problema è variare la tensione superficiale con la soluzione di etching. Una soluzione che riesce a ridurre tale tensione è ottenuta miscelando alcool isopropilico (IPA) al persulfato di ammonio, usato per

rimuovere il rame, in rapporto 1:10 [29]. Il grafene viene direttamente posto sulla soluzione, trattenendolo in superficie con un supporto, posto fra l'aria e la soluzione in modo che non tocchi il film ma serva comunque da confinamento. Dopo la dissoluzione del rame, questa soluzione viene rimpiazzata da una soluzione di acqua deionizzata e IPA, con un sistema di due siringhe, che immettono e rimuovono il liquido con la stessa velocità, in modo tale da mantenere la tensione superficiale sotto controllo. Successivamente, anche quest'ultima soluzione viene rimossa e gradualmente il grafene fatto adagiare sul substrato finale, posto nel fondo della capsula di Petri, dove è avvenuto l'intero processo. La sequenza del processo è schematizzata in Figura 2.1.

Sebbene questo metodo consenta di ridurre le contaminazioni da residui di polimeri, l'assenza di un supporto espone il film a facili fratture date da fluttuazione del liquido su cui galleggia o altre forze esterne.

2.1.2 Trasferimento con layer di supporto

Il modo convenzionale per salvaguardare il grafene durante il processo di trasferimento è la copertura della sua superficie con uno strato di materiale di supporto. Dato che il substrato metallico può essere facilmente rimosso, il fattore principale che determina la qualità del grafene trasferito è dato proprio dal supporto, che deve fornire un sufficiente sostegno meccanico al film di grafene e, nel contempo, essere abbastanza flessibile da assicurare un contatto conforme con il substrato target ed infine essere di facile rimozione.

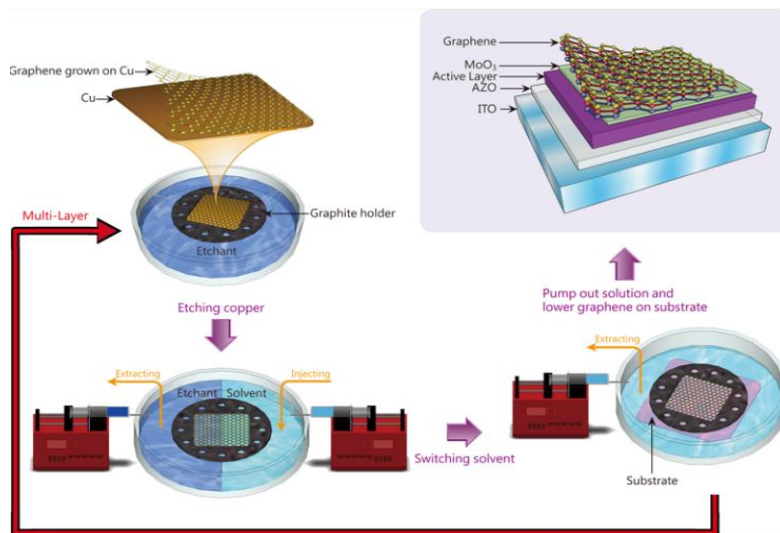


Figura 2.1: Set up per il trasferimento senza layer di supporto [29].

Layer di supporto polimerico

I polimeri sono i materiali maggiormente usati come supporto durante il trasferimento. L'energia superficiale del polimero e del substrato gioca un ruolo critico in termini di residui, strappi e pieghe, poiché la forza di adesione fra solidi elastici è proporzionale ad essa [30]. Più bassa è l'energia superficiale del polimero, minore sarà la forza di adesione con il grafene e, quindi, la rimozione sarà più facile e lascerà minori residui. D'altra parte, per il substrato target bisognerà avere un'alta energia superficiale in modo da ottenere un basso angolo di contatto del liquido intrappolato fra grafene e substrato e garantire una migliore adesione del grafene.

Un ulteriore parametro da tenere in considerazione è il coefficiente di espansione termica, che per il grafene risulta essere negativo mentre per i polimeri è solitamente positivo, così che è piuttosto comune trovare pieghe e strappi sul grafene trasferito.

Le procedure usate possono essere classificate come *wet* oppure *dry*, a seconda dell'ambiente nel quale il grafene viene trasferito sul substrato target. Esempi di metodo *dry* sono le due tecniche denominate *Roll-to-Roll* e *hot pressing*, che utilizzano un nastro a rilascio termico (*thermal release tape*- in gergo TRT), un nastro con specifici adesivi che aderisce saldamente ai substrati a temperatura ambiente, ma perde adesione ad alta temperatura (sopra $\simeq 100^\circ\text{C}$). In entrambi i casi viene fatto aderire il nastro al substrato, il primo con un sistema di rulli e il secondo con due piastre metalliche; il nastro viene poi eliminato riscaldando il sistema [31]. In questo modo si riescono a ottenere trasferimenti di grandi aree di grafene, che però presentano molti residui adesivi.

I metodi *wet*, invece, si applicano ad altri tipi di polimeri, come il polimetilmetacrilato (PMMA) e i polimeri naturali, i quali saranno trattati nelle sezioni successive.

Layer di supporto non polimerici

I processi di dissoluzione dei polimeri sono molto complessi e non istantanei, poiché comportano il disfacimento della catena dei polimeri oppure la diffusione delle catene attraverso un strato limite adiacente all'interfaccia polimero-solvente, lasciando in molti casi residui [32]. Rimpiazzare, quindi, il polimero con piccole molecole legate attraverso le forze di Van der Waals al grafene è un'opzione valida per ovviare al problema. Infatti, è stato dimostrato che l'uso di naftalene, un piccolo idrocarburo aromatico polinucleato, riesce a produrre film di grafene molto puliti [33]. Il naftalene viene depositato per drop-casting, ovvero ricoprendo il grafene con naftalene liquido e lasciandolo poi asciugare senza altri trattamenti, e, a seguito della dissoluzione del rame, viene rimosso tramite sublimazione in vuoto od in aria. Purtroppo, il naftalene produce film meno flessibili rispetto ai polimeri e, pertanto, un contatto non conforme con il substrato, in particolare se rigido.

In alternativa, vi sono anche supporti solidi, come i metalli, o altri liquidi, come l'esano. Nel primo caso, i problemi maggiori risiedono nel costo elevato della procedura e nel fatto

di esporre il grafene alla soluzione di etching del metallo di supporto, introducendo difetti. L'esano, invece, crea una soluzione bifase con la sottostante per la rimozione del rame, ed è estremamente flessibile, consentendo un contatto perfetto con il substrato senza lasciare residui [34].

2.2 Trasferimento con polimetilmetacrilato (PMMA)

Come già sottolineato, i metodi di trasferimento basati sull'uso di polimeri sono i più usati e consolidati per la produzione dei dispositivi. Il polimetilmetacrilato è stato uno dei primi polimeri adottati per il trasferimento del grafene ottenuto per CVD e tuttora resta quello maggiormente usato. Il PMMA, infatti, soddisfa due requisiti fondamentali: è ultra flessibile, consentendo un'adesione ottimale del grafene al substrato, e resistente da assicurare l'integrità del film. Tuttavia, risulta piuttosto comune notare dei residui dopo il trasferimento e ciò ha portato a un vasto sviluppo di ottimizzazioni della tecnica e studi sui parametri specifici in gioco [35] [36].

Questa sezione sarà, dunque, dedicata agli aspetti che hanno condotto alla scelta del PMMA come supporto e successivamente esporrò la procedura di trasferimento sviluppata nei laboratori dell'IMM di Bologna e da me usata per la realizzazione dei campioni analizzati (vedi 3.3).

2.2.1 Il polimetilmetacrilato

Il polimetilmetacrilato (d'ora in avanti PMMA) è un polimero sintetico prodotto tramite polimerizzazione del monomero metilmetacrilato (MMA), come illustrato in Figura 2.2. La presenza del gruppo metile (CH_3) nella struttura del polimero impedisce

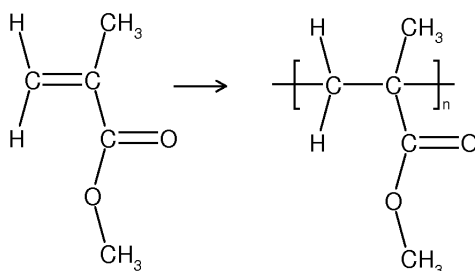


Figura 2.2: La struttura del MMA e la sua polimerizzazione nel PMMA.

la cristallizzazione e fa sì che il PMMA sia una termoplastica amorfa. Le sue proprietà lo rendono molto versatile e, difatti, le applicazioni spaziano in vari campi, quali il biomedico, l'ottico, le nanotecnologie, i sensori.

Il PMMA è trasparente, con un indice di rifrazione di 1.49, ed è fra i più resistenti

alla radiazione solare. Gode, inoltre, di una buona stabilità termica tale da sostenere temperature da -70°C fino a 100°C , iniziando a sciogliersi a 130°C [37]. Un valore da tenere in considerazione è la temperatura di transizione vetrosa T_g , che è compresa fra 100°C e 130°C , temperatura che caratterizza il passaggio dallo stato amorfo vetroso allo stato amorfo gommoso. Al di sotto di T_g sono bloccati alcuni gradi di libertà dinamici di gruppi di atomi costituenti le molecole del materiale, come contorsione e rotazione, o traslazioni di singole molecole, ammettendo solo vibrazioni atomiche intorno al loro punto di equilibrio. Questo significa che al di sopra di T_g lo stato di PMMA si rilassa con conseguente calo delle tensioni meccaniche. Ancora sotto il profilo meccanico, il PMMA presenta un modulo di Young alto e un basso allungamento alla rottura, vale a dire che non si frantuma a seguito di una rottura. Infine, è stata provata la sua capacità di non essere attaccato da moltissimi agenti chimici, specie se in soluzione acquosa [37]. Tutte queste caratteristiche mostrano come il PMMA sia una scelta promettente per il processo di trasferimento e vedremo, infatti, che i campioni di grafene trasferito presentano pochissimi difetti.

2.2.2 La procedura

Il trasferimento con PMMA è un metodo classificato come *wet*, in quanto, come vedremo, il trasferimento del grafene sul substrato, privo del metallo di crescita, avviene con l'intermezzo di acqua deionizzata. Ogni passaggio è svolto rigorosamente in camera pulita, un ambiente ad atmosfera controllata (temperatura, umidità ed inquinamento particellare), in cui c'è un bassissimo contenuto di microparticelle di polvere in sospensione, così che i contaminanti siano ridotti al minimo. Gli step fondamentali prevedono:

1. Preparazione del campione grafene su rame (Gr+Cu) e deposizione del PMMA
2. Rimozione del rame
3. Preparazione del substrato target
4. Trasferimento del PMMA+Gr sul substrato
5. Rimozione del PMMA

Preparazione del campione e deposizione del PMMA

Comunemente, attraverso una crescita CVD si riescono a ottenere grandi superfici di grafene (circa $50\text{-}30\text{ cm}^2$), di conseguenza la prima fase consiste nel tagliare il foglio di rame ricoperto da grafene delle dimensioni desiderate, con un cutter o un bisturi. È molto importante non creare pieghe o increspature sul foglio, una soluzione possibile è usare dei vetri che pressano la superficie durante il passaggio della lama; il risultato è riportato in Figura 2.3 per la crescita usata, denominata HWSYG18005. Successivamente si procede a fissare il campione su un wafer, cosiddetto "zavorra", che sostenga il foglio Cu+Gr durante la deposizione del PMMA, evitando, nel contempo, che il PMMA vada a finire anche sul lato inferiore (Figura 2.3).

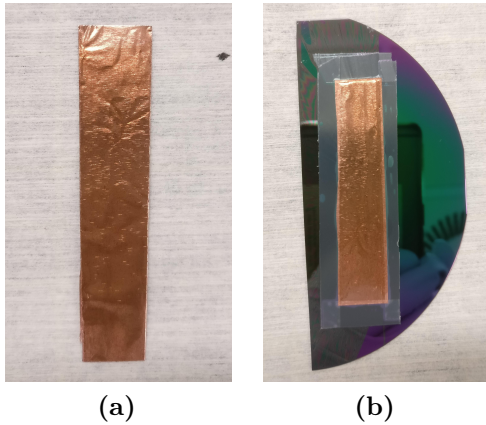


Figura 2.3: Prima fase del trasferimento: (a) mostra il campione dopo il taglio con cutter e (b) dopo la deposizione del PMMA.

