

**Università degli Studi di Padova**

Dipartimento di Scienze Chimiche

*Corso di Laurea in Chimica*

**Sintesi, caratterizzazione e applicazioni  
del grafene nanoporoso.**

**Relatore: Prof. Francesco Sedona**

**Laureando: Marco Bortolussi**  
1205485

**Anno Accademico: 2021/2022**



# Indice

Acronimi	v
Elenco delle figure	vi
Elenco delle tabelle	vii
1 Introduzione	1
1.1 NPG	1
1.2 Scanning Tunneling Microscopy	2
1.2.1 La sonda	3
1.2.2 Lo Scanner	3
1.2.3 Geometria della punta	4
1.2.4 La corrente di tunneling	5
1.2.5 Topografia di una superficie	9
2 Strategie di sintesi	10
2.1 Self-Assembly	10
2.2 Ullmann Coupling	12
2.2.1 Catalizzatori metallici	14
2.2.2 Strategie Top-down e Bottom-up	14
3 Risultati e discussione	18
4 Applicazioni	23
4.1 FETs	23
4.2 Condensatori elettrochimici	24
4.3 Sensori di gas	24
4.4 Sequenziamento del DNA	24
4.5 Setacci molecolari	25
5 Conclusioni	26
Bibliografia	27



# Acronimi

<b>NPG</b> .....	Nanoporous Graphene
<b>GNR</b> .....	Graphene Nanoribbon
<b>STM</b> .....	Scanning Tunneling Microscopy/Microscope
<b>SPM</b> .....	Scanning Probe Microscopy
<b>SA</b> .....	Self-Assembly
<b>PCTD</b> .....	Diimide 3,4,9,10-perilene-tetracarbossilica
<b>OSS</b> .....	On-Surface Synthesis
<b>TEM</b> .....	Transmission Electronic Microscope
<b>SEM</b> .....	Scanning Electron Microscope
<b>BCL</b> .....	Block Copolymer Lithography
<b>RIE</b> .....	Reactive Ion Etching
<b>BBPA</b> .....	9,10- <i>bis</i> (4-bromofenil)antracene
<b>FETs</b> .....	Field-effect transistors
<b>OFETs</b> .....	Organic FETs

# Elenco delle figure

1.1	Struttura cristallina PZT. . . . .	4
1.2	Tripod Scanner. . . . .	5
1.3	Tube Scanner. . . . .	5
1.4	Muro di potenziale. . . . .	7
1.5	Potenziale applicato al campione. . . . .	8
1.6	Schema corrente di tunneling tra punta e superficie. . . . .	8
1.7	Modalità di rivelamento dell'immagine topografica. . . . .	9
2.1	Schematizzazione polimerizzazione con legame covalente su superficie. . . . .	11
2.2	Attivazioni del precursore. . . . .	13
2.3	Schema meccanismo Ullmann Coupling indotta tramite STM. . . . .	13
2.4	Immagine TEM di un nanoporo e di multipli nanopori e influenza della temperatura nella tecnica a fascio di elettroni. . . . .	15
2.5	Fabbricazione di NPG con la tecnica BCL. . . . .	17
3.1	BBPA. . . . .	18
3.2	Reazione per la formazione di NPG da BBPA. . . . .	19
3.3	Interpretazione del pattern di diffrazione LEED. . . . .	20
3.4	Fitting del modello teorico con i dati sperimentali. . . . .	20
3.5	Modellizzazione tramite schema di superficie di Au(111). . . . .	21
3.6	Immagine STM di un nanoporo di TMA (acido tisomerico). . . . .	22
3.7	Evoluzione di un nanoporo di clorina. . . . .	22

# Elenco delle tabelle

1.1	Interazione, materiale e risoluzione delle punte SPM. . . . .	2
2.1	Interazioni nel Self-Assembly. . . . .	10
2.2	Forza dei legami alogeno-aromatico. . . . .	12
3.1	Dati deposizioni della molecola precursore. . . . .	19

# 1

## Introduzione

### 1.1 NPG

Il grafene nanoporoso (NPG) è una nanostruttura del grafene unica nel suo genere che può essere considerata come combinazioni interconnesse di grafene nanoribbons (GNRs). Il grafene è un materiale conduttore bidimensionale che presenta un band gap pari a zero[1], con un leggero overlap tra banda di conduzione e quella di valenza. Presenta un forte effetto di campo elettrico ambipolare con alta densità di portatori di carica ed elevata mobilità elettronica a temperatura ambiente. Tuttavia, il band gap nullo non favorisce lo sviluppo di devices nonostante abbia caratteristiche eccellenti come trasportatore di carica. Per separare le bande e dare origine ad un band gap non nullo si può drogare il foglio di grafene attraverso l'utilizzo di eteroatomi, oppure ridurre le dimensioni del foglio finché non si ha un confinamento quantico che induce una differenza di energia tra le bande. La trasformazione del foglio di grafene in GNRs permette di aprire un band gap abbastanza ampio da consentire sviluppi pratici. Nonostante queste caratteristiche, la bassa corrente di pilotaggio rende difficili le applicazioni pratiche. Con lo sviluppo di NPG si apre un gap energetico in un foglio di grafene di ampia superficie. La corrente di saturazione è 100 volte più forte di quella dei GNRs.

Negli NPG si possono individuare due parametri che regolano la grandezza del



band gap: la "larghezza del collo", cioè la più piccola distanza da bordo a bordo tra due nanopori vicini, e la "periodicità", che è la distanza da centro a centro tra due nanopori vicini. Analogamente ai GNRs, nei quali esiste proporzionalità indiretta tra la larghezza del nastro e il valore di gap energetico. Inoltre, una maggiore densità porosa, e quindi un valore grande di periodicità, corrisponde ad un valore piccolo di band gap[2].

Il filo conduttore dell'elaborato sarà la trattazione delle principali applicazioni degli NPG, dando risalto alle strategie di sintesi possibili e alla loro caratterizzazione attraverso l'utilizzo della tecnica Scanning Tunneling Microscopy.

## 1.2 Scanning Tunneling Microscopy

La tecnica STM è una tecnica basata sul tunneling a vuoto che produce topografie di superficie su scala atomica,[3] rivelando non solo le strutture di superfici di cristalli perfetti, ma anche la distribuzione di difetti puntiformi, adsorbiti e strutturali come i gradini[4]. Le tecniche di Scanning Probe Microscopy, di cui fa parte anche l'STM, consistono nel movimento di una sonda vicino alla superficie del campione instaurando un'interazione probe-sample. Ogni tipologia di interazione rivela delle specifiche caratteristiche della superficie con una determinata risoluzione.

	<b>probe-sample interactions</b>	<b>probe</b>	<b>max-resolution</b>
<i>STM</i>	tunneling	W, Pt/Ir	1 Å
<i>AFM</i>	surface forces	W, Si, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1 Å
<i>MFM</i>	2.25 mg/mL	Ni	5 Å
<i>SNOM</i>	9.76	optic fiber, quartz	1 nm
<i>STPM</i>	13.59	thermocouple	3 nm

**Tabella 1.1:** Alcune tecniche di SPM relazionate al tipo di interazione che la sonda instaura con il campione, al materiale di cui è composta la punta e alla risoluzione massima.

Le due componenti fondamentali che rendono possibile la microscopia a scansione sono la sonda e lo scanner: la sonda è il mezzo di interfaccia tra lo strumento e il campione, esaminando intimamente le varie qualità della superficie. Lo scanner controlla in maniera precisa ed accurata la posizione della sonda, sia verticalmente che orizzontalmente[5]. In questo elaborato si approfondirà solo la tecnica STM.

### 1.2.1 *La sonda*

Una sonda SPM è molto sensibile alle interazioni probe-sample ed è progettata per rilevarle. Poiché la grandezza di questa interazione varia in funzione della distanza sonda-campione, l'SPM può mappare la topografia superficiale di un campione facendo scorrere la sonda in modo preciso e controllato sulla superficie del campione[5].

### 1.2.2 *Lo Scanner*

Per avere una risoluzione atomica, la sonda di scansione deve poter essere posizionata con elevata precisione ed accuratezza. Questo obiettivo viene raggiunto tramite l'utilizzo di materiali piezoelettrici.

La piezoelettricità è la proprietà di molti materiali di sviluppare, se sottoposti ad uno stress meccanico, cariche elettriche sulla superficie (si parla di effetto piezoelettrico diretto) o una deformazione meccanica nel caso in cui siano stati sottoposti ad un campo elettrico (effetto piezoelettrico indiretto). La combinazione di energia elettrica e meccanica rende questi materiali utili per una vasta gamma di applicazioni:

- sensori: sfruttano l'effetto diretto;
- attuatori: sfruttano l'effetto indiretto;
- risonanza: sfruttano entrambi gli effetti;
- conversione di energia.

