



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**SINTESI PER VIA TERMICA E CARATTERIZZAZIONE DI NANORIBBONS DI
GRAFENE DA PRECURSORI MOLECOLARI FUNZIONALIZZATI SUPPORTATI
SU SUPERFICI DI ORO E ARGENTO**

Relatore: prof. Mauro Sambi

Controrelatore: prof. Vincenzo Amendola

Laureando: FRANCESCO DE BONI

Matricola n. 1154324

ANNO ACCADEMICO: 2017/2018



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**SINTESI PER VIA TERMICA E CARATTERIZZAZIONE DI
NANORIBBONS DI GRAFENE DA PRECURSORI MOLECOLARI
FUNZIONALIZZATI SUPPORTATI SU SUPERFICI DI ORO E
ARGENTO**

Relatore: prof. Mauro Sambi

Controrelatore: prof. Vincenzo Amendola

Laureando: FRANCESCO DE BONI

Matricola n. 1154324

ANNO ACCADEMICO: 2017/2018

Indice

Introduzione	1
1. Stato dell'Arte	5
1.1 Proprietà elettroniche del grafene e processi di apertura della band gap	5
1.1.1 Proprietà elettroniche del grafene	5
1.1.2 Processi di apertura della band gap nel grafene	7
1.2 Nanoribbons di grafene	10
1.2.1 Struttura dei GNRs	10
1.2.2 Processi di sintesi dei GNRs: metodi <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i>	13
1.3 Proprietà e caratterizzazione dei GNRs	16
1.3.1 Caratterizzazione della band gap	16
1.3.2 Modi vibrazionali dei GNRs e caratterizzazione tramite spettroscopia Raman	19
1.4 Attività di ricerca sui GNRs a Padova	21
2. Strumentazione e procedura sperimentale	25
2.1 Tecniche di analisi	26
2.1.1 Microscopia di <i>tunneling</i> a scansione (STM)	26
2.1.2 Diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED)	31
3. Risultati sperimentali ed elaborazione dei dati	37
3.1 Superfici metalliche	38
3.1.1 Superficie di Ag(110)	38
3.1.2 Superficie di Au(100)	40
3.1.3 Superficie di Au(110)	47
3.1.4 Superficie di Au(111)	50
3.2 Sintesi di aGNRs da DBTP su Ag(110)	53
3.2.1 Deposizione di DBTP e primo <i>annealing</i> (90°C): formazione dell'intermedio organometallico	54
3.2.2 <i>Annealing</i> a 170°C: formazione dei fili di poli- <i>p</i> -fenilene (PPP)	59
3.2.3 <i>Annealing</i> a 310°C: comparsa di una nuova fase di PPP	63
3.2.4 <i>Annealing</i> a 340°C e a 380°C: verso i GNRs	67
3.2.5 <i>Annealing</i> a 400°C: formazione dei GNRs	68
3.2.6 Riassunto della sintesi di aGNRs da DBTP su Ag(110)	70
3.3 Sintesi di aGNRs da DBTP su Au(100)	74
3.3.1 Deposizione di DBTP e primo <i>annealing</i> (200°C): formazione dei fili di PPP	54
3.3.2 <i>Annealing</i> a 280°C e a 390°C: nessuna reazione tra i fili	78
3.3.3 <i>Annealing</i> a 420°C: fili di PPP ancora separati	79
3.3.4 <i>Annealing</i> a 480°C: formazione dei GNRs	80
3.4 Sintesi di aGNRs da DBTP su Au(110)	81

3.4.1	Deposizione di DBTP: ricostruzione 1×4 della superficie	82
3.4.2	<i>Annealing</i> a 170°C: ricostruzione 1×5 della superficie e fili di PPP	85
3.4.3	<i>Annealing</i> a 280°C: ricostruzione 1×3 della superficie e desorbimento del Br	88
3.4.4	<i>Annealing</i> a 330°C e a 360°C: formazione dei GNRs	90
3.5	Confronto tra le sintesi di aGNRs a partire da DBTP sulle superfici di Au(111), Au(100) e Au(110)	91
3.6	Verifica della stabilità in aria dei campioni di GNRs tramite spettroscopia Raman	96
	Conclusioni	99
	Bibliografia	101
	Ringraziamenti	105

Introduzione

Nell'ultimo decennio i semiconduttori organici hanno assunto un ruolo sempre più importante nel settore dei dispositivi ottici ed elettronici, da sempre dominato dai materiali inorganici, grazie alle loro caratteristiche di leggerezza, flessibilità e bassi costi di produzione. Tra i materiali organici conduttivi maggiormente utilizzati, sono molto interessanti le nanostrutture a base di grafene. La possibilità di variare le proprietà elettroniche del grafene (che per natura è un materiale a band gap nulla), conferendogli un comportamento semiconduttore mediante l'apertura di una band gap, lo rende un materiale molto promettente da sfruttare in nanotecnologia e microelettronica. L'origine della band gap nelle nanostrutture simil-grafeniche deriva da un forte confinamento quantico dovuto alle loro ridotte dimensioni (decine di nanometri) e dall'effetto dovuto alla forma dei bordi dei frammenti grafenici [1]. Per esempio, i transistor basati su grafene e nanografene, nonostante molti dettagli siano tuttora da chiarire, sono molto studiati e vengono considerati una valida opzione per l'elettronica post-silicio [2]. Tra le possibili strutture di grafene, i nanoribbons di grafene (letteralmente "nanonastri di grafene") sono ritenuti le più promettenti. Grazie ai recenti sviluppi delle tecniche di sintesi che permettono di controllarne con grande precisione la dimensione e la struttura dei bordi, e di conseguenza il valore di band gap, attualmente sono i principali candidati per creare giunzioni p-n nei transistor ad effetto di campo (*Field Effect Transistors*, FETs), con interfacce aventi precisione atomica [3,4]. Nella costruzione dei dispositivi il materiale organico semiconduttivo è a contatto con gli elettrodi metallici, e quindi le proprietà elettroniche dell'interfaccia metallo-semiconduttore influenzano l'efficienza del dispositivo. Pertanto, data la necessità di conoscere nel dettaglio le caratteristiche e le proprietà delle interazioni tra molecole e superfici metalliche, la ricerca è rivolta allo studio di *monolayer* organici prodotti tramite il *self-assembly* in condizioni di ultra-alto vuoto. Il *self-assembly* è un fenomeno spontaneo per cui le molecole depositate su una superficie, all'equilibrio, si riconoscono e si associano per ottenere aggregati stabili e ordinati, secondo una *driving force* data dalle interazioni non covalenti tra i componenti del sistema (legami a idrogeno, Van der Waals, dipolo-dipolo). Il bilancio e l'ottimizzazione delle interazioni, sia verticali (molecola-superficie) sia orizzontali (molecola-molecola), determinano la struttura dell'*overlayer*. Il *self-assembly* è alla base dei processi di sintesi di tipo *bottom-up*, per cui da adeguati precursori molecolari si ottengono strutture complesse attraverso la formazione di nuovi legami chimici.

Calcoli teorici hanno dimostrato che i nanoribbons di grafene devono essere larghi circa 10 nm per avere una band gap sufficientemente ampia (almeno 1-2 eV) per essere utilizzati nella nanoelettronica [5]. Inoltre, è fondamentale che il bordo sia definito da un'elevata precisione atomica in modo da evitare la presenza di difetti che

causerebbero *scattering* e localizzazione degli stati elettronici. Entrambi questi stringenti prerequisiti limitano molto le tipologie di approccio sintetico valide per ottenere nanostrutture di adeguata precisione e purezza. I metodi *top-down*, come il taglio litografico o l'apertura di nanotubi di carbonio, non permettono di controllare la dimensione della nanostruttura di grafene e si producono quindi nanoribbons con larghezze e bordi molto variabili all'interno del medesimo campione, formando un materiale con proprietà scarsamente definite. Le sintesi *bottom-up* su superfici metalliche a partire da opportuni precursori molecolari, invece, conducono a strutture definite con precisione atomica nella larghezza e nel bordo. La possibilità di variare i precursori molecolari e le superfici metalliche permette la sintesi di nanoribbons con differenti larghezze, bordi e *doping*, ma sempre con precisione atomica e controllo della band gap [6]. L'importanza dei metodi *bottom-up* risiede anche nella possibilità di investigare *in situ* l'intero processo, a partire dalla deposizione del precursore molecolare fino alla formazione dei nanoribbons e alla caratterizzazione delle sue proprietà elettroniche.

In questo progetto di tesi vengono sintetizzati diversi tipi di nanoribbons di grafene in base alla superficie metallica utilizzata per la deposizione. Come precursore molecolare è stato scelto il 4,4"-dibromo-p-terfenile (DBTP), mentre come superfici vengono utilizzate Ag(110), Au(100) e Au(110) da cristallo singolo: si tratta di superfici molto meno studiate rispetto a quelle d'elezione per la crescita di nanoribbons, cioè l'Au(111) e l'Ag(111). La struttura del *building-block* molecolare definisce la larghezza del nanoribbon con precisione di singolo atomo e la purezza dei precursori utilizzati garantisce un numero minimo di difetti nella struttura finale. Sfruttando le principali tecniche di analisi di superficie, si analizza in modo dettagliato tutti gli stadi di crescita dei nanoribbons, confrontandoli con studi precedenti riportati in letteratura. In particolare, si ricavano informazioni sul *self-assembly* iniziale delle molecole di precursore dopo la deposizione e sul ruolo essenziale della superficie nella dinamica delle reazioni in gioco. Inoltre, si osserva come il sistema reagisce alle variazioni di temperatura e cambia per raggiungere l'equilibrio termodinamico e produrre le nanostrutture finali. Il tipo di superficie metallica costituisce a tutti gli effetti un parametro addizionale nel controllo delle diverse reazioni e della natura dei nanoribbons sintetizzati (distribuzione sulla superficie, allineamento, lunghezza, ordine a lungo raggio). Nell'ultima parte del lavoro si cerca di valutare la stabilità in aria dei campioni ottenuti in condizioni di ultra-alto vuoto attraverso la spettroscopia Raman: tale aspetto, ancora poco sviluppato, è fondamentale per poter verificare il loro utilizzo nei dispositivi elettronici.

Questo lavoro di tesi arricchisce pertanto lo stato dell'arte attuale, proponendo una dettagliata caratterizzazione della sintesi di nanoribbons di grafene supportati su tre diverse superfici.

CAPITOLO 1

Stato dell'Arte

I nanoribbons di grafene derivano formalmente dal grafene: per comprendere a fondo le loro proprietà e i metodi di sintesi è necessario prima chiarire le caratteristiche fondamentali del reticolo bidimensionale del grafene e come da questo sia possibile ottenere le nanostrutture desiderate.

1.1 Proprietà elettroniche del grafene e processi di apertura della band gap

1.1.1 Proprietà elettroniche del grafene

Il grafene consiste in uno strato monoatomico di atomi di carbonio disposti in un reticolo idealmente bidimensionale, con una struttura esagonale a nido d'ape in cui ciascun carbonio ha tre primi vicini ad una distanza di $1,42 \text{ \AA}$ (corrispondente alla distanza tra gli atomi A e B in figura 1.1, uguale al lato dell'esagono). Il reticolo esagonale del grafene si può scomporre in due sottoreticoli obliqui semplici, traslati di un vettore \vec{c} uno rispetto all'altro, aventi una cella unitaria definita dai vettori $\vec{a}_{1,2}$ (figura 1.1). I due sottoreticoli sono identificati con i cerchi blu e gialli [7].

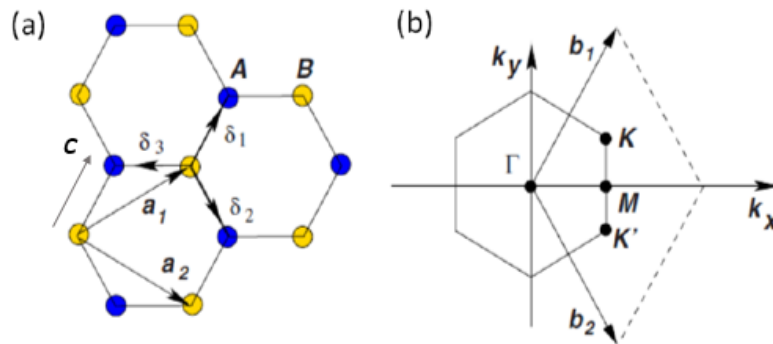


FIGURA 1.1 – a) STRUTTURA DEL RETICOLO A NIDO D’APE DEL GRAFENE: $\bar{a}_{1,2}$ SONO I VETTORI DELLA CELLA PRIMITIVA, \bar{c} È IL VETTORE DI TRASLAZIONE TRA I DUE SOTTORETICOLI (INDICATI DAI CERCHI BLU E GIALLI), MENTRE $\delta_{1,2,3}$ SONO I VETTORI CHE IDENTIFICANO I PRIMI VICINI. b) ZONA DI BRILLOUIN DEL GRAFENE: I CONI DI DIRAC SONO LOCALIZZATI NEI PUNTI K E K'. I VETTORI $\bar{b}_{1,2}$ DEFINISCONO IL RETICOLO RECIPROCO [7].

In virtù della sua peculiare struttura a bande, il grafene è considerato un semiconduttore a band gap nulla [8]: le bande di valenza e di conduzione si toccano in un singolo punto (detto punto K) dello spazio reciproco che si trova all’energia di Fermi (figura 1.2). Questa zona della struttura a bande presenta una dispersione lineare e viene denominata cono di Dirac in quanto gli elettroni possono essere formalmente descritti con la stessa trattazione utilizzata per i fermioni relativistici di Dirac senza massa [9].

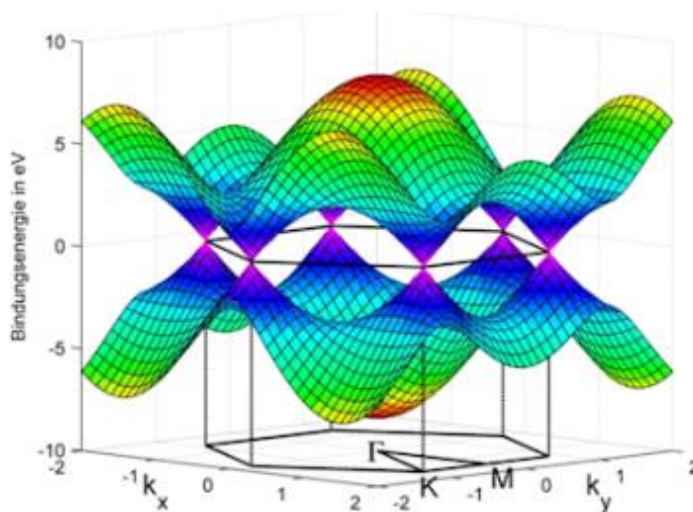


FIGURA 1.2 – STRUTTURA TRIDIMENSIONALE DELLE BANDE π E π^* DEL GRAFENE SU TUTTA LA ZONA DI BRILLOUIN. SI RICONOSCONO I CONI DI DIRAC NEI PUNTI K (VERTICI DELL’ESAGONO CHE RAPPRESENTA LA ZONA DI BRILLOUIN DEL GRAFENE) [10].

Il grafene possiede un'elevata mobilità dei portatori di carica, pari a $\mu = 15000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente [9]. Proprio grazie alla presenza di un contatto in un unico punto, la struttura a bande del grafene è molto sensibile a cambiamenti geometrici (deformazione o arrotolamento del foglio di grafene, oppure difetti puntuali), chimici (doping con eteroatomi, funzionalizzazione della superficie) o applicazioni di campi elettromagnetici esterni [11]: tutto ciò comporta l'apertura di una band gap, e di conseguenza l'ottenimento di nanostrutture grafeniche semiconduttive. La sintesi di grafene semiconduttivo con una band gap modificabile secondo le esigenze è essenziale per il suo utilizzo in applicazioni ottiche e soprattutto in dispositivi logici per micro- e nanoelettronica. A tal fine sono stati studiati molteplici sistemi per produrre fogli di grafene con band gap diversa da zero, in modo da accentuare le sue capacità semiconduttive [12,13].

1.1.2 Processi di apertura della band gap nel grafene

Generalmente, per aprire la band gap del grafene si ricorre a modificazioni chimiche, geometriche o strutturali. Le possibili soluzioni riportate nel seguito permettono di ottenere quantità sia microscopiche sia macroscopiche del materiale finale di interesse. Il metodo chimico più comune consiste nel partire da ossido di grafene (GO). Il GO è prodotto a partire da grafite trattata con H_2SO_4 , NaNO_3 e KMnO_4 [14]. Il processo di ossidazione della grafite è seguito da ulteriori trattamenti (con EtOH a 140°C , in atmosfera di vapore acqueo o sonicazione) per ottenere fogli di ossido di grafene caratterizzato dalla presenza di differenti gruppi funzionali come epossidi, idrossidi, carbonili e carbossili, in cui il carbonio è ibridizzato sp^3 , con conseguente rottura della coniugazione sp^2 tipica della grafite. Ciò rende il GO un materiale isolante, ma il processo è reversibile: con trattamento termico o chimico si può trasformare in modo controllato gli atomi di carbonio da sp^3 a sp^2 e pertanto manipolare la band gap del GO passando da un comportamento isolante a semiconduttivo. In particolare, la band gap dipende direttamente dal grado di ossidazione del foglio di GO, ma questo comporta la presenza di numerosi difetti nel reticolo bidimensionale, che ne peggiorano le proprietà di trasporto elettronico [13].

Un altro importante processo largamente utilizzato è il drogaggio chimico del grafene, che permette di agire sia sull'apertura della band gap sia sul tipo di portatori di carica (*n-type* o *p-type*). Il metodo più semplice consiste in un drogaggio sostituzionale in cui gli atomi di carbonio nel reticolo vengono sostituiti da altri atomi con un numero di valenza diverso (soprattutto azoto, boro e fluoro) rompendo localmente la coniugazione sp^2 [13]. Per produrre questo tipo di grafene è possibile inserire una fonte dell'elemento desiderato nell'ambiente di reazione durante la sintesi tramite *Chemical Vapour Deposition* (CVD). Un ulteriore modo prevede la reazione del grafene con idrogeno atomico in un plasma freddo per ottenere grafene idrogenato, di cui si può controllare la band gap modulando la quantità di idrogeno [15]. Il drogaggio chimico si può

ottenere anche attraverso la funzionalizzazione del grafene con specie chimiche più complesse di singoli atomi in posizione sostituzionale. In tal senso esistono due tipi di approccio: covalente e non-covalente. Un esempio del primo approccio riguarda la chimica dei sali di diazonio: un perossido aromatico viene trasformato in radicale mediante irradiazione con luce e il radicale così formato si lega al foglio di grafene per dare strutture dendrimeriche [16]. Un esempio di approccio non-covalente può essere invece riconosciuto nella funzionalizzazione del piano grafenico con una specie elettrondonatrice come il perilene bis-imide: il perilene si lega alla superficie attraverso interazioni π - π , conferendo solubilità e agendo sulle proprietà elettroniche dell'intera struttura (soprattutto la band gap) [17].

Per quanto concerne le modificazioni geometriche e strutturali, lo scopo principale è la diminuzione delle dimensioni del foglio di grafene: nel momento in cui queste diventano confrontabili con il libero cammino medio degli elettroni, le proprietà elettroniche dipendono dalla dimensione e dalla forma del materiale: nello specifico, si ottiene uno stato di confinamento quantico degli elettroni con conseguente apertura di una band gap nella struttura grafenica [13]. Il confinamento quantico nel grafene è stato finora studiato su strutture con tre diverse geometrie: nanoribbons di grafene (GNRs), nanomesh di grafene (GNMs) e quantum dots di grafene (GQDs), rappresentate in figura 1.3.

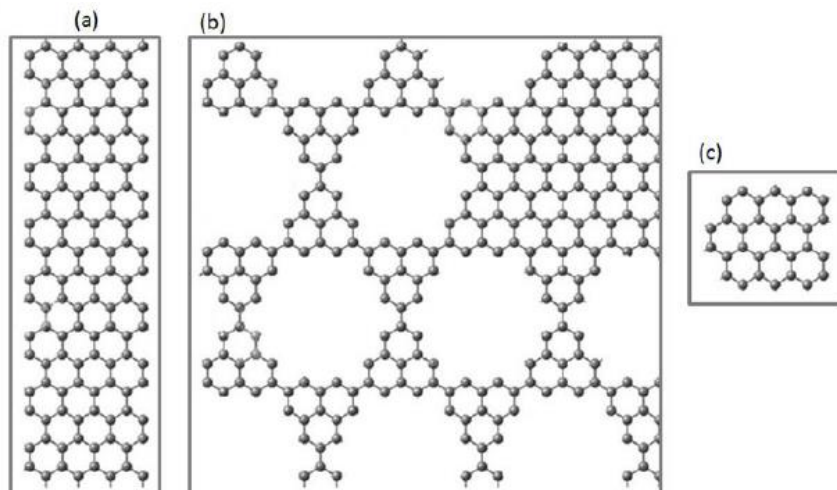


FIGURA 1.3 – GEOMETRIE DEL GRAFENE CHE CONSENTONO DI OTTENERE CONFINAMENTO QUANTICO DEGLI ELETTRONI: a) NANORIBBONS DI GRAFENE (GNRs); b) NANOMESH DI GRAFENE (GNM); c) QUANTUM DOTS DI GRAFENE (GQDs).

I nanoribbons di grafene sono idealmente nanonastri di grafene in cui il confinamento quantico riguarda solo una dimensione del foglio grafenico, mentre la direzione perpendicolare mantiene le proprietà tipiche del grafene macroscopico (vedi paragrafi successivi). Il nanomesh di grafene, invece, consiste in un array ad elevata densità di

buchi di grandezza nell'ordine del nanometro. L'ossido di grafene ridotto, generalmente molto difettivo, è reputato un precursore ideale per produrre la struttura porosa tipica del GNM. Un metodo per sintetizzare il GNM è riportato in figura 1.4 [18].

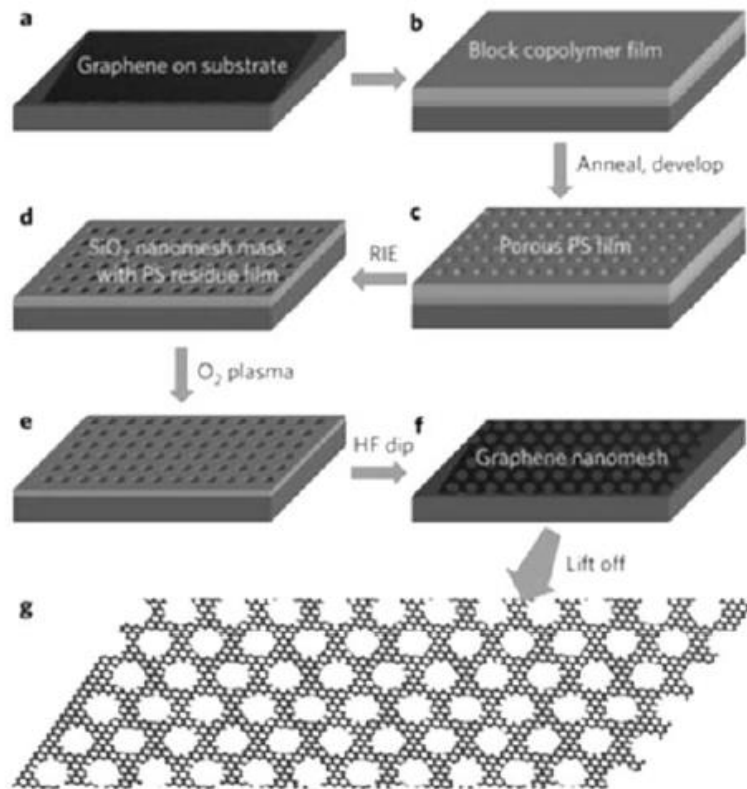


FIGURA 1.4 – PROCESSO DI SINTESI DI GNM FREE-STANDING [18].

Dopo aver cresciuto uno strato di grafene su un substrato di SiO₂ (immagine *a* in figura 1.4), esso viene ricoperto da un ulteriore strato di SiO₂ e da uno strato di un particolare copolimero (polistirene metilmetacrilato) con funzione protettiva (*b*). Eseguendo un trattamento termico il copolimero si trasforma in polistirene che funge da template per il GNM (*c*). Attraverso un *etching* ionico si ottiene una maschera di SiO₂ che riproduce perfettamente la struttura del polistirene (*d*), e, con un plasma di ossigeno, si rimuove il grafene nelle regioni non coperte dal SiO₂ (*e*). Come ultimo stadio del processo si elimina il SiO₂ sopra e sotto il grafene utilizzando HF per ottenere un GNM *free-standing*.

Infine, i GQDs sono fogli di grafene con dimensione laterale inferiore a 100 nm. Essi esibiscono un notevole effetto di confinamento quantico che li rende molto validi per la costruzione di dispositivi nanoscopici ottici ed elettronici. Il metodo di sintesi più utilizzato è la litografia a fascio elettronico (*Electron-Beam Lithography*, EBL), attraverso cui si è arrivati ad ottenere GQDs di dimensioni attorno a 15 nm [19].

1.2 Nanoribbons di grafene

Tra le strutture descritte in precedenza, i nanoribbons di grafene permettono di ottenere le proprietà elettroniche migliori. Queste dipendono criticamente dalla larghezza, dalla geometria e dai bordi del GNR stesso.

1.2.1 Struttura dei GNRs

Secondo la teoria di Kekulé, ciascun atomo di carbonio negli idrocarburi policiclici aromatici (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH), come il grafene o i GNRs, ha i suoi quattro elettroni di valenza coinvolti in legami singoli, doppi o tripli con gli elettroni degli atomi primi vicini. La struttura di un PAH è data dalla sovrapposizione di tutte le possibili configurazioni dei legami secondo Kekulé. In particolare, la delocalizzazione dei sei elettroni π in un esagono a sei atomi di carbonio, dovuta alla risonanza delle due configurazioni di Kekulé che alternano legami singoli e doppi, è detta “sestetto di Clar”, e viene rappresentata da un cerchio all’interno del corrispondente esagono (figura 1.5a). Secondo la teoria di Clar [20], la struttura più stabile e rappresentativa di un PAH, chiamata “formula di Clar”, è quella con il maggior numero di sestetti di Clar. Un aspetto importante da tenere in considerazione è che i legami esterni ad un sestetto di Clar sono formalmente legami singoli, pertanto due esagoni adiacenti non possono essere in contemporanea sestetti di Clar.

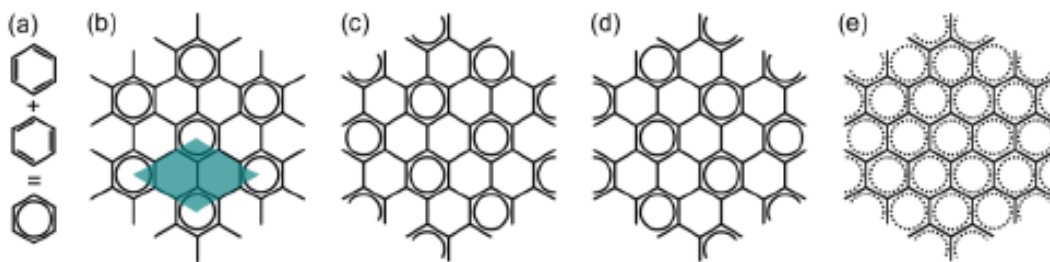


FIGURA 1.5 – a) RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DEL SESTETTO DI CLAR COME SOVRAPPOSIZIONE DELLE DUE CONFIGURAZIONI DI KEKULÈ RISONANTI. b) – d) RAPPRESENTAZIONE DELLE TRE FORMULE DI CLAR EQUIVALENTI DEL GRAFENE; IN b) È EVIDENZIATA IN BLU LA CELLA PRIMITIVA. e) SOVRAPPOSIZIONE DELLE TRE FORMULE DI CLAR: I CERCHI TRATTEGGIATI CORRISPONDONO AI SESTETTI DI CLAR NEL GRAFENE, ANCHE SE NON SONO PRESENTI CONTEMPORANEAMENTE [21].

Il grafene, per esempio, può essere rappresentato con tre formule di Clar equivalenti, mostrate nelle immagini b, c, e d di figura 1.5. Sovrapponendo queste tre formule, si

ricava che tutti gli esagoni nel grafene possono essere sestetti di Clar e sono quindi equivalenti, con le medesime lunghezze di legame. Poiché l'alternanza delle lunghezze di legame (*bond length alternation*, BLA) è una misura dell'aromaticità e una delle cause principali dell'apertura di una band gap nei sistemi organici coniugati, il grafene è un esempio importante di sistema perfettamente aromatico senza BLA e con band gap nulla (vedi paragrafo 1.1.1).

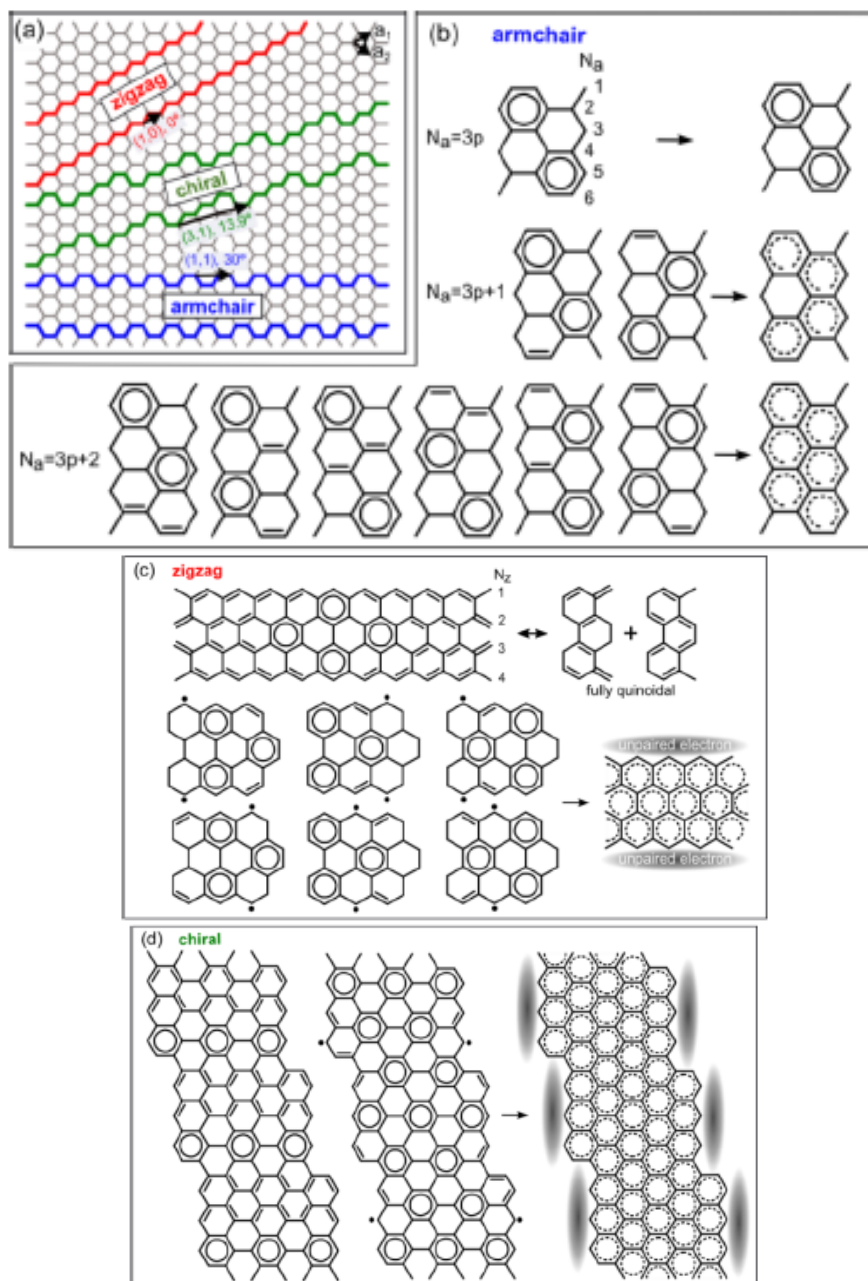


FIGURA 1.6 – a) CLASSIFICAZIONE DEI GNRS IN ZIGZAG, ARMCHAIR O CHIRALI IN BASE ALL'ORIENTAZIONE DEI BORDI SUL FOGLIO DI GRAFENE. b) – d) POSSIBILI FORMULE DI CLAR NEI TRE TIPI DI GNRS. IN b) SONO RAPPRESENTATE LE TRE DIVERSE FAMIGLIE DI GNRS ARMCHAIR, IN BASE AL NUMERO DI DIMER LINES N_A [21].

I GNRs, invece, presentano molte strutture diverse tra di loro. Una prima classificazione si basa sulla tipologia dei bordi (*edges*): esistono GNRs *armchair* (aGNRs), quando i bordi seguono una delle direzioni ad alta simmetria del grafene inclinate di 30° rispetto a un vettore di cella, GNRs a *zigzag* (zGNRs), quando i bordi sono paralleli a uno dei vettori della cella primitiva del grafene, e GNRs chirali (cGNRs), se i bordi seguono una qualunque direzione diversa dalle precedenti (figura 1.6a). La presenza di una determinata tipologia di bordo impone differenti condizioni al contorno che limitano il numero di possibili sestetti di Clar nel GNR (immagini *b, c, d* in figura 1.6) [21].

In un aGNR la larghezza è definita dal numero di “*dimer lines*” N_a presenti nella direzione perpendicolare alla lunghezza. Nel seguito si assume la situazione più comune in cui tutti gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 all’interno del GNR, con i bordi che presentano legami pendenti passivati da atomi di idrogeno. Sotto queste condizioni gli aGNRs si suddividono in tre famiglie, in base al numero di formule di Clar che presentano [22,23,24]. Nel caso di aGNRs con $N_a = 3p$ (p numero intero), si trova solo una formula di Clar che massimizza il numero di sestetti di Clar. In questa formula, tutti gli elettroni π partecipano ai sestetti, pertanto non ci sono doppi legami localizzati (figura 1.6b). I legami esterni ai sestetti di Clar rimangono legami singoli, da cui si evince la presenza di una notevole BLA che comporta l’apertura di un’elevata band gap. Per gli aGNRs con $N_a = 3p + 1$ esistono due possibili formule di Clar, ciascuna delle quali include doppi legami localizzati. Una combinazione di queste due formule lascia esagoni senza sestetti di Clar, causando ancora un’alta BLA che, unita alla presenza dei doppi legami localizzati, comporta una band gap addirittura maggiore rispetto alla famiglia $3p$. La situazione è, invece, radicalmente diversa per gli aGNRs della famiglia con $N_a = 3p + 2$: in questo caso, ci sono più differenti formule di Clar possibili, ciascuna delle quali presenta due doppi legami localizzati. Tuttavia, una combinazione lineare di tutte le formule di Clar produce una struttura altamente aromatica con una piccola BLA all’interno dell’aGNR; ciò implica un notevole grado di delocalizzazione elettronica e quindi una band gap molto bassa.

Per quanto riguarda i zGNRs, la cui larghezza è definita dal numero di “*zigzag lines*” N_z , si osserva la presenza di un numero limitato di sestetti di Clar anche per nanoribbons infinitamente lunghi (figura 1.6c). Poiché i sestetti si possono posizionare dovunque lungo l’asse longitudinale, esistono infinite formule di Clar per i zGNRs. La loro combinazione produce una struttura equivalente alla sovrapposizione di due strutture completamente chinoidali, ossia con due doppi legami per esagono. Tuttavia, se si introducono elettroni spaiati (radicali), i sestetti possono essere distribuiti lungo tutta la lunghezza del zGNRs: tale configurazione riduce l’energia totale dello stesso e permette di spiegarne alcune proprietà molto interessanti. Una combinazione di tutte le possibili formule di Clar mostra ogni esagono come sestetto di Clar, portando ad un alto grado di aromaticità e delocalizzazione elettronica, associato ad una bassa band gap. Inoltre, poiché i radicali si trovano sempre sul bordo, si ricava la presenza di elettroni spaiati completamente delocalizzati su entrambi i bordi: da ciò si originano non solo gli stati di

bordo dei zGNRs che compaiono al livello di Fermi, ma anche un momento di spin non nullo che è responsabile della natura magnetica dei bordi dei zGNRs, sfruttata in ambito spintronico [25,26].

In ultima analisi, i GNRs chirali mostrano un'alternanza di segmenti *zigzag* e *armchair* lungo i bordi: minore è l'angolo chirale, più lunghi sono i segmenti *zigzag*, e viceversa. Come accade per i zGNRs, l'aggiunta di elettroni spaiati permette di ottenere più sestetti di Clar, e la sovrapposizione delle diverse formule di Clar mostra grande delocalizzazione elettronica e un comportamento spin-polarizzato lungo i segmenti *zigzag* dei cGNRs.

1.2.2 Processi di sintesi dei GNRs: metodi *top-down* e *bottom-up*

I processi di sintesi dei GNRs si differenziano in metodi *top-down* e *bottom-up*. Tra i metodi *top-down* i più importanti sono l'*Electron-Beam Lithography* (EBL), la funzionalizzazione e l'apertura di nanotubi di carbonio.

Nella sintesi con EBL si parte da un singolo foglio di grafene, ottenuto per esfoliazione di grafite, che viene depositato su un substrato di SiO₂/Si, collegato a due elettrodi metallici e ricoperto attraverso *spin-coating* con un *fotoresist*. Tramite EBL si definisce una maschera che permette di ottenere i GNRs dopo un trattamento di *etching* con plasma di ossigeno [27]. La larghezza minima che si ottiene con questo processo è circa 20 nm a causa della risoluzione del processo litografico.

Attraverso la funzionalizzazione si producono GNRs con larghezza anche inferiore a 10 nm. In questo caso la grafite esfoliata viene dispersa in una soluzione di dicloroetano e polifenilenevinilene e sonicata fino ad ottenere una sospensione uniforme di GNRs. Dopo la centrifugazione i GNRs risultano sospesi nel dicloroetano e vengono funzionalizzati in modo non covalente con il polimero. Al termine del processo i GNRs esibiscono bordi ben definiti dove sono distinguibili entrambe le strutture a *zigzag* e ad *armchair* [28].

Infine, i nanotubi di carbonio (CNTs) possono essere visti come GNRs arrotolati, pertanto un processo di apertura longitudinale (*unzipping*) offre un metodo efficace per produrre GNRs con struttura controllata e buona qualità. In particolare, a partire da CNTs a parete multipla (*multiwall*) si riesce ad ottenere GNRs con resa del 100% [29]. I nanotubi vengono sospesi in acido solforico concentrato, e in seguito trattati con KMnO₄ prima per un'ora a temperatura ambiente e poi per lo stesso periodo a 70°C. L'apertura del nanotubo può avvenire lungo una linea longitudinale oppure lungo una spirale attorno allo stesso a seconda del suo angolo chirale (figura 1.7). Il processo di *unzipping* può essere applicato anche ai CNTs a parete singola (*single wall*) per sintetizzare GNRs con larghezza inferiore.

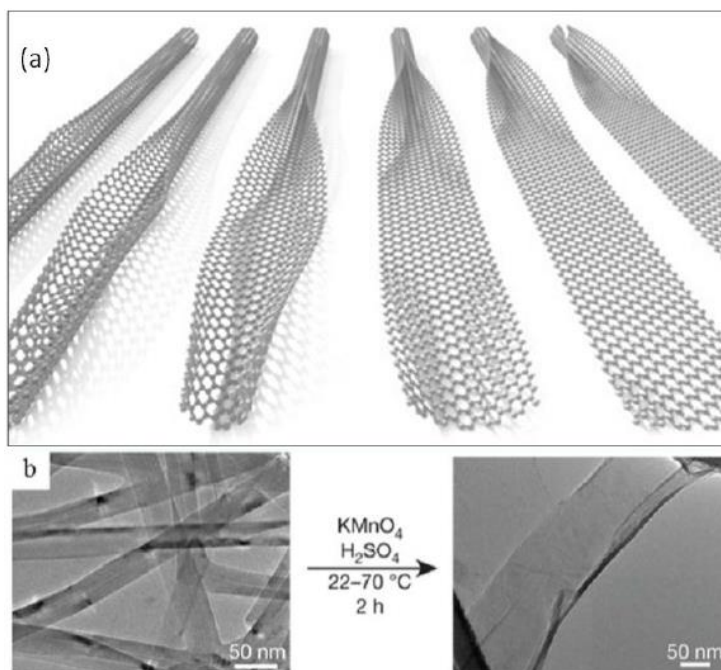


FIGURA 1.7 – a) RAPPRESENTAZIONE DEL GRADUALE UNZIPPING DI UN NANOTUBO DI CARBONIO PER OTTENERE GNRS. b) IMMAGINI TEM CHE EVIDENZIANO IL PASSAGGIO DA NANOTUBI A GNRS IN SEGUITO AL PROCESSO OSSIDATIVO IN ACIDO SOLFORICO [29].

I metodi *top-down* hanno controllo limitato nella dimensione laterale dei GNRs, inoltre non consentono precisione atomica sulla struttura dei bordi per larghezze inferiori a circa 10 nm. A tal fine, recentemente è stata trovata nella sintesi *bottom-up* una soluzione per poter controllare efficacemente la dimensione dei GNRs.

Il metodo *bottom-up* si basa sulla sintesi di GNRs su superfici metalliche prevalentemente di cristallo singolo a partire da precursori molecolari organici scelti in base alla loro reattività e alle caratteristiche richieste al materiale finale. La struttura del precursore stabilisce la larghezza del GNR con precisione di singolo atomo e la sua purezza garantisce un numero minimo di difetti nel prodotto finale. I primi a definire le linee guida fondamentali per questo metodo innovativo sono stati J. Cai e collaboratori che, nel 2010, hanno trovato il modo per sintetizzare GNRs con precisione atomica, aventi diverse forme e larghezze, ricorrendo a un *coupling* organico di tipo Ullmann catalizzato dalla superficie metallica e ad una successiva reazione di ciclodeidrogenazione [30]. La topologia, la larghezza e il tipo di bordo vengono definiti dalla struttura del monomero precursore e ciò consente di avere accesso a molti GNRs differenti.

