



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

**SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E TRASFERIMENTO DI
MATERIALE GRAFENICO**

Relatore: Dott. Casalini Stefano

Controrelatore: Prof.ssa Marega Carla

LAUREANDO: Mantesso Filippo

ANNO ACCADEMICO 2021/22

INDICE

1. Introduzione	1
1.1. Il Grafene e le sue proprietà elettroniche	1
1.2. I nanoribbons di Grafene (GNRs).....	4
1.2.1. La struttura dei GNRs.....	5
1.2.2. Tecniche di sintesi dei GNRs.....	10
1.3. Tecniche di trasferimento dei GNRs	19
1.3.1. Wet methods	20
1.3.2. Dry methods.....	23
1.4. Modi vibrazionali e caratterizzazione Raman.....	25
2. Parte sperimentale	28
2.1. Descrizione del sistema di sintesi in ultra-alto vuoto (UHV)	28
2.2. Scanning Tunneling Microscopy (STM)	31
2.3. Spettroscopia Raman.....	34
2.4. Atomic force microscopy (AFM)	37
3. Preparazione campioni	44
4. Risultati e discussione	50
4.1. Sintesi dei nanoribbons di grafene (GNRs): risultati	50
4.1.1. Campione ATT2	50
4.1.2. Campione ATR2.....	53
4.1.3. Campione ATS2	54
4.1.4. Campione ATU2.....	56
4.1.5. Campione AUC2	57
4.2. Trasferimento dei GNRs senza l'ausilio di polimetil metacrilato (PMMA): risultati	58
4.2.1. Campione ATR24	59

4.2.2. Campione ATS24	60
4.3. Trasferimento dei GNRs con l'ausilio di PMMA: risultati	61
4.3.1. Rimozione del PMMA tramite immersione in acetone.....	61
4.3.1.1. Campione ATT29.....	61
4.3.1.2. Campione ATU29	62
4.3.1.3. Campione ATS21.....	63
4.3.2. Rimozione del PMMA tramite immersione in acido acetico.....	65
4.3.2.1. Campione ATS25.....	65
4.3.3. Pulizia dei campioni tramite soluzioni piranha.....	65
4.3.3.1. Campione AUN23.....	70
4.4. Trasferimento elettrochimico: risultati	67
4.4.1. Campione AUN21	67
4.4.2. Campione AUN22	69
4.4.3. Campione ATU23.....	65
4.5. Spettroscopia Raman: risultati	71
4.6. AFM: risultati.....	73
4.6.1. PMMA e GNRs.....	73
5. Conclusioni	75
6. Bibliografia	77

ABSTRACT

The discovery of graphene dates back to 2004 and since then an ever-growing interest raised among the whole scientific community (e.g. physics, engineering, chemistry, biology etc.). This is mainly due to a wide batch of properties spanning from optoelectronics to mechanics.

Not only graphene but also its derivatives gained a relevant interest. Among them, graphene nanoribbons (GNRs) are an appealing example because they showed unambiguously to be possible to open a band gap of the graphene, This gives a great perspective to fabricate proper electronic devices. Although there are already some important examples in the literature, many issues are still pending to be fixed. GNRs are the material of interest of this master thesis

The main aim is to set up a reliable and robust transfer protocol of GNRs, which have been synthesized by using the so-termed "on-surface synthesis" (OSS). OSS relies on the use of organic precursors sublimed in an ultra-high vacuum (UHV) system, and this method boasts of having superior control on the molecular packing with respect to other synthetic approaches. Most of the explored transfers rely on the use of a polymeric scaffold made of polymethylmetacrylate (PMMA), and the so-called "electrochemical bubbling" gives the possibility to get rid of harsh Au etchants.

Scanning tunnelling microscopy, atomic force microscopy, Raman spectroscopy have been used to proceed stepwise towards an improved transfer protocol. Concerning the most relevant results, it turned out to be vital the use of the PMMA scaffold in order to preserve the integrity of the GNRs network. Furthermore, the electrochemical bubbling shows a lower amount of contaminants onto the transferred GNRs.

CAPITOLO 1

1. Introduzione

Fin dalla sua scoperta, il grafene ha attirato enorme attenzione all'interno della comunità scientifica, motivo per il quale si sono susseguiti studi che ne hanno dimostrato le sue peculiari e intriganti proprietà, quali il suo spessore monoatomico, l'elevata mobilità elettronica a temperatura ambiente, l'eccezionale conducibilità termica, fino alle sue proprietà meccaniche.

Proprio per via delle sue proprietà, negli ultimi anni è cresciuto enormemente l'interesse verso la sua implementazione in dispositivi elettronici miniaturizzati, oltre che l'implementazione di derivati del grafene in ambito chimico e biologico, in quanto, grazie al suo spessore monoatomico, conduce l'elettricità e dissipa il calore in maniera più efficiente del silicio, che risulta essere il materiale di riferimento oggi nei chip elettronici.

Una delle strutture più interessanti derivanti dal grafene risultano essere i GNRs (graphene nanoribbons), strisce, strette e allungate, il cui utilizzo e sfruttamento risulta però essere efficiente solo se la loro dimensione in larghezza è $\leq 10\text{nm}$, in modo tale che essi presentino un band gap, sufficiente per modulare la corrente come un qualsivoglia semiconduttore.

I GNRs sono il tema principale di questo progetto di tesi. In particolare, la tesi è volta alla sintesi di questo materiale e il suo successivo trasferimento su un substrato di silicio, che rappresenta il substrato di riferimento per la fabbricazione di un qualsiasi dispositivo elettronico. Inoltre, si sono utilizzati l'aspetto coppia Raman e AFM per una caratterizzazione post-trasferimento.

1.1. Il Grafene e le sue proprietà elettroniche

Ad oggi il grafene viene considerato come uno dei materiali più promettenti per la produzione su larga scala di dispositivi elettronici ad alte prestazioni (come, ad

esempio, i transistor) grazie alle sue proprietà elettroniche, ottiche e meccaniche. Al fine di rispettare tali aspettative è necessario riuscire a produrre grandi superfici di grafene e di alta qualità e implementarle successivamente nei substrati utilizzati per la produzione di dispositivi elettronici e per la fabbricazione di circuiti integrati [1].

Sebbene il grafene venne studiato per 60 anni, e venne inoltre utilizzato come struttura base per descrivere gli stati elettronici degli allotropi del carbonio, come nanotubi o fullereni, non esistevano ancora esperimenti diretti su di esso, in quanto non esisteva la strumentazione necessaria per la ricerca di un materiale avente uno spessore di un singolo atomo. Gli scienziati pensarono che materiali bidimensionali non potessero esistere per la loro instabilità termodinamica a temperature finite, e di conseguenza ci si aspettava la loro decomposizione (per fare un esempio specifico, ci si aspettava che isolando il grafene dalla grafite, si sarebbe aggroviato e piegato su sé stesso, non esistendo quindi come materiale bidimensionale) [2].

Questo fu vero fino al 2004, quando Novoselov, Geim e collaboratori, tramite una semplice esfoliazione meccanica, riuscirono a ottenere un singolo strato di grafene e a studiarne le proprietà elettroniche [3, 4].

Il grafene consiste in uno strato monoatomico bidimensionale di atomi di carbonio ibridati sp^2 , che portano alla formazione di una struttura esagonale planare a nido d'ape (Figura 1).

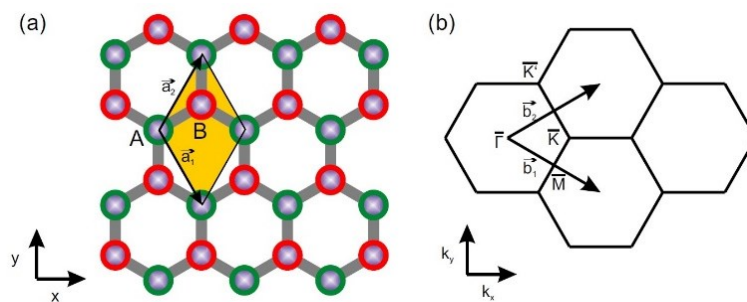


Figura 1 (a) Struttura a nido d'ape del grafene. In giallo è evidenziata la cella unitaria del grafene, con a_1 e a_2 vettori unitari nello spazio reale. (b) Zona di Brillouin nello spazio reciproco, con b_1 e b_2 i vettori unitari reciproci, e i punti ad alta simmetria K, K', M e Γ .

Tale struttura a nido d'ape presenta due atomi per cella unitaria (Figura 1a), portando ad avere una particolare struttura a bande calcolata per la prima volta nel 1947 da P. R. Wallace.

Gli orbitali sp^2 sul piano vanno a formare i legami σ tra gli atomi vicini, che risultano così essere separati da una distanza di $1,42\text{\AA}$, e sono responsabili della robustezza strutturale del grafene; invece gli orbitali p_z , orientati perpendicolarmente al piano della struttura esagonale, risultano essere parzialmente riempiti e sono responsabili della formazione dei legami π , che garantiscono le proprietà conduttive del grafene [5, 6].

Gli stati π vanno a formare la banda di valenza, mentre gli stati π^* formano quella di conduzione. Queste bande si toccano in sei punti dello spazio reciproco, i cosiddetti punti di Dirac, che possono venire ridotti a una coppia di punti K e K' se si tiene conto della simmetria (Figura 1b).

In tali punti le bande presentano una dispersione lineare, permettendo di visualizzare la struttura come due coni che si toccano nei punti di Dirac, il che implica come il grafene sia privo di band gap, venendo così descritto come un semiconduttore a band gap zero [5, 6] (Figura 2).