Prima della stesura dello strato di supporto, è utile sottoporre il sistema ad un pre-trattamento termico su una hot-plate a 110°C per 20 minuti. Questo serve a rimuovere l'umidità accumulata sulla superficie ed a rilassare la struttura cristallina da eventuali tensioni meccaniche e deformazioni ed evitare che vengano preservate dallo strato di supporto. A questo punto si procede con la deposizione tramite *spin-coating*, una tecnica che prevede la stesura della soluzione contenente il polimero in maniera omogenea attraverso l'uso di forti accelerazioni centrifughe. Il sistema wafer-foglio di rame e grafene viene posto in uno spin coater e gli viene versato il PMMA in soluzione: lo strato che si forma ha uno spessore determinato dalla quantità di materiale usato e dalla velocità della rotazione

[38]. Per il PMMA adoperato (MicroChem 950PMMA A7) e la velocità utilizzata (500 giri/min per 15 secondi e 2000 giri/min per 45 secondi) lo spessore nominale è di 800 nm (vedi Ref. [38]). Segue, infine, un ulteriore trattamento termico a 180°C per 90 secondi, in cui il solvente evapora. L'inconveniente di questo passaggio è il rischio di provocare una dissoluzione della catena polimerica, in quanto il PMMA sottoposto a temperature superiori a 150°C inizia a deidrogenarsi e degradarsi in catene polieniche ed oltre i 200°C si suddivide in segmenti di difficile rimozione [39].

Rimozione del rame

A valle della deposizione, si ottiene un foglio di rame e grafene, in cui solo il grafene sul fronte è ricoperto da PMMA, mentre il rame può essere attaccato dalla soluzione di persolfato di ammonio (APS, con formula $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) in soluzione con acqua deionizzata (DIW), in rapporto 50g/L. Il grafene presente sul lato inferiore viene rimosso in APS, bagnando il campione con acqua e ponendolo a contatto con la soluzione per 5 minuti. Questa procedura è ripetuta tre volte e si riesce a distinguere chiaramente che, ad ogni risciacquo successivo, dei frammenti di grafene fluttuano nel becker contenente la DIW o nella soluzione di APS. A questo punto avviene la dissoluzione vera e propria del rame: preparando una nuova soluzione, in modo da evitare che i frammenti di grafene rimossi ricontaminino il campione, si lascia il campione in contatto con l'APS per circa 2 ore; in Figura 2.4 si vede il foglio di rame che galleggia sulla soluzione di APS all'inizio e al termine processo di etching del rame. La trasparenza del polimero di supporto è fondamentale, poiché permette di osservare quando il rame è completamente rimosso. In alcuni casi, è utile servirsi di una tecnica, detta *bubbling*, che consiste nel portare con una pipetta delle bolle d'aria sotto il campione. Questo aiuta eventuali residui

metallici a staccarsi dal film oppure nel caso si inietti dell'aria dove sono già presenti delle bolle, queste si uniscono per coalescenza e raggiungono una pressione tale da innalzare il grafene e fuoriuscire. Ovviamente, questa tecnica produce delle tensioni meccaniche non indifferenti e bisogna fare attenzione a non creare fratture nel film.

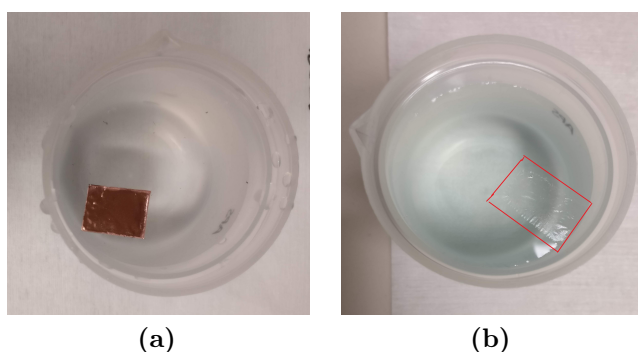


Figura 2.4: Campione SG18005-F2 durante la fase di rimozione del rame: in (a) è mostrato il campione a inizio processo, dopo la rimozione del grafene dal retro; in (b) il campione visto dopo 1 h e 56 min, dove il rame è completamente rimosso.

Preparazione del substrato target

Come substrato finale è stato scelto un wafer di silicio ricoperto da diossido di silicio (Si/SiO_2), substrato tipico della tecnologia planare del silicio, utilizzato per la fabbricazione di circuiti elettrici. Inoltre, lo spessore di ossido scelto rende molto facile l'identificazione immediata del grafene. Il grafene, come già sottolineato, è completamente trasparente (vedi paragrafo 1.2.4) e uno spessore di 300 nm di diossido di silicio rende visibile il grafene già ad occhio nudo, grazie a un meccanismo di interferenza distruttiva dell'onda riflessa nell'interfaccia aria-grafene- SiO_2 [40] [41].

Questi wafer vengono suddivisi in quattro parti uguali, attraverso il clivaggio del silicio, cioè usando un punta di diamante si fa pressione lungo un piano cristallografico, dove, quindi il legame è più debole e il wafer si spezza facilmente. Le porzioni di wafer vengo poi ripulite da polveri e contaminanti con un doppio bagno, prima in acetone in ebollizione ($\sim 57^\circ \text{C}$) e poi in alcool isopropilico in ebollizione ($\sim 83^\circ \text{C}$), che facilita l'azione dell'acetone e rimuove anche i residui di acetone stesso.

Trasferimento del campione Gr+PMMA sul substrato target

Al termine del processo di rimozione del rame, si risciacqua il foglio di PMMA e grafene con acqua DIW: si "pesca" il campione con un vetrino e lo si sposta in un becker con acqua, si fanno poi cadere delle gocce d'acqua anche sul lato superiore con una pipetta, mantenendosi il più possibile vicino alla superficie di contatto in modo da ridurne la spinta verso il basso. Questo passaggio viene ripetuto una seconda volta in un altro becker e infine si utilizza il wafer di SiO_2/Si per "ripescare" il campione. Il campione così trasferito, in Figura 2.5, è lasciato sotto cappa per almeno 12 ore, affinché tutta l'acqua

nell'intercapedine tra grafene e silicio evapori completamente. È importante sottolineare

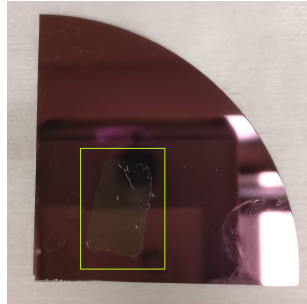


Figura 2.5: Quartino di wafer di SiO₂/Si su cui è stato trasferito un foglio di grafene, campione SG18005-F2. Il foglio di grafene ricoperto da PMMA è il rettangolo evidenziato, dove si nota il contrasto di colore con il wafer circostante. È possibile già osservare qualche piega o residui, ma nulla ancora sulla qualità del grafene sottostante.

che questi step possono essere fonte di danni meccanici al campione se non condotti con estrema delicatezza.

Rimozione del PMMA

L'ultima fase del trasferimento è la rimozione dello strato di supporto e protezione del grafene. Per aumentare l'adesione della pellicola di grafene al substrato di ossido, rimuovendo l'umidità residua, si riscalda il campione su una hot plate fino a 200° C per 2 minuti. Come già detto in precedenza, le alte temperature rischiano di depolimerizzare il PMMA, ma è assolutamente necessario che il grafene aderisca al substrato e che ogni residuo di acqua fuoriesca per preservare l'integrità del film. Nelle immagini riportate, in effetti, si notano piccoli residui di PMMA sulla superficie del grafene ma risultano di dimensioni tali da non compromettere la successiva ingegnerizzazione. I metodi chimici di rimozione del PMMA prevedono l'uso di solventi organici in fase liquida o gassosa. Si predilige usare dell'acetone in fase gassosa per sciogliere il PMMA e alcol isopropilico, anch'esso in fase gassosa, per rimuovere del tutto i residui, in quanto l'immersione nei liquidi, specie se caldi, spinge il PMMA o altri contaminanti a ridepositarsi sul grafene. La Figura 2.6 mostra il campione a trasferimento ultimato, con nominativo SG18005-F2.

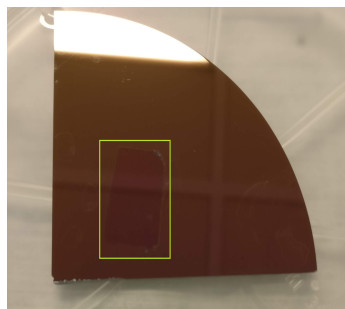


Figura 2.6: Porzione di wafer di SiO₂/Si su cui è trasferito un foglio di grafene senza PMMA, campione SG18005-F2. Il rettangolo di grafene risulta di più difficile identificazione rispetto all'immagine in Figura 2.5, a conferma della trasparenza del grafene. Come si evince, l'annealing finale ha appianato le pieghe presenti e il campione risulta molto uniforme in prima analisi.

2.3 Una nuova frontiera green: il trasferimento con bio-polimero

La Green Chemistry è un nuovo campo emergente nel mondo scientifico e si impegna a lavorare su nuovi composti chimici per raggiungere la sostenibilità. Il settore ha riscosso grande successo negli ultimi anni, grazie alla capacità di coniugare l'innovazione con obiettivi ambientali ed economici. A partire dalla sintesi sino alla completa realizzazione del prodotto industriale, tutto può essere modificato usando materiali e metodi alternativi, solo per citarne degli esempi è stato possibile sintetizzare del grafene few [42] o mono [43] layer dalla pirolisi termica di foglie di canfora e nel trasferimento il PMMA è stato efficientemente sostituito da acetato di cellulosa [44] o agarosio, estratto da alghe [45]. I risultati di tali trasferimenti mostrano uno spettro Raman con un picco D molto basso e un picco 2D molto intenso, corrispondenti a una bassa densità di difetti e ottima qualità del grafene. Nonostante, i polimeri naturali permettano di trasferire del grafene senza contaminanti o difetti, i processi di rimozione sono spesso molto complessi e tediosi e ciò sfavorisce il loro utilizzo.

L'obiettivo di creare una tecnologia più sostenibile ci ha guidato nella scelta del polilattide (PLA) come polimero di supporto per il processo di trasferimento del grafene. Questo topic sarà oggetto del prossimo capitolo, mentre ora mi limiterò a presentare il PLA e le modifiche che è stato necessario apportare alla procedura standard.

2.3.1 Perché il polilattide?

Nella ricerca di un polimero adatto al trasferimento wet in sostituzione del PMMA, il primo ostacolo da superare è stata la solubilità in acqua di gran parte dei bio-polimeri. L'acido polilattico o polilattide ¹ (d'ora in avanti PLA) è un poliestere alifatico termoplastico, biodegradabile, che viene prodotto dalla fermentazione di polisaccaridi o zucchero, estratto da risorse rinnovabili, come mais, patate, barbabietola da zucchero, melassa di canna ecc.. Essendo un derivato dell'acido lattico, risulta non solubile in acqua o negli alcool, mentre lo è in diversi solventi organici o clorurati (come cloroformio, etilacetato, acetone ecc.), a seconda della concentrazione di enantiomero presente. La molecola dell'acido lattico è, infatti, chirale e quindi abbiamo due possibili isomeri (L o D) [46], come mostrato in Figura 2.7. Dalla concentrazione degli isomeri dipendono tutte le proprietà del PLA: con una concentrazione di isomero L (PLLA) maggiore del $\sim 90\%$ tende ad essere cristallino, mentre il PDLA è amorfo; la temperatura di fusione e di transizione vetrosa decresce all'aumentare della quantità di PLLA.

¹Queste due nomenclature sono usate indifferentemente per riferirsi al PLA, ma, invero, indicano un diverso metodo di produzione: acido polilattidico significa che è stato derivato da una polimerizzazione dell'acido lattico (LA) e polilattide attraverso una polimerizzazione dell'anello aperto (ROP) dell'acido lattico.

la prima varia da $\sim 120^\circ\text{C}$ per il PD-LA a $\sim 178^\circ\text{C}$ e la seconda da $\sim 40^\circ\text{C}$ a 80°C . Invece, le proprietà meccaniche dipendono fortemente dal peso molecolare. Per spessori dell'ordine del micron il PLA è trasparente e ciò consente la visualizzazione del processo di dissoluzione del rame; è flessibile e resistente agli sforzi meccanici, con basso allungamento alla rottura e alto modulo di Young. Il PLA scelto è prodotto da NautreWorks LLC, il leader attuale nel mercato per la produzione del PLA, ed è indicato come Ingeo 4060D. Presenta un rapporto di componenti L/D da 24:1 a 30:1 ed ha temperatura di transizione vetrosa di 55°C - 60°C [47]. Il prodotto è acquistabile in stato solido e viene diluito in un solvente: il PLA impiegato per il trasferimento è stato diluito al 4% in etilacetato.