Requisito fondamentale che il cristallo deve avere per poter riuscire ad apprezzare l'effetto piezoelettrico è non avere centro di simmetria. Quando viene applicato uno stress, che sia di tensione o di compressione lungo qualsiasi direzione, i siti dove risiedono le cariche negative e positive vengono alterati, portando ad una polarizzazione netta lunga la direzione in cui è stata applicata la deformazione. La polarizzazione indotta è lineare con la forza meccanica esercitata e ha una dipendenza anche con la direzione di applicazione: tensione e compressione generano due campi elettrici, e quindi due tensioni, di polarità opposta. Il fenomeno è reciproco, di conseguenza se il cristallo viene sottoposto ad un campo elettrico, esso si deformerà in modo elastico nella sua

lunghezza in accordo con l'intensità e la polarità del campo.

I ceramici piezoelettrici, come il PZT (piombo zirconato titanato), sono intrinsecamente composti da micro-domini, cioè da molte piccole zone del materiale in cui le cariche sono orientate nella stessa direzione. La polarità di un ceramico risulta nulla a causa dell'orientazione casuale dei momenti di dipolo di ogni micro-dominio.

Per ottenere proprietà piezoelettriche è necessario quindi sottoporre il ceramico ad un processo di poling, cioè l'applicazione di un campo elettrico costante, al di sopra della temperatura di Curie, che allinea i dipoli dei singoli domini lungo la direzione di propagazione del campo, generando un momento di dipolo netto. L'elevata costante dielettrica della ceramica piezoelettrica permette al momento di dipolo di rimanere pressoché invariato una volta tolto il campo elettrico applicato e rende il ceramico assimilabile, agli effetti del comportamento elettrico, ad un cristallo piezoelettrico con un momento di dipolo netto in condizioni di non distorsione[7].

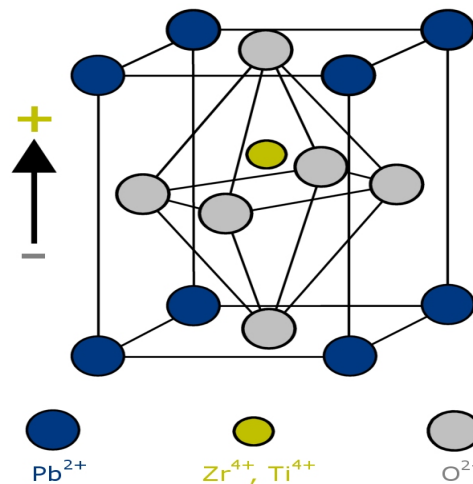
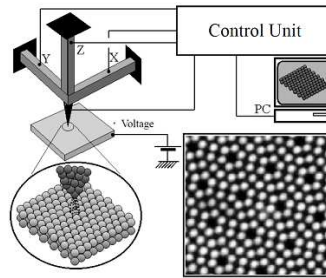


Figura 1.1: Struttura cristallina del PZT[6].

### 1.2.3 Geometria della punta

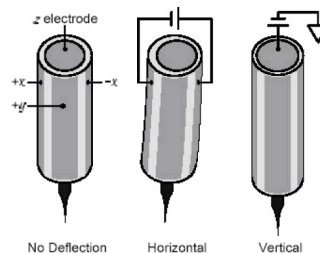
Per il movimento della punta sulla superficie del campione e per ottenere una risoluzione molto elevata, si usano degli attuatori ceramici come il PZT. Si possono utilizzare diverse geometrie per controllare lo spostamento della sonda:

- Tripod Scanner: due piezoelettrici disposti nelle direzioni  $x$  e  $y$  permettono il movimento sul piano  $xy$  e quindi consentono una scansione continua su tutta la superficie. Variando la posizione lungo  $z$  si va a diminuire o aumentare la distanza della punta dal campione[8].



**Figura 1.2:** Tripod Scanner. Nell'immagine vengono anche schematizzati i collegamenti all'unità di controllo (attraverso cui si avvicina la punta al campione) e si mostra un esempio dell'immagine che si ottiene dalla scansione completa della superficie[9].

- Tube scanner: di uso più comune in strumenti moderni, si tratta di un materiale piezoelettrico a forma di tubo in cui la parete interna e quella esterna sono utilizzate come elettrodi[10]. La parte esterna è suddivisa in quattro quadranti da un materiale conduttivo. Se si applica una tensione elettrica tra l'elettrodo interno e i quattro quadranti dell'elettrodo esterno si avrà un allungamento lungo la direzione  $z$ . I quadranti possono anche sentire tensioni diverse rispetto all'elettrodo interno, permettendo l'allungamento di un lato e l'accorciamento di un altro e consentendo così il movimento preciso ed accurato della punta nelle direzioni  $x$  e  $y$ [11].



**Figura 1.3:** Schema di funzionamento di un tube scanner[10].

#### 1.2.4 La corrente di tunneling

Nella meccanica classica, un elettrone in un potenziale  $V(z)$  è descritto da

$$\frac{p^2}{2m} + V(z) = E_n \quad (1.1)$$

con  $m$  massa dell'elettrone e  $E_n$  energia. Se l'elettrone si trova in una regione in cui  $E_n > V(z)$ , esiste una probabilità diversa da zero che si trovi in un punto dello spazio in cui vige questa condizione, con un momento finito pari a  $p = [2m(E_n - V)]^{1/2}$ . Viceversa, l'elettrone non può penetrare in una zona con  $E_n < V(z)$  o una barriera di potenziale. Nella meccanica quantistica l'elettrone è descritto dalla funzione d'onda  $\psi_n(z)$ , che soddisfa l'equazione di Schrödinger,

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi_n(z) + V(z)\psi_n(z) = E_n \psi_n(z). \quad (1.2)$$

La soluzione a questa equazione per la regione permessa dalla meccanica classica,  $E_n > V(z)$ , è

$$\psi_n(z) = \psi_n(0)e^{\pm ikz}, \quad (1.3)$$

con

$$k = \frac{\sqrt{2m(E_n - V)}}{\hbar} \quad (1.4)$$

come vettore d'onda.

La meccanica quantistica permette la condizione  $E_n < V(z)$  che era proibita dalla meccanica classica,

$$\psi_n(z) = \psi_n(0)e^{-\kappa z}, \quad (1.5)$$

con

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V - E_n)}}{\hbar}. \quad (1.6)$$

come costante di decadimento.

Attraverso la soluzione dell'equazione di Schrödinger (1.5), si viene a dimostrare che l'elettrone riesce ad attraversare la barriera di potenziale nella direzione  $+z$  con una densità di probabilità  $|\psi_n(0)|^2 e^{-\kappa z}$ . Un'altra soluzione dell'equazione di Schrödinger dimostra che è possibile anche attraversamento dell'elettrone in senso  $-z$  e quindi che l'effetto tunnel sia bidirezionale: Se con  $\psi_n^s(z)$  ci si riferisce alla funzione d'onda di un elettrone di un campione di metallo e si ammette che sia identica alla funzione d'onda ricavata precedentemente, ecco che possiamo usare le equazioni ricavate dalla teoria per descrivere il tunneling dal campione del metallo alla punta dell'STM e viceversa, rilevando così una corrente grazie alla quale si ottengono le immagini della superficie. Come

fatto finora, si continuano a trattare gli elettroni del campione di metallo come la particella in una scatola, con una energia  $E_n$  e un potenziale  $V = 0$  quando  $z < 0$  e  $V = U_0$  quando  $z > 0$ . La differenza  $U_0 - E$  è la *work function*,  $\phi$ , che definisce l'energia necessaria per estrarre un elettrone dal bulk e portarlo al livello del vuoto[12].

La probabilità che un elettrone oltrepassi la barriera di potenziale, nel caso della superficie di metallo da analizzare, rimane molto simile a quella ricavata precedentemente,  $|\psi_n^s(0)|^2 e^{-2\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}z}$ . Quando aggiungiamo la punta al nostro sistema, la probabilità di trovare un elettrone tra lo spazio compreso tra la punta e il campione è

$$|\psi_n^s(0)|^2 |\psi_n^t(0)|^2 e^{-2\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}d} \quad (1.7)$$

dove l'apice  $t$  sta per "tip" e  $d$  è la distanza tra la superficie del campione e la punta. La probabilità è stata calcolata su  $d/2$ .

Nonostante la probabilità di riuscire a trovare un elettrone all'interno del muro di potenziale sia diversa da zero, non si rivelerebbe nessuna corrente. Questo perché i livelli di Fermi del campione e della punta sono identici: gli elettroni non trovano orbitali a bassa energia dove poter transitare.