E' stato osservato come il grafene possieda un'elevata mobilità dei portatori di carica, circa $\mu = 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente, sia per gli elettroni che per le lacune [3].

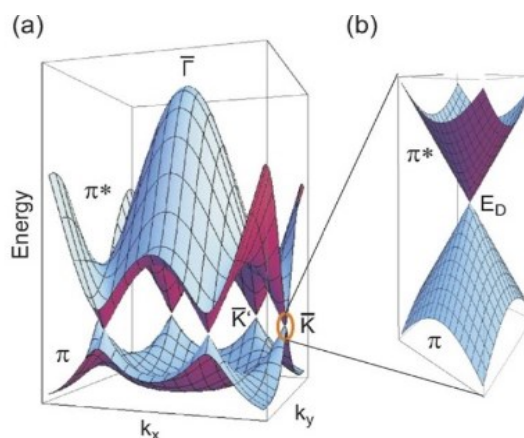


Figura 2 (a) Disperzione della banda- π rappresentata tridimensionalmente (b) Zoom della regione in prossimità del punto K, dove può essere osservata la dispersione lineare [6].

Questo, insieme alle sue ottime proprietà meccaniche ed ottiche, contribuisce ai numerosi aspetti per cui il grafene sia un promettente candidato come elettrodo conduttivo trasparente, se non fosse che uno dei suoi maggiori svantaggi derivi proprio dal fatto che non presenti un band gap, impedendone il suo utilizzo come materiale semiconduttivo, per esempio nei FET (field effect transistor), o in altri dispositivi optoelettronici, come possono essere i photodetector.

Per risolvere tale limitazione elettronica (ovvero l'assenza di band gap) sono state esplorate nel tempo varie tecniche, eseguendo, ad esempio, modifiche chimiche tramite funzionalizzazione di atomi o di molecole (un esempio è il grafene idrogenato, che prende il nome di grafano [6]) oppure tramite un processo di doping, che permette contemporaneamente sia di aprire il band gap sia di agire sui portatori di carica (n-type o p-type). Tuttavia, questi processi chimici, per via della loro natura, portano un grado di disordine inevitabile nella struttura del materiale, che ne causa una degradazione in termini di mobilità elettronica.

Un ulteriore metodo più efficiente per aprire il band gap è quello di agire sulle dimensioni dello strato grafenico, diminuendolo a dimensioni nanometriche, dove entrano in gioco importanti confinamenti, i quali rendono rilevanti gli effetti quantici sui trasportatori di carica. Da questo concetto, nascono i cosiddetti nanoribbons di grafene (GNRs), dove il band gap risulta essere dipendente in maniera inversa dalla loro larghezza [7].

1.2. I nanoribbons di Grafene (GNRs)

Il vantaggio dei GNRs è proprio dato dal fatto che la loro band gap può essere modificata in base alla larghezza con cui essi vengono prodotti.

Il confinamento strutturale del grafene risulta essere un approccio estremamente interessante per modificare il band gap, infatti, ci sono studi che affermano che un ribbon di larghezza di 10nm presenti un band gap di circa 100meV, oppure come un ribbon di larghezza 1nm abbia un band gap simile a quello del silicio, ovvero 1eV. [7, 8].

1.2.1. La struttura dei GNRs

Secondo la teoria di Kekulé, ogni carbonio negli idrocarburi policiclici aromatici (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH), come il grafene o i GNRs, ha quattro atomi di valenza organizzati in legami singoli, doppi o tripli con gli elettroni degli atomi primi vicini. La struttura di un PAH è data dall'insieme di tutte le configurazioni dei legami secondo Kekulé.

La delocalizzazione di 6 elettroni π in un esagono di atomi di carbonio dovuta alla risonanza di due configurazioni di Kekulé con alternanza di legami singoli e doppi è chiamata "sestetto di Clar", ed è rappresentata graficamente tramite un cerchio all'interno dell'esagono in questione (Figura 3a).

Secondo la teoria di Clar la struttura più importante e stabile di un PAH è quella con il più alto numero di sestetti di Clar, e viene chiamata "formula di Clar" (Figura 3b-d). È importante tenere in considerazione che i legami che fuoriescono da un sestetto sono di solito legami singoli e di conseguenza vanno a impedire a due esagoni vicini di essere contemporaneamente dei sestetti di Clar.

Per fare degli esempi concreti, il grafene può essere rappresentato con tre formule di Clar equivalenti (Figura 3b-d), e se si considera la loro combinazione si ricava che tutti gli esagoni nel grafene possono essere considerati sestetti di Clar e del tutto equivalenti. (Figura 3e)

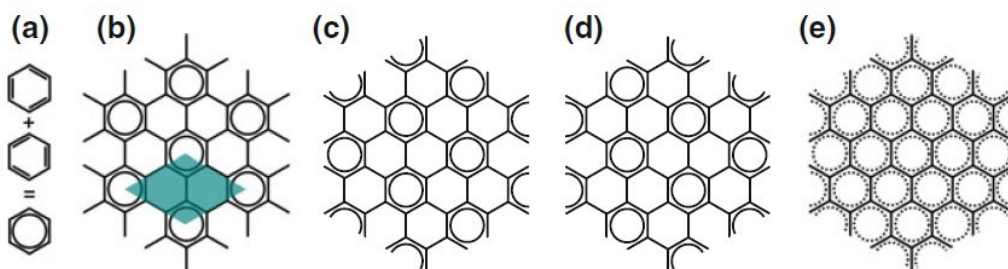


Figura 3 (a) Illustrazione grafica del sestetto di Clar dato dalla sovrapposizione delle due configurazioni risonanti di Kekulé. (b– d) Rappresentazione delle tre formule equivalenti di Clar del grafene. In (b) evidenziata in blu la cella primitiva. (e) Sovrapposizione delle tre formule di Clar,[9].

Inoltre, i legami all'interno di un sestetto di Clar sono anch'essi equivalenti, e siccome l'alternanza delle lunghezze di legame (Bond length alternation, BLA) è una misura dell'aromaticità di un sistema e una delle principali cause dell'apertura

del band gap nei sistemi organici coniugati, il grafene è un ottimo esempio di un sistema perfettamente aromatico con assenza di BLA e assenza di band gap[9].

I GNRs presentano differenti strutture, e una loro prima classificazione può essere effettuata a seconda dell'orientazione dei loro bordi in:

- Zig-zag GNRs (ZGNRs)
- Armchair GNRs (AGNRs)

I zig-zag ribbons presentano un bordo che si svolge parallelamente a uno dei vettori della cella primitiva del grafene; invece, negli armchair il bordo corre lungo una direzione di alta simmetria inclinata di 30° rispetto a un vettore di cella (vettori a_1 e a_2 in Figura 4).

Tutti i GNRs con bordi lungo qualsiasi altra direzione intermedia a queste due sono chiamati nanoribbons chirali (Figura 4).

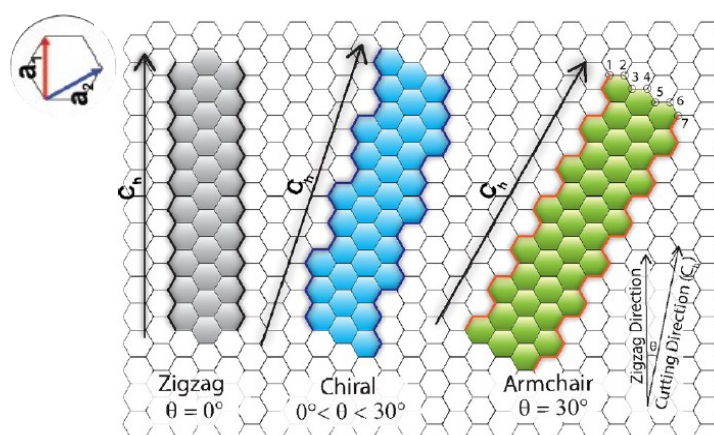


Figura 4 Classificazione dei tre tipi di GNRs: in grigio i zig-zag GNRs, in blu i GNRs chirali e in verde gli armchair GNRs, [15].

La tipologia differente dei bordi, oltre a fornire delle diverse proprietà elettroniche al ribbon, va a imporre delle limitazioni sul numero di sestetti di Clar che possono esistere. Per spiegare questo, viene assunto lo scenario più comune, nel quale gli atomi di carbonio presenti siano ibridizzati sp^2 , di conseguenza tutti i bordi presentano legami pendenti idrogenati.

Partendo dagli AGNRs, la loro larghezza è data dal numero di "dimer lines", N_a , presenti nella direzione perpendicolare alla lunghezza del ribbon (Figura 5) [10].

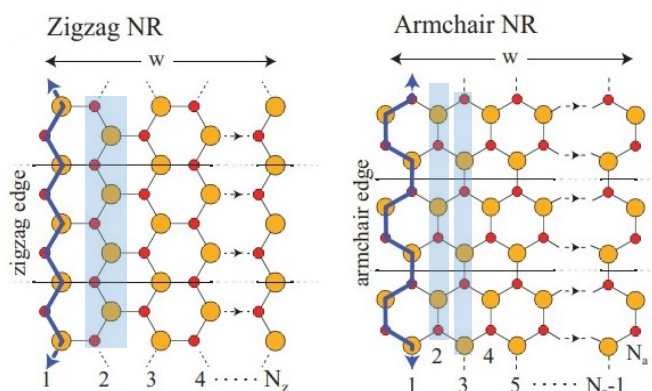


Figura 5 GNRs in cui le linee blu evidenziano la tipologia dell'edge (ZigZag o Armchair); i rettangoli blu mostrano invece le dimer lines (N_a) nei AGNRs, e le zig-zag lines (N_z) nei ZGNRs [13].