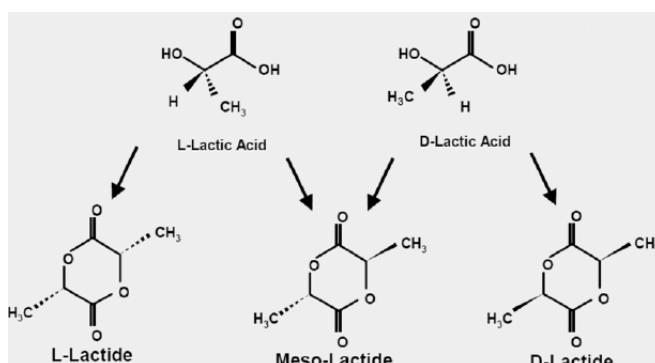


Figura 2.7: Stereoisomeri dell'acido lattico e lattide.

2.3.2 La procedura con PLA

Il trasferimento con PLA segue gli stessi step per la procedura con il PMMA (vedi elenco in 2.2.2), con alcune modifiche su temperature di annealing, solvente usato e metodi di deposizione. In questo caso è stata trasferita la crescita HWSYG18021. Per uniformità di contenuti si descrive qui il trasferimento del grafene facendo uso del PLA. Dal punto di vista operativo, però, questa fase è stata preceduta dalla verifica della compatibilità del PLA con la procedura di trasferimento e dalla messa a punto delle condizioni operative più idonee. Tutta questa fase preliminare, che mi ha impegnata nel primo mese di attività di tesi, sarà descritta nel [Capitolo 3](#).

Preparazione del campione e deposizione del PLA

La prima fase è il trattamento termico del foglio di rame ricoperto di grafene su hot plate a 110°C per 20 minuti. È stato poi depositato il PLA sul foglio di Cu+Gr fissato con lo scotch al wafer di sostegno, usando due tecniche, *spin-coating*, già introdotta precedentemente, e *drop-casting*. Il drop-casting consiste nel ricoprire tutta la superficie del campione con circa 2 ml di polimero diluito nel proprio solvente, tramite una pipetta, e lasciare che il solvente evapori senza ulteriori trattamenti. Il campione SG18021-F2 è stato sottoposto a drop-casting, mentre un secondo campione, SG18021-F1, è stato sottoposto a spin-coating, con una velocità di 500 rpm (o giri/min) per 15 secondi, molto più bassa di quella usata per il PMMA per evitare che il film risultasse troppo sottile, data la bassa viscosità della soluzione. Entrambi i campioni sono stati lasciati per una notte ad asciugare sotto cappa aspirante. Non è stato eseguito il processo a 180°C per

l'evaporazione del solvente, perché a questa temperatura il PLA potrebbe degradarsi. A questo punto, si può tagliare l'area da trasferire sul wafer di silicio ossidato; in Figura 2.8 vediamo i campioni dopo il taglio.



Figura 2.8: I due campioni SG18021-F1 ed F2, dopo la deposizione di PLA e taglio con cutter.

Rimozione del rame e preparazione del substrato target

Questi due passaggi sono stati svolti con la stessa procedura usata per i trasferimenti con PMMA. Il rame è stato dissolto con una soluzione di 50g/L di APS, ripetendo la prima fase di rimozione del grafene cresciuto sul retro; successivamente i due campioni sono rimasti nella soluzione per circa 2 ore. Nelle Figure 2.10 e 2.9 si vedono i campioni nelle varie fasi dell'etching del rame: le immagini a-b-c di Figura 2.10 mostrano il campione SG18021-F1, durante tre momenti del processo, mentre le immagini a-b in Figura 2.9 mostrano il campione SG18021-F2, a inizio e termine della rimozione. Infine, i wafer

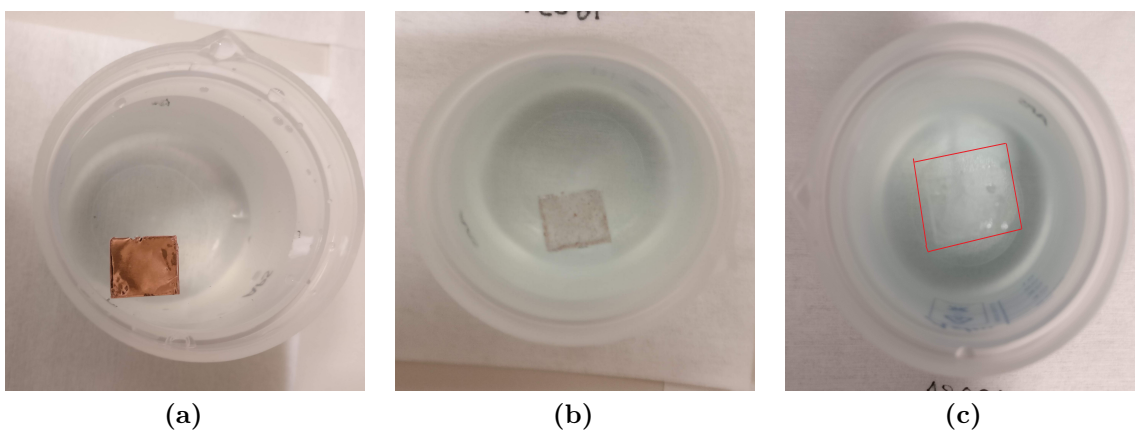


Figura 2.9: Rimozione del substrato di crescita per il campione SG18021-F1: le immagini rappresentano rispettivamente (a) inizio processo, (b) a circa 1 ora dall'inizio e (c) dopo due ore con la completa dissoluzione.

di silicio ossidato e silicio vengono ridotti in quarti e ripuliti in un bagno di acetone in ebollizione ($\sim 57^\circ \text{C}$) e poi in un bagno di alcool isopropilico in ebollizione ($\sim 83^\circ \text{C}$).

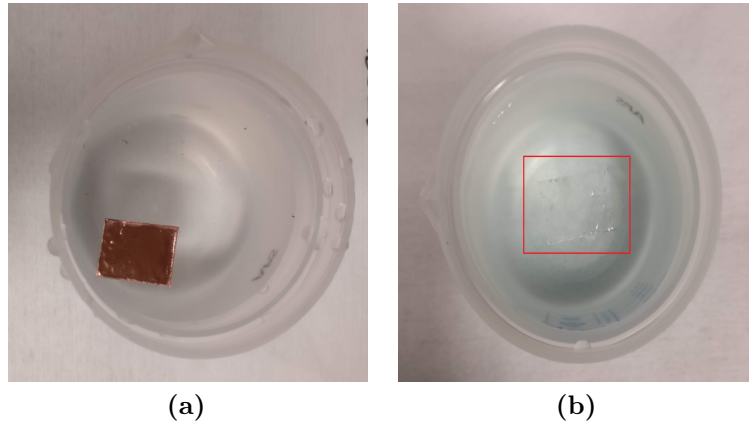


Figura 2.10: Rimozione del substrato di crescita per il campione SG18021-F2: le immagini mostrano (a) inizio processo e (b) dopo 2 ore.

Trasferimento del campione Gr+PLA sul substrato target

Una volta rimosso tutto il rame, si risciacqua il grafene in acqua deionizzata, ripetendo la pulizia due volte e poi lo si trasferisce sul substrato di silicio ossidato. I due campioni, in Figura 2.11, sono stati tenuti sotto cappa ad asciugare per almeno una notte. Come si può osservare, il campione SG18021-F1 risulta molto planare con alcune zone ripiegate sui bordi, mentre il campione SG18021-F2 è molto corrugato e presenta molti residui sotto il film, dove si notano delle bolle.

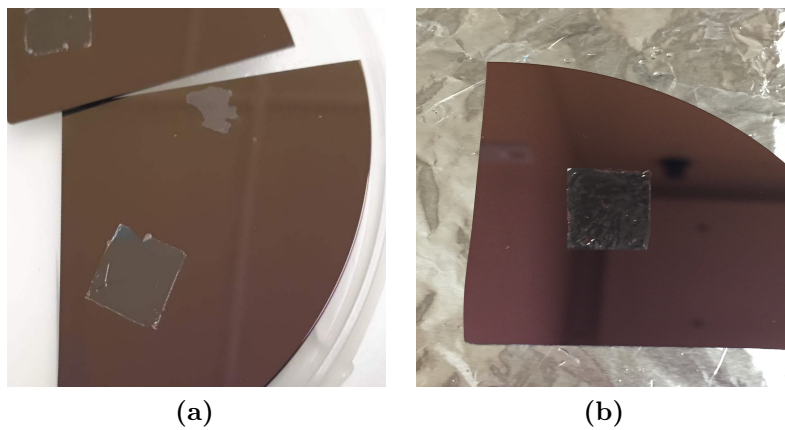


Figura 2.11: Trasferimento dei campioni di Gr+PLA su quartini di SiO_2/Si , in (a) SG18021-F1 con PLA deposto per spin-coating, in (b) SG18021-F2 con deposizione di PLA per drop-casting.

Rimozione del PLA

Per poter planarizzare la superficie di grafene e farla adagiare conformemente al substrato, facendo evaporare anche eventuali gocce di acqua, si riscalda il campione su una hot plate a 160°C . Per il campione SG18021-F1, sottoposto a spin-coating, è stato sufficiente un minuto per distendere le pieghe. Il campione sottoposto a drop-casting (SG18021-F2), invece, è rimasto per 2 minuti sul piatto riscaldante e, sebbene siano state rimosse le rughe presenti, mostra ancora uno strato sui bordi e alcune zone rotonde nel centro in rilievo, simili queste ultime a delle bolle, che potrebbero intrappolare dell'aria, acqua o etilacetato. In effetti, si è visto durante il trattamento che le bolle man mano iniziano ad andare via, ma ad un certo punto il processo si ferma e pertanto non si riesce a rimuoverle completamente. In Figura 2.12 sono riportate le foto dopo il trattamento di annealing effettuato. Il PLA può essere dissolto dal cloroformio o dal etilacetato.

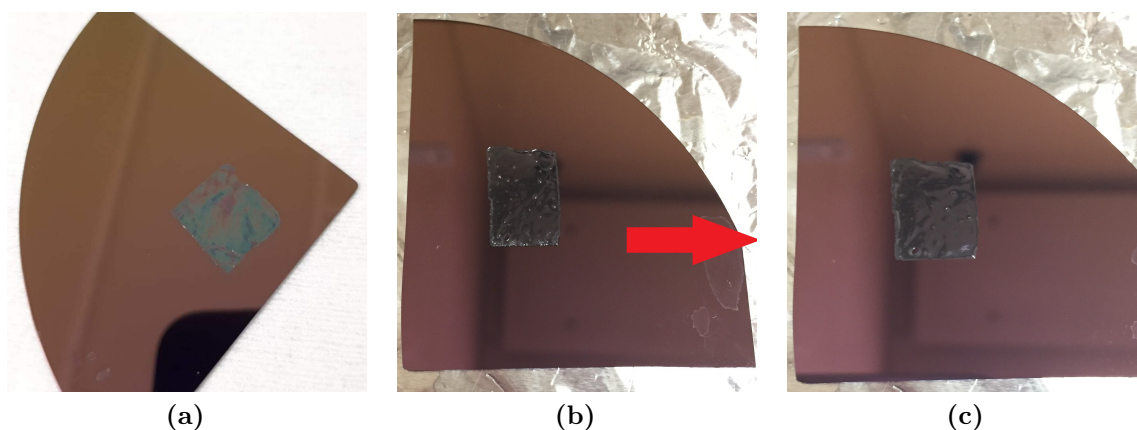


Figura 2.12: Trasferimento di Gr+PLA su quartini di SiO_2/Si durante il trattamento di annealing a 160°C : (a) campione SG18021-F1 dopo il trattamento, (b) campione SG18021-F2 durante l'annealing, dove si può vedere che le bolle iniziano ad andare via, (c) campione SG18021-F2 dopo il trattamento.