Il primo esempio di sintesi *bottom-up* su superficie metallica è stato eseguito utilizzando come precursore una molecola di 10,10'-dibromo-9,9'-biantracene su Au(111), da cui si producono GNRs di tipo *armchair* con $N_a = 7$ (famiglia $3p + 1$). Gli stadi individuati per la reazione nel suo complesso sono tre, rappresentati in figura 1.8.

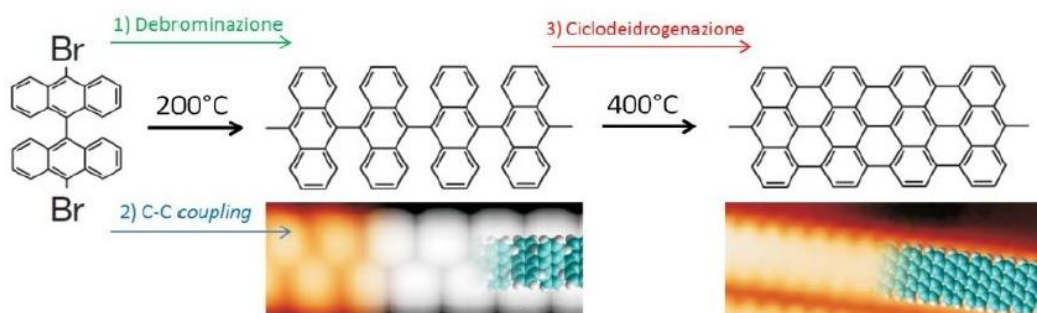


FIGURA 1.8 – SINTESI BOTTOM-UP DI AGNRs: SONO RIPORTATE IMMAGINI STM DEL POLIMERO LINEARE E DEL GNR PARZIALMENTE SOVRAPPOSTE DA SIMULAZIONI DFT (DENSITY FUNCTIONAL THEORY) [30].

Il monomero viene depositato sulla superficie di oro e, durante la fase di adsorbimento, avviene la debromurazione con formazione di un intermedio biradicalico. Dopo un primo riscaldamento a 200°C, che conferisce mobilità agli intermedi radicalici, si osserva la formazione di un polimero lineare attraverso la reazione di *coupling* di tipo Ullmann tra atomi di carbonio di due diverse molecole debromurate. La presenza di due atomi di alogeno (Br in questo caso) su parti specularmente opposte della molecola di partenza è quindi fondamentale per l'ottenimento di un lungo polimero lineare. Un secondo trattamento termico a 400°C attiva la reazione di ciclodeidrogenazione tra le catene polimeriche che porta alla formazione della struttura finale tipica dei GNRs (vedi paragrafo 3.2.5).

A partire dal lavoro di J. Cai e collaboratori nel 2010, sono stati sintetizzati moltissimi GNRs con larghezze e bordi diversi e su superfici metalliche differenti (Au, Ag e Cu): alcuni esempi su Au(111) sono riassunti in figura 1.9.

Alcune delle sintesi riportate in figura 1.9 sono state condotte anche su Ag(111), che è sicuramente la superficie più utilizzata insieme a quella di Au(111). In questo lavoro di tesi si vuole invece analizzare in dettaglio tutti gli stadi di crescita di aGNRs su superfici meno studiate, in particolare Ag(110), Au(100) e Au(110), per evidenziare la loro influenza sulla struttura finale e l'ordine a lungo raggio dei GNRs prodotti.

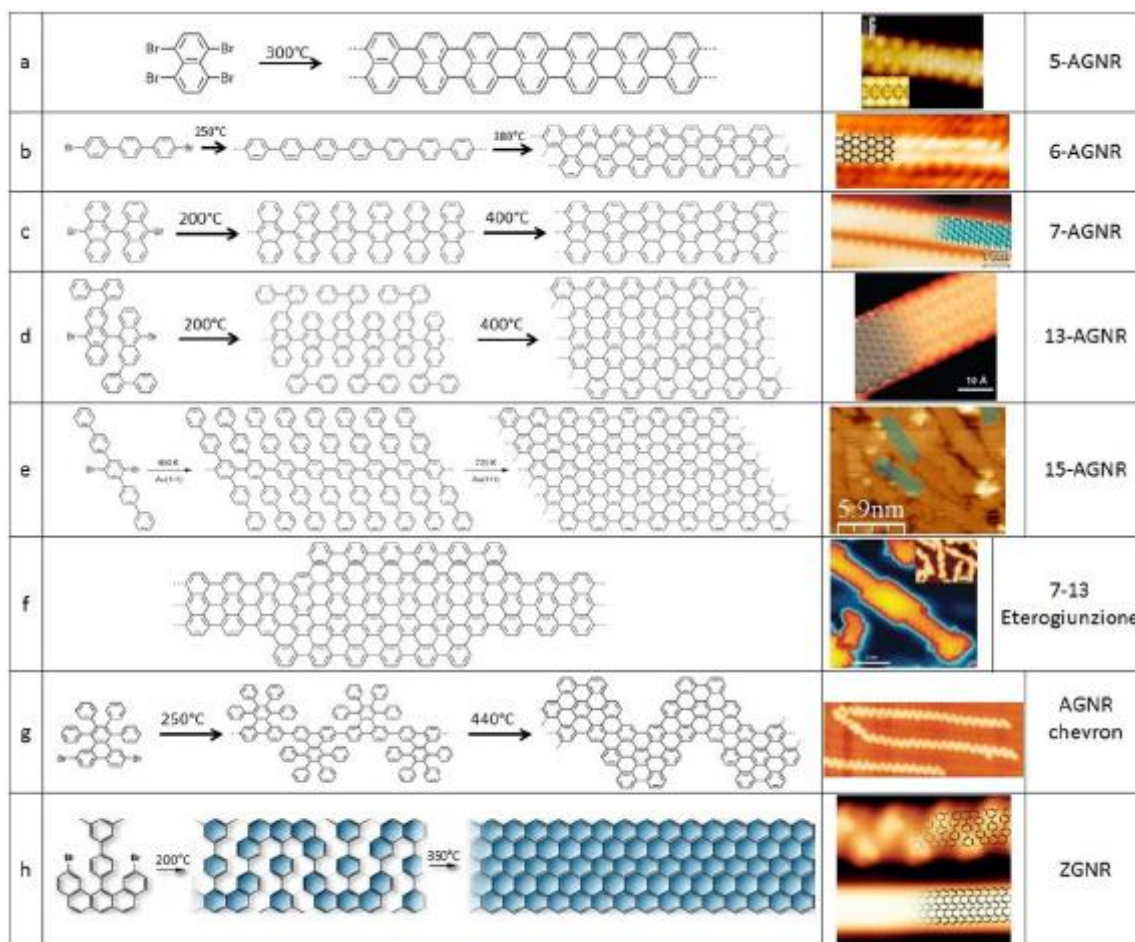


FIGURA 1.9 – RAPPRESENTAZIONE DELLE REAZIONI PER OTTENERE GNRS SU Au(111) CON DIVERSE LARGHEZZE E BORDI. a) 5-AGNRs [31]. b) 6-AGNRs [32]. c) 7-AGNRs [30]. d) 13-AGNRs [33]. e) 15-AGNRs [34]. f) ETEROGIUNZIONE 7-13 AGNRs [35]. g) AGNRs CHEVRON-LIKE [30]. h) ZGNRS [36].

1.3 Proprietà e caratterizzazione dei GNRs

1.3.1 Caratterizzazione della band gap

In seguito alla scoperta delle potenzialità dei GNRs sono stati effettuati molti studi sulla loro band gap. Nello specifico, è stato condotto uno studio approfondito sulla dipendenza della band gap dalla larghezza in GNRs *armchair* [37]. In approssimazione GW si ricava la seguente relazione tra le band gap delle tre famiglie di aGNRs, in accordo con la discussione qualitativa basata sulle formule di Clar (paragrafo 1.2.1): $E_g^{3p+1} > E_g^{3p} > E_g^{3p+2} \neq 0$ (figura 1.10).

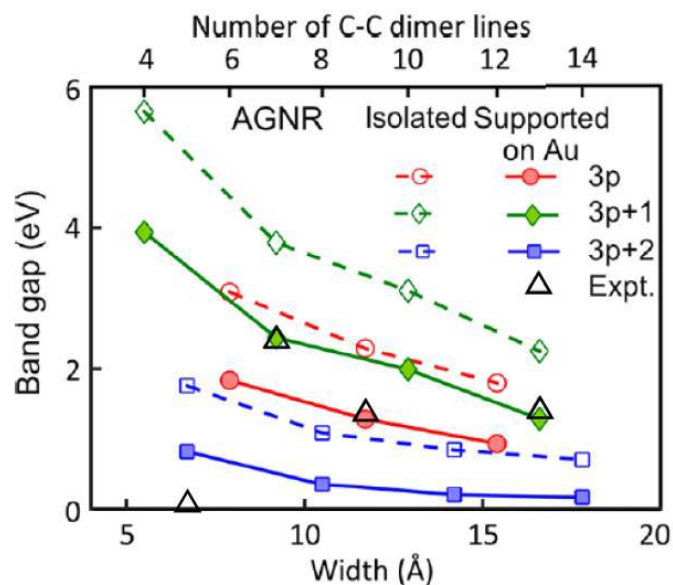


FIGURA 1.10 – CALCOLO DELLA BAND GAP IN APPROSSIMAZIONE GW AL VARIARE DELLA LARGHEZZA (IN Å) PER LE TRE FAMIGLIE DI AGNRs: 3P (LINEE ROSSE), 3P + 1 (LINEE VERDI) E 3P + 2 (LINEE BLU). I CALCOLI SONO STATI EFFETTUATI PER AGNR ISOLATI (LINEE TRATTEGGIATE) E SUPPORTATI SU AU (LINEE CONTINUE). I TRIANGOLI IN NERO MOSTRANO I DATI SPERIMENTALI PER AGNRs SUPPORTATI SU AU OTTENUTI TRAMITE SPETTROSCOPIA DI TUNNELING A SCANSIONE (STS) [37].

Dalla figura 1.10 si osserva che sia i calcoli teorici sia le misure sperimentali, ottenute tramite spettroscopia di *tunneling* a scansione (*Scanning Tunneling Spectroscopy*, STS), mostrano un andamento decrescente della band gap all'aumentare della larghezza dei GNRs. In più, una piccola variazione di dimensione laterale del GNR porta ad una grande variazione della band gap: per esempio, passando da 6-aGNR a 9-aGNR nella famiglia 3p si ha una diminuzione della band gap di circa il 40% (da 2 a 1,2 eV). Questo aspetto dimostra la necessità di avere precisione atomica sulla larghezza e sui bordi dei GNRs, garantita dalla sintesi di tipo *bottom-up* descritta in precedenza. Inoltre, quando i GNRs sono adsorbiti su una superficie metallica (per esempio di Au), la loro band gap si riduce a causa di un effetto di polarizzazione indotta dal substrato [38,39]: tale fenomeno viene ben simulato dai calcoli teorici, assumendo la presenza di interazioni deboli tra i GNRs e la superficie, come nel caso del fisisorbimento, e l'assenza di trasferimento di carica tra gli stessi. Una possibile soluzione alla presenza di un contributo dovuto al substrato durante la misura della band gap consiste nell'interporre tra i GNRs e la superficie metallica uno strato di materiale isolante in modo da ridurne fortemente l'effetto, ad esempio cloruro di sodio NaCl [40].

La tecnica STS consente di determinare in modo molto accurato la band gap dei GNRs e anche di individuare la presenza di stati elettronici dovuti al substrato metallico. Nei metalli, infatti, il principale contributo alla densità degli stati deriva dagli stati di superficie (detti stati di Shockley), che nel caso dell'Au si trovano a -0,5 eV rispetto al livello di Fermi e vengono chiaramente identificati durante una misura STS. In figura 1.11 è visibile lo spettro STS di una superficie di Au(111) pulita (curva nera) e di un

7-aGNR adsorbito sulla medesima: a $-0,7$ eV si riconosce l'onset della banda di valenza e a $+1,6$ eV l'onset della banda di conduzione, da cui si ricava per i 7-aGNRs supportati su Au(111) una band gap di $2,3$ eV [41].

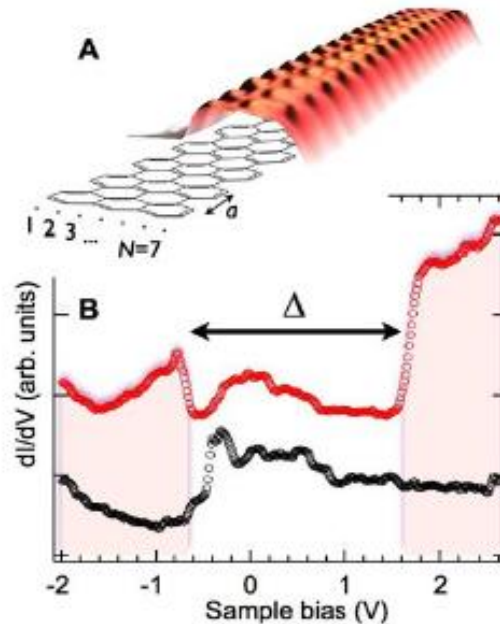


FIGURA 1.11 – a) STRUTTURA CHIMICA E IMMAGINE STM DI UN 7-AGNR SU AU(111). b) SPETTRO STS DI UNA SUPERFICIE DI AU(111) PULITA (CURVA NERA) E DI 7-AGNRS SU AU(111) (CURVA ROSSA) [41].

Ulteriori informazioni sulla banda di valenza si possono ottenere attraverso la spettroscopia di fotoemissione risolta in angolo (*Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy*, ARPES). Per utilizzare questa tecnica, tuttavia, è necessario avere tutti i GNRs allineati lungo una ben determinata direzione, per esempio su superfici di Au vicinali, come Au(788) oppure Au(233). La scelta della superficie vicinale dipende generalmente dalla larghezza dei GNRs che si desidera analizzare. Misure ARPES effettuate sempre su 7-aGNRs rivelano un massimo della banda di valenza a $-0,7$ eV, in accordo con gli spettri STS (figura 1.12) [41].

Il massimo della banda di valenza per aGNRs si trova in corrispondenza della proiezione del punto K della zona di Brillouin del grafene lungo la direzione k_{\parallel} e questo aspetto conferma l'apertura della band gap nel punto K. Come conseguenza di ciò gli elettroni dei GNRs non possono più essere considerati come fermioni di Dirac privi di massa, in quanto esibiscono una massa efficace m^* determinabile tramite simulazioni. Interpolando con una funzione parabolica il massimo della banda di valenza si può infatti ricavare che $m^* = 0,21m_0$, con m_0 massa dell'elettrone libero.

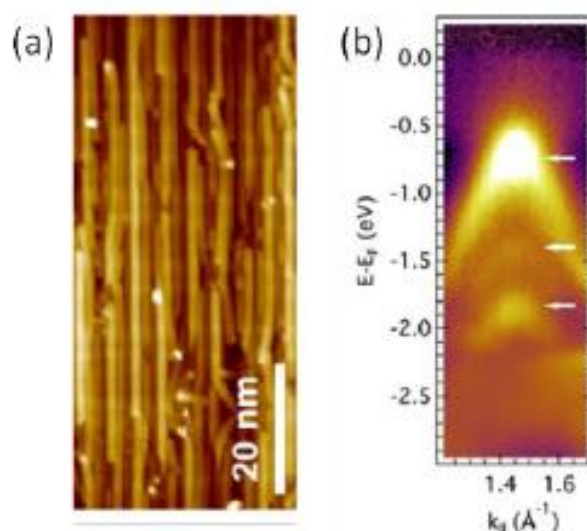


FIGURA 1.12 – a) IMMAGINE STM DI 7-AGNRS ALLINEATI SU AU(788). b) INTENSITÀ DELLA MISURA ARPES LUNGO LA DIREZIONE k_{\parallel} DEL RETICOLO RECIPROCO. I MASSIMI DELLE BANDE EVIDENZIATI CON LE FRECCE SONO A $-0,7$ eV, $-1,4$ eV E $-1,8$ eV [41].

1.3.2 Modi vibrazionali dei GNRs e caratterizzazione tramite spettroscopia Raman

La struttura vibrazionale dei GNRs, predetta da calcoli teorici, è caratterizzata dalla presenza di modi sia intrinseci sia tipici del grafene, da cui derivano [42]. Nella regione a basse frequenze la banda intrinseca più importante è il *radial breathing mode* (RBLM), dovuto al movimento verso l'esterno dei bordi del GNR, con gli atomi centrali fermi nelle loro posizioni di equilibrio. Questo modo vibrazionale è il più rappresentativo sia per gli aGNRs che per i zGNRs e, dal momento che la sua frequenza è approssimativamente proporzionale all'inverso del quadrato della larghezza del GNR, permette di identificare i diversi tipi di GNRs presenti sulla superficie (figura 1.13). Sperimentalmente, le frequenze dei modi vibrazionali dei GNRs vengono determinate tramite spettroscopia Raman, che misura lo *scattering* anelastico dei fotoni incidenti, emessi da una sorgente laser, dovuto ai fononi del materiale analizzato. In generale si studia il *range* spettrale compreso tra il vicino infrarosso e il vicino ultravioletto. Spettri Raman acquisiti per 7- e 9-aGNRs su Au(111) mostrano il RBLM a 396 cm^{-1} per i 7-aGNRs e a 312 cm^{-1} per i 9-aGNRs, in accordo con l'andamento decrescente della frequenza del RBLM all'aumentare della larghezza dei GNRs. Inoltre, si osservano numerose altre bande, soprattutto tipiche dei modi vibrazionali del grafene (figura 1.14) [30,43,44,45].

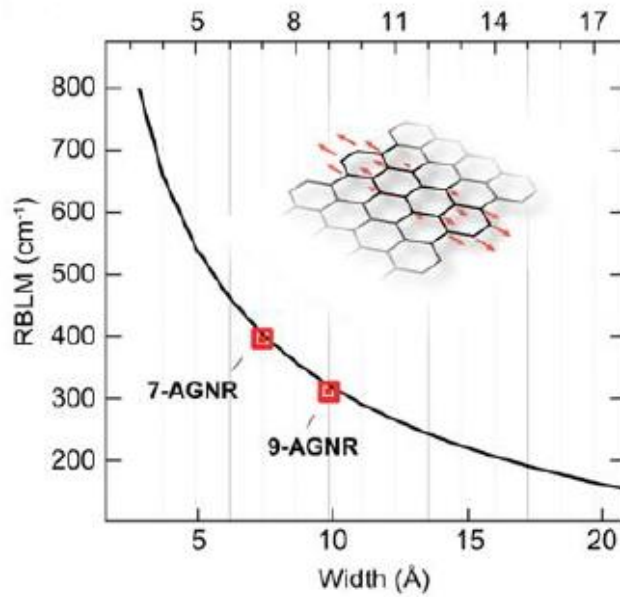


FIGURA 1.13 – RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DEL RBLM E DIPENDENZA TEORICA DEL NUMERO D'ONDA DEL RBLM CON LA LARGHEZZA NEL CASO DI AGNRS. I QUADRATI ROSSI MOSTRANO I DATI SPERIMENTALI ACQUISITI PER 7-AGNRS E 9-AGNRS [43].

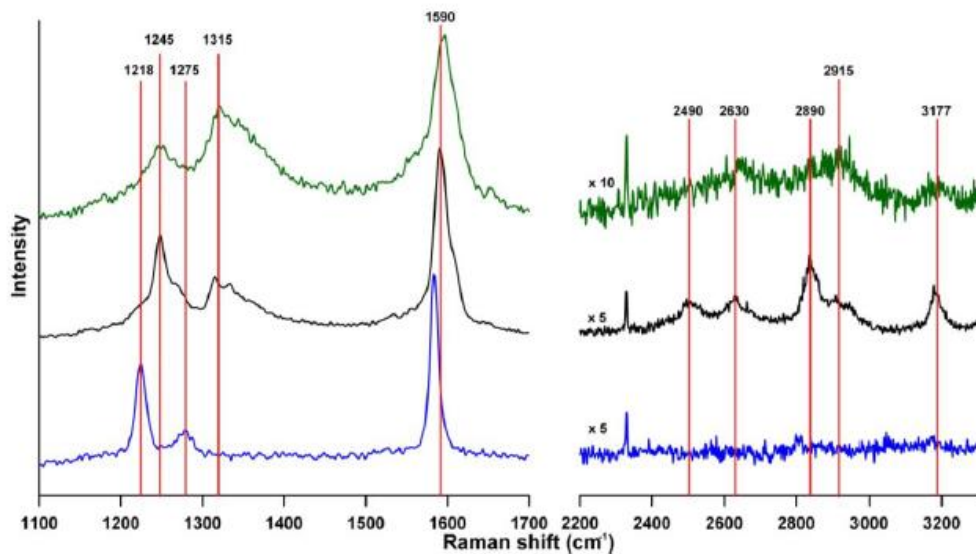


FIGURA 1.14 – SPETTRI RAMAN ACQUISITI CON OBIETTIVO 50X A 532 NM DI POLIMERI DI POLI-P-FENILENE (LINEE BLU), GNRS DOPO RISCALDAMENTO A 380°C (LINEE NERE) E GNRS DOPO RISCALDAMENTO A 530°C (LINEE VERDI) [44].

Il modo E_{2g} del grafene (detto *G-mode* o banda G) deriva dallo *stretching* nel piano degli atomi di carbonio adiacenti: nei GNRs, all'aumentare della loro larghezza, tende al valore di 1580 cm^{-1} tipico del grafene. Il modo attorno a 1315 cm^{-1} è invece relativo alla banda D (*Disorder*) del grafene connessa alla presenza di difetti nella struttura. Altre

bande meno intense sono presenti nella regione ad alti numeri d'onda (bande del secondo ordine): a 2630 cm^{-1} si trova la banda G' a due fotoni (2D, *overtone* della banda D), a 2915 cm^{-1} la banda D + D' e a 3177 cm^{-1} la banda 2G. Infine, attorno a 3000 cm^{-1} si osserva un modo vibrazionale attribuibile allo *stretching* dei legami carbonio-idrogeno presenti nei bordi dei GNRs.

Gli spettri Raman dei GNRs mostrano una forte dipendenza dalla lunghezza d'onda della sorgente laser incidente, a tal punto che il RBLM del 9-aGNRs scompare per luce verde (2,33 eV) mentre è molto intenso per luce nell'infrarosso (1,58 eV), al contrario di ciò che accade per i 7-aGNRs.

La spettroscopia Raman è una delle tecniche più valide per la caratterizzazione di GNRs per diversi motivi: non richiede condizioni di ultra-alto vuoto (*Ultra High Vacuum*, UHV); può essere utilizzata per acquisire spettri vibrazionali anche se i GNRs sono cresciuti su substrati isolanti; permette di identificare l'orientazione dei bordi e la larghezza dei GNRs [46,47]; consente di valutare la qualità e purezza del campione di GNRs tramite la quantificazione della densità di difetti attraverso la banda D [46].

In questo lavoro di tesi, la spettroscopia Raman viene sfruttata per analizzare la stabilità in aria dei campioni di GNRs sintetizzati in UHV: in particolare, negli spettri Raman si cerca la presenza delle bande più importanti dei GNRs (come la banda G) così da dimostrarne il mantenimento della struttura a lungo raggio.

1.4 Attività di ricerca sui GNRs a Padova

Osservando la struttura di un aGNR si possono ricavare due approcci retrosintetici per la sintesi di tipo *bottom-up* (figura 1.15).

Il primo approccio può essere descritto immaginando di sezionare l'aGNR perpendicolarmente alla sua lunghezza (linea viola in figura 1.16): il monomero precursore, rappresentato in rosso, è una molecola già incontrata in esempi precedenti (10,10'-dibromo-9,9'-biantracene). Il secondo approccio, invece, si ricava sezionando l'aGNR parallelamente alla sua lunghezza (linea verde) e in questo caso il monomero di partenza è il 4,4''-dibromo-p-terfenile (DBTP), che viene utilizzato per questo lavoro di tesi (vedi terzo capitolo). Se il primo metodo permette di produrre GNRs della stessa larghezza, con il secondo metodo si possono ottenere GNRs di larghezza diversa all'interno dello stesso campione e durante la medesima sintesi. Il ricorso ad uno piuttosto che all'altro tipo di approccio dipende dal tipo di caratterizzazioni che si vogliono eseguire sulle strutture finali.

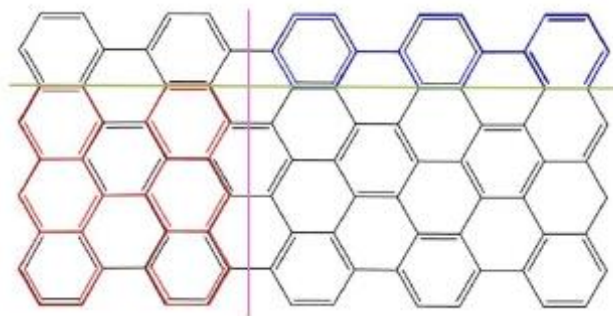


FIGURA 1.15 – TIPI DI APPROCCIO RETROSINTETICO PER GLI AGNRs: IN BLU È EVIDENZIATO UN MONOMERO CHE PUÒ ESSERE UTILIZZATO SEZIONANDO IL GNR LUNGO LA LINEA VERDE, MENTRE IN ROSSO È EVIDENZIATO UN MONOMERO CHE PUÒ INVECE ESSERE CONSIDERATO SEZIONANDO IL GNR LUNGO LA LINEA VIOLA.

Il secondo processo retrosintetico è stato largamente studiato nel gruppo di ricerca del prof. M. Sambi (Università di Padova). Nel 2015 A. Basagni e collaboratori hanno sviluppato un metodo per produrre aGNR a partire da DBTP come precursore molecolare su una superficie di Au(111) [32]. Il meccanismo di reazione, riportato in figura 1.16, è quello proposto come esempio per i 6-aGNRs (figura 1.9b).

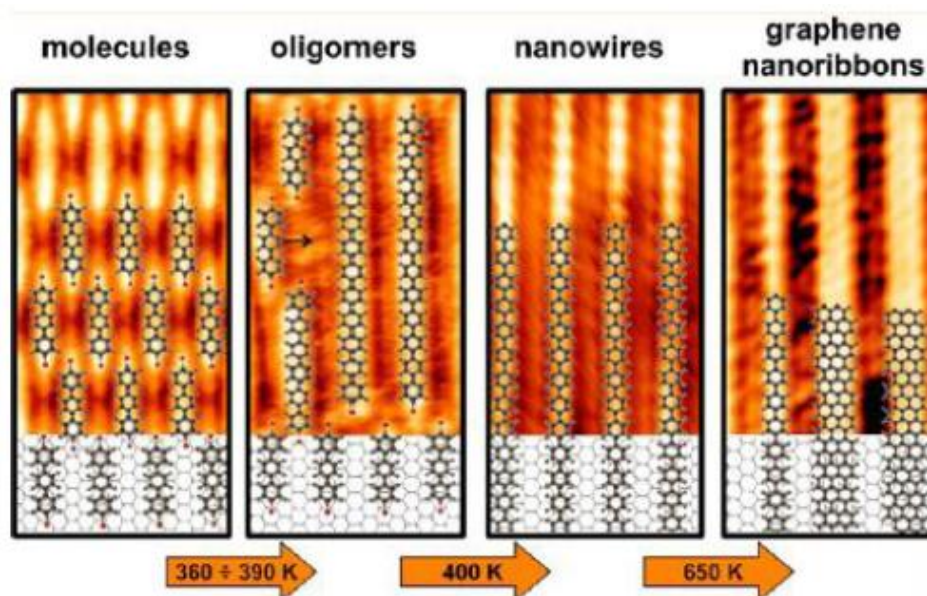


FIGURA 1.16 – RIASSUNTO DELLE REAZIONI RELATIVE AL METODO DI SINTESI INTRODOTTO NEL GRUPPO DI RICERCA DEL PROF. M. SAMBI (UNIVERSITÀ DI PADOVA) PER OTTENERE AGNRs CON DIVERSE LARGHEZZE [32].

Il primo stadio della reazione è la debromurazione del precursore con conseguente *coupling* organico tra due molecole e creazione di lunghi fili di poli-*p*-fenilene (PPP).

Successivamente si creano legami laterali tra i fili di PPP attraverso la reazione di ciclodeidrogenazione che porta alla formazione degli aGNRs. Gli atomi di Au della superficie agiscono da catalizzatore per la reazione di *coupling*, ma non si osserva la formazione di nessun network organometallico stabile. Tale processo di sintesi di aGNRs permette di avere maggiore ordine a lungo raggio sulla superficie, in quanto le molecole di DBTP appena depositate si dispongono sulla superficie secondo una struttura che permette di ottenere grandi domini di PPP orientati lungo una medesima direzione; di conseguenza, anche i GNRs risultano essere paralleli tra di loro. Si osserva che è possibile sintetizzare aGNRs appartenenti alla famiglia $3p$ con $N_a = 6, 9, 12, \dots$ poiché è sufficiente che un filo di PPP (a cui si può attribuire $N_a = 3$, pur non essendo un GNR) reagisca lateralmente con un GNR già formato per aumentarne la larghezza. Questo aspetto può costituire uno svantaggio ma contemporaneamente anche essere vantaggioso: indubbiamente il metodo presenta un minor controllo sulla larghezza del GNR, ma permette di ottenere una vasta dispersione di larghezze sullo stesso campione che facilita l'analisi delle proprietà elettroniche e il confronto tra di esse [48].

CAPITOLO 2

Strumentazione e procedura sperimentale

Quando si studiano le proprietà di una superficie a livello atomico, è necessario che la sua composizione si mantenga costante per tutta la durata dell'esperimento. Inoltre, la superficie deve rimanere pulita, quindi nella fase gas circostante non devono essere presenti specie contaminanti che possano adsorbirsi alterando l'analisi.

A tal scopo tutto il processo di sintesi e di caratterizzazione dei campioni viene condotto in una camera di lavoro in condizioni di UHV, in cui la pressione è mantenuta al di sotto di 1×10^{-9} mbar. Si può dimostrare, infatti, che il tempo di formazione di un *monolayer* (τ_{ML}) di una piccola molecola contaminante (ad esempio acqua, H_2O , oppure monossido di carbonio, CO) a $p = 10^{-6}$ mbar e $T = 300$ K (temperatura ambiente) è $\tau_{ML} = 0,35$ s (nell'ipotesi più sfavorevole in cui ogni urto con la superficie è efficace per l'adsorbimento), mentre a $p = 10^{-10}$ mbar vale $\tau_{ML} = 3500$ s: pertanto, solo in condizioni di UHV si ha la garanzia di una superficie pulita per un tempo sufficientemente lungo per effettuare le misure necessarie.

All'interno della camera il vuoto è prodotto da una serie di pompe: una pompa rotativa accoppiata a una pompa turbomolecolare, una pompa ionica e una pompa a sublimazione di titanio, per una pressione base di lavoro pari a circa 2×10^{-10} mbar.

In questo progetto di tesi il processo di sintesi dei GNRs segue alcuni passaggi fondamentali, dalla preparazione della superficie metallica alla caratterizzazione della nanostruttura ottenuta. In primo luogo, la superficie metallica viene pulita tramite cicli di *sputtering* con Ar^+ , prodotto da un Omicron ISE 10 *sputter ion source*, e contemporaneamente riscaldata per conferire agli atomi del substrato una maggiore mobilità e permettere loro di raggiungere più facilmente l'equilibrio termodinamico. La purezza del gas che si inserisce in camera durante lo *sputtering* viene controllata tramite un analizzatore di massa a quadrupolo. Inoltre, durante la pulizia della superficie il vuoto in camera è mantenuto solo dalla pompa turbomolecolare ma non dalla pompa ionica, per non contaminare quest'ultima con l' Ar^+ e comprometterne il funzionamento. Il riscaldamento (*annealing*) del campione avviene in modo resistivo e viene effettuato inserendolo in un manipolatore, a contatto con un materiale ceramico che trasmette calore al supporto e di conseguenza al campione mediante conduzione termica.

Successivamente, le molecole del precursore organico, inserite in un crogiolo di nitruro di boro pirolitico (*Pyrolytic Boron Nitride*, PBN), vengono scaldate in modo da degassarle, ossia favorire l'eliminazione di umidità o altre molecole residue. La temperatura varia in base al tipo di precursore, ma generalmente non viene portata a valori elevati (al massimo 115-120°C) per non sublimare anche troppe molecole del precursore. Il processo di degasaggio si può ritenere concluso quando la pressione in camera cessa di aumentare. Dopo questa fase di preparazione, si procede con la deposizione del precursore sulla superficie metallica pulita: le molecole vengono portate ad una temperatura di sublimazione di poco superiore a quella di degasaggio e poi depositate sul campione. Infine, il campione subisce cicli successivi di *annealing* di durata variabile, da qualche ora fino ad un'intera notte, sino all'ottenimento della struttura finale dei GNRs.

La superficie metallica pulita e, dopo ciascun ciclo di *annealing*, l'interfaccia superficie/*overlayer*, vengono caratterizzate tramite due tecniche di analisi: la microscopia di *tunneling* a scansione (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) e la diffrazione di elettroni a bassa energia (*Low Energy Electron Diffraction*, LEED). L'utilizzo combinato di queste tecniche permette di elaborare dei modelli del sistema superficie metallica/*overlayer* in modo molto accurato, risalendo all'organizzazione reciproca delle molecole e alla loro periodicità rispetto alla superficie stessa.

Nell'ultima parte di questo lavoro di tesi si cerca di valutare la stabilità in aria dei campioni prodotti in condizioni di UHV attraverso la spettroscopia Raman. Gli spettri vengono acquisiti attraverso un microscopio Raman THERMOFISHER DXR, utilizzando una sorgente laser a 532 nm (potenza 3,0 mW). Il fascio laser è focalizzato sul campione mediante un obiettivo OLYMPUS con differenti fattori di magnificazione (da 10× a 100×), in modo da ottenere un diametro del fascio non superiore a 1 μm. Una singola acquisizione non dura più di circa 15 minuti per evitare il danneggiamento del campione indotto dal laser.

2.1 Tecniche di analisi

2.1.1 Microscopia di *tunneling* a scansione (STM)

La microscopia di *tunneling* a scansione (STM) è una tecnica che opera su scala atomica, permettendo di ricavare informazioni risolte spazialmente sia sulla topografia sia sulla densità degli stati elettronici (*Density of States*, DOS) del campione in esame.

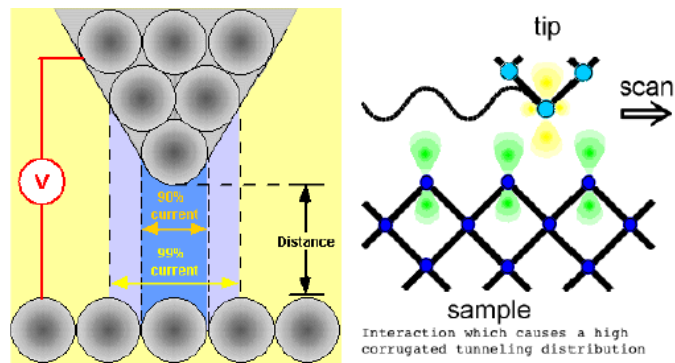


FIGURA 2.1 – RAPPRESENTAZIONE DEL FUNZIONAMENTO DI UN MICROSCOPIO STM [49].

Il principio su cui si basa la tecnica STM è visibile in figura 2.1: una punta di materiale conduttore elettrico, di solito tungsteno oppure una lega di platino/iridio, che idealmente termina con un singolo atomo, è posizionata a pochi nanometri dalla superficie da analizzare, anch'essa conduttrice. Se si applica una differenza di potenziale (*bias*) tra la punta e la superficie si osserva una piccola corrente, detta di *tunneling*, dell'ordine dei pico/nanoampère, che fluisce dal polo negativo a quello positivo, a seconda di come viene applicato il voltaggio. Tale corrente è dovuta agli elettroni che, grazie al *tunneling*, riescono a superare la barriera di potenziale rappresentata dallo spazio vuoto tra punta e campione. Il fenomeno del *tunneling* prevede la trasmissione di una particella attraverso una barriera di potenziale. Se da un punto di vista classico la particella non è in grado di superare tale barriera perché non possiede energia sufficiente, nella trattazione quantistica questo fenomeno viene ben descritto dal modello della "particella nella scatola": la probabilità di trovare la particella al di fuori della scatola è diversa da zero se la barriera di potenziale che limita la scatola è finita, a causa dei requisiti generali di continuità e derivabilità della funzione d'onda in ogni punto dello spazio associati all'interpretazione del suo quadrato come densità di probabilità (figura 2.2).

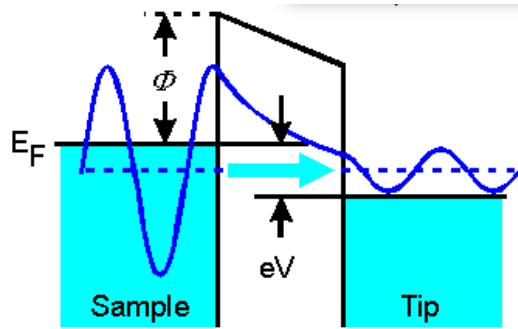


FIGURA 2.2 – SCHEMA DEL FENOMENO DI TUNNELING ELETTRONICO TRA PUNTA DELL'STM E SUPERFICIE METALLICA, POSTI AD UNA DISTANZA DIVERSA DA ZERO: LE FUNZIONI D'ONDA DEI METALLI SI SOVRAPPONGONO PERMETTENDO IL PASSAGGIO DELL'ELETTRONE. LA BARRIERA DI POTENZIALE, Φ , DEFINISCE LA PROBABILITÀ DEL PROCESSO E DIPENDE DALLA DISTANZA z TRA I DUE METALLI. CONDIZIONE NECESSARIA AL TUNNELING QUANTISTICO È CHE $V < \Phi$ [49].

Nel caso in questione, le pareti della scatola sono date dai metalli della punta e della superficie, mentre lo spazio vuoto tra le due costituisce la barriera di potenziale. I calcoli quantistici permettono di ricavare sia la probabilità di tunneling, W , attraverso una barriera di potenziale rettangolare monodimensionale, sia la densità di corrente di tunneling, J , dimostrandone la dipendenza esponenziale dalla distanza z tra i due metalli e dal coefficiente di attenuazione κ . In particolare,

$$W = \frac{|A_t|^2}{|A_0|^2} \cong e^{-\kappa z},$$

dove A_t è l'ampiezza della funzione d'onda dell'elettrone che supera la barriera, mentre A_0 è la medesima grandezza rispetto ad A_t ma riferita all'elettrone che penetra nella barriera. Il coefficiente di attenuazione κ è invece definito come segue: $\kappa = \frac{4\pi\sqrt{2m\phi}}{h}$, con m massa dell'elettrone, h costante di Planck e ϕ funzione lavoro del metallo da cui provengono gli elettroni. Per piccoli valori della differenza di potenziale V applicata ($eV < \phi$), la densità di corrente di *tunneling* si può approssimare con l'espressione

$$J(d) = J_0(V)e^{-\kappa z},$$

dove $J_0(V) \propto V/z$.

Il processo che controlla il flusso degli elettroni tra punta e superficie è rappresentato in figura 2.3, dove la struttura a bande del metallo a sinistra è riferita alla superficie, mentre quella a destra è riferita alla punta STM.

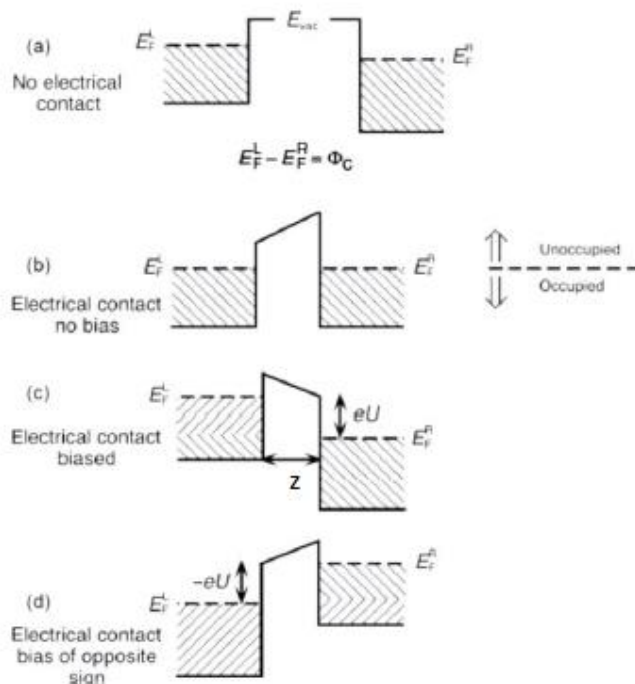


FIGURA 2.3 – RAPPRESENTAZIONE DEI LIVELLI DI FERMI E DI VUOTO PER LA SUPERFICIE METALLICA (A SINISTRA) E PER LA PUNTA (A DESTRA) POSTI AD UNA DISTANZA Z . a) SUPERFICIE E PUNTA ISOLATI; b) SUPERFICIE E PUNTA IN CONTATTO ELETTRICO SENZA BIAS APPLICATO; c) SUPERFICIE E PUNTA A CONTATTO CON BIAS NEGATIVO APPLICATO ALLA SUPERFICIE; d) SUPERFICIE E PUNTA A CONTATTO CON BIAS NEGATIVO APPLICATO ALLA PUNTA [49].