Sotto queste condizioni gli AGNR vengono suddivisi a loro volta in tre famiglie, a seconda del numero di formule di Clar che presentano[11, 12]:

1. Per AGNR con $N_a=3p$, dove p è un intero, c'è solo una possibile formula di Clar in grado di massimizzare il numero di sestetti. In tale formula tutti gli elettroni π partecipano nel sestetto, mostrando di conseguenza nessun doppio legame localizzato (Figura 6b). I legami che fuoriescono dal sestetto sono legami singoli, perciò si ha una notevole BLA che comporta l'apertura di un'elevata band gap.
2. Per AGNRs con $N_a=3p+1$ ci sono due possibili formule di Clar, ed entrambe includono doppi legami localizzati (Figura 6b). La combinazione di queste due formule lascia esagoni con e senza sestetto di Clar, provocando una notevole variazione della lunghezza di legame all'interno del ribbon e portando quindi anche qui alla presenza di una BLA e quindi di un band gap.
3. Scenario diverso nel caso di AGNR con $N_a=3p+2$, in cui sono presenti diverse formule di Clar ognuna delle quali ha due doppi legami localizzati (Figura 6b), tuttavia una combinazione di tutte queste formule porta a una struttura altamente aromatica con bassa variazione della lunghezza di legame all'interno del ribbon (quindi bassa BLA). Ciò implica che sarà presente un'alta delocalizzazione elettronica e un basso band gap.

Gli AGNRs con $N_a=3p$ e $3p+1$ mostrano caratteristiche da semiconduttori, invece un ribbon con caratteristiche metalliche viene ottenuto quando $N_a=3p+2$ [12–14].

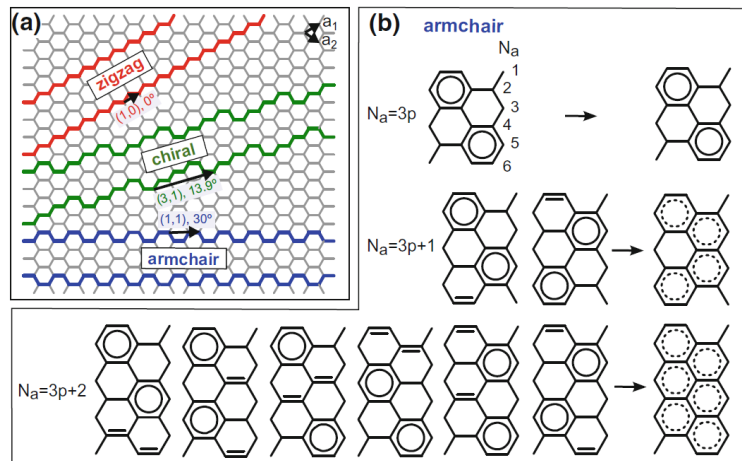


Figura 6 (a) Classificazione dei GNRs. (b) Distribuzione dei sestetti di Clar sulle tre famiglie di AGNRs [9].

Nel caso degli ZGNRs la loro larghezza è definita invece dal numero di “zigzag lines” N_z (Figura 5). Il numero di sestetti che possono essere presenti negli ZGNRs, anche nel caso di ribbons infinitamente lunghi, sono limitati (Figura 7), ma siccome i sestetti possono essere presenti in qualsiasi posizione lungo l’asse longitudinale del ribbon, nei ZGNRs ci sono un numero infinito di formule di Clar possibili, e la loro combinazione risulta essere equivalente alla sovrapposizione di due strutture completamente chinoidali, ovvero strutture con due doppi legami per esagono, rappresentate in (Figura 7).

Tuttavia, permettendo l’introduzione di elettroni spaiati (radicali) nella struttura, i sestetti di Clar possono essere distribuiti nuovamente lungo tutta la lunghezza del ribbon, permettendo la riduzione dell’energia complessiva e fornendo una spiegazione di alcune proprietà importanti degli ZGNRs.

Una combinazione di tutte le possibili formule di Clar mostra ogni esagono come un sestetto di Clar, portando ad un alto grado di aromaticità e una delocalizzazione elettronica lungo il ZGNR, a cui è associata una bassa band gap.

Inoltre con il fatto che i radicali sono sempre localizzati nei bordi, con le varie combinazioni delle formule di Clar si evidenziano elettroni spaiati delocalizzati lungo tutto il bordo del ribbon: da ciò si originano sia gli stati di bordo dei ZGNRs, ovvero stati localizzati lungo i lati zigzag che compaiono al livello di Fermi, sia un momento di spin non nullo (derivante appunto da elettroni spaiati), responsabile

della natura magnetica dei bordi degli ZGNRs, rendendoli utili in applicazioni spintroniche [7, 11]. Proprio per queste caratteristiche gli ZGNRs sono tipicamente metallici.

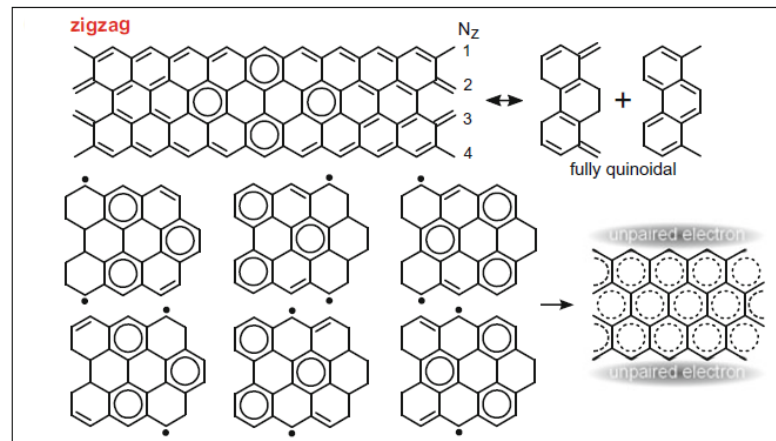


Figura 7 Distribuzione dei sestetti di Clar lungo i ZGNRs. e le due strutture chinoidali. Sono riportate inoltre alcune formule di Clar che mostrano la distribuzione dei sestetti in presenza di elettroni spaiati, e la loro sovrapposizione [9].

Se si prendono in considerazione invece i GNRs chirali, essi presentano in maniera alternata dei segmenti zig-zag e armchair lungo i bordi. Più basso è l'angolo chirale e più lungo è il segmento zig-zag e viceversa.

Tuttavia, come accade per i ZGNRs, l'aggiunta di elettroni spaiati nei segmenti zigzag permette la formazione di sestetti di Clar aggiuntivi (Figura 8): la combinazione di differenti formule di Clar evidenzia un alto grado di aromaticità e una delocalizzazione elettronica che spiega la presenza di un piccolo band gap nei GNRs chirali [9].

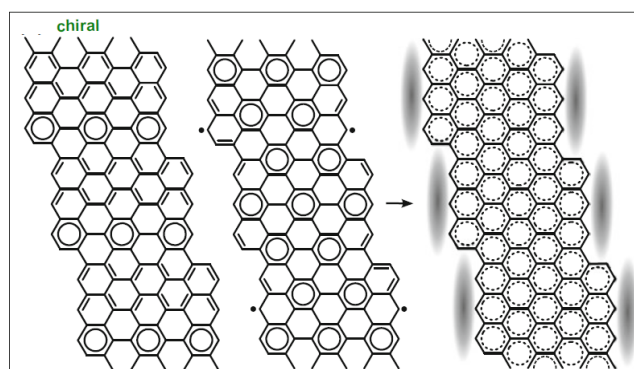


Figura 8 Distribuzione dei sestetti di Clar lungo i chGNRs e la sovrapposizione delle relative formule di Clar [9].

1.2.2. Tecniche di sintesi dei GNRs

Nell'ambito della sintesi dei GNRs, vi sono due grandi tipologie di approcci: i) top-down, e ii) bottom-up.

Il primo approccio, consiste nel modificare un foglio di grafene al fine di ridurne le dimensioni alle grandezze nanometriche desiderate, mentre l'approccio bottom-up prevede la sintesi dei GNRs a partire da molecole o atomi che fungono da precursori.

Metodi top-down:

1. *Electron-beam lithography (EBL)*: utilizzata nel 2007 da Philip Kim e collaboratori, è stata una dei primi metodi utilizzati per produrre i GNRs, e tutt'oggi risulta essere uno dei metodi più convenienti e flessibili per ottenere ribbons a partire da un foglio di grafene. E' inoltre un metodo concettualmente semplice, e permette la produzione di ribbons con una collocazione precisa, facilitando la loro integrazione nei dispositivi elettronici [15].

Nella litografia effettuata da Kim, fiocchi di grafene furono trasferiti su un substrato, per esempio Si/SiO₂, e come e-beam resist fu utilizzato idrogeno silsesquiossano (hydrogen silsesquioxane) per formare un pattern lineare con larghezze dai 10nm ai 100nm. Successivamente le porzioni di grafene non protette dal resist furono rimosse da un trattamento al plasma di ossigeno, come mostrato in Figura 9 [10].