Il cloroformio è il più efficace fra i due, ma data l'alta tossicità si è preferito usare l'etilacetato in fase gassosa. Si scalda l'etilacetato fino al punto di ebollizione ($\sim 71^{\circ}$) per ottenerne dei vapori e con delle pinze il campione viene tenuto in prossimità della superficie, rigirandolo così da facilitare la rimozione: in Figura 2.13 sono riportati i campioni dopo la rimozione del PLA. In entrambi il PLA è stato rimosso facilmente e ha lasciato pochissimi residui. Il grafene nel SG18021-F1, su cui era stato depositato il PLA per spin-coating, non ha subito rotture o crepe durante il trasferimento e risulta ben adeso al substrato. Il campione SG18021-F2, con deposizione per drop-casting, al contrario, ha un grafene molto rovinato. La Figura 2.13 (b) ci mostra due colori diversi fra il bordo sinistro e il resto del film. Si ritiene che ciò sia dovuto alla scarsa adesione in quella zona del grafene al substrato che, a seguito della rimozione del PLA, ha causato anche la rimozione del grafene. Il differente colore è probabilmente dovuto all'impronta lasciata

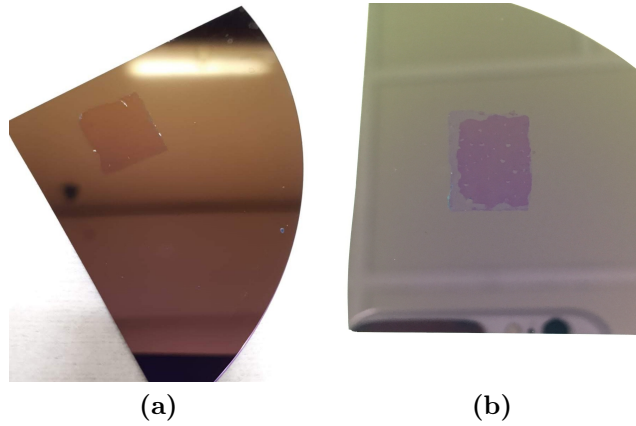


Figura 2.13: Campioni di Gr su wafer di SiO₂/Si dopo la rimozione del PLA. In (a) il campione SG18021-F1: il grafene sembra essere perfettamente aderito al substrato e non ha difetti. In (b) il campione SG18021-F2: il grafene è completamente rovinato, con piccoli buchi nel centro e una zona senza grafene su tutto il bordo sinistro.

dal grafene sul substrato, ma come si può constatare il bordo è molto frastagliato, indice della frantumazione del grafene in quella parte del film. Si rivelano, inoltre, dei buchi in prossimità delle zone dove erano presenti le bolle: in tali punti la presenza delle bolle ha impedito l'adesione all'ossido sottostante, determinandone la rimozione insieme al PLA.

Analizzeremo nel prossimo capitolo in dettaglio, attraverso immagini del microscopio ottico, immagini SEM e misura della resistenza elettrica, la qualità dei tre campioni prodotti. Per chiarezza, in Tabella 2.1 vi è una sintesi delle caratteristiche principali di trasferimento wet dei campioni.

Nome campione	Polimero usato	Tecnica di deposizione	Specifiche di deposizione
SG18005-F2	PMMA	Spin-coating	15 s a 500 rpm + 45 s a 2000 rpm
SG18021-F1	PLA	Spin-coating	15 s a 500 rpm
SG18021-F2	PLA	Drop-casting	usato ~2 ml di PLA diluito in etilacetato

Tabella 2.1: Sommario dei campioni trasferiti, con specifiche su polimero usato e tecnica di deposizione.

Capitolo 3

Studio del PLA e analisi dati

La produzione e il trasferimento di grafene sono processi altamente delicati e complessi, in cui ogni singolo parametro può compromettere la buona riuscita dell'intero processo. Durante il mio periodo di permanenza all'istituto IMM di Bologna, ho potuto constatare in prima persona le grosse difficoltà nel lavorare con il grafene. Il processo di CVD, ad esempio, ha risultati positivi soltanto se pressione, temperature e flussi di gas immesso sono in perfetto rapporto, altrimenti quello che spesso si ottiene è carbonio amorfo, grafene troppo spesso o con un'alta concentrazione di sovracrescite.

Di conseguenza, il mio lavoro sperimentale è stato altamente legato alle deposizioni CVD eseguite e ha comportato un grosso lavoro di affiancamento durante i trasferimenti per verificare che il grafene fosse di buona qualità. Questo mi ha permesso di apprendere la tecnica e di utilizzarla al meglio per la realizzazione dei campioni riportati in questa tesi. D'altro canto, aggiungere una nuova possibile tecnica di trasferimento ha richiesto una preventiva analisi sul polimero naturale selezionato, il polilattide, e una messa a punto dell'intero processo di trasferimento con tale polimero.

In questo capitolo sarà esposta la fase di test sul PLA e presentati i risultati sperimentali delle due procedure eseguite: trasferimento wet con polimero sintetico, il polimetilmetacrilato, e trasferimento wet con bio-polimero, il polilattide.

3.1 Test PLA su rame

Come visto del paragrafo 2.3.1, il PLA sembra essere un ottimo candidato a sostituire il PMMA come layer di supporto del grafene. Ciononostante, è di vitale importanza verificare la sua resistenza alla soluzione di etching e agli sforzi meccanici a cui potrebbe essere sottoposto. Inoltre, il PLA può essere diluito con concentrazioni diverse, a seconda dell'utilizzo che se ne vuole fare. Nel nostro caso, sono state testate due concentrazioni diverse di PLA in etilacetato: una al 2% e l'altra al 4%, e due metodi di deposizione su grafene: drop-casting e spin-coating. Pertanto, il primo passo per l'utilizzo del PLA è stato selezionare la concentrazione più adatta e il metodo di deposizione migliore, eseguendo le deposizioni su campioni di rame e successivamente analizzando i film di PLA free-standing prodotti.

Deposizione PLA su rame

Con lo stesso procedimento usato per i trasferimenti, sono stati fissati delle lamine di rame (**non ricoperto da grafene**) su dei wafer di supporto, dopo averli sottoposti a disidratazione attraverso un annealing a 110° C per 20 minuti. Da questi sono stati ottenuti 5 campioni di rame delle stesse dimensioni (circa 1 cm × 2.5 cm) ricoperto da PLA, coprendo tutte le diverse combinazioni di metodi e concentrazione:

- **DC2%**: rame ricoperto per drop-casting da PLA al 2%;
- **DC4%**: rame ricoperto per drop-casting da PLA al 4%;
- **SC2%2000**: rame ricoperto da PLA al 2% con la stessa sequenza di deposizione usata per il PMMA, ovvero spin-coating con step finali di 500 rpm per 15 secondi e 2000 rpm per 45 secondi;
- **SC2%500**: rame ricoperto da PLA al 2% con procedura di spin-coating ridotta di uno step, vale a dire sottoposto a spinning di 500 rpm per 15 secondi;
- **SC4%500**: rame ricoperto da PLA al 4% con spin-coating ridotto (500 rpm per 15 secondi).

Preparando il campione SC2%2000, si è visto che il film di PLA depositato era estremamente sottile e perciò non è stato realizzato il campione con lo stesso metodo di deposizione ma con PLA al 4% (che sarebbe stato SC4%2000). Per consentire l'evaporazione del solvente, i campioni sono stati lasciati sotto cappa ventilata per circa 12 ore.

Verifica della resistenza del PLA alla soluzione di rimozione del rame

I campioni sono stati esposti alla fase di rimozione del rame: preparando una soluzione di 5 g di persolfato di ammonio in 100 ml di acqua deionizzata, vengono prima bagnati in acqua, per consentire una migliore rimozione del rame e poi lasciati con la superficie inferiore a contatto con la soluzione. La totale dissoluzione del rame ha richiesto circa 2 ore, come di consueto, e in Figura 3.1 vediamo i film di PLA al termine del processo. Come si evince anche dalle immagini, i campioni risultano completamente trasparenti,

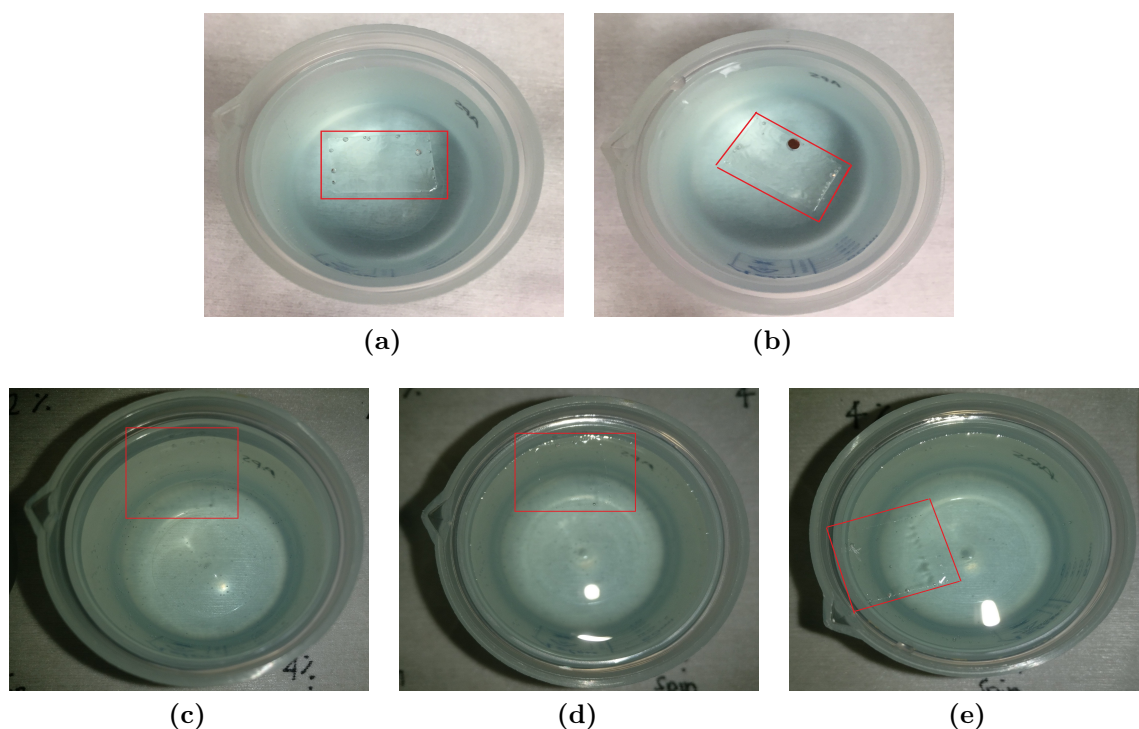


Figura 3.1: Film di PLA in sospensione su soluzione di APS e acqua al termine della rimozione del rame. Le prime foto in alto sono i campioni con deposizione per drop-casting: in (a) con PLA al 2%, in (b) con PLA al 4%. La seconda riga sono le deposizioni per spin-coating: in (c) con PLA al 2% a 2000 rpm, in (d) con PLA al 2% a 500 rpm e in (e) con PLA al 4% a 500 rpm.

sintomo della perfetta dissoluzione del rame, ciò significa che l'adesione del film di PLA al rame non compromette la sua rimozione; soltanto su un campione, quello deposto per drop-casting con PLA al 4%, è rimasto un grosso residuo di rame su un bordo. Un'ipotesi è che il PLA si sia infiltrato anche al di sotto della superficie target in quella zona, impedendo l'attacco chimico del rame.

Segue la fase di risciacquo attraverso due bagni in acqua deionizzata, come da prassi, utilizzando un vetrino per lo spostamento del film di PLA dal becker di APS a quello contenente l'acqua. I film di PLA sono poi messi ad asciugare su contenitori di teflon. Per evitare la rottura della membrana di PLA durante il trasferimento finale sulla scatola, è

utile porre molta acqua sul vetrino lasciando poi scivolare l'acqua e il film nella scatola e rimuovendo l'acqua in eccesso successivamente con della carta assorbente. Non è possibile utilizzare un vetrino come substrato finale, perché non sarebbe possibile staccare i film di PLA dopo l'evaporazione dell'acqua in eccesso. Questo trasferimento è risultato più difficile con i film realizzati per spin-coating, dato il ridotto spessore, e il film finale ottenuto non era planare, ma presentava molte pieghe. I campioni hanno richiesto un tempo di asciugatura di circa 2-3 ore, in seguito sono stati facilmente staccati dal contenitore in teflon con una pinzetta metallica dalla punta sottile, mostrando un'alta resistenza meccanica e flessibilità. I film free-standing ottenuti tendevano ad essere elettrostatici e soprattutto ad arrotolarsi se non sostenuti da un supporto, in particolare i campioni ottenuti per spin-casting, come mostrato in Figura 3.2 per il campione con PLA al 2% (SP2%2000), in cui avvolge l'estremità di una pinzetta metallica.



Figura 3.2: Campione SP2%2000 ripiegato intorno all'estremità di una pinzetta metallica, per via dell'alta elettrostaticità del film.

