

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Criticità nel trasferimento di grafene prodotto da CVD su rame

Relatore:

Prof. Cristian Degli Esposti
Boschi

Presentata da:

Mattia Benini

Correlatore:

Dott. Vittorio Morandi

Sessione I
Anno Accademico 2014/2015

ABSTRACT

Il grafene è un cristallo bidimensionale composto da uno strato monoatomico planare di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 . Scoperto per la prima volta nel 2004 da due scienziati dell'università di Manchester, Andrej Geim e Konstantin Novoselov, ha rapidamente incontrato l'interesse dell'intera comunità scientifica mondiale, grazie alle sue incredibili proprietà, ed ha portato Geim e Novoselov a vincere il Premio Nobel per la Fisica nel 2010 “*per i pionieristici esperimenti riguardanti il materiale bidimensionale Grafene*”.

La fabbricazione di dispositivi basati sul grafene e la produzione del materiale stesso sono da poco passati, o stanno passando ora ad un livello (pre)industriale, con Sony, capace di sintetizzare una pellicola di grafene lunga 100 metri, o Samsung che sta per lanciare sul mercato schermi touch-screen basati su grafene. In ogni modo, il perfezionamento delle tecniche di produzione e di trasferimento del materiale è a tutt'oggi una attività di ricerca alla frontiera, e in questo contesto si è inserito il mio lavoro di tesi. Svolto nella sede di Bologna dell'Istituto per la Microelettronica ed i Microsistemi del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IMM-CNR), ha avuto un duplice obiettivo. Il primo è stato quello di studiare la procedura di trasferimento su un wafer di ossido di silicio (SiO_2) del grafene cresciuto per *deposizione chimica da fase vapore (chemical vapor deposition)* su rame normalmente impiegata in laboratorio. Il secondo è stato invece quello di proporre e verificare possibili modifiche con lo scopo di provare a risolvere uno dei problemi che ci si è trovati ad affrontare, nello specifico l'elevato numero di danni strutturali e di rotture indotti nella membrana trasferita.

Dopo un capitolo iniziale di introduzione alla teoria ed alle proprietà fisiche del grafene, nel secondo verranno illustrate le tecniche principali con le quali attualmente si produce il materiale, con un focus particolare sulla *chemical vapor deposition*, tecnica impiegata all'IMM, e da me seguita per la produzione dei campioni da studiare. Il terzo capitolo tratterà nel dettaglio il processo di trasferimento dal substrato di crescita a quello finale, realizzato attraverso uno strato *sacrificale* di PMMA. Dopo una descrizione approfondita dei singoli passaggi, verrà mostrato il confronto tra i risultati ottenuti su campioni di grafene trasferiti su ossido di silicio, con la tecnica inizialmente adottata e quella modificata. Come verrà discusso, nonostante non tutti i problemi siano stati risolti, le modifiche apportate al processo di trasferimento hanno permesso di raggiungere l'obiettivo iniziale, cioè di migliorare in modo apprezzabile la qualità della pellicola dal punto di vista dell'integrità strutturale.

Indice

| | |
|---|-----------|
| 1] Grafene: teoria e proprietà | 1 |
| 1.1]Allotropi del carbonio | 1 |
| 1.2]Struttura cristallina | 2 |
| 1.3]Struttura elettronica | 5 |
| 1.4]Proprietà fisiche del grafene | 6 |
| 1.4.1]Proprietà elettroniche | 6 |
| 1.4.2]Proprietà termiche | 7 |
| 1.4.3]Proprietà meccaniche | 8 |
| 1.4.4]Proprietà ottiche | 9 |
| 2] Produzione del grafene | 11 |
| 2.1]Esfoliazione meccanica, o scotch tape | 11 |
| 2.2]Esfoliazioni chimiche | 12 |
| 2.2.1]Esfoliazione tramite solventi | 12 |
| 2.2.2]Esfoliazione in soluzioni acquose | 12 |
| 2.2.3]Esfoliazione tramite intercalanti | 13 |
| 2.2.4]Esfoliazione chimica dell'ossido di grafene (GrO – Graphene Oxide) | 14 |
| 2.3]Crescita epitassiale da cristalli di SiC | 15 |
| 2.4]Deposizione chimica da vapore | 16 |
| 2.4.1]La procedura | 17 |
| 2.4.2]Approfondimenti | 19 |
| 3] Trasferimento del grafene | 25 |
| 3.1] Perché un wafer di SiO ₂ /Si? | 25 |
| 3.2]Ritagliare il campione | 26 |
| 3.3]Deposizione del fotoresist | 26 |
| 3.4] Rimozione del substrato di rame | 28 |
| 3.5]Preparazione del wafer | 30 |
| 3.6]Deposizione sul substrato finale | 31 |
| 3.7]Rimozione del fotoresist | 32 |
| 3.8]Procedura tramite PMMA “standard” | 34 |
| 3.9]Procedura tramite PMMA modificata | 36 |
| Conclusioni | 40 |
| Bibliografia | 41 |
| Ringraziamenti | 44 |

Cap.1] Grafene: teoria e proprietà

1.1] ALLOTROPI DEL CARBONIO

Il carbonio è il sesto elemento della tavola periodica, e appartiene al quarto gruppo, possedendo quattro elettroni di valenza negli orbitali $2s^2$ e $2p^2$, che formano legami chimici tramite ibridizzazione sp^1 , sp^2 e sp^3 : nel primo caso avremo una geometria molecolare lineare, come nel caso dell'anidride carbonica; nel terzo caso la disposizione degli atomi sarà tetraedrica ed avremo strutture tridimensionali come il diamante. Nel caso di nostro interesse, quello sp^2 , i due orbitali $2s$ sono ibridizzati con due orbitali $2p$: si ottengono tre orbitali ibridi disposti planarmente con un angolo di 120° , e un orbitale $2p$ non ibridizzato che si dispone perpendicolarmente. Una tale struttura è quella posseduta ad esempio dalla molecola di benzene, la cui struttura esagonale è alla base della modellizzazione del materiale di nostro interesse, **il grafene**. Si tratta di un cristallo bidimensionale composto da soli atomi di carbonio ibridizzati sp^2 e disposti planarmente in una struttura a nido d'ape, ciascuno dei quali con tre elettroni di valenza impiegati in legami covalenti σ singoli (quelli appartenenti agli orbitali ibridizzati) ed un elettrone delocalizzato sopra o sotto il piano cristallino, libero di muoversi su di esso. Questa disposizione atomica è propria dei vari strati della grafite, che è pensabile come una serie di questi piani monoatomici impilati verticalmente, tenuti insieme da deboli forze di Van del Waals dovute all'asimmetria nella disposizione della carica di ciascuno di essi (il piano che contiene tutti i nuclei e i tre elettroni legati σ difetta di n elettroni legati π , con n numero degli atomi singolo cristallo bidimensionale). Va comunque notato come l'ibridizzazione sp^2 produce altre due diverse forme allotropiche del carbonio:

- i fullereni, strutture poliedriche "zero-dimensionali" generate (almeno concettualmente) sostituendo alcuni degli esagoni del grafene con pentagoni, causando un "accartocciamento" in una superficie regolare chiusa;
- i nanotubi di carbonio, strutture "uno-dimensionali" generate da un piano di grafene che si arrotola su se stesso a congiungere due lati opposti.

In Figura 1.1 sono riportati tutti gli allotropi del carbonio descritti sino a questo punto.

Il grafene è stata l'ultima forma allotropica stabile del carbonio scoperta: risale al 2004 il famoso articolo^[8] di Andrej Gejm e Kostantin Novosëlov nel quale viene riportato l'isolamento sperimentale di fiocchi (flakes) di materiale grafitico composti da un singolo piano atomico, in contrasto con i calcoli teorici precedenti, che prevedevano l'instabilità termodinamica di cristalli strettamente bidimensionali^[34]. Questa scoperta, con tutte le conseguenze che ne sono seguite, ha portato Gejm e Novosëlov a vincere il Premio Nobel per la Fisica nel 2010, e al lancio, nel 2013, di uno dei più grandi progetti Europei mai varati, la Graphene Flagship che, coordinato

dall'Università di Chalmers in Svezia, coinvolge oltre 150 gruppi di ricerca da circa 20 Stati Europei e distribuirà nei prossimi anni un miliardo di euro, principalmente su progetti a bando, per lo sviluppo di tecnologie a base grafene.

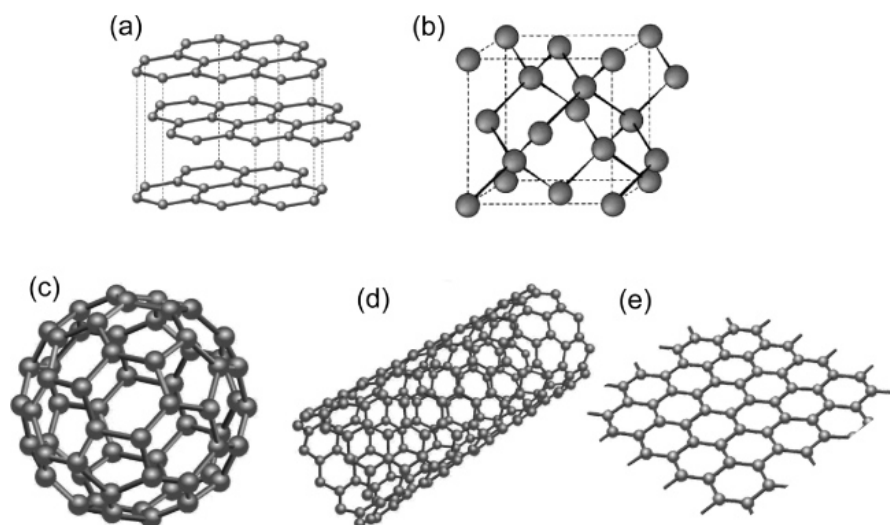


Figura 1.1 Alcune forme allotropiche del carbonio. (a) grafite; (b) diamante (cella cristallina elementare); (c) fullerene di 60 atomi di carbonio, detta *bucky-ball*; (d) nanotubo di carbonio; (e) grafene.

1.2] STRUTTURA CRISTALLINA

Poiché il grafene è composto da un insieme di atomi di carbonio disposti secondo una struttura planare periodica nelle due dimensioni, esso è a tutti gli effetti un cristallo. Come tale è perciò descrivibile in termini di *reticolo di Bravais* e di *reticolo reciproco*. Viene definito **reticolo di Bravais** bidimensionale (tanto basta per un cristallo 2D) un insieme di punti del piano individuati dalla relazione

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

con $n_{1,2}$ numeri interi e \mathbf{a} , \mathbf{b} vettori linearmente indipendenti fissati, non necessariamente ortonormali, detti *primitivi*, che formano una base di vettori del reticolo di Bravais. I punti \mathbf{R} non sempre corrispondono alle posizioni medie degli atomi del reticolo cristallino, piuttosto ne rappresentano i vertici delle sub-unità nelle quali è divisibile, la più piccola delle quali è detta *cella primitiva*. Quest'ultima rappresenta la più piccola regione di piano generata dai vettori primitivi, e, se traslata discretamente secondo (1.1), ricopre tutto il piano senza lasciare aree vuote. Per un cristallo bidimensionale esistono cinque tipi di celle primitive elementari (generate cioè da due vettori primitivi con la stessa origine): obliqua, rettangolare, rettangolare centrata, esagonale centrata e quadrata, riportati in Figura 1.2 .

La cella primitiva del grafene, però, non corrisponde a nessuna di queste: infatti essa ha una struttura esagonale al cui centro non è presente alcun atomo. Come costruirla, allora, utilizzando la costruzione matematica di Bravais? Si può

describerla come formata dalla compenetrazione di due celle primitive esagonali, una con l'origine sita nel punto $(\frac{1}{3}\mathbf{a}, \frac{2}{3}\mathbf{b})$ rispetto all'altra che avrà origine nel punto $(0,0)$ (vedi Figura 1.3). Il modulo dei due vettori primitivi sarà uguale a $\sqrt{3}d$, con $d = 1.42 \text{ \AA}$ distanza interatomica tra due atomi di carbonio adiacenti. La cella primitiva è mostrata in Figura 1.3, ed appare come un rombo formato dall'unione dei due triangoli rossi adiacenti, con due atomi per unità di base.

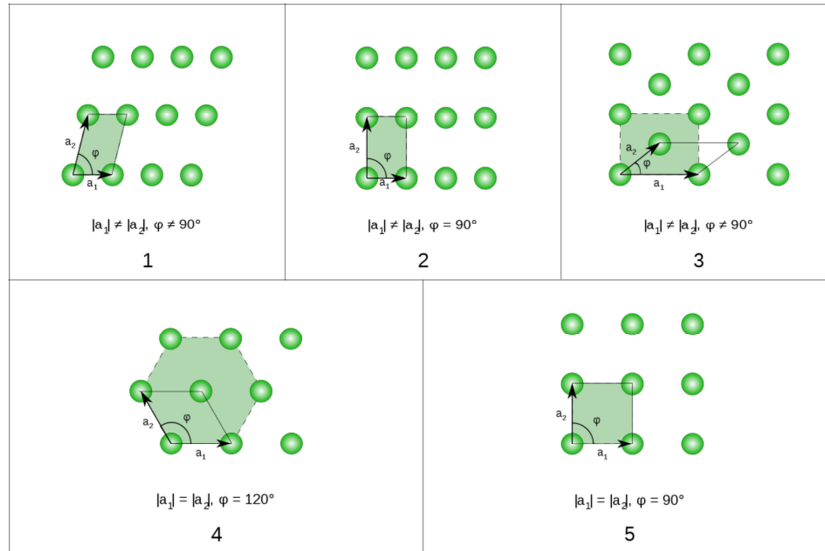


Figura 1.2 I cinque tipi di cella primitiva elementare ottenibile con due vettori primitivi aventi la stessa origine. 1 obliquo; 2 rettangolare; 3 rettangolare centrato; 4 esagonale centrato; 5 quadrato.

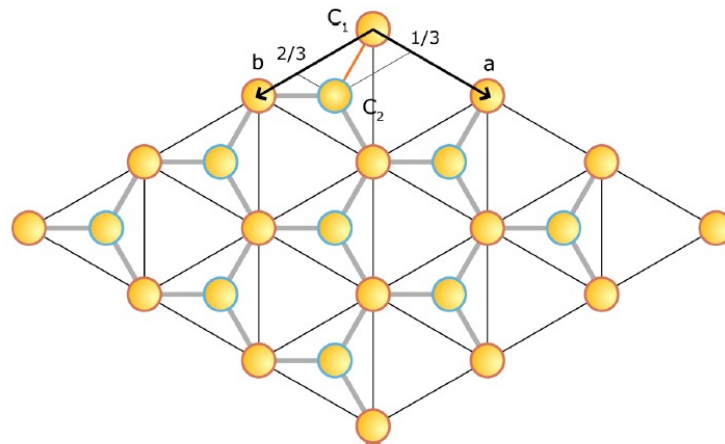


Figura 1.3 Struttura reticolare "a nido d'ape" del grafene: gli atomi appartenenti ai due reticoli elementari compenetrati sono colorati in grigio ed in rosso. C₁, C₂ sono le posizioni degli atomi di carbonio scelti come base del reticolo cristallino.

Per completare la descrizione di un cristallo e delle sue proprietà – e quindi anche del grafene - può essere utile definire il **reticolo reciproco**, una struttura matematica che rende conto della frequenza con cui, scelta una direzione nel reticolo diretto (cioè nel reticolo spaziale che descrive le posizioni degli atomi), si incontrano i piani cristallini. Nel caso di cristalli bidimensionali, una base per il

reticolo reciproco è data da due singoli vettori detti anch'essi *primitivi*, indicati con \mathbf{a}^* e \mathbf{b}^* , definiti rispetto a quelli del reticolo di Bravais dalle relazioni:

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

Dati i moduli di vettori primitivi del reticolo diretto (ossia quello di Bravais), quelli dei vettori primitivi del reticolo inverso sono dati, per il grafene, dalle seguenti relazioni:

$$|\mathbf{b}^*| = 2(\sqrt{3}\mathbf{b})^{-1}; |\mathbf{a}^*| = 2(\sqrt{3}\mathbf{a})^{-1} \quad (1.3)$$

Ogni vettore del reticolo reciproco quindi è ottenibile come combinazione lineare dei vettori di base,

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

con h, k numeri interi e chiamati *indici di Miller del cristallo bidimensionale*, utili nella classificazione dei piani cristallini.