Nella parte *a* della figura 2.3 è riportata la situazione in cui i due metalli, con funzioni lavoro diverse ($\phi = E_{\text{vuoto}} - E_F$), non sono in contatto elettrico tra loro: i due livelli di Fermi sono a valori diversi. Nell'immagine in *b* la linea continua corrisponde al potenziale di barriera che separa gli elettroni dei due metalli quando sono posti in contatto elettrico: i due livelli di Fermi si allineano mentre i livelli di vuoto traslano, da cui deriva una situazione in cui il sistema è all'equilibrio e non passa corrente. Infine, nelle immagini in *c* e in *d* si può vedere come, applicando un *bias* positivo o negativo a uno dei due metalli sia possibile indurre il passaggio di una corrente di *tunneling* tra i due metalli. In *c* è applicato un *bias* positivo alla punta rispetto al campione: alcuni stati occupati della superficie vengono a trovarsi ad energia superiore rispetto agli stati non occupati della punta e si ha un flusso di elettroni dal campione alla punta. In *d*, invece, è schematizzata la situazione inversa: gli elettroni fluiscono dalla punta al campione in quanto il *bias* negativo è applicato alla punta rispetto alla superficie.

Gli elettroni si muovono sempre dal metallo con potenziale negativo a quello con potenziale positivo, cioè da stati occupati a stati vuoti. Come si è visto in figura 2.3, in base al segno del *bias* applicato si può mappare gli stati pieni oppure gli stati vuoti della superficie: nel caso della figura 2.3c si ottiene una mappatura degli stati pieni, dal momento che gli elettroni passano dagli stati pieni del campione a quelli vuoti della punta, mentre in figura 2.3d si ha il percorso inverso da parte degli elettroni e vengono

mappati gli stati vuoti della superficie. La tecnica STM, pertanto, non fornisce direttamente un'immagine topografica della superficie, ma permette di ricavare una mappatura della DOS locale. Per ottenere la prima, che molto spesso è richiesta nell'analisi della superficie, si deve essere certi che la DOS nell'intervallo di *bias* applicato rimanga costante nell'area scansionata (questo accade con buona approssimazione, ad esempio, quando la superficie è costituita da un metallo puro) [50].

La punta STM è montata su un sistema di *feedback* gestito da piezoelettrici, che la muovono a seconda della modalità con la quale si preferisce eseguire la scansione. I modi in cui si può operare sono due: a distanza punta-campione costante oppure a corrente costante. Nel primo caso la punta si muove sopra la superficie sempre alla stessa altezza e si registra la variazione della corrente di *tunneling* dovuta all'avvicinarsi o allontanarsi delle strutture presenti sulla superficie dalla punta stessa; nel secondo caso viene mantenuta costante la corrente di *tunneling* a un valore adeguato per la misurazione, grazie al movimento della punta che si allontana o si avvicina alla superficie per compensare le variazioni di corrente, e il segnale è dato dalla variazione di distanza tra punta e superficie. Quest'ultima modalità di scansione è in generale preferita perché permette un'elevata risoluzione ed evita che la punta possa essere rovinata qualora la topografia della superficie non sia stata predetta correttamente. La tecnica STM consente di avere un'eccellente risoluzione sia verticale (fino a 0,01 nm) sia laterale (migliore di 0,1 nm, in base alla forma della punta e al numero di punti scansionati sulla superficie), permettendo un'analisi di singolo atomo.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi è un OMICRON VT-STM (77-1500 K), che può operare a temperatura variabile in UHV, con punta polarizzabile e campione posto a massa. Il piatto di scansione è sospeso da quattro molle le cui vibrazioni dovute al rumore ambientale vengono assorbite da un opportuno dispositivo di smorzamento. Questo accorgimento è fondamentale per ottenere immagini ad alta risoluzione, in quanto la corrente di *tunneling* misurata è molto piccola, nell'ordine di grandezza dei nanoampère. Lo strumento ha risoluzione verticale di 0,01 nm ed ha un *range* massimo di scansione di 12 x 12 μm^2 . La punta è montata su un supporto fissato magneticamente ad un'estremità dello strumento. Un sistema di *feedback* mantiene la corrente di *tunneling* fissata al valore selezionato e garantisce che la distanza tra punta e campione rimanga costante durante la scansione. Il supporto viene gestito da un sistema di piezoelettrici che permettono il movimento della punta nelle tre direzioni x, y, z dello spazio. Lo scanner è collegato ad un computer da cui si può visualizzare in tempo reale l'immagine e l'andamento della corrente e della topografia attraverso il software *Omicron Scala Pro* [51]. Per ciascuna immagine STM mostrata nel seguito si riportano i valori di *bias* tra punta e campione e di corrente di *feedback* con cui sono state ottenute. Le immagini sono digitalizzate e riprodotte con differenti contrasti di luminosità, fondamentali per comprendere le strutture riprodotte. Maggiore è la DOS nell'intervallo di *bias* applicato, maggiore è la corrente che fluisce tra punta e campione

(o viceversa) e più luminoso apparirà l'oggetto nell'immagine finale. Il software *WSxM* è utilizzato per analizzare e manipolare le immagini ottenute [52].

2.1.2 Diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED)

La diffrazione di elettroni a bassa energia (LEED) è una delle tecniche più importanti per ricavare informazioni strutturali su superficie con ordine a lungo raggio (centinaia di nanometri) [53].

Lo *scattering* elastico di elettroni è molto sensibile alla superficie ed è correlato all'energia del fascio di elettroni incidente. Il cammino libero medio (*Mean Free Path*, MFP) degli elettroni in un solido dipende fortemente dall'energia degli elettroni incidenti, mentre non dipende in modo rilevante dalla natura chimica del materiale analizzato (figura 2.4).

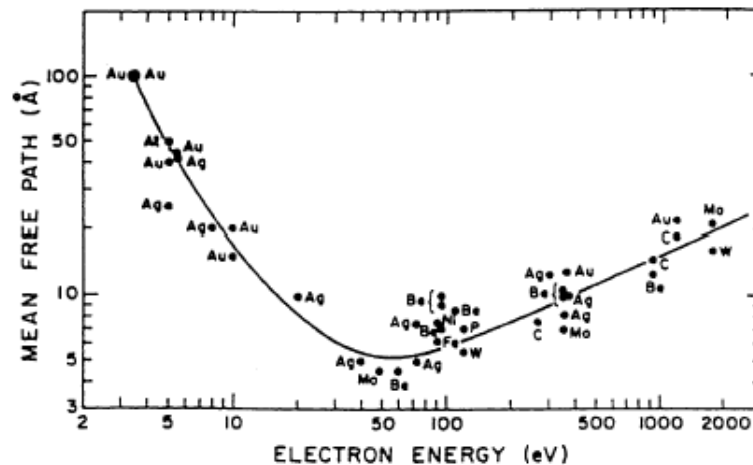


FIGURA 2.4 – CURVA UNIVERSALE DEL CAMMINO LIBERO MEDIO ANELASTICO DEGLI ELETTRONI NEI METALLI [49].

In ordinata nel grafico di figura 2.4 è riportato il MFP che gli elettroni riescono a percorrere all'interno del solido prima di subire un urto anelastico con conseguente perdita di energia, in funzione dell'energia. Gli elettroni che penetrano molto nel materiale (ramo sinistro della curva) hanno una probabilità più bassa di essere diffusi anelasticamente, quelli invece che subiscono facilmente urti anelastici (minimo della curva) possono essere retrodiffusi in modo elastico solo entro uno spessore di pochi strati atomici: essi sono pertanto sensibili alla superficie e contribuiscono all'immagine di diffrazione. La tecnica LEED, infatti, misura solo gli elettroni retrodiffusi in modo elastico dalla superficie del campione.

A basse energie lo *scattering* di elettroni è molto debole, mentre aumentando troppo l'energia (ramo destro della curva) prevalgono eventi di *forward scattering* (elastico): data la geometria dell'esperimento, questo significa che la maggior parte degli elettroni prosegue in linea retta all'interno del cristallo, mentre il *backscattering* diventa trascurabile e non si ottiene una figura di diffrazione. Per energie intermedie, in particolare tra 20 e 500 eV, gli elettroni interagiscono fortemente con la materia e il loro MFP diminuisce fino a circa 5 – 10 Å.

Un ulteriore aspetto da considerare riguarda la capacità degli elettroni di dare *pattern* di diffrazione. Dalla legge di De Broglie, $\lambda = \frac{h}{p}$, con λ lunghezza d'onda, p quantità di moto dell'elettrone e h costante di Planck, un fascio di elettroni di energia pari a 20 eV ha una lunghezza d'onda λ di 2,7 Å, comparabile con le tipiche distanze interatomiche e quindi in grado di creare figure di diffrazione. Il piccolo MFP comporta che al massimo 3 o 4 strati atomici del materiale in esame contribuiscano allo *scattering*, consentendo un'ottima sensibilità superficiale. Il *pattern* di diffrazione ottenuto è un'immagine del reticolo reciproco della superficie che ha creato la diffrazione. Dal reticolo reciproco è possibile determinare il reticolo diretto che descrive la periodicità bidimensionale della superficie, risalendo alle dimensioni e forma della cella unitaria nello spazio reale.

Da un punto di vista matematico, in figura 2.5 è schematizzato il principio di formazione di un *pattern* di diffrazione in un esperimento LEED: i vettori \vec{a}_1 e \vec{a}_2 descrivono la cella unitaria nello spazio reale, definendo un parallelogramma che può coprire tutta la superficie per traslazione. Lo spazio reciproco è invece definito dai vettori \vec{a}_1^* e \vec{a}_2^* : si può dimostrare che esiste una relazione di proporzionalità inversa tra i vettori dello spazio diretto e quelli dello spazio reciproco.

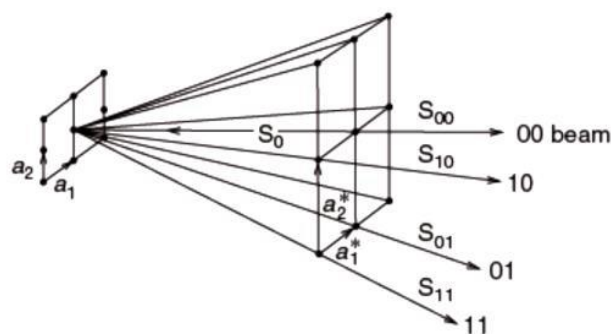


FIGURA 2.5 – FORMAZIONE DI UNA FIGURA DI DIFFRAZIONE LEED. IL FASCIO ELETTRONICO INCIDENTE SULLA SUPERFICIE È ORIENTATO LUNGO LA DIREZIONE S_0 . L'IMMAGINE DEGLI ELETTRONI DIFFRATTI SEGUE LA PERIODICITÀ DEL RETICOLO RECIPROCO DELLA SUPERFICIE DA CUI HA AVUTO ORIGINE LA DIFFRAZIONE [49].

Per analizzare la periodicità superficiale di un *overlayer* depositato su una superficie, si definiscono i vettori \vec{a}_1 e \vec{a}_2 che formano la cella unitaria della superficie e i vettori \vec{b}_1 e

\bar{b}_2 relativi alla cella unitaria dell'overlayer. I rispettivi vettori del reticolo reciproco sono \bar{a}_1^* , \bar{a}_2^* , \bar{b}_1^* e \bar{b}_2^* (figura 2.6).

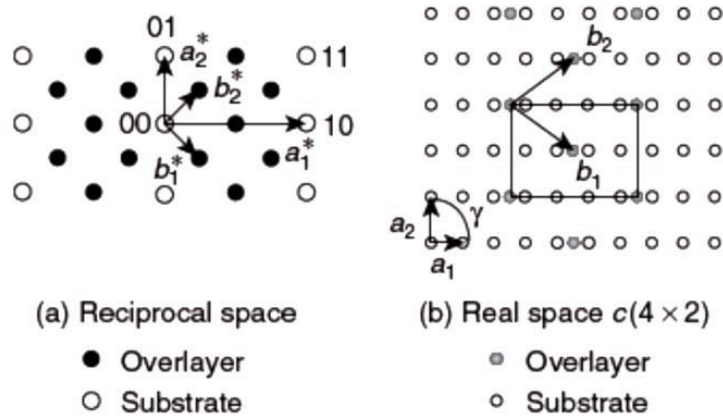


FIGURA 2.6 – RAPPRESENTAZIONE DEI RETICOLI NELLO SPAZIO REALE E NELLO SPAZIO RECIPROCO. a) PATTERN LEED FORMATO DAGLI PUNTI DELLA SUPERFICIE (CERCHI VUOTI) E DA QUELLI DELL'OVERLAYER (CERCHI PIENI). LE FRECCHE MOSTRANO I VETTORI DELLE CELLE UNITARIE DI SUPERFICIE E OVERLAYER NELLO SPAZIO RECIPROCO. b) RETICOLO REALE DELLA SUPERFICIE (CERCHI VUOTI) E DELL'OVERLAYER (CERCHI PIENI). IL RETTANGOLO DELIMITATO DALLA LINEA CONTINUA INDICA LA CELLA DELL'OVERLAYER (NEL CASO IN FIGURA SI TRATTA DI UNA $C(4 \times 2)$), MENTRE LE FRECCHE RAPPRESENTANO I VETTORI DELLE CELLE DI SUPERFICIE E OVERLAYER [49].

La geometria della cella dell'overlayer viene definita rispetto a quella della superficie con la notazione matriciale:

$$\bar{b} = \bar{M} \cdot \bar{a} \rightarrow \begin{pmatrix} \bar{b}_1 \\ \bar{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \end{pmatrix}$$

Una relazione analoga si può scrivere per i vettori del reticolo reciproco: $\bar{b}^* = \bar{M}^* \cdot \bar{a}^*$.

La matrice $\begin{pmatrix} m_{11}^* & m_{12}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* \end{pmatrix} = \bar{M}^*$ si ricava dal *pattern* di diffrazione LEED e corrisponde a quella dello spazio reciproco che, dopo le operazioni matriciali di trasposizione e inversione, restituisce la matrice \bar{M} dello spazio diretto:

$$\bar{M} = (\bar{M}^*)^{-1}$$

Se gli elementi della matrice \bar{M} sono numeri interi l'overlayer è dato da strutture semplici in cui la cella unitaria dell'overlayer è semplicemente coerente con quella della superficie: ogni unità adsorbita della medesima specie occupa un sito sulla superficie uguale a quelli occupati da tutte le altre, pertanto tutti i siti di adsorbimento sono equivalenti. Se gli elementi di \bar{M} sono numeri razionali, l'overlayer forma una struttura di coincidenza, con una periodicità dell'interfaccia espressa da vettori traslazionali che sono esprimibili, simultaneamente, come combinazioni lineari dei vettori di base del

substrato e di quelli dell'*overlay*. Infine, se gli elementi di \bar{M} sono numeri irrazionali si ha completa assenza di commensurazione tra *overlay* e superficie e la struttura che ne deriva viene definita incoerente.

Una rappresentazione dello strumento LEED è riportata in figura 2.7.

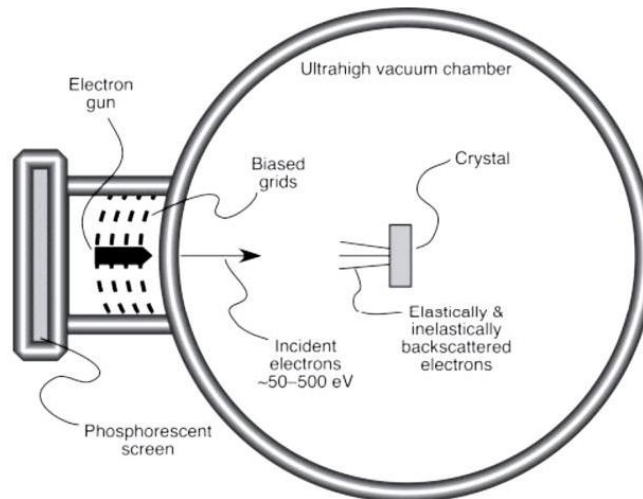


FIGURA 2.7 – RAPPRESENTAZIONE SCHEMATICA DELLA STRUMENTAZIONE UTILIZZATA PER UN ESPERIMENTO LEED [49].

Un fascio di elettroni è prodotto da un cannone elettronico (*electron gun*) formato da un catodo attraverso il quale passa corrente, che emette elettroni per effetto termoionico. Il fascio viene collimato da lenti elettrostatiche e indirizzato verso il campione, su cui arriva con un'energia dipendente dalla differenza di potenziale tra le lenti collimatrici e il filamento del catodo. Uno schermo fosforescente raccoglie solamente gli elettroni retrodiffusi elasticamente e accelerati da una griglia a cui è applicato un potenziale positivo, mentre gli elettroni retrodiffusi in modo anelastico, che hanno energia inferiore, vengono fermati prima di giungere allo schermo da una serie di griglie metalliche con *bias* negativo.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi è un OCI LPS075D costituito da un display semisferico di silice ricoperta da ossido di indio-stagno e fosforo-31 e da un cannone elettronico miniaturizzato montato coassialmente. L'*electron gun* è formato da un filamento di tungsteno-renio che emette un fascio di elettroni di sezione pari a circa 500 μm e di energia variabile tra 20 e 200 eV. Le griglie metalliche sono in tungsteno rivestito di oro e determinano la formazione di un *pattern* di diffrazione sullo schermo fosforescente, bloccando gli elettroni che hanno subito scattering anelastico. Le figure di diffrazione vengono visualizzate grazie a una telecamera posta dietro lo schermo. Per

ciascun *pattern* LEED riportato nel seguito viene indicato il valore di energia del fascio di elettroni utilizzato.

Allo scopo di analizzare quantitativamente i *pattern* di diffrazione attraverso simulazioni LEED, si utilizza il software LEEDpat [54].

CAPITOLO 3

Risultati sperimentali ed elaborazione dei dati

Lo schema di sintesi seguito in questo lavoro di tesi si basa sugli studi precedentemente svolti nel gruppo di ricerca del prof. Mauro Sambì, con particolare riferimento al lavoro di Basagni e collaboratori riportato nel primo capitolo [32]. L'attività è incentrata sulla sintesi, l'analisi e la caratterizzazione approfondita di GNRs di tipo *armchair* (aGNRs) a partire da tre diverse superfici metalliche e un tipo di precursore molecolare (paragrafi 3.1 → 3.5). Le superfici utilizzate sono le seguenti: Ag(110), Au(100) e Au(110) da cristallo singolo. Il precursore molecolare è invece riportato in figura 3.1: si tratta del medesimo usato da A. Basagni e collaboratori nella sintesi di aGNRs su Au(111), descritta nel primo capitolo.

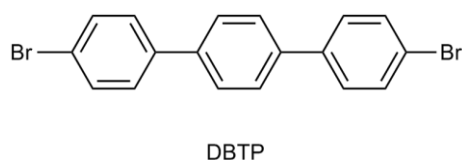


FIGURA 3.1 – PRECURSORE MOLECOLARE UTILIZZATO NELLE SINTESI DI QUESTO LAVORO DI TESI: 4,4''-DIBROMO-P-TERFENILE (DBTP).

Lo schema delle sintesi condotte è riportato in tabella 3.1.

GNR prodotti	Superficie metallica di supporto	Precursore molecolare
aGNRs	Ag(110)	DBTP
aGNRs	Au(100)	DBTP
aGNRs	Au(110)	DBTP

TABELLA 3.1 – RIASSUNTO DELLE 3 DIVERSE SINTESI REALIZZATE IN QUESTO LAVORO DI TESI.

Nella parte finale del lavoro si cerca di valutare la stabilità in aria delle strutture prodotte tramite l'acquisizione di spettri Raman (paragrafo 3.6): questo aspetto non è stato ancora molto sviluppato nella ricerca sui GNR prodotti per via *bottom-up* in UHV, ma è fondamentale per poter verificare l'utilizzo di questi sistemi nei dispositivi elettronici.

3.1 Superfici metalliche

Un cristallo singolo si può tagliare lungo diverse direzioni definite dagli indici di Miller, che indicano come il piano di taglio intercetta i parametri della cella unitaria del cristallo. La formazione di una superficie a partire da un cristallo *bulk* è un processo che induce uno stress nel materiale, in quanto vengono rotti dei legami e gli atomi sulla superficie prodotta non sono più totalmente coordinati, trovandosi quindi in una situazione a più elevata energia rispetto alla loro situazione nel *bulk*. L'energia superficiale μ è definita come l'eccesso di energia che possiedono gli atomi in superficie rispetto agli atomi del *bulk*. Le superfici possono minimizzare μ attraverso due processi principali: rilassamento e ricostruzione. Il rilassamento consiste in un movimento a corto raggio perpendicolare rispetto alla superficie, da cui deriva una diminuzione della distanza interplanare tra gli strati atomici prossimi alla superficie, ma ciò non modifica la periodicità del reticolo nel piano della faccia esposta. La ricostruzione comporta invece un riarrangiamento locale degli atomi superficiali attraverso movimenti sia verticali sia laterali: in questo modo possono cambiare notevolmente non solo la periodicità del reticolo superficiale ma anche la morfologia della superficie medesima.

3.1.1 Superficie di Ag(110)

L'argento presenta una struttura reticolare cubica a facce centrate (*face centered cubic*, fcc). La faccia (111) è quella a massimo impaccamento tra le facce a basso indice di Miller: questa compattezza conferisce stabilità e bassa energia superficiale, non rendendo necessaria una ricostruzione nel caso dell'argento (a differenza dell'oro, paragrafo 3.1.3). Il piano (110), invece, è meno denso rispetto al piano (111), e presenta delle file compatte di atomi di Ag (*close packed rows*) separate tra loro, come si può vedere in figura 3.2.

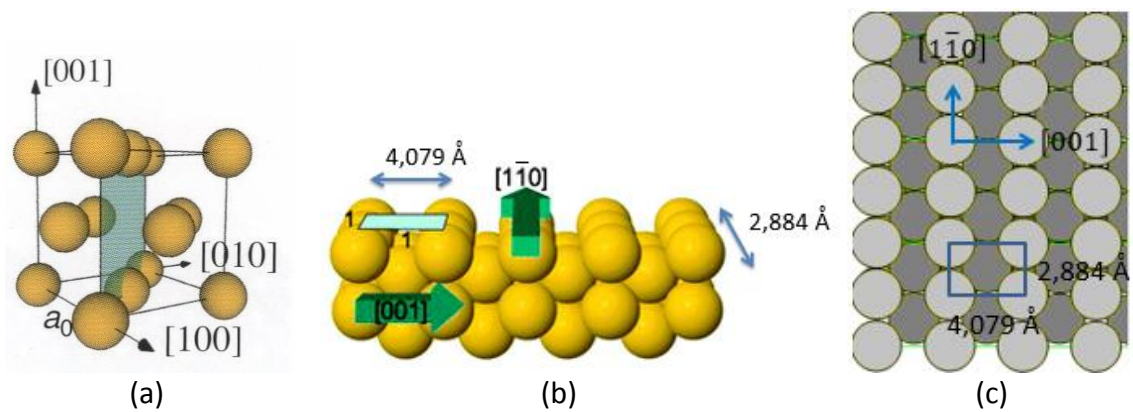


FIGURA 3.2 – a) CELLA ELEMENTARE CUBICA A FACCE CENTRATE (FCC) DI UN MATERIALE BULK. IL PIANO (110) È EVIDENZIATO IN BLU. b) VISIONE DI PROFILO DEL PIANO (110) DELL'AG: SONO INDICATE LE DIREZIONI PRINCIPALI E LE DIMENSIONI DELLA CELLA UNITARIA. c) VISIONE DALL'ALTO DEL PIANO (110) DELL'AG: SI DISTINGUONO LE FILE DI ATOMI DI AG SEPARATE TRA LORO A DARE UNA STRUTTURA MENO COMPATTA RISPETTO AL PIANO (111).

Nell'immagine 3.2a è mostrata la posizione del piano (110) all'interno della cella unitaria di un reticolo fcc, mentre nelle immagini 3.2b e 3.2c si possono vedere le caratteristiche più importanti della superficie di Ag(110), in particolare l'impaccamento degli atomi e le direzioni dei vettori che definiscono la cella unitaria, di dimensioni $4,079 \text{ \AA} \times 2,884 \text{ \AA}$. Nonostante la minor densità atomica rispetto al piano (111), anche la superficie (110) dell'Ag non presenta ricostruzioni, ma mostra solamente un rilassamento del primo strato atomico. I dati di letteratura riportano una contrazione del 7% nella distanza interplanare tra i primi due strati atomici rispetto al valore di *bulk*: si passa infatti da $1,44 \text{ \AA}$ nel *bulk* a $1,34 \text{ \AA}$ tra primo e secondo strato, mentre la periodicità della faccia esposta resta inalterata [55]. Queste informazioni sono state ottenute tramite tecniche LEED [56] e diffrazione di raggi X (*X-Ray Diffraction*, XRD) [57].

La superficie di Ag(110) è stata pulita con cicli di *sputtering* con Ar^+ a 1500 eV per un'ora ad una temperatura di 390°C ; in seguito la superficie è stata trattata con un'ulteriore *annealing* a 480°C per 30 minuti. La qualità della superficie è stata monitorata tramite l'acquisizione di immagini STM e di *pattern* LEED, fino all'ottenimento di una superficie ordinata e pulita. In figura 3.3 sono riportate due immagini della superficie dopo i cicli di pulizia, mentre in figura 3.4 è possibile vedere il *pattern* LEED della medesima.

Dalle immagini in figura 3.3 si nota che la superficie è pronta per il deposito delle molecole di precursore: le terrazze hanno una dimensione media di almeno 80 nm , sufficiente per supportare le strutture dei GNRs che si vuole sintetizzare; inoltre il *pattern* LEED presenta punti intensi e definiti, i quali dimostrano l'elevato grado di ordine a lungo raggio della superficie. La cella elementare del reticolo reciproco, rappresentata in figura 3.4, ha dimensioni coerenti con quanto atteso in base alle considerazioni fatte in precedenza: il rapporto tra i lati della cella vale 1,4, in perfetto accordo con il rapporto tra i lati della cella unitaria del reticolo diretto ($4,079/2,884 = 1,414$).

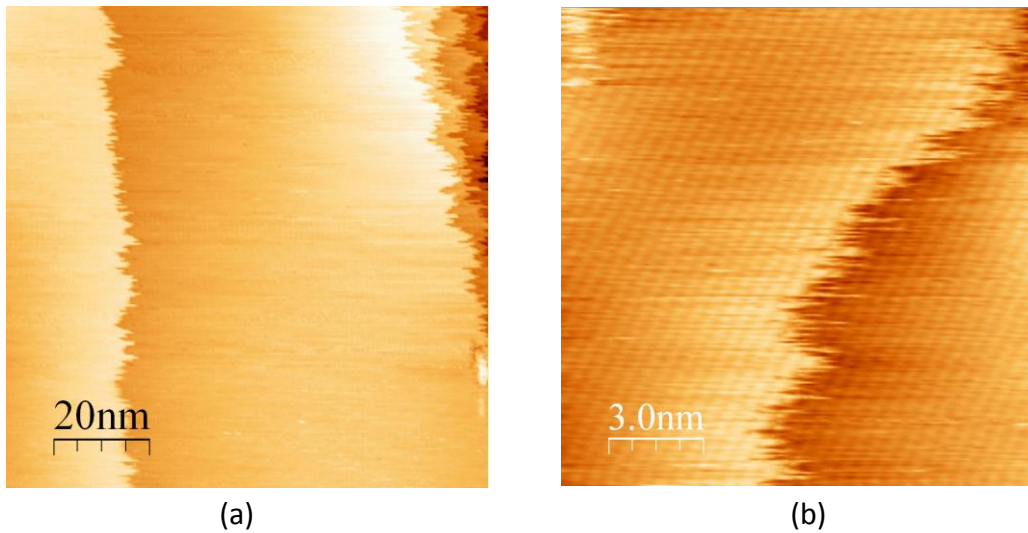


FIGURA 3.3 – a) IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DELLA SUPERFICIE DI AG(110) PULITA: DIMENSIONI $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I = 1,3 \text{ nA}$, $V = -1,4 \text{ V}$. b) IMMAGINE STM SU SCALA RIDOTTA: DIMENSIONI $15 \times 15 \text{ nm}^2$, $I = 1,8 \text{ nA}$, $V = -1,2 \text{ V}$. SI POSSONO OSSERVARE LE FILE COMPATTE DI ATOMI DI AG LUNGO LA DIREZIONE $[\bar{1}\bar{1}0]$.

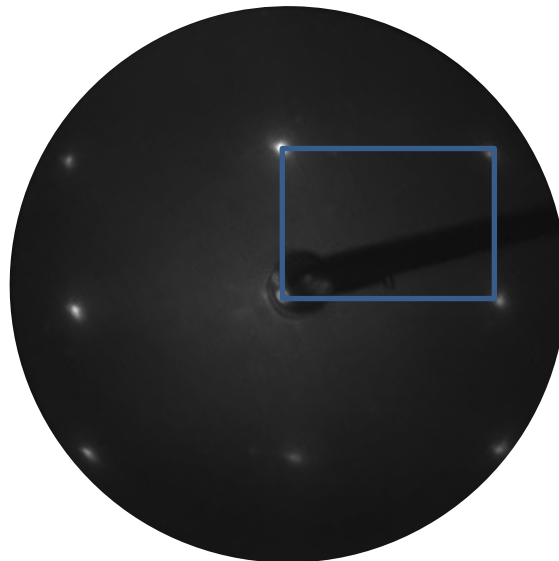


FIGURA 3.4 – PATTERN LEED A 64 eV DELLA SUPERFICIE DI AG(110) PULITA. IN BLU È MOSTRATA LA CELLA UNITARIA.

3.1.2 Superficie di Au(100)

L'oro, al pari dell'argento, presenta una struttura reticolare cubica a facce centrate (fcc). La superficie (100) ideale, cioè senza ricostruzioni, ha una densità atomica relativamente bassa, come visibile in figura 3.5.

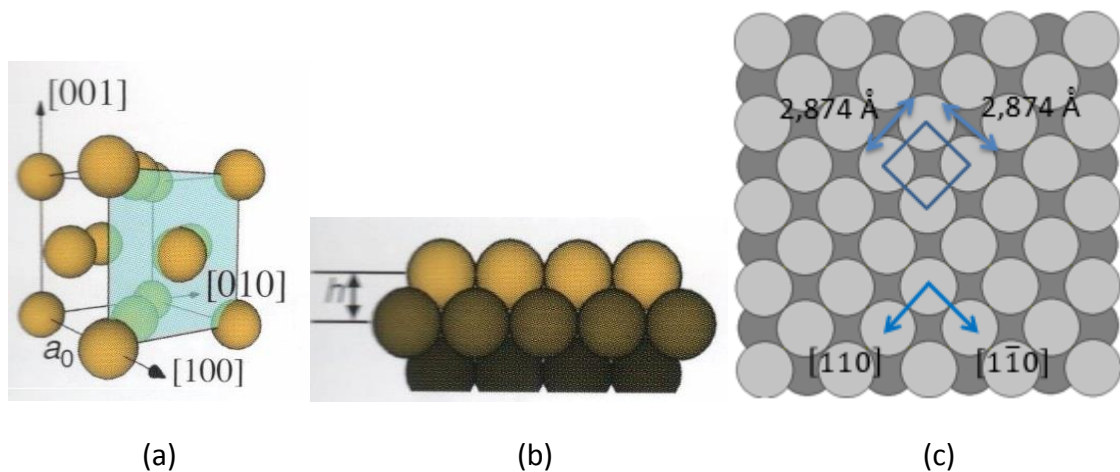


FIGURA 3.5 - a) CELLA ELEMENTARE FCC DI UN MATERIALE BULK. IL PIANO (100) È EVIDENZIATO IN AZZURRO. b) VISIONE DI PROFILO DEL PIANO (100) IDEALE: H INDICA LA DISTANZA TRA IL PRIMO E IL SECONDO STRATO ATOMICO. c) VISIONE DALL'ALTO DEL PIANO (100) IDEALE NELL'Au: SONO MOSTRATE LE DIREZIONI PRINCIPALI E LE DIMENSIONI DELLA CELLA UNITARIA QUADRATA.

Le rappresentazioni riportate in figura 3.5 sono terminazioni *bulk* puramente ideali nel caso dell'Au, in quanto gli atomi si trovano in una configurazione energetica troppo elevata: pertanto la superficie (100) non è stabile e già a temperatura ambiente si osserva un'importante ricostruzione che modifica notevolmente la sua morfologia [58]. Questa ricostruzione è stata studiata diffusamente in letteratura, ma ancora oggi non si è giunti ad una descrizione univoca e completa. In primo luogo, la ricostruzione può variare molto in base alla qualità del cristallo di partenza da cui è stata prodotta la superficie. Inoltre, secondo alcuni studi, la ricostruzione dell'Au(100) dipende fortemente dal tipo e dal numero di gradini della superficie e dalla larghezza delle terrazze [59,60].

Secondo l'interpretazione maggiormente accettata, l'Au(100) tende a diminuire la propria energia superficiale attraverso una contrazione della distanza media tra gli atomi del primo strato: in questo modo, da un punto di vista energetico è vantaggioso il passaggio da una struttura quadrata semplice ad una compatta quasi-esagonale [61]. La maggior parte dei lavori presenti in letteratura è concorde nell'affermare che questa ricostruzione riguarda solo il primo strato atomico, mentre dal secondo strato si conserva il reticolo quadrato semplice. Tale ricostruzione può avvenire lungo la direzione [110] oppure lungo un'altra direzione che forma con la [110] un angolo di $0,83^\circ$ [61,62]: nel seguito della discussione si fa riferimento alla prima, che è la più comune nonché quella maggiormente studiata. Una rappresentazione del modo in cui gli atomi del primo strato si organizzano nella struttura esagonale rispetto al secondo strato (struttura quadrata semplice) è visualizzata in figura 3.6.

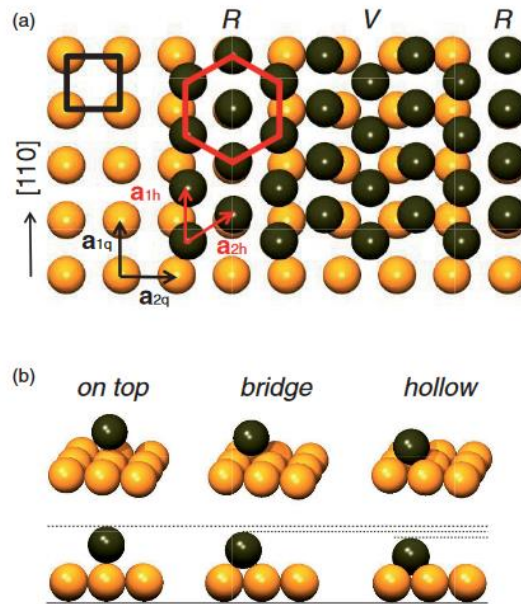


FIGURA 3.6 – MODELLO A SFERE RIGIDE DELLA RICOSTRUZIONE QUASI-ESAGONALE DEL PRIMO STRATO (ATOMI IN NERO) DELL'AU(100). SONO MOSTRATE LE VISIONI DALL'ALTO (a) E LATERALE (b). I VETTORI $A_{1,2 Q}$ E $A_{1,2 H}$ DEL RETICOLO QUADRATO SEMPLICE DEL SECONDO STRATO (ATOMI IN GIALLO) E DEL RETICOLO QUASI-ESAGONALE DEL PRIMO STRATO SONO MOSTRATI RISPETTIVAMENTE IN NERO E IN ROSSO. A CAUSA DEL MISMATCH STRUTTURALE TRA I RETICOLI ESAGONALE E QUADRATO SEMPLICE SI FORMA UN MOTIVO CARATTERISTICO LUNGO LA DIREZIONE $[110]$, NEL QUALE GLI ATOMI DEL PRIMO STRATO STANNO O IN POSIZIONI ON TOP E BRIDGE (FILE R) O IN POSIZIONI FOURFOLD HOLLOW E BRIDGE (FILE V) [58].

Dalla figura 3.6 si evince che gli atomi nella struttura esagonale stanno ad altezze diverse rispetto allo strato atomico sottostante in base al sito occupato (*on top*, *bridge*, oppure *fourfold hollow*). Di conseguenza, lo strato ricostruito forma una struttura che presenta una modulazione dell'altezza di tipo Moirè lungo la direzione $[110]$. Inoltre, a causa del *misfit* tra le file di atomi del reticolo esagonale e di quello quadrato semplice è presente una lieve modulazione delle altezze anche nella direzione perpendicolare $[1\bar{1}0]$. Le file di atomi *R* (*ridges*) e *V* (*valleys*) formano una struttura che si ripete ogni 5 parametri di cella del secondo strato lungo la direzione $[1\bar{1}0]$, mentre nella direzione $[110]$ la posizione degli atomi si ripete ogni 20 parametri di cella del reticolo quadrato semplice sottostante. Ne deriva che il reticolo esagonale ha una cella elementare 5×20 rispetto al reticolo quadrato semplice: le posizioni di tutti gli atomi della cella sono riportate in figura 3.7.

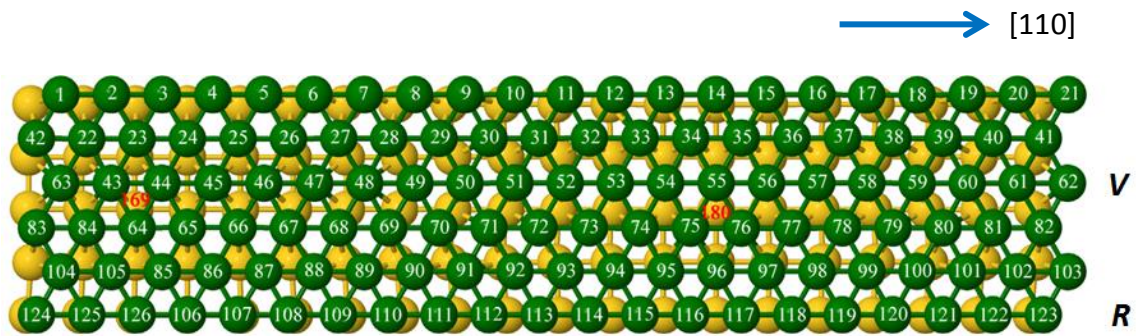


FIGURA 3.7 – RAPPRESENTAZIONE DELLA CELLA ELEMENTARE 5×20 DEL RETICOLO ESAGONALE DEL PRIMO STRATO (ATOMI IN VERDE) NELL’AU(100) RISPETTO AL RETICOLO QUADRATO SEMPLICE SOTTOSTANTE (ATOMI IN GIALLO). SONO VISIBILI LE FILE DI ATOMI R E V [61].

La lieve modulazione delle altezze all’interno della cella 5×20 lungo la direzione $[1\bar{1}0]$, dell’ordine dei picometri, è mostrata in figura 3.8.

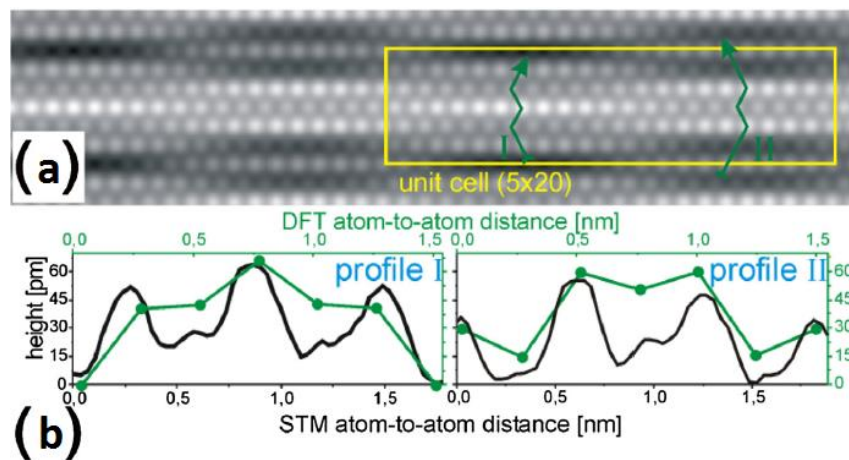


FIGURA 3.8 – MODULAZIONE DELLE ALTEZZE DEGLI ATOMI NEL RETICOLO ESAGONALE LUNGO LA DIREZIONE $[1\bar{1}0]$ DELL’AU(100), ALL’INTERNO DELLA CELLA 5×20. a) RAPPRESENTAZIONE DEI PROFILI ANALIZZATI. b) ANDAMENTO DELLE ALTEZZE NEI DUE PROFILI: LE LINEE NERE SONO STATE OTTENUTE DA IMMAGINI STM SPERIMENTALI, MENTRE LE LINEE VERDI DA CALCOLI DI TIPO DFT [61].

In realtà proprio le dimensioni della cella elementare del reticolo esagonale trovano in disaccordo molti studi in letteratura, soprattutto perché i *pattern* LEED acquisiti per l’Au(100) non sono adeguatamente simulati da una cella elementare 5×20 (o una 5×28, secondo altri) [63,64]. In generale si nota dalle immagini STM che per descrivere la struttura esagonale nel suo complesso con un maggiore grado di accuratezza è necessaria una cella molto più grande di una 5×20. Ciò è evidente nell’immagine STM su

larga scala mostrata in figura 3.9 [58]. In particolare, si ricava che la miglior cella in grado di replicare tutta la superstruttura esagonale del primo strato e in ottimo accordo con il *pattern* LEED è una rettangolare centrata di dimensioni 28×48 rispetto al reticolo quadrato sottostante. Si può quindi riassumere quanto fin qui discusso affermando che la struttura quasi-esagonale dello strato esposto dall' Au(100) forma una cella di coincidenza $c(28 \times 48)$ con il sottostante reticolo quadrato semplice proprio degli strati atomici del bulk. Dalla figura 3.9 è evidente la differenza tra questa cella e la 5×20 discussa in precedenza, a dimostrazione di quanto complessa sia la ricostruzione dell' Au(100).