3.2 Studio delle proprietà ottiche del PLA e misure di spessore del film

Nel paragrafo precedente abbiamo mostrato la compatibilità del PLA con il trasferimento in uso: il PLA resiste all'attacco chimico dell'APS e non viene disciolto in acqua, mentre dal punto di vista fisico i campioni risultano altamente resistenti alle deformazioni meccaniche. Resta, a questo punto, da valutare quale delle due concentrazioni sia la migliore e, per tale ragione, è stato misurato lo spessore dei film di PLA depositi. Come noto, l'indice di trasmissione dipende dallo spessore del materiale attraversato dalla luce incidente e proprio questa proprietà è stata sfruttata per definire lo spessore dei campioni prodotti. Il PLA, infatti, ha un indice di trasmissione n noto di $n \simeq 1.5$ [48], perciò dalla misura degli spettri di trasmittanza e di riflettanza si può calcolare lo spessore del film.

3.2.1 Apparato sperimentale

Gli spettri UV-VIS di trasmittanza e riflettanza sono stati misurati nel range 200-1000 nm utilizzando uno spettrofotometro a fibra ottica Avantes, dotato di una doppia sorgente: lampada al deuterio per l'ultra violetto e alogena per il visibile (VIS). Un esempio di come viene fatta la misura è riportato in Figura 3.3: da una sorgente luminosa, nel nostro caso una lampada al deuterio o alogena, viene estratta un'onda monocromatica che intercetta il campione, il quale assorbe solo le lunghezze d'onda (o frequenze) corrispondenti a transizioni elettroniche. Lo spettro in uscita dal campione viene registrato da uno

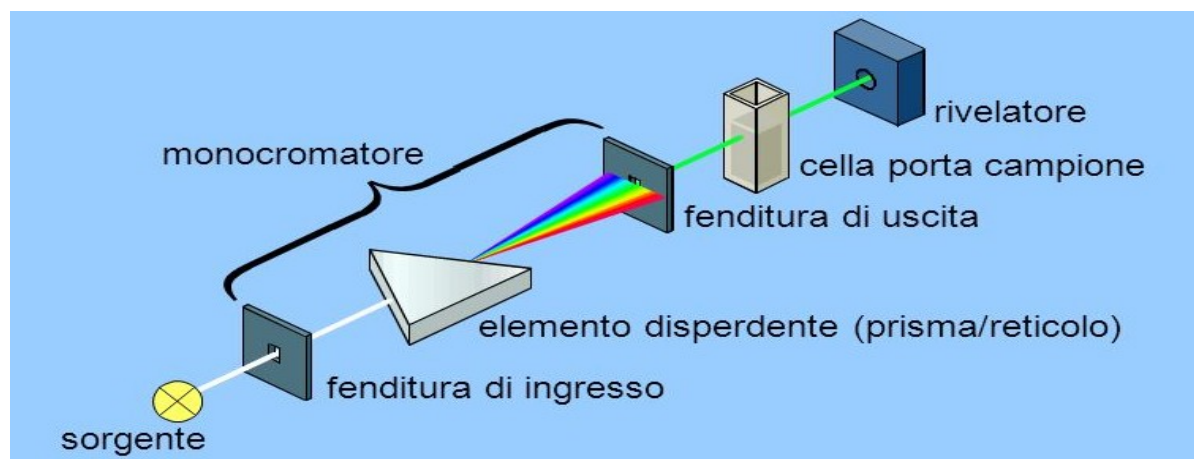


Figura 3.3: Schema dei principali componenti di un apparato per spettrofotometria.

spettrofotometro, schematizzato in Figura 3.4, in cui la luce entra attraverso una fibra ottica in (1); nel nostro apparato vi sono due fibre ottiche una per le lunghezze d'onda corte, corrispondenti alle gradazioni di blu, l'altra per le lunghezze d'onda lunghe, ovvero per

le gradazioni di rosso. Da questa fessura d'ingresso la luce viene riflessa attraverso uno specchio collimatore (2) verso la griglia di diffrazione (3), che la divide per lunghezza d'onda. La luce, poi, diffonde verso lo specchio di messa a fuoco (4), che la dirige verso un detector (5) (comunemente un array di fotodiodi) in cui ogni pixel rappresenta una porzione dello spettro luminoso e ciò viene tradotto in una risposta da un software.



Figura 3.4: Componenti di uno spettrometro: in (1) si vede lo *slit* d'ingresso dove vengono posizionate le fibre ottiche che registrano la luce proveniente dal campione in analisi; (2) è lo specchio collimatore, che genera un fascio collimato; in (3) vediamo la griglia diffrattiva; (4) è il *focusing mirror*; in (5) vediamo il detector e in (6) è presente un sistema di raffreddamento termoelettrico.

Lo spettro registrato sarà caratterizzato da una serie di picchi di altezza variabile per ciascuna transizione, in relazione all'intensità dell'assorbimento stesso. Si ottengono, quindi, dei grafici in cui in ascissa troviamo la lunghezza d'onda incidente e in ordinata la trasmittanza o la riflettanza.

Attraverso questo sistema, sono state caratterizzate otticamente le membrane ottenute, ma data l'impossibilità di maneggiarle senza un supporto è stato necessario fare delle misure anche di film di PLA su rame o silicio. Da questi spettri sono stati ricavati i valori di spessore, attraverso un programma di simulazione, *Optical*, che usando il *Generalized Transfer Matrix Method* [49] riesce a ricavare da spettri di riflettanza e/o trasmittanza diversi parametri sulle strutture in analisi. In Tabella 3.1 sono riportati i valori ottenuti.

3.2.2 Misure di spessore

Le prime misure sono state condotte sui film di PLA free-standing ottenute tramite il test descritto nel paragrafo 3.1. Si è osservata una luminescenza dei campioni che non riesce ad essere rimossa tramite un filtro UV. La membrana DC2% presentava uno spettro di trasmittanza variabile, in cui le frange si spostavano verso le lunghezze d'onda maggiori, durante l'esposizione luminosa da parte della lampada alogena. Questo succedeva solo studiando aree molto ridotte ed indica la presenza di qualcosa con un grosso contrasto di indice di trasmissione e spessore in diminuzione. Non è chiara la natura dell'effetto, si può ipotizzare che su aree molto piccole ci sia una foto cristallizzazione del PLA o un intercapedine costituito da residui del processo precedente.

Come si vede in Tabella 3.1, in alcuni casi non è stato possibile eseguire le misure sulle membrane self-standing (denominate "Self"), perciò sono stati misurati anche gli spettri

di PLA su rame e poi di PLA al 4% deposto su silicio, di cui sono noti perfettamente gli spettri ottici. Si è, quindi, preparata una nuova membrana di PLA al 4% per drop-casting e la si è trasferita su una porzione di silicio. È stata sottoposta a due processi di annealing nel tentativo di spianare la rugosità: il primo a 50° C per 3 minuti, partendo da fornello freddo, e successivamente a 80° C per 2 minuti; e il secondo a 130° C per 2 minuti, ponendolo sul fornello freddo. In Figura 3.5 è riportato il campione dopo il primo (a) e il secondo (b) processo di annealing, dove si osserva che il calore ha inizialmente provocato la formazione di bolle e non ha planarizzato la superficie, mentre dopo il secondo annealing le bolle vengono rimosse benché il campione resti comunque molto rugoso.

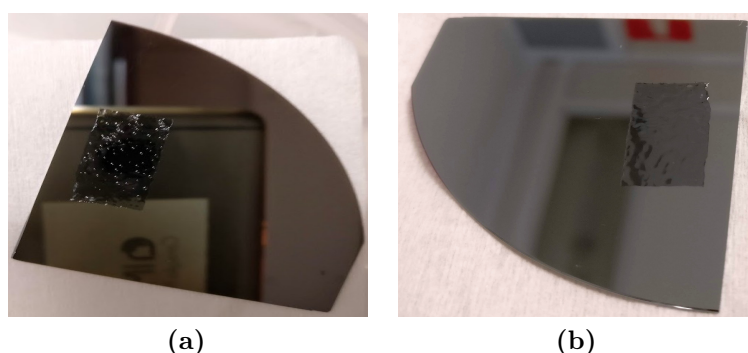


Figura 3.5: Membrana di PLA al 4% ottenuta per drop-casting trasferite su un quartino di silicio: in (a) osserviamo il campione dopo il primo annealing a 50° C e poi 80° C, in (b) il campione al termine del secondo annealing a 130° C.

Queste ultime misure ottiche effettuate erano, inoltre, mirate a verificare sperimentalmente il valore teorico di n usato per i nostri campioni, supponendo che la misura della riflettanza di un film completamente incoerente, come nel nostro caso, dipenda solo da n . Confrontando il valore che consente un best fit sugli spettri ottici nei primi casi con quello ottenuto per il PLA al 4% deposto su silicio, si è visto che tale valore risultava essere lo stesso nella regione del rosso, mentre nella regione del blu c'era una leggera discordanza che suggerisce una sovrastima del valore, ma ciò poteva essere dovuto alla misura di riferimento presa: il nostro offset doveva essere lo spettro dato dal silicio e, di conseguenza, si è misurato lo spettro in un'area del quartino di silicio senza PLA, dove però sono normalmente presenti tracce di contaminati e aloni. Dunque, si è potuto confermare la correttezza del valore teorico di n e, perciò, delle misure di spessore.

Ecco, infine, in Tabella 3.1 le misure di spessore ricavate.

Da questi valori, si può constatare che il campione con PLA al 2% deposto per spin-coating a 2000 rpm è molto sottile e rischia, quindi, di non essere abbastanza protettivo per il grafene durante il trasferimento. Al contrario, i campioni con PLA depositi a 500 rpm hanno valori confrontabili allo spessore del PMMA (di 0.8 μm), che si deposita come layer di supporto nel trasferimento classico.

Film PLA ottenute per drop-casting			
	Self (μm)	su Cu (μm)	su Si (μm)
DC2%	10.7 ± 2.2	8.2 ± 1.6	/
DC4%	non misurabile	31.4 ± 6.3	11.5 ± 2.3
Film PLA ottenute per spin-coating			
SC2%2000	non misurabile	0.33 ± 0.07	/
SC2%500	0.9 ± 2	1.0 ± 0.2	/
SC4%500	0.9 ± 0.2	1.0 ± 0.2	/

Tabella 3.1: Risultati simulazioni di Optical per i valori di spessore delle membrane di PLA self sustained e su rame o silicio.

Pertanto si è scelto di utilizzare il PLA al 4% depositato per spin-coating a 500 rpm e per drop-casting, come layer di supporto per il trasferimento del grafene.

3.3 Analisi dei campioni

Come descritto approfonditamente nel precedente capitolo, sono stati realizzati tre campioni di grafene trasferito su substrati di SiO_2/Si . Il primo, SG18005-F2, è stato realizzato con il processo di riferimento, adottato nei laboratori dell'IMM, la cui tecnica ha fornito una linea guida nell'utilizzo del PLA come layer di supporto durante la realizzazione degli altri due campioni. La concentrazione di PLA al 4%, difatti, è stata selezionata confrontando i valori di spessore del PLA depositato tramite le due tecniche possibili: spin-coating e drop-casting- e il valore ottenuto per il PMMA nel trasferimento classico. I campioni SG18021-F1 e F2, dunque, mostrano un'alternativa valida al primo metodo di trasferimento. In Tabella 3.2 è riportata una sintesi sulle caratteristiche dei tre campioni.

Nome campione	Polimero usato	Tecnica di deposizione	Specifiche di deposizione
SG18005-F2	PMMA	Spin-coating	15 s a 500 rpm + 45 s a 2000 rpm
SG18021-F1	PLA	Spin-coating	15 s a 500 rpm
SG18021-F2	PLA	Drop-casting	usato ~ 2 ml di PLA diluito in etilacetato

Tabella 3.2: Sommario dei campioni trasferiti, con specifiche su polimero usato e tecnica di deposizione.

Per valutare la qualità del grafene trasferito si è fatto uso di tre strumenti: in prima analisi di un microscopio ottico, poi di un microscopio elettronico a scansione ed infine misurando la resistenza del film di grafene utilizzando una probe station.

3.3.1 Analisi tramite imaging

Microscopia elettronica a scansione

Il microscopio elettronico a scansione, a differenza del microscopio ottico, molto più conosciuto e semplice da usare, sfrutta un fascio collimato di elettroni con energie comprese tra centinaio di eV e decine di KeV per formare un'immagine ad altissima risoluzione. Il fascio viene collimato tramite delle lenti elettromagnetiche e deflesso in maniera controllata da una lente obbiettivo, fino a collidere sul campione in modo da effettuarne la scansione. Come mostrato in Figura 3.6, un microscopio SEM è caratterizzato da diverse strutture principali, contenute all'interno di una camera in vuoto spinto (10^{-3} Pa).