L'equivalente per il reticolo reciproco della cella primitiva è la cosiddetta *prima zona di Brillouin*, definibile nel caso bidimensionale la più piccola regione di piano generata dai vettori primitivi, che se traslata discretamente secondo la (1.4), copre tutto il piano senza lasciare zone vuote. Per il grafene anche il reticolo reciproco ha forma esagonale, come mostrato in Figura 1.4, dove sono riportati i vettori di base le coppie di valori (h, k) che indicizzano i piani corrispondenti ai vettori \mathbf{k} del reticolo reciproco.

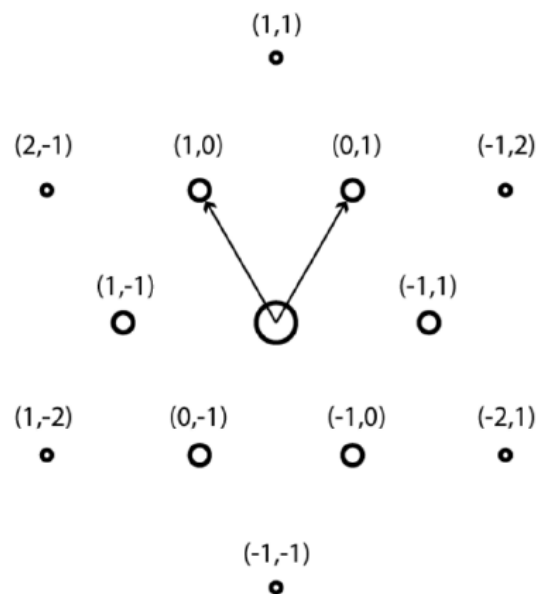


Figura 1.4 Punti del reticolo reciproco per un cristallo grafene. I numeri tra parentesi tonde rappresentano gli indici di Miller associati ai diversi piani cristallini del cristallo di grafene.

Vale la pena sottolineare che il reticolo reciproco è definito in uno spazio di Fourier e che i vettori che lo compongono sono dei numeri d'onda. In quest'ottica il reticolo

reciproco $\{\mathbf{R}\}$ può essere visto come l'insieme $\{\mathbf{K}\}$ di tutti i vettori d'onda \mathbf{K} che forniscono onde piane con un periodo che è multiplo intero di quello del reticolo cristallino, come descritto dalla formula:

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

1.3] STRUTTURA ELETTRONICA

Come noto dalla meccanica quantistica, gli autovalori energetici degli elettroni di un singolo atomo isolato possono assumere solo valori discreti. In un solido, a causa della significativa vicinanza spaziale di un grandissimo numero di atomi, per soddisfare il principio di esclusione di Pauli elettroni nel medesimo livello energetico devono assumere valori energetici diversi, dando origine ad una *banda* "continua" di energie^[36]. Si definisce *banda di valenza* la banda energetica più alta occupata, anche parzialmente, dagli elettroni di valenza, mentre si definisce *banda di conduzione* quella con la minor energia non-occupata o parzialmente occupata dagli elettroni di valenza. Le proprietà fisiche di un cristallo sono determinate dalla forma e dalla disposizione delle bande, con la nota divisione in isolanti, semiconduttori e conduttori.

Per quanto riguarda il grafene, la sua particolare struttura a bande, mostrata in Figura 1.5, lo rende classificabile come semimetallo, poiché la banda di conduzione non coincide con la banda di valenza, ma il gap energetico tra esse è nullo: le due bande si toccano in sei punti dello spazio reciproco detti di *punti di Dirac*. Allo zero assoluto la banda di valenza è totalmente occupata, mentre quella di conduzione è completamente vuota, ed il livello di Fermi è posto in corrispondenza dei punti di Dirac. A temperature ambiente invece gli elettroni più energetici hanno possibilità di acquisire abbastanza energia da passare in conduzione lasciando vacanze nella valenza, ed è quindi possibile la conduzione come avviene in un metallo.

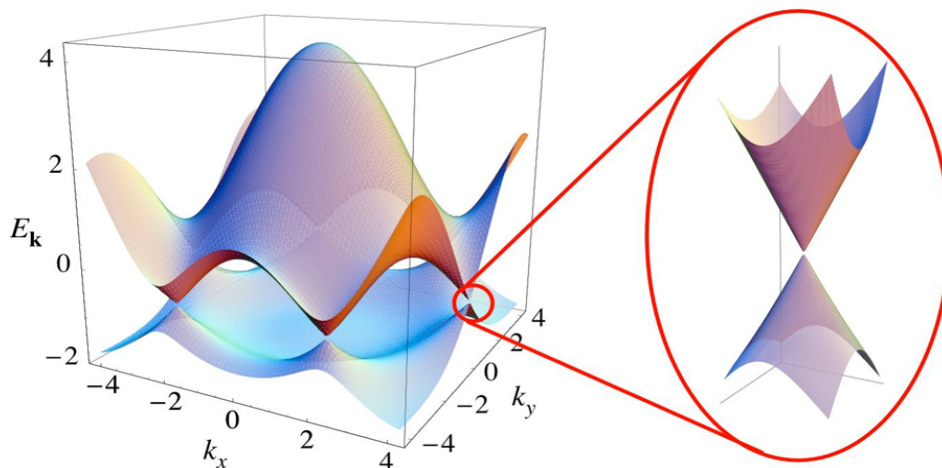


Figura 1.5 Grafico energia-impulso rappresentante la struttura a bande del grafene nella prima zona di Brillouin. Nel dettaglio l'andamento quasi lineare $E(\mathbf{k})$ nell'intorno dei punti di Dirac.^[36]

Le singolari proprietà elettroniche del grafene risiedono nell'andamento dell'energia degli elettroni di conduzione in funzione dell'impulso in prossimità dei punti di Dirac. Questi mostrano una dipendenza lineare data dalla relazione (in termini di numeri d'onda)

$$E \approx \pm v_f \hbar |\mathbf{k}| \quad (1.6)$$

dove $v_f \approx 10^6$ m/s è la velocità di Fermi e $|\mathbf{k}|$ il modulo del vettore d'onda dell'elettrone.

Introduciamo ora il concetto di *massa efficace* m^* , definibile tramite la relazione^[36]:

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (1.7)$$

che, per sommi capi, rappresenta la massa che un elettrone assume all'interno di un cristallo in risposta ad una perturbazione o come effetto dell'interazione con un campo, e che è legata alla variazione dell'energia in funzione dell'impulso (ricordando $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$). Nel caso di un elettrone libero la (1.7) restituisce la relazione classica $E = \frac{p^2}{2m}$. La massa efficace torna utile in quanto rende possibile trattare il moto degli elettroni all'interno di un cristallo, soggetti a potenziali diversi e variabili, come fossero liberi (ad un certo numero d'onda) ma dotati di una massa m^* . Nel caso del grafene, in funzione di (1.6), per gli elettroni di energia prossima ai punti di Dirac, m^* è praticamente 0, quindi questi elettroni si comportano cioè come fermioni relativistici a massa nulla. Si può anche notare che la (1.6) ricorda l'hamiltoniana di Dirac per particelle non massive di spin $\frac{1}{2}$, dove la velocità della luce è sostituita da quella di Fermi^[37].

1.4] PROPRIETÀ FISICHE DEL GRAFENE

La particolare struttura cristallina e delle bande energetiche del grafene ne determinano le proprietà fisiche, molte delle quali di notevole interesse: di seguito verranno elencate le più salienti.

1.4.1] Proprietà elettroniche

Come precedentemente accennato, il comportamento degli elettroni di conduzione nel grafene è descritto dall'equazione di Dirac per fermioni non massivi di spin $\frac{1}{2}$, che possono essere considerati come elettroni liberi: in sostanza, in condizioni ideali (cristallo senza difetti né contaminanti) il reticolo cristallino non ha alcun altro effetto sul movimento dei portatori di carica, almeno in prima approssimazione (tight binding^[37]). A causa della simmetria delle bande di conduzione e di valenza attorno ai punti di Dirac, la carica elettrica, in funzione del potenziale applicato, può essere trasportata sia da elettroni che da lacune, rendendo il trasporto elettronico

bipolare. Inoltre, sempre a causa dell'interazione quasi nulla con il reticolo, il moto degli elettroni è di tipo *balistico*, ossia non si presentano fenomeni di diffusione, almeno su scala micrometrica^[38]. Il miglior risultato sperimentale ottenuto finora per misure di mobilità elettronica in grafene è stato di $2 \cdot 10^5 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ^[38], valore che risulta di tre ordini di grandezza superiore a quello più alto ottenibile per il silicio, dell'ordine di $10^2 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

1.4.2] Proprietà termiche

Occorre introdurre per prima cosa il concetto di *conducibilità termica* \mathbf{k} : dato un fenomeno di trasmissione di calore, è una grandezza fisica tensoriale che rappresenta il rapporto tra il flusso di calore e il gradiente di temperatura che lo provoca. Essa è ricavabile a partire dalla formula

$$\dot{\mathbf{q}} = -\mathbf{k}(T) \cdot \nabla T \quad (1.8)$$

dove $\dot{\mathbf{q}}$ è il flusso e ∇T il gradiente di temperatura. Se questi vettori sono paralleli tra loro allora \mathbf{k} si riduce ad una costante, ma in generale è un tensore di rango due rappresentabile come una matrice quadrata in un opportuno sistema di riferimento.

Da un punto di vista generale, il trasporto di calore in un cristallo può essere di natura elettronica e/o fononica, con una delle due modalità che risulta predominante in funzione di fattori come la struttura a bande del materiale stesso e la temperatura alla quale avviene il trasporto. In un isolante, per esempio, poiché gli elettroni non sono liberi di muoversi, il calore è mediato dai quanti vibrazionali delle oscillazioni collettive degli atomi del reticolo, ossia i *fononi*. Può essere utile puntualizzare che un pessimo conduttore elettrico non è necessariamente un pessimo conduttore di calore, come dimostra il diamante la cui conducibilità termica è dell'ordine dei 10^3W/mK . In un metallo invece la conduzione del calore avviene prevalentemente a causa del moto degli elettroni, liberi di muoversi all'interno del reticolo, a meno di fenomeni di diffusione dovuti a fononi o alle impurità del cristallo. Nel caso del grafene, si nota come i portatori principali, per temperature sopra 1 grado Kelvin, siano i fononi. Verifiche sperimentali, la prima della quali eseguita dal gruppo di Balandin^[38] nel 2008, mostrano come il valore della conducibilità termica del grafene a temperatura ambiente sia compreso tra $(4.84 \pm 0.44) \cdot 10^3 \text{W/mK}$ e $(5.30 \pm 0.48) \cdot 10^3 \text{W/mK}$ ^[39], quindi superiore a quello di materiali come il rame e alluminio, noti per le loro capacità dissipative (si veda la Figura 1.6, che riassume le principali proprietà del grafene messe a confronto con quelle dei materiali di riferimento per le diverse applicazioni).

Le proprietà termiche e quelle elettriche sono strettamente collegate tra loro. Un esempio è il cosiddetto *effetto Seebeck* che consiste nell'emergere di una tensione ai capi di un filo metallico tenuti a temperature differenti.

Si può definire il *coefficiente di Seebeck* S , come

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.9)$$

con ΔV differenza di potenziale generata, ΔT differenza di temperatura a cui il materiale è posto. Nel caso di dispositivi conduttori o semi-conduttori, più S è grande più alta sarà la differenza di potenziale generate tra due zone a diversa temperatura tra loro. Il grafene, sulla base di un lavoro teorico di Dragoman del 2007^[40], sembra poter essere il miglior materiale termoelettrico finora scoperto, con un valore di S pari a 30mV/K, largamente superiore ai migliori materiali utilizzati per applicazioni termoelettriche, come ad esempio il SrTi_2O_3 che ha $S = 850 \mu\text{V/K}$, e per questo sembra essere potenzialmente di grande interesse per applicazioni di sensoristica o di *energy harvesting* (sfruttare il calore come fonte secondaria di energia elettrica).

1.4.3] Proprietà meccaniche

Il fatto che gli atomi di carbonio siano legati tra loro tramite un legame σ rende il grafene il materiale nominalmente più resistente agli stress meccanici tra quelli oggi conosciuti.

Per descrivere le sue proprietà meccaniche si possono utilizzare tre grandezze: *modulo di Young*, *resistenza a trazione* e *resistenza lineare*.

Il **modulo di Young** (o di elasticità longitudinale) E di un materiale è definito come il rapporto tra lo sforzo σ al quale viene sottoposto (dimensionalmente una pressione) e il suo modulo di allungamento ε , in formula

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad (1.10)$$

dove $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$ è un numero puro che rappresenta l'allungamento relativo (cioè il rapporto tra l'aumento di lunghezza e la lunghezza iniziale). Un elevato modulo di Young indica che il materiale presenta una elevata resistenza alla rottura. Per il grafene è stato misurato un valore $E = (1.0 \pm 0.1) \text{ TPa}^{[41]}$, circa cinque volte superiore a quello dell'acciaio.

La **resistenza a trazione** o **carico di rottura** σ_F di un materiale è definita come il massimo sforzo che esso può sopportare, oltre il quale perde le proprietà elastiche iniziali; l'unità di misura nel sistema internazionale è il Pascal. Per il grafene il valore misurato è $\sigma_F = (130 \pm 10) \text{ GPa}^{[41]}$.

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

$$R = \frac{F}{\delta} \quad (1.10)$$

dove F è la forza applicata e δ è la distanza del punto di applicazione della forza dal punto iniziale di equilibrio; per il grafene è stato misurato un valore $R = (340 \pm 50) \text{ N m}^{-1}$ [41]. In Figura 1.6, a sinistra, sono riportati due grafici comparativi dei valori del carico di rottura (*tensile strenght*) e del modulo di Young del grafene dei migliori materiali oggi conosciuti. Risulta evidente che il grafene ha proprietà che risultano essere del tutto competitive, o in alcuni casi largamente migliori, dei materiali oggi normalmente utilizzati.

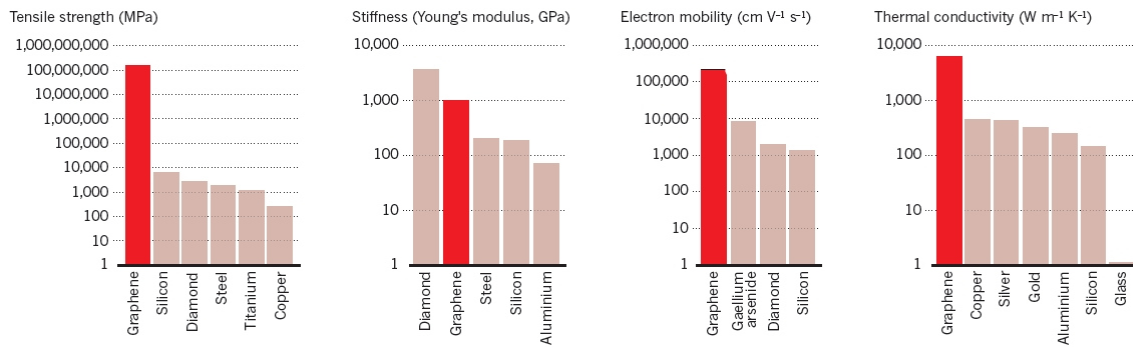


Figura 1.5 Grafici comparativi di alcune proprietà del grafene^[42].

1.4.4] Proprietà ottiche

Rispetto alle proprietà ottiche, quello che rende il grafene estremamente interessante è l'elevata trasparenza alla radiazione elettromagnetica. Un foglio di grafene assorbe infatti solo il 2.3% della radiazione luminosa, possedendo una trasmittanza del 97,7% e una riflettanza inferiore allo 0.1%, *indipendentemente dalla lunghezza d'onda incidente*, almeno nell'intervallo tra i 200 ed i 2300 nm [38]. Questa proprietà, unita a quelle di trasporto elettrico e a quelle meccaniche (elevata resistenza e flessibilità), rendono il grafene un eccellente candidato per la produzione di dispositivi optoelettronici, nello specifico come elettrodo trasparente. In Figura 1.7 è mostrato un confronto tra la trasmittanza del grafene e quella di altri materiali conduttivi e trasparenti di uso comune. Il materiale più diffuso per questo tipo di applicazioni è l'ossido di indio-stagno (ITO - Indium Tin Oxide), che presenta però diversi svantaggi come l'elevato costo - dovuto alla rarità dell'indio -, la fragilità meccanica e la bassa resistenza ad acidi e basi. Il grafene non è solamente più resistente dell'ITO ma anche flessibile e può quindi aprire il campo alla fabbricazione di una nuova generazione di dispositivi optoelettronici e fotovoltaici flessibili [38].