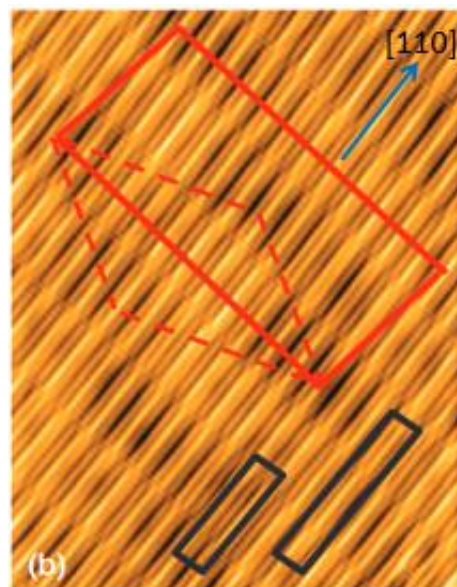


FIGURA 3.9 – IMMAGINE STM $24 \times 32 \text{ nm}^2$ IN CUI È VISIBILE LA RICOSTRUZIONE ESAGONALE DELL' AU(100) LUNGO LA DIREZIONE [110]. IL RETTANGOLO ROSSO RAPPRESENTA LA CELLA RETTANGOLARE CENTRATA $C(28 \times 48)$, MENTRE IL ROMBO ROSSO TRATTEGGIATO È LA CELLA UNITARIA PRIMITIVA DEL RETICOLO RETTANGOLARE CENTRATO, CORRISPONDENTE A UNA SUPERCCELLA QUASI-ESAGONALE. PER CONFRONTO, IN BLU SONO RAPPRESENTATE LA CELLA 5×20 E LA CELLA 5×40 (DI DIMENSIONE DOPPIA, LUNGO LA DIREZIONE [110], RISPETTO ALLA 5×20) [58].

In ogni caso, con buona approssimazione la periodicità dovuta alla cella 5×20 è sufficiente per l'analisi delle immagini STM in questo lavoro di tesi, per cui nel seguito non si fa riferimento alla cella rettangolare centrata $c(28 \times 48)$.

La superficie di Au(100) è stata pulita con cicli di *sputtering* con Ar^+ a 1000 eV per 40 minuti ad una temperatura di 390°C ; in seguito la superficie è stata trattata con un ulteriore *annealing* a 440°C per 15 minuti. Poiché la superficie presentava ancora notevoli irregolarità, è stato effettuato un secondo ciclo completo di pulizia: *sputtering* con Ar^+ a 1000 eV per 15 minuti con la superficie mantenuta a 505°C , seguito da un *annealing* a 570°C per 40 minuti. La qualità della superficie è stata monitorata tramite

l'acquisizione di immagini STM e di *pattern* LEED, fino all'ottenimento di una superficie ordinata e pulita. In figura 3.10 sono riportate due immagini su larga scala della superficie dopo i cicli di pulizia, mentre in figura 3.11 è possibile vedere il *pattern* LEED della medesima superficie.

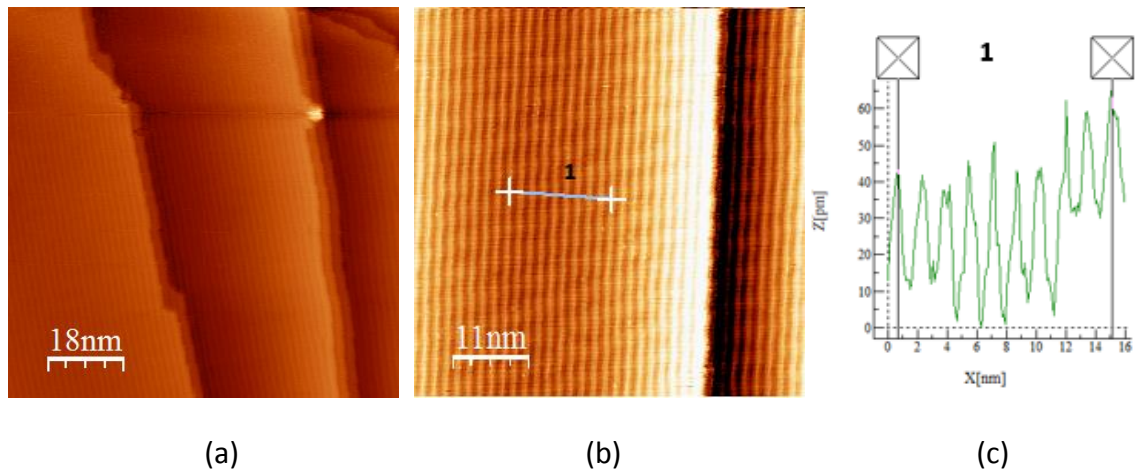


FIGURA 3.10 - IMMAGINI STM SU LARGA SCALA DELLA SUPERFICIE DI AU(100) PULITA. a) IMMAGINE $95 \times 95 \text{ nm}^2$, $I = 1,1 \text{ nA}$, $V = -1,2 \text{ V}$. b) IMMAGINE $55 \times 55 \text{ nm}^2$, $I = 0,75 \text{ nA}$, $V = -0,7 \text{ V}$. c) PROFILO TOPOGRAFICO DEL TRATTO EVIDENZIATO NELL'IMMAGINE IN b).

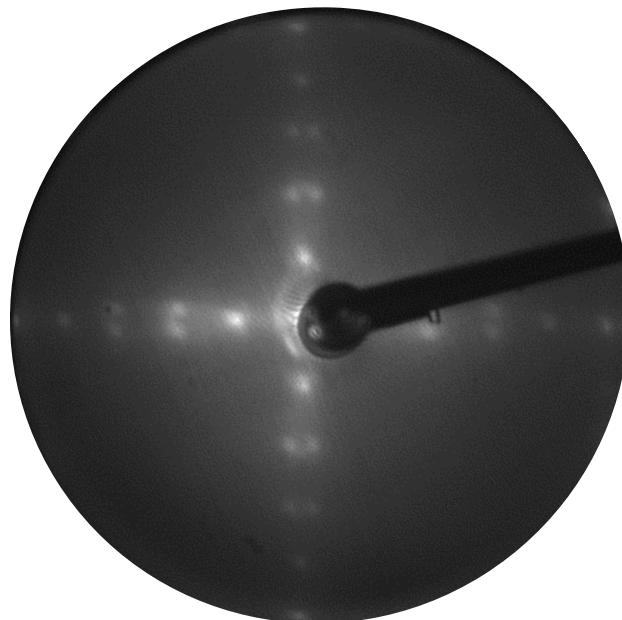


FIGURA 3.11 - PATTERN LEED A 39 eV DELLA SUPERFICIE DI AU(100) PULITA.

Nell'immagine 3.10a è possibile notare la presenza di un notevole terrazzamento sulla superficie pulita: la larghezza media delle terrazze non è superiore a 30-35 nm. Questo valore è sufficiente per ottenere le strutture di GNRs volute, ma limita fortemente le possibilità di utilizzo dei *pattern* LEED: dopo la deposizione dei precursori molecolari e i successivi stadi di *annealing*, infatti, i punti appaiono molto sfocati e non permettono di ricavare informazioni quantitative, a dimostrazione dell'assenza di un ordine a lungo raggio dell'*overlay* depositato (cioè oltre la singola terrazza, si veda il paragrafo 3.3). Il *pattern* LEED che si ottiene dalla superficie pulita, in realtà, è abbastanza nitido e, in prima approssimazione, in accordo con la cella elementare 5×20 . La presenza di doppi punti è confermata anche in letteratura [64] e si può spiegare con un'analisi più approfondita della periodicità superficiale come discusso sopra. Il grafico nell'immagine 3.10c mostra un profilo topografico della superficie di Au(100): la distanza tra due massimi, mediata su un numero elevato di picchi, è pari a $d = (14,6 \pm 0,5) \text{ \AA}$, in buon accordo con il lato minore della cella 5×20 ($5 \times 2,874 \text{ \AA} = 14,37 \text{ \AA}$).

In figura 3.12 è riportata un'immagine su scala ridotta della superficie di Au(100), che mostra una struttura molto simile a quella discussa nelle figure 3.8 e 3.9. In particolare, nel grafico in figura 3.12b ciascun picco presenta una modulazione delle altezze analoga a quella vista in figura 3.8b.

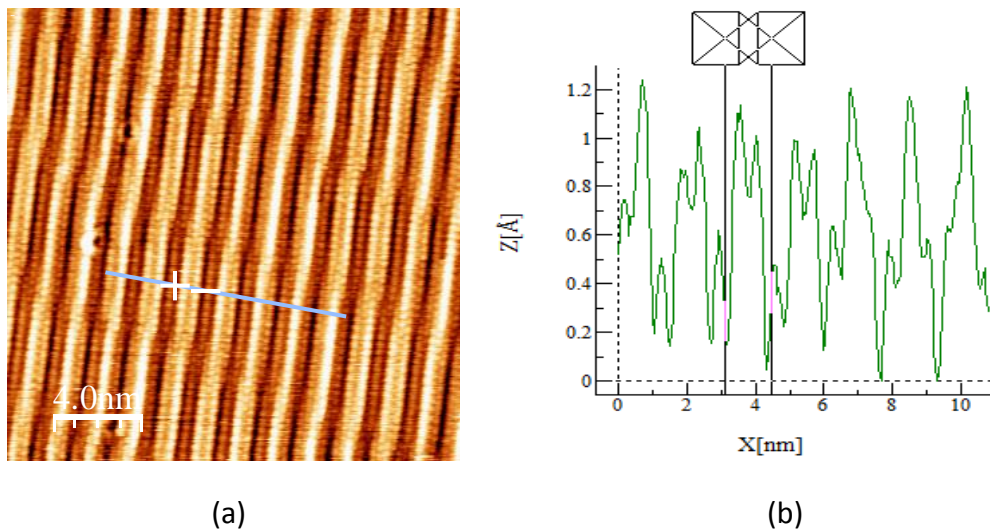


FIGURA 3.12 – a) IMMAGINE STM SU SCALA RIDOTTA DELLA SUPERFICIE DI AU(100) PULITA: $20 \times 20 \text{ nm}^2$, $I = 5,7 \text{ nA}$, $V = 0,6 \text{ V}$. b) PROFILO TOPOGRAFICO DEL TRATTO EVIDENZIATO NELL'IMMAGINE IN a): CONSIDERANDO UN PICCO IN TUTTA LA SUA LARGHEZZA (PER ESEMPIO QUELLO DELIMITATO DAI DUE CURSORI) È POSSIBILE NOTARE UNA MODULAZIONE DELLE ALTEZZE SIMILE A QUELLA VISIBILE IN FIGURA 3.8b.

3.1.3 Superficie di Au(110)

Analogamente alla superficie (100), anche la faccia (110) dell' Au è a bassa densità atomica: la sua struttura ideale, da terminazione *bulk*, è del tutto simile a quella già vista per l' Ag(110) in figura 3.2, è mostrata in figura 3.13.

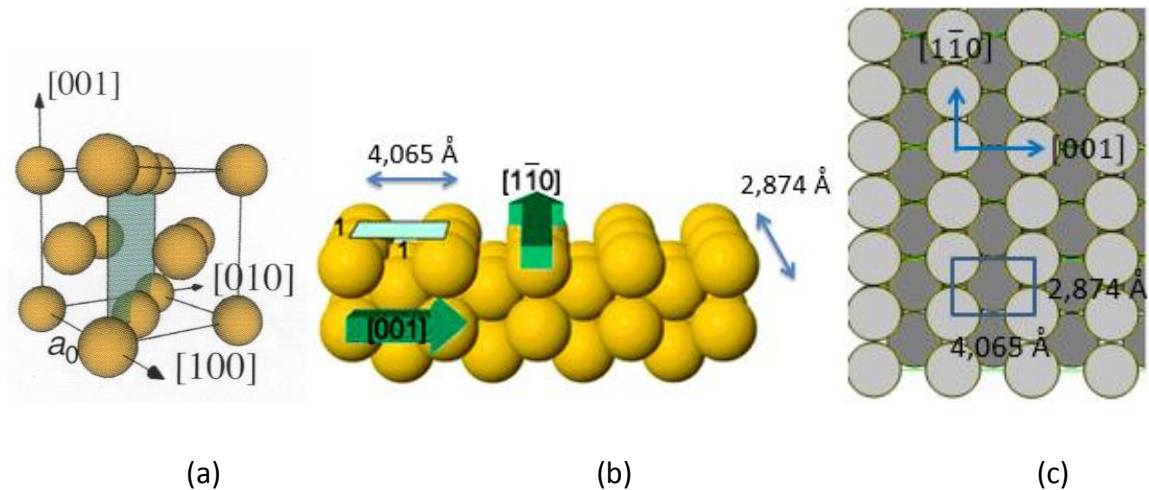


FIGURA 3.13 - a) CELLA ELEMENTARE FCC DI UN MATERIALE BULK. IL PIANO (110) È EVIDENZIATO IN BLU. b) VISIONE DI PROFILO DEL PIANO (110) IDEALE DELL'AU: SONO INDICATE LE DIREZIONI PRINCIPALI E LE DIMENSIONI DELLA CELLA UNITARIA. c) VISIONE DALL'ALTO DEL PIANO (110) IDEALE DELL'AU: SI DISTINGUONO LE FILE DI ATOMI DI AU SEPARATE TRA LORO A DARE UNA STRUTTURA POCO COMPATTA.

A differenza della superficie (110) dell' Ag, che presenta solo un rilassamento del primo strato atomico, la superficie (110) dell' Au subisce una ricostruzione particolare, detta "missing row", comune anche ad altri metalli come l' iridio e il platino [55]: una fila di atomi di Au ogni due file, lungo la direzione $[1\bar{1}0]$, è mancante, portando ad una cella elementare (1x2) di larghezza doppia nella direzione perpendicolare [001], come visibile in figura 3.14.

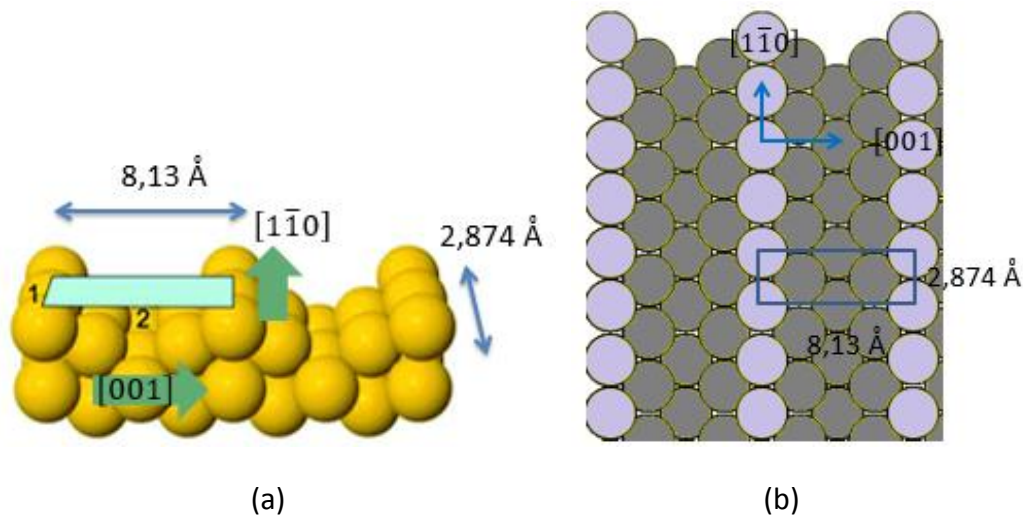


FIGURA 3.14 – a) VISIONE DI PROFILO DELLA RICOSTRUZIONE “MISSING ROW” NELLA SUPERFICIE (110) DELL’AU: SONO INDICATE LE DIREZIONI PRINCIPALI E LE DIMENSIONI DELLA CELLA UNITARIA (1×2). b) VISIONE DALL’ALTO DELLA RICOSTRUZIONE “MISSING ROW”: SI DISTINGUONO LE FACCETTE (111) ESPOSTE DALLA RICOSTRUZIONE A DARE UNA STRUTTURA PIÙ COMPATTA.

In generale la forma a minor energia di una superficie si ottiene minimizzando, a volume costante, la sommatoria

$$\sum_i \mu_i A_i ,$$

dove μ_i e A_i sono rispettivamente l’energia superficiale e l’area delle facce esposte. Nel caso della ricostruzione “missing row” dell’Au(110), tra due file di atomi di Au vengono esposte delle faccette della superficie (111) che presenta una minor energia superficiale μ , ma ciò comporta un incremento dell’area della superficie esposta, che invece aumenta l’energia superficiale totale. Nell’Au questi due contributi di segno opposto portano complessivamente a una diminuzione dell’energia superficiale totale, rendendo quindi favorevole la ricostruzione “missing row”, mentre nell’Ag i due contributi portano a un aumento dell’energia totale, e quindi si osserva solo un rilassamento del primo strato.

La ricostruzione “missing row” dell’Au(110) è confermata in letteratura da tecniche XRD [65] e LEED [66]. In quest’ultimo lavoro si riporta anche un forte rilassamento sia tra il primo strato (ricostruito) e il secondo, sia tra il secondo e il terzo: nel primo caso si ha una contrazione del 20,1% della distanza interplanare, mentre nel secondo del 6,3% rispetto alla distanza di 1,44 Å tipica del *bulk*.

La superficie di Au(110) è stata pulita con cicli di *sputtering* con Ar⁺ a 1000 eV per 40 minuti ad una temperatura di 390°C; in seguito la superficie è stata trattata con un’ulteriore *annealing* a 440°C per 15 minuti. La qualità della superficie è stata monitorata tramite l’acquisizione di immagini STM e di *pattern* LEED, fino all’ottenimento di una superficie ordinata e pulita. Nelle figure 3.15 e 3.16 sono riportate due immagini della

superficie dopo i cicli di pulizia, mentre in figura 3.17 è possibile vedere il *pattern* LEED della medesima superficie.

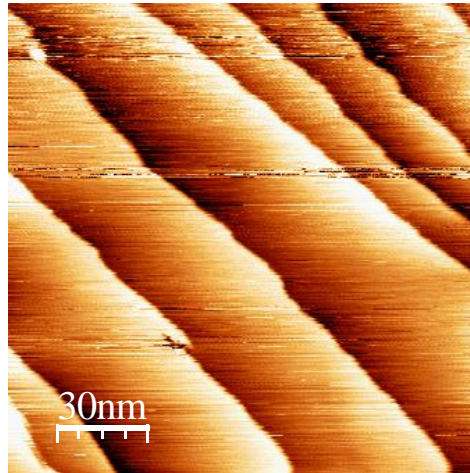
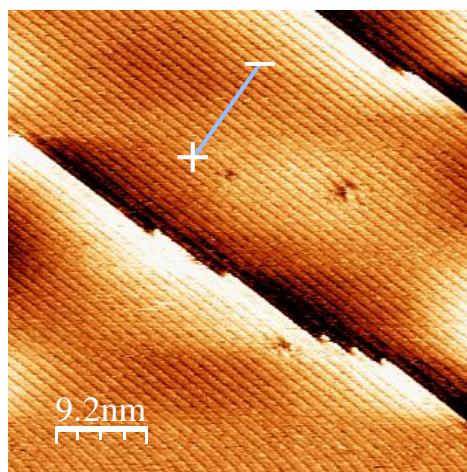
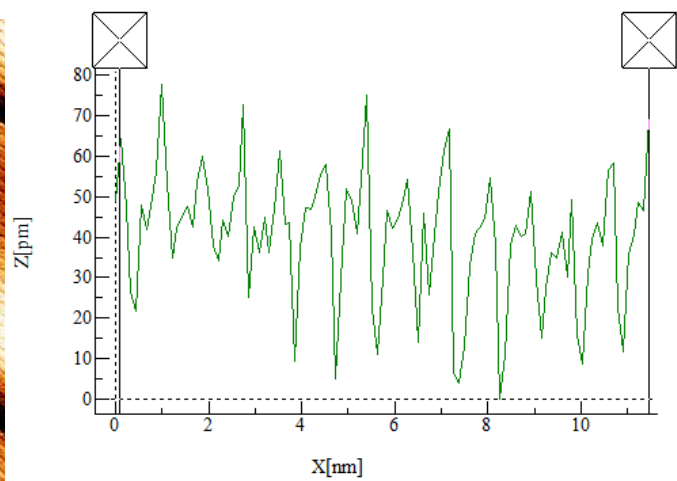


FIGURA 3.15 - IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DELLA SUPERFICIE DI AU(110) PULITA: DIMENSIONI $150 \times 150 \text{ nm}^2$, $I = 0,3 \text{ nA}$, $V = -1,9 \text{ V}$.



(a)



(b)

FIGURA 3.16 - a) IMMAGINE STM SU SCALA RIDOTTA DELLA SUPERFICIE DI AU(110) PULITA: DIMENSIONI $45 \times 45 \text{ nm}^2$, $I = 1,3 \text{ nA}$, $V = -1,4 \text{ V}$. b) PROFILO TOPOGRAFICO DEL TRATTO EVIDENZIATO NELL'IMMAGINE IN a.

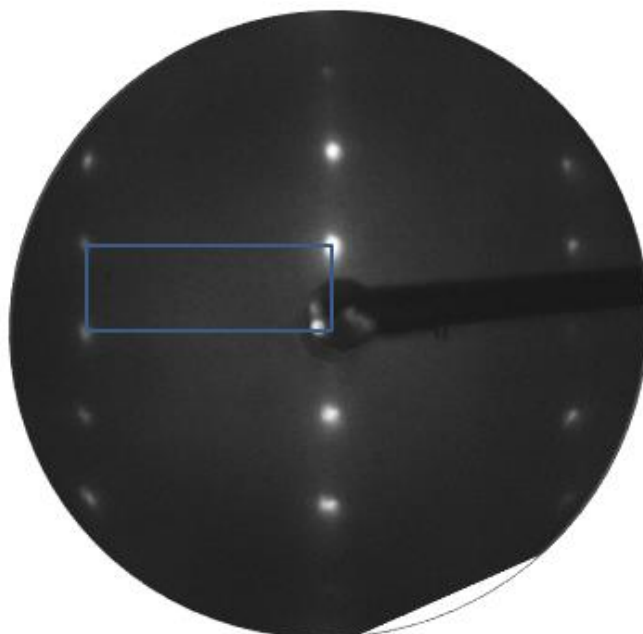


FIGURA 3.17 - PATTERN LEED A 51 eV DELLA SUPERFICIE DI AU(110) PULITA. IN BLU È MOSTRATA LA CELLA UNITARIA.

Dall'immagine STM in figura 3.15 si può notare il terrazzamento della superficie, tuttavia le terrazze hanno una larghezza media di almeno 40-45 nm, più che sufficienti per la sintesi di GNRs. Nell'immagine successiva è possibile vedere la ricostruzione della superficie (110) dell'Au e determinare la distanza tra i filari atomici, mediata su un gran numero di massimi nel profilo topografico, che risulta pari a $d = (8,2 \pm 0,3) \text{ \AA}$. Questo valore è in ottimo accordo con il lato maggiore della cella elementare (1×2) tipica della ricostruzione "missing row" ($8,13 \text{ \AA}$). Anche l'immagine di diffrazione LEED riportata in figura 3.17 conferma la ricostruzione (1×2): il rapporto tra i lati della cella vale 2,9, molto simile al rapporto teorico tra i lati della cella unitaria del reticolo diretto ($8,13/2,874 = 2,83$).

3.1.4 Superficie di Au(111)

Infine, si riportano le caratteristiche fondamentali della superficie di Au(111): anche se tale superficie non viene utilizzata in questo lavoro di tesi, nel seguito (paragrafo 3.5) la crescita di aGNRs su Au(111) [32], descritta nel primo capitolo, viene confrontata con le sintesi su Au(100) e Au(110).

In un cristallo fcc il piano (111) è quello a massimo impaccamento tra i piani a basso indice di Miller. La sua struttura ideale nel caso dell'Au è mostrata in figura 3.18.

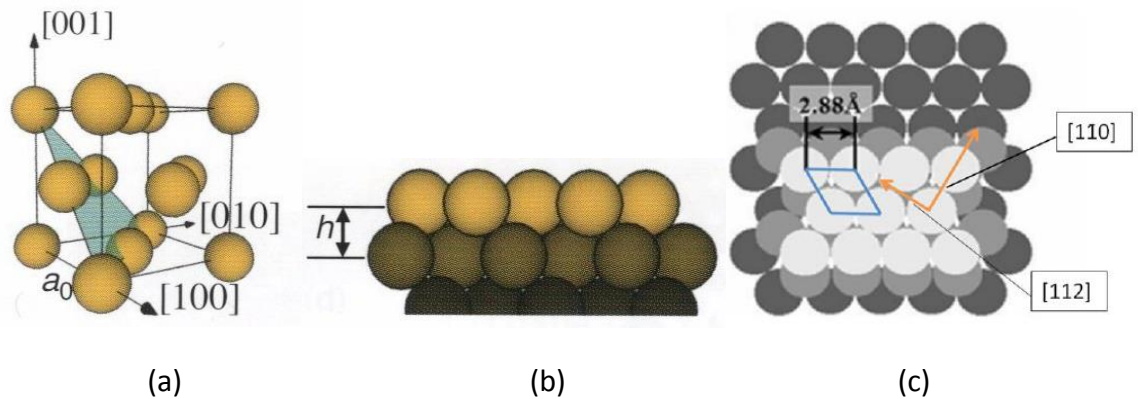


FIGURA 3.18 – a) CELLA ELEMENTARE FCC DI UN CRISTALLO BULK. IL PIANO (111) È EVIDENZIATO IN BLU. b) VISIONE DI PROFILO DEL PIANO (111) IDEALE: h INDICA LA DISTANZA TRA IL PRIMO E IL SECONDO STRATO ATOMICO. c) VISIONE DALL’ALTO DEI PRIMI TRE STRATI ATOMICI DEL PIANO (111) IDEALE NELL’AU, CARATTERIZZATI DA STACKING ABC (I TRE PIANI SONO COLORATI CON GRADAZIONI DI GRIGIO). LA CELLA UNITARIA È PRIMITIVA ESAGONALE (IN BLU) CON DIMENSIONI $2,874 \times 2,874 \text{ \AA}^2$; LE DIREZIONI PRINCIPALI DELLA SUPERFICIE SONO RIPORTATE IN ARANCIO.

Nonostante l’elevato grado di impaccamento, la superficie (111) dell’Au presenta un’importante ricostruzione che cambia radicalmente la morfologia ideale della struttura mostrata in figura 3.18 [67,68,69]. In particolare, nel primo strato si osserva un aumento della densità lungo una delle tre direzioni equivalenti $[1\bar{1}0]$, formando una cella incommensurata con lo strato sottostante di dimensioni $(n \times \sqrt{3})$, con $n \sim 22$, e contenente $2n + 2$ atomi di superficie. Ciò è probabilmente dovuto a un forte stress tensile presente nella struttura non ricostruita [70]. Inoltre, esperimenti con tecniche XRD [71] e STM [72] rivelano la presenza di un’ulteriore superstruttura: si osserva, infatti, un’alternanza regolare di domini di due (anziché tre, come si potrebbe prevedere dalla simmetria della struttura esagonale) diverse orientazioni della cella $(n \times \sqrt{3})$, a dare un *pattern* con una forma caratteristica a spina di pesce, in inglese *herringbone* (vedi figura 3.19). Ciascun dominio ha una larghezza di circa 15 nm [67].

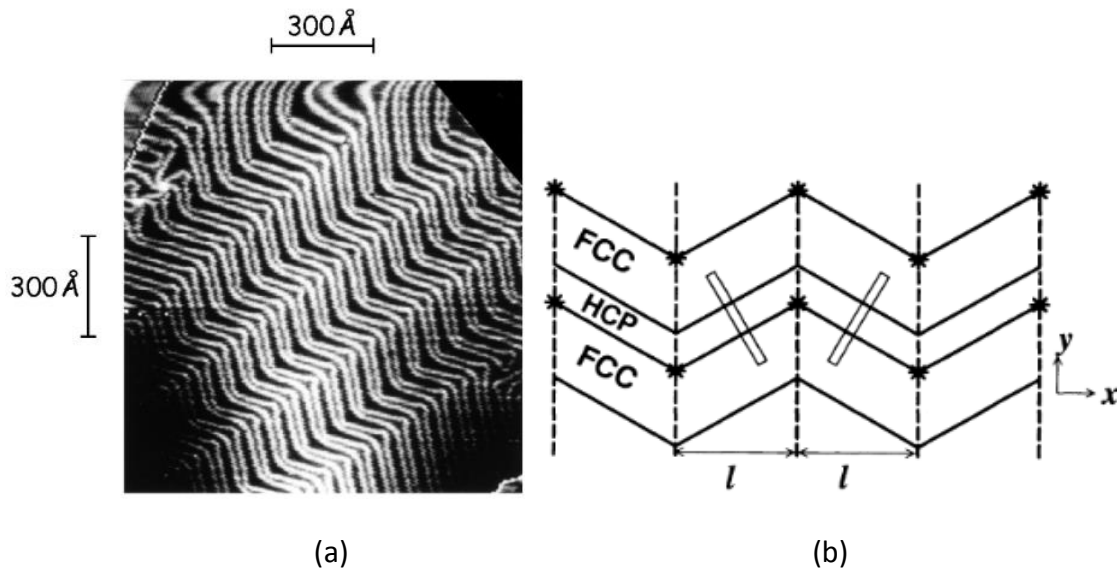


FIGURA 3.19 – a) IMMAGINE STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ IN CUI È VISIBILE LA RICOSTRUZIONE HERRINGBONE DELLA SUPERFICIE DI $\text{Au}(111)$ [68]. b) RAPPRESENTAZIONE SCHEMATICA DELLA RICOSTRUZIONE HERRINGBONE: L'ASSE X SEGUE LA DIREZIONE $[1\bar{1}0]$, MENTRE L'ASSE Y LA DIREZIONE $[11\bar{2}]$. I BORDI DEI DOMINI SONO PARALLELI ALL'ASSE Y (LINEE TRATTEGGIATE IN GRASSETTO), MENTRE LE ZONE DI TRANSIZIONE SEGUONO L'ASSE X E SONO RAPPRESENTATE DALLE LINEE CONTINUE IN GRASSETTO CHE SEPARANO I DOMINI DI TIPO FCC DA QUELLI HCP; LE STELLE IDENTIFICANO PUNTI DI DISLOCAZIONE. I RETTANGOLI ALL'INTERNO DELLA STRUTTURA MOSTRANO LE DIVERSE ORIENTAZIONI DELLA CELLA ($n \times \sqrt{3}$) [67].

Si ritiene che la ricostruzione ($n \times \sqrt{3}$) derivi dalla competizione tra due effetti: (i) la lunghezza di legame tra gli atomi di superficie tende ad essere inferiore a quella nel *bulk*; (ii) gli atomi di superficie preferiscono stare nei minimi di potenziale dovuti agli atomi del substrato e quindi “proseguire”, quanto più possibile, la struttura del *bulk*. Esistono due siti competitivi per gli atomi di superficie: lo *stacking* fcc del *bulk* lungo la direzione $[111]$, infatti, può terminare sia con un sito fcc (. . . ABCABC, o sito “C”), sia con un sito hcp (*hexagonal close-packed*, . . . ABCABA, o sito “A”). Il sito hcp ha un'energia leggermente maggiore del sito fcc, tuttavia, occupando entrambi i siti, gli atomi possono ridurre la lunghezza di legame. Dall'alternanza di domini di tipo C e di tipo A si ottengono strutture separate da regioni di transizione, nelle quali gli atomi occupano siti *bridge* a metà tra i siti C e A (figura 3.19b). In tali zone, gli atomi sono più vicini e si ritrovano più rialzati di circa $0,2 \text{ \AA}$ rispetto agli strati sottostanti, da cui deriva la tipica corrugazione della superficie osservata nelle immagini STM: in figura 3.20 ne è riportato un esempio [68].

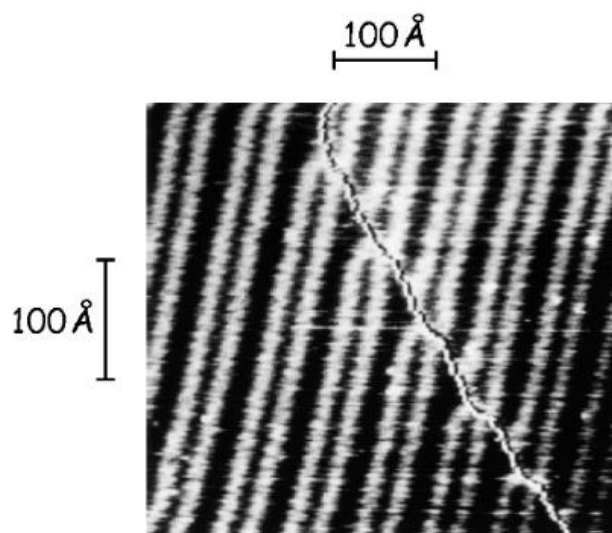


FIGURA 3.20 – IMMAGINE STM $45 \times 45 \text{ nm}^2$ IN CUI È VISIBILE LA FORTE CORRUGAZIONE DELLA SUPERFICIE DELL'AU(111) DOVUTA ALLA RICOSTRUZIONE HERRINGBONE. LE LINEE PIÙ CHIARE RAPPRESENTANO LE REGIONI DI TRANSIZIONE CHE SEGUONO LA DIREZIONE $[\bar{1}\bar{1}0]$ [68].

Le linee più chiare in figura 3.20 rappresentano le regioni di transizione in rilievo, che seguono la direzione $[\bar{1}\bar{1}0]$: poiché i domini fcc sono più larghi di quelli hcp a causa della minor energia dei siti C, tali regioni appaiono organizzate a coppie distanti 6,3 nm l'una dall'altra (lungo la direzione perpendicolare, $[11\bar{2}]$), mentre all'interno di ciascuna coppia una zona è distante dall'altra 4,4 nm [68].

3.2 Sintesi di aGNRs da DBTP su Ag(110)

La crescita *bottom-up* di GNRs a partire da molecole bromurate supportata su superfici di Ag è stata finora poco studiata, in virtù degli ottimi risultati ottenuti su Au(111), come riportato nel primo capitolo. Le caratterizzazioni presenti in letteratura su Ag(111) mettono in risalto una debromurazione parziale della molecola di partenza già a temperatura ambiente, e in seguito a questo passaggio la formazione di un intermedio organometallico C-Ag-C con il metallo proveniente da adatomii presenti sulla superficie. Da questo legame si passa al legame diretto C-C dopo un ulteriore *annealing* [73]. Un problema che emerge dagli studi in letteratura riguarda l'elevata temperatura che si deve raggiungere per rimuovere completamente il Br adsorbito sulla superficie: a tale valore di temperatura, sulle superfici finora analizzate, si osserva la rottura di una parte dei legami C-C con conseguente deterioramento della struttura dei GNRs [73].

3.2.1 Deposizione di DBTP e primo *annealing* (a 90°C): formazione dell'intermedio organometallico

Le molecole di DBTP (da Sigma-Aldrich, purezza 99%), inserite all'interno di un crogiolo in PBN, vengono portate ad una temperatura adeguata per la sublimazione (circa 120°C) e poi depositate sul substrato di Ag(110), mantenuto a temperatura ambiente, per un tempo sufficiente ad ottenere il maggior ricoprimento possibile della superficie. Il ricoprimento viene verificato tramite immagini STM su larga scala: il processo di deposizione si può ritenere concluso quando la maggior parte della superficie è ricoperta dalle molecole (figura 3.21).

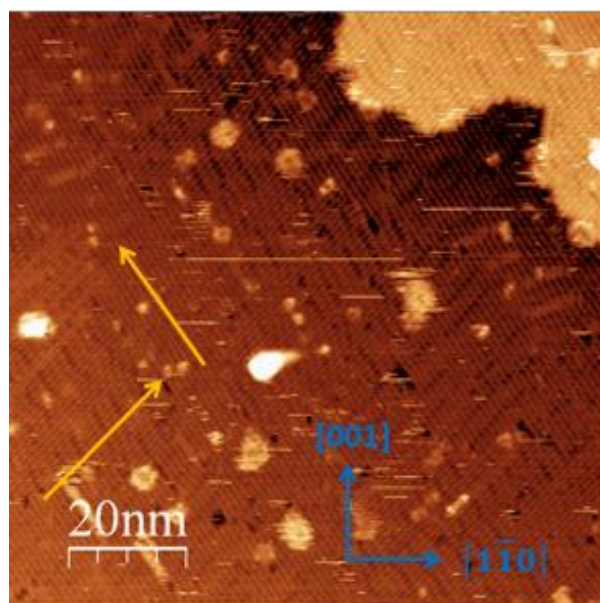


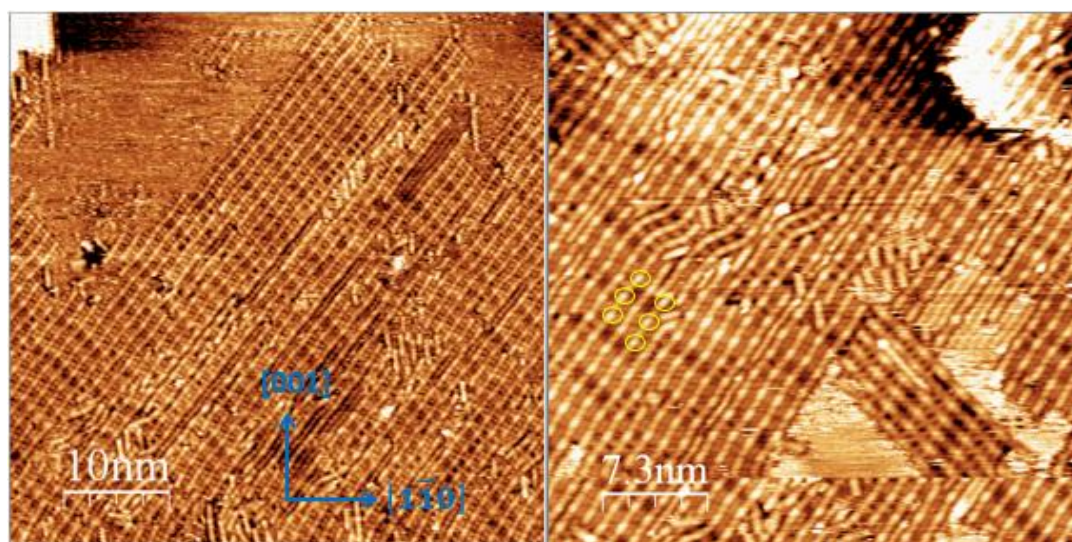
FIGURA 3.21 – IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DEL DEPOSITO DI DBTP SU AG(110) A TEMPERATURA AMBIENTE: DIMENSIONI $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I = 2,4 \text{ nA}$, $V = 0,9 \text{ V}$. LE FRECCE BLU MOSTRANO LE DIREZIONI PRINCIPALI DELL'AG(110), MENTRE LE FRECCE GIALLE EVIDENZIANO LE DIREZIONI DEI DUE DOMINI DI DBTP.

La figura 3.21 mostra il campione quasi totalmente ricoperto da un *monolayer* ordinato di DBTP. Inoltre, si nota la presenza di due domini (la cella elementare dell'Ag(110) è una rettangolare semplice), che formano tra loro un angolo di 86° e con la direzione $[1\bar{1}0]$ un angolo di circa 47°.

La crescita dello strato di DBTP sulla superficie è autolimitante, in quanto a temperatura ambiente non si ottiene mai un *multilayer*, indipendentemente dalla quantità di

molecole che vengono sublimare. Questo aspetto è dimostrato in molti lavori di letteratura, in particolar modo con tecniche XPS (spettroscopia di fotoelettroni a raggi X, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) osservando che, all'aumento del tempo di deposizione, l'area del picco del carbonio C 1s resta costante dopo un certo transiente dovuto alla deposizione del primo *monolayer* (ML). Si tratta di un comportamento molto comune per molecole π coniugate di piccole dimensioni che fisisorbono su superfici di Ag e Au, dove c'è un certo grado di ibridizzazione fra gli orbitali π delle molecole e gli stati elettronici del substrato. Le interazioni π - π tra le molecole del primo e del secondo strato depositati sono invece più deboli; la formazione di *multilayer* si osserva solo per molecole molto più grandi come le ftalocianine, in cui tali interazioni diventano importanti [74,75].

A questo punto, si effettua un primo step di *annealing* a 90°C per due ore: le immagini STM su larga scala e su scala ridotta sono riportate nelle figure 3.22 e 3.23.



(a)

(b)

FIGURA 3.22 – a) IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DEL COMPOSTO ORGANOMETALLICO FORMATO DALLE MOLECOLE DI DBTP CON GLI ATOMI DI AG DELLA SUPERFICIE: DIMENSIONI $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $I = 0,9 \text{ nA}$, $V = -0,8 \text{ V}$. b) IMMAGINE STM CON CERCHIATI IN GIALLO GLI ATOMI DI AG DEL NETWORK ORGANOMETALLICO: DIMENSIONI $34 \times 34 \text{ nm}^2$, $I = 1,7 \text{ nA}$, $V = -2,1 \text{ V}$.