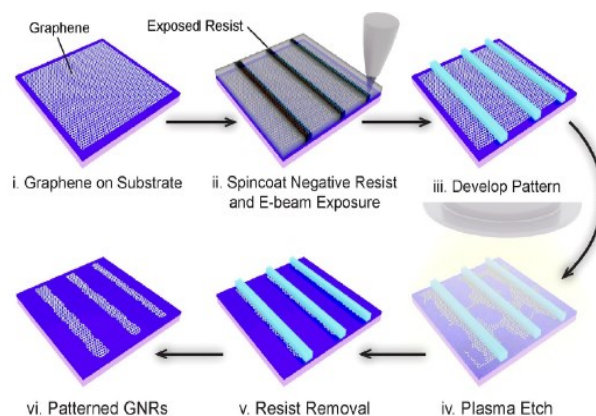


Figura 9 Esempio di sintesi dei GNRs attraverso E-beam lithography [15].

I GNRs ottenuti tramite EBL sono di larghezza maggiore ai 10nm, il che è insufficiente per ottenere un band gap rilevante dal punto di vista tecnologico. Larghezze minori sono state ottenute tramite tecniche litografiche esplorative, come ad esempio helium ion-beam lithography, graphene edge lithography e litografia tramite l'utilizzo di scanning tunneling microscopy (STM).

Un altro approccio per ottenere GNRs più stretti tramite EBL è l'aggiunta di uno step secondario post-litografico con l'ausilio del plasma-etching; tuttavia, è stato notato come questo step aggiuntivo, durante il tentativo di produrre ribbons di larghezza di circa 5nm, portasse frequentemente a dei GNRs discontinui.

In generale gli approcci fotolitografici mancano di risoluzione atomica, portando alla sintesi di ribbons aventi un mix di bordi a zigzag, armchair e legami pendenti, il che causa un disordine strutturale che degrada la mobilità dei portatori e la conducibilità termica [15].

2. *Metodi di cutting e unzipping*: i GNRs possono derivare da diversi allotropi del carbonio tramite i processi di cutting o unzipping. I tre principali approcci sono i seguenti: (i) il nanocutting catalitico del grafene, (ii) il sonochemical unzipping della grafite e (iii) l'unzipping di CNTs [15].

Nel primo approccio, sviluppato da Strachan e colleghi nel 2008 [16], i GNRs sono derivati dall'etching del grafene effettuato da parte di nanoparticelle (NP) metalliche (Figura 10). Di solito si vanno ad ottenere ribbons con bordi del tipo zig-zag, dovuto al fatto che le NP lavorano predominantemente lungo tale direzione.

Il controllo della larghezza, posizione e allineamento dei ribbons ottenuti con tale metodo risulta essere molto complicato a causa della mancanza di controllo lungo la traiettoria seguita dalle nanoparticelle mentre eseguono l'etching [15], inoltre la mancanza di controllo sulle distribuzioni delle dimensioni della larghezza dei GNRs tramite tale tecnica è dovuta anche al fatto che le nanoparticelle spesso cambiano la loro direzione di 60° o 120° quando incontrano dei bordi o dei difetti [16].

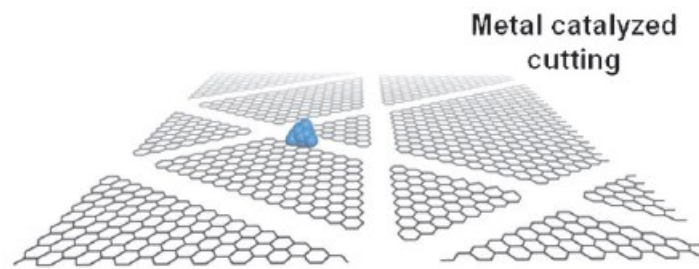


Figura 10 Rappresentazione del nanocutting mediante l'utilizzo di nanoparticelle metalliche. I nanoribbons ottenuti presentano bordi zig-zag [16].

Tramite il sonochemical unzipping, sviluppata da Hongjie Dai e colleghi [16], i ribbons sono ottenuti mediante una iniziale esfoliazione dai bulk di grafite, seguita da una sonicazione che porta alla rottura degli strati di grafene in pezzi più piccoli con varie forme e morfologie. I GNRs saranno quindi caratterizzati da un ampio range di larghezze, dai 50nm ai 10nm, ma con la presenza di bordi omogenei.

L'ultimo approccio predilige la produzione di GNRs a seguito dell'apertura di nanotubi di carbonio (Figura 11) (ovvero fogli di grafene arrotolati in direzione della loro lunghezza) tramite trattamenti al plasma, reagenti ossidativi, intercalazione ed esfoliazione, sonochimica o elettrochimica.

Utilizzando questa tecnica si possono ottenere singoli strati di grafene a partire da nanotubi a parete singola (SWCNTs), oppure se si parte da CNTs a parete multipla (MWCNTs) si possono produrre multi-strati di GNRs [10].

Altro metodo effettuato da Liying Jiao per produrre GNRs a partire da CNTs prevede l'applicazione di una maschera ai nanotubi, e il successivo etching al plasma, ottenendo così dei ribbons di alta qualità. Lo stesso gruppo ha poi suggerito anche un metodo a due step di unzipping per la produzione di massa di GNRs.

Attualmente l'unzipping di CNTs per la produzione di GNRs è uno dei metodi più promettenti per la loro produzione di massa, e successive strategie potrebbero permettere la sintesi di ribbons di larghezza uniforme e con una distribuzione delle dimensioni più stretta [15].

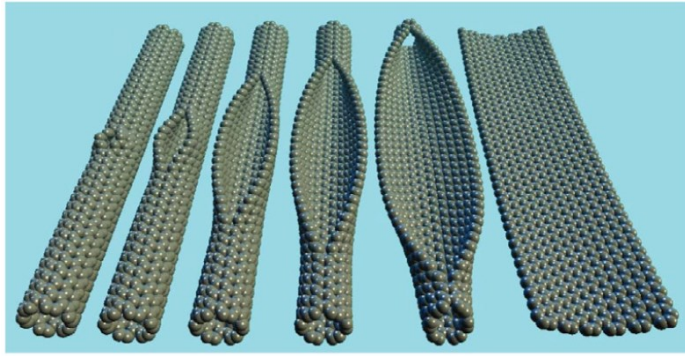


Figura 11 Immagine illustrativa del processo di uncutting dei nanotubi di carbonio [8].

Metodi bottom up:

Come riportato nel paragrafo precedente, tramite le tecniche top-down è complicato ottenere il controllo atomico/molecolare dei bordi il che pregiudica irreparabilmente le proprietà elettroniche dei corrispettivi GNRs.

Contrariamente, i metodi bottom-up risultano essere più efficaci in questo aspetto. In particolare, è stato dimostrato come sia possibile sfruttare un precursore organico per poi ottenere dei ribbons qualitativamente migliori, ovvero con bordi ben definiti, quali armchair o zig-zag, oltre che una loro combinazione.

All'interno di questa area di ricerca vi sono 2 vie sintetiche ortogonali fra loro [7]:

1. Una sintesi in soluzione basata esclusivamente su tecniche di chimica organica e dei polimeri.
2. Una sintesi su superficie (on surface synthesis, OSS), in cui vengono utilizzati precursori organici apposti in sistemi ad ultra-alto vuoto.

Per quel che concerne la sintesi da soluzione dei GNRs, alcuni precursori di polifenilene sono costruiti in modo tale da favorire la formazione di un legame C-C tra gli anelli benzenici. Tali precursori polimerici sono sintetizzati attraverso differenti reazioni di polimerizzazione, come la Diels-Alder, la Yamamoto o la Suzuki. I polimeri risultanti sono successivamente “planarizzati” da una ciclodeidrogenazione ossidativa.

Tale metodo di sintesi permette varie funzionalizzazioni dei bordi, cosa più difficile nel caso delle sintesi on-surface.

Invece, nella “on-surface synthesis”, (OSS), il processo avviene sulla superficie del catalizzatore metallico, tipicamente Au (111) o Cu(111); il riscaldamento controllato ($\approx 200^\circ\text{C}$) assieme alla catalisi del substrato metallico promuove la scissione dei legami tra gli alogeni e i carboni presenti nelle molecole del precursore, e i radicali così ottenuti, tramite una reazione di coupling del tipo Ullmann, formano un polimero lineare o un intermedio metallo-organico sulla superficie. Un ulteriore riscaldamento a temperature più elevate ($\approx 400^\circ\text{C}$) porta alla formazione dei GNRs tramite una ciclodeidrogenazione intramolecolare tra questi prodotti intermedi (Figura 12).

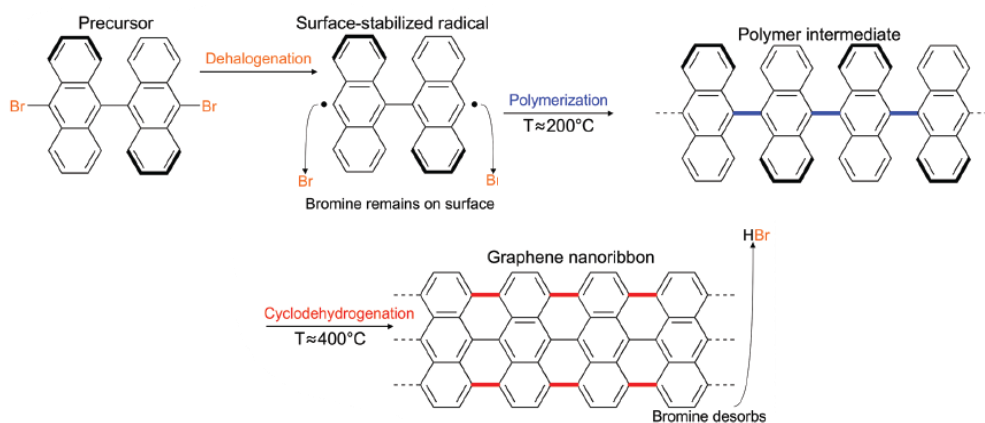


Figura 12 Rappresentazione dei vari step di sintesi on-surface nel caso di un 7-AGNR.