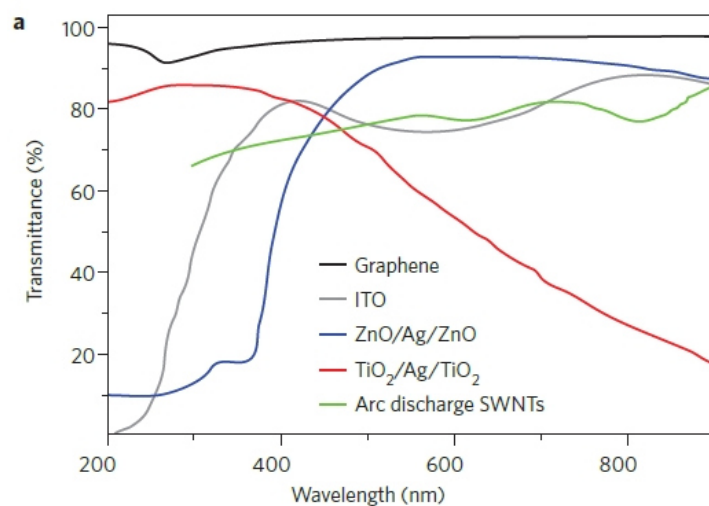


Figura 1.6 Grafico Trasmittanza-lunghezza d'onda comparativo tra grafene e materiali attualmente usati per dispositivi optoelettronici^[38].

Cap.2] PRODUZIONE DEL GRAFENE

Nonostante le premesse teoriche mostrino come il grafene possieda proprietà peculiari e di grande interesse, il vero problema e la grande sfida che occorre superare è la messa a punto di metodi che possano produrre, anche e soprattutto a livello industriale, pellicole di grafene puro (i.e. a singolo strato –SLG, Single Layer Graphene-), con un numero trascurabile di difetti od opportunamente drogato (come sostitutivo dei semiconduttori per l'implementazione di dispositivi elettronici). Tralasciando il secondo caso, in questo capitolo verranno mostrate le principali tecniche per la produzione del grafene.

2.1] Esfoliazione meccanica, o scotch tape

L'esfoliazione meccanica è stato il primo procedimento che ha permesso ai ricercatori dell'università di Manchester Andrej Gejm e Konstantin Novoselov, nel 2004, di ottenere per la prima volta un foglio di grafene a singolo strato^[10]. Il procedimento in sé è piuttosto semplice, e consiste nella esfoliazione tramite nastro adesivo (scotch tape) di strati di grafite via via più sottili rimuovendoli da un cristallo di grafite pirolitica altamente orientata, o HOPG (acronimo inglese di Highly Oriented Pyrolytic Graphite).

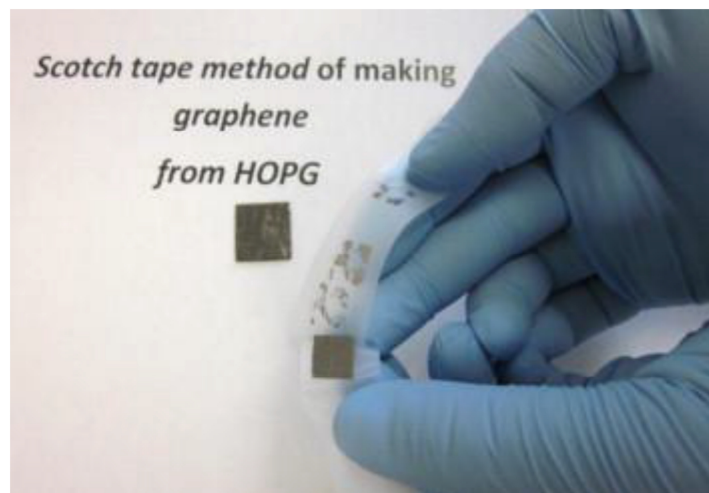


Figura 2.1 Il metodo scotch tape; sul nastro sono visibili i vari passaggi della esfoliazione.

In primis viene rimosso lo strato superficiale del minerale con del nastro adesivo, per rimuovere impurità superficiali od eventuali strati ossidati. Lo strato successivo viene prelevato dal cristallo con una seconda striscia di nastro adesivo, il quale viene sottoposto a sua volta ad una serie di 10-20 esfoliazioni con la stessa tecnica, finché non rimane un singolo strato monocristallino di grafene incollato allo scotch (vedi Figura 2.1). Attualmente è la tecnica che produce i cristalli di migliore qualità, ciononostante non è un processo scalabile a livello industriale, in quanto il cristallo

di grafene ottenuto è circondato da colla e grafite che vanno eliminati, la sua forma non è sostanzialmente controllabile in nessun modo, e una singola esfoliazione ne produce una quantità estremamente ridotta.

2.2] Esfoliazioni chimiche

Le esfoliazioni chimiche sono metodi attraverso i quali si ottiene grafene tramite la separazione degli strati grafite per mezzo di processi che avvengono in fase liquida.

2.2.1] Esfolazione tramite solventi

Polvere di grafite viene immersa in opportuni solventi, come l'N-Metil-Pirrolidone (NMP) o la Di-Metil-Formammide (DMF) che sono al momento i più usati, e la soluzione ottenuta viene sottoposta ad ultrasonificazione, per favorire il distacco dei piani (vedi Figura 2.2). I solventi che producono la resa migliore sono quelli che possiedono una energia di superficie uguale o prossima a quella della grafite (approssimativamente 53 mJ m^{-2} [19]), in modo che la differenza tra le due sia la minima possibile: quindi la tensione nell'interfaccia grafene-solvente è sostanzialmente uguale a quella presente all'interfaccia grafene-grafene. Ciò ha due conseguenze principali:

- il costo energetico necessario per la separazione degli strati è minimo;
- una volta ottenuta la dispersione dei cristalli, il processo di ricombinazione sotto forma di grafite non è più quello favorito: i cristalli in sospensione tendono a restare isolati, e la soluzione risulta stabile nel tempo.

2.2.2] Esfolazione in soluzioni acquose

La gamma dei solventi ideali per il grafene presenta però diversi svantaggi, come l'elevato punto di ebollizione o la tossicità per l'essere umano. L'acqua, che chiaramente non presenta queste limitazioni, a causa della sua energia superficiale, superiore a quella del grafene, ne è un pessimo solvente. Un'alternativa valida per superare tutti i problemi appena descritti è quella di usare soluzioni acquose di surfattanti, cioè sostanze che abbassano la tensione superficiale di un liquido. Anche se la resa di SLG non è elevata quanto quella ottenibile con l'esfoliazione tramite solventi, la qualità dei cristalli è buona con scarsa presenza di difetti o ossidi[19].

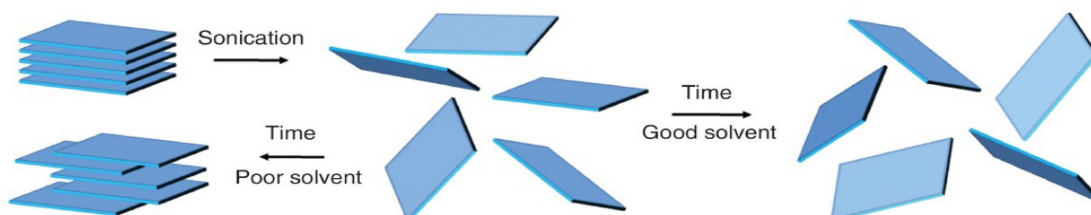


Figura 2.2 Schema della dispersione del grafene in solventi[20].

2.2.3] Esfoliazione tramite intercalanti

Questo metodo prevede di inserire all'interfaccia tra gli strati di grafene specie atomiche o molecolari, che prendono il nome di intercalanti, le quali interagiscono con gli atomi del cristallo formando quelli che sono detti composti di intercalazione della grafite (GIC, Graphite Intercalation Compounds). I GIC sono caratterizzati da un rapporto stechiometrico n di atomi di carbonio su atomi di intercalante e da un "indice di staging" m , che corrisponde al numero di strati di grafene compresi tra due strati di intercalante (vedi Figura 2.3).

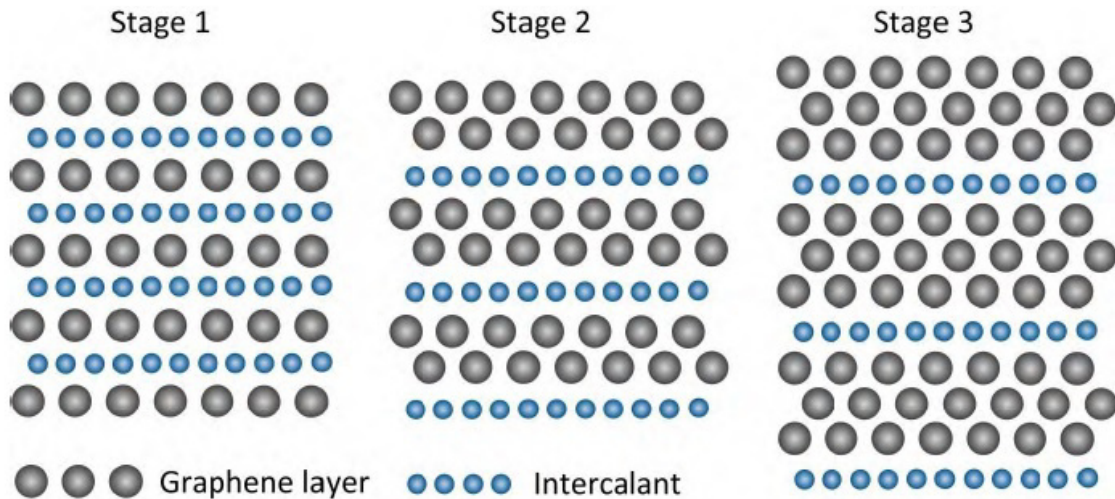


Figura 2.3 Immagine rappresentativa di sezioni di GIC con diversi indici di staging.

Questi GIC possiedono, a seconda dell'intercalante e del suo indice, una vasta gamma di proprietà termiche, elettriche e magnetiche: ad esempio, i composti CaC_6 possono essere usati come superconduttori con una temperatura di transizione di 11,5 K a pressione ambientale^[18]. Dal punto di vista della produzione di grafene l'aspetto interessante è che questi intercalanti (soprattutto quelli con piccoli indici di staging) aumentano la distanza interstrato della grafite, indebolendone il legame. Questo implica un costo energetico minore per ottenere la dispersione dei fogli di grafene in soluzione, che avviene anche senza ultrasonicazione, solo con processi di mescolamento^{[22][21]}.

Tutti i metodi appena elencati, a fronte di una produzione elevata dal punto di vista quantitativo, hanno una scarsa resa in termini di qualità del prodotto finale, a causa di un difficile controllo sulle dimensioni dei fogli di grafene in soluzione e di una elevata quantità di difetti strutturali. Queste caratteristiche non rendono questo metodo un buon candidato, ad esempio, per le applicazioni legate ai dispositivi elettronici. Al contrario, per campi applicativi di grande interesse come quelli legati agli inchiostri conduttivi, questi metodi risultano di fatto i più utili ed adatti ^[23].

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

L'ossido di grafene (GrO - Graphene Oxide) è pensabile come un insieme di strati di grafene nei quali una certa quantità di atomi di ossigeno -in funzione del grado di ossidazione che la grafite ha subito- sono legati chimicamente con quelli del carbonio, risultando in impurità del foglio e gruppi funzionali di vario tipo (carbonili, epossidi, ...). L'ossido di grafene si ottiene tramite l'esfoliazione dell'ossido di grafite. Quest'ultimo si può ottenere in vari modi: il più sicuro ed efficace è quello sviluppato da Hummers and Offeman nel 1958, che prevede l'uso di acido solforico concentrato e permanganato di potassio^[4] (vedi Figura 2.4). Tali reazioni intaccano la rete di legami sp^2 dei fogli di grafene introducendo gruppi funzionali nel piano basale (ipossidi e idrossili^[18]) e nei bordi (carbonili, carbossili^[18]). L'introduzione di queste "impurità" ha però due effetti:

- aumenta considerevolmente la distanza interlamellare (fino a 7.4 Å dopo 24 h di ossidazione^[1]);
- Favorisce l'infiltrazione di molecole d'acqua nel composto a causa della loro idrofilicità.

Una volta ottenuto quindi l'ossido di grafite, questo si disperde facilmente in acqua distillata, solventi organici, o soluzioni acquose di metanolo. Per completare il distacco dei vari fogli, si sottopone la sospensione a processi di ultrasonificazione. Inoltre, poiché il GrO presenta una elevata resistività ($R_s \sim 10^{12} \Omega/\square$ ^[18]), ed è quindi di fatto un isolante, per (ri)ottenere un materiale conduttore è necessario sottoporlo ad un processo di riduzione, con lo scopo di effettuare una rimozione il più elevata possibile dei gruppi funzionali che ne comportano l'elevata impedenza. In questo modo si ottiene quello che viene chiamato ossido di grafene ridotto (o RGO- Reduced Graphene Oxide). Il processo viene tipicamente realizzato sia con metodi chimici come la riduzione tramite idrazina monoidrato, idrogeno gassoso o soluzioni fortemente alcaline, che metodi termici od elettrochimici. Un'alternativa alla riduzione, che risulta essere facilmente ottenibile e promettente, è quella di sottoporre il GO a processi chimici per ottenere grafene modificato chimicamente con diversi gruppi funzionali che ne migliorano alcune specifiche proprietà.

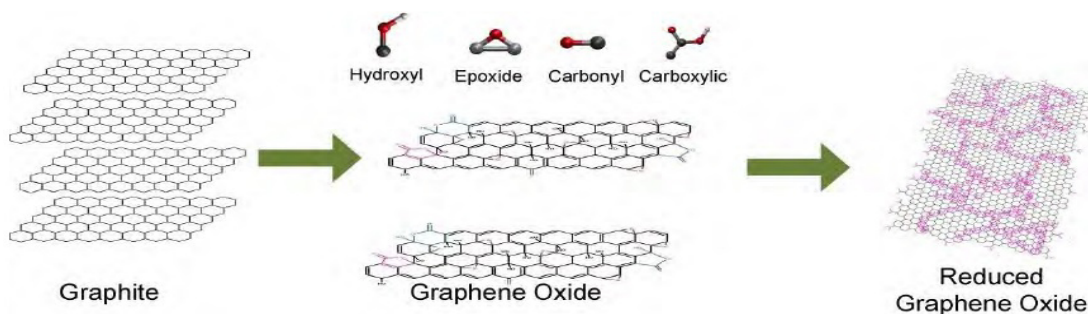


Figura 2.4 I passaggi dalla grafite all'ossido di grafene ridotto

Il GrO è ottenibile con alte rese, ed il processo di produzione è quello che probabilmente è più facilmente scalabile a livello industriale. Le sue peculiari caratteristiche lo rendono idoneo a produrre/sintetizzare grafene “decorato” con ulteriori gruppi funzionali (si parla di Chemically Modified Graphene -CMG- o Functionalised Graphene - FG) piuttosto che cristalli puri. Questi materiali compositi sono promettenti per una vasta serie di applicazioni principalmente nel campo farmacologico e medico, come la costruzione di bio-sensori, sistemi di consegna di farmaci, o l’ingegnerizzazione di tessuti^[18], ma ancora una volta non sono adatti per tutte quelle applicazioni dove sia necessario utilizzare grafene il più vicino possibile a quello puro.

2.3] Crescita epitassiale da cristalli di SiC

Questo metodo di produzione mira a produrre uno strato di grafene ricombinando alcuni atomi di carbonio che compongono un cristallo di carburo di silicio (SiC). In tale cristallo, ogni atomo di silicio forma quattro legami covalenti singoli con altrettanti atomi di carbonio; la cella primitiva più diffusa è cubica a facce centrate. Esistono però diversi politipi di carburo di silicio, con celle elementari diverse: quelli usati nel processo in analisi sono il 4H- e 6H-SiC, i quali, oltre a possedere una cella primitiva di tipo esagonale, differiscono per la maniera in cui ogni “strato” del cristallo è impilato: (ABCB) per il 4H-SiC (ABCACB) per il 6H-SiC. (vedi Figura 2.5).