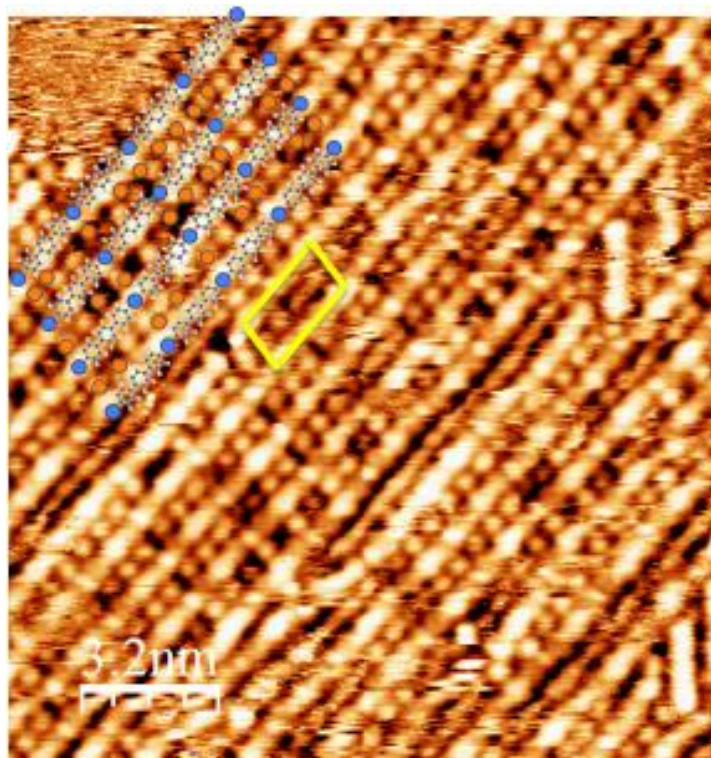


FIGURA 3.23 - IMMAGINE STM AD ALTA RISOLUZIONE DEL COMPOSTO ORGANOMETALLICO: DIMENSIONI $16 \times 16 \text{ nm}^2$, $I = 1,8 \text{ nA}$, $V = -1,6 \text{ V}$. ALLE MOLECOLE È STATO SOVRAPPOSTO UN MODELLO BALL AND STICK DI DBTP; IN BLU SONO RAPPRESENTATI GLI ATOMI DI Ag E IN ARANCIO GLI ATOMI DI Br ADSORBITI SULLA SUPERFICIE. LA CELLA ELEMENTARE DEL NETWORK È MOSTRATA IN GIALLO.

Nelle immagini mostrate sopra è visibile il network organometallico tra le molecole di DBTP debromurato e gli atomi di Ag (cerchiati in giallo in figura 3.22b), come evidenziato dal modello *ball and stick* sovrapposto in figura 3.23. Si osservano i due domini che formano tra loro un angolo di 86° . Inoltre, è mostrata la cella elementare dell'*overlayer*: si tratta di una cella primitiva obliqua (figura 3.23, in giallo). In accordo con gli studi in letteratura, la struttura organometallica è organizzata in lunghi fili (*wires*) in cui ogni terfenile, derivante dalla debromurazione completa di una molecola di DBTP, cioè dalla perdita di entrambi gli atomi di bromo, è intervallato da un atomo di Ag in modo da creare un legame C-Ag-C. L'Ag per la formazione di questa struttura proviene dagli adatomi sulla superficie, presenti anche a temperatura ambiente, a dimostrazione dell'elevata reattività della superficie di Ag(110) [73,76]. Come previsto, nelle immagini STM il network organometallico è organizzato in fili all'interno dei quali sono visibili punti più luminosi ad intervalli regolari: la distanza media tra questi, pari a $d = (15,1 \pm 0,5) \text{ \AA}$, è compatibile con la lunghezza teorica del terfenile ($15,24 \text{ \AA}$), e dimostra che gli *spot* sono gli atomi di Ag. Gli atomi di Ag appaiono come punti molto chiari se confrontati con le molecole di DBTP non per un effetto topografico (cioè perché siano effettivamente rialzati dalla superficie rispetto ai DBTP), bensì per una

maggior densità degli stati (DOS) localizzata sull'atomo metallico nell'intervallo di energia compreso tra il livello di Fermi e il *bias* applicato. Questo aspetto è confermato in letteratura, per esempio nella crescita di ftalocianine di ferro su Ag(110), in cui gli atomi di ferro appaiono molto più luminosi delle ftalocianine pur essendo coplanari, e ciò viene ben riprodotto dalle simulazioni DFT [77].

Tra i fili organometallici sono visibili dei punti abbastanza luminosi che si attribuiscono agli atomi di bromo adsorbiti sulla superficie a seguito della reazione di debromurazione delle molecole di DBTP: essi appaiono disposti in modo ordinato, anche se non sempre ad una distanza regolare l'uno dall'altro, e contribuiscono a mantenere i fili separati e ordinati lungo le due direzioni preferenziali identificate in figura 3.21.

Secondo studi riportati in letteratura, dopo la perdita di bromo le molecole di terfenile formano intermedi biradicalici stabilizzati dalla superficie metallica, che, nel caso dell'Ag, porta alla formazione di un composto organometallico. La superficie, quindi, catalizza il processo consentendo alla debromurazione di avere luogo a temperature notevolmente inferiori rispetto al desorbimento delle molecole o ad altre reazioni indesiderate [21,78,79].

La formazione dell'intermedio organometallico, che comincia parzialmente già a temperatura ambiente, si può ritenere completa dopo l'*annealing* a 90°C, come visibile nelle immagini delle figure 3.22 e 3.23.

L'ordine a lungo raggio dell'*overlay* organometallico è confermato dalla presenza di un'immagine di diffrazione LEED ben definita, mostrata in figura 3.24 con, parzialmente sovrapposta, la simulazione ottenuta con LEEDpat. In figura 3.25, invece, è riportato un modello rappresentante l'*overlay* organometallico nella medesima organizzazione osservata all'STM.

La simulazione LEEDpat consente di ricavare per l'*overlay* organometallico una cella di coincidenza con la superficie Ag(110) espressa dalla matrice $\begin{pmatrix} 2 & -2 \\ 3,5 & 3 \end{pmatrix}$. Nel seguito le matrici sono espresse con la notazione su singola riga, in questo caso (2 -2, 3,5 3). I vettori $\bar{b}_{1,2}$ (figura 3.26) della cella dell'*overlay* sono pertanto legati ai vettori $\bar{a}_{1,2}$ della cella unitaria della superficie dalla relazione

$$\begin{pmatrix} \bar{b}_1 \\ \bar{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & -2 \\ 3,5 & 3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \end{pmatrix}.$$

Si ricava inoltre che $|\bar{b}_1| = 10,0 \text{ \AA}$ e $|\bar{b}_2| = 15,8 \text{ \AA}$, mentre tra i due vettori sussiste un angolo acuto pari a $\theta = 75,0^\circ$: queste grandezze sono in ottimo accordo con quelle derivate dall'immagine STM (figura 3.24c) e valgono per entrambi i domini nei quali è organizzato l'*overlay*.

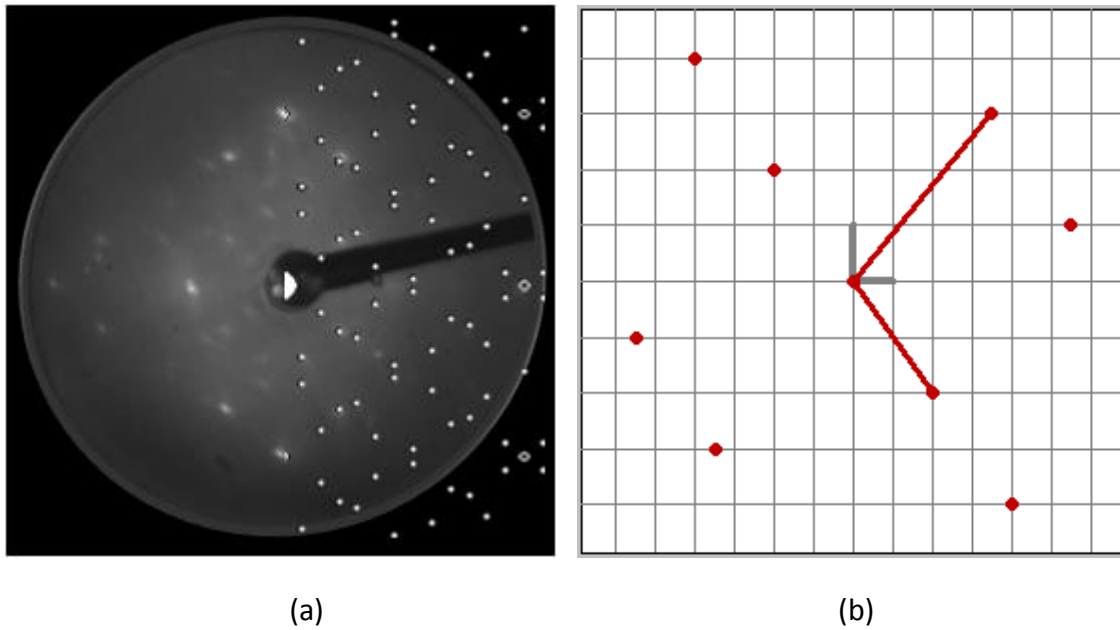


FIGURA 3.24 – a) IMMAGINE DI DIFFRAZIONE LEED A 33 eV DELLA SUPERFICIE DOPO ANNEALING A 90°C CON SIMULAZIONE LEEDPAT PARZIALMENTE SOVRAPPONATA. b) RAPPRESENTAZIONE DEL RETICOLO RETTANGOLARE SEMPLICE DELLA SUPERFICIE DI AG(110) (IN GRIGIO) E DEL RETICOLO DELL’OVERLAYER (PUNTI ROSSI) CON I RISPETTIVI VETTORI DI CELLA UTILIZZATI NELLA SIMULAZIONE DEL PATTERN LEED SPERIMENTALE.

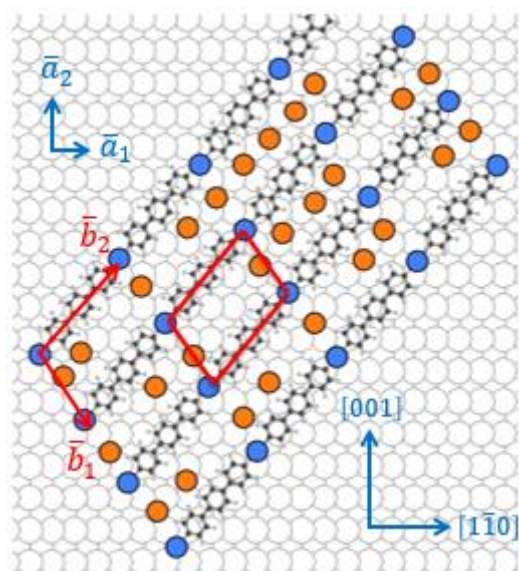


FIGURA 3.25 – MODELLO RAPPRESENTATIVO DELLA STRUTTURA DELL’OVERLAYER ORGANOMETALLICO DOPO LA DEPOSIZIONE E L’ANNEALING A 90°C. IN AZZURRO SONO MOSTRATI GLI ATOMI DI AG DEL NETWORK, MENTRE IN ARANCIO GLI ATOMI DI BR TRA I FILI. È ALTRESÌ MOSTRATA LA CELLA DELL’OVERLAYER (IN ROSSO). I VETTORI DELLA CELLA DEL SUBSTRATO E DELL’OVERLAYER SONO INDICATI RISPETTIVAMENTE CON $\bar{a}_{1,2}$ E $\bar{b}_{1,2}$.

Il modello rappresentato in figura 3.25 mostra gli atomi di Br lungo la medesima direzione dei polimeri organometallici, ma disposti in maniera abbastanza disordinata, come si è visto in figura 3.24c: il *pattern* LEED e la cella dell'*overlay* ricavata mostrano infatti la periodicità a lungo raggio del solo network organometallico.

Si evidenzia, infine, che l'organizzazione delle molecole sulla superficie raffigurata nel modello è basata sull'assunzione che gli atomi di Ag dei fili organometallici occupino alternativamente posizioni *bridge* e *fourfold hollow* sul substrato, mentre l'anello aromatico centrale stia in posizione *on top*. Tuttavia, con le informazioni a disposizione, non è possibile stabilire la correttezza di questa ipotesi, che andrebbe verificata con calcoli DFT.

3.2.2 *Annealing* a 170°C: formazione dei fili di poli-*p*-fenilene (PPP)

Si esegue un secondo *annealing* a 170°C per due ore: le immagini STM su scala larga e ridotta sono riportate nelle figure 3.26 e 3.27.

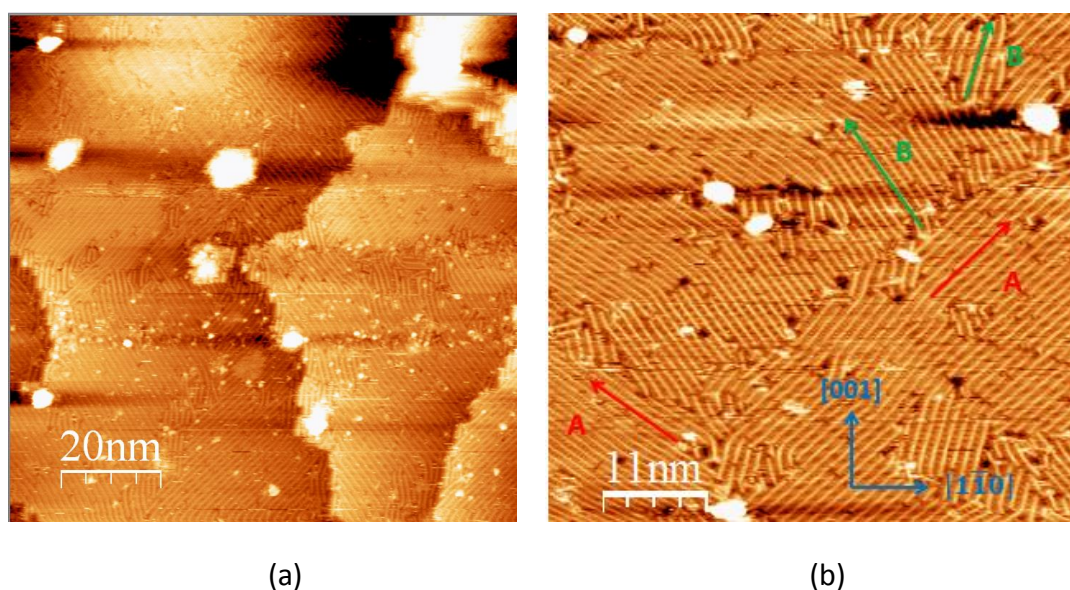
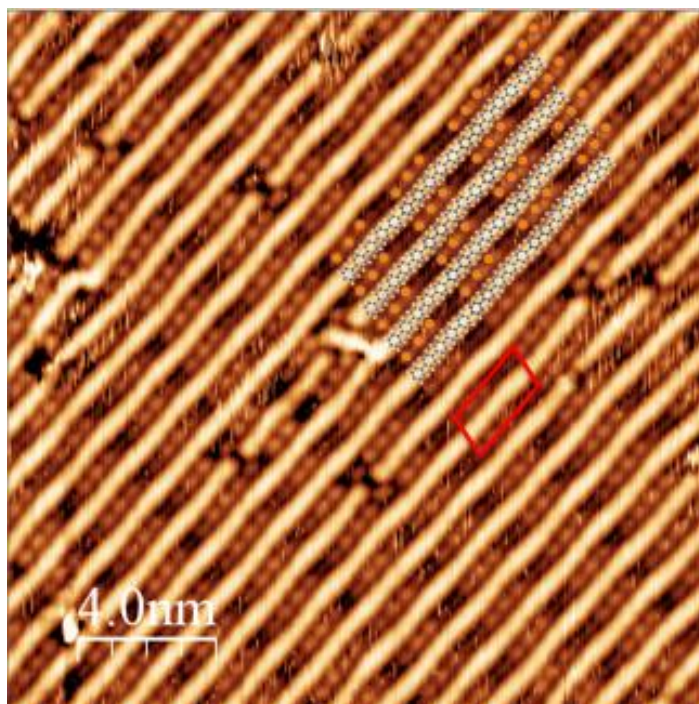
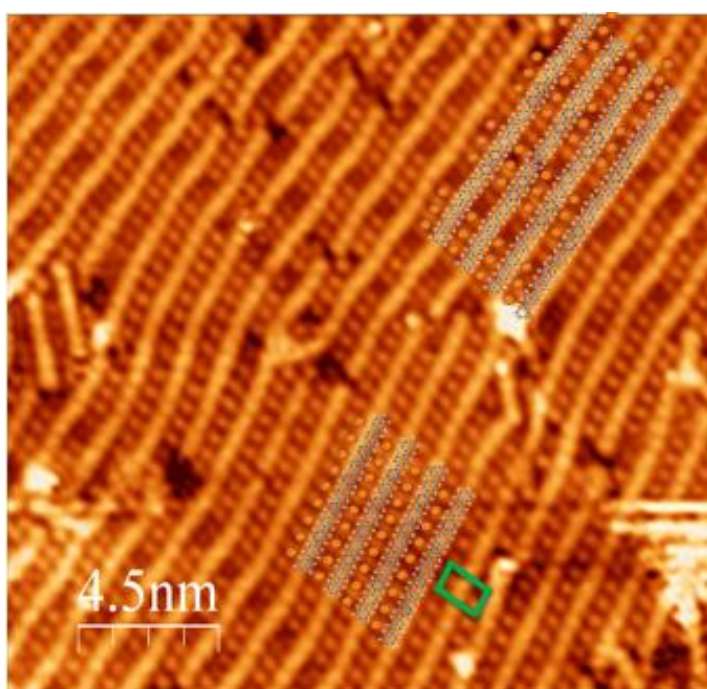


FIGURA 3.26 - a) IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DEL CAMPIONE DOPO ANNEALING A 170°C: DIMENSIONI 100×100nm², I = 0,5 nA, V = -1 V. b) IMMAGINE STM IN CUI SONO VISIBILI LE DUE FASI DEI FILI CON I RISPETTIVI DOMINI, INDICATI DALLE FRECCHE ROSSE (FASE A, PIÙ PRESENTE) E VERDI (FASE B, MENO PRESENTE): DIMENSIONI 56×50nm², I = 1 nA, V = -1 V.



(a)



(b)

FIGURA 3.27 – a) IMMAGINE STM AD ALTA RISOLUZIONE DELLA FASE A: DIMENSIONI $20 \times 20 \text{ nm}^2$, $I = 1,2 \text{ nA}$, $V = 0,6 \text{ V}$. AI FILI È STATO SOVRAPPOSTO UN MODELLO BALL AND STICK DELLE MOLECOLE; IN ARANCIO SONO RAPPRESENTATI GLI ATOMI DI Br ADSORBITI SULLA SUPERFICIE. UNA POSSIBILE CELLA PER IL RETICOLO DEGLI ATOMI DI Br È DISEGNATA IN ROSSO. b) IMMAGINE STM AD ALTA RISOLUZIONE CHE MOSTRA ANCHE LA FASE B: DIMENSIONI $23 \times 23 \text{ nm}^2$, $I = 0,9 \text{ nA}$, $V = -1,2 \text{ V}$. UNA POSSIBILE CELLA RAPPRESENTATIVA DEL RETICOLO DEGLI ATOMI DI Br NELLA FASE B È MOSTRATA IN VERDE.

Nelle immagini in figura 3.26 si osserva la presenza di fili equidistanziati e lunghi in media più di 50 nm, orientati in quattro domini lungo altrettante direzioni, che sono equivalenti a due a due per simmetria poiché appartengono a due fasi distinte (dette A e B). Nella fase A, maggiormente presente, i domini si trovano lungo due direzioni con i medesimi angoli di inclinazione già determinati per i due domini orientazionali del composto organometallico: nello specifico, si osservano un angolo di circa 85° tra le due direzioni e un angolo di circa 50° tra ciascuna direzione con la $[1\bar{1}0]$ della superficie di Ag(110). Invece, la fase B, meno presente e non riscontrata in quantità significativa nel composto organometallico, forma un angolo di circa 20° con la fase A, e di conseguenza è maggiormente inclinata rispetto alla direzione $[1\bar{1}0]$ (circa 70°).

Inoltre, tra i fili si nota la presenza degli atomi di bromo adsorbiti sulla superficie: rispetto alla situazione vista dopo l'*annealing* precedente, essi appaiono ora più ordinati: nella fase A formano delle terne a intervalli regolari lungo la direzione dei fili, come si vede anche dal modello *ball and stick* sovrapposto (figura 3.27a), mentre nella fase B sono disposti tutti ad una stessa distanza uno dall'altro (figura 3.27b).

Nelle immagini ad alta risoluzione delle due fasi si riconoscono fili lineari ed equidistanti, che mostrano contrasto omogeneo lungo tutta la loro lunghezza, senza più la presenza dei punti luminosi precedentemente assegnati agli atomi di Ag dell'intermedio organometallico. L'assenza di questi punti luminosi lungo le catene costituisce un'evidenza sperimentale dell'eliminazione degli atomi di Ag dai fili in seguito all'*annealing*. Si può ora affermare che i fili sono dati da lunghe catene lineari polimeriche di poli-*p*-fenilene (PPP), mantenute separate dai filari di atomi di Br.

Alcuni studi evidenziano come il legame C-Ag-C sia reversibile e, a seguito di annealing tra 100°C e 130°C, il legame organometallico si rompe e riformi, permettendo un self-assembly con autocorrezione dei difetti, garantendo pertanto strutture molto ordinate [73,80]. Quando si alza la temperatura tra 170°C e 250°C (in base al tipo di superficie), l'Ag viene espulso e si forma il legame diretto C-C, completando la reazione di accoppiamento (*coupling*) di tipo Ullmann.

Generalmente l'ordine iniziale del network organometallico diminuisce, come si può notare dalle immagini STM su larga scala, con i quattro domini facilmente visibili. Tuttavia, l'ordine a lungo raggio è abbastanza preservato: ciò è confermato anche dalla presenza di un *pattern* LEED ancora ben definito, mostrato in figura 3.28 con, parzialmente sovrapposta, la simulazione LEEDpat.

In figura 3.29 sono riportati i modelli rappresentanti le due fasi (A e B) nella medesima organizzazione osservata all'STM.

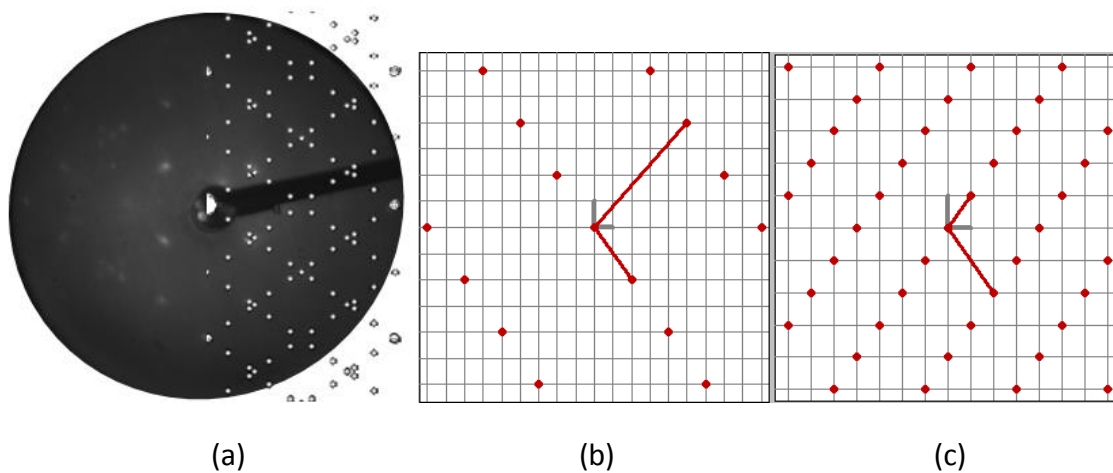


FIGURA 3.28 - a) PATTERN LEED A 42 eV DELLA SUPERFICIE DOPO ANNEALING A 170°C CON SIMULAZIONE LEEDPAT PARZIALMENTE SOVRAPPOSTA. b)-c) RETICOLI UTILIZZATI NELLA SIMULAZIONE DEL PATTERN LEED SPERIMENTALE: b) RETICOLO RETTANGOLARE SEMPLICE DELLA SUPERFICIE DI Ag(110) (IN GRIGIO) E DEL RETICOLO DEGLI ATOMI DI Br (PUNTI ROSSI) DELLA FASE A CON I RISPETTIVI VETTORI DI CELLA; c) RETICOLO DEGLI ATOMI DI Br (PUNTI ROSSI) DELLA FASE B CON I VETTORI DI CELLA.

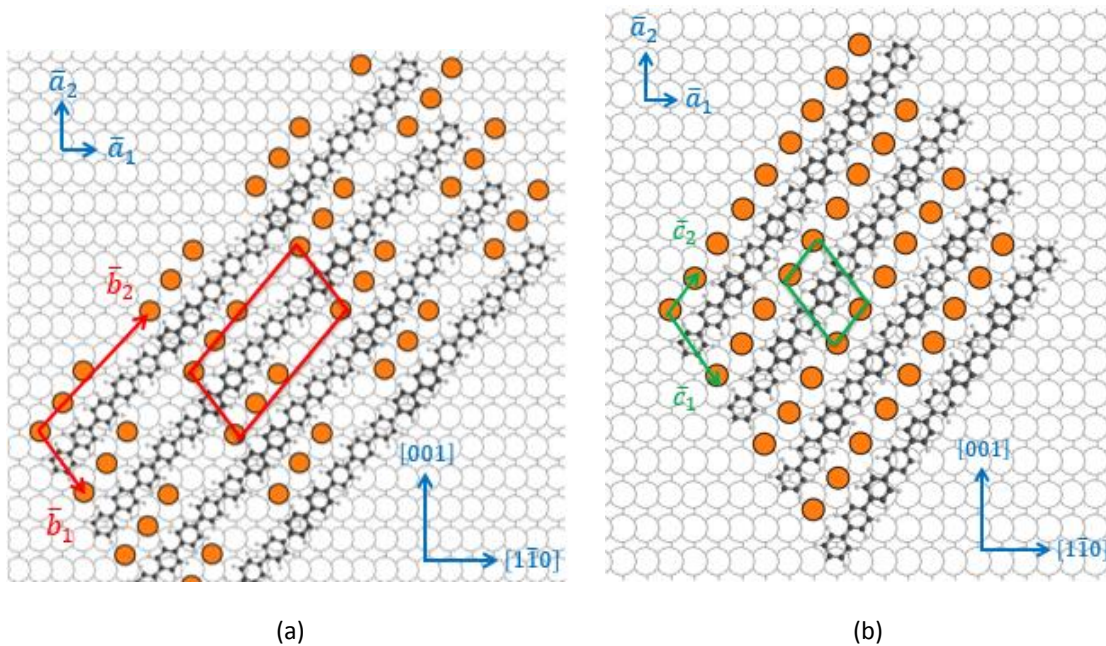


FIGURA 3.29 - MODELLO RAPPRESENTATIVO DELLA FASE A (a) E DELLA FASE B (b), PRESENTI DOPO L'ANNEALING A 170°C. IN ARANCIO SONO MOSTRATI GLI ATOMI DI Br TRA I PPP. SONO ALTRESÌ RIPORTATE LA CELLA DEGLI ATOMI DI Br NELLA FASE A (IN ROSSO) E NELLA FASE B (IN VERDE). I VETTORI DELLA CELLA DEL SUBSTRATO, DEI Br NELLA FASE A E DEI Br NELLA FASE B SONO INDICATI RISPETTIVAMENTE CON $\bar{a}_{1,2}$, $\bar{b}_{1,2}$ E $\bar{c}_{1,2}$.

L'immagine LEED sperimentale viene adeguatamente simulata attraverso la sovrapposizione di due diversi *pattern* LEED dovuti ai reticoli nello spazio diretto

mostrati nelle figure 3.28b e 3.28c. Questi reticoli vengono associati a due diverse strutture ordinate, relative rispettivamente alla fase A e alla fase B dei fili di PPP. La differenza sostanziale tra le due fasi sta nell'organizzazione e nella densità lineare, lungo la direzione dei fili, degli atomi di Br. Nella fase A, infatti, essi formano terne a intervalli regolari e sono in rapporto di circa 3:5 (0,6) con gli anelli aromatici dei fili di PPP (in altre parole, la cella rossa in figura 3.29a, che descrive il reticolo degli atomi di Br nella fase A, contiene 3 atomi di bromo e circa 5 anelli aromatici), mentre nella fase B essi sono disposti ad una distanza costante uno rispetto all'altro e sono in rapporto di circa 1:1 con gli anelli aromatici dei filari di PPP. La temperatura raggiunta in questo *annealing* consente di assumere, con buona approssimazione, che gli atomi di Br siano ancora tutti adsorbiti sulla superficie, pertanto, essendo il rapporto esatto tra atomi di Br e anelli aromatici pari a 2:3 ($\approx 0,67$, in quanto una molecola di DBTP contiene 2 atomi di bromo e 3 anelli aromatici), ne deriva che la fase A accoglie meno Br rispetto al rapporto stechiometrico del DBTP, viceversa la fase B ne accoglie di più. Inoltre, per ottenere un rapporto complessivo di 2:3, la fase A deve essere presente in maggior quantità rispetto alla fase B, come effettivamente si osserva nelle immagini STM su larga scala.

Nei modelli di figura 3.29 le celle mostrate descrivono la periodicità dei soli atomi di Br, ma non dei fili di PPP: in entrambi i casi risulta molto difficile identificare un qualunque tipo di commensurazione con la superficie di Ag(110), a dimostrazione del fatto che l'orientazione dei fili è determinata in gran parte dalla disposizione del bromo. Gli atomi di Br, invece, occupano posizioni *bridge* sul substrato, e questa assunzione è confermata in letteratura [81].

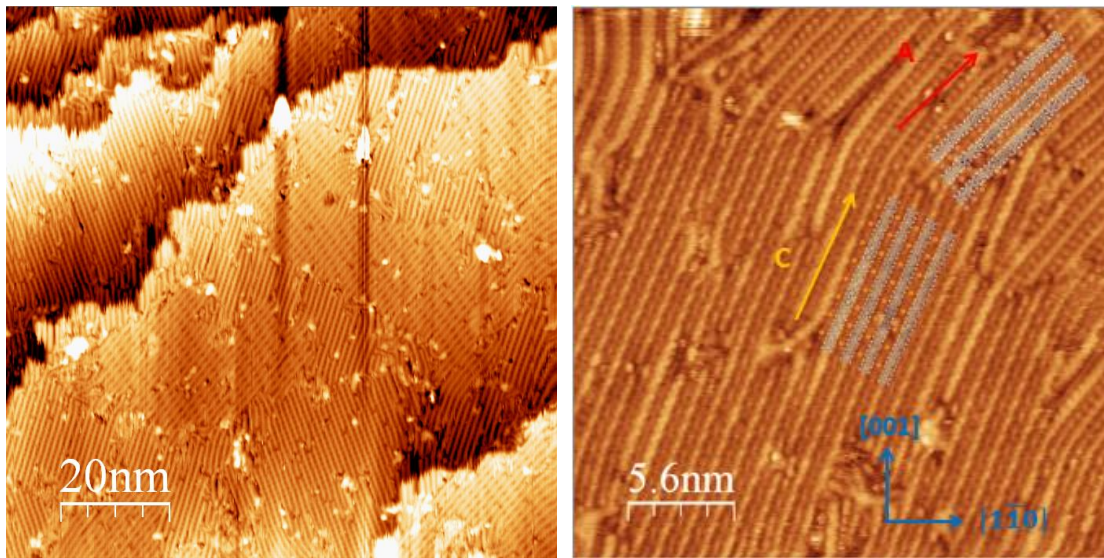
Dalla simulazione LEEDpat si ottiene per il reticolo degli atomi di Br nella fase A una cella di coincidenza con la superficie di Ag(110) espressa dalla matrice $\begin{pmatrix} 2 & -2 \\ 5 & 4 \end{pmatrix}$. I moduli dei vettori $\bar{b}_{1,2}$ della cella (figura 3.29a) valgono rispettivamente $|\bar{b}_1| = 10,0 \text{ \AA}$ e $|\bar{b}_2| = 21,7 \text{ \AA}$, mentre tra i due vettori sussiste un angolo acuto pari a $\theta = 76,9^\circ$: queste grandezze sono valide per entrambi i domini nei quali è organizzata la struttura. Dalle immagini STM (figura 3.27c) è possibile determinare $|\bar{b}_1|$, $|\bar{b}_2|$ e θ , che risultano in ottimo accordo con i corrispondenti valori ottenuti dal *pattern* LEED.

Per quanto riguarda il reticolo dei Br nella fase B, si ottiene una cella di coincidenza più piccola, espressa dalla matrice $\begin{pmatrix} 2 & -2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$. I moduli dei vettori $\bar{c}_{1,2}$ della cella (figura 3.29b) valgono rispettivamente $|\bar{c}_1| = 10,0 \text{ \AA}$ e $|\bar{c}_2| = 5,0 \text{ \AA}$, mentre tra i due vettori sussiste un angolo acuto pari a $\theta = 70,7^\circ$: anche in questo caso c'è eccellente accordo con i valori ricavati dalle immagini STM (figura 3.27c). I valori di $|\bar{b}_1|$ e $|\bar{c}_1|$ sono uguali al corrispondente valore del network organometallico, in quanto nella direzione perpendicolare ai fili la periodicità non è mutata.

3.2.3 *Annealing* a 310°C: comparsa di una nuova fase di PPP

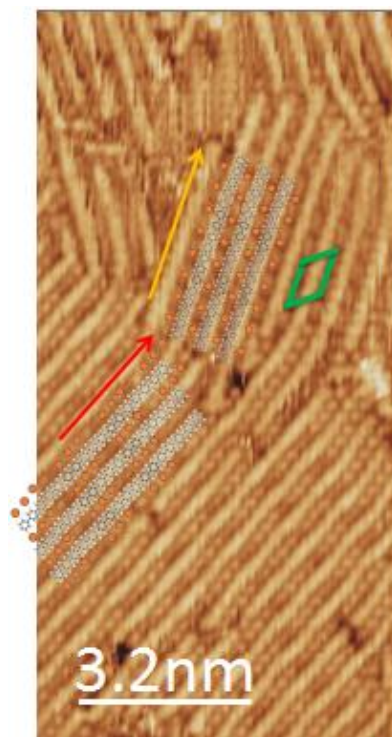
Si effettua un *annealing* a 310°C per due ore: le immagini su larga scala e ad alta

risoluzione sono riportate in figura 3.30.



(a)

(b)



(c)

FIGURA 3.30 - a) IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DEL CAMPIONE DOPO ANNEALING A 310°C: DIMENSIONI 100×100nm², I = 0,7 nA, V = -1,3 V. b) – c) IMMAGINI STM AD ALTA RISOLUZIONE IN CUI SONO VISIBILI LA FASE A DEI FILI (FRECCIA ROSSA) E QUELLA COMPARSA DOPO L’ANNEALING A 310°C (FASE C, FRECCIA GIALLA). È STATO SOVRAPPONTO AI FILI UN MODELLO BALL AND STICK DELLE MOLECOLE; IN ARANCIO SONO RAPPRESENTATI GLI ATOMI DI Br ADSORBITI SULLA SUPERFICIE: b) DIMENSIONI 58×58nm², I = 0,9 nA, V = 0,8 V; c) DIMENSIONI 7×16nm², I = 1,1 nA, V = 0,9 V. UNA POSSIBILE CELLA ELEMENTARE DELLA STRUTTURA DELLA FASE C È DISEGNATA IN VERDE.

Dalle immagini STM in figura 3.30 emerge un'organizzazione dell'*overlayer* abbastanza simile alla situazione precedente, in cui i fili di PPP si mantengono ordinati lungo direzioni preferenziali ed equispaziati grazie alla presenza degli atomi di Br adsorbiti sulla superficie. Tuttavia, si nota immediatamente la presenza di una nuova fase (detta fase C), che sostituisce la fase B osservata dopo l'*annealing* a 170°C: essa forma un angolo di circa 30° con la fase A, ancora presente in grande quantità, ed è inclinata di circa 80° rispetto alla direzione $[1\bar{1}0]$ del substrato. In questa nuova fase i fili mostrano la tendenza ad allinearsi con la direzione $[001]$, perpendicolare ai filari di atomi di Ag densamente impaccati della superficie (110), che seguono la direzione $[1\bar{1}0]$. Tale evidenza sperimentale sembrerebbe controintuitiva ma, in ogni caso, dimostra la presenza di un effetto templante da parte dei filari di Ag che induce un'orientazione delle strutture in crescita perpendicolare ad essi, in maniera radicalmente opposta a quanto accade nel caso della superficie di Au(110), come si vedrà nel seguito (paragrafo 3.4).

All'interno della fase C si nota un numero minore di atomi di Br rispetto alla fase B, come visibile dalla figura 3.30c, che è evidenziato dal modello *ball and stick* sovrapposto. Dopo l'*annealing* a 310°C, quindi, comincia il desorbimento del Br e questa circostanza aumenta la capacità di movimento dei fili di PPP, che possono quindi organizzarsi nella nuova fase. Ne consegue, inoltre, una diminuzione dell'ordine superficiale, anche se il *pattern* LEED, riportato in figura 3.31 con parzialmente sovrapposta la simulazione LEEDpat, è ancora ben definito.

In figura 3.32 è mostrato un modello rappresentante la struttura dell'*overlayer*, per quanto concerne la fase C, nella medesima organizzazione osservata all'STM.

Per ciò che concerne il desorbimento del bromo gli studi in letteratura propongono almeno due interpretazioni: il bromo può desorbire come atomo di Br, in quanto l'energia totale di desorbimento di un singolo atomo di alogeno è minore rispetto a quella richiesta per desorbire due atomi sottoforma di molecola [82], oppure il bromo può lasciare la superficie sottoforma di HBr, legandosi a un idrogeno prodotto durante la reazione di ciclodeidrogenazione successiva (vedi paragrafo 3.2.5) [83].

L'immagine LEED sperimentale viene adeguatamente simulata attraverso la sovrapposizione di due diversi *pattern* LEED, dovuti ai reticoli nello spazio diretto mostrati nelle figure 3.31b e 3.31c. Come ampiamente visto dalle immagini STM, questi reticoli vengono associati rispettivamente alla fase A dei PPP, osservata già negli *annealing* precedenti e la cui struttura è stata determinata nel paragrafo 3.2.2, e alla fase C, vista per la prima volta dopo l'*annealing* a 310°C. Dalla simulazione LEEDpat si ricava per questa nuova fase una cella di coincidenza con la superficie Ag(110) espressa dalla matrice $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$. Si deduce inoltre che $|\bar{b}_1| = 12,2 \text{ \AA}$ e $|\bar{b}_2| = 8,6 \text{ \AA}$, mentre tra i due vettori sussiste un angolo acuto pari a $\theta = 51,1^\circ$: questi valori sono simili a quelli ricavati dalle immagini STM (figura 3.30).

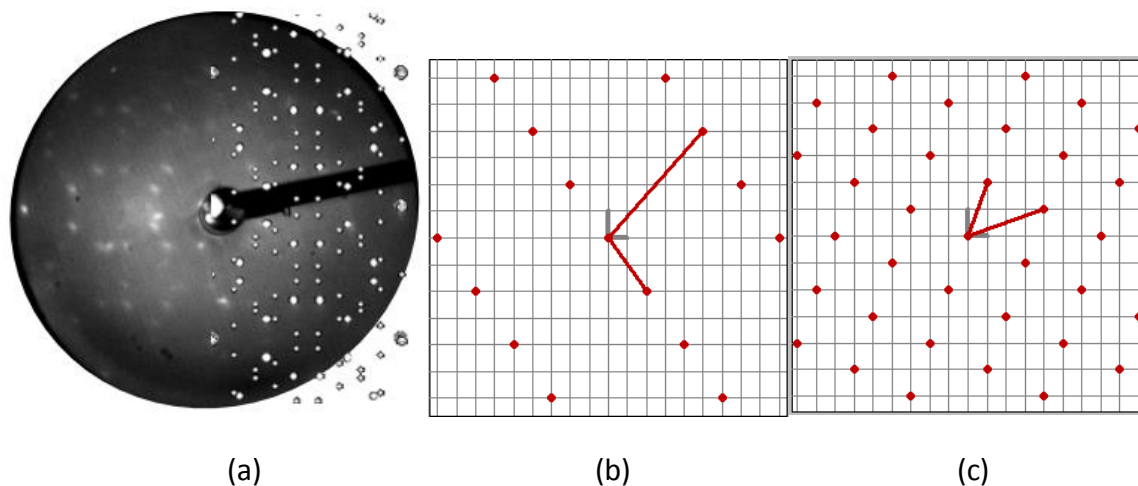


FIGURA 3.31 - a) PATTERN LEED A 39 eV DELLA SUPERFICIE DOPO ANNEALING A 310°C CON SIMULAZIONE LEEDPAT PARZIALMENTE SOVRAPPOSTA. b)-c) RETICOLI UTILIZZATI NELLA SIMULAZIONE DEL PATTERN LEED SPERIMENTALE: b) RETICOLO RETTANGOLARE SEMPLICE DELLA SUPERFICIE DI Ag(110) (IN GRIGIO) E DEL RETICOLO DEI Br NELLA FASE A (PUNTI ROSSI) CON I RISPETTIVI VETTORI DI CELLA; c) RETICOLO DELLA NUOVA FASE C (PUNTI ROSSI) CON I VETTORI DI CELLA.