La generazione di elettroni avviene tramite un cannone elettronico, che può sfruttare essenzialmente due fenomeni fisici: l'effetto termoionico e l'effetto di campo. Nell'emissione termoionica un filamento metallico viene portato ad elevate temperature per effetto Joule, facendo sì che l'agitazione termica degli elettroni sia tale da fargli acquisire l'energia necessaria per superare la barriera di potenziale che li lega nel metallo. Mentre nell'emissione ad effetto di campo viene sfruttato l'effetto tunnel quantistico, applicando un elevato potenziale negativo su una punta metallica.

Si genera un fascio di elettroni, la cui energia può essere controllata grazie alla differenza di potenziale applicata per accelerarli, con un diametro dell'ordine del nanometro, essendo focalizzato da una serie di campi magnetici. Al contatto con il campione vengono prodotti essenzialmente due tipi di elettroni, i retrodiffusi (BSE) e i secondari (SE), e raggi X. Nel caso del SEM vengono utilizzati, in genere, solo gli elettroni per l'imaging. Gli elettroni retrodiffusi appartengono al fascio primario e tornano indietro a seguito della collisione elastica tra il fascio di elettroni ed il campione. Gli elettroni secondari, invece, vengono originati dagli atomi del campione, tramite ionizzazione, e sono il risultato di un'interazione anelastica tra il fascio di elettroni ed il campione stesso. Questi hanno energie modeste, dell'ordine delle decine di eV e forniscono le principali informazioni sulla

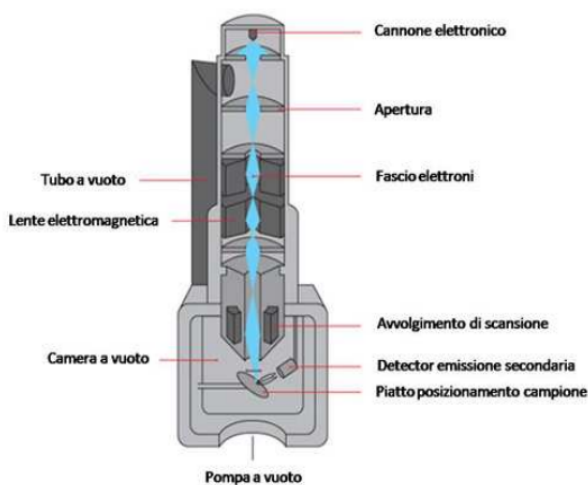


Figura 3.6: Schema di un microscopio elettronico a scansione (SEM).

morfologia e composizione della parte esterna del campione, mentre i BSE provengono da una zona più interna.

Il microscopio elettronico a scansione *ZEISS 1530* in dotazione nei laboratori dell'IMM di Bologna possiede due rilevatori. Uno è posizionato sopra il campione concentricamente al fascio di elettroni, così da massimizzare la raccolta degli elettroni BSE, e prende il nome di *in Lens*. Il secondo è chiamato *Evarhart-Thornley* (ETD) e rivela gli elettroni secondari. Consiste di uno scintillatore all'interno di una gabbia di Faraday, con una carica positiva che attrae gli elettroni secondari. Lo scintillatore viene utilizzato per accelerare gli elettroni e convertirli in luce prima di raggiungere un fotomoltiplicatore per l'amplificazione. Il detector di elettroni secondari è posto lateralmente nella camera elettronica, con un dato angolo, in modo da incrementarne l'efficienza di raccolta del segnale.

Immagini SEM e microscopio ottico dei campioni

Il campione SG18005-F2 (PMMA)

Questo campione risulta essere il migliore fra quelli realizzati, data l'ottima qualità del grafene di partenza. Da una prima analisi al microscopio ottico si nota che il film è estremamente uniforme e sottile. In Figura 3.7 (a) si intravede la struttura del grafene con un ingrandimento di 50X.

Il grafene presenta pochi residui di PMMA per lo più sui bordi (vedi Figura 3.7 (b)), come ci si aspettava, in quanto i bordi sono sempre soggetti a maggiori deformazioni e sforzi meccanici durante il trasferimento e tendono, quindi, a ripiegarsi o a frantumarsi durante i vari passaggi del trasferimento.

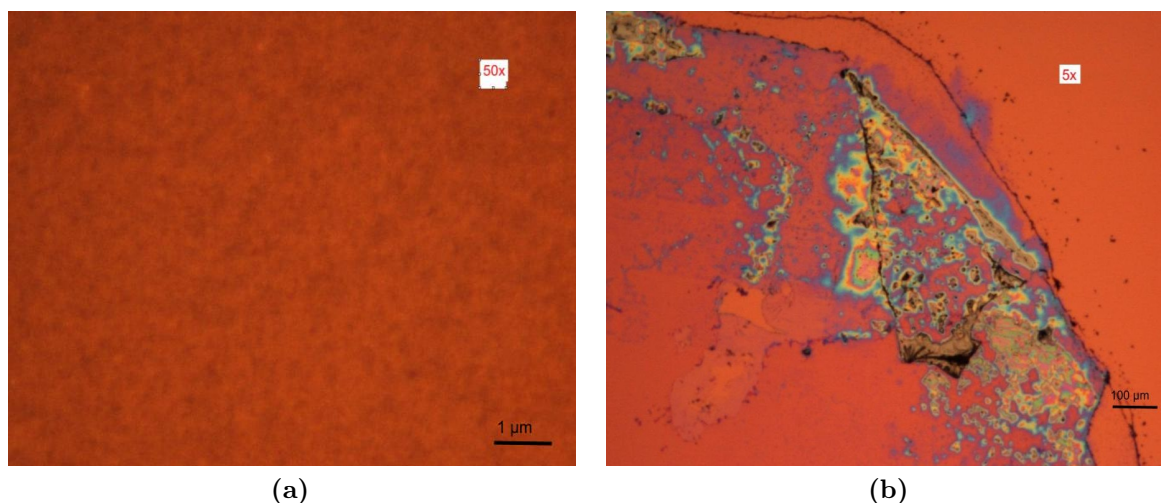


Figura 3.7: Immagini del campione SG18005-F2 all'ottico: in (a) vediamo con ingrandimento 50X una zona centrale del film, in (b) vi è un bordo (con ingrandimento a 5X), in cui si notano residui di PMMA e una ripiegatura del film.

L'immagine SEM in Figura 3.8 consente di osservare la struttura a grani del grafene, rivelando pochissimi residui di dimensione minore del micron (i puntini bianchi), che possono essere tracce di PMMA grafitizzati o polveri.

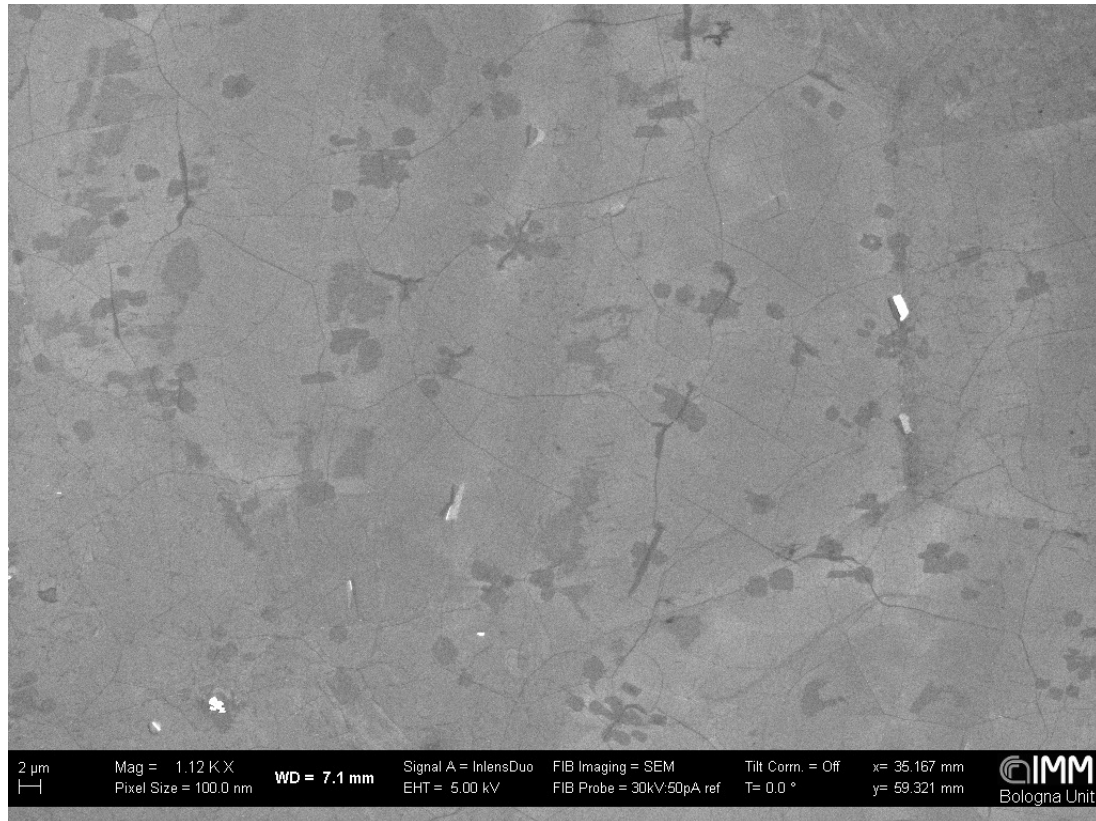


Figura 3.8: Immagine SEM del campione SG18005-F2, in cui notiamo la struttura intatta del grafene con pochi residui.

Il campione SG18021-F1 (PLA deposto per spin-coating)

Il grafene di questo campione proviene da una differente deposizione (HWSYG18021) e, in effetti, notiamo che è completamente diverso: sembra essere "striato", avendo delle righe lungo tutto il film (vedi Figura 3.9). Queste zone più scure sono sovracrescite di grafene, fenomeno che si verifica in corrispondenza delle linee di laminazione del rame. Il grafene, infatti, tende a crescere maggiormente in zone difettive o sui bordi di grano del rame, perciò i solchi di laminazione sono un ambiente perfetto per la crescita. La Figura 3.10 mostra un colore del grafene molto più scuro ed indica che ci sono molte sovracrescite.

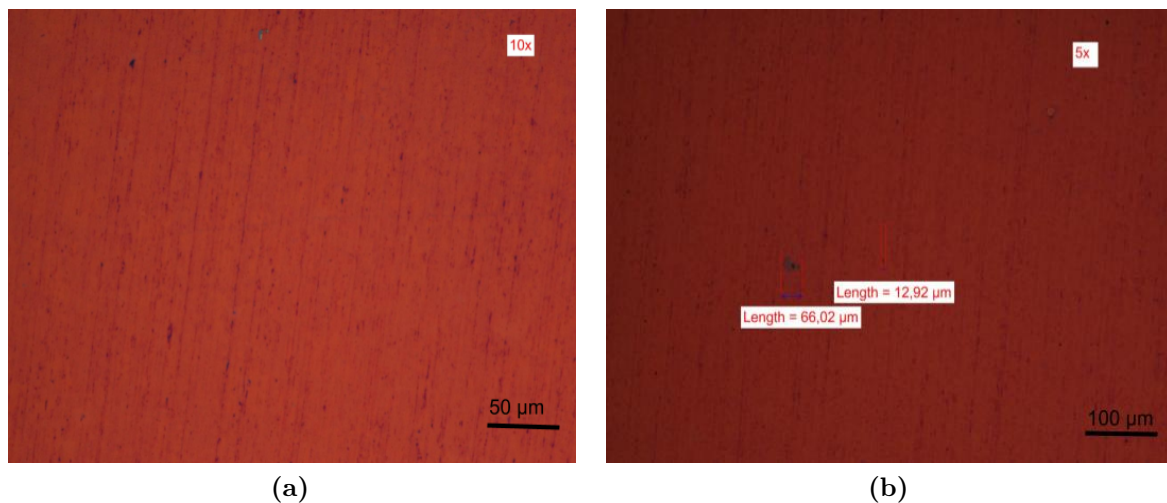


Figura 3.9: Immagini al microscopio ottico del campione SG18021-F1: in (a) una porzione del centro del film con striature dovute alle sovracrescite; in (b) una porzione più grande con alcuni residui.

Il trasferimento con PLA, deposto per spin-coating, si dimostra essere una variante efficace a quello con PMMA: il grafene presenta residui di ridotte dimensioni e con minore concentrazione, come si vede in Figura 3.10, mentre i bordi hanno comunque le stesse imperfezioni viste per il campione SG18005-F2, a riprova che non dipendono dal polimero usato.