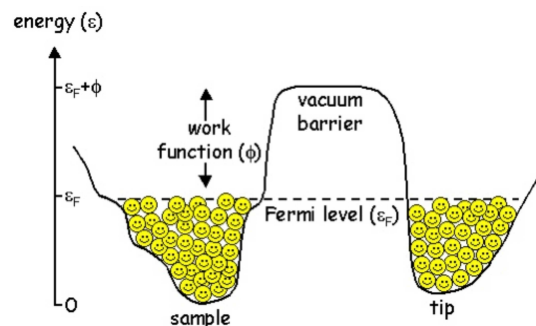


Figura 1.4: Elettroni allo stesso livello di energia di Fermi separati dal muro di potenziale[13].

Applicando un potenziale al campione rispetto alla punta, si alza l'energia del livello di Fermi del metallo rispetto a quello della punta. Gli elettroni ora possono fluire verso gli orbitali vuoti della punta, generando una corrente di tunneling. La corrente di tunneling dipende dalla differenza di tensione tra la punta e il campione. Se al campione viene applicato un potenziale negativo rispetto alla punta, questo innalza il livello energetico degli elettroni del campione rispetto agli elettroni della punta di un'energia eV. Viceversa, se si tratta di un potenziale

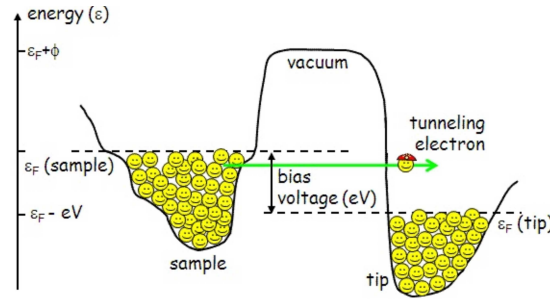


Figura 1.5: È stato applicato un potenziale al campione[13].

positivo, saranno gli elettroni della punta ad avere energia più alta, generando una corrente di tunneling con direzione opposto. Nel caso mostrato in **Figura 1.5** elettroni tenderanno a uscire dagli stati di riempimento del campione verso gli stati di vuoto della punta. La corrente di tunneling è proporzionale alla probabilità di trovare elettroni negli stati vuoti e decade esponenzialmente con  $\phi$  e la distanza sample-tip:

$$I_{tunn} \propto |\psi_n^s(0)|^2 |\psi_n^t(0)|^2 e^{-2\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}d}. \quad (1.8)$$

Attraverso l'approssimazione della distribuzione di fermi possiamo eliminare la prima parte e resta solo:

$$I_{tunn} \propto e^{-2\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}d}. \quad (1.9)$$

La distanza tra il campione e la punta è un parametro per il quale la corrente è molto sensibile.

In una situazione ideale la punta termina con un solo atomo e il 90% della corrente fluisce tra la superficie e l'atomo in questione: la risoluzione atomica, quindi, è intrinseca allo strumento.

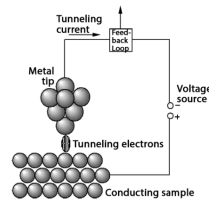


Figura 1.6: Schema corrente di tunneling tra punta e superficie[14].

### 1.2.5 Topografia di una superficie

Il microscopio STM ha due modi per rivelare la topografia di una superficie:

- constant current imaging: la posizione della punta viene continuamente aggiornata per mantenere la corrente di tunneling costante lungo tutta la scansione (**Figura 1.7(a)**);
- constant height imaging: la posizione viene mantenuta costante e la punta sentirà correnti diverse lungo tutta la scansione[15] (**Figura 1.7(b)**).

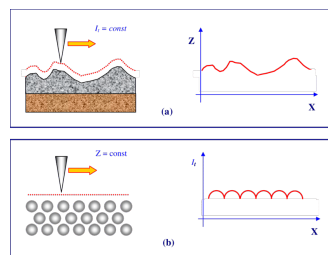


Figura 1.7: Modalità di rivelamento dell'immagine topografica[16].



# 2

## Strategie di sintesi

### 2.1 Self-Assembly

Con il termine Self-Assembly si definisce il processo spontaneo attraverso cui *building blocks* di generica natura si auto-organizzano in una geometria definita, senza l'intervento di un agente esterno. La struttura raggiunta coincide con il minimo termodinamico e viene formata grazie a delle interazioni deboli e reversibili[17]. Tuttavia, studi recenti hanno dimostrato come processi SA non terminino solo attraverso la formazione della struttura più stabile in termini di energia libera, bensì, attraverso controllo cinetico, si possono ottenere prodotti metastabili che sono in equilibrio cinetico[18]. Nella **Tabella 2.1** vengono elencate le diverse interazioni che possono essere coinvolte in un processo di

Interazione	Forza di legame (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Lunghezza di legame	Natura
van-dear-Waals	Tra <1 e 4		Non selettivo
Legame H	Tra 4 e 30		Selettivo, direzionale
Hydrophobic bonding			Direzionale
Pi stacking	Tra 5 e 40		Non selettivo
Legame di coordinazione	Tra 60 e 300		Selettivo
Legame covalente	Tra 150 e 1100		Covalente
Legame ionico	Tra centinaia e migliaia		Elettrostatico

**Tabella 2.1:** A seconda del tipo di interazione, l'energia di legame, la distanza e la natura possono essere molto diverse. Queste differenze possono essere sfruttate per controllare il molecular self-assembling[19]

molecular self-assembly. L'utilizzo delle interazioni intermolecolari è una delle diverse strategie per formare strutture bidimensionali estese e di grandi dimensioni. Ad esempio, le interazioni dipolo-dipolo sono state utilizzate per creare catene di porfirine allungate su una superficie di Au(111), attraverso aggregazioni molecolari governate proprio da queste forze. Il legame a idrogeno, più forte dell'interazione dipolo-dipolo, è stato impiegato nella stabilizzazione di una miscela di diimide 3,4,9,10-perilene-tetracarbossilica (PCTD) e molecole di melammina per lo sviluppo di una struttura ordinata a nido d'ape su una superficie metallica. Altri assemblaggi molecolari sono stati condotti sfruttando la coordinazione metallo-legante e la chimica metallo-supramolecolare (legame metallo-ligando più forte rispetto legame H), dove gli atomi di metallo sono utilizzati per collegare unità molecolari.

Negli ultimi anni l'attenzione si è soffermata sulla formazione di legami covalenti C-C per la sintesi di strutture bidimensionali estese, che consentono di conferire alle strutture molecolari un'elevata stabilità e durata a differenza delle strutture basate sulle interazioni intermolecolari elencate precedentemente[20]. Il concetto che sta alla base della tecnica di polimerizzazione su superficie è schematizzato in **Figura 2.1**: i singoli building blocks sono sintetizzati *ex situ*

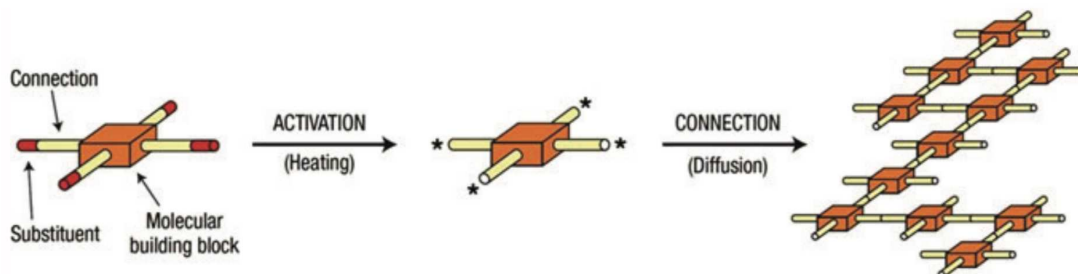


Figura 2.1: Schematizzazione polimerizzazione con legame covalente su superficie[21]

con sostituenti alogeni messi in posizioni strategiche. Attraverso l'attivazione termica le specie si diffondono sulla superficie interagendo tra loro, portando quindi alla formazione di nuovi legami covalenti nelle posizioni attivate.

La progettazione di blocchi di costruzioni *ex situ* permette lo sviluppo di architetture molecolari con estrema precisione. La reazione dominante, poiché di gran lunga più usata rispetto ad altre vie sintetiche, che regola il processo SA è la Ullmann Coupling[20].