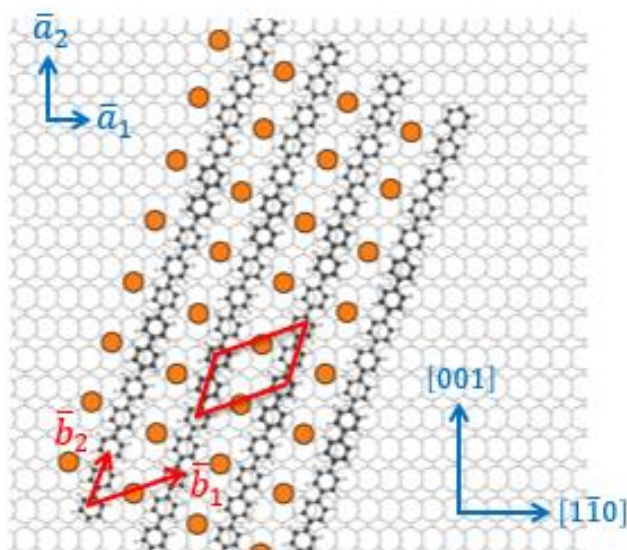


FIGURA 3.32 - MODELLO RAPPRESENTATIVO DELLA STRUTTURA DELLA NUOVA FASE DI PPP COMPARSA DOPO L'ANNEALING A 310°C. IN ARANCIO SONO MOSTRATI GLI ATOMI DI Br TRA I PPP. È MOSTRATA LA CELLA DEL RETICOLO (IN ROSSO). I VETTORI DELLA CELLA DEL SUBSTRATO E DEL RETICOLO DELL'OVERLAYER SONO INDICATI RISPETTIVAMENTE CON $\bar{a}_{1,2}$ E $\bar{b}_{1,2}$.

A differenza delle fasi A e B, nella nuova fase si osserva la presenza di un'unica cella in grado di descrivere sia il reticolo ordinato dei PPP, sia quello degli atomi di Br. Nel modello di figura 3.32 i fili sono disposti in modo che un anello aromatico ogni due sia in posizione *on top* rispetto alla superficie di Ag(110), ma, come già notato in

precedenza, non è possibile dimostrare tale ipotesi con i dati a disposizione. Gli atomi di Br, invece, sono posizionati ancora in posizioni *bridge* sul substrato.

3.2.4 *Annealing* a 340°C e a 380°C: verso i GNRs

Si effettuano due stadi di *annealing*: il primo a 340°C per 12 ore (figura 3.33), mentre il secondo a 380°C per due ore (figura 3.34).

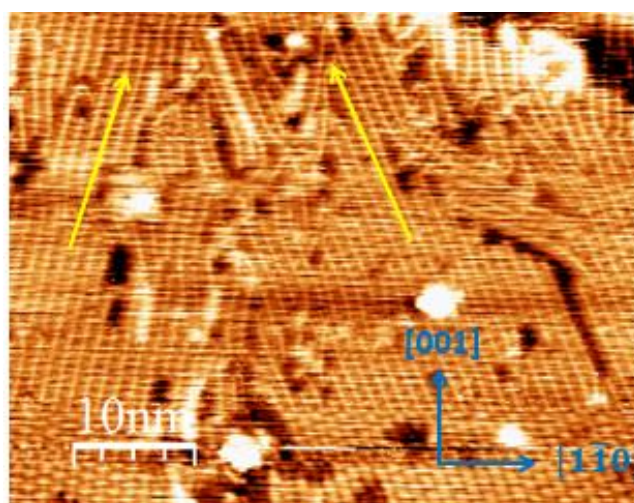


FIGURA 3.33 – IMMAGINE STM DEL CAMPIONE DOPO ANNEALING A 340°C: DIMENSIONI 52×38nm², $I = 1,7 \text{ nA}$, $V = -1,7 \text{ V}$. LE DIREZIONI DEI DUE DOMINI DELLA NUOVA FASE, SEMPRE PIÙ PREPONDERANTE, SONO INDICATE CON LE FRECCE GIALLE.

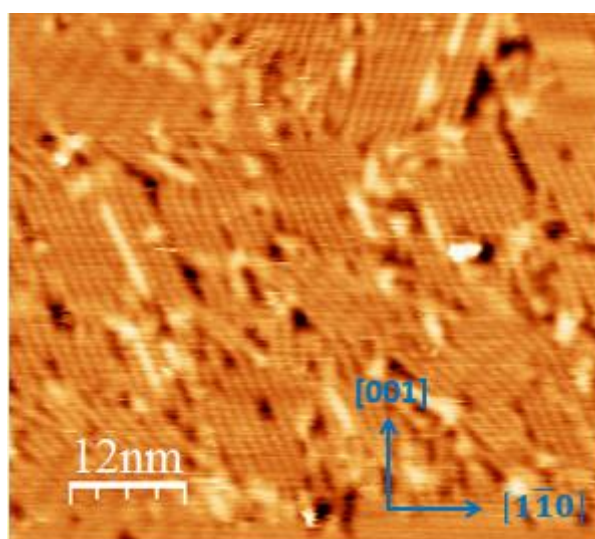


FIGURA 3.34 - IMMAGINE STM DEL CAMPIONE DOPO ANNEALING A 380°C: DIMENSIONI 58×50nm², $I = 0,3 \text{ nA}$, $V = 1,5 \text{ V}$.

In figura 3.33, dopo l'annealing lungo (12 ore) a 340°C, si nota una presenza sempre più preponderante della fase C, anch'essa organizzata in due domini, inoltre l'angolo di inclinazione rispetto alla direzione $[1\bar{1}0]$ è leggermente aumentato (circa 85°). Il processo di desorbimento del bromo continua, e questo è testimoniato da diversi aspetti: in primo luogo i punti luminosi attribuiti in precedenza agli atomi di Br sono difficili da identificare, inoltre la spaziatura tra i fili di PPP comincia a variare sensibilmente in alcune zone e i fili stessi iniziano ad assumere profili più sinuosi, in virtù della maggior libertà di movimento laterale.

In generale si osserva una perdita progressiva di ordine a lungo raggio dell'*overlayer* sulla superficie: l'immagine di diffrazione LEED, infatti, presenta molti punti sfocati e non consente più di ricavare informazioni quantitative sull'organizzazione strutturale.

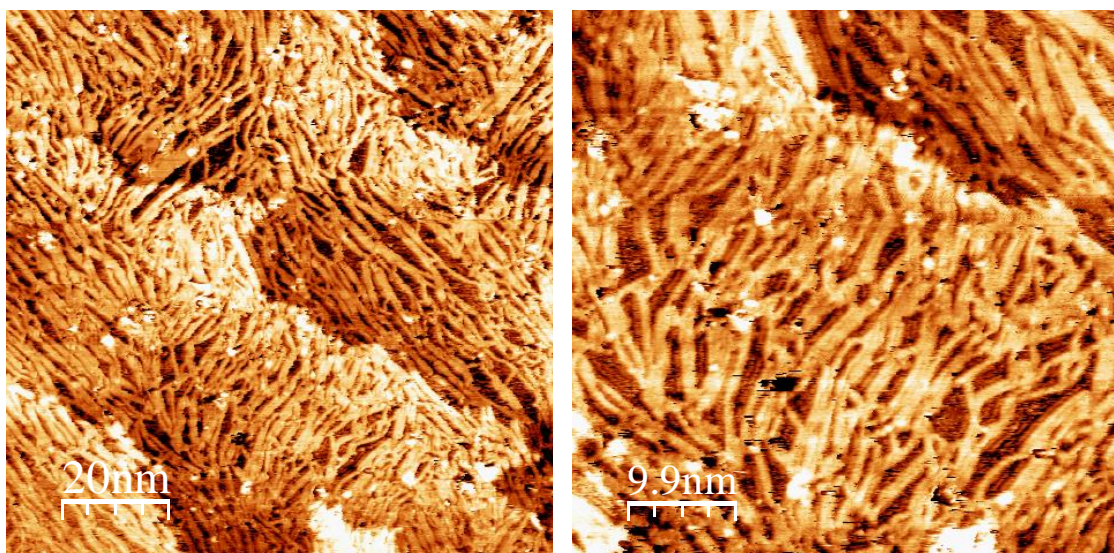
In figura 3.34 l'*annealing* a 380°C porta a un desorbimento pressoché totale degli atomi di Br: i fili di PPP si avvicinano cominciando a reagire lateralmente tra loro, nelle zone dove aumenta il contrasto di luminosità (crescita della densità degli stati locale). È difficile a questo punto individuare domini unidirezionali sufficientemente estesi, tuttavia la tendenza dei fili è sempre quella di allinearsi con la direzione $[001]$ del substrato. La situazione visibile in questa immagine è intermedia tra la presenza di un network regolare di catene di PPP e la struttura finale più complessa, disordinata e costituita da fili di larghezza maggiore.

3.2.5 Annealing a 400°C: formazione dei GNRs

L'ultimo stadio di *annealing* è effettuato a 400°C per 60 ore: le immagini STM sono riportate in figura 3.35.

Le immagini STM dopo l'*annealing* a 400°C mostrano una superficie molto più disordinata rispetto a quelle analizzate negli stadi precedenti, con strutture di diverse larghezze, lunghezze e orientamento. Tali strutture tendono però a mantenere delle orientazioni preferenziali, reminescenti della struttura ordinata dalla quale si formano. Tra queste strutture larghe sono presenti ancora catene lineari di PPP che non hanno reagito.

Il *pattern* LEED non mostra nessun tipo di struttura ordinata a lungo raggio, come già osservato dalle immagini STM e discusso in precedenza.



(a)

(b)

FIGURA 3.35 – IMMAGINI STM DEL CAMPIONE DOPO L’ANNEALING FINALE A 400°C: a) DIMENSIONI 100×100nm², I = 0,35 nA, V = 1,8 V; b) DIMENSIONI 48×48nm², I = 0,5 nA, V = 1,5 V.

Basandosi su queste evidenze sperimentali, si può affermare che sulla superficie è avvenuta la formazione di nanoribbons di grafene di tipo *armchair* (aGNRs), attraverso una reazione termicamente attivata che in letteratura è definita di ciclodeidrogenazione [21,32,84].

La reazione di ciclodeidrogenazione si può modellizzare come una “zip molecolare” (figura 3.36): due fili di PPP paralleli tra loro si avvicinano fino a venire a contatto in un punto nel quale reagiscono formando un legame diretto C-C con eliminazione di due atomi di H, probabilmente sottoforma di H₂; la reazione poi procede formando nuovi legami C-C con conseguente “chiusura della zip”. Questa reazione è poco selettiva, può cioè avvenire tra due o più catene di PPP disposte lateralmente, avere differenti punti di origine e avvenire anche tra una catena e un GNR già formato, da cui deriva la presenza di GNRs di larghezze diverse.

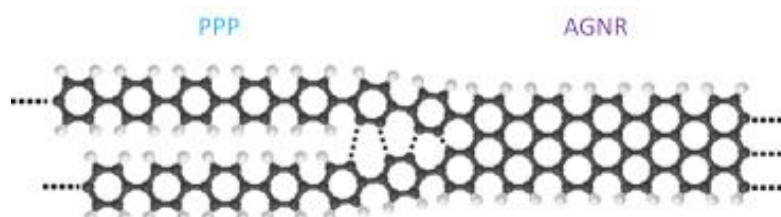


FIGURA 3.36 – MODELLO BALL AND STICK DELLA REAZIONE DI CICLODEIDROGENAZIONE DAI PPP AI GNRs [84].

La ciclodeidrogenazione avviene a temperature inferiori su substrati metallici in condizioni di UHV rispetto a reazioni simili ma condotte con condizioni al contorno differenti (come nel caso della pirolisi) perché è favorita da due *driving force*: i) il substrato metallico agisce da catalizzatore attivando la dispersione sulla superficie degli atomi di H, che si separano dai fili di PPP senza accumularsi attorno ad essi; ii) le interazioni di tipo Van der Waals presenti tra le molecole e il substrato aumentano lo sforzo tensile dell'*overlayer* indebolendo il legame C-H.

Dall'analisi delle immagini STM in figura 3.35, i GNRs maggiormente presenti hanno una lunghezza di almeno 15 nm e una larghezza di circa 1 nm, compatibile con il valore teorico (pari a 0,9 nm) dei GNR con $N_a = 9$ della famiglia 3p, dovuti all'unione laterale di 3 fili di PPP (vedi primo capitolo). Tuttavia, si osservano anche GNR con $N_a = 6$ (due fili di PPP uniti lateralmente, $l = 0,6$ nm) e con $N_a = 12$ (da 4 fili di PPP, $l = 1,3$ nm).

3.2.6 Riassunto della sintesi di aGNRs da DBTP su Ag(110)

Gli *step* della reazione di sintesi di aGNRs da DBTP su Ag(110) sono riassunti in figura 3.37.

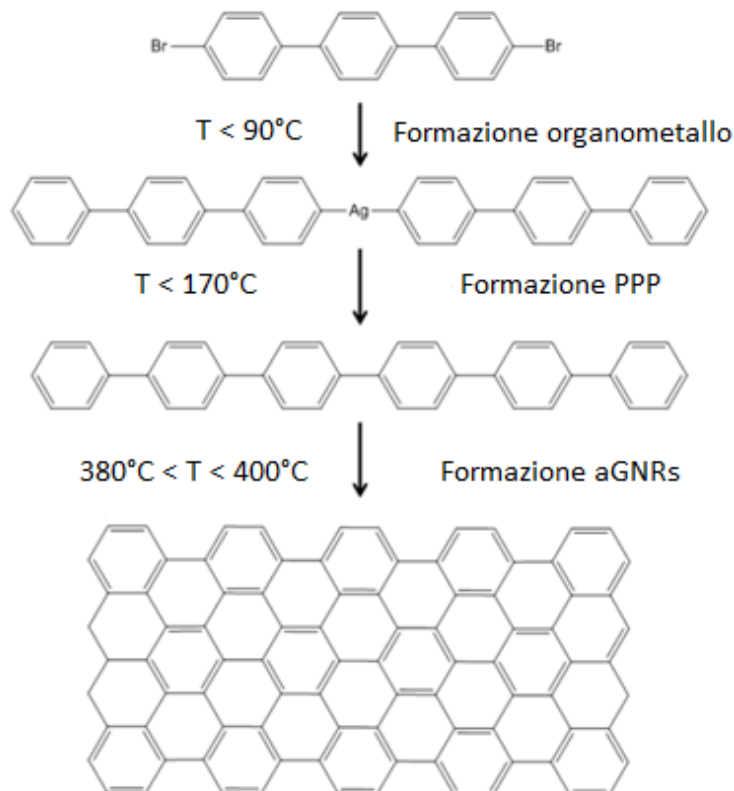


FIGURA 3.37 – SCHEMA DELLA SINTESI BOTTOM-UP DI AGNRS SU AG(110).

Poiché al campione vengono applicati stadi discreti di *annealing*, la temperatura riportata per ciascun passaggio riguarda il primo *annealing* (o altrimenti anche il secondo *annealing*, se dopo il primo la struttura è solo accennata) a cui si nota la formazione della struttura considerata, che però potrebbe essere avvenuta anche a temperature inferiori: pertanto, a fianco di ciascun valore di temperatura si indica il segno di disuguaglianza anziché quello di uguaglianza.

In figura 3.38 si riportano invece alcune immagini STM indicative dei passaggi descritti in precedenza.

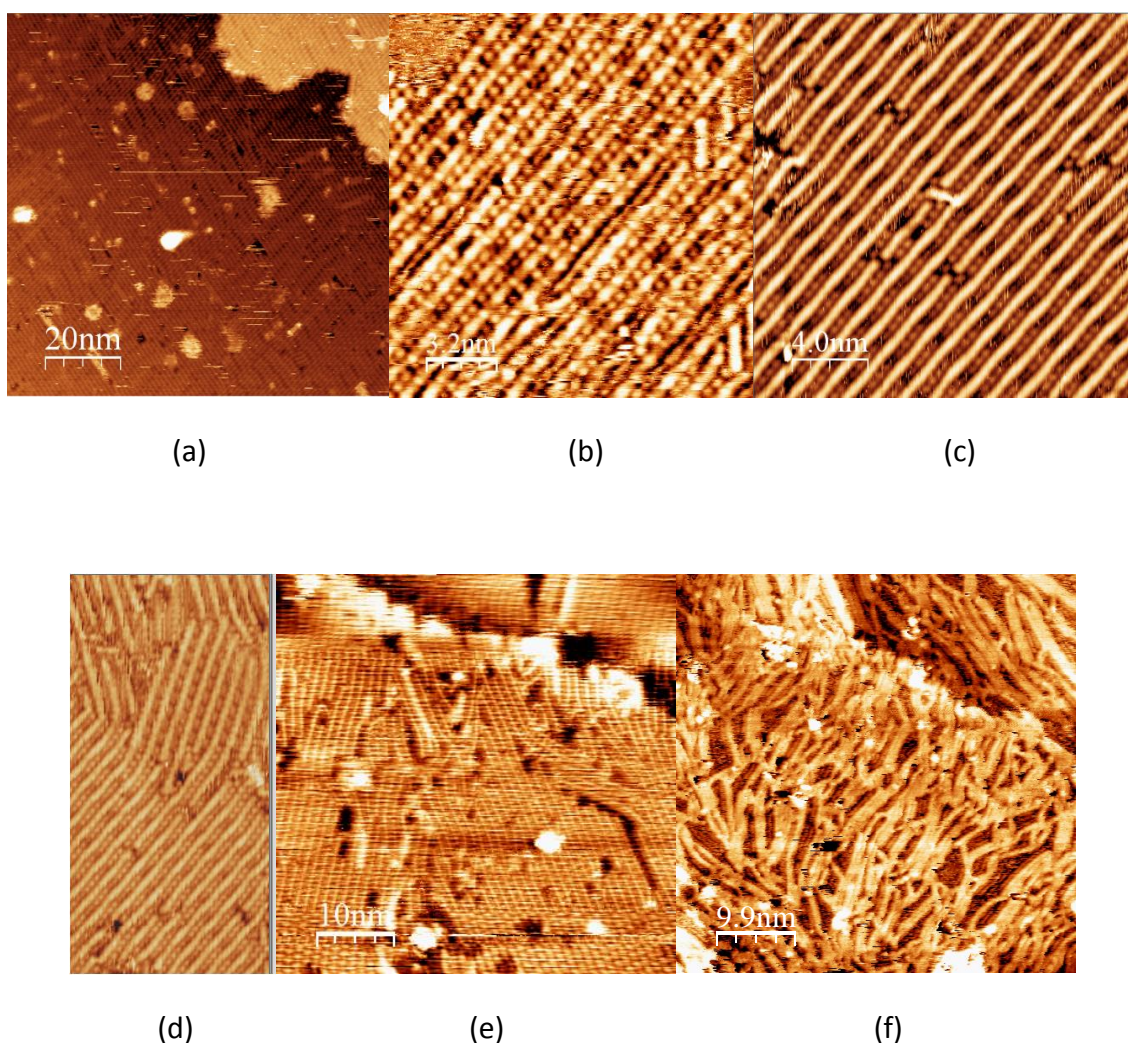


FIGURA 3.38 – RIASSUNTO DELLA SINTESI DI AGNRS DA DBTP SU AG(110): a) DEPOSIZIONE DBTP A TEMPERATURA AMBIENTE; b) FORMAZIONE DELL'INTERMEDIO ORGANOMETALLICO (DOPO ANNEALING A 90°C PER 2 H); c) FORMAZIONE DEI FILI DI PPP (ANNEALING A 170°C PER 2 H); d) COMPARSA DI UNA NUOVA FASE DI PPP CON INIZIO DEL DESORBIMENTO DEGLI ATOMI DI Br (ANNEALING A 310°C PER 2 H); e) CONTINUAZIONE DEL DESORBIMENTO DI Br (DOPO ANNEALING A 340°C PER 12 H); f) FORMAZIONE DI AGNRS (DOPO ANNEALING A 400°C PER 60 H).

Dopo la deposizione a temperatura ambiente e il successivo *annealing* a 90°C si osserva la formazione di un network organometallico tra i diradicali di terfenile (derivate dalla doppia debromurazione del DBTP di partenza) e gli atomi di Ag provenienti dalla superficie, organizzato in due domini lungo altrettante direzioni preferenziali. L'*annealing* successivo a 170°C porta alla scissione del legame C-Ag con formazione di lunghi fili di PPP, attraverso reazioni di *coupling* di tipo Ullmann, sempre orientati lungo due direzioni preferenziali. Ulteriori *annealing* tra 300°C e 380°C producono due modifiche nell'organizzazione dell'*overlayer*: il desorbimento degli atomi di Br, che conferisce ai fili maggiore mobilità laterale, e la tendenza di questi ultimi a orientarsi lungo la direzione [001] del substrato, perpendicolare ai filari di Ag della superficie (110). Infine, il totale desorbimento del bromo consente alle catene di PPP di avvicinarsi e reagire lateralmente tra loro formando la struttura finale desiderata di aGNRs, a seguito dell'*annealing* a 400°C.

In ultima analisi è utile un breve confronto tra la sintesi descritta sopra e la sintesi di fili su Ag(110) a partire da 1,2-di(4-bromofenil)etino (DBPE) [85]. Gli *step* della reazione da DBPE sono riassunti in figura 3.39.

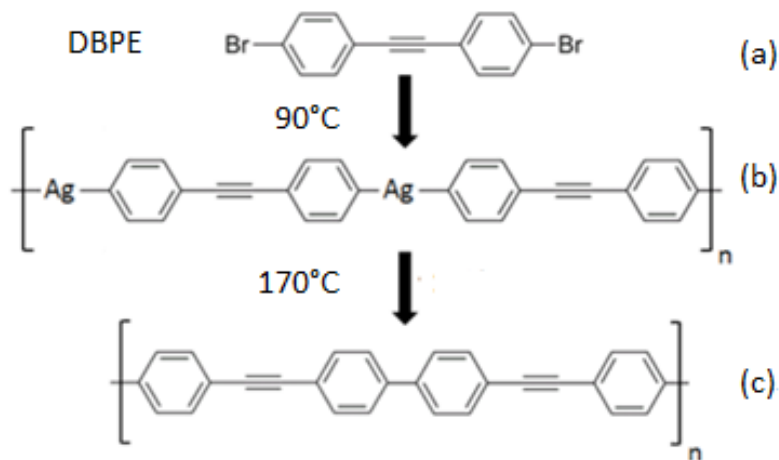


FIGURA 3.39 – RIASSUNTO DELLA SINTESI DI FILI DA DBPE SU AG(110) [85].

In figura 3.40 si riportano le immagini STM relative ai passaggi schematizzati in figura 3.39 [85].

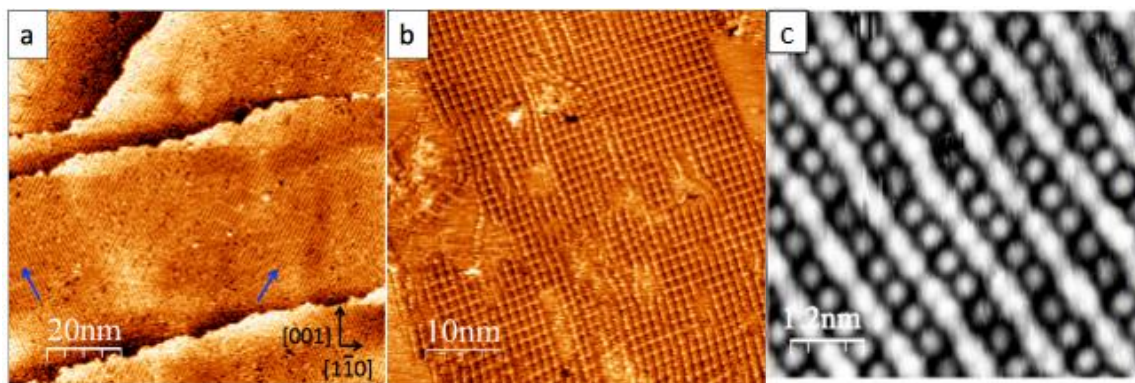


FIGURA 3.40 – RIASSUNTO DELLA SINTESI DI FILI DI DBPE SU AG(110): a) DEPOSIZIONE DI DBPE; b) FORMAZIONE NETWORK ORGANOMETALLICO DOPO ANNEALING A 90°C; c) FORMAZIONE FILI DI DBPE DOPO ANNEALING A 170°C [85].

Dalle immagini STM in figura 3.40 si nota che le fasi di crescita della struttura sono molto simili a quelle osservate in questo lavoro ditesi a partire da DBTP. Dopo la deposizione a temperatura ambiente e il successivo *annealing* a 90°C, le molecole di DBPE debromurate si organizzano in due domini formando un intermedio organometallico con gli adatomi di Ag della superficie. La cella di coincidenza con il substrato, determinata dalle immagini di diffrazione LEED, ha dimensioni (3 – 1, 2 3), molto simili a quelle del network organometallico da DBTP, cioè (2 – 2, 3,5 3) (paragrafo 3.2.1): ciò è facilmente spiegabile ricordando che la molecola di DBPE ha lunghezza comparabile con quella della molecola di DBTP, e di conseguenza la periodicità della struttura è analoga nei due casi. L'ulteriore *annealing* a 170°C porta alla formazione di filamenti di poli-*p*-bifenilene (PPB) con un'organizzazione dell'*overlayer* simile a quella osservata per i filamenti di PPP, anche per ciò che concerne la disposizione degli atomi di Br depositati sulla superficie.

Le differenze sostanziali tra le due sintesi si notano dopo gli *annealing* a temperature più alte (sopra i 300°C): l'evoluzione strutturale per i filamenti di PPB è visibile in figura 3.41. Mentre nel caso visto in questo lavoro di tesi il desorbimento del bromo ad alte temperature porta alla reazione laterale dei filamenti di PPP per formare aGNRs, che mantengono una certa orientazione preferenziale, dai filamenti di PPB non si ottengono strutture ordinate, bensì un network totalmente amorfo. Tale situazione è legata alla presenza del triplo legame nei filamenti che, una volta privato della protezione laterale offerta dagli atomi di Br (dopo il desorbimento di questi ultimi), può andare incontro ad una serie di reazioni incontrollate, tra cui metatesi, inserzione, idrogenazione e cicloaddizione: di conseguenza si formano piccoli oligomeri connessi tra loro secondo differenti geometrie.

Dal confronto tra le sintesi su Ag(110) a partire da DBTP o DBPE emerge il ruolo primario esercitato dalla scelta del precursore molecolare, che influenza il tipo di strutture finali ottenibili.

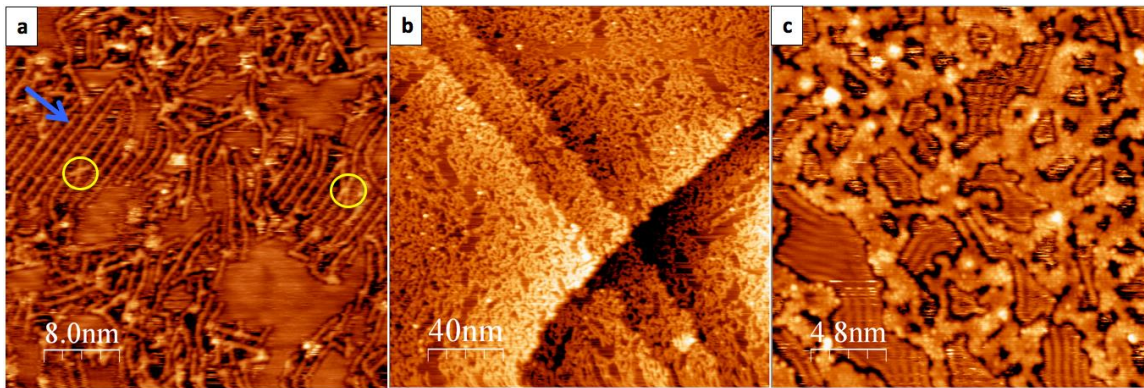


FIGURA 3.41 – EVOLUZIONE DELLA STRUTTURA DEI FILI DI PPB SU AG(110): a) FORMAZIONE DI LEGAMI LATERALI TRA I FILI DI PPB (CERCHI GIALLI) DOPO ANNEALING A 320°C. LA FRECCIA BLU INDICA I FILI CHE ANCORA NON HANNO REAGITO; b) IMMAGINE SU LARGA SCALA DELLA SITUAZIONE DESCRITTA IN a); c) FORMAZIONE DI UN NETWORK AMORFO A PARTIRE DAI FILI DI PPB DOPO ANNEALING A 350°C [85].

3.3 Sintesi di aGNRs da DBTP su Au(100)

Per quanto riguarda la crescita *bottom-up* di GNRs su superfici di oro, la superficie maggiormente utilizzata è l’Au(111). Essa è poco reattiva e, dopo la debromurazione, che avviene a seguito di annealing a temperature superiori a 100°C, si forma direttamente un legame diretto C-C, mentre il bromo rimane adsorbito sulla superficie e può essere totalmente rimosso dopo annealing a circa 370°C [32], come descritto nel primo capitolo.

La superficie di Au(100) è stata finora poco studiata: salvo errore attualmente, infatti, non esistono in letteratura sintesi *bottom-up* di GNRs su Au(100). In questo progetto di tesi si vuole osservare come tale superficie influenzi la sintesi di GNRs a partire da DBTP, già ampiamente studiata su Au(111).

3.3.1 Deposizione di DBTP e primo *annealing* a 200°C: formazione dei filii di PPP

Le molecole di DBTP vengono depositate sul substrato di Au(100), mantenuto a temperatura ambiente, per un tempo sufficiente ad ottenere isole abbastanza estese di molecole. Il ricoprimento viene verificato tramite immagini STM su larga scala, mostrate in figura 3.42.

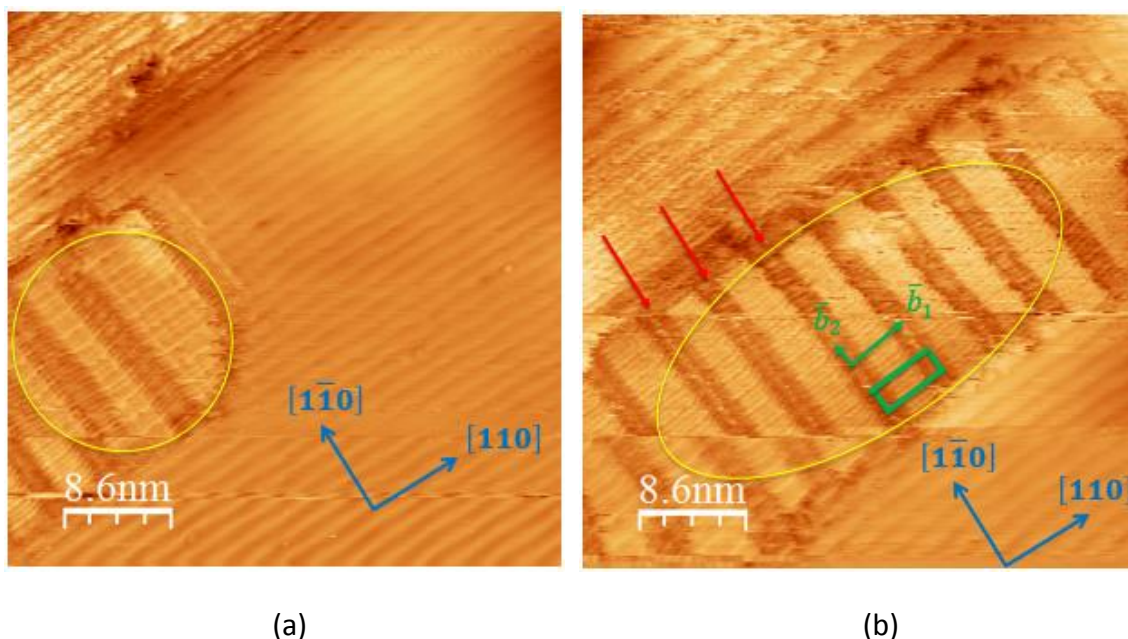


FIGURA 3.42 - IMMAGINI STM SU LARGA SCALA DEL DEPOSITO DI DBTP SU AU(100) A TEMPERATURA AMBIENTE. LE FRECCHE BLU MOSTRANO LE DIREZIONI PRINCIPALI DELL'AU(100), MENTRE I CERCHI GIALLI EVIDENZIANO LE ISOLE DI MOLECOLE DEPOSITATE. a) IMMAGINE $43 \times 43 \text{ nm}^2$, $I = 0,4 \text{ nA}$, $V = -1,7 \text{ V}$; b) IMMAGINE STM $43 \times 43 \text{ nm}^2$, $I = 0,4 \text{ nA}$, $V = -1,7 \text{ V}$; LE FRECCHE ROSSE EVIDENZIANO LE ZONE DI SEPARAZIONE TRA LE MOLECOLE, MENTRE IN VERDE È RAPPRESENTATA UNA POSSIBILE CELLA DEL RETICOLO DI DBTP, I CUI VETTORI SONO INDICATI DA $\bar{b}_{1,2}$.

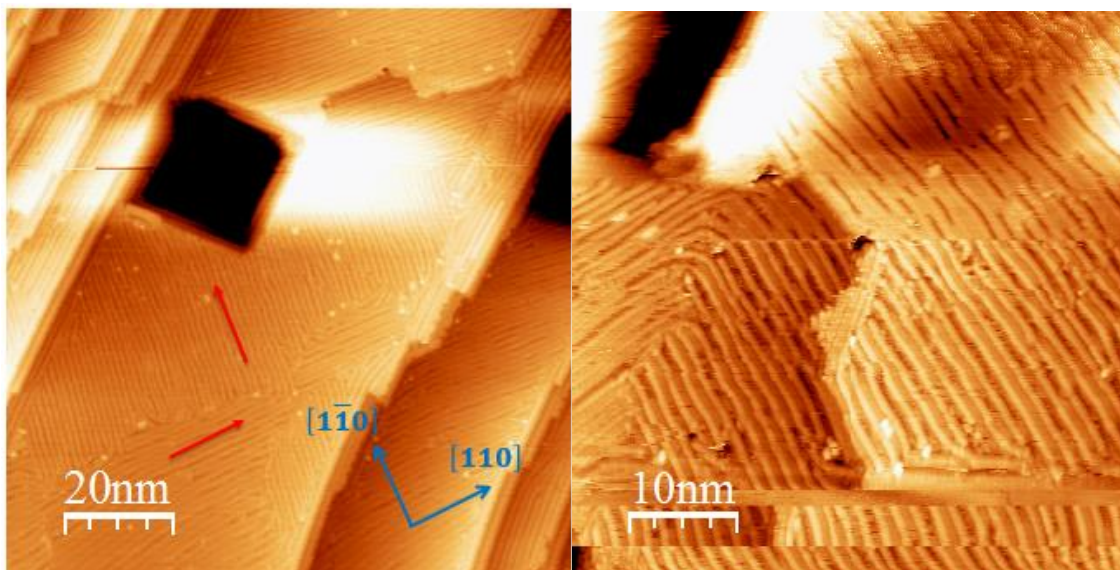
Le immagini STM mostrano isole di DBTP non molto grandi, con dimensioni medie pari a circa $20 \times 50 \text{ nm}^2$. Le isole hanno forma grossomodo rettangolare, con i lati allineati lungo le direzioni $[110]$ e $[1\bar{1}0]$ della superficie. All'interno di queste isole le molecole appaiono organizzate in "colonne" larghe in media 3 nm e separate da zone più scure larghe in media 2 nm. Inoltre, si vede la ricostruzione 5×20 della superficie (vedi paragrafo 3.1.2), confermata dalla misurazione della distanza media tra le righe lungo la direzione $[110]$.

Nonostante i molteplici tentativi effettuati agendo sul tempo di deposizione delle molecole, non si riesce ad ottenere un ricoprimento maggiore della superficie, ma si nota sempre un'organizzazione ad isole anche molto distanti tra di loro (decine di nanometri), dovuta pure al notevole terrazzamento della superficie visto nel paragrafo 3.1.2.

All'interno delle isole si può individuare, molto approssimativamente, una cella che descrive il reticolo di DBTP, rappresentata dal rettangolo verde in figura 3.42b. I vettori che descrivono la cella, indicati con $\bar{b}_{1,2}$, sono paralleli alle direzioni principali del substrato e valgono circa $\bar{b}_1 = (5,1 \pm 0,8) \text{ nm}$ e $\bar{b}_2 = (1,4 \pm 0,6) \text{ nm}$. La ricostruzione 5×20 della superficie di Au(100) ha dimensioni teoriche $5,748 \times 1,437 \text{ nm}^2$, quindi si può affermare che nella direzione di \bar{b}_2 il reticolo di DBTP segue la ricostruzione. Il vettore \bar{b}_1 , invece, è abbastanza diverso dal corrispondente valore teorico della ricostruzione,

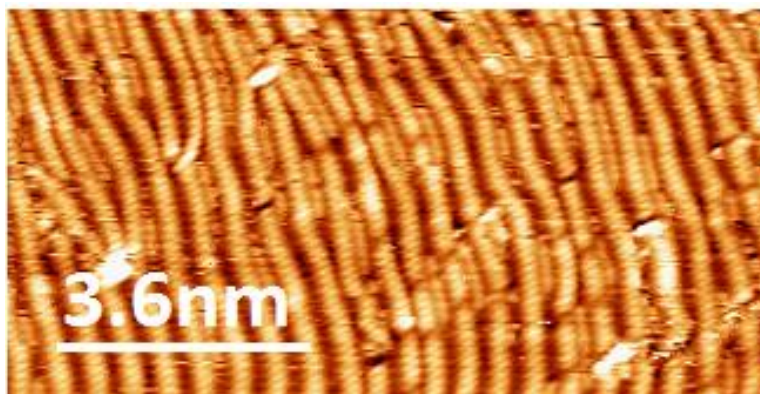
quindi è plausibile che lungo tale direzione le molecole seguano un'altra periodicità. Purtroppo, è risultato molto difficile acquisire immagini STM ad alta risoluzione, in modo da elaborare un modello rappresentativo dell'*overlayer*. Inoltre, il *pattern* LEED non mostra punti definiti a causa della presenza di isole di molecole di ridotte dimensioni, che comportano l'assenza di un ordine a lungo raggio, pertanto non si può giungere ad una conclusione definitiva riguardo alla cella riportata in figura 3.41b.

A questo punto, si effettua un primo *annealing* a 200°C per due ore: le immagini STM sono riportate in figura 3.43.



(a)

(b)



(c)

FIGURA 3.43 - a) IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DEI FILI DI PPP DOPO L'ANNEALING A 200°C: LE ORIENTAZIONI PREFERENZIALI SONO INDICATE DALLE FRECCHE ROSSE; DIMENSIONI 100×100nm², I = 0,3 nA, V = -1 V. b) IMMAGINE STM 50×50nm², I = 0,3 nA, V = -1 V. c) IMMAGINE STM SU SCALA RIDOTTA: DIMENSIONI 17×10nm², I = 0,8 nA, V = -0,8 V.

Dopo l'*annealing* a 200°C, le immagini STM mostrano la presenza di lunghi fili equispaziati e ordinati lungo due orientazioni preferenziali approssimativamente perpendicolari (si può anche vedere, in figura 3.43a, il notevole terrazzamento della superficie).

Si può ragionevolmente affermare che sono avvenuti tutti gli step della reazione di *coupling* di tipo Ullmann, dalla debromurazione del DBTP, alla creazione degli intermedi biradicalici fino alla formazione dei legami diretti C-C e di conseguenza ai fili di PPP. Dalle immagini acquisite non è possibile stabilire l'eventuale formazione di un intermedio organometallico, anche se gli studi in letteratura riportano che la specie organometallica su superfici di oro risulta instabile [86]. È stato osservato, tuttavia, che il legame C-Au-C si crea se la formazione del legame diretto C-C è stericamente impedita, ad esempio per il 5,11-dibromo-tetracene su Au(111) [87], ma non è il caso del DBTP.

La presenza di domini ordinati molto estesi, laddove a temperatura ambiente si osservavano solo piccole isole, dimostra che le molecole di DBTP sono migrate per diffusione sulla superficie fino ad incontrarsi, reagire tra di loro e formare il network ordinato di fili di PPP. I domini si organizzano lungo due direzioni preferenziali parallele alle direzioni [110] e $[1\bar{1}0]$ del substrato: pertanto, la ricostruzione 5×20 della superficie, che può svilupparsi lungo entrambe queste direzioni equivalenti per simmetria, indirizza fortemente la struttura dell'*overlayer*, tanto più considerando che la distanza media tra due fili è pari a circa 1,4 nm, in prima approssimazione concorde con la dimensione del lato corto della cella 5×20.

Nell'immagine ad alta risoluzione di figura 3.43c le striature all'interno dei fili identificano i singoli anelli benzenici della struttura, tuttavia la risoluzione complessiva dell'immagine non è tale da consentire l'elaborazione di un modello accurato. Inoltre, gli atomi di Br non sono identificabili (come invece accade per l'Ag(110) visto in precedenza), ma, in base alla temperatura dell'*annealing*, si può ragionevolmente affermare che restano adsorbiti sulla superficie tra i fili di PPP.

Nell'immagine di diffrazione LEED (figura 3.44), invece, compaiono dei punti abbastanza distinguibili non presenti nei *pattern* precedenti: essi dimostrano la presenza di un ordine a lungo raggio abbastanza importante, ma non consentono di ricavare informazioni quantitative sulla struttura dell'*overlayer*.