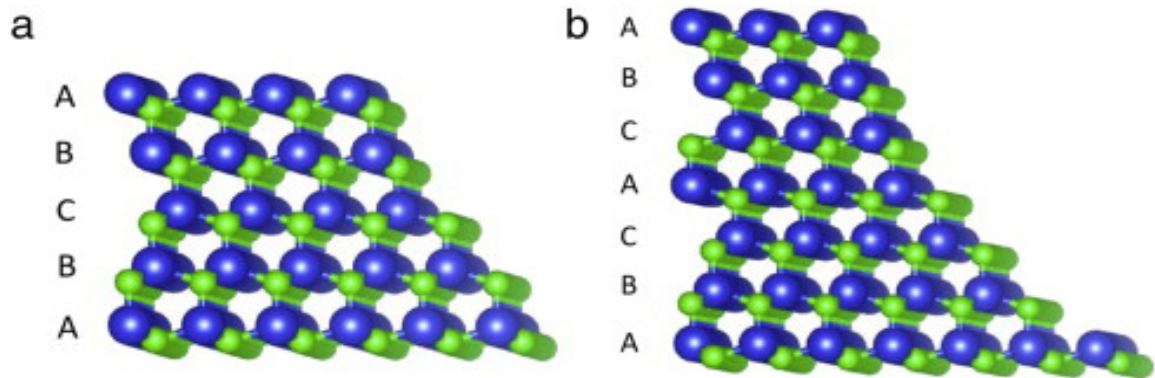


Figura 2.5 Celle primitive di 4H-SiC (a) e 6H-SiC (b). Le sfere blu indicano atomi di silicio, quelle verdi atomi di carbonio^[5].

Come si può notare, possiamo dunque pensare a questo cristallo come ad una serie di doppi strati silicio/carbonio impilati secondo una certa sequenza. Per ottenere il grafene, si posiziona un cristallo di SiC all’interno di una fornace, e lo si sottopone inizialmente ad una fase di pulizia in condizioni di alto vuoto ($P \sim 10^{-10}$ Torr) a temperature intorno agli 800°C in un ambiente contenente disilano^[6] (Si_2H_6) o esponendolo direttamente ad un flusso di atomi di silicio^{[5][6]}, per rimuovere eventuali zone del cristallo ossidate. Dopo questa fase, la temperatura viene aumentata e portata sino ad un valore di 1050°C, temperatura di soglia oltre la quale il silicio desorbe spontaneamente dalla superficie in maniera apprezzabile^[5], in

ambiente di argon e per tempi da uno a venti minuti. Il desorbimento dello strato di silicio lascia scoperta una zona ricca di atomi di carbonio, i quali tendono a ricombinarsi in una struttura a nido d'ape, ossia a formare grafene. Questo processo dipende fortemente dall'orientazione cristallografica della superficie di SiC esposta ai trattamenti termici: esperimenti mostrano come la più idonea sia quella (0001)^{[9],[6]}, ossia quella terminante con uno strato di silicio.

La crescita diretta su un substrato semiconduttore come il SiC porta allo stesso tempo al vantaggio di avere già una interfaccia conduttore-semiconduttore (utile per sviluppare dispositivi elettronici) senza passaggi intermedi e su larga scala, ed allo svantaggio della elevata difficoltà di trasferimento del grafene su altre superfici, poiché esso risulta fortemente legato al suo substrato. Da questo punto di vista il grafene cresciuto su SiC è perfetto per la realizzazione di sensori, dispositivi legati all'elettronica di potenza o ad alta frequenza, in sostanza per tutti quei dispositivi basati sull'uso del SiC stesso. Al contrario è di utilizzo estremamente difficile per tutte le applicazioni che prevedano il trasferimento del grafene su substrati differenti da quello di crescita.

2.4] Deposizione chimica da vapore

Più nota con il suo nome inglese (Chemical Vapor Deposition - CVD), è un procedimento di crescita epitassiale nel quale si vuole produrre grafene decomponendo particolari tipi di gas detti precursori (in pratica degli idrocarburi) su superfici apposite che fungono da catalizzatori per le reazioni. È il metodo di crescita più promettente per la scalabilità a livello industriale, cosa che di fatto è già avvenuta con Samsung che ha prodotto uno schermo touch-screen in grafene, e Sony che è riuscita a produrre una pellicola di grafene lunga cento metri tramite un processo detto CVD Roll-To-Roll^[21]. Svariati esperimenti hanno mostrato la possibilità di crescere grafene usando come substrati diversi metalli di transizione^[5], anche se i più usati sono il nickel e il rame. La deposizione avviene tipicamente su substrati in forma di foglio, ma vengono condotti esperimenti per la deposizione di grafene su schiume di rame e nickel, che permettono di ottenere strutture tridimensionali porose che possono essere idonee alla realizzazione di filtri con opportune proprietà, supercapacitori o celle per lo stoccaggio di composti chimici.

Di seguito verranno esposti i passaggi per la produzione di grafene per CVD su fogli di rame che ho personalmente seguito nella camera bianca dell'IMM. Durante la descrizione del procedimento ci saranno rimandi, individuati da (#), ai dovuti approfondimenti su aspetti fondamentali della tecnica, riportati nel paragrafo 2.4.2. Poiché esiste una grande varietà di approcci sperimentali, per esaustività saranno

descritte anche alcune tecniche e alcuni aspetti che non sono prettamente legati alla procedura da me seguita.

2.4.1] La procedura

Il primo passaggio che bisogna eseguire è la preparazione del substrato catalitico (1): con un cutter si ritaglia da un foglio di rame (1) dello spessore di 25 μm , un rettangolo delle dimensioni desiderate, ed è fondamentale che fin da subito il substrato presenti il minor numero di pieghe od asperità possibili (2). Nel frattempo occorre procedere all'avviamento della fornace tubolare. Essa è principalmente composta da:

- un tubo cilindrico di quarzo trasparente, nel quale avviene il processo di reazione vero e proprio;
- attorno al tubo, sono poste in maniera isotropa delle bobine che fungono da riscaldatori: esse trasmettono il calore generato all'aria circostante la quale lo trasmette al quarzo;
- una condotta di immissione dei gas, collegata ad una estremità del tubo di quarzo, che trasporta, in maniera controllata attraverso un network di valvole, i gas necessari per la deposizione, ed una di estrazione, collegata all'altra estremità, che raccoglie i gas residui e quelli prodotto dalle reazioni;
- un sistema di pompe per la realizzazione del vuoto all'interno del tubo, nel caso si voglia procedere ad una reazione in condizioni di bassissima pressione;
- un network di sensori deputati alla rilevazione di dati essenziali come la temperatura interna alla camera di reazione e la pressione parziale dei vari gas.

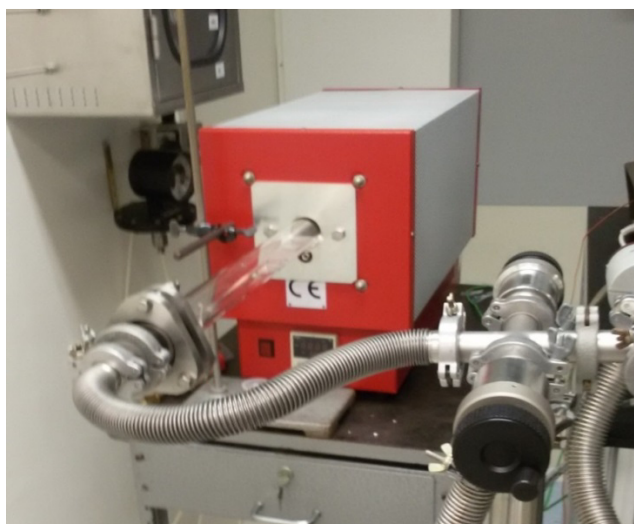


Figura 2.6 Fornace CVD usata per le deposizioni di grafene su rame e nickel. In primo piano è visibile il tubo per lo scarico dei gas, collegato al tubo di quarzo. Quest'ultimo è inserito nella fornace vera e propria, il parallelepipedo grigio e rosso.

Il foglio di rame viene ripiegato su se stesso per dargli una forma a U rovesciata (3), e viene vincolato sulla base di appoggio in modo da tenerlo fisso all'interno della camera di reazione. La base e il foglio di rame vengono poi inseriti all'interno del tubo di quarzo che viene sigillato, e la fornace tubolare viene avviata. Il primo passaggio è una "pulizia" del tubo a temperatura ambiente con un flusso di azoto oppure argon, tipicamente a 1000 sccm (Standard Cubic Centimeters) per circa una decina di minuti. Questo serve a ripulire la zona di reazione da potenziali residui di altri gas, che potrebbero compromettere o comunque influenzare la deposizione in quanto, per esempio, potrebbero reagire con il substrato o i precursori, portando alla formazione di strutture molecolari indesiderate. Finita questa prima fase, si ferma il flusso di azoto (o argon), si avvia quello dell'idrogeno (5), e si inserisce il campione all'interno della zona di reazione. La temperatura viene aumentata sino a 1000°C. Ha inizio la fase dell'*annealing* del substrato di rame, che ha lo scopo di aumentare la dimensione dei domini cristallini (4) ed allo stesso tempo di eliminare la quasi totalità dei contaminanti (tutto ciò che non è rame in sostanza) dalla superficie di deposizione. L'*annealing* avviene in un'atmosfera ricca di idrogeno e dura trenta minuti, passati i quali ha inizio la fase della deposizione vera e propria, della durata di 10 minuti (7). Senza modificare la temperatura e la portata del flusso di idrogeno, si fa entrare nella camera di reazione un flusso di metano parallelo all'asse del tubo di quarzo. Il metano che si trova nei pressi del rame subisce una serie di reazioni chimiche (6) che deidrogenano il carbonio, il quale si depone sul foglio di rame arrangiandosi in una struttura a nido d'ape: si ha quindi la crescita del cristallo di grafene. Finita la deposizione, il campione viene spostato nella parte del tubo di quarzo che è esterna alla zona di reazione, in modo tale da indurre il raffreddamento sino a temperatura ambiente, dopodiché viene estratto e conservato in appositi contenitori di plastica. In Figura 2.7 è mostrato un foglio di rame prima e dopo il processo di crescita di grafene.

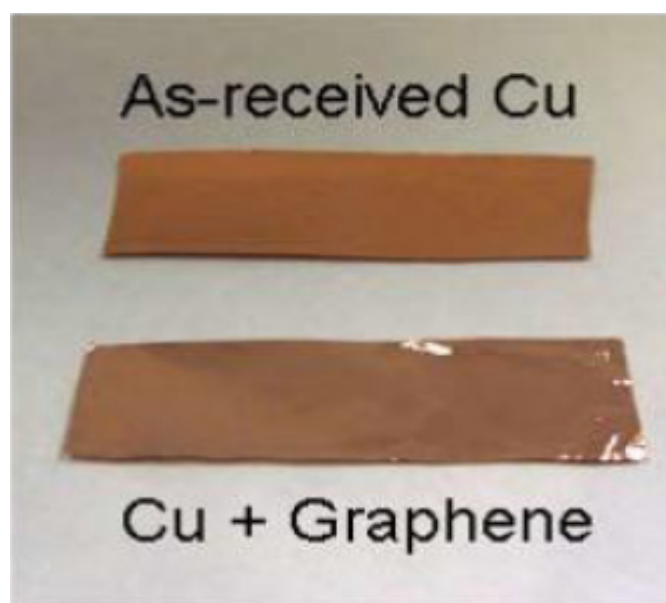


Figura 2.7 Differenza tra un foglio di rame prima della crescita ed uno su cui è stato depositato il grafene.

2.4.2]Approfondimenti

(1)Rame e nickel: substrati diversi, crescite diverse

La principale differenza tra la crescita del grafene su nickel e quella su rame risiede nella diversa solubilità del carbonio in questi due elementi. Mentre nel primo la solubilità è dell'ordine dei 0.9 at.%^[12] a $T \approx 900$ °C e cresce esponenzialmente con la temperatura^[14], nel secondo è praticamente trascurabile (10^{-3} – 10^{-2} at.% per $T=1000$ °C^[11]). In questo senso il processo di crescita, una volta che il precursore viene decomposto, è di fatto diverso. Nello specifico:

- nel caso del substrato di nickel gli atomi di carbonio diffondono all'interno del bulk, ma quando la temperatura inizia a calare la solubilità diminuisce, perciò gli atomi di carbonio riemergono in superficie, dove formano legami covalenti tra loro cristallizzandosi in grafene^{[15][7]};
- nel caso del substrato in rame, gli atomi di carbonio non possono penetrare all'interno del bulk, ma vengono adsorbiti sulla superficie dove diffondono e si legano formando il cristallo di grafene^[7]. Questo aspetto verrà meglio approfondito nel seguito.

Il diverso meccanismo di formazione dei cristalli di grafene nei due casi presenta vantaggi e svantaggi. Il substrato di nickel risulta meno adatto alla sintesi di singoli fogli di grafene, in quanto il desorbimento del carbonio dal bulk non è immediato, ed è molto probabile che una volta formato un primo strato cristallino di grafene altro carbonio emerga sotto di esso creando almeno un secondo layer. Questo può essere in buona approssimazione evitato a patto di avere un buon controllo della concentrazione del carbonio diffuso nel bulk^[15], regolandone opportunamente il volume. Dall'altra parte, la trascurabile solubilità del carbonio nel rame ha l'effetto collaterale di rendere il processo di crescita dello strato di grafene auto-limitante, poiché quest'ultimo, una volta che ricopre completamente il substrato di rame, può annullarne gli effetti catalitici (si parla di avvelenamento del catalizzatore). Va però precisato che, anche se il rame viene inibito dallo strato di grafene deposto, quest'ultimo diventa esso stesso un catalizzatore, sebbene meno efficace: occorre in ogni caso scegliere dei tempi di crescita adeguati, dei quali si parlerà nel punto (7).

(2)Il problema delle pieghe

Il motivo principale per il quale è necessario avere la minor quantità possibile pieghe o asperità sul foglio di rame (intrinsecamente presenti a causa dei processi di taglio industriale e laminatura utilizzati per la realizzazione dei fogli) è dovuto al fatto che le pieghe, e più in generale i difetti, fungono da siti di nucleazione per i cristalli di grafene, per via della loro maggior energia superficiale. Una sovrabbondanza di pieghe si traduce in una sovrabbondanza di siti di nucleazione, e quindi, a parità di velocità di crescita, una sovrabbondanza di questi ultimi riduce l'area che ogni grano di grafene mediamente può ricoprire. Questo comporta la

sintesi di film con domini cristallini di estensione limitata, bordi di grano e difetti, che vanno di fatto a limitarne le proprietà finali. Altro elemento legato alla planarità del substrato di rame che è necessario tenere in considerazione è che il film di grafene cresce tipicamente conformale al substrato stesso. Se il substrato di rame presenta significative asperità, il risultato sarà un film di grafene con una struttura non perfettamente planare, che risulterà un'una difficoltosa adesione al momento di trasferirlo sui substrati finali.

(3) Forma del substrato e flusso dei gas

Il foglio di rame viene ripiegato su se stesso per aumentare in maniera considerevole la superficie di deposizione. Il sostegno meccanico del substrato è costituito da un parallelepipedo sulla cui superficie di appoggio sono presenti dei solchi sottili, per incastrare e fissare il substrato, ed allo stesso tempo tenerlo sollevato. Se il foglio venisse semplicemente appoggiato, una delle due facce resterebbe a contatto con la base d'appoggio, e quindi non verrebbe investita dal flusso dei gas. L'operazione di ripiegare il substrato a formare un "ponte" permette invece ad entrambe le superfici di essere investite dal flusso dei gas. Questo accorgimento ha il vantaggio di aumentare la superficie efficace del substrato realmente utile alla crescita e permettere quindi di aumentare in modo significativo la quantità e l'omogeneità del materiale prodotto, ma allo stesso tempo presenta possibili svantaggi. Da una parte, sostanzialmente solo sulla superficie interna del substrato potrà crescere un film di grafene di buona (e controllabile) qualità, in quanto solo in un piccolo intorno cilindrico dell'asse del tubo di quarzo, per come è costruito, il flusso di gas sarà sufficientemente laminare ed omogeneo. Dall'altra, è necessario prestare attenzione al rischio di collasso strutturale del foglio arrotolato a causa della temperatura, e bisogna tenere conto dell'inevitabile formazione di pieghe e curvature nel foglio stesso.

(4) L'annealing

Il substrato di rame è un materiale policristallino (vedi Figura 2.8), il che significa che è composto di tanti piccoli cristalliti, detti domini cristallini, di orientazioni diverse gli uni dagli altri, separati da una interfaccia bidimensionale (nel caso di cristalli tridimensionali) chiamata bordo di grano, pensabile come un insieme di vari difetti cristallini, i quali presentano una elevata energia di superficie. Inoltre, come già accennato, a causa delle modalità di produzione industriale dei film di rame, sono presenti numerose rigature dovute al taglio ed alla laminatura. Il processo di annealing si può spiegare qualitativamente nel seguente modo: aumentando la temperatura si fornisce energia termica al cristallo, energia che viene spesa per riarrangiare parte degli atomi di un cristallite secondo la disposizione di quelli del grano adiacente. Questo si traduce in un aumento delle dimensioni dei domini cristallini che presentano una configurazione energeticamente più favorevole. Nel caso della deposizione del grafene, questo gioca un ruolo di grande importanza

perché è stato dimostrato come essa dipenda dall'orientazione cristallografica della superficie sulla quale avviene la sintesi. E' stato infatti dimostrato^{[13][14][15]} che la superficie di indici di Miller (111), per via della sua struttura planare esagonale, porta alla produzione di grafene a singolo strato monocristallino con la più alta velocità di crescita e con maggiore efficacia, mentre le superfici (100) ed (110), di struttura rispettivamente quadrata e rettangolare, prevengono la migrazione degli atomi di carbonio e comportano formazione di isole compatte di grafene^[7] piuttosto che di film estesi, monocristallini e di spessore uniforme.