## 2.2 Ullmann Coupling

La reazione di accoppiamento di Ullmann descrive la sintesi di vari bifenili simmetrici da alogenuri arilici in acido solforico e iniziate aggiungendo polvere di rame finemente dispersa. Il meccanismo di questa reazione non lascia Cu nel suo stato chimico originario, bensì lo converte in alogenuro di rame. Di conseguenza non può definirsi una reazione catalizzata[22]. Più precisamente si tratta di una reazione che coinvolge una molecola organica aromatica mono o polisostituita da alogeni. La forza dei legami alogeno-aromatico aumentano salendo lungo il gruppo 17 della tavola periodica e, di conseguenza, l'efficienza della loro rottura diminuisce in senso opposto, potendo così essere rotti selettivamente. Dai valori delle energie di legame si può notare che effettivamente si

$C_6H_5-X$ X = F,Cl,Br,I,H	
X	Forza di legame(kJ·mol <sup>-1</sup> )
I	280
Br	351
Cl	406
F	531
H	431

Tabella 2.2: Forza dei legami alogeno-aromatico.

possono rompere in maniera selettiva Ar-I e Ar-Br, ma quando si vuole rompere Ar-Cl si inizia a rompere anche il legame C-H. I legami con bromo e iodio sono i più utilizzati nella reazione di coupling. Una volta che il reagente viene attivato si formano dei dimeri, dei trimeri o macromolecole composte da svariati building blocks. I metodi per attivare i precursori possono essere l'induzione termica alla scissione omolitico del legame Ar-X, l'addizione ossidativa, processi redox e l'induzione fotochimica alla rottura del legame. I primi studi che portarono la reazione fuori dalla soluzione sono stati quelli di *Bent et al.*, che riguardavano la conversione dello iodobenzene in bifenile sulle superfici di un monocristallo di Cu(111)[23][24], dove il metallo questa volta funge da catalizzatore. Le reazioni coinvolte vengono definite "Ullmann Coupling like", in quanto l'Ullmann Coupling riguarda solo la reazione che coinvolge il rame.

Come suggerisce la **Figura 2.2**, il precursore può essere attivato anche tramite processi redox. Lo studio di *Hla et al.*, che prende probabilmente ispirazione da-

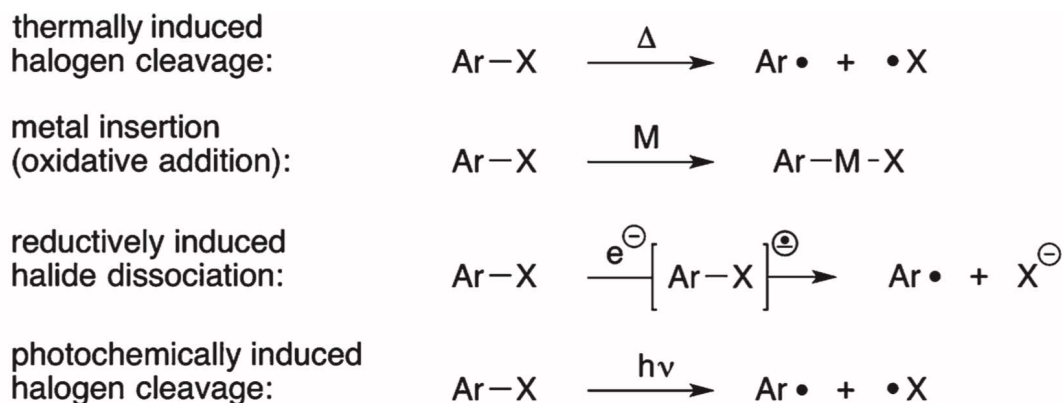


Figura 2.2: Possibili attivazioni del precursore per alogenuri arilici per la polimerizzazione su superficie[20]

gli studi precedenti di *Bent et al.*, consiste nell'induzione di tutti i passaggi della reazione di conversione dello iodobenzene a bifenile tramite trasferimento di elettroni utilizzando l'apparecchiatura STM a basse temperature.

In **Figura 2.3** è rappresentato in modo schematico il meccanismo di dimerizzazione dello iodobenzene indotta dalla punta STM. Nei punti (a)(b) si vede la punta che incontra lo iodobenzene e, tramite un impulso di corrente, avviene la dissociazione del legame tra benzene e iodio. Successivamente (c) si rimuove l'atomo di iodio dal sito di reazione e si rompe un altro legame benzene-iodio che attiva una seconda molecola. Vengono avvicinate le specie attivate (d) e, tramite un altro impulso di corrente (e) avviene l'associazione chimica a dare il bifenile. Il punto (f) descrive la trazione della molecola tramite la punta per verificare se la reazione di dimerizzazione ha avuto successo[25]. Il lavoro di *Hla et al.* è pionieristico poiché si tratta sia di manipolazione di atomi e molecole che di formazione del legame covalente.

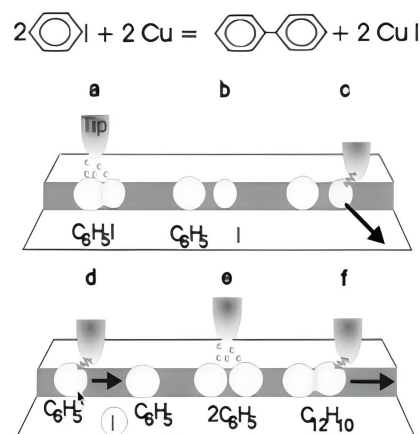


Figura 2.3: Schema meccanismo Ullmann Coupling indotta tramite STM[25].

Le strategie di sintesi studiate e revisionate in questo campo prendono il nome di *On-Surface Synthesis*.

### 2.2.1 Catalizzatori metallici

I principali catalizzatori usati nella polimerizzazione attraverso l'accoppiamento di Ullmann sono Cu, Ag e Au. La prima differenza sostanziale è che la deiodizzazione avviene a temperatura ambiente usando tutti e tre i metalli, mentre la debromizzazione avviene a temperatura con Cu, in modo parziale per Ag e non decorre usando Au. Lo studio condotto da *Björk et al.* è il primo a trattare l'effetto catalitico del metallo sull'attivazione del precursore attraverso la rottura del legame C-X (X = Br, I). Da questo emerge l'efficace effetto delle superfici metalliche nella riduzione delle barriere energetiche per la scissione degli alogenuri, con la barriera più grande per Au(111) e quella più piccola per Cu(111). Le superfici, quindi, non sono solo i supporti inerti sulle quali avvengono le reazioni di polimerizzazione, bensì sono strumentali alla dissociazione[26]. La diversa influenza che le tre superfici metalliche esercitano sulla reazione suggeriscono anche che ci siano diversi meccanismi di dissociazione. Infatti, utilizzando una superficie di Cu(111) o di Ag(111) si avrà la formazione di un intermedio metal-organico (con un tempo di vita tale da poter essere osservato all'STM), mentre con Au(111) la reazione decorre direttamente al bifenile.

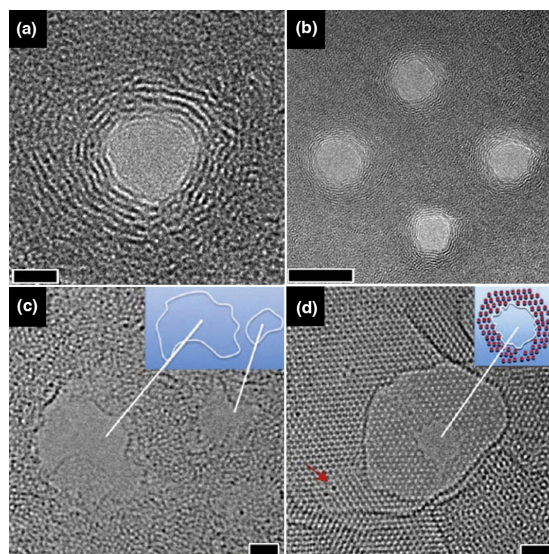
### 2.2.2 Strategie Top-down e Bottom-up

Le strategie Top-down e Bottom-up sono due tipi di approcci utilizzati nella produzione di GNRs, di NPG e in generale nella nanofabbricazione. Tra i due metodi, il Bottom-up è più vantaggioso rispetto a quello Top-down, poiché il primo ha maggiori possibilità di produrre nanostrutture con meno difetti, con una composizione chimica più omogenea e con un migliore ordinamento sia a breve che a lungo raggio. Una strategia di sintesi basata sull'approccio Bottom-up implica che le nanostrutture siano sintetizzate sul substrato impilando gli atomi l'uno sull'altro, dando origine a piani cristallini; i piani cristallini si impilano ulteriormente l'uno sull'altro, dando luogo alla sintesi delle nanostrutture. Un approccio bottom-up può quindi essere visto come un approccio di sintesi in cui i blocchi di costruzione vengono aggiunti al substrato per formare le nanostrutture. Un metodo di sintesi top-down implica che le nanostrutture siano sintetizzate mediante l'incisione dei piani cristallini (rimozione dei piani cristallini) già presenti sul substrato. Un approccio top-down può quindi essere visto

come un approccio in cui i blocchi di costruzione vengono rimossi dal substrato per formare la nanostruttura[27].