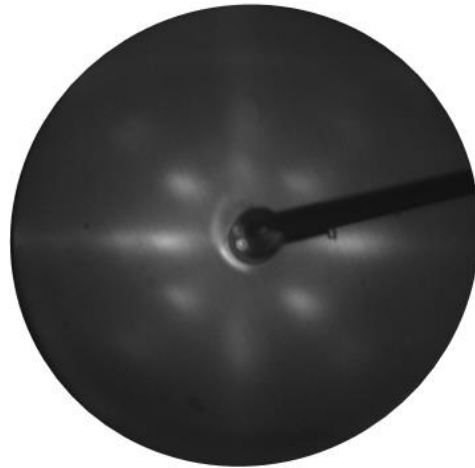
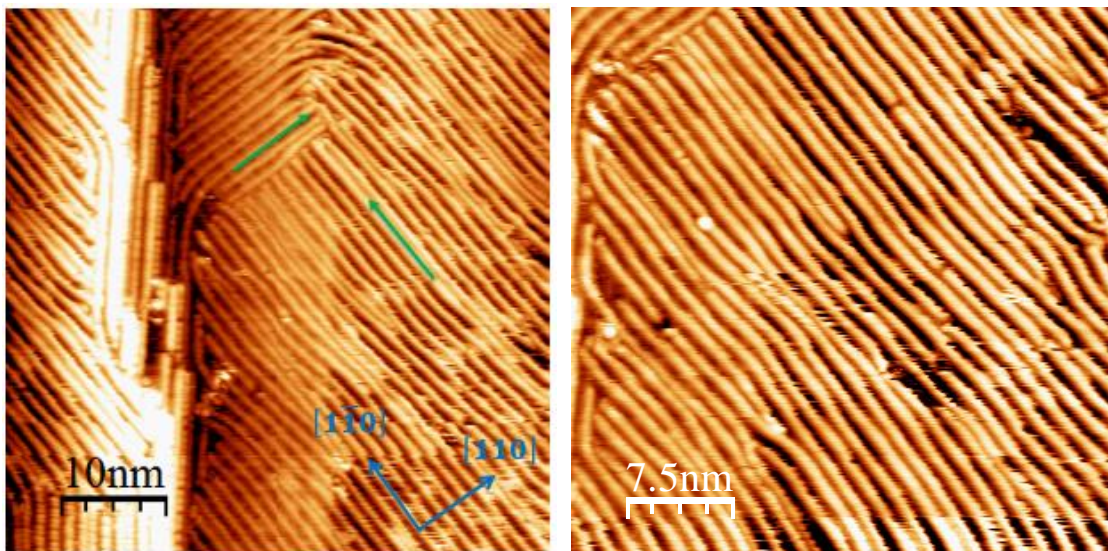


FIGURA 3.44 – PATTERN LEED A 28 eV DELLA SUPERFICIE DOPO L'ANNEALING A 200°C.

3.3.2 *Annealing* a 280°C e a 390°C: nessuna reazione tra i fili

Si effettuano due stadi di *annealing*: il primo a 280°C per due ore (figura 3.45), il secondo a 390°C per due ore (figura 3.46).



(a)

(b)

FIGURA 3.45 - a) IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DEI FILI DI PPP DOPO L'ANNEALING A 280°C: LE ORIENTAZIONI PREFERENZIALI SONO INDICATE DALLE FRECCHE VERDI; DIMENSIONI 50x50nm², I = 0,2 nA, V = -1,3 V. b) IMMAGINE STM 38x38nm², I = 0,3 nA, V = -1,6 V.

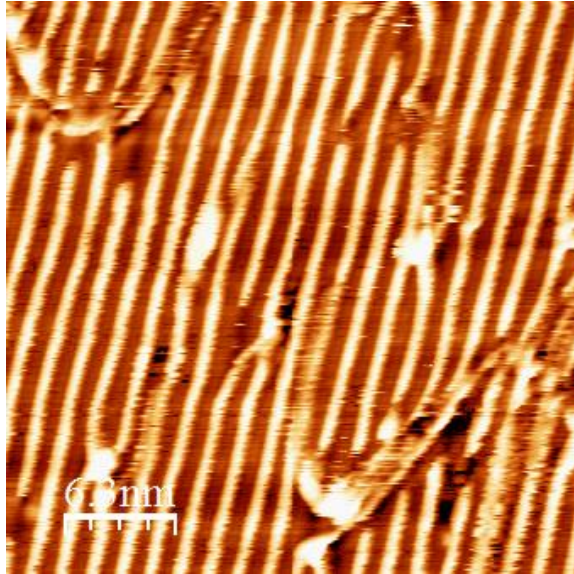


FIGURA 3.46 – IMMAGINE STM DOPO L'ANNEALING A 390°C: DIMENSIONI 32×32nm², I = 0,5 nA, V = -1,6 V.

Gli *annealing* a 280°C e a 390°C non mutano significativamente la morfologia strutturale dell'*overlayer*: in entrambi i casi i fili di PPP restano organizzati nei due domini lungo le direzioni [110] e [1 $\bar{1}$ 0] della superficie, mantenendosi ad una distanza sempre attorno a 1,4 nm. In realtà, dopo il secondo *annealing* in alcuni punti (dove aumenta il contrasto di luminosità) si nota l'avvicinamento dei fili che cominciano a reagire lateralmente tra loro, ma la tendenza generale è quella di rimanere ben separati (figura 3.46). Questa evidenza sperimentale è sorprendente, se confrontata con i lavori in letteratura su altre superfici, poiché a 390°C il bromo dovrebbe essere quasi totalmente desorbito e quindi dovrebbe venire meno uno dei principali ostacoli al movimento laterale dei fili. In realtà ciò confermerebbe il notevole effetto templante da parte della ricostruzione 5×20 della superficie di Au(100). Purtroppo, la mancanza di alta risoluzione nelle immagini STM acquisite non permette di verificare la presenza o meno degli atomi di Br sulla superficie, pertanto non si può spiegare con certezza il motivo della separazione tra i fili.

3.3.3 Annealing a 420°C: fili di PPP ancora separati

Si effettua un ulteriore ciclo di *annealing* a 420°C per 2 ore (figura 3.47).

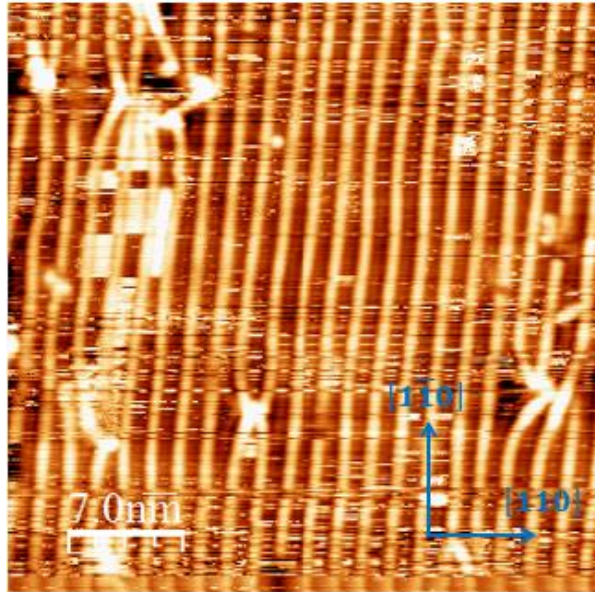


FIGURA 3.47 - IMMAGINE STM DEI FILI DI DBTP DOPO L'ANNEALING A 420°C: DIMENSIONI 35×35nm², I = 0,3 nA, V = 1,5 V.

La situazione è di fatto rimasta la stessa rispetto al precedente annealing, con un leggero aumento delle zone di contatto tra i fili, che però si mantengono separati lungo le direzioni principali del substrato, ad una distanza media sempre pari a circa 1,4 nm. Anche in questo caso si può dire, senza tuttavia averne la certezza, che la ricostruzione della superficie esercita un importante effetto templante nel mantenere la struttura dell'*overlayer* molto ordinata anche ad alta temperatura.

3.3.4 Annealing a 480°C: formazione dei GNRs

L'ultimo ciclo di annealing è effettuato a 480°C per 4 ore: le immagini STM sono riportate in figura 3.48.

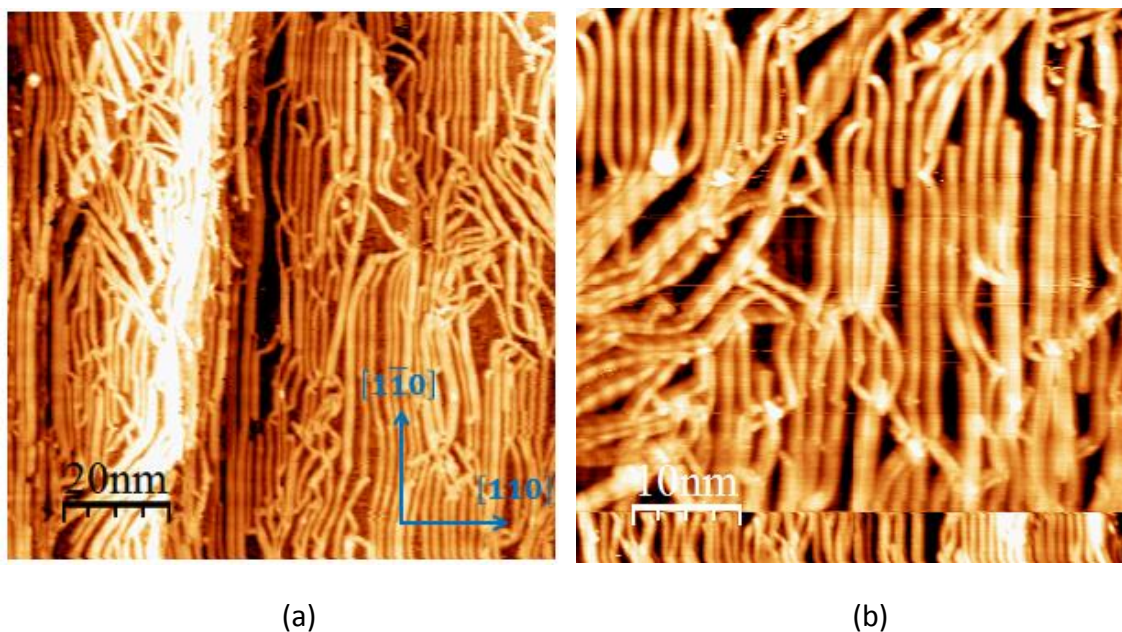


FIGURA 3.48 - IMMAGINI STM DEL CAMPIONE DOPO L'ANNEALING FINALE A 480°C: a) DIMENSIONI 100×100nm², $I = 1,0$ nA, $V = -2,8$ V; b) DIMENSIONI 50×50nm², $I = 1,2$ nA, $V = -2,8$ V.

Le immagini STM dopo l'*annealing* a 400°C mostrano chiaramente l'avvenuta formazione di aGNRs a seguito delle reazioni di ciclodeidrogenazione inter-fili: la struttura derivante è più disordinata rispetto a quella osservata dopo gli *annealing* precedenti, e presenta GNRs di diverse larghezze, lunghezze e orientamento. Tuttavia, permane un grado di ordine abbastanza importante lungo la direzione della ricostruzione 5×20 della superficie. Prevalgono GNRs con $N_a = 6$ e $N_a = 9$ della famiglia 3p, mentre la lunghezza media è di circa 25-30 nm, anche se si notano GNRs lunghi oltre 50 nm.

In conclusione, la sintesi di aGNRs da DBTP su Au(100) si contraddistingue per l'elevata temperatura richiesta alle ultime fasi della reazione, in particolare per la ciclodeidrogenazione tra i fili di PPP; nonostante questo, permette di ottenere GNRs sufficientemente lunghi e ordinati lungo direzioni preferenziali.

3.4 Sintesi di aGNRs da DBTP su Au(110)

Al pari della superficie di Au(100), anche la superficie di Au(110) è stata finora poco studiata come supporto per la sintesi di GNR: in questo progetto di tesi si vuole capire

l'influenza della sua peculiare morfologia, caratterizzata dalla presenza di lunghi e profondi canali lungo un'unica direzione (vedi paragrafo 3.1.3), sulla crescita di aGNRs a partire da DBTP come precursore molecolare.

3.4.1 Deposizione di DBTP: ricostruzione 1×4 della superficie

Le molecole di DBTP vengono depositate sul substrato di Au(100), mantenuto a temperatura ambiente, per un tempo sufficiente ad ottenere un alto grado di ricoprimento. Tuttavia, dalle immagini STM su larga scala (di cui si riporta un esempio in figura 3.49) non sempre è facile individuare la presenza delle molecole di DBTP, soprattutto a causa della morfologia della superficie, con filari di atomi di Au in rilievo (e quindi molto più luminosi) rispetto al resto della superficie.

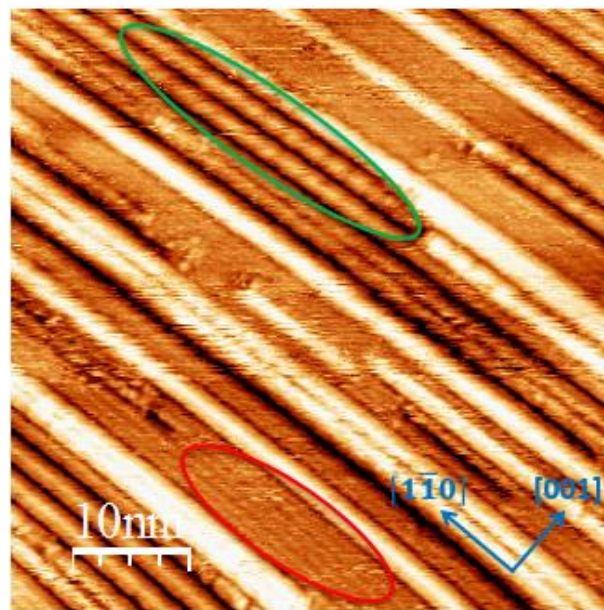


FIGURA 3.49 - IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DEL DEPOSITO DI DBTP SU AU(110) A TEMPERATURA AMBIENTE. LE FRECCE BLU MOSTRANO LE DIREZIONI PRINCIPALI DELL'AU(110), IL CERCHIO VERDE EVIDENZIA I FILARI DI MOLECOLE DEPOSITATE, MENTRE IL CERCHIO ROSSO EVIDENZIA LA SUPERFICIE DI AU(110) PULITA, SENZA DEPOSITO, CON RICOSTRUZIONE 2×1 ; DIMENSIONI $50\times 50\text{nm}^2$, $I = 0,3\text{ nA}$, $V = -0,7\text{ V}$.

Nell'immagine STM in figura 3.49 si osservano in alcune zone (cerchio verde) filari di molecole disposti lungo i canali della ricostruzione superficiale (direzione $[1\bar{1}0]$), mentre altrove (cerchio rosso) la superficie resta pulita e la misurazione della distanza media tra i filari degli atomi di Au mostra che viene mantenuta la ricostruzione "missing row" 1×2 . Si sceglie quindi di effettuare un ulteriore deposito, in modo da accrescere le

possibilità di ottenere un alto ricoprimento della superficie. Le immagini su larga scala evidenziano in questo caso un elevato ricoprimento della superficie, come visibile in figura 3.50, insieme ad un'immagine su scala ridotta.

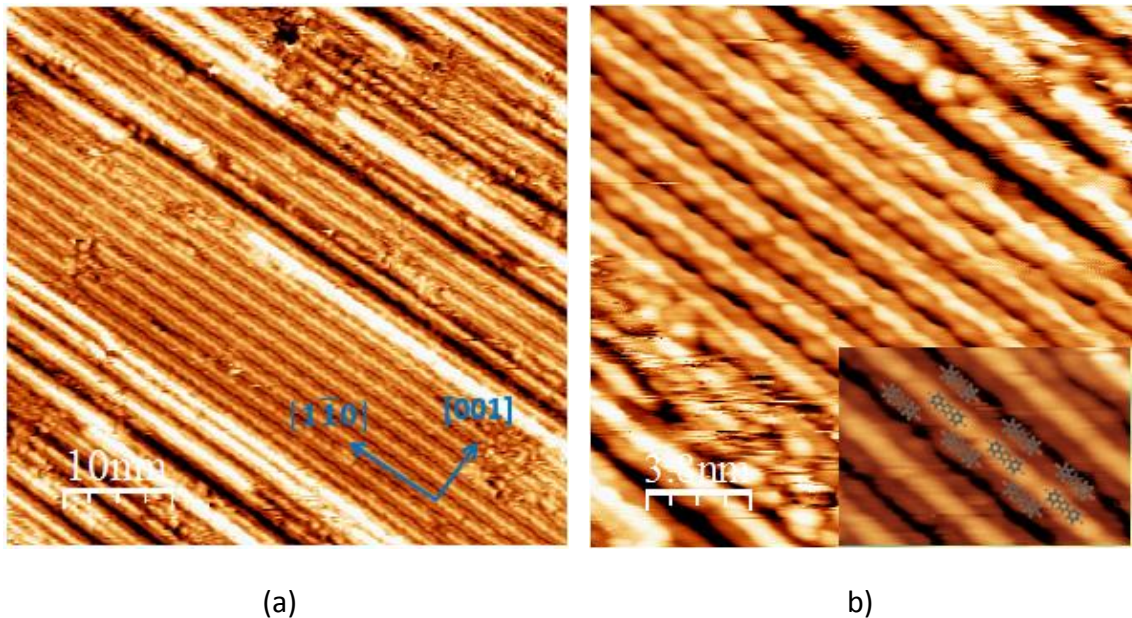


FIGURA 3.50 – a) IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DELLA SUPERFICIE DI AU(110) DOPO IL SECONDO DEPOSITO DI DBTP A TEMPERATURA AMBIENTE; DIMENSIONI $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $I = 0,4 \text{ nA}$, $V = -1,2 \text{ V}$. b) IMMAGINE STM AD ALTA RISOLUZIONE: $19 \times 19 \text{ nm}^2$, $I = 1 \text{ nA}$, $V = -1,1 \text{ V}$. NEL RETTANGOLO IN BASSO A DESTRA È MOSTRATO UN INGRANDIMENTO DELL'IMMAGINE CON UN MODELLO BALL AND STICK DELLE MOLECOLE DEPOSITATE.

L'immagine di diffrazione LEED, con la simulazione LEEDpat parzialmente sovrapposta, è invece riportata in figura 3.51: si osservano dei punti abbastanza ben definiti, a dimostrazione di un ordine a lungo raggio del sistema *overlayer*/superficie rilevante.

I calcoli effettuati sulle immagini STM evidenziano una nuova ricostruzione della superficie di Au(110) con cella elementare 1×4 , ossia di lunghezza doppia lungo la direzione [001] rispetto alla ricostruzione "missing row": la presenza di questa nuova ricostruzione comporta l'allargamento dei canali che caratterizzano la morfologia della superficie. Il *pattern* LEED conferma la ricostruzione 1×4 , anche se i punti presenti sono allungati, forse per la concomitante presenza di altre ricostruzioni superficiali minoritarie, caratterizzate da diversa periodicità.

Sulla base delle informazioni raccolte è possibile elaborare il modello della struttura dell'*overlayer* riportato in figura 3.52.

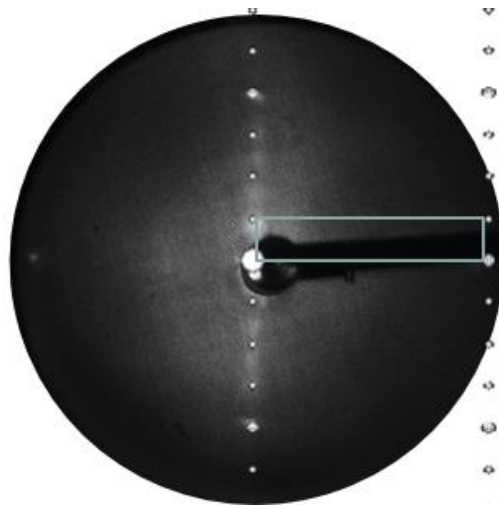


FIGURA 3.51 – IMMAGINE DI DIFFRAZIONE LEED A 44 eV DELLA SUPERFICIE DOPO I DEPOSITI DI DBTP, CON PARZIALMENTE SOVRAPPOSTA LA SIMULAZIONE LEEDPAT. IN AZZURRO È EVIDENZIATA LA CELLA UNITARIA.

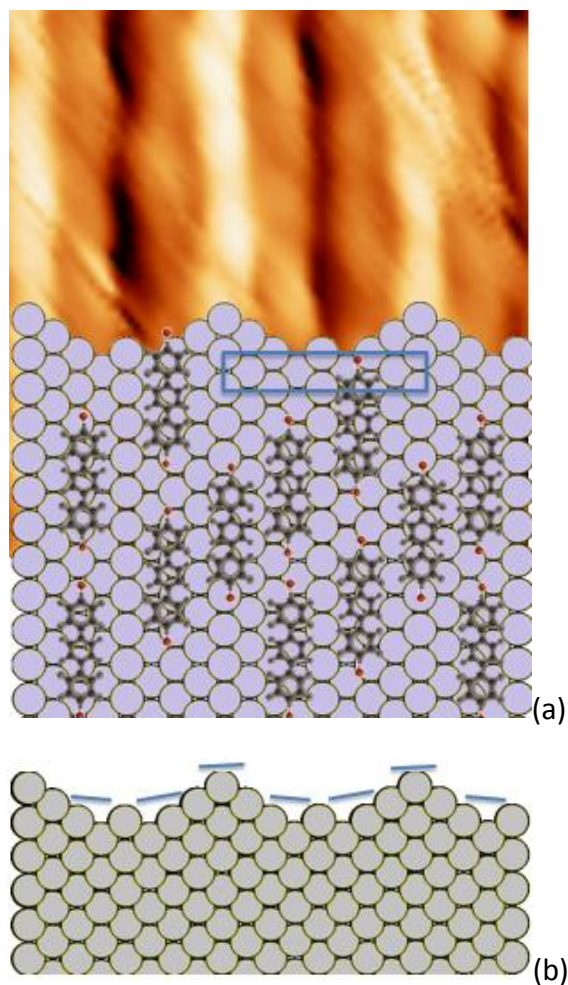


FIGURA 3.52 – IMMAGINI DALL'ALTO (a) E LATERALE (b) DELLA STRUTTURA IPOTIZZATA PER IL SISTEMA OVERLAYER/SUPERFICIE DOPO LA DEPOSIZIONE DEL DBTP. IN (a) È RAPPRESENTATA IN BLU LA CELLA UNITARIA DELLA RICOSTRUZIONE 1×4 DELLA SUPERFICIE DI AU(110), DI DIMENSIONI TEORICHE $2,874 \times 16,26 \text{ \AA}^2$.

Come si può osservare dal modello proposto, nelle immagini STM le linee più luminose e spesse lungo la direzione $[1\bar{1}0]$ rappresentano i filari di atomi di Au sulla sommità delle creste tra canale e canale della ricostruzione, mentre le linee molto scure e più sottili nella medesima direzione e con la stessa periodicità rappresentano il fondo dei canali. Le molecole di DBTP si organizzano lungo la direzione $[1\bar{1}0]$ sui lati delle valli, in posizione approssimativamente sfasata una rispetto all'altra; inoltre, dalla leggera variazione di contrasto e di larghezza nei filari di Au, è possibile che alcune molecole si trovino anche sulla sommità delle creste. Pertanto, è presente un unico dominio di orientazione delle molecole sulla superficie, a differenza dei casi visti in precedenza. In base agli studi di letteratura per campioni di Au(111), a temperatura ambiente le molecole di DBTP non dovrebbero essere debromurate (non si osserva la formazione dell'intermedio organometallico, [32]), tuttavia la limitata risoluzione delle immagini acquisite non consente di dimostrare questa ipotesi.

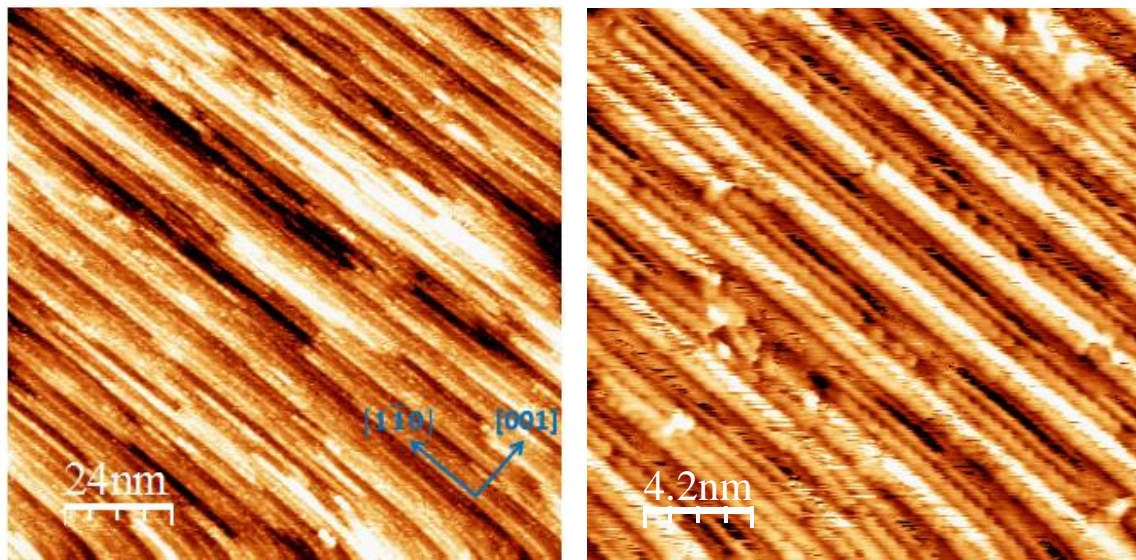
In ultima analisi, sia il *pattern* LEED sia le immagini STM permettono di determinare la cella elementare della nuova ricostruzione della superficie, che però non rappresenta la periodicità dell'*overlayer*, la quale non è determinabile con sufficiente accuratezza.

3.4.2 Annealing a 170°C: ricostruzione 1×5 della superficie e fili di PPP

Si effettua un primo stadio di *annealing* a 170°C per 2 ore: le immagini STM su larga scala e su scala ridotta sono riportate in figura 3.53.

L'immagine di diffrazione LEED è riportata in figura 3.54: anche in questo caso i punti ben definiti dimostrano l'organizzazione ordinata a lungo raggio dell'*overlayer* sulla superficie.

I calcoli sulle immagini STM e il *pattern* LEED confermano la presenza di una nuova ricostruzione della superficie, con cella elementare 1×5, quindi più grande rispetto alla situazione precedente (deposito di DBTP a temperatura ambiente). Inoltre, dalle immagini STM su scala ridotta si può affermare che è avvenuta la reazione di *coupling* di tipo Ullmann tra le molecole di DBTP, con formazione di lunghi fili di PPP lungo la direzione della ricostruzione, organizzati quindi in un unico dominio orientazionale. Il modello rappresentativo della struttura nel suo complesso è riportato in figura 3.55.



(a)

(b)

FIGURA 3.53 – a) IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DEL CAMPIONE DOPO L'ANNEALING A 170°C: DIMENSIONI 120×120nm², I = 0,6 nA, V = -0,9 V. b) IMMAGINE STM 21×21nm², I = 6 nA, V = -1,1 V.

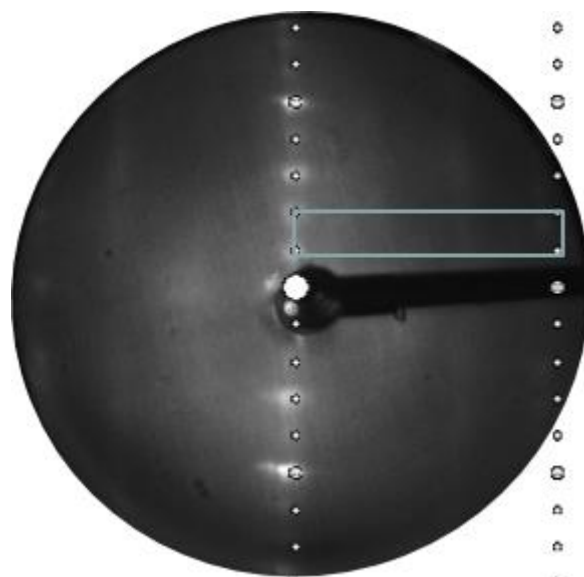


FIGURA 3.54 – PATTERN LEED A 46 eV DELLA SUPERFICIE DOPO L'ANNEALING A 170°C, CON LA SIMULAZIONE LEEDPAT PARZIALMENTE SOVRAPPOSTA. IN AZZURRO È EVIDENZIATA LA CELLA UNITARIA.

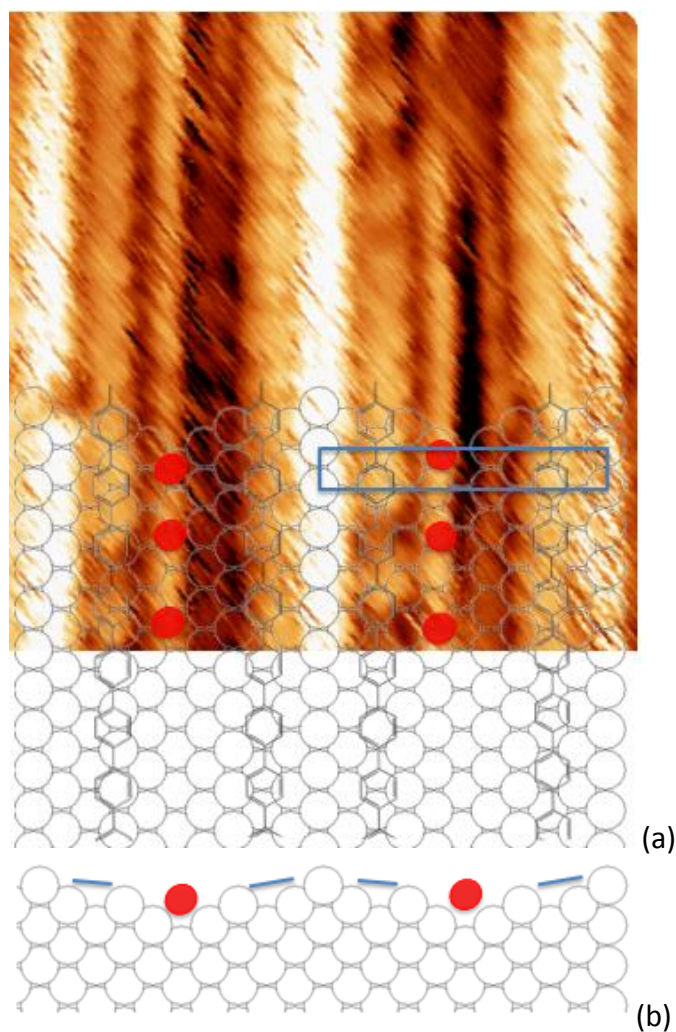


FIGURA 3.55 - IMMAGINI DALL'ALTO (a) E LATERALE (b) DELLA STRUTTURA IPOTIZZATA PER IL SISTEMA OVERLAYER/SUPERFICIE DOPO L'ANNEALING A 170°C. I CERCHI ROSSI RAPPRESENTANO GLI ATOMI DI Br. IN (a) È MOSTRATA IN BLU LA CELLA UNITARIA DELLA RICOSTRUZIONE 1×5 DELLA SUPERFICIE DI AU(110), DI DIMENSIONI TEORICHE 2,874×20,325 Å².

I fili di PPP si trovano sulle faccette che costituiscono i canali, disposti a coppie all'interno di ciascuno di essi. Le linee luminose in fondo ad ogni valle vengono attribuite agli atomi di Br provenienti dalle molecole di DBTP, che contribuiscono a mantenere separati i fili di PPP. Anche in questo caso, stante la limitata risoluzione delle immagini STM e del *pattern* LEED, non si riesce a determinare in modo accurato la cella dell'*overlayer*, ma si può risalire solamente alla cella elementare della ricostruzione (mostrata in blu in figura 3.55a).

3.4.3 *Annealing* a 280°C: ricostruzione 1×3 della superficie e desorbimento del Br

Si effettua un secondo stadio di *annealing* a 280°C per 12 ore: le immagini STM su larga scala e su scala ridotta sono riportate in figura 3.56.

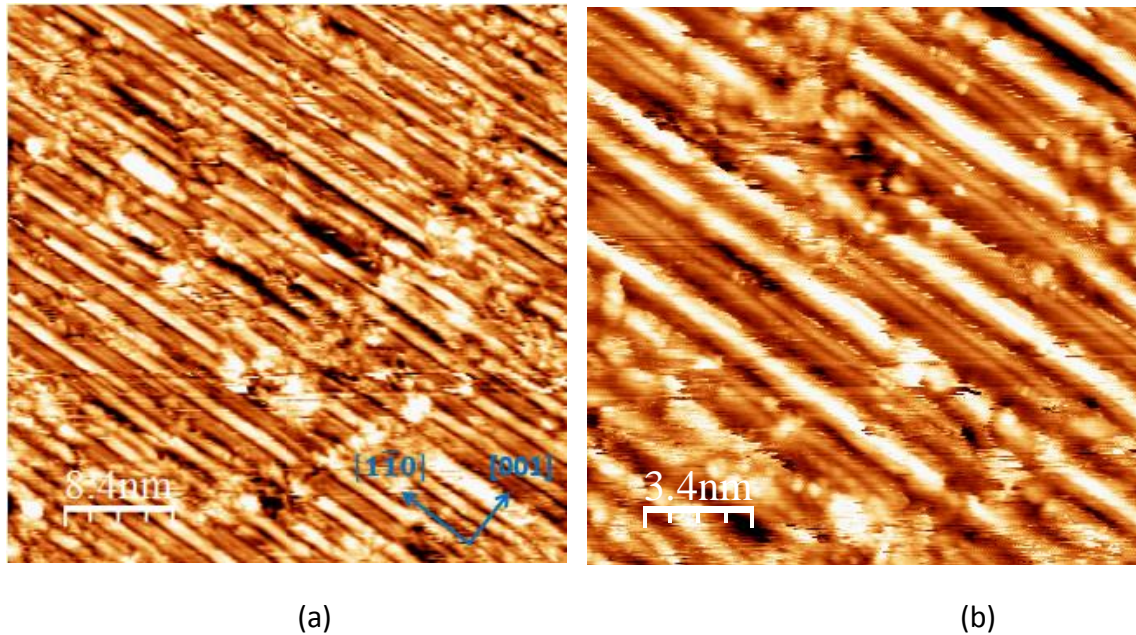


FIGURA 3.56 – a) IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DEL CAMPIONE DOPO L'ANNEALING A 280°C: DIMENSIONI 42×42nm², I = 1 nA, V = -1 V. b) IMMAGINE STM 17×17nm², I = 1,1 nA, V = -1,2 V.

Il *pattern* LEED della superficie, riportato in figura 3.57, mostra ancora punti ben definiti, a dimostrazione di un ordine a lungo raggio del sistema *overlayer*/superficie. A seguito del lungo *annealing* a 280°C la ricostruzione della superficie cambia ancora, passando da 1×5 a 1×3 (dimensioni teoriche 2,874×12,195 Å²), come dimostrato anche dall'immagine di diffrazione LEED. Ciò potrebbe essere legato all'inizio del desorbimento degli atomi di Br, che dopo l'*annealing* a 200°C occupavano il fondo dei canali: lo spazio lasciato libero dal loro desorbimento potrebbe infatti indurre la superficie a riorganizzarsi con una ricostruzione data dalla presenza di valli più strette. Inoltre, nelle immagini STM, dove aumenta la luminosità, si osserva l'inizio di reazioni laterali tra i fili di PPP, che in alcune zone assumono un'orientazione meno regolare: questo aspetto sembra ulteriormente confermare l'inizio del desorbimento del bromo.

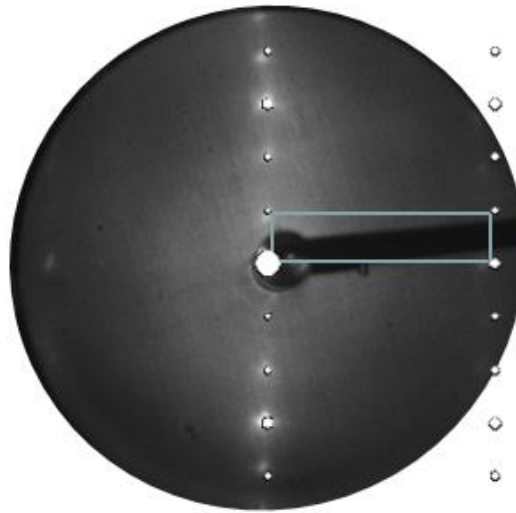


FIGURA 3.57 - PATTERN LEED A 51 eV DELLA SUPERFICIE DOPO L'ANNEALING A 280°C, CON LA SIMULAZIONE LEEDPAT PARZIALMENTE SOVRAPPOSTA. IN AZZURRO È EVIDENZIATA LA CELLA UNITARIA.

Un'ipotesi del modello della superficie è rappresentata in figura 3.58. Tuttavia, la scarsa risoluzione e chiarezza delle immagini STM acquisite non permette di sostenerne la totale correttezza.

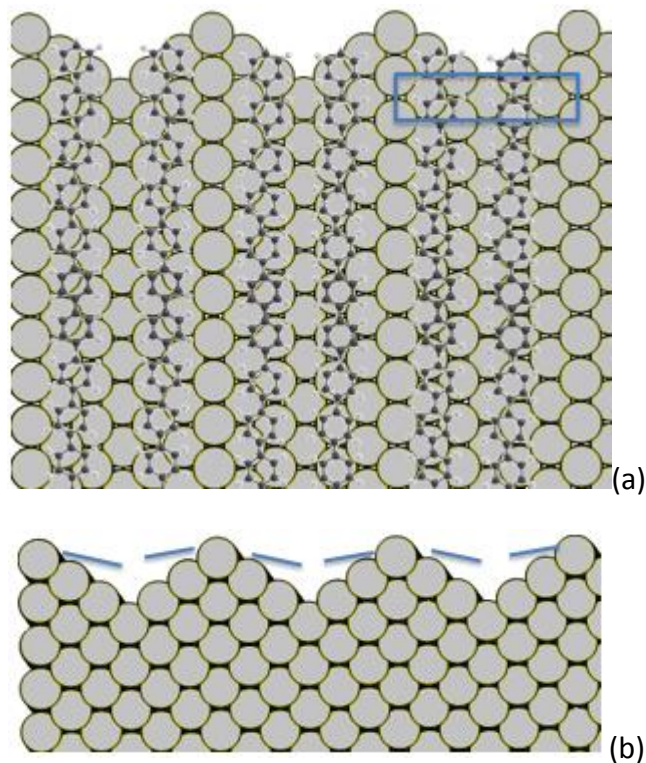


FIGURA 3.58 - IMMAGINI DALL'ALTO (a) E LATERALE (b) DELLA STRUTTURA IPOTIZZATA PER IL SISTEMA OVERLAYER/SUPERFICIE DOPO L'ANNEALING LUNGO A 280°C. IN (a) È MOSTRATA IN BLU LA CELLA UNITARIA DELLA RICOSTRUZIONE 1×3 DELLA SUPERFICIE DI Au(110), DI DIMENSIONI TEORICHE 2,874×12,195 Å².

3.4.4 *Annealing* a 330°C e 360°C: formazione dei GNRs

In conclusione, si effettuano due cicli di *annealing*: il primo a 330°C per tre ore (figura 3.59), mentre il secondo a 350°C per due ore (figura 3.60).

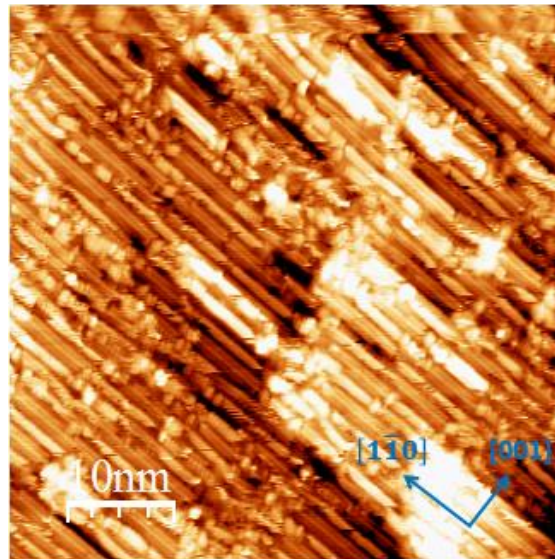


FIGURA 3.59 - IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DEL CAMPIONE DOPO L'ANNEALING A 330°C: DIMENSIONI 50×50nm², I = 1,7 nA, V = -0,6 V.

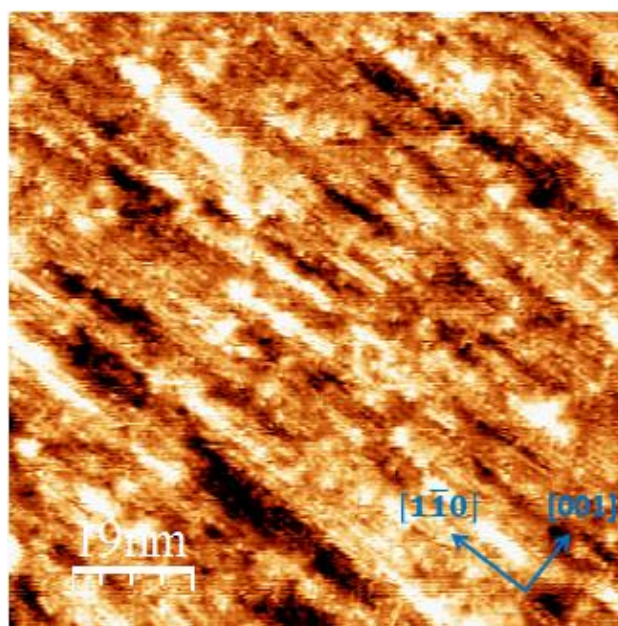


FIGURA 3.60 - IMMAGINE STM SU LARGA SCALA DEL CAMPIONE DOPO L'ANNEALING A 360°C: DIMENSIONI 95×95nm², I = 1,9 nA, V = -1,4 V.

L'*annealing* a 330°C non muta significativamente la morfologia della superficie: i lunghi polimeri di PPP restano disposti lungo la direzione $[1\bar{1}0]$, ma aumentano le connessioni laterali tra i fili, a causa del desorbimento del bromo che ne facilita il movimento. Il *pattern* LEED presenta punti sfocati e poco definiti, a dimostrazioni del crescente grado di disordine della superficie; dalle immagini STM si ricava una separazione tra i filari di atomi di Au ancora concorde con una ricostruzione 1×3 della superficie.