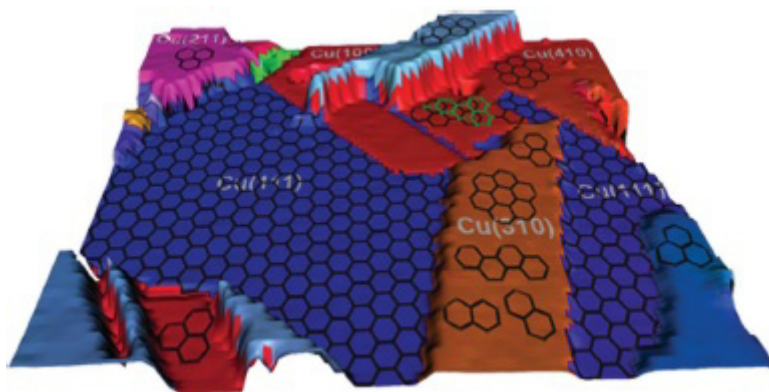


Figura 2.8 Rappresentazione delle diverse superfici di un foglio di rame: le formazioni esagonali rappresentano il modo in cui il grafene si forma, i numeri tra parentesi tonde sono gli indici di Miller del piano cristallino^[13].

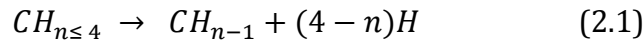
(5) L'importanza dell'idrogeno nella crescita del grafene.

L'idrogeno svolge diversi compiti nel processo di deposizione. Innanzitutto, durante la fase dell'annealing, favorisce l'eliminazione dell'ossigeno o dei suoi composti "contaminanti" (ai fini della crescita di grafene) presenti sul foglio di rame, legandosi a essi e favorendo la rimozione dalla superficie del substrato^[16]. Nella fase di deposizione vera e propria, invece, svolge due ruoli opposti:

- è co-catalizzatore nelle reazioni di deidrogenazione del metano sul substrato di rame: queste, infatti, sono endotermiche e termodinamicamente sfavorite, indipendentemente dall'orientazione cristallografica del substrato^[17]. Tuttavia l'idrogeno molecolare si scinde facilmente sopra la superficie del rame producendo atomi di idrogeno attivi: questi favoriscono il superamento della barriera energetica necessaria per ottenere la deidrogenazione del metano^[16];
- è corresponsabile dell'estensione dei grani di grafene. È dimostrato che l'idrogeno ha un effetto di rimozione dei materiali carbonacei attivi^[18], perciò i grani di grafene con il rapporto perimetro/superficie maggiore (quindi quelli meno estesi) sono facilmente suscettibili a questo processo, che avviene in maniera apprezzabile a temperature superiori agli 850°C^[16].

(6) Dal precursore al grafene.

Quando una molecola di metano arriva nei pressi della superficie del rame inizia a subire una serie di processi di decomposizione il cui risultato finale non sempre è il singolo atomo di carbonio adsorbito sulla superficie. Un primo modello di catena di reazioni è quello che prevede quattro passi di deidrogenazione, in ciascuno dei quali l'atomo di carbonio perde un atomo di idrogeno:



ognuno di questi passaggi è però endotermico e porta ad uno stato finale ad energia maggiore di quello iniziale, come mostrato in Figura 2.9.

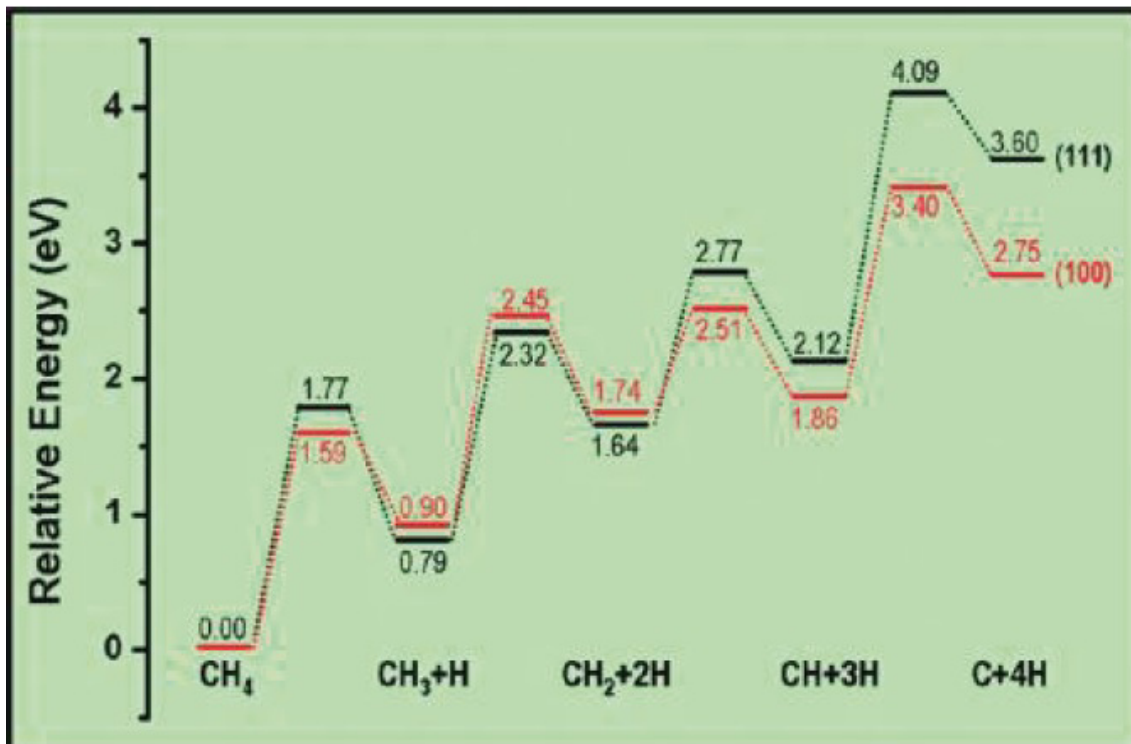


Figura 2.9 grafico dell'energetica delle quattro reazioni di deidrogenazione del metano. Le energie di reazione risultano dipendere dall'orientazione cristallografica del rame^[17].

Una cinetica di reazione termodinamicamente più conveniente prevede (I) di considerare l'idrogeno demolecolarizzato in veste di co-catalizzatore, come mostrato al punto precedente, (II) che si formino specie chimiche $CH_{n < 4}$ e che (III) queste si leghino tra loro a formare strutture C_mH_n , le quali (IV) subiranno un processo di totale deidrogenizzazione, una volta raggiunto una estensione minima che le renda stabili anche senza la presenza di idrogeno. Questa estensione (esprimibile in termini di numero di atomi di carbonio della specie) dipende dal rapporto tra le pressioni parziali di metano ed idrogeno^[17]. Ad integrazione di questo schema è però necessario precisare due aspetti. Il primo è che per temperature di deposizione intorno ai 1000°C occorre tenere conto dell'autodiffusione del rame, significativa in quanto la sua temperatura di fusione è

di 1085°C, che produce una superficie catalitica non statica^[24]. Il secondo, del tutto generale, è che l'esatta cinetica di reazione che porta dal metano (o da altri precursori come l'etilene) al grafene su rame è ancora oggi oggetto di studio.

(7) Parametri fisici della deposizione.

Il processo di deposizione tramite CVD viene realizzato tenendo conto dei seguenti parametri fisici: *pressione, temperatura, flusso dei gas, tempi di deposizione*. Esiste una letteratura ampia e variegata su questi processi, anche considerando la sola crescita di grafene su fogli di rame, con un'abbondanza di "ricette" per il set-up dei diversi parametri. Questo è dovuto a diversi fattori: la diversità delle fornaci utilizzate per i processi, l'interdipendenza degli stessi parametri, e la già accennata assenza di una descrizione completa ed esaustiva del tipo di reazioni che avvengono. Limitandosi alla sola crescita CVD di grafene da metano su fogli di rame, è però possibile fissare alcuni punti fondamentali relativamente ai parametri in gioco:

(7.1) la pressione all'interno del tubo di quarzo viene tenuta allo stesso livello di quella ambiente, ma può essere preferibile operare in condizioni di vuoto ($\approx 10^{-1}$ Torr), per eliminare il rischio di contaminazione dell'atmosfera con gas indesiderati provenienti dall'esterno, e per limitare lo spessore della pellicola sintetizzata;

(7.2) la temperatura raggiunta all'interno della zona di reazione deve essere tale da non innescare la fusione del substrato. L'intervallo di temperature "efficaci" va dagli 850°C ai 1000°C.

(7.3) Il tempo della deposizione ed i flussi di idrogeno e di metano devono essere tali che, impostate le condizioni di temperatura e di pressione, il tasso di crescita dei cristalli non sia troppo elevato ma allo stesso tempo maggiore di quello di erosione dovuto all'idrogeno. In questo modo, la crescita del grafene avviene a velocità moderata, in modo da avere una estensione ragionevole dei domini cristallini, eliminando parte dei siti di nucleazione prima che diventino troppo estesi, ed evitare la formazione di un secondo o terzo strato impilati sopra al primo. Infatti, come già evidenziato in precedenza, nonostante il rame venga inibito dalla presenza del film di grafene che lo ricopre, il film stesso può svolgere una azione catalitica per le reazioni di deidrogenazione e di formazione di specie carboniose attive.

Cap.3] TRASFERIMENTO DEL GRAFENE

Se si vogliono sfruttare le proprietà del grafene ottenuto tramite CVD ed ingegnerizzarlo per integrarlo in dispositivi, è evidente la necessità di poterlo trasferire con il minor danneggiamento possibile su substrati opportuni, diversi in funzione delle diverse applicazioni, ad esempio semiconduttori o dielettrici per applicazioni elettroniche, vetri o plastici e flessibili per applicazioni optoelettroniche e fotovoltaiche.

Sebbene la procedura di trasferimento sia sostanzialmente consolidata, essa non è del tutto banale e vari problemi possono presentarsi durante la sua realizzazione, determinando un deterioramento del grafene sia dal punto di vista struttura che delle proprietà intrinseche. Nel mio periodo di permanenza all'istituto IMM del CNR di Bologna ho seguito da vicino il verificarsi di alcuni di questi problemi e la loro risoluzione: perciò dedico quest'ultimo capitolo alla discussione del trasferimento del grafene dal substrato di crescita ad substrato diverso, nello specifico un wafer di silicio ricoperto da uno strato di diossido di silicio.

I passaggi fondamentali della procedura di trasferimento, che vengono rigorosamente svolti in camera pulita, prevedono:

- la deposizione, sulla superficie della pellicola di grafene, di uno strato di fotoresist, tipicamente Poli-Metil-Metacrilato (PMMA), che serve a dare alla membrana un supporto meccanico, cioè dare stabilità sufficiente alla struttura planare del cristallo durante le operazioni successive;
- la rimozione del substrato di crescita (rame), eseguita tramite reazioni chimiche di dissoluzione del metallo in soluzioni acide o saline;
- la preparazione del substrato target;
- la deposizione del grafene+fotoresist su di esso;
- la rimozione del fotoresist.

Dopo una descrizione il più possibile dettagliata dei punti appena esposti, riporterò due procedure di trasferimento del grafene alle quali ho collaborato e per ciascuna di esse una breve discussione della qualità del campione prodotto.

3.1] Perché un wafer di SiO_2/Si ?

Un singolo foglio di grafene ha uno spessore nominale di 0.34 nm, pochi fogli hanno quindi spessori dell'ordine del nanometro. In aggiunta la trasmittanza di un singolo foglio di grafene è del 97.7%, cioè ogni foglio di grafene assorbe solo il 2.3% dello spettro luminoso. Pochi fogli di grafene sono quindi di fatto trasparenti, e difficilmente individuabili. È stato dimostrato tramite un modello basato sulla legge di Fresnel^[27] che singoli cristalli di grafene, depositi sopra uno strato di trecento

nanometri di diossido di silicio su di un substrato di silicio puro^[8], mostrano un contrasto significativo (vedi Figura 3.1) risultando pertanto visibili con un semplice microscopio ottico.

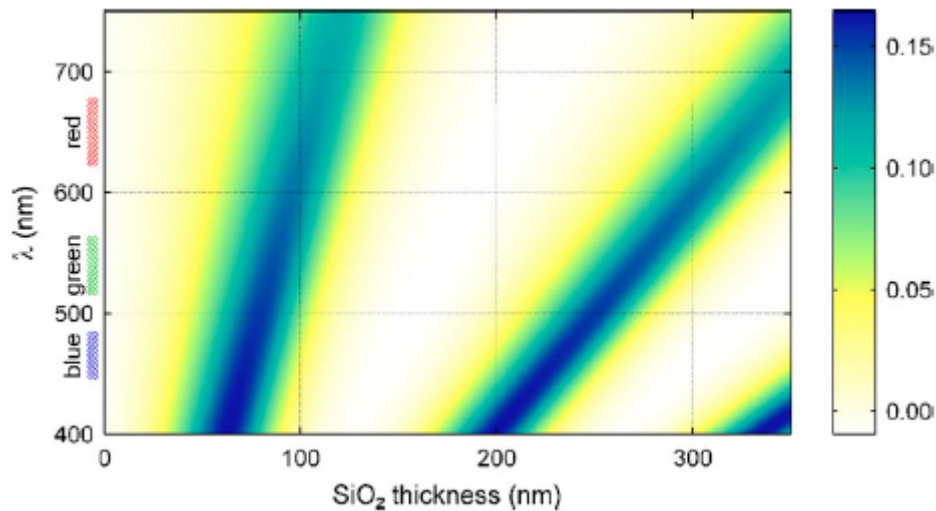


Figura 3.1 Grafico che riporta il contrasto del grafene come funzione della lunghezza d'onda della luce incidente e dello spessore dello strato di SiO₂.^[27]

I wafer di SiO₂/Si sono largamente impiegati come materiale per la fabbricazione di dispositivi elettronici e in generale per tutti i processi tecnologici di tipo CMOS, e, pertanto, non risultano solo molto funzionali all'identificazione dei film di grafene, ma anche ottimi substrati per la diretta integrazione del grafene nei processi tecnologici consolidati per la fabbricazione di micro- e nano-dispositivi.

3.2] Ritagliare il campione

Dal foglio di rame ricoperto dal film di grafene, si isola il campione di interesse, di area arbitraria, ritagliandolo con un cutter o un bisturi. È fondamentale eseguire questa operazione con estrema cautela per non produrre pieghe ed increspature causate dal passaggio della lama.

3.3] Deposizione del fotoresist

Per la descrizione di questo passaggio è necessario innanzi tutto richiamare il concetto di *temperatura di transizione vetrosa*.

La **temperatura di transizione vetrosa** T_g è un parametro posseduto dai materiali amorfi che indica il valore di temperatura alla quale avviene 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.

La buona riuscita o meno dell'intera procedura di trasferimento dipende in buona parte dal comportamento del PMMA a temperature superiori a quella propria della transizione vetrosa, che si aggira intorno a $T_g=100^\circ\text{C}$ per quello usato durante i processi in IMM (Microchem 950PMMA A7, vedi Ref. 31). Il concetto fondamentale, che verrà ripreso nel seguito, è che per temperature superiori a T_g la struttura dello strato di fotoresist si rilassa con conseguente calo delle tensioni meccaniche. È però dimostrato che se le temperature superano i 150°C il PMMA si degrada in catene polieniche; superati i 200°C i polimeri degradati e quello residuo si degradano ulteriormente formando segmenti di diverse lunghezze^[43], estremamente difficili da rimuovere tramite solventi organici. In Figura 3.2 è riportata composizione e struttura di una catena singola polimerica di PMMA.