### *Top-down*[2]

Nel 2008, *Drndić et al.* hanno dimostrato per la prima volta la modifica ad alta risoluzione di fogli di grafene multistrato sospesi mediante l'esposizione controllata di fasci di elettroni ad energia e focalizzati utilizzando un microscopio elettronico a trasmissione (TEM) a temperatura ambiente. Attraverso questa tecnica è possibile fabricare NPG da un foglio di grafene in pochi secondi. I nanopori che sono stati prodotti risultano stabili e non evolvono nel tempo. Tuttavia, il fascio di elettroni ad alta energia può generare effetti indesiderati, come l'amorizzazione e la deposizione di alcuni atomi di carbonio sul foglio di grafene. Questo problema può essere in parte risolto alzando la temperatura a cui avviene la reazione per far avvenire l'auto-riparazione. Infatti nello studio viene dimostrato come a temperature più elevate avvenga una riorganizzazione degli atomi, dalle zone ricche di carbonio verso quelle che presentano difetti di posto vacante creati dall'abbattimento del fascio di elettroni[28](**Figura 2.4**).



**Figura 2.4:** Immagine TEM di un nanoporo (a) e di multipli nanopori (b). (c e d) Influenza della temperatura sulla scolpitura del grafene a pochi strati da parte di un fascio di elettroni: (c) a temperatura ambiente e (d) a 700°C[2].

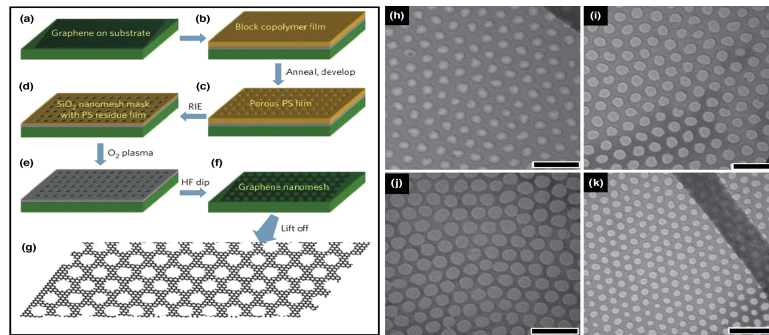
Lo studio condotto da *Zhang et al.* dimostra che si possono produrre nanopori negli strati di grafene in maniera controllabile utilizzando un fascio di elettroni

a bassa energia di un microscopio a elettronico a scansione (SEM) con il supporto di ioni di azoto. Il fascio di elettroni ionizza le molecole di azoto e gli ioni di azoto che si formano reagiscono con il grafene dando cianogeno, che viene rimosso e portato fuori dalla camera del SEM. Il piccolo poro che si viene a formare è il sito di legame preferito degli ioni azoto, di conseguenza le dimensioni dei pori tendono ad aumentare con la durata del trattamento con fascio ionico. Particolare attenzione va posta all'espulsione indotta dal fascio degli atomi di carbonio e al riarrangiamento dei legami nei pressi dei bordi sotto l'irradiazione del fascio di elettroni, poiché le strutture dei pori dei nanopori hanno un impatto rilevante sulle proprietà elettroniche degli NPG[29].

Un'ulteriore tecnica per introdurre pori nelle membrane di grafene è l'incisione ossidativa per mezzo dei raggi ultravioletti. Uno studio esemplare è quello condotto da *Scott Bunch et al.*, i quali hanno fabbricato NPG pressurizzando il grafene con  $H_2$  e asponendolo successivamente a raggi UV in condizioni ambientali. Questa tecnica, semplice e abbastanza lenta, genera pori di dimensioni sub-nanometriche. L'NPG risultante potrebbe essere adatto all'utilizzo di setaccio molecolare selettivo[30].

Il successo della litografia ossidativa indotta da un fascio di elettroni o da raggi UV nella fabbricazione di NPG hanno ispirato molti studi su materiali e dispositivi a base di NPG. Tuttavia, queste tecniche hanno una produttività limitata e non possono essere applicate per modellare fogli di grafene di grandi dimensioni. Per produrre NPG in modo più efficiente, sono necessarie nuove tecniche che possano essere estese a grandi aree. La litografia con copolimeri a blocchi (BCL) è un metodo scalabile per produrre NPG per la progettazione e la fabbricazione razionale di dispositivi a base di grafene. *Duan et al.* hanno riportato per la prima volta nel loro studio la fabbricazione di NPG con periodicità e larghezza del collo variabili mediante BCL. In **Figura 2.5(a-g)** sono illustrate in maniera schematica le procedure sperimentali; in prima istanza viene evaporato sulla superficie di grafene un film di ossido di silicio ( $SiO_x$ ) con funzione protettiva, successivamente viene spalmato sulla superficie e ricotto un film di copolimero di poli (stirene-blocco-metilmetacrilato), che lascia la matrice di polistirene (PS) come template per il nonoporoso. A questo punto, l'utilizzo della RIE (l'incisione ionica reattiva) a base di fluoruro, è necessario per penetrare lo strato di ossido, degradare parzialmente il PS e formare così una maschera





**Figura 2.5:** (a-g) schema della fabbricazione di NPG con la tecnica BCL, (h-k) immagini TEM di NPG con periodicità di 39 nm e larghezza del collo di 14,6 nm (h); 11,2 nm (i); 7,1 nm (j). NPG con periodicità di 27 nm e larghezza del collo di 9,3 nm (k) (le barre di scala sono 100 nm)[2].

rigida di nanopori a base di SiO<sub>x</sub>. L'area del grafene esposta è stata incisa con plasma all'ossigeno, ottenendo un foglio di NPG. La periodicità e la larghezza del collo dell'npq può essere regolata attraverso il peso molecolare del copolimero a blocchi, che, a sua volta, viene modulato controllando il processo di incisione[31].

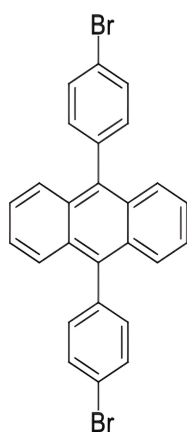


# 3

## Risultati e discussione

In questo capitolo verranno esposti ed elaborati i dati ricavati dall'esperienza in laboratorio.

La molecola utilizzata come building block per la fabbricazione dell'NPG è 9,10-*bis*(4-bromofenil)antracene ed è stata depositata su un monocristallo di Au(111)(**Figura 3.1**).



**Figura 3.1:** Molecola di 9,10-*bis*(4-bromofenil)antracene, detta anche BBPA.

Le reazioni coinvolte nella generazione del nanoporoso sono una Ullmann-type Coupling seguita da una cicloidrogenazione intercatena, come rappresentato in **Figura 3.2**.

Viene effettuata una pulizia preliminare della superficie di Au(111) attraverso la tecnica di Sputtering, che elimina i contaminanti, ma produce anche un'erosione parziale del substrato. Per questo motivo viene eseguito il processo di Annealing, che, tramite riscaldamento del campione, riordina lo strato atomico di superficie. Sono stati eseguiti tre depositi di BBPA, variando la temperatura di evaporazione del precursore e annotando di volta in volta la pressione all'interno dello strumento (**Tabella 3.1**).

Dalla deposizione AT12 si riescono ad ottenere delle immagini STM in cui si possono distinguere le molecole di BBPA de-

positate in modo ordinato sul substrato di Au(111). Si procede quindi con la modellizzazione dei precursori assemblati: grazie all'interpretazione del pattern di diffrazione LEED si è formulata una supercella di sovrapposizione commensurata, contraddistinta da una geometria quasi-quadrata (**Figura 3.3**). I dati STM fittano con il modello teorizzato dal LEED, mostrando una cella rettangolare di dimensioni  $1.91 \times 1.57 \text{ nm}^2$  (**Figura 3.4**).