Infine, dopo l'*annealing* a 360°C le immagini appaiono poco definite, ma dal notevole aumento di luminosità si può in ogni caso evincere la formazione degli aGNRs, i quali si mantengono abbastanza ordinati lungo la direzione della ricostruzione, attraverso la reazione laterale di ciclodeidrogenazione tra i fili. I GNRs sono però abbastanza corti (non più di 20 nm), a differenza dei polimeri di PPP che superavano anche i 50 nm di lunghezza: questo aspetto dimostra il forte effetto templante della ricostruzione superficiale, in grado di mantenere separati i fili anche dopo il totale desorbimento degli atomi di Br, rendendone difficile la reazione laterale per formare i GNRs.

3.5 Confronto tra le sintesi di aGNRs a partire da DBTP sulle superfici di Au(111), Au(100) e Au(110)

A questo punto è interessante confrontare gli stadi di crescita degli aGNRs a partire da DBTP su Au(100) e Au(110) con la medesima sintesi effettuata da A. Basagni e collaboratori su Au(111), descritta nel primo capitolo [32].

La deposizione del DBTP avviene in tutti e tre i casi a temperatura ambiente, tuttavia le molecole si dispongono sulle superfici con orientazioni differenti: per quanto riguarda l'Au(111) esse assumono posizioni sfasate una rispetto all'altra, formando un *array* molto ordinato che non segue la ricostruzione *herringbone* della superficie; su Au(100) e su Au(110), invece, le molecole si organizzano in domini che seguono le rispettive ricostruzioni superficiali (figura 3.61).

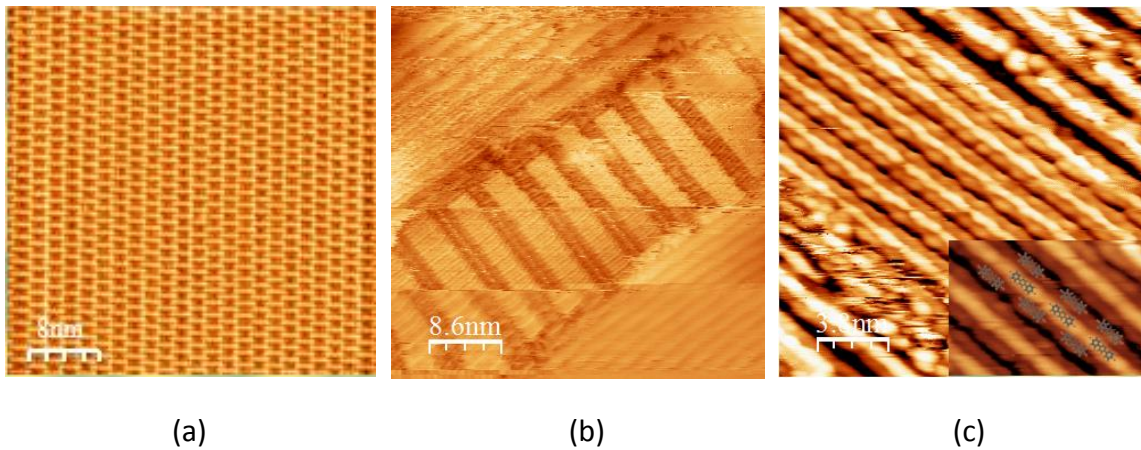
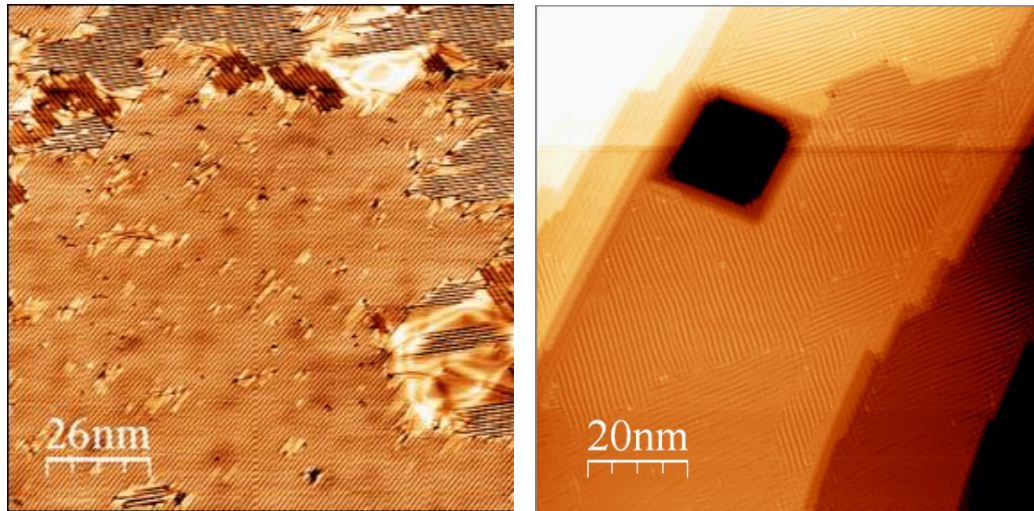


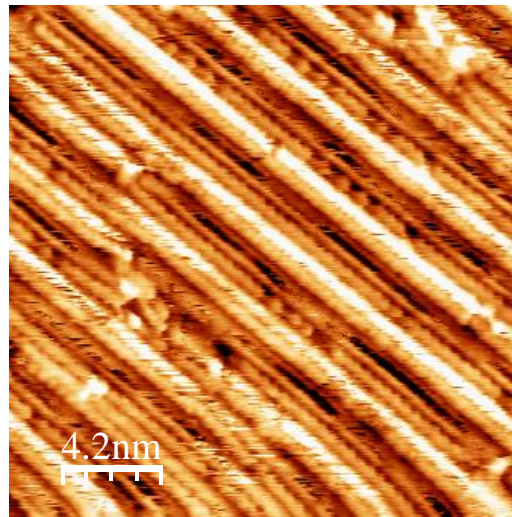
FIGURA 3.61 – CONFRONTO TRA L'ORGANIZZAZIONE SUPERFICIALE DELLE MOLECOLE DI DBTP DOPO LA DEPOSIZIONE A TEMPERATURA AMBIENTE SULLE TRE SUPERFICI DI AU CONSIDERATE: a) Au(111) [32], b) Au(100) E c) Au(110).

A seguito di *annealing* compresi tra 150°C e 200°C, su tutte e tre le superfici si osserva la formazione di lunghi fili di PPP, ordinati lungo direzioni preferenziali che dipendono dalla simmetria della superficie: su Au(111) si osserva la presenza di tre domini a 120° uno rispetto all'altro, su Au(100) si formano due domini perpendicolari, ciascuno dei quali segue la ricostruzione 5×20 della superficie, mentre su Au(110) è visibile un unico dominio orientazionale, con i fili disposti lungo la direzione dei canali che caratterizzano la superficie (figura 3.62). Su Au(111) e su Au(110) si osserva inoltre la presenza degli atomi di Br, che sono disposti in modo ordinato tra i fili di PPP contribuendo a mantenerli equidistanziati; su Au(100) la bassa risoluzione delle immagini STM non permette di distinguere chiaramente gli atomi di Br, ma è lecito supporre che anche in questo caso essi siano adsorbiti sulla superficie tra i fili di PPP.



(a)

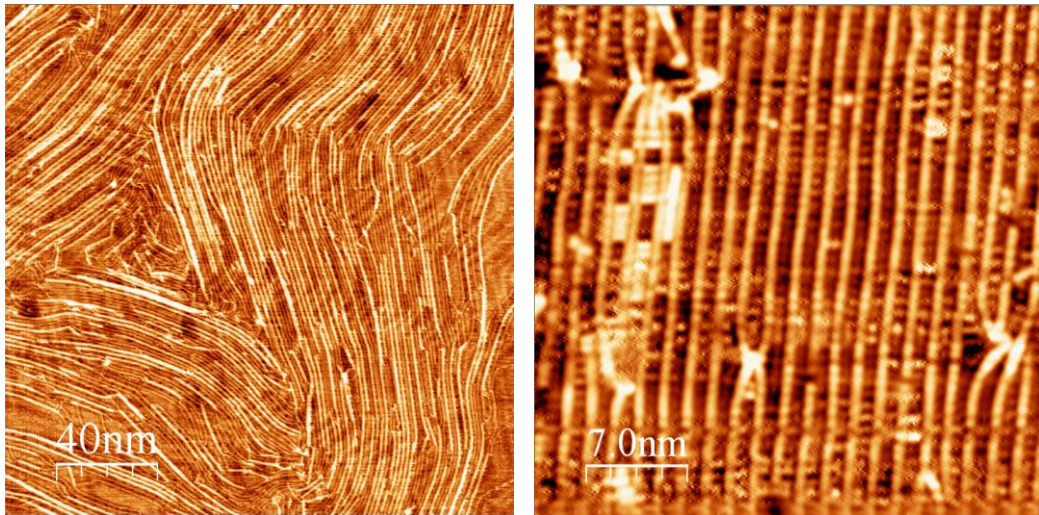
(b)



(c)

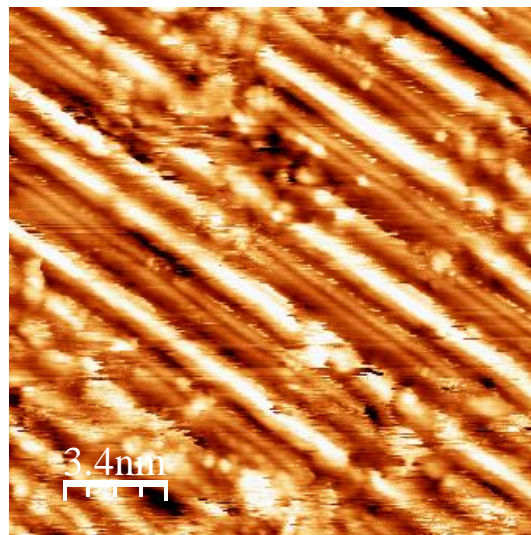
FIGURA 3.62 – CONFRONTO TRA LA DISPOSIZIONE DEI FILI DI PPP SULLE TRE SUPERFICI DI AU CONSIDERATE: a) Au(111), SI NOTA LA PRESENZA DI TRE DOMINI [32]; b) Au(100), SI OSSERVANO DUE DOMINI; c) Au(110), È PRESENTE UN UNICO DOMINIO.

Gli *annealing* successivi, a temperature comprese tra 250°C e 300°C circa, comportano una diminuzione dell'ordine a lungo raggio della struttura dell'*overlayer*, in gran parte dovuta al desorbimento del bromo dalla superficie. Tuttavia, le differenze tra le superfici sono importanti: su Au(111), infatti, i fil di PPP assumono andamenti molto sinuosi che solo su larga scala ricordano i tre domini visti in precedenza, mentre su Au(100) e su Au(110) essi si mantengono nel complesso molto ordinati ed equidistanziati, a causa della presenza di un forte effetto templante delle rispettive ricostruzioni superficiali, che invece influisce in misura molto minore nel caso dell'Au(111) (figura 3.63).



(a)

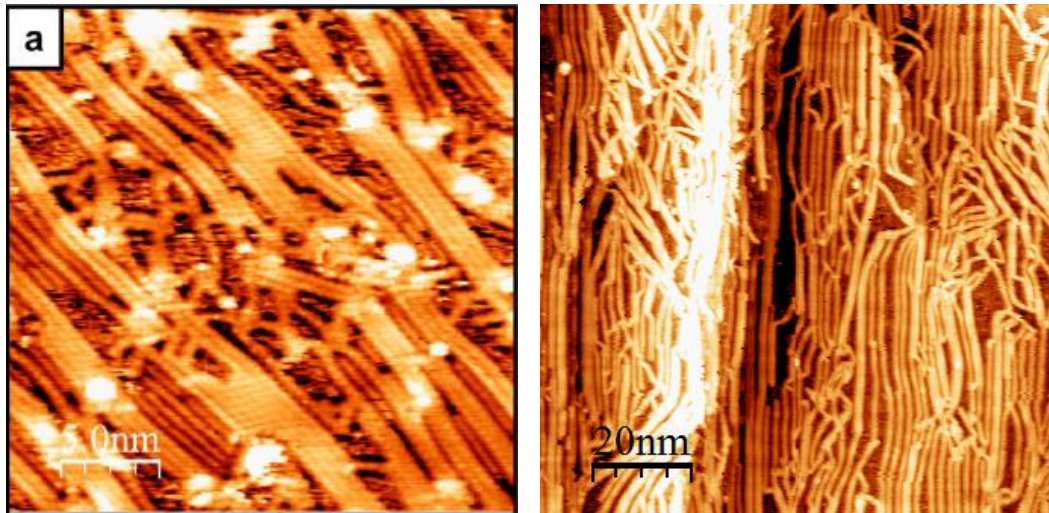
(b)



(c)

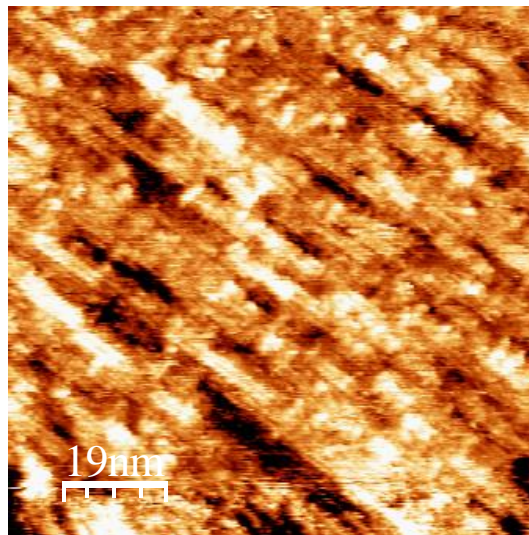
FIGURA 3.63 – CONFRONTO TRA LA DISPOSIZIONE DEI FILI DI PPP DOPO IL DESORBIMENTO DEL BROMO SULLE TRE SUPERFICI DI AU CONSIDERATE: a) AU(111) [32], b) AU(100) E c) AU(110).

Infine, gli *annealing* a temperature più elevate, superiori a 360°C, portano alla formazione di aGNRs, con caratteristiche molto diverse in base al tipo di superficie (figura 3.64).



(a)

(b)



(c)

FIGURA 3.64 – CONFRONTO TRA LA STRUTTURA FINALE DEGLI AGNRS SUPPORTATI SU a) Au(111) [32], b) Au(100) E c) Au(110).

I GNRs supportati su Au(111), che si formano dopo *annealing* a circa 370°C, sono mediamente corti (circa 15 nm) e presentano una dispersione delle larghezze piuttosto ampia, in quanto sono visibili GNRs con $N_a = 6, 9, 12, 15$ della serie $3p$. Inoltre, si osservano numerose ramificazioni e connessioni laterali tra GNRs diversi a dare una struttura poco ordinata a lungo raggio: una volta desorbiti gli atomi di Br, infatti, i fili di PPP hanno grande libertà di movimento e possono unirsi lateralmente in più modi distinti, a dimostrazione della bassa influenza della ricostruzione superficiale sulla struttura finale. Le superfici di Au(100) e Au(110), invece, mostrano un forte effetto templante, già visto in precedenza, che induce i GNRs a rimanere ordinati lungo le direzioni preferenziali dei fili di PPP. Su Au(100) la reazione di ciclodeidrogenazione tra i

PPP avviene solo dopo *annealing* a 480°C, producendo GNRs lunghi anche 50 nm e poco dispersi in larghezza (prevalentemente $N_a = 6, 9$), mentre su Au(110) i GNRs sono visibili già a temperature inferiori (360°C), ma la particolare ricostruzione della superficie in canali non consente la formazione di GNRs molto lunghi (al massimo 20 nm) o molto larghi (soprattutto $N_a = 6$).

In conclusione, le tre principali superfici di Au a basso indice di Miller, cioè Au(111), Au(100) e Au(110), permettono di sintetizzare GNRs con caratteristiche diverse tra loro e sfruttabili in base al tipo di analisi o applicazioni richieste, a partire dal medesimo precursore molecolare (DBTP): questa differenziazione nella struttura finale dei GNRs è dovuta alle diverse ricostruzioni superficiali che comportano, tra l'altro, temperature di *annealing* anche molto diverse per i vari stadi della sintesi.

3.6 Verifica della stabilità in aria dei campioni di GNRs tramite spettroscopia Raman

L'ultima parte di questo lavoro di tesi prevede di verificare la stabilità in aria dei campioni di aGNRs prodotti in UHV, il cui processo di sintesi è stato descritto nei precedenti capitoli. In particolare, si cerca di dimostrare il mantenimento sia dell'ordine a lungo raggio della struttura dell'*overlayer*, attraverso immagini STM ottenute da uno strumento lavorante in aria, sia della struttura chimica dei GNRs, mediante l'acquisizione di spettri Raman (anche in questo caso con uno strumento operante in aria). Purtroppo, l'ottenimento di immagini STM in aria è risultato alquanto difficile, in massima parte a causa dei contaminanti (polvere, ecc.) provenienti dall'ambiente circostante che si depositano in gran quantità sui campioni. Di conseguenza, le uniche informazioni sulla stabilità dei GNRs sono ricavate attraverso la spettroscopia Raman.

Si effettua l'analisi dei GNRs sintetizzati su Au(100) e su Au(110): gli spettri Raman acquisiti per i due campioni sono riportati nelle figure 3.65 e 3.66.

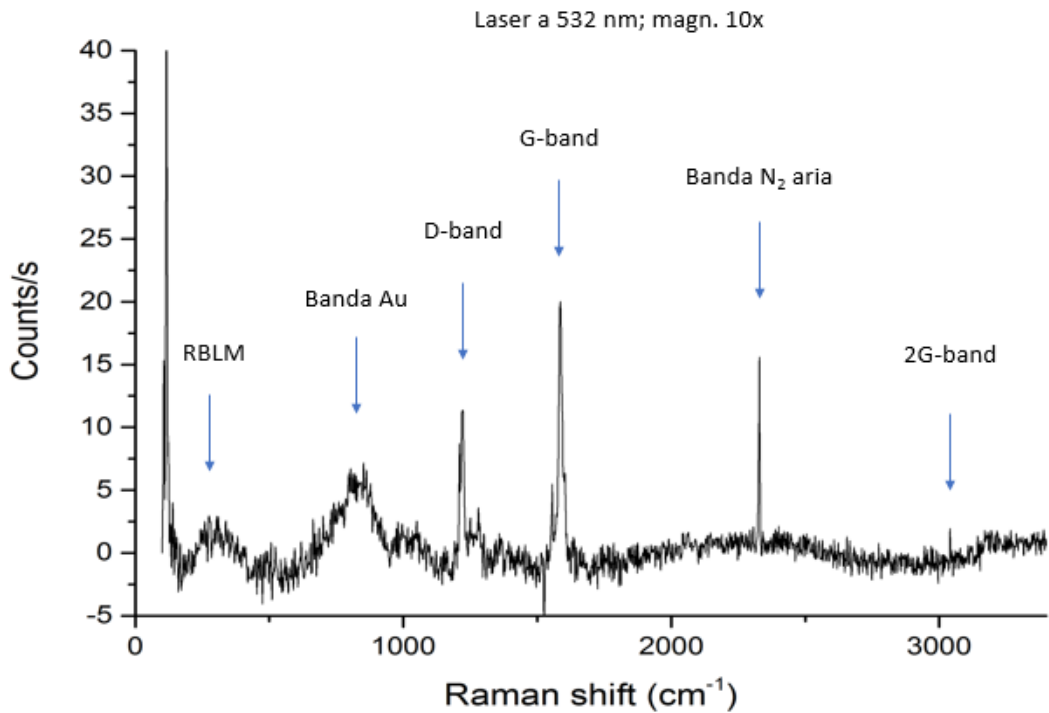


FIGURA 3.65 – SPETTRO RAMAN DEI GNRS SUPPORTATI SU AU(100) MISURATO CON SORGENTE LASER A 532 NM E OBIETTIVO 10 \times , PER UN TEMPO TOTALE DI ACQUISIZIONE DI 10 MINUTI. LE FRECCE BLU MOSTRANO L’ASSEGNAZIONE DEI PICCHI PIÙ INTENSI.

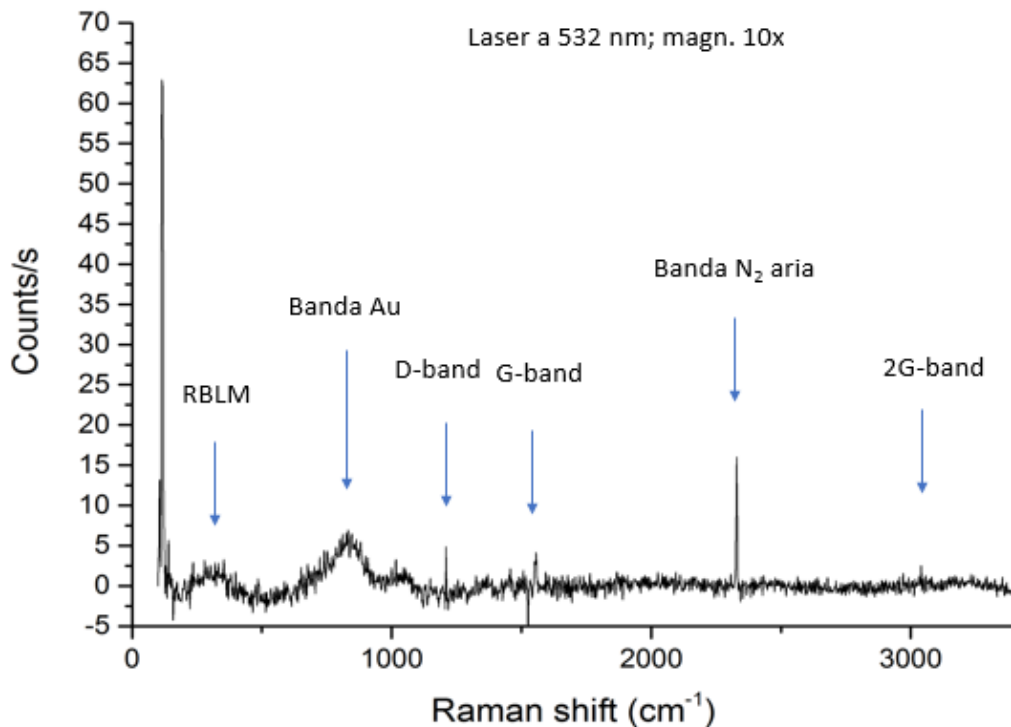


FIGURA 3.66 - SPETTRO RAMAN DEI GNRS SUPPORTATI SU AU(110) MISURATO CON SORGENTE LASER A 532 NM E OBIETTIVO 10 \times , PER UN TEMPO TOTALE DI ACQUISIZIONE DI 12 MINUTI. LE FRECCE BLU MOSTRANO L’ASSEGNAZIONE DEI PICCHI PIÙ INTENSI.

Nel caso dei GNRs supportati su Au(100) sono chiaramente distinguibili le bande più importanti descritte nel primo capitolo: si osserva la presenza di un intenso picco a circa 1580 cm^{-1} attribuito alla banda G, un altro picco meno intenso attorno a 1300 cm^{-1} relativo alla banda D e una banda molto larga nella regione tra 300 e 400 cm^{-1} , dovuta al *radial breathing mode* (RBLM); la banda ancora più larga centrata a 900 cm^{-1} è invece assegnata ai modi fononici della superficie di Au sottostante. Ad alti numeri d'onda, oltre alla banda molto intensa attorno a 2330 cm^{-1} attribuita all'azoto dell'aria (valore teorico 2331 cm^{-1}), nella regione del secondo ordine è visibile un picco poco intenso a circa 3200 cm^{-1} relativo alla banda 2G. La presenza di queste bande dimostra in modo inconfutabile il mantenimento della struttura caratteristica dei GNRs in aria: ciò è ulteriormente dimostrato dall'assenza di picchi sufficientemente intensi attribuibili al legame carbonio-ossigeno, che si formerebbe in caso di reazione dei GNRs con l'ossigeno dell'aria. Per quanto riguarda la banda relativa al RBLM, essa non è sufficientemente risolta in numero d'onda per permettere di determinare quali GNRs siano presenti, tuttavia la larghezza di banda induce a ritenere che ce ne siano di diversi tipi (come già discusso in precedenza, paragrafo 3.3.4). Senza ulteriori informazioni, la spettroscopia Raman non consente di determinare quale sia l'ordine a lungo raggio del sistema *overlayer*/superficie e se questo venga preservato in aria.

Lo spettro Raman dei GNRs supportati su Au(110) mostra gli stessi picchi rispetto al campione su Au(100), anche se in questo caso il rapporto segnale/rumore è decisamente peggiore, nonostante l'elevato numero di acquisizioni effettuate per l'ottenimento dello spettro riportato in figura 3.65. Una possibile spiegazione riguarda il basso ricoprimento della superficie (paragrafo 3.4.1), ipotesi che sembra confermata dall'elevata intensità della banda dell'Au se confrontata con la banda G della struttura dei GNRs. Inoltre, si osserva una più alta intensità della banda D se rapportata alla banda G, a dimostrazione di una maggiore quantità di difetti nei GNRs rispetto al campione su Au(100). A parte questi aspetti, lo spettro Raman conferma la stabilità chimica in aria dei GNRs su Au(110), anche se nulla permette di affermare riguardo all'ordine a lungo raggio delle strutture analizzate.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato studiato nel dettaglio un metodo di sintesi *bottom-up* non ancora riportato in letteratura per aGNRs supportati su diverse superfici metalliche. Nello specifico sono stati analizzati mediante differenti tecniche sperimentali (STM e LEED) tutti gli stadi della reazione che porta dal precursore molecolare bromurato di partenza (4,4''-dibromo-*p*-terfenile, DBTP) alla struttura finale degli aGNRs su Ag(110), Au(100) e Au(110). Inoltre, è stata verificata la stabilità in aria di questi sistemi attraverso l'acquisizione di spettri Raman.

Nel caso della sintesi su Ag(110) si osservano tre passaggi fondamentali. Dopo la deposizione a temperatura ambiente e un primo *annealing* a 90°C le molecole di DBTP subiscono la completa debromurazione (rottura del legame C-Br) con formazione di intermedi biradicalici; questi radicali sono stabilizzati dagli adatomi di Ag presenti sulla superficie e ciò porta alla formazione di lunghi fili organometallici (caratterizzati da legami C-Ag-C). A seguito di un secondo *annealing* a 170°C, dalla specie organometallica si producono catene polimeriche di poli-*p*-fenilene (PPP) lungo direzioni preferenziali sul substrato, mentre gli atomi di Br restano adsorbiti sulla superficie metallica contribuendo a mantenere le catene ordinate ed equispaziate. L'ultimo *annealing* a 400°C attiva la reazione di ciclodeidrogenazione, anch'essa catalizzata dalla superficie, delle catene di PPP con formazione degli aGNRs con diverse larghezze ($N_a = 6, 9, 12$) e lunghezze (almeno 15 nm).

Le sintesi sulle superfici di oro non mostrano la formazione dell'intermedio organometallico: su Au(100) si osservano i fili di PPP dopo *annealing* a 200°C, mentre la struttura finale degli aGNRs compare dopo *annealing* a 480°C; su Au(110), invece, le temperature alle quali si osservano i due passaggi sono inferiori, rispettivamente 170°C e 360°C. Entrambe queste superfici presentano particolari ricostruzioni che comportano un forte effetto template sulle nanostrutture in crescita, in grado di mantenerle ordinate e separate fino a temperature elevate. Ciò permette di ottenere GNRs stretti ($N_a = 6, 9$) e, nel caso dell'Au(100), molto lunghi (anche più di 50 nm); in generale, sulle due superfici si mantiene un notevole grado di ordine a lungo raggio dei GNRs lungo determinate direzioni del substrato, sicuramente superiore a quello relativo alle sintesi riportate in letteratura su Ag(111) e Au(111), le superfici finora d'elezione per la crescita di GNRs. Questo aspetto rende i GNRs supportati su Au(100) e Au(110) particolarmente adatti per essere utilizzati nei dispositivi elettronici.

Nell'ultima parte del lavoro è stata dimostrata la stabilità chimica dei GNRs prodotti attraverso l'acquisizione di spettri Raman una volta estratti i campioni dall'ultra-alto vuoto in aria, che hanno evidenziato la presenza di tutte le bande più importanti rappresentative della struttura dei GNRs.

L'interesse principale di questi sistemi riguarda la loro applicabilità nei dispositivi ottici ed elettronici, pertanto l'attività di ricerca sviluppata in questo lavoro di tesi potrebbe proseguire in almeno tre direzioni:

- 1) in primo luogo, è fondamentale una caratterizzazione accurata e approfondita delle proprietà elettroniche dei GNRs sintetizzati con tecniche quali la spettroscopia di *tunneling* a scansione (STS) e la spettroscopia di fotoemissione risolta in angolo (ARPES);
- 2) in secondo luogo, si potrebbe effettuare la sintesi partendo da precursori diversi dal DBTP, in modo da valutare la possibilità di ottenere GNRs con proprietà geometriche e un grado di ordine a lungo raggio ancora migliori, soprattutto per ciò che concerne la sintesi su Ag(110);
- 3) infine, è necessario elaborare metodi efficaci, rapidi e riproducibili per la separazione dei GNRs dalla superficie metallica che ne ha catalizzato e supportato la crescita e per il loro trasferimento su altri tipi di substrati, sia semiconduttivi, sia isolanti.

Bibliografia

- [1] Son Y.W., Cohen M., Louie S., *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 97, 216803
- [2] Schwierz F., *Nat. Nanotechnol.*, **2010**, 5, 487
- [3] Yan Q., Huang B., Yu J., Zheng F., Zang J., Wu J., Gu B.L., Liu F., Duan W., *Nano Lett.*, **2007**, 7 (6), 1469
- [4] Sakaguchi H., Song S., Kojima T., Nakae T., *Nat. Chem.*, **2016**, 9, 57
- [5] Barone V., Hod O., Scuseria G.E., *Nano Lett.*, **2006**, 6 (12), 2748
- [6] Narita A., Wang X.Y., Feng X., Mullen K., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6616
- [7] Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K., *Rev. Mod. Phys.*, **2009**, 81, 109
- [8] Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah S., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S.K., Colombo L., Ruoff R.S., *Science*, **2009**, 324, 1312
- [9] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A., *Nature*, **2005**, 438, 197
- [10] Winter C., Bignardi L., Time resolved electron spectroscopy in graphene with high harmonic radiation
- [11] Mas-Balleste R., Gomez-Navarro C., Gomez-Herrero J., Zamora F., *Nanoscale*, **2011**, 3, 20
- [12] Jia X., Campos-Delgado J., Terrones M., Meunier V., Dresselhaus M.S., *Nanoscale*, **2011**, 3, 86
- [13] Lu G., Yu K., Wena Z., Chen J., *Nanoscale*, **2013**, 5, 1353
- [14] Hummers W.S., Offeman R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339
- [15] Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., *Science*, **2009**, 323, 610
- [16] Liu H., Ryu S., Chen Z., Steigerwald M.L., Nuckolls C., Brus L.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17099
- [17] Backes C., Hauke F., Hirsch A., *Adv. Mat.*, **2011**, 23, 2588
- [18] Bai J., Zhong X., Jiang S., Huang Y., Duan X., *Nat. Nanotechnol.*, **2010**, 5, 190
- [19] Geim A.K., *Science*, **2009**, 324, 1530
- [20] Clar E., *The aromatic sextet*, Wiley, **1972**
- [21] De Oteyza D.G., On-Surface Synthesis II: Proceedings of the International Workshop On-Surface Synthesis, San Sebastián, 27-30 June 2016, *Springer*, **2016**
- [22] Wassmann T., Seitsonen A.P., Saitta A.M., Lazzeri M., Mauri F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3440
- [23] Martin-Martinez F.J., Fias S., van Lier G., de Proft F., Geerlings P., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 6183
- [24] Kertesz M., Choi C.H., Yang S., *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 3448
- [25] Han W., Kawakami R.K., Gmitra M., Fabian J., *Nat. Nanotechnol.*, **2014**, 9, 794
- [26] Nakada K., Fujita M., *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 17954
- [27] Han M.Y., Ozyilmaz B., Zhang Y., Kim P., *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98, 206805

- [28] Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H., *Science*, **2008**, 319, 1229
- [29] Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitkii A., Lomeda J.R., Dimiev A., Price B.K., Tour J.M., *Nature*, **2009**, 458, 872
- [30] Cai J., Ruffieux P., Jaafar R., Bieri M., Braun T., Blakenburg S., Mouth M., Seitsonen A.P., Saleh M., Feng X., Mullen K., Fasel R., *Nature*, **2010**, 466, 470
- [31] Zhang H., Lin H., Sun K., Chen L., Zagranyarski Y., Aghdassi N., Duhm S., Li Q., Zhong D., Li Y., Mullen K., Fuchs H., Chi L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 4022
- [32] Basagni A.; Sedona F.; Pignedoli C.A.; Cattelan M.; Nicolas L.; Casarin M.; Sambì M., Molecules-Oligomers-Nanowires-Graphene Nanoribbons: A Bottom-Up Stepwise On-Surface Covalent Synthesis Preserving Long-Range Order. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1802
- [33] Chen Y.C., De Oteyza D.G., Pedramrazi Z., Chen C., Fischer F.R., Crommie M.F., *ACS Nano*, **2013**, 7, 6123
- [34] Abdurakhmanova N., Amsharov N., Stepanow S., Jansen M., Kern K., Amsharov K., *Carbon*, **2014**, 77, 1187
- [35] Chen Y.C., Cao T., Chen C., Pedramrazi Z., Haberer D., De Oteyza D.G., Fischer F.R., Louie S.G., Crommie M.F., *Nat. Nanotechnol.*, **2015**, 10, 156
- [36] Ruffieux P., Wang S., Yang B., Sánchez-Sánchez C., Liu J., Dienel T., Talirz L., Shinde P., Pignedoli C.A., Passerone D., Dumslaff T., Feng X., Mullen K., Fasel R., *Nature*, **2016**, 537, 1511
- [37] Khariche N., Meunier V., *J. Phys. Chem., Lett.*, **2016**, 7, 1526
- [38] Neaton J.B., Hybertsen M.S., Louie S.G., *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 97, 216405
- [39] Thygesen K.S., Rubio A., *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, 046802
- [40] Bombis C., Ample F., Laffrentz L., Yu H., Hect S., Joachim C., Grill L., *Angew. Chem. Int.*, **2009**, 48, 9966
- [41] Ruffieux P., Cai J., Plumb N.C., Patthey L., Prezzi D., Ferretti A., Molinari E., Feng X., Mullen K., Pignedoli C.A., Fasel R., *ACS Nano*, **2012**, 6, 6930
- [42] Zhou J., Dong J., *Applied Phys. Lett.*, **2007**, 91, 173108
- [43] Talirz L., Sode H., Dumslaff T., Wang S., Sánchez-Valencia J.R., Liu J., Shinde P., Pignedoli C.A., Liang L., Meunier V., Plumb N.C., Shi M., Feng X., Narita A., Mullen K., Fasel R., Ruffieux P., *ACS Nano*, **2017**, 11, 1380
- [44] *Supporting Information* al riferimento [32]
- [45] Casiraghi C., Hartschuh A., Qian H., Piscanec S., Georgi C., Fasoli A., Novoselov K.S., Basko D.M., Ferrari A.C., *Nano Lett*, **2009**, 9, 1433
- [46] Han P., Akagi K., Canova F.F., Shimizu R., Oguchi H., Shiraki S., Weiss P.S., Asao N., Hitosugi T., *ACS Nano*, **2015**, 9, 12035
- [47] Saito R., Furukawa M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *J. Phys.: Cond. Mat.*, **2010**, 22, 334203
- [48] Basagni A., Vasseur G., Pignedoli C.A., Vilas-Varela M., Pena D., Nicolas L., Vitali L., Lobo-Checa J., De Oteyza D.G., Sedona F., Casarin M., Ortega J.E., Sambì M., *ACS Nano*, **2016**, 10, 2644
- [49] Kolasinski K.W., *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, Wiley, **2012**

- [50] Binning G.; Rohrer H.; Gerber C.; Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57
- [51] Omicron NanoTechnology GmbH, SCALA PRO software, <http://www.omicron.de>
- [52] Horcas I. et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **2007**, 78, 013705
- [53] Ertl G.; Kuppers J., Low energy electrons and surface chemistry, VCH, *Weinheim*, **1985**.
- [54] LEEDpat, FHI Berlin, <http://www.fhi-berlin.mpg.de>
- [55] Gabor A., Somorjai Yimin Li, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Second Edition, *Wiley*, **2012**
- [56] Zanassi E., Jona F., Jepsen D.W., Marcus P.M., *J. Phys. C.*, **1977**, 10, 375
- [57] Kuk Y., Feldman L.C., *Phys. Rev. B*, **1984**, 30, 5811
- [58] Hammer R., Sander A., Forster S., Kiel M., Meinel K., Widdra W., *Phys. Rev. B*, **2014**, 90, 35446
- [59] Moiseeva M., Pichardo-Pedrero E., Beltramo G., Ibach H., Giesen M., *Surf. Sci.*, **2009**, 603, 670
- [60] Samson Y., Rousset S., Gauthier S., Girard J.C., Klein J., *Surf. Sci.*, **1994**, 315, L969
- [61] Pieczyrak B., Trembulowicz A., Antczak G., Jurczyszyn L., *Applied Surf. Sci.*, **2017**, 407, 345
- [62] Van Hove M.A. et al., *Surf. Sci.*, **1981**, 103, 218
- [63] Binnig G.K. et al., *Surf. Sci.*, **1984**, 144, 321
- [64] Van Hove M.A. et al., *Surf. Sci.*, **1981**, 103, 189
- [65] Robinson I.K., Kuk Y., Feldman L.C., *Phys. Rev.*, **1984**, 829, 4762
- [66] Moritz W., Wolf D., *Surf. Sci.*, **1985**, 163, L655
- [67] Narasimhan S., Vanderbilt D., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 69, 10
- [68] Barth J.V., Brune H., Ertl G., *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 15
- [69] Repain V., Berroir J.M., Rousset S., Lecoœur J., *Europhys. Lett.*, **1999**, 47, 435
- [70] Needs R.J., Mansfield M., *J. Phys. Condens. Matter*, **1999**, 1, 7555
- [71] Huang K.G., Gibbs D., Zehner D.M., Sandy A.R., Mochrie S.G.J., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 65, 3313
- [72] Barth J.V., Brune H., Ertl G., Behm R.J., *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 9307
- [73] Eichhorn J., Strunskus T., Rastgoo-Lahrood A., Samanta D., Schmittel M., Lackinger M., *Chem. Comm.*, **2014**, 50, 7680
- [74] Goiri E., Borghetti P., El-Sayed A., Ortega E., De Oteyza D., *Adv. Mat.*, **2015**, DOI: 10.1002/adma.201503570
- [75] Casarin M., Di Marino M., Forrer D., Sambì M., Sedona F., Tondello E., Vittadini A., Barone V., Pavone M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 114, 2144
- [76] Chung K.H., Koo B.G., Kim H., Yoon J.K., Kim J.H., Kwon Y.K., Kahng S.J., *Chem. Comm.*, **2012**, 14, 7304
- [77] Sedona F., Di Marino M., Forrer D., Vittadini A., Casarin M., Cossaro A., Floreano L., Verdini A., Sambì M., *Nat. Mat.*, **2012**, 11
- [78] Held P.A., Fuchs H., Studer S., *Chem. Eur. J.*, DOI: 10.1002/chem.201604047
- [79] Dong L., Liu P.N., Lin N., *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 2765
- [80] Eichhorn J., Nieckarz D., Ochs O., Samanta D., Schmittel M., Szabelski P.J., Lackinger M., *ACS Nano*, **2014**, 8, 7880
- [81] Pìs I., Ferrighi L., Nguyen T.H., Nappini S., Vaghi L., Basagni A., Magnano E., Papagni A., Sedona F., Di Valentin C., Agnoli S., Bondino F., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 4909
- [82] Bjork J., Hanke F., Stafsrom S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 5768
- [83] Bronner C., Bjork J., Tegender P., *J. Phys. Chem.*, **2015**, 119, 486

- [84] Chen L., Hernandez Y., Feng X., Mullen K., *Angew. Chem.*, **2012**, 51, 7640
- [85] Sedona F., Fakhrabadi M. M. S., Carlotto S., Mohebbi E., Casarin M., Sambì M., submitted
- [86] Shi K.J., Yuan D.W., Wang C.X., Shu C.H., Li D.Y., Shi Z.L., Wu X.Y., Liu P.N., *Org. Lett.*, **2016**, 18, 1282
- [87] Basagni A., Ferrighi L., Cattelan M., Nicolas L., Handrup K., Vaghi L., Papagni A., Sedona F., Di Valentin C., Agnoli S., Sambì M., *Chem. Comm. I*, **2015**, 51, 7640

Ringraziamenti

Si ringraziano:

- Il prof. M. Sambì per il grande aiuto nella stesura e correzione della tesi (soprattutto durante il mese di agosto...)
- Il prof. F. Sedona per i preziosi e generosi insegnamenti in laboratorio e in fase di analisi dati
- I genitori e la famiglia per l'ingente sostegno morale ed economico durante tutti i cinque anni del percorso universitario
- Il prof. S. Agnoli per i suggerimenti nell'interpretazione degli spettri Raman
- I compagni di corso Luca, Simone, Nicholas, Alessandro per aver condiviso gioie e dolori dell'Università
- Gli amici Peter, Alessandro, Nicola, Enrico, Nicolò per tutti i momenti di svago e divertimento trascorsi insieme durante questi anni