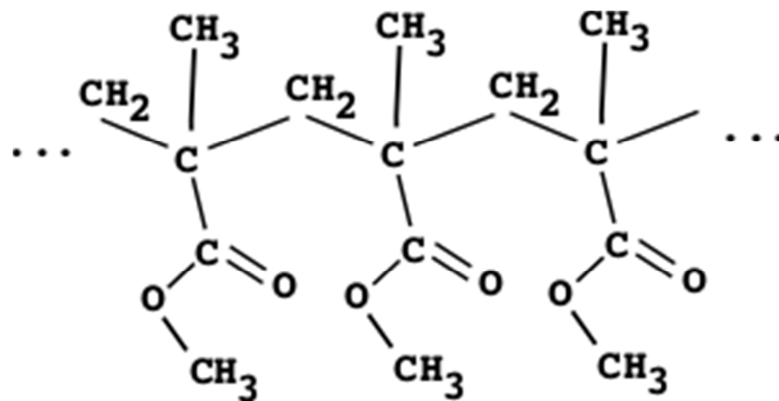


Figura 3.2 Una catena polimerica di PMMA.

Fatte queste premesse, vediamo come depositare lo strato protettivo di fotoresist. La tecnica normalmente utilizzata è quella dello *spin-coating*, ovvero la stesura omogenea della soluzione contenente il polimero sulla superficie alla quale deve aderire sottoponendola a forti accelerazioni centrifughe. Per eseguirla in maniera sicura, il campione viene fissato ad un wafer di silicio con del nastro adesivo posto ad ogni lato, in modo che il polimero non coli sulla sua faccia inferiore. Prima della stesura dello strato di supporto, è utile sottoporre il sistema grafene-rame-grafene (come evidenziato in precedenza, il grafene cresce su entrambe le superfici del foglio di rame, anche se con caratteristiche e qualità differenti) ad un pre-trattamento termico a temperature intorno ai 150°C per circa 30 minuti. In questo modo si cerca di rimuovere l'umidità accumulata sulla superficie e rilassare la struttura cristallina da eventuali tensioni meccaniche e deformazioni accumulate ed evitare che vengano preservate dallo strato di supporto. Il wafer con il campione viene poi posto sullo spin coater, gli viene versato sopra il PMMA in soluzione e la centrifuga viene avviata, con conseguente stesura del polimero: lo strato che si forma ha uno spessore determinato dalla quantità di materiale usato e dalla velocità della rotazione^[31]. È necessario poi che il solvente del polimero evapori, in modo che si vada a formare la struttura di supporto vera e propria. Due strade sono percorribili:

- lasciare il tutto sotto una cappa aspirata sino alla completa evaporazione del solvente;

- eseguire un post-trattamento termico con i medesimi parametri di temperatura e tempo del pre-trattamento descritto in precedenza

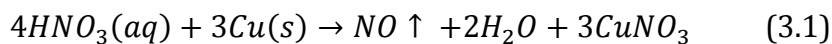
La prima ha lo svantaggio di richiedere tempi decisamente lunghi (di almeno dodici ore), l'altra al vantaggio della relativa brevità contrappone almeno in parte un azzardo, perché nell'*eventuale* intervallo di tempo tra l'evaporazione delle ultime molecole di solvente e l'arresto del forno può iniziare il processo di decomposizione della struttura polimerica, con una conseguente maggiore difficoltà di rimozione della stessa.

Prima di proseguire oltre, va puntualizzato che il PMMA, ed in generale il fotoresist che si processa nel modo descritto in precedenza, non è l'unica tipologia di materiale impiegato per sostenere e trasferire il grafene. Altri composti impiegati (con procedure chiaramente differenti) sono ad esempio la pasta termica, in particolare nella crescita CVD roll-to-roll^[21], con il vantaggio della processabilità su larga scala ma lo svantaggio di una elevata concentrazione di residui collosi (resina epossidica) non rimuovibili^[33]; un'altra alternativa può essere il polietilene tereftalato (PET), in un processo che sfrutta l'adsorbimento fisico (ossia tramite forze di adesione dispersive -Van der Waals, di London, etc.-) al grafene^[33].

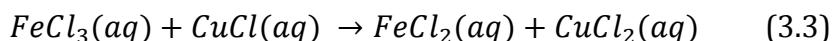
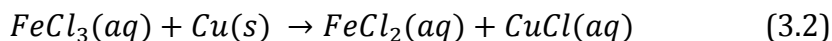
3.4] Rimozione del substrato di rame

Come evidenziato in precedenza, il grafene cresce su entrambe le superfici del foglio di rame. A valle della deposizione del fotoresist, una delle due superfici risulta protetta, mentre l'altra resta libera. Il passaggio preliminare alla rimozione del foglio di rame è quello di rimuovere *delicatamente* lo strato di grafene non protetto dal fotoresist con un panno, allo scopo di permettere poi agli agenti chimici di reagire sull'intera superficie del rame.

Le reazioni chimiche coinvolte prevedono l'uso di acidi come l'acido nitrico HNO₃, l'acido cloridrico HCl, sali come il cloruro ferrico FeCl₃ o una combinazione di questi. Quando il campione viene immerso nella soluzione acquosa avvengono, a seconda del composto usato, le seguenti reazioni:



per l'acido nitrico (vedi Figura 3.3) e



per il cloruro ferrico (vedi Figura 3.4).

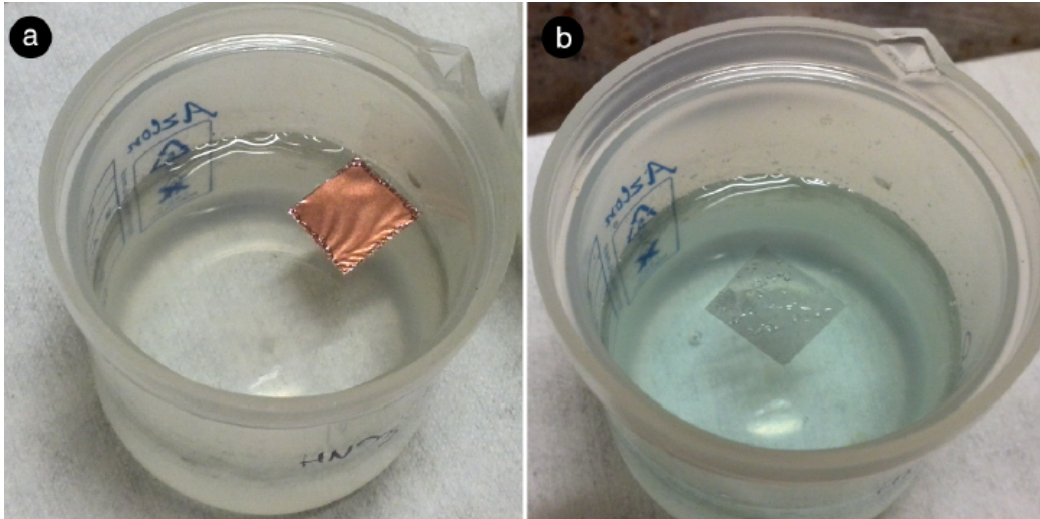
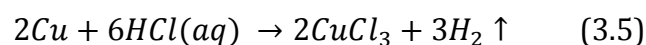
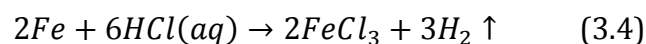


Figura 3.3 (a) Campione di PMMA+grafene+Cu che galleggia sulla superficie di una soluzione acquosa di HNO_3 , appena deposta; (b) il rame è stato dissolto nella soluzione, resta il PMMA+grafene.

Entrambi i metodi presentano possibili problemi. Da una parte, l'uso del cloruro ferrico ha come svantaggio la produzione di specie metalliche di ferro e rame (tramite ossido-riduzioni) che si depositano sulla pellicola di grafene contaminandola in alcuni casi in modo anche molto significativo. Dall'altra parte, l'uso dell'acido nitrico produce monossido di azoto in forma gassosa, che si accumula tra l'acqua e il grafene formando bolle che, non avendo modo di fuoriuscire, aumentano in volume e conseguentemente spingono sulla superficie galleggiante del cristallo causandone deformazioni e rotture. In aggiunta, la presenza di bolle di monossido di azoto in forma gassosa rallenta il processo di dissoluzione perché riduce la superficie efficace (il gas innalza il substrato che, non essendo più a contatto con la soluzione, non viene attaccato).

Per quanto riguarda la contaminazione da specie metalliche, riportata ad esempio nella Ref. 25, essa è legata al fatto che ogni composto presente nelle reazioni (3.2) e (3.3) è un sale che è sottoposto a dissociazione nell'acqua, liberando in soluzione atomi di ferro e rame che si possono depositare sulla pellicola di grafene. Questi residui metallici sono particolarmente problematici per le proprietà di trasporto elettrico del grafene, perché agiscono da centri di diffusione dei portatori di carica^[28]. Per provare a risolvere questo problema, può risultare utile adottare lunghi tempi di etching, di almeno due ore^[25], ed inserire un ulteriore passaggio nel quale il sistema PMMA+grafene viene posto in una soluzione acquosa di acido cloridrico. Quest'ultimo permette la rimozione del rame e del ferro, tramite le seguenti reazioni:



Nonostante queste reazioni presentino teoricamente lo stesso svantaggio della (3.1), cioè la formazione di gas, va notato che essendo questo un passaggio di rimozione

secondario, la quantità di metalli che reagisce è minima per cui idrogeno gassoso viene prodotto in quantità minime.

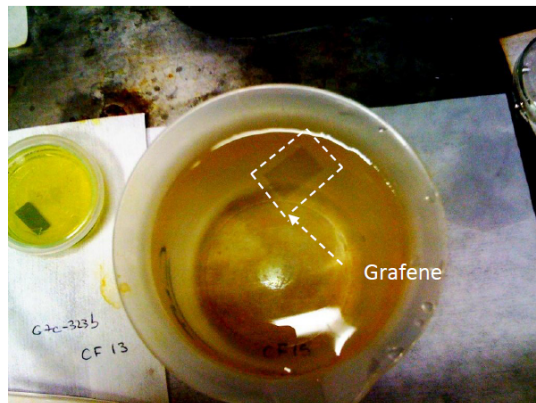


Figura 3.4 Pellicola di grafene+PMMA galleggiante su una soluzione acquosa di FeCl₃.

Tornando ai problemi legati alla reazione di etching del rame con l'acido nitrico, questi possono essere affrontati con una tecnica detta di *bubbling*. Tramite una pipetta vengono prodotte bolle d'aria nel punto in cui una bolla di gas è già presente, queste si uniscono per coalescenza e raggiungono una pressione tale da innalzare il grafene e permettendone la fuoriuscita. In alternativa, sempre per mezzo di una pipetta, viene prelevata dell'acqua e fatta sgocciolare al di sopra della pellicola, in prossimità di una bolla sottostante, con lo scopo di fornire sufficiente energia cinetica alla bolla stessa per spostarsi verso i bordi e fuoriuscire. E' necessario notare tuttavia che questa tecnica si è rivelata una dei principali responsabili della formazione di fratture sui fogli di grafene, poiché produce su di essi un elevato stress meccanico, non di rado oltre la loro tolleranza.

Una volta terminata la dissoluzione del rame, sono poi necessarie una o più fasi di risciacquo in acqua deionizzata per disperdere eventuali residui presenti sulla pellicola di grafene. Occorre tenere presente che il campione va spostato in bagni diversi in ognuno di questi passaggi: il trasferimento nella prima soluzione per la rimozione del rame avviene per mezzo di pinzette di plastica, mentre quello nei successivi bagni di rimozione e diluizione dei residui in acqua avviene attraverso il pescaggio con vetrino. Sebbene possano sembrare passaggi banali, possono essere fonti importanti di danni meccanici al campione se non svolti con estrema delicatezza.

3.5] Preparazione del wafer

Anche il substrato di silicio può presentare, sulla superficie, contaminanti di varia natura, tipicamente residui metallici ed organici provenienti dai processi di fabbricazione e dall'ambiente circostante: occorre quindi eseguire un trattamento di pulizia anche su di esso. Quello normalmente utilizzato nei processi tecnologici di

tipo CMOS^[28] è il cosiddetto trattamento “RCA clean” (da Radio Corporation of America), che comprende tre passaggi:

1. **Standard Clean 1 (SC-1)**, progettato per la rimozione dei contaminanti organici insolubili tramite una soluzione 5:1:1 di H₂O/ H₂O₂/NH₄OH ad 80°C.
2. **Rimozione di un sottile strato superficiale di SiO₂**, sul quale alcuni metalli possono essersi depositi; è previsto l’uso di una soluzione diluita 50:1 di H₂O/HF.
3. **Standard Clean 2 (SC-2)**, per la rimozione di ioni metallici pesanti tramite soluzione 5:1:1 di H₂O/ H₂O₂/HCl ad 80°C.

In alternativa a questo processo si può procedere con un doppio bagno, prima in acetone caldo (T = 40°C) o suoi vapori, poi in alcool isopropilico caldo (T = 40°C) o suoi vapori. Immediatamente dopo ciascun bagno il wafer viene sottoposto ad ultrasonicazione a 60°C per favorire il distacco dei contaminanti. L’uso dell’alcool isopropilico favorisce l’azione dell’acetone, ma, essendone un solvente, anche la rimozione di suoi eventuali residui. Può essere propedeutico al trasferimento finale del film di grafene un passaggio successivo a quello di pulizia che renda la superficie dell’ossido di silicio idrofilica. Questa caratteristica si può ottenere attraverso un trattamento in plasma di ossigeno puro, che, oltre a ripulire la superficie da eventuali idrocarburi depositati, promuove la formazione di gruppi silanolo (Si-OH) con i quali le molecole d’acqua interagiscono facilmente.

3.6] Deposizione sul substrato finale

La pellicola di PMMA+grafene, che, al termine dei trattamenti descritti precedenza, si trova a galleggiare sulla superficie dell’acqua con lo strato polimerico a contatto con l’aria, viene prelevata (“pescata”) direttamente con il wafer di SiO₂/Si in modo da mettere in contatto l’ossido di silicio e il grafene (vedi Figura 3.5). Questa operazione è facilitata se quest’ultimo è stato reso idrofilico, come appena descritto. Una volta stabilito il contatto tra le due superfici è ancora possibile riposizionare opportunamente il campione, finché l’acqua residua non è evaporata del tutto.

Il punto critico in questa fase di deposizione del grafene è proprio la presenza del liquido all’interfaccia tra ossido e grafene. Questo può essere un problema, in particolare in presenza di un film non completamente planare, con pieghe, solchi o aree curve, perché le molecole del liquido possono rischiare di restare intrappolate in queste deformazioni e quindi rimanere all’interfaccia tra la pellicola ed il substrato. Se le molecole del liquido non riescono a fuoriuscire completamente, la loro presenza si tradurrà in una contaminazione del film stesso, influenzerà in maniera negativa le proprietà di trasporto^[29], potrà rappresentare un significativo indebolimento strutturale ed essere sorgente di successive fratture o danni meccanici. È quindi fondamentale una rimozione efficace di queste infiltrazioni.

Innanzitutto bisogna lasciare riposare il campione per facilitare la completa evaporazione del liquido. Avere un substrato idrofilico facilita la fuoriuscita dell'acqua dall'interfaccia, in particolare perché il grafene è intrinsecamente idrofobico. In diversi articoli viene suggerito l'uso di alcol isopropilico (IPA) come sostituto dell'acqua nei precedenti passaggi di risciacquo del campione^[29] o come step aggiuntivo, in quanto è stato dimostrato favorire la fuoriuscita dell'acqua dall'interfaccia grafene-ossido di silicio^[30].

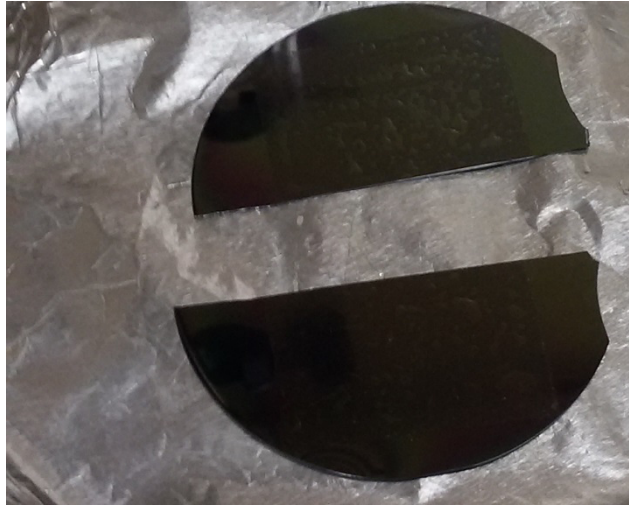


Figura 3.5 Pellicole rettangolari di grafene deposte sul wafer di ossido di silicio.