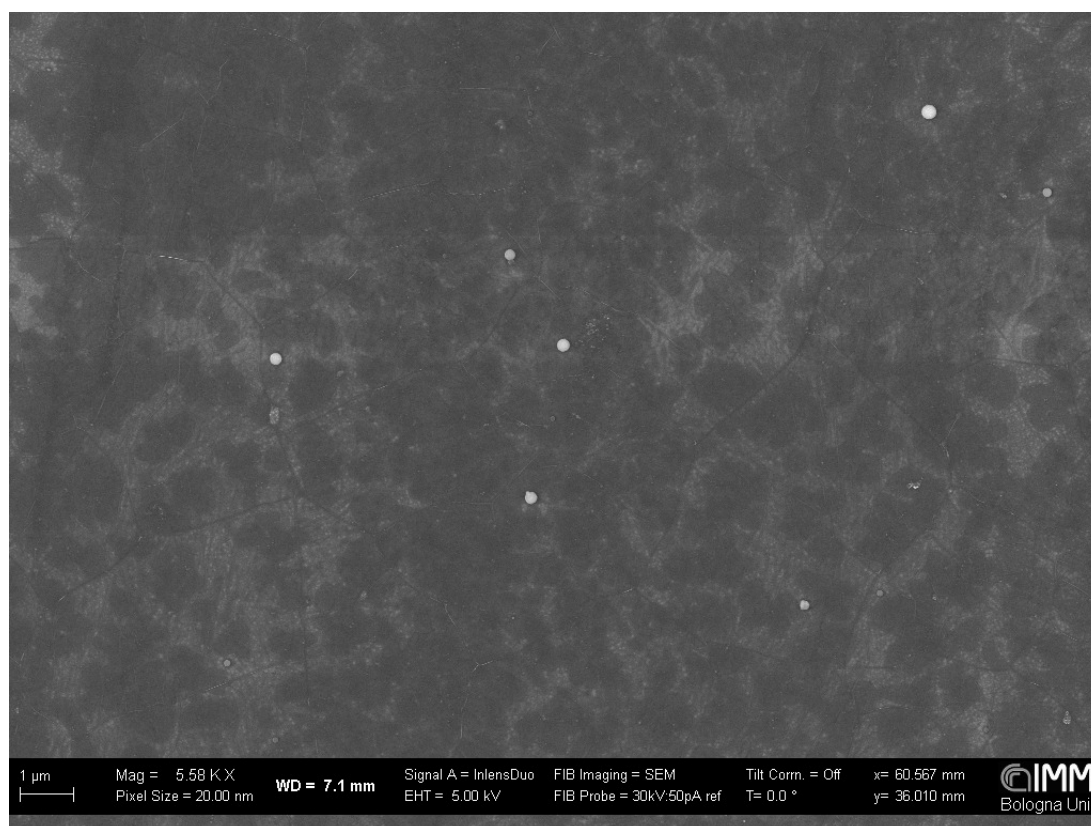


Figura 3.10: Immagine SEM del campione SG18021-F1. Il colore è molto più scuro dell'immagine per il campione SG18005-F2, in quanto il grafene presenta molte sovraccrescite.

Il campione SG18021-F2(PLA deposto per drop-casting)

Quest'ultimo campione è quello con più difetti e fratture fra i tre analizzati. Già durante il trasferimento, il campione mostrava delle bolle sotto il film di grafene e, osservandolo all'ottico (Figura 3.11 (a)), queste bolle hanno lasciato dei buchi sul film di grafene. Come già visibile ad occhio nudo, il bordo destro è solo un'impronta del grafene, ma, invero, in quella zona il grafene è stato rimosso insieme al PLA (Figura 3.11 (b)). La microscopia elettronica a scansione mostra la stessa struttura del grafene del campione con deposizione di PLA per spin-coating, ma come vediamo in Figura 3.12 sono presenti molti più residui di PLA, in confronto al campione SG10821-F1 (vedi Figura 3.10).

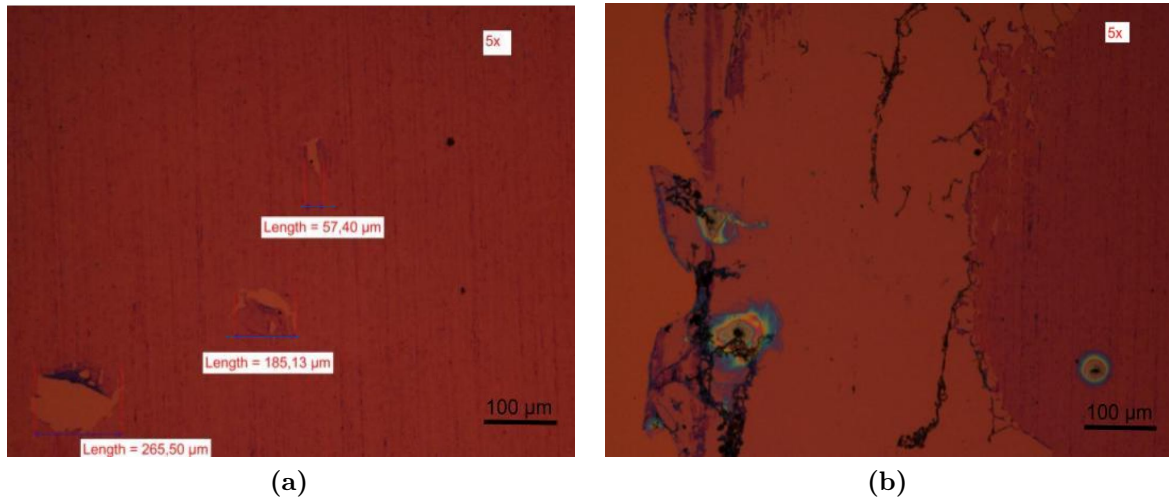


Figura 3.11: Immagini del microscopio ottico per il campione SG18021-F2: in (a) una zona centrale del film con dei buchi circolari, in (b) il bordo sinistro dove si vede l'impronta lasciata dal grafene rimosso.

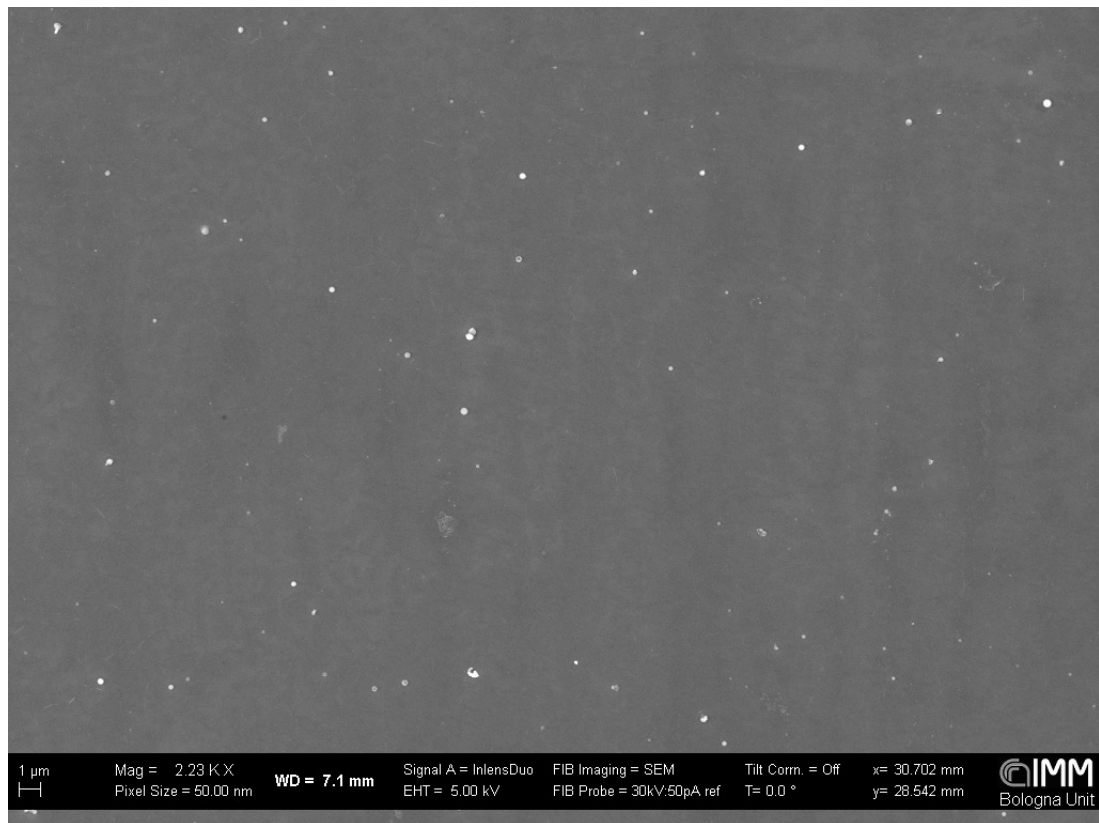


Figura 3.12: Immagine SEM del grafene nel campione SG18021-F2, in cui si osservano molti residui.

3.3.2 Misure di resistenza strato

L'ultima caratterizzazione dei campioni è stata svolta per mezzo di una stazione a sonda meccanica, meglio conosciuta come *mechanical probe station*, mostrata in Figura 3.13, che è composta da sei manipolatori per il posizionamento micrometrico di sottili aghi sulla superficie del campione. Questo sistema è in grado di misurare le proprietà elettriche di un film, stimolandolo elettricamente con alcuni degli aghi meccanici, chiamati probe o sonde, e rilevando il segnale con gli altri.



Figura 3.13: Foto della stazione a sonda meccanica, presente nei laboratorio dell'IMM di Bologna. A destra, vi è il microscopio ottico con cui si può osservare il campione e il posizionamento delle sonde, mentre la colonna a sinistra è il complesso di hardware per la realizzazione delle misure elettriche.

Nel nostro caso siamo interessati a misurare la *sheet resistance* (resistenza strato) del grafene trasferito, che è in media di $700\Omega/sq$ (ohm per quadrato). Questa proprietà è caratteristica dei film conduttivi ed è legata allo spessore del film e non all'unità di superficie. Per i materiali con proprietà fisiche uniformi, è data da:

$$R_s = \frac{\rho}{x} \quad (3.1)$$

dove ρ rappresenta la resistività e x lo spessore del film (per i materiali non uniformi verticalmente bisogna considerare la somma delle resistività per ogni strato).

Questa misura viene effettuata usando 4 probe allineate e a distanza fissa l'una dall'altra, dove si forza una corrente a passare tra le punte più esterne, attraversando il volume sottostante. Per spiegare la relazione che lega la corrente immessa nella probe 1 e il potenziale misurato tra le due probe centrali con la resistenza strato del foglio, bisogna analizzare il caso di una singola sonda. Per un film sottile si può immaginare che si creino delle shell equipotenziali concentriche, in cui la corrente man mano decresce. Per ogni

shell avremo una densità di corrente data da $I/2\pi rx$, con I la corrente iniettata, r la distanza radiale dalla probe ed x lo spessore del film. Dalla legge di Ohm otteniamo:

$$\frac{dV}{dr} = -\rho\left(\frac{I}{2\pi rx}\right) = -R_s\frac{I}{2\pi r} \quad \text{e integrando} \quad V - V' = \frac{IR_s}{2\pi}(\ln r' - \ln r) \quad (3.2)$$

Se estendiamo la relazione finale in 3.2 al caso di 4 probe tutte a distanza fissa s , maggiore dello spessore del film, questa può essere applicata ai valori di potenziale registrati dalle probe 3 e 2, utilizzando le distanze rispettive dalla prima probe e dall'ultima:

$$\Delta V = V_2 - V_3 = \frac{IR_s}{2\pi}(2 \ln 2s - 2 \ln s) = \frac{IR_s}{\pi} \ln 2 \quad (3.3)$$

in quanto:

$$V_2 = \frac{IR_s}{2\pi}(\ln 2s - \ln s) \quad \text{e} \quad V_3 = \frac{IR_s}{2\pi}(\ln s - \ln 2s) \quad (3.4)$$

La relazione finale è dunque:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \quad (3.5)$$

Sui campioni prodotti (Tabella 3.2) può essere applicata questa relazione, dato che lo spessore del film di grafene ($\sim 0.3 \text{ nm}$) sarà sicuramente minore della distanza imposta alle sonde (dell'ordine di centinaia di μm). Sono state raccolte più misure di R_s sui tre campioni, in diverse regioni del film di grafene, ricavando così il valore medio. In Tabella 3.3 sono riportati i valori medi ottenuti per i tre campioni.