Inizialmente tale metodo di sintesi veniva effettuato esclusivamente in condizioni di ultra-alto vuoto (UHV), con pressioni minori di 10^{-9} mbar, ma ultimamente sono stati fatti progressi che permettono l’utilizzo di un vuoto meno efficiente o addirittura a pressioni ambientali, usando un setup di deposizione chimica da vapore (chemical vapour deposition, CVD) [7, 8].

La CVD è un’altra tecnica on-surface, che viene eseguita in basso vuoto e risulta essere molto utilizzata nel settore industriale dei semiconduttori, a causa del fatto che la quantità di GNRs prodotti in condizioni di UHV è limitata ad aree di circa 1cm^2 , per via delle dimensioni della camera da vuoto e/o del porta campione, oltre

al fatto che anche l'elaborata l'attrezzatura di una camera UHV ne limita la produzione su larga scala [7].

In tale tecnica di sintesi la produzione di GNRs avviene in modo simile a quella basata sulla crescita dei precursori molecolari effettuata in condizioni di UHV descritta precedentemente, solo che in questo caso la sintesi viene effettuata in uno step singolo [8].

Il setup per effettuare la CVD è composto essenzialmente da un tubo disposto orizzontalmente che funge da fornace, equipaggiato con una "cintura" riscaldante in una delle sue estremità.

La procedura standard prevede la sublimazione del monomero precursore grazie alla cintura riscaldante, e il suo successivo deposito su una superficie metallica (solitamente oro) posta all'interno del tubo stesso. Dopo la deposizione del precursore segue un riscaldamento che induce la sua polimerizzazione sulla superficie e la conseguente ciclodeidrogenazione per ottenere GNRs su aree superiori ai 18cm². In questo caso, le limitazioni nelle dimensioni del campione sono riconducibili semplicemente alla dimensione della fornace e del tubo[7].

Anche in questo caso il substrato metallico serve come catalizzatore per la decomposizione degli idrocarburi, come etilene o metano, effettuato ad alte temperature (700-1000°C). I nanoribbons si formano per assemblaggio degli atomi di carbonio sulla superficie una volta che i legami C-H si sono rotti, in tal caso le dimensioni dei GNRs dipendono dal substrato catalitico [8].

In questo progetto di tesi per la sintesi dei GNRs verrà utilizzata la tecnica "on-surface synthesis", OSS, effettuata in UHV, il cui meccanismo verrà ripreso più in dettaglio nel capitolo 2. La sintesi può essere schematizzata in tre fasi:

1. Dissociazione degli alogenuri dalla molecola precursore, lasciando così sulla superficie dei radicali.
2. Diffusione dei radicali sulla superficie e formazione del polimero in seguito alla loro ricombinazione tramite Ullmann coupling.
3. Reazione di ciclodeidrogenazione per convertire i polimeri in GNRs.

La reazione di Ullmann coupling, è essenzialmente l'accoppiamento di due radicali formati in seguito alla de-alogenazione, ed è la più diffusa per generare i polimeri poiché non presenta reazioni secondarie, e inoltre utilizzando un precursore molecolare adatto si possono ottenere dei polimeri che presentano già la corretta geometria per lo step finale, ovvero la ciclodeidrogenazione.

Durante la reazione di Ullmann per il processo di formazione dei GNRs, il "design" del precursore, il ruolo del substrato e dell'alogeno sostituito hanno un ruolo fondamentale [17].

Design del precursore

Tutti i precursori utilizzati fino ad oggi sono idrocarburi policiclici aromatici (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), con almeno due alogeni, e i più semplici presentano gli alogeni nelle posizioni *para* (Figura 13a), e portano a dei AGNRs aventi la stessa larghezza del precursore o un ribbon con una modulazione periodica. Un modo per ottenere dei ribbons più larghi andando a utilizzare questo tipo di design richiederebbe l'uso di precursori più larghi, che però sono più difficili da sintetizzare e potrebbero inoltre non sublimare a causa della loro massa più elevata.

Per ottenere un polimero con una struttura a zig-zag, si devono posizionare gli alogeni nelle estremità del precursore che non siano specularmente opposte, come rappresentato nell'esempio in Figura 13c; questo è l'unico modo per riuscire a ottenere dei ZGNRs ed evitare la sintesi di AGNRs.

Sebbene tramite un'accurata progettazione del precursore si riesca ad avere un corretto controllo sulla larghezza e sull'orientazione dei bordi, rimane comunque difficile avere un controllo sulla lunghezza dei ribbons, problema che rimane tutt'ora di grande attualità.

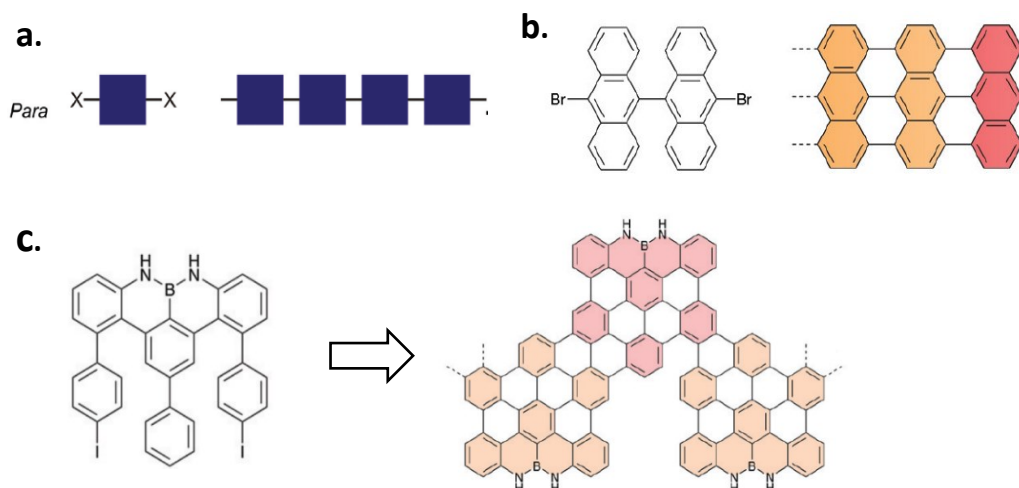


Figura 13 (a) Rappresentazione schematica del coupling di Ullman (b) Esempio di precursore con alogeni in posizione para (c) Esempio di precursore con alogeni in posizioni non speculari tra loro [17].

Ruolo del substrato

Le superfici più comunemente utilizzate per la loro attività catalitica sono l' Au(111), Ag(111) e Cu(111) e risultano avere un ruolo cruciale nella formazione dei GNRs; infatti, oltre a confinare le molecole di precursore in un piano bidimensionale servono come catalizzatore per la reazione di de-alogenazione.

Anche nel secondo step della reazione (ovvero la diffusione dei radicali) il substrato è importante, poiché per ottenere delle strutture ordinate a lungo raggio, la mobilità del precursore deve essere sufficientemente elevata e la sua reattività bassa. Quest'ultima risulta essere difatti influenzata anche dalla attività catalitica del substrato.

Per dimostrare chi tra i tre metalli maggiormente utilizzati (Cu, Ag e Au) fosse il miglior candidato come substrato, Bjork e colleghi hanno condotto uno studio teorico andando ad usare il bromobenzene come molecola precursore. E' emerso come il Cu(111) sia il peggior candidato, poiché presenta la più alta barriera energetica di diffusione, insieme alla attività catalitica più alta, a differenza dell'Ag(111) e dell' Au(111) che presentano una barriera di diffusione simile tra loro e una più bassa attività catalitica.

Risultati simili sono stati ottenuti anche da Bieri e collaboratori, in cui i network più ordinati vennero ottenuti usando l'Ag(111), invece i peggiori con il Cu(111). Nonostante i risultati, l'Au(111) rimane il materiale ampiamente più utilizzato. Un altro fattore del substrato che gioca un ruolo chiave è l'orientazione cristallografica dello stesso, dove l'orientazione più usata è la (111), anche se tuttavia la (110) mostra una organizzazione atomica anisotropica, con una struttura a gradini pronunciati che potrebbe fungere da guida per la crescita dei GNRs. È da considerare però, come anche la sintesi sia sensibile all'orientazione cristallografica; infatti, i GNRs su una superficie (111) si vengono a formare prontamente, a differenza dell'utilizzo di un substrato (110) in cui nessun GNRs si forma a causa del fatto che il precursore si lega in maniera forte alla superficie metallica.

Ruolo dell'alogeno

La differenza tra gli alogeni comunemente più utilizzati, ovvero Br, I e Cl, risiede nell'energia di de-alogenazione.

Il legame C-I richiede la minima quantità di energia per essere scisso, invece quello C-Cl quella maggiore. Si evince come l'utilizzo di iodio possa essere utile per la sintesi di intermedi polimerici a bassa temperatura, e per l'aumento del divario termico richiesto per la de-alogenazione e la ciclodeidrogenazione, portando a un numero minore di possibili reazioni secondarie.

Infatti, i legami C-I possono essere scissi subito dopo la deposizione sul substrato metallico mantenuto a temperatura ambiente, con la successiva formazione dei legami C-C. Ciò significa che la reazione di Ullmann coupling può procedere a temperatura ambiente senza richiedere input termici esterni.