3.7] Rimozione del fotoresist

Terminata la fase di asciugatura del campione, è il momento di rimuovere lo strato di PMMA. Per rilassare e rendere maggiormente planare la pellicola di grafene, rendendola più aderente al substrato di ossido, è opportuno scaldare il campione deposto su wafer a temperature superiori ai 100°C, per approssimativamente cinque minuti. Occorre prestare attenzione, come detto prima, alla temperatura scelta: se da un lato temperature più elevate producono un maggior rilassamento della pellicola, dall'altro si innescano processi di degradazione del PMMA che possono generare residui spesso insolubili nei solventi organici usati. I metodi chimici prevedono l'uso di solventi organici in fase liquida o gassosa (vapori). Quelli testati durante la mia permanenza all'IMM hanno previsto la combinazione di immersioni in acetone freddo ($T = 21^{\circ}\text{C}$) o caldo ($T = 56^{\circ}\text{C}$) con bagni in vapori di acetone ($T \approx 56^{\circ}\text{C}$) ed alcol isopropilico ($T \approx 82^{\circ}\text{C}$), quest'ultimo per la rimozione dei residui di solvente, nonché eventuali residui polimerici. In Figura 3.6 è mostrato il trattamento in vapori di acetone.



Figura 3.6 Bagno in vapori di acetone di un campione di grafene su ossido di silicio.

In questa fase, i rischi maggiori sono associati agli step di processo ad alta temperatura. Nello specifico:

- nelle fasi in solvente liquido, si può verificare la produzione di bolle, legate all'uso di temperature prossime a quella di ebollizione, che possono danneggiare meccanicamente il grafene;
- nelle fasi in vapori di solvente, il danno principale può essere dovuto alla creazione di stress termici causati da gradienti di temperatura locali sulla superficie del cristallo.

Da questo punto di vista, più passaggi ad “alte” temperature ci sono e più a lungo durano, più il grafene può subire danni. Non esiste una soluzione univoca al problema e quelle che esistono non sono complete, cioè non permettono di risolvere tutti gli aspetti del problema allo stesso tempo. Se si utilizza il metodo di trasferimento tramite PMMA, quello che occorre fare è di fatto trovare un compromesso tra l'efficacia di rimozione del fotoresist e l'aggressività del processo di rimozione. Va notato che questo processo dipende dalle proprietà del polimero utilizzato, e l'impiego di un materiale diverso comporta la necessità di rivedere per intero il processo stesso. Per completezza come riportato in Ref. [43] può essere utile un passaggio successivo nel quale il campione viene sottoposto ad annealing a 500°C per trenta minuti in una atmosfera ossidante, cioè con gas come CO₂, O₂ od NO₂. In questa maniera, il PMMA viene sottoposto ad un processo di degrado: le catene polimeriche si spezzano andando a formare segmenti di varia lunghezza, che presentano siti attivi per l'attacco da parte di questi gas, che ne risultano pertanto più efficaci nella loro rimozione.

3.8] Procedura tramite PMMA “standard”

Si riassume qui di seguito, in modo schematico per renderla più chiara, l'intera procedura di trasferimento tramite l'uso di PMMA come strato sacrificale di supporto.

1. Ritaglio di un foglio rettangolare Gr-Cu-Gr, fissato tramite nastro adesivo: la superficie di cristallo cresciuta nelle condizioni migliori (vedi Capitolo 2) è posta verso l'esterno.
2. Pre-trattamento termico in un forno a 110°C per 30 minuti.
3. Deposizione di uno strato di PMMA in soluzione di anisolo (CH₃OC₆H₅) tramite spin coating a 2000 rpm per 20 secondi.
4. Post-trattamento termico del wafer con i medesimi parametri del punto 2.
5. Distacco del PMMA-Gr-Cu-Gr dalla base di silicio, rimozione dello strato di grafene non coperto dal polimero tramite strofinamento con un panno.
6. Trasferimento, tramite pinzette, del PMMA-Gr-Cu in una soluzione acquosa (acqua deionizzata) di acido nitrico, HNO₃:H₂O 1:3 per due ore, rimozione del rame.
7. Trasferimento del PMMA-Gr, tramite vetrino, in un becker contenente acqua deionizzata per trenta minuti. Bubbling.
8. Deposizione in un secondo becker contenente nuova acqua deionizzata per due ore. Bubbling.
9. Pulizia del wafer di SiO₂/Si tramite bagni in acetone e alcool isopropilico + ultrasonicazione.
10. Pulizia del wafer in regime di vuoto spinto (0,09 mBar) in plasma di O₂ per 30 secondi.
11. Deposizione del PMMA-Gr su lato con SiO₂ del wafer, usando quest'ultimo per il “pescaggio” (scooping).
12. Evaporazione dell'acqua residua tra grafene e substrato sotto cappa aspirata, per un tempo di una notte.
13. Trattamento termico del PMMA-Gr-SiO₂-Si a T = 200°C per 4 minuti.
14. Immersione del PMMA-Gr-SiO₂-Si in acetone freddo (cioè a temperatura ambiente) per 2 ore.
15. Immersione del campione in vapori di acetone (x 10 volte), poi di alcool isopropilico (x 10 volte).

Tramite questa procedura è stato ottenuto il campione SG 15018-01, osservato sia tramite microscopio ottico che tecniche di imaging con microscopio elettronico a scansione (SEM), strumento con maggiore potere risolutivo e differenti meccanismi per la formazione dell'immagine, e per questo più adatto a verificare la qualità finale del film trasferito. In Figura 3.7 sono mostrate due immagini ottiche di due regioni del campione, ad un ingrandimento di 10x (A) e 50x (B) rispettivamente. Come si può facilmente notare, in particolare nella figura (B), la superficie del grafene risulta

affetta da fratture e fori di diverse dimensioni, identificabili con le zone chiare. La pellicola si presenta spesso arrotolata su se stessa in prossimità dei bordi delle fratture, come evidenziato dai rettangoli rossi in (B). Si può osservare inoltre la presenza di residui di PMMA, cerchi verdi in (A), che denota una pulizia non efficace del campione. I due rettangoli bianchi in (A), infine, mostrano zone dove il film cresciuto ha spessore maggiore, in corrispondenza dei solchi iniziali del foglio di rame.

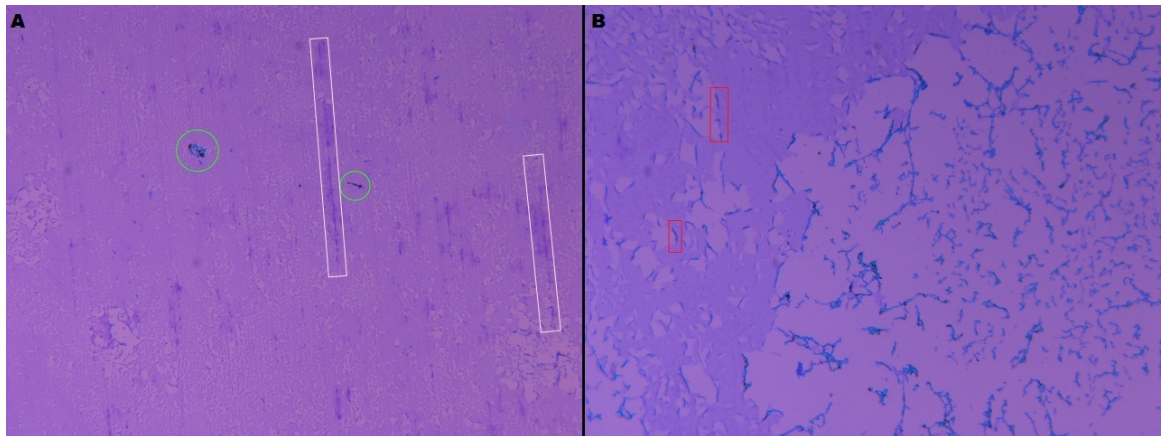


Figura 3.7 (A) Ingrandimento 10x di una regione di campione: sono presenti residui di PMMA (cerchi verdi) e zone allungate con film di maggiore spessore (rettangoli bianchi); (B) Ingrandimento 50x: sono più visibili i ripiegamenti del grafene, fortemente danneggiato in corrispondenza dei bordi delle fratture.

Passando alla caratterizzazione SEM, dall'immagine riportata in Figura 3.8 possiamo notare come la pellicola di grafene risulti fortemente danneggiata con una significativa rimozione di larghe porzioni della pellicola (regioni più chiare).

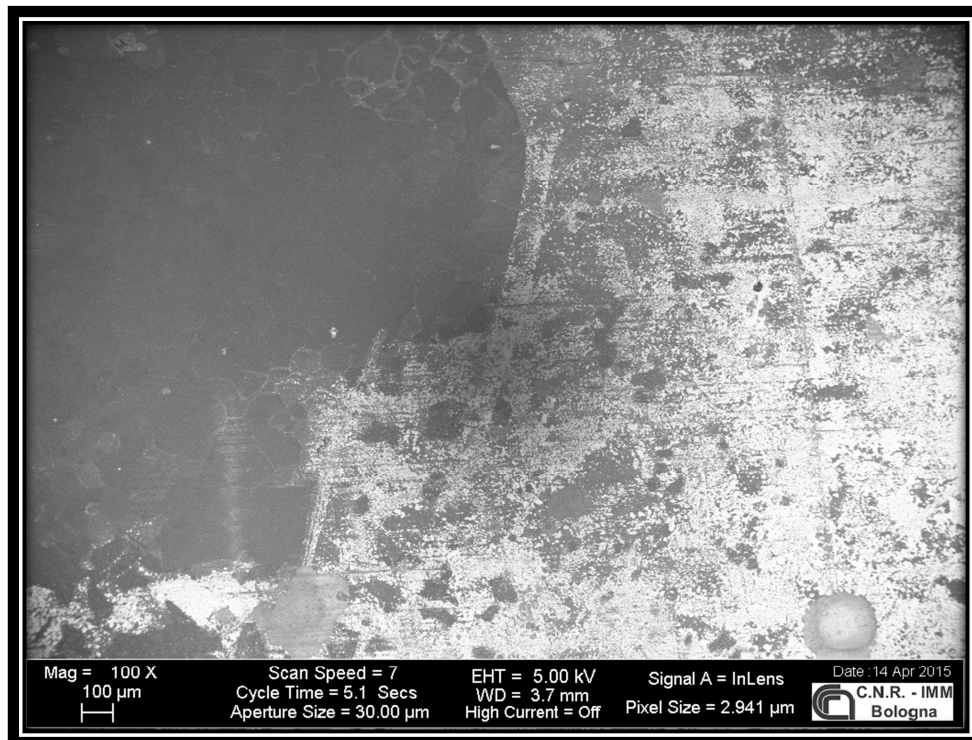


Figura 3.87 Immagine SEM del campione SG15018-01.

Aumentando l'ingrandimento (vedi Figura 3.9) non si osserva presenza di residui di polimeri, che se presenti apparirebbero come regioni scure dalla forma irregolare e/o filamentosa, a dimostrazione di un'ottima rimozione del polimero. Si osserva però la presenza di nanoparticelle sferiche, probabilmente dovute a residui di rame, e sono anche visibili porzioni di grafene almeno parzialmente distaccate dal substrato, come indicato dal ridotto contrasto e dalla minore messa a fuoco del film di grafene nella zona in basso a sinistra dell'immagine.

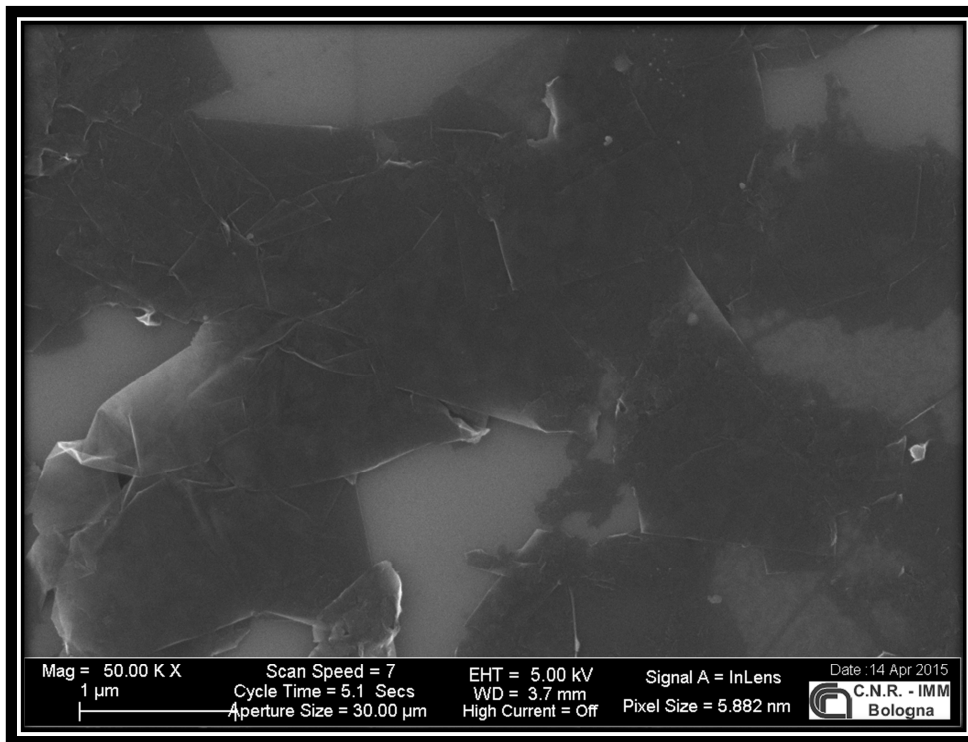


Figura 3.9 Immagine SEM del campione SG15018-01 , a maggiore ingrandimento.

Dalle analisi svolte si è potuto constatare come la rimozione del PMMA sia avvenuta in maniera soddisfacente, ma al costo di una pellicola fortemente danneggiata. Per provare ad ovviare a questi problemi, il processo di trasferimento descritto in precedenza è stato modificato in alcune sue parti. Il risultato è riassunto nella seguente procedura: i passaggi modificati sono stati evidenziati in grassetto.

3.9] Procedura tramite PMMA modificata

1. Ritaglio di un foglio rettangolare Gr-Cu-Gr, fissato tramite nastro adesivo: la superficie di cristallo cresciuta nelle condizioni migliori (vedi Capitolo 2) è posta verso l'esterno.
2. Pre-trattamento termico in un forno a 110°C per 30 minuti.
3. Deposizione di uno strato di PMMA in soluzione di anisolo ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$) tramite spin coating a 2000 rpm per 20 secondi.

4. **Nessun post-trattamento termico del campione nel forno per evitare la decomposizione del polimero: il solvente è lasciato ad evaporare a temperatura ambiente per almeno 12 ore.**
5. Distacco del PMMA-Gr-Cu-Gr dalla base di silicio, rimozione dello strato di grafene non coperto dal polimero tramite strofinamento con un panno.
6. **Per aggirare il problema dei gas intrappolati sotto il grafene, dissoluzione del rame in soluzione acquosa di cloruro ferrico FeCl_3 1:22 per 2 ore, poi in soluzione acquosa di acido cloridrico 1:10 per 10 minuti.**
7. Trasferimento, tramite vetrino, del PMMA-Gr in un becker contenente acqua deionizzata per trenta minuti. **NO bubbling.**
8. Trasferimento, tramite vetrino, in un secondo becker contenente nuova acqua deionizzata per due ore. **No bubbling.**
9. Pulizia del wafer di SiO_2/Si tramite bagni in acetone ed alcool isopropilico + ultrasonificazione per 2 minuti a 60°C .
10. Pulizia del wafer in regime di vuoto spinto (0,09 mBar) in plasma di O_2 per 30 secondi.
11. Deposizione del PMMA-Gr su faccia SiO_2 del wafer, usando quest'ultimo come scooper.
12. Evaporazione dell'acqua residua tra grafene e substrato sotto cappa aspirata., per un tempo di una notte.
13. **Trattamento termico del PMMA-Gr- SiO_2 -Si a $T = 100^\circ\text{C}$ per 5 minuti + $T = 150^\circ\text{C}$ per 5 minuti.**
14. Immersione del PMMA-Gr- SiO_2 -Si in acetone freddo (cioè a temperatura ambiente) per 2 ore.
15. Immersione del campione in vapori di acetone (x 10 volte), poi di alcool isopropilico (x 10 volte).