Nume del campione	R_s ($K\Omega/sq$)
SG18005-F2	0.69 ± 0.07
SG18021-F1	1.7 ± 0.1
SG18021-F2	1.8 ± 0.1

Tabella 3.3: Valori medi di resistenza di strato dei tre campioni.

Si può constatare che le due deposizioni di grafene presentano valori di resistenza strato molto diversi. Tale differenza però non si può imputare al polimero usato per eseguire il trasferimento del grafene, ma si ritiene che sia essenzialmente legata al processo di deposizione. Come evidenziato dalle immagini SEM e al microscopio ottico, infatti, i film di grafene presi dalla deposizione HWSYG18021 presentano molte sovracrescite che rendono il grafene più difettivo e ne aumentano la resistenza strato.

Conclusione

In questo elaborato di tesi sono state affrontate le principali criticità legate al trasferimento del grafene, tramite lo studio e sviluppo di due metodi: il trasferimento con polimero protettivo sintetico, il PMMA, e trasferimento con polimero naturale, il PLA. Dopo una rassegna sulle caratteristiche che hanno portato alla scelta di questi due polimeri, è stata fornita una descrizione dettagliata dei due metodi, che ho testato in prima persona. Sono stati realizzati tre campioni, seguendo le diverse combinazioni di metodi e procedure:

- il campione **SG18005-F2** è stato ottenuto con la tecnica di trasferimento consolidata nei laboratori dell'IMM di Bologna, ovvero la tecnica wet con supporto polimerico, il PMMA, deposto tramite spin-coating, con primo step di 500 rpm per 15 secondi seguito da 45 secondi a 2000 rpm;
- per il campione **SG18021-F1**, invece, è stato adottato il PLA, come supporto, con deposizione tramite spin-coating a velocità 500 rpm per 15 secondi;
- per il campione **SG18021-F2** è stato utilizzato di nuovo il PLA, ma con deposizione tramite drop-casting.

La tecnica di trasferimento eseguita tramite procedura standard con deposizione di PMMA si è riconfermata essere una delle migliori, in quanto il grafene presenta pochissimi difetti e solamente sui bordi, come mostrano le immagini SEM e ottico riportate in [sezione 3.3](#). D'altra parte, il PLA si è dimostrato essere una valida alternativa più sostenibile al PMMA, come provano i campioni SG18021-F1 e F2. Si è constatato, infatti, non soltanto che utilizzando la deposizione tramite spin-coating del PLA il grafene può essere protetto opportunamente dalle deformazioni meccaniche o dagli agenti chimici durante il trasferimento, ma anche che tale bio-polimero presenta una rimozione molto più facile e di conseguenza non lascia residui sul film trasferito.

Al contrario, nell'ultimo campione la deposizione del PLA tramite drop-casting ha dato risultati mediocri, in quanto si è visto che non favorisce un contatto conforme fra grafene e substrato e, durante la fase di annealing, la formazione di bolle contribuiscono ad indebolire ulteriormente il contatto tra le due membrane, comportando un danneggiamento e talvolta la rimozione del film di grafene in diverse zone.

Ringraziamenti

Durante la permanenza presso l'Istituto per la Microelettronica ed i Microsistemi del CNR di Bologna ho avuto il piacere e l'onore di lavorare al fianco di persone che hanno arricchito le mie competenze e hanno reso davvero unica questa esperienza.

Il mio primo sincero ringraziamento è rivolto all'Ing. Piera Maccagnani, per la sua competenza e capacità nel guidarmi in questo lavoro sperimentale, per i consigli, l'analisi critica e la supervisione del mio lavoro.

Ringrazio il Dott. Vittorio Morandi, per la grande disponibilità nei miei confronti ed, in generale, tutte le persone conosciute in questo importante ambiente lavorativo per avermi accolto calorosamente e nel contempo avermi fatto scoprire cosa significhi lavorare nel mondo della ricerca.

Un grazie di cuore, in particolare, a Rossella Galli e Michele Della Ciana, con cui ho condiviso l'intero percorso di elaborazione della tesi, per avermi aiutato, sostenuto e rallegrato in questi ultimi intensi mesi di studio, ma soprattutto per essere diventati in pochissimo tempo degli amici preziosi.

Infine, la mia famiglia e tutte le persone a me care per aver creduto in me e per avermi spronato durante il mio intero percorso di studi.

Bibliografia

- [1] Fuchs J. e Goerbug M.O. “Introduction to the Physical Properties of Graphene”. In: *Lecture note* (2008).
- [2] Kittel Charles. “Crystal Structure”. In: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005. Cap. 1, pp. 1–19.
- [3] Castro Neto A. et al. “The electronic properties of graphene”. In: *Reviews of Modern Physics* 81 (2009).
- [4] Edward McCann e Mikito Koshino. “The electronic properties of bilayer graphene”. In: *Reports on Progress in Physics* (2013).
- [5] Mikhail I.Katsnelson. “Graphene: carbon in two dimensions”. In: *materialstoday* (2007).
- [6] A. K. Geim K. S. Novoselov et al. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”. In: *Science* (2004).
- [7] Daniel R. Cooper et al. “Experimental Review of Graphene”. In: *ISRN Condensed Matter Physics* (2012).
- [8] Giannazzo F, Raineri Vito e Rimini Emanuele. “Transport Properties of Graphene with Nanoscale Lateral Resolution”. In: vol. 116. Nov. 2011, pp. 247–285.
- [9] K.I. Bolotin et al. “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene”. In: *Solid State Communications* (2008).
- [10] Fong K. C. et al. “Measurement of the electronic thermal conductance channels and heat capacity of graphene at low temperature”. In: *Physical Review X* 3.4 (2013).
- [11] Childres Isaac et al. “Raman spectroscopy of graphene and related materials”. In: *New developments in photon and materials research* 1 (2013).
- [12] Balandin A. A. et al. “Superior thermal conductivity of single-layer graphene”. In: *Nano letters* 8.3 (2008), pp. 902–907.
- [13] Lee Changgu et al. “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”. In: *Science* 321.5887 (2008), pp. 385–388.

- [14] Nicholl R. J.T. et al. “The effect of intrinsic crumpling on the mechanics of free-standing graphene”. In: *Nature Communications* 6.8789 (2015).
- [15] Robert J. Young Dimitrios G. Papageorgiou Ian A. Kinloch. “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites”. In: *Progress in Materials Science* 90 (2017), pp. 75–127.
- [16] Markus J.Buehler, GangSeob Jung e Zhao Qin. “Molecular mechanics of polycrystalline graphene with enhanced fracture toughness”. In: *Extreme Mechanics Letters* 2 (2015), pp. 52–59.
- [17] Bonaccorso F., Z. Sun e Hasan T.and Ferrari A. C. “Graphene photonics and optoelectronics”. In: *Nature Photonics* 4 (2010), pp. 611–622.
- [18] Raccichini Rinaldo et al. “The role of graphene for electrochemical energy storage”. In: *Nature Materials* 14 (2015), pp. 271–279.
- [19] H. Cheun Lee et al. “Synthesis of Single-layer Graphene: A Review of Recent Development”. In: *Procedia Chemistry* 19 (2016), pp. 916–921.
- [20] Chen Xin, Wu Bin e Liu Yunqi. “Direct preparation of high quality graphene on dielectric substrates”. In: *Chem. Soc. Rev.* 45 (8 2016), pp. 2057–2074.
- [21] Zhuo Qi-Qi et al. “Transfer-Free Synthesis of Doped and Patterned Graphene Films”. In: *ACS Nano* 9.1 (2015), pp. 594–601.
- [22] Xia Fengnian et al. “Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature”. In: *Nano Letters* 10.2 (2010), pp. 715–718.
- [23] Feifei Zhang et al. “Hybrid graphene electrodes for supercapacitors of high energy density”. In: *Chemical Physics Letters* 584 (2013), pp. 124–129.
- [24] Miao Xiaochang et al. “High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping”. In: *Nano Letters* 12.6 (2012), pp. 2745–2750.
- [25] Tae-Hee Han et al. “Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode”. In: *Nature Photonics* 6 (2012), pp. 105–110.
- [26] Khan Usman et al. “Graphene Tribotronics for Electronic Skin and Touch Screen Applications”. In: *Advanced Materials* 29.1 (2017), p. 1603544.
- [27] Merchant Christopher A. et al. “DNA Translocation through Graphene Nanopores”. In: *Nano Letters* 10.8 (2010), pp. 2915–2921.
- [28] Chen Mingguang et al. “Advances in transferring chemical vapour deposition graphene: a review”. In: *Materials Horizons* 4 (6 2017), pp. 1054–1063.
- [29] Wei-Hsiang Lin et al. “A Direct and Polymer-Free Method for Transferring Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition to Any Substrate”. In: *ACS Nano* 8.2 (2014), pp. 1784–1791.

- [30] Kenneth Langstreth Johnson et al. “Surface energy and the contact of elastic solids”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 324.1558 (1971), pp. 301–313.
- [31] Junmo Kang et al. “Efficient Transfer of Large-Area Graphene Films onto Rigid Substrates by Hot Pressing”. In: *ACS Nano* 6.6 (2012), pp. 5360–5365.
- [32] Beth A. Miller-ChouJack e L.Koenig. “A review of polymer dissolution”. In: *Progress in Polymer Science* 28 (2003), pp. 1223–1270.
- [33] Mingguang Chen et al. “Sublimation-assisted graphene transfer technique based on small polyaromatic hydrocarbons”. In: *Nanotechnology* 28.25 (2017), p. 255701.
- [34] Zhang Guohui et al. “Versatile Polymer-Free Graphene Transfer Method and Applications”. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.12 (2016), pp. 8008–8016.
- [35] Gabriela Borin Barin et al. “Optimized graphene transfer: Influence of polymethylmethacrylate (PMMA) layer concentration and baking time on graphene final performance”. In: *Carbon* 84 (2015), pp. 82–90.
- [36] Michael Her, Ryan Beams e Lukas Novotny. “Graphene transfer with reduced residue”. In: *Physics Letters A* 377.21 (2013), pp. 1455–1458.
- [37] Umar Ali, Khairil Juhanni Bt. Abd Karim e Nor Aziah Buang. “A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)”. In: *Polymer Reviews* 55.4 (2015), pp. 678–705.
- [38] MicroChem Corp. *PMMA Data Sheet*. 2001. URL: https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2019/09/PMMA_Data_Sheet.pdf.
- [39] Gong Cheng et al. “Rapid Selective Etching of PMMA Residues from Transferred Graphene by Carbon Dioxide”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.442 (2013), pp. 23000–23008.
- [40] Roddaro S. et al. “The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO₂”. In: *Nano Letters* 7.9 (2007), pp. 2707–2710.
- [41] Blake P. et al. “Making graphene visible”. In: *Applied Physics Letters* 91.6 (2007), p. 063124.
- [42] S. Saqib Shams et al. “Synthesis of graphene from biomass: A green chemistry approach”. In: *Materials Letters* 161 (2015), pp. 476–479. ISSN: 0167-577X.
- [43] Golap Kalita, Koichi Wakita e Masayoshi Umeno. “Monolayer graphene from a green solid precursor”. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 43.8 (2011), pp. 1490–1493. ISSN: 1386-9477.
- [44] Mingguang Chen et al. “Large-scale cellulose-assisted transfer of graphene toward industrial applications”. In: *Carbon* 110 (2016), pp. 286–291. ISSN: 0008-6223.

- [45] Dayong Zhang et al. “The electrochemical transfer of CVD-graphene using agarose gel as solid electrolyte and mechanical support layer”. In: *Chem. Commun.* 51 (2015), pp. 2987–2990.
- [46] Shady Farah, Daniel G. Anderson e Robert Langer. “Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review”. In: *Advanced Drug Delivery Reviews* 107 (2016), pp. 367–392. ISSN: 0169-409X.
- [47] NatureWorks LLC. *IngeoTM Biopolymer 4060D Technical Data Sheet*. 2005. URL: https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_4060D_films_pdf.pdf.
- [48] Gonçalves Carla M. B., Coutinho João A. P. e Marrucho Isabel M. “Optical Properties”. In: *Poly(Lactic Acid)*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010. Cap. 8, pp. 97–112.
- [49] Emanuele Centurioni. “Generalized matrix method for calculation of internal light energy flux in mixed coherent and incoherent multilayers”. In: *Appl. Opt.* 44.35 (dic. 2005), pp. 7532–7539.