È inoltre significativo come i precursori contenenti iodio portino a dei ribbons aventi una lunghezza finale maggiore se comparata con quelli ottenuti a partire da un precursore contenente bromo, ciò è dovuto al fatto che nel caso dello iodio si ha una minore sovrapposizione tra lo step della polimerizzazione e la ciclodeidrogenazione, come accennato sopra. Nel caso di utilizzo di precursori di

larghe dimensioni non sono state trovate invece differenze nell'energia richiesta per la formazione dei polimeri, sia nel caso di precursori contenenti iodio sia per quelli contenenti bromo.

Gli alogeni che si sono staccati dalla molecola di precursore, possono rimanere in alcuni casi adsorbiti sulla superficie, e ciò potrebbe precludere parzialmente o totalmente la crescita del polimero, oppure possono desorbire non appena avviene la ciclodeidrogenazione, sottoforma di alogenuri di idrogeno.

In tal caso gli alogenuri adsorbiti possono essere eliminati tramite un trattamento di riscaldamento, anche se ciò avviene a temperature più elevate di quelle richieste per l'inizio della reazione di Ullmann coupling. Una soluzione per il loro desorbimento a basse temperature potrebbe essere l'utilizzo di idrogeno, H_2 , aiutando così a ottenere dei polimeri intermedi di lunghezza maggiore.

Ciclodeidrogenazione

È lo step finale della sintesi, e vede la conversione dell'intermedio polimerico in un GNR tramite il coupling intramolecolare tra gli arili, con rilascio di idrogeno atomico.

Treier e colleghi hanno portato avanti un lavoro illustrativo sulla ciclodeidrogenazione assistita dalla superficie, individuandone gli step della reazione. Essi scoprirono che la ciclodeidrogenazione è un processo cooperativo, ovvero inizia in un estremo del ribbon e si propaga fino al lato opposto

È stato inoltre visto come l'idrogeno rilasciato durante quest'ultimo step vada a passivare i radicali terminali presenti agli estremi dei ribbon, andando così a terminarne la sua crescita.

1.3. Tecniche di trasferimento dei GNRs

Una volta sintetizzato un singolo strato di nanoribbons di grafene tramite una delle tecniche viste nel paragrafo precedente, si passa al trasferimento del materiale dal

substrato di sintesi a un substrato target, passaggio necessario per la successiva costruzione di dispositivi elettronici di interesse.

Il trasferimento dei GNRs è un passaggio critico, in quanto svariate contaminazioni possono avvenire (ad esempio formazione di pieghe o di strappi) alterandone le proprietà elettroniche.

Per questo motivo, in letteratura vi sono svariati esempi per cercare di mitigare tali problemi. In particolare le tecniche per trasferire i GNRs si dividono in due tipologie principali, a seconda che lo strato protettivo polimerico posto sopra i GNRs venga sia rimosso con o senza l'utilizzo di un solvente [18], oppure più in generale si fa riferimento all'ambiente in cui si trova il materiale grafenico nel momento in cui si deposita sul substrato target [19]:

- Wet methods
- Dry methods

1.3.1. Wet methods

Tali tecniche comprendono tutti quei metodi di trasferimento che prevedono la deposizione del materiale grafenico sul substrato target per mezzo di una soluzione:

➤ *Polymer-assisted transfer*

In questo metodo viene utilizzato un polimero come supporto meccanico per rendere più agevole la manipolazione del film grafenico durante i vari step di delaminazione.

Uno dei materiali più utilizzati è il PMMA (polimetil metacrilato), per via delle sue proprietà, quali la trasparenza, il costo, le sue proprietà meccaniche ed anche la sua spiccata solubilità in solventi organici comuni come acetone. Il vasto uso di tale polimero ha consentito anche il trasferimento del grafene già nel 2008 ad opera di L. Jiao e colleghi[20].

Il trasferimento prevede generalmente questi step:

1) lo strato polimerico viene depositato tramite spin coating sopra il materiale da trasferire (Figura 14b), avendo quindi una duplice funzione, ovvero da film

protettivo e supporto meccanico, ottenendo così un multi-strato Au/GNRs/PMMA.

2) il substrato catalitico (Au) viene eliminato andando ad utilizzare un agente corrosivo dedicato come ad esempio FeCl_3 , HCl , HNO_3 o la coppia iodio/ioduro (KI/I_2), e risciacquato con acqua distillata (Figura 14c).

3) Il multi-strato rimanente, ovvero GNRs/PMMA viene quindi trasferito sul substrato target di interesse (Figura 14d).

4) Il PMMA viene infine rimosso usando acetone (Figura 14e).

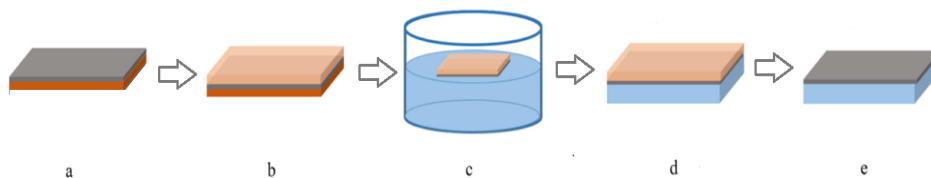


Figura 14 Rappresentazione dei vari step di trasferimento utilizzando uno strato polimerico come supporto. (a) materiale grafenico sulla superficie metallica catalizzante (b) Strato polimerico depositato tramite spin coating sul campione (c) Eliminazione del substrato metallico mediante azione dell'agente corrosivo (d) Trasferimento del multi-strato GNR/polimero sul substrato target (e) Eliminazione del polimero tramite azione del solvente organico.

Questo approccio è sicuramente uno dei più utilizzati, anche se presenta alcune criticità come l'utilizzo di svariati solventi più o meno contaminanti verso il materiale da trasferire. In particolare, i principali svantaggi che vengono incontrati più frequentemente durante il trasferimento con il PMMA sono i seguenti [21]:

1. Il trasferimento può produrre danni morfologici al film di GNRs, causando crepe strappi eccetera.
2. Una debole adesione del film sul substrato target può portare a strappi del film o ad una facile rimozione dello stesso durante i successivi passaggi.
3. La presenza di residui metallici o polimerici difficilmente eliminabili tramite il semplice risciacquo con acqua distillata.

Alla luce di queste considerazioni, i ricercatori hanno tentato di risolvere parte di queste criticità sperimentali, come elencato qui di seguito:

➤ *Polimer-free transfer*

Questo metodo si priva dello strato polimerico di PMMA, ma si affida sempre all'utilizzo di solventi per ottenere il trasferimento. Un esempio è la tecnica sviluppata da Wang e colleghi chiamata "cleaning-lifting transfer" (CLT), in cui viene utilizzata una forza elettrostatica controllabile.

Tramite un generatore vengono formate delle cariche negative sul substrato che attraggono elettrostaticamente il grafene, e tale procedimento può essere ripetuto per ottenere una deposizione di multi-strati.[18]

Da un lato l'assenza di un film che funge da supporto va ridurre i possibili residui contaminanti, ma questo preclude il trasferimento di grandi aree di materiale. Inoltre, tale processo non esclude la formazione di strappi o altri tipi di imperfezioni morfologiche [19].

➤ *Etching-free transfer*

Questo approccio è principalmente volto a preservare il substrato metallico; infatti, si prevede di eliminare l'attacco chimico che ne precluderebbe il riutilizzo.

Una delle possibilità è l'utilizzo di acqua distillata (DI), che si va ad intercalare tra il substrato idrofilico e lo strato di GNRs idrofobico, quest'ultimo "fissato" tramite un film polimerico idrofobico di cellulosa funzionalizzata con gruppi butirrici e acetici (cellulose acetate butyrate, CAB).

L'acqua distillata è stata utilizzata anche da Gupta e colleghi come solvente responsabile del trasferimento. In questo caso viene fatto uso dello scotch Kapton, che viene fatto aderire sopra il multi-strato PMMA/GNRs/Cu (o Au) e successivamente immerso in un beaker contenente dell'acqua distillata e scaldato a 90°C per 2 ore. Il nastro Kapton attaccato al PMMA/GNRs viene staccato dal substrato catalitico metallico in seguito alla penetrazione dell'acqua nell'interfaccia GNRs-Cu, e successivamente alla deposizione dello stack Kapton/PMMA/GNRs sul substrato target, sia il Kapton che il PMMA vengono rimossi andando ad utilizzare dell'acetone.

Un altro metodo che non richiede l'utilizzo di un agente corrosivo verso il substrato metallico è la delaminazione elettrochimica (Figura 15), in cui un

controlettrodo funge da anodo e il multi-strato Au/GNR/PMMA è il catodo. La produzione di bolle di idrogeno su quest'ultimo, a seguito dell'applicazione di un voltaggio opportuno, farà sì che lo strato di PMMA/GNRs si stacchi da quello di Au evitando la sua corrosione o danneggiamento irreversibile. Pertanto, questo approccio permette il recupero della superficie metallica per ulteriori sintesi e trasferimenti[18].

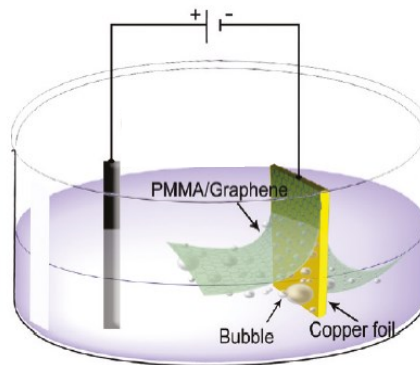


Figura 15 Disegno illustrativo del set-up della delaminazione elettrochimica.