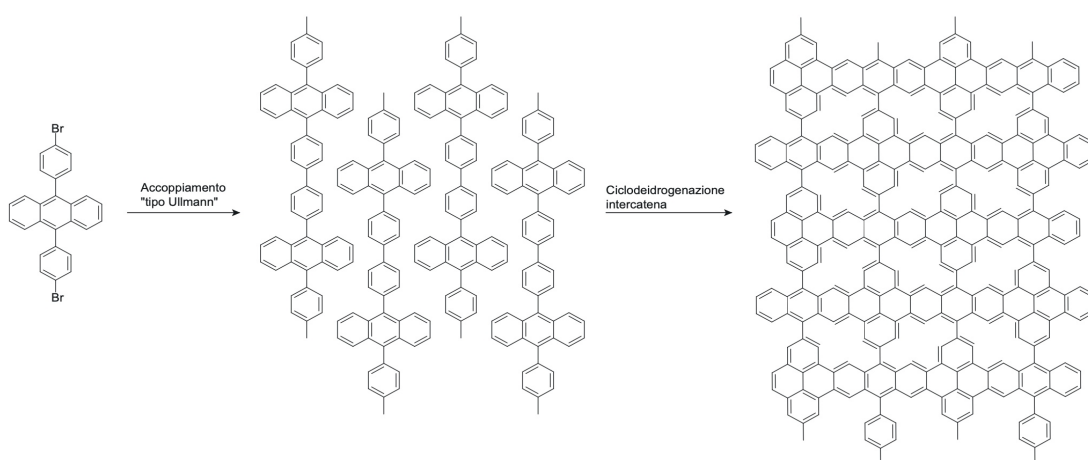
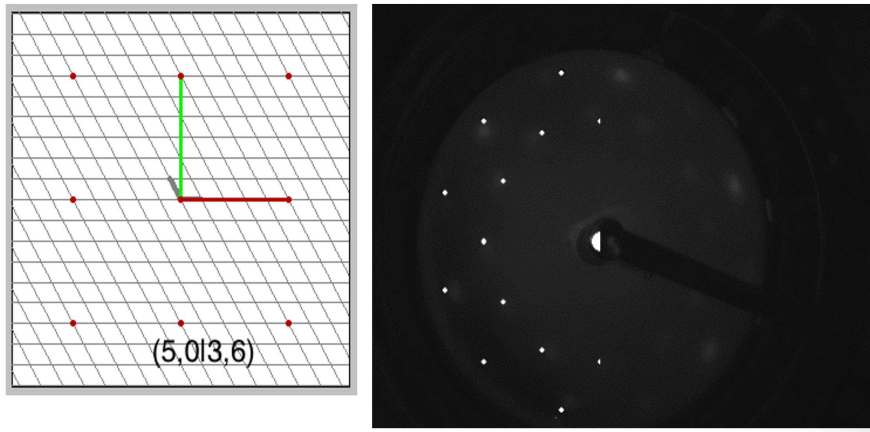


Figura 3.2: Reazione per la formazione di NPG da BBPA.

Nome deposizione	Temperatura di deposizione (°C)	Pressione (mbar)	Corrente (A)	Voltaggio (V)	Intervallo di tempo (minuti)	Commento
AT11	90	$2.6 \times 10^{-9}$	1.8	0.5	5	Substrato pulito. Non vede il deposito del precursore.
AT12	101	$4.8 \times 10^{-9}$	1.8	0.5	10	Le molecole si vedono. Basso ricoprimento. Si notano le molecole assemblate.
AT13	105	$5.2 \times 10^{-9}$	1.9	0.5	10	Immagini STM non buone.
AT16	117.5	Non riportata	2.1	0.6	50	Assemblamento delle molecole evidente.

Tabella 3.1: Dati deposizioni della molecola precursore.



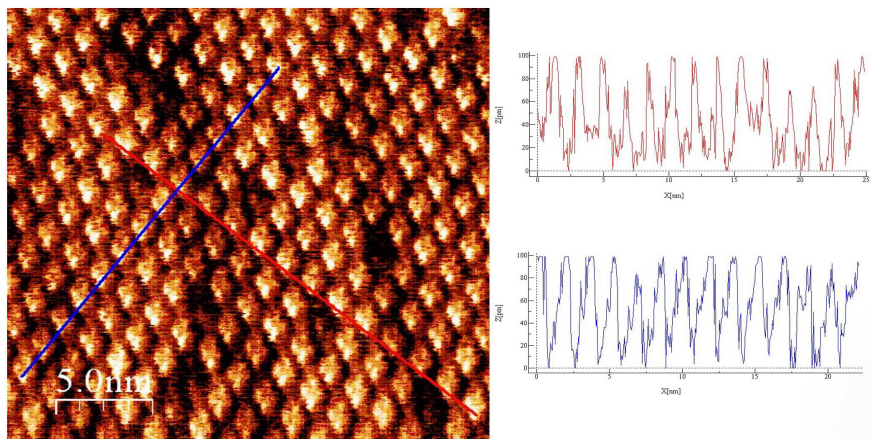
**Figura 3.3:** Interpretazione del pattern di diffrazione LEED.

Gruppo di simmetria reticolo 2D: Esagonale **p3m1**.

$a = 2.87 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.87 \text{ \AA}$ ,  $\phi = 120.0$

Coefficiente Matrice Overlay: (5,0|3,6)

$a_s = 14.35 \text{ \AA}$ ,  $b_s = 14.91 \text{ \AA}$ ,  $\phi_s = 90.00$ , 3 domini



**Figura 3.4:** Fitting del modello teorico con i dati sperimentali a sinistra. A destra i profili della struttura ordinata di BBPA.

$I_{\text{tunn}} = 0.905 \text{ nA}$ ,  $V_{\text{bias}} = -1452.390 \text{ mV}$

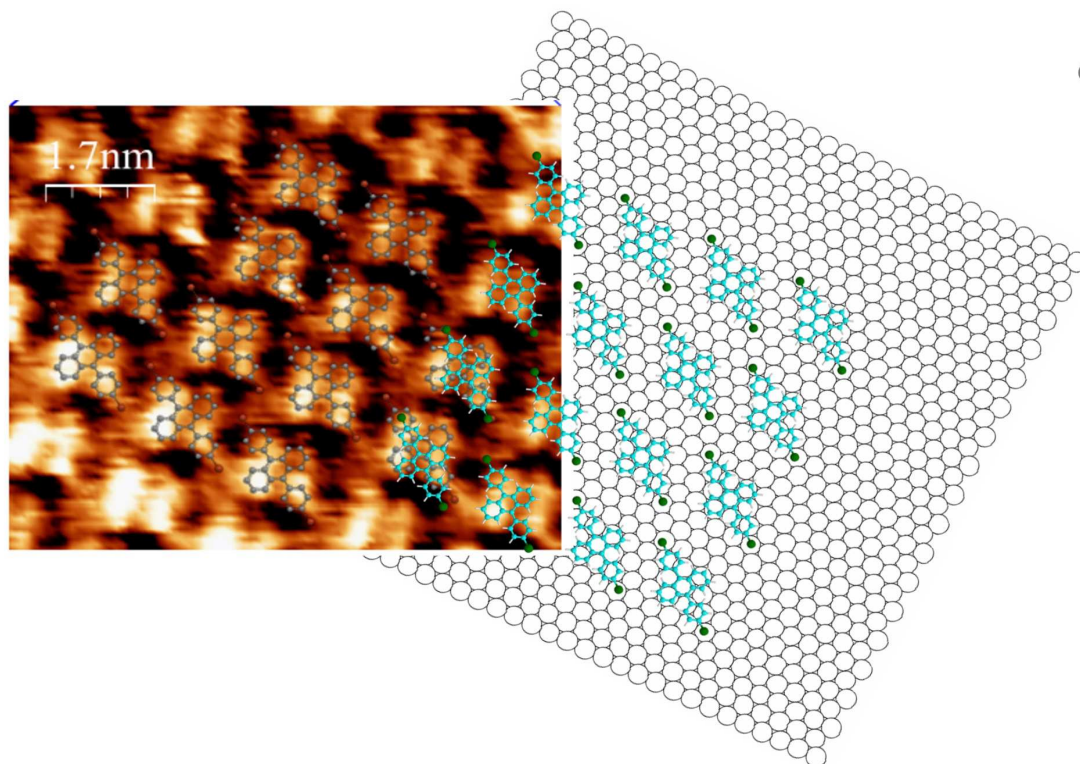


Figura 3.5: Modellizzazione tramite schema di superficie di Au(111). Discostamento dalla matrice dell'overlayer (5,0|3,6).

Su immagini derivanti dalla deposizione ATI6 si cerca di ricostruire la matrice dell'overlayer. Quello che si nota è un discostamento dal modello teorizzato, in particolare, la matrice non risulta essere (5,0|3,6) (**Figura 3.5**). Questo può essere dovuto a molteplici fattori: temperatura e intervallo di tempo di deposizione.

A causa del tempo ridotto passato in laboratorio, l'acquisizione di dati riguardanti la prima Ullmann Coupling e la successiva Ciclodeidrogenazione intercatena vengono a mancare all'interno di questo elaborato. Di seguito vengono riportate le immagini STM di altri NPG al fine di rendere più chiaro e completo il percorso che si sarebbe dovuto svolgere.