Il campione SG15022, ottenuto con questa procedura, è stato osservato con il microscopio elettronico a scansione. In Figura 3.10 possiamo notare la presenza di danni strutturali alla pellicola, identificabili nelle macchie e nelle linee chiare che sono ben visibili. Un ingrandimento su questa regione è riportato nella Figura 3.11, dove si può in aggiunta notare:

- la presenza di nanoparticelle attribuibili a residui di rame o ferro depositate nella fase di etching;
- un certo numero di aree più scure della pellicola: potrebbero essere (i) strati multipli di grafene, (ii) specie carboniose amorfe o (iii) residui di PMMA. Si può ipotizzare che non si tratti di strati multipli di grafene grazie all'assenza di profili lineari ai bordi delle regioni in oggetto, tipici delle strutture cristalline – anche se non si può escludere del tutto che ci sia un effetto di danneggiamento del processo –, tuttavia in questo stadio è decisamente difficile riuscire a discernere tra residui polimerici e contaminazioni da

carbonio amorfo. Per fare questo sarebbe necessario effettuare caratterizzazione più avanzate, come quelle al microscopio elettronico in trasmissione, che non è stato possibile realizzare durante il lavoro di tesi.

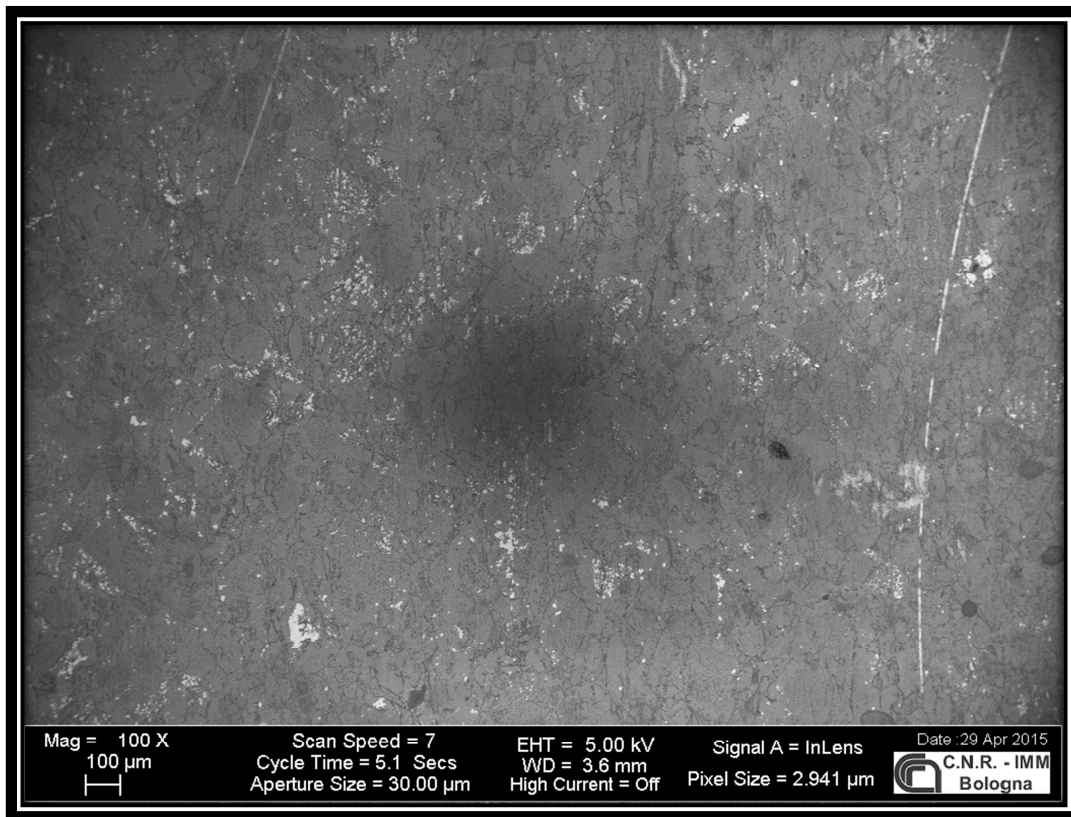


Figura 3.10 Immagine SEM di una regione di campione SH15022.

Sebbene quindi alcuni problemi relativi al trasferimento del grafene *non* siano stati risolti, come la presenza di contaminanti carboniosi o metallici, in ogni caso la presenza di fori e fratture sul foglio è stata ridotta significativamente. **In questo senso** le modifiche apportate alla procedura di trasferimento si sono rivelate efficaci, identificando la causa principale della rottura della pellicola di grafene nella tecnica di bubbling. Questo suggerisce che nel processo di trasferimento sia da preferire l'impiego di reazioni chimiche che non generino prodotti in forma gassosa. In aggiunta a questo, i trattamenti termici eseguiti sul campione dopo la deposizione del fotoresist non sembrano essere particolarmente critici dal punto di vista del danneggiamento *eccessivo* del film grafene e della sua pulizia/contaminazione. Nel passaggio successivo alla deposizione del campione sul wafer, i trattamenti termici sono infatti stati raddoppiati, prestando attenzione a restare a temperature inferiori a quelle critiche per la decomposizione del polimero, e *senza variare in alcun modo i parametri della rimozione tramite solventi*, e nonostante questo la quantità di residui polimerici presenti sul film trasferito non sembra essere cambiata in modo apprezzabile. Resta da valutare nel dettaglio il ruolo dei bagni ad alta temperatura nell'indurre fratture nel film di grafene, poiché anche il secondo campione, pur essendo di migliore qualità rispetto al primo, non ne è risultato del tutto privo.

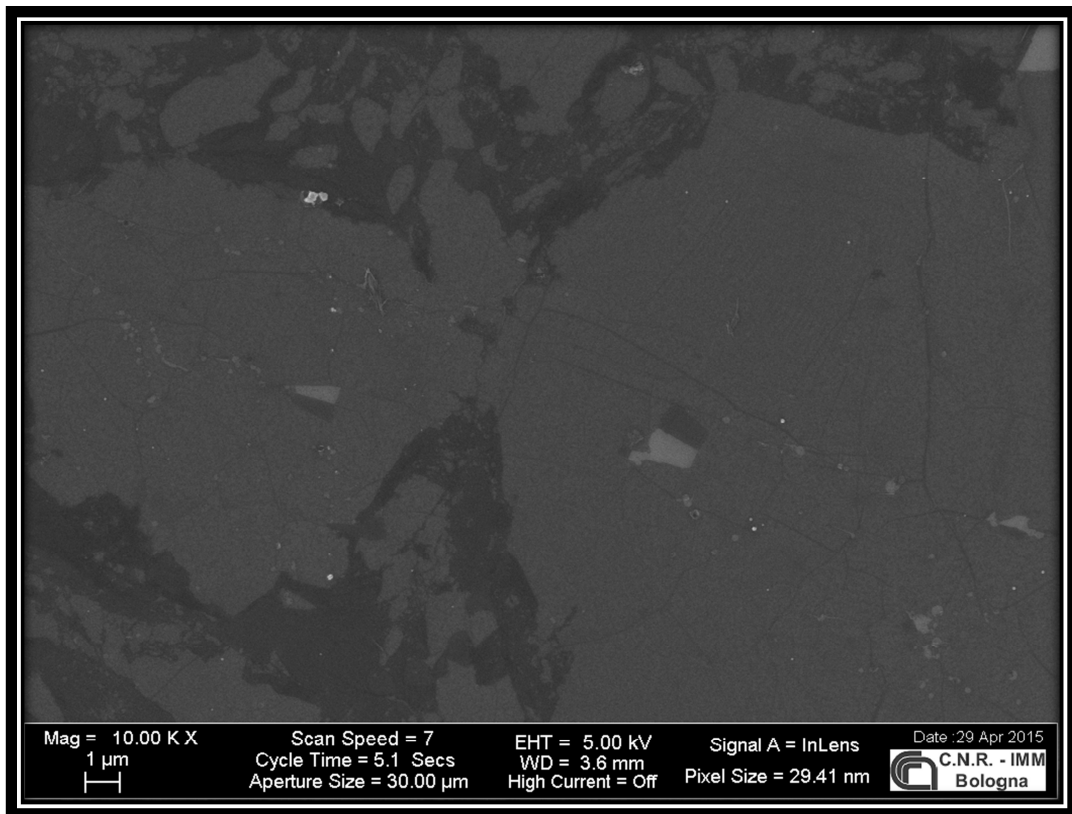


Figura 3.11 Campione SG15022, ingrandimento aumentato.

Conclusioni

Dopo una rassegna rapida delle proprietà fisiche possedute dal grafene (Capitolo 1), ne sono state descritte le tecniche di produzione, in particolare quella di sintesi tramite CVD su rame (Capitolo 2). Nell'ultima parte infine (Capitolo 3), è stata fornita una descrizione della tecnica di trasferimento del grafene su substrati opportuni, realizzata tramite PMMA, riportando nel dettaglio due diversi processi che ho testato in prima persona. Il primo di questi approcci ha dimostrato diversi limiti, in particolare si è verificato indurre danni strutturali significativi alla pellicola di grafene. Per provare a risolvere quest'ultimo problema, è stato quindi testato un secondo processo, derivato dal primo ma con alcuni passaggi modificati opportunamente. I risultati riportati nella parte conclusiva, ai quali ho partecipato in prima persona, mostrano come le modifiche apportate alla procedura standard abbiano migliorato la qualità strutturale del grafene trasferito, anche se non hanno permesso di risolvere altri problemi, in particolare quello della contaminazione da metalli e specie carboniose, e quello dell'incompleta rimozione del PMMA. Nonostante molti aspetti del processo siano ancora da capire per intero, nell'ambito di questo lavoro un piccolo risultato originale è stato comunque ottenuto attraverso le modifiche proposte alla procedura, con un leggero miglioramento della qualità delle membrane trasferite..

Più in generale, la cosa che spero di essere riuscito a far percepire è la vastità di parametri che possono produrre modifiche significative della qualità generale del grafene, anche solo descrivendo e discutendo una parte di una delle tecniche di produzione ed una delle tante tecniche di trasferimento riportate nella letteratura scientifica recente. Nonostante questa vastità, è doveroso notare come, allo stato attuale, non esistano ancora tecniche totalmente supportate e spiegate da modelli teorici e nelle quali tutti i passaggi siano totalmente compresi e sotto controllo, e quasi sempre ci si basa su "ricette" che hanno dimostrato prima di tutto una efficacia empirica. In questo senso c'è ancora molto lavoro da fare.

Bibliografia

- [1] Wonbong Choi, Jo-Won Lee. *Graphene: synthesis and applications*. 2012 Crc Press
- [2] Lisa M. Viculis et al. . *A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls*. 2003 Science vol. 299 pag. 1361
- [3] Hernandez et al. . *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. 2008 Nature Nanotechnology vol. 3 pag. 563
- [4] Daniel R. Dreyer et al. . *The chemistry of graphene oxide*. 2010 Chem. Soc. Rev., vol. 39, pag. 228
- [5] H. Tetlow et al. . *Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment*. 2014 Physics Reports vol. 542, pag. 197
- [6] Christos Dimitrakopoulos et al. *Wafer-scale Epitaxial Graphene Growth on the Surface of Hexagonal SiC (0001) for High Frequency Transistors*. 2010 J. Vac. Sci. Technol. vol. B28, pag. 985
- [7] Congqin Miao et al. . *Chemical vapour deposition of graphene*. (Da Physics and Applications of Graphene – Experiments. 2011 ISBN: 978-953-307-217-3).
- [8] K. S. Novoselov et al. . *Two Dimensional Atomic Crystals*. 2005 Pnas vol. 102 pag. 10451
- [9] I. Forbeaux et al. . *Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces*. 2000 Applied Surface Science vol.162, pag. 406
- [10] K. S. Novoselov et al. . *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. 2004 SCIENCE vol.306, pag. 666
- [11] Kemal Celebi. *Chemical Vapor Deposition of graphene on copper*. 2013 Dissertazione per la laurea in dottorato di scienze.
- [12] Xuesong Li et al. . *Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling*. 2009 NANO LETTERS vol. 9, pag. 4269
- [13] Joseph Lyding et al. . *Growing better graphene by finding the best copper surface*. 2012 SPIE Newsroom pag. 1

- [14] L. Baraton et al. . *On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films.* 2011 EPL col 96, Pag. 46003
- [15] Arjun Dahal and Matthias Batzill. *Graphene-nickel interfaces: a review.* 2014 Nanoscale, vol.6, pag. 2548
- [16] Ivan Vlassiouk et al. . *Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene.* 2011 ACS Nano vol. 5 pag. 6071
- [17] Wenhua Zhang et al. . *First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces.* 2011 J. Phys. Chem. C vol. 115, pag 17782
- [18] A.C. Ferrari et al. *Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems.* 2014 Nanoscale accepted manuscript
- [19] Jonathan Coleman. *Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene.* 2013 Accounts of Chemical Research vol. 46, pag. 14
- [20] Valeria Nicolosi et al. *Liquid Exfoliation of Layered Materials.* 2013 Science vol 340, pag 1320
- [21] Toshiyuki Kobayashi et al. *Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process.* 2013 Appl. Phys. Lett. vol 102, pag. 023112
- [22] Amélie Catheline, et al. . *Graphene solutions.* 2011 Chem. Commun. vol 47, pag. 5470
- [23] X Han, et al. . *Scalable, printable, surfactant-free graphene ink directly from graphite.* 2013 Nanotechnology vol 24, pag. 1
- [24] Nobuo Tajima, et al. . *Carbon atom reactions in the initial stage of CVD graphene growth on copper: a first principles study.* 2014 Japanese Journal of Applied Physics vol 53, pag. 05FD08-1
- [25] Adriano Ambrosi and Martin Pumera. *The CVD graphene transfer procedure introduces metallic impurities which alter the graphene electrochemical properties.* 2014, Nanoscale, vol 6, pag. 472
- [26] Xu-Dong Chen et al. . *High-quality and efficient transfer of large-area graphene films onto different substrates.* 2013 Carbon vol 56, pag. 271
- [27] P. Blake et al. *Making graphene visible.* 2007 Applied Physics Letters vol 91, pag. 063124
- [28] Xuelei Liang et al. . *Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene.* 2011 ACS Nano vol. 5, pag. 9144

- [29] Jack Chan et al. *Reducing Extrinsic Performance-Limiting Factors in Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition*. 2012 ACS Nano vol. 6, pag 3224
- [30] Cheng Gong et al. . *Rapid Selective Etching of PMMA Residues from Transferred Graphene by Carbon Dioxide*. J. 2013 Phys. Chem. C vol. 117, pag 23000
- [31] Data sheet fornita da MICROCHEM,
disponibile su http://microchem.com/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf
- [32] K. Nagashio et al. . *Electrical transport properties of graphene on SiO₂ with specific surface structures*. 2011 Journal of Applied Physics vol. 110, pag. 024513.
- [33] Xu-Dong Chen et al. . *High-quality and efficient transfer of large-area graphene films onto different substrates*. 2013 CARBON vol. 56, pag. 271
- [34] Mermin, N. D. . *Crystalline order in two dimensions*. 1968 Physical Review, vol. 176, pag. 250.
- [35] Neto et al. . *The electronic properties of graphene*. 2009 Reviews of modern physics, vol. 81, pag. 109.
- [36] R. Eisberg, Robert Krane. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*. 1974 John Wiley & Sons
- [37] Jean Fuchs Mark Oliver Goerbig. *Introduction to the Physical Properties of Graphene*. 2008 Lecture notes
- [38] F. Bonaccorso, et al. . *Graphene photonics and optoelectronics*. 2010 Nature photonics vol. 4, pag. 611
- [39] Alexander A. Balandin et al. *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*. 2008 Nano Letters vol. 8, pag. 902
- [40] D. and M. Dragoman. *Giant thermoelectric effect in graphene*. Applied Physics Letters vol. 91, pag 203116.
- [41] Changgu Lee et al. . *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. 2008 Science vol. 321, pag. 385.
- [42] Neil Savage. *Super Carbon*. 2012 Nature vol. 483 pag. S30
- [43] Cheng Gong et al. . *Rapid Selective Etching of PMMA Residues from Transferred Graphene by Carbon Dioxide*. 2013 J. Phys. Chem. C, vol.117, pag. 23000

Ringraziamenti

I miei ringraziamenti, doverosi e sentiti, vanno a tutte quelle persone che in un modo o nell'altro hanno contribuito alla stesura della tesi così com'è.

Innanzitutto al professor Cristian Degli Esposti Boschi, al dottor Vittorio Morandi e alla dottoressa Meganne Christian, per avermi pazientemente aiutato nell'apprendimento delle nozioni necessarie e per avermi fatto scoprire come sia davvero lavorare nel mondo della ricerca.

Più in generale a tutte le persone che ho conosciuto all'interno dell'IMM, per avermi accolto con benevolenza in un ambiente lavorativo serio ed amichevole.

A tutti i miei amici, per esserci sempre stati incoraggiandomi e distraendomi.

Ai miei genitori, per aver sempre creduto in me e per il loro perenne supporto.