➤ *Metal/oxide-assisted transfer*

In questo caso il supporto non è più polimerico, ma si tratta di un metallo; questo approccio consiste dei seguenti steps:

- 1) deposizione di uno strato sulla superficie dei GNRs
- 2) attacco chimico per la rimozione del substrato catalitico
- 3) trasferimento del multi-strato GNRs/metallo sulla superficie target e successivo attacco chimico per dissolvere lo strato metallico.

Il supporto metallico viene depositato tramite E-beam evaporation (EBV), in quanto permette una deposizione estremamente accurata ed omogenea, ovvero controllando spessore e morfologia[21].

1.3.2. Dry methods

Questi metodi non richiedono l'utilizzo di nessun tipo di soluzione durante la sintesi del materiale grafenico sul substrato target, inoltre hanno lo scopo di

ridurre la presenza di residui polimerici derivanti dall'eliminazione dello strato protettivo tramite solventi, anche se tuttavia ciò non risulta sempre possibile.

Il primo strato di grafene mai ottenuto fu nel 2004 per merito di Geim e Novoselov, proprio tramite un primo approccio di trasferimento dry. Partendo da un pezzo grafite pirolitica altamente orientata (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) utilizzarono l'esfoliazione meccanica effettuata con del nastro adesivo. Tramite questo processo, ottennero piccoli pezzi di grafite attaccata al nastro, che potevano essere successivamente trasferiti su un wafer di silicio andando così a depositare in maniera del tutto casuale un misto di "fiocchi" a strato singolo o, in alcuni casi, multi-strato di grafite [22].

La limitazione più evidente di questo approccio risiede nel non poter controllare le dimensioni del materiale trasferito, né il suo spessore.

Un altro metodo ideato principalmente per il trasferimento su larga scala è l'utilizzo di un film polimerico pre-formato come materiale di supporto, affinché si potesse sfruttare la differente adesione il materiale di supporto e il grafene, in modo che quest'ultimo potesse essere attaccato o staccato dal supporto cambiando le condizioni di lavoro. Alcuni materiali utilizzati sono ad esempio il thermal release tape (TRT) o il polidimetilsilossano (PDMS), poiché entrambi risultano essere forti adesivi a temperatura ambiente e molto più deboli a 125°C e 180°C, rispettivamente [23].

Nel 2010 [24], tramite l'utilizzo del TRT è stato possibile trasferire uno strato di grafene delle dimensioni di 30 pollici, circa 76cm, mediante il metodo Roll-to-Roll, dove 1) si è adeso tramite rulli il TRT al grafene mentre il Cu è stato eliminato tramite attacco chimico, 2) successivamente il grafene fu staccato dal tape, sempre grazie a dei rulli ma questa volta leggermente riscaldati, e trasferito sul target substrato (Figura 16).

Più recentemente Lock e colleghi [18] hanno suggerito un approccio che utilizza una molecola linker, il N-methylamino-4-azidotetra fluorobenzoate, per formare

un legame covalente tra il grafene e il target substrato, polistirene in questo caso. Il grafene è stato poi separato dal metallo catalitico utilizzando il nanoimprint.

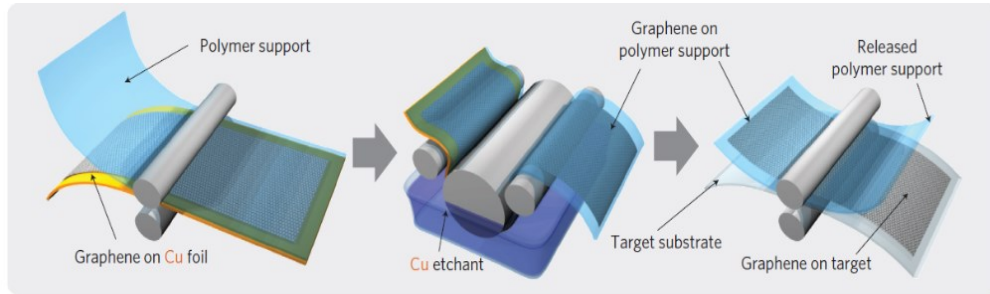


Figura 16 Step illustrativi del metodo Roll-to-Roll [24].

1.4. Modi vibrazionali e caratterizzazione Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica vibrazionale molto diffusa, e non distruttiva, per la caratterizzazione di vari nanomateriali a base di carbonio quali CNTs, idrocarburi policiclici aromatici (PAH) e grafene. Alla luce di ciò, risulta essere la più adatta per ottenere una completa caratterizzazione dei GNRs, e come le loro diverse dimensioni e tipologie (ZGNR e AGNR) ne influenzino lo spettro.

Lo spettro Raman dei GNRs risulta essere molto simile al quello di un grafene difettivo, con delle differenze dovute alla qualità e alla tipologia dei nanoribbons[25]. Un tipico spettro del grafene è composto da due bande principali, la banda G e la banda 2D, e se si è in presenza di un materiale difettivo compare un terzo picco, chiamato banda D.

La *banda G* è definita banda di primo ordine e risulta apparire per i GNRs intorno a $\sim 1605\text{cm}^{-1}$ circa [26].

Essa corrisponde a una vibrazione sul piano degli atomi di carbonio ibridizzati sp^2 (Figura 17), e la posizione del picco consente l'estrazione del numero di strati presenti nel campione di interesse. In particolare, l'aumento dello spessore, ovvero del numero di strati grafenici sposta il picco in questione verso numeri d'onda più bassi, quindi energie inferiori. Anche l'intensità del picco ha un suo significato, infatti è correlata alla quantità di materiale caratterizzato [25].

Come menzionato precedentemente, la presenza di difetti induce la formazione della *banda D*, infatti la sua intensità risulta essere direttamente proporzionale alla quantità di difetti presenti e per i GNRs la banda si trova intorno ai $1310-1340\text{cm}^{-1}$ [27].

La *banda 2D* è una banda del secondo ordine, e non risulta essere attivata dalla presenza di difetti, quindi risulta essere sempre presente, circa a $2640-2660\text{cm}^{-1}$. Anch'essa può essere utilizzata per determinare lo spessore dello strato di grafene, e a seconda del metodo di sintesi con cui è stato sintetizzato il campione viene influenzata sia la posizione che la forma di tale banda. Un'altra banda del secondo ordine, in questo caso correlata alla banda G, è la *banda 2G* che si trova intorno a 3200cm^{-1} [26].

Tramite il rapporto delle intensità dei picchi D e G, I_D/I_G , si possono ottenere informazioni sul grado di disordine del materiale [28].

Per quanto riguarda le regioni a bassa energia, esse sono state studiate da Cai J.[29] e collaboratori, riportando la presenza di un picco intorno ai 400cm^{-1} (Figura 17) nel caso di un 7-AGNR, attribuibile all'*RLBM* (radial-like breathing mode), dovuto al movimento degli atomi nel piano lungo la direzione della larghezza del ribbon, in analogia con l'*RBM* dei CNT, il posizionamento di tale banda dipende quindi dalla larghezza del GNR. A prova di ciò in altri studi [30] è stato ricavato lo spettro Raman di un campione con 9-AGNR, attribuendo il picco RLBM a un Raman shift di 312cm^{-1} , mostrando chiaramente come la larghezza del nanoribbons influenzi la posizione della banda (Figura 18). Un altro aspetto deve essere preso in considerazione, ovvero la lunghezza d'onda del laser utilizzato. Per quel che riguarda il 9-AGNRs è stato dimostrato come vi sia avere una forte dipendenza dal tipo di lunghezza d'onda del laser utilizzato per l'analisi: utilizzando un laser verde (2.33eV) si ottiene la soppressione delle bande RLBM, mentre per i 7-AGNRs la medesima banda risulta essere eccitata, ed è invece soppressa usando il laser infrarosso (1.58eV).

Nel caso di ZGNRs, nella regione spettrale a bassa energia i picchi preponderanti sono stati trovati a 230cm^{-1} nel caso di 4-ZGNR e $\sim 130-150\text{cm}^{-1}$ per 6-ZGNR e 8-

ZGNR, mostrando invece dei picchi di bassa intensità nella regione 400-700 cm^{-1} , a differenza dei A-GNR in cui dominano i breathing mode [26].

Ulteriori picchi nei GNRs vengono individuati tra 1200 e 1300 cm^{-1} , e corrispondono ai modi vibrazionali dei legami C-H localizzati nei bordi [27, 31].

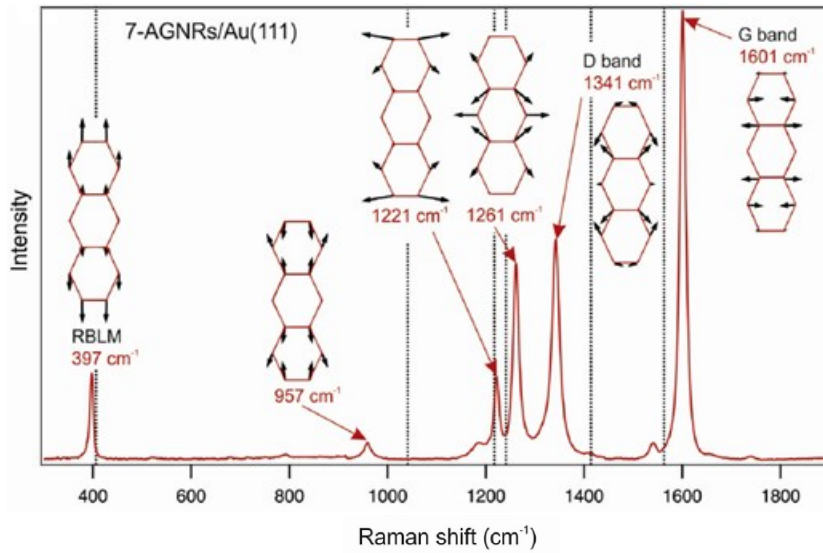


Figura 17 Spettro Raman di 7-AGNR su Au(111), misurato con laser a 532nm [30].