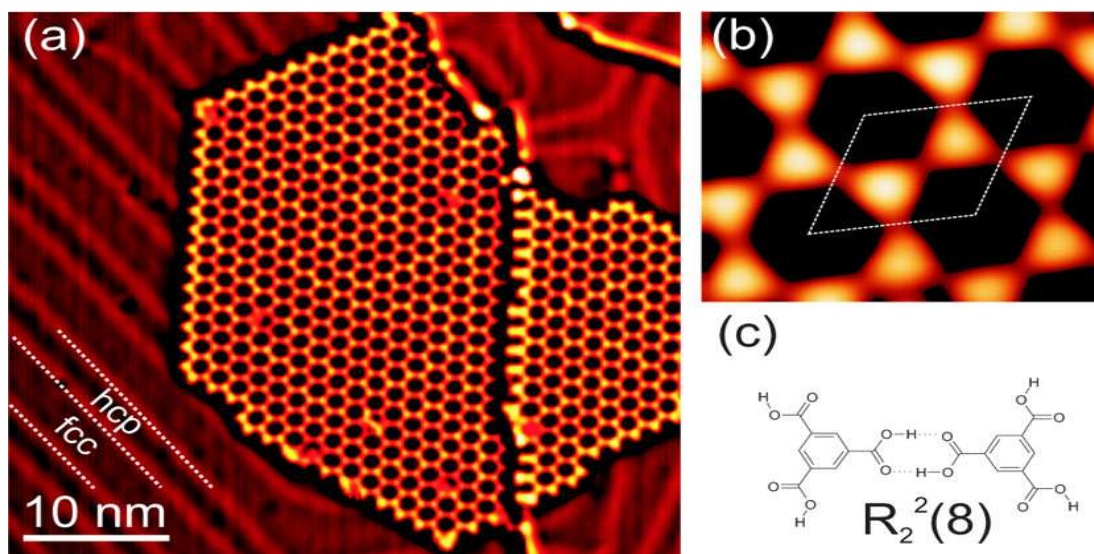


Figura 3.6: (a) Immagine STM di un nanoporo di TMA (acido tisomerico). Le linee tratteggiate indicano le linee di discommensurazione che separano le aree fcc e hcp. (b) Immagine STM in primo piano con la cella unitaria primitiva disegnata. Parametri di tunneling: 1 V e 0,1 nA. (c) Struttura chimica del dimero TMA  $R_2^2(8)$ . [32].

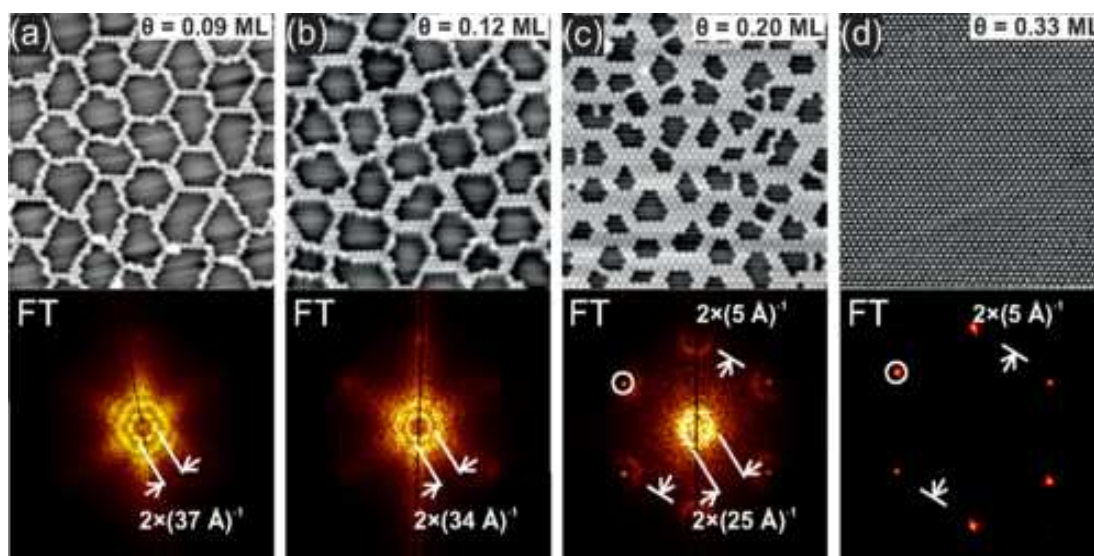


Figura 3.7: Immagini STM ( $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ , 5 K) che mostrano l'evoluzione del reticolo nanoporoso con la copertura di clorina (riga superiore) e le corrispondenti trasformate di Fourier (FT) (riga inferiore). [33].

# 4

## Applicazioni

### 4.1 FETs

Tra le principali applicazioni degli NPG si possono ottenere transistor ad effetto di campo. I FETs sono una tipologia di transistor usati in maniera maggioritaria dall'elettronica digitale e, in maniera minore, nell'elettronica analogica. Il loro principio di funzionamento consiste nel controllo della conduttività elettrica del dispositivo, mediante la formazione di un campo elettrico al suo interno.

Il band gap di un NPG è praticamente nullo e, per poterlo utilizzare nella fabbricazione di FETs, è necessario aumentare la differenza di energia tra banda di valenza e banda di conduzione. Per questo scopo si può drogare il nanoporo con eteroatomi oppure si possono ridurre le sue dimensioni fino ad ottenere un confinamento quantico, che aumenta la separazione di energia delle bande. Una volta preparato l'NPG e fabbricato il FET si notano delle proprietà estremamente migliori rispetto agli equivalenti prodotti con GNRs[2].

Tra i vari OFETs alcuni si sono rivelati promettenti per essere inseriti all'interno di circuiti elettronici flessibili, poco energivori e largamente modificabili. Gli OFETs trovano spazio in tecnologie all'avanguardia come gli schermi AMOLED arrotolabili, carte elettroniche ripieghevoli e biosensori[34].

## 4.2 Condensatori elettrochimici

Ulteriore applicazione degli NPG è quella nella produzione di condensatori elettrochimici: grazie alla loro struttura bidimensionale unica e di spessore atomico, all'alta conducibilità, all'ampia area superficiale specifica e alla loro buona stabilità elettrochimica, sono dei buoni concorrenti per la produzione di questi dispositivi. Attraverso il lavoro pionieristico di Ruoff et al. [35][36], è stato dimostrato che l'introduzione di nanopori nei fogli di grafene è un metodo efficace per migliorare le prestazioni dei condensatori elettrochimici a base di grafene. Questo è possibile grazie al fatto che il bordo del grafene può fornire una capacità specifica a doppio strato molto più grande di quella del suo piano basale. Wei e collaboratori [37] hanno sintetizzato un materiale NPG su larga scala e ne hanno valutato le prestazioni come elettrodi per i condensatori elettrochimici. Grazie alla sua struttura porosa unica e all'elevata area superficiale specifica, l'NPG ha mostrato un'elevata capacità specifica, una buona stabilità ai cicli di carica e prestazioni di alta velocità. I condensatori elettrochimici sono arrivati a mantenere il 97% di mantenimento di capacità di carica dopo 10000 cicli di carica/scarica con una densità di corrente costante pari a  $2.5 \text{ Ag}^{-1}$  [38].

## 4.3 Sensori di gas

Il grafene è un ottimo materiale per la produzione di sensori, poiché tutti i suoi atomi sono esposti all'ambiente per l'adsorbimento delle molecole, fornendo un'area di rilevamento estremamente ampia. I sensori che vengono prodotti maggiormente e che sono a base di grafene sono i chemiresistori e i FETs. Tuttavia, per il rilevamento dei gas, il grafene incontaminato non è la scelta migliore a causa della sua scarsa produttività per le applicazioni più ampie. D'altra parte, studi teorici e sperimentali indicano che i difetti sui fogli sono utili per il rilevamento dei gas[2].

## 4.4 Sequenziamento del DNA

Una tecnica ideale per il sequenziamento del DNA dovrebbe essere semplice, veloce ed economica. Il sequenziamento del DNA attraverso NPG è unico nel

soddisfare questi requisiti. Questa tecnica prevede l'uso di una tensione per guidare le molecole di DNA attraverso un poro su scala nanometrica in una membrana sottile tra due elettroliti. Il sequenziamento si ottiene monitorando la corrente ionica dipendente dalla nucleobase attraverso il nanoporo mentre una singola catena di DNA attraversa il poro. Pertanto, le membrane utilizzate a questo scopo devono essere robuste, durevoli e il più possibile sottili per distinguere il segnale di due nucleobasi adiacenti[2].

#### *4.5 Setacci molecolari*

I gas puri sono molto importanti a livello industriale e vengono separati utilizzando tecniche costose, come ad esempio la distillazione criogenica. La separazione tramite membrane permette di ottenere gas incontaminati in maniera molto più economica. Una membrana ideale dovrebbe essere: il più sottile possibile per massimizzare la portata, meccanicamente resistente e chimicamente inerte per garantirne la stabilità. Inoltre, i pori della membrana consentono il passaggio di molecole più piccole e bloccano quelle più grandi per garantire la selettività. Il grafene nanoporoso è un eccellente materiale per lo sviluppo di membrane grazie al suo spessore atomico, alla superiore resistenza meccanica, alla relativa inerzia chimica e all'impermeabilità a tutti i gas standard.



# 5

## Conclusioni

In questo elaborato è stata discussa la natura degli NPG, la loro sintesi e le loro principali applicazioni, passando per l'introduzione teorica alla tecnica STM. Il tentativo di sintesi di un NPG che ha come precursore BBPA rappresenta solo uno dei molti modi per produrre nanopori di grafene. La difficoltà al giorno d'oggi sta nella industrializzazione e fabbricazione in serie dei devices, poiché le tecniche utilizzate richiedono condizioni estreme e difficilmente replicabili su larga scala, sia per motivi pratici che per motivi economici. Quindi, nonostante le grandi potenzialità di questi materiali, la produzione su scala industriale non è ancora possibile.

# Bibliografia

- [1] K. Novoselov Et al., *A roadmap to graphene*. Nature, 10 2012, pp. 192–200.
- [2] W. Yuan, J. Chen, and G. Shi, “Nanoporous graphene materials,” *Materials Today*, vol. 17, no. 2, pp. 77–85, 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114000388>
- [3] G. Binnig and H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy,” *Surface Science*, vol. 126, no. 1, pp. 236–244, 1983. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602883907161>
- [4] E. Meyer, *Scanning Probe Microscopy*, 2nd ed. Springer Nature Switzerland AG, 2021, pp. 2–3.
- [5] Veeco Instruments Inc. (2005) A practical guide to spm. [Online]. Available: [https://www.moles.washington.edu//wordpress/wp-content/uploads/2015/04/Veeco\\_spm\\_guide\\_0829\\_05\\_166.pdf](https://www.moles.washington.edu//wordpress/wp-content/uploads/2015/04/Veeco_spm_guide_0829_05_166.pdf)
- [6] (2012, September, 23). [Online]. Available: <https://www.betase.nl/advancedceramics/pzt-the-most-commonly-used-piezoelectric-material/?lang=en>
- [7] E. Mercadelli, “Multilaminati piezoelettrici a gradiente funzionale,” Ph.D. dissertation, Università degli Studi di Bologna, 2010. [Online]. Available: [http://amsdottorato.unibo.it/2822/1/mercadelli\\_elisa\\_tesi.pdf](http://amsdottorato.unibo.it/2822/1/mercadelli_elisa_tesi.pdf)
- [8] D. Petrovykh. (2008, December, 28) Scanning tunneling microscopy basics. [Online]. Available: <https://nanowiz.tripod.com/stmbasic/stmbasic.htm>
- [9] C. Carbillet. [Online]. Available: <https://qs.ipem.espci.fr/home/research/underlying-basic-principles/article/stm-sts>

- [10] J. C. A. Huang. Self-assembly nanostructures probed by scanning tunneling microscopy. [Online]. Available: <http://research.ncku.edu.tw/re/articles/e/20080606/5.html>
- [11] Komet 335 Magnetism. Scanning tunneling microscopy (stm). [Online]. Available: <https://www.blogs.uni-mainz.de/komet335-eng/methoden/rastertunnelmikroskopie-stm/>
- [12] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunelling Microscopy*, 3rd ed. Oxford Science Publications, 2021, pp. 3–5.
- [13] [Online]. Available: <https://hoffman.physics.harvard.edu/research/STMintro.php>
- [14] [Online]. Available: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-tunneling-microscopy/>
- [15] C. Carbillet, “Nano-scale electronic inhomogeneities in ultra-thin superconducting nbn,” Ph.D. dissertation, Université Pierre et Marie Curie, October 2014. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01153249v1/document>
- [16] V. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, 01 2014, p. 39. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/profile/Victor-Mironov-2/publication/317042630\\_Fundamentals\\_of\\_Scanning\\_Probe\\_Microscopy/links/5922bc7eaca27295a8a689b9/Fundamentals-of-Scanning-Probe-Microscopy.pdf?origin=publication\\_detail](https://www.researchgate.net/profile/Victor-Mironov-2/publication/317042630_Fundamentals_of_Scanning_Probe_Microscopy/links/5922bc7eaca27295a8a689b9/Fundamentals-of-Scanning-Probe-Microscopy.pdf?origin=publication_detail)
- [17] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, “Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures,” *Science*, vol. 254, no. 5036, p. 1312, Nov. 1991.
- [18] S. H. Jung, M. Takeuchi, and K. Sugiyasu, “Chapter 10 - molecular self-assembly under kinetic control,” in *Kinetic Control in Synthesis and Self-Assembly*, M. Numata, S. Yagai, and T. Hamura, Eds. Academic Press, 2019, pp. 205–229. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128121269000109>

- [19] A. Dhotel, Z. Chen, L. Delbreilh, B. Youssef, J.-M. Saiter, and L. Tan, "Molecular motions in functional self-assembled nanostructures," *International Journal of Molecular Science*, vol. 14, no. 2, pp. 2303–2333, Jan. 2013.
- [20] C. Nacci Et al., "The emergence of covalent on-surface polymerization," in *On-Surface Synthesis*, A. Gourdon, Ed. Springer International Publishing, 2016, pp. 1–18. [Online]. Available: <http://www.nanograz.com/wordpress/wp-content/uploads/Nacci-book-chapter-on-surf-synth-2016.pdf>
- [21] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, and S. Hecht, "Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks," *Nature Nanotechnology*, vol. 2, no. 11, pp. 687–691, Oct. 2007.
- [22] M. Lackinger, "Surface-assisted ullmann coupling," *Chem. Commun.*, vol. 53, pp. 7872–7885, 2017. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CC03402D>
- [23] M. Xi and B. E. Bent, "Mechanisms of the ullmann coupling reaction in adsorbed monolayers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 16, pp. 7426–7433, 1993. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja00069a048>
- [24] —, "Iodobenzene on cu(111): formation and coupling of adsorbed phenyl groups," *Surface Science*, vol. 278, no. 1, pp. 19–32, 1992. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960289290580Y>
- [25] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, and K.-H. Rieder, "Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip: Towards single molecule engineering," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 2777–2780, Sep 2000. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.2777>
- [26] J. Björk, F. Hanke, and S. Stafström, "Mechanisms of halogen-based covalent self-assembly on metal surfaces," *Journal of the American*

- Chemical Society*, vol. 135, no. 15, pp. 5768–5775, 2013, pMID: 23506285. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/ja400304b>
- [27] D. Neveling, “What is the difference between top down and bottom up methods for creating nano-structures?” 01 2015. [Online]. Available: <https://rb.gy/xjkcrc>
- [28] M. D. Fischbein and M. Drndić, “Electron beam nanosculpting of suspended graphene sheets,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 11, p. 113107, 2008. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.2980518>
- [29] D. Fox, A. O’Neill, D. Zhou, M. Boese, J. N. Coleman, and H. Z. Zhang, “Nitrogen assisted etching of graphene layers in a scanning electron microscope,” *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 24, p. 243117, 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1063/1.3601467>
- [30] S. P. Koenig, L. Wang, J. Pellegrino, and J. S. Bunch, “Selective molecular sieving through porous graphene,” *Nature Nanotechnology*, vol. 7, no. 11, pp. 728–732, Nov. 2012.
- [31] J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang, and X. Duan, “Graphene nanomesh,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 3, pp. 190–194, Mar. 2010.
- [32] V. Iancu, K.-F. Braun, K. Schouteden, and C. Van Haesendonck, “Probing the electronic properties of trimesic acid nanoporous networks on au(111),” *Langmuir*, vol. 29, no. 37, pp. 11 593–11 599, 2013, pMID: 23944842. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/la402282x>
- [33] V. V. Cherkez, V. V. Zheltov, C. Didiot, B. Kierren, Y. Fagot-Revurat, D. Malterre, B. V. Andryushechkin, G. M. Zhidomirov, and K. N. Eltsov, “Self-ordered nanoporous lattice formed by chlorine atoms on au(111),” *Phys. Rev. B*, vol. 93, p. 045432, Jan 2016. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.045432>
- [34] K. Liu, B. Ouyang, X. Guo, Y. Guo, and Y. Liu, “Advances in flexible organic field-effect transistors and their applications for flexible electronics,” *npj Flexible Electronics*, vol. 6, no. 1, p. 1, Jan. 2022.

- [35] J. Chen, C. Li, and G. Shi, "Graphene materials for electrochemical capacitors," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 8, pp. 1244–1253, 2013, pMID: 26282137. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jz400160k>
- [36] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors," *Nano Letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3498–3502, 2008, pMID: 18788793. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/nl802558y>
- [37] G. Ning, Z. Fan, G. Wang, J. Gao, W. Qian, and F. Wei, "Gram-scale synthesis of nanomesh graphene with high surface area and its application in supercapacitor electrodes," *Chem. Commun.*, vol. 47, pp. 5976–5978, 2011. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1039/C1CC11159K>
- [38] L. L. Zhang, X. Zhao, M. D. Stoller, Y. Zhu, H. Ji, S. Murali, Y. Wu, S. Perales, B. Clevenger, and R. S. Ruoff, "Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors," *Nano Letters*, vol. 12, no. 4, pp. 1806–1812, 2012, pMID: 22372529. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/nl203903z>