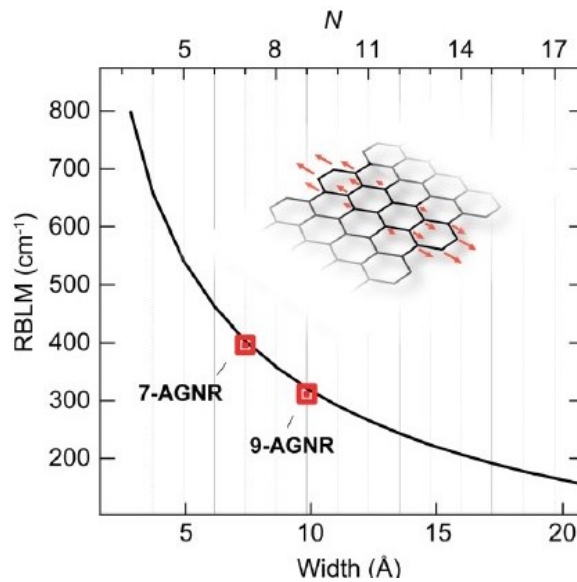


Figura 18 Numero d'onda dei RBLM per i 7-AGNR e 9-AGNR [28].

Capitolo 2

2. Parte sperimentale

2.1. Descrizione del sistema di sintesi in ultra-alto vuoto (UHV)

Per la sintesi dei GNRs utilizzati in questo progetto di tesi è stato utilizzato un metodo bottom-up su superficie (on-surface synthesis), come riportato nel paragrafo 1.2.2, che prevede la sintesi del materiale a partire da dei precursori molecolari su una superficie metallica che funge da catalizzatore.

Il processo di sintesi viene eseguito in una camera da ultra-alto vuoto, dove la pressione mantenuta durante il processo è al di sotto di 1×10^{-9} mbar, grazie al seguente sistema di pompaggio: i) una pompa rotativa, ii) una pompa turbo molecolare iii) una pompa ionica ed iv) una pompa a sublimazione di titanio. La superficie su cui sintetizzare il materiale grafenico è Au(111) su MICA, e come precursore il DBTP (4,4-dibromo-p-terfenil) (Figura 19).

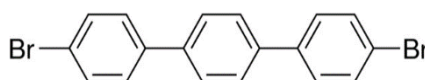
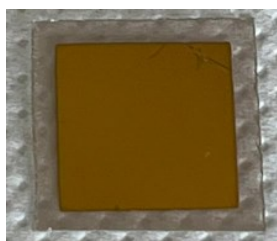


Figura 19 A sinistra è presente la superficie di Au(111) su MICA (trasparente) utilizzata nel sistema da vuoto, a destra invece rappresentazione della molecola di precursore, il DBTP.

La preparazione del campione inizia con la pulizia della superficie metallica, tramite cicli ripetuti di sputtering Ar^+ effettuati per circa 2 ore e contemporaneamente riscaldata intorno ai 412°C .

Durante questa fase l'unica pompa in funzione risulta essere la turbomolecolare, e la purezza del gas è controllata tramite un analizzatore di massa a quadrupolo.

Gli ioni utilizzati nello sputtering vengono prodotti tramite uno sputter ion source, l'Omicron ISE 10, e il riscaldamento è effettuato in modo resistivo. Il campione può

essere spostato all'interno del sistema ad ultra-alto vuoto tramite un manipolatore, ossia un braccio meccanico che permette il suo movimento durante le varie fasi della sintesi.

Successivamente alla pulizia del substrato metallico si procede alla deposizione su di esso delle molecole di precursore, che vengono poste all'interno di un crogiolo di nitruro di boro pirolitico (Pylorytic Boron Nitride, PBN), e vengono depositate tramite sublimazione in seguito al loro riscaldamento a una temperatura di circa 120°C per 10 minuti, mantenendo però la superficie catalitica a temperatura ambiente (RT).

Il processo di sintesi dei GNRs su una superficie di Au(111) è stato studiato in maniera dettagliata nel 2015 da A. Basagni e collaboratori [32], sintesi schematizzata in Figura 20:

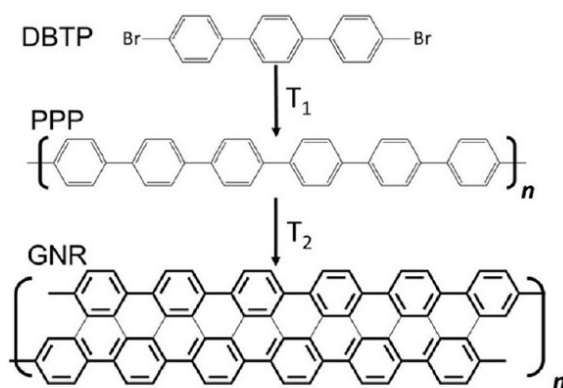


Figura 20 Schematizzazione della sintesi on-surface di 6-AGNRs a partire da DBTP come molecola precursore [32].

in seguito alla deposizione delle molecole di DBTP tramite sublimazione, è stato osservato come si dispongano in maniera ordinata grazie ai legami laterali ad idrogeno $\text{Br}\cdots\text{H-C}$ e ai legami $\text{Br}\cdots\text{Br}$. (Figura 21a)

Effettuando un riscaldamento a 47°C (320K) si può notare in Figura 21b come il network diventi meno denso dal punto di vista strutturale, e aumentando ulteriormente la temperatura tra i 86-117°C circa (360-390K) si ha la formazione di oligomeri di p-fenilene, che a seconda della temperatura possono essere dimeri, trimeri o strutture più lunghe come eptameri e così via.

Ciò è dovuto all'eliminazione del bromo, come Br_2 , presente sulla superficie; infatti, effettuando un trattamento di riscaldamento tra i $90\text{-}130^\circ\text{C}$ ($360\text{-}400\text{K}$) viene promossa la reazione di Ullmann, ovvero il l'accoppiamento delle molecole di precursore a seguito della loro de-bromurazione (Figura 21c), permettendo di ottenere una rete intrecciata di filamenti di PPP (poli-p-fenilene), con lunghezze fino ai 200nm , ma con un valore medio di 70nm .

È stato visto come tali PPP risultano essere stabili fino a 375°C (650K), temperatura oltre la quale si ottiene l'attivazione dei legami C-H dei PPP, favorendo un processo di accoppiamento tra i PPP stessi tramite reazioni di ciclodeidrogenazione, che porta alla formazione di "nastri" molecolari orientati lungo le direzioni dei fili di PPP, di larghezza sempre maggiore con l'incremento della temperatura. Tali strutture prodotte risultano essere i GNRs, della tipologia *armchair* (Figura 21d).

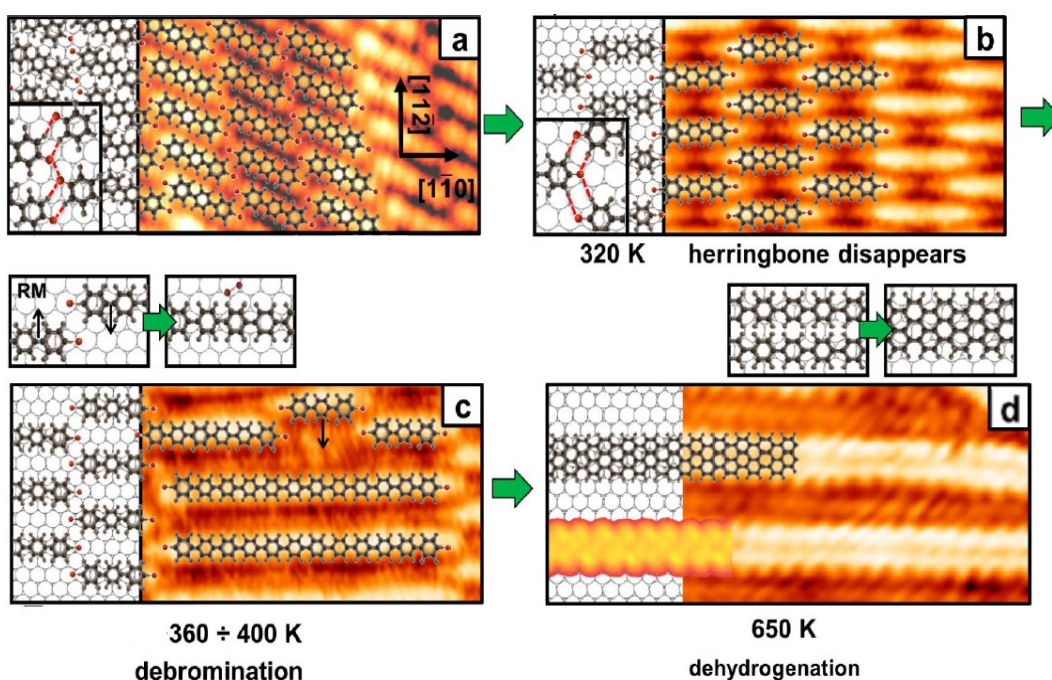


Figura 21 Immagini all'STM delle fasi di sintesi dei GNRs, a partire dalle molecole di DBTP [32].

Per quel che concerne questo lavoro di tesi, la sintesi dei GNRs è stata eseguita in seguito a due step di riscaldamento successivi alla deposizione del precursore (ovvero il DBTP): il primo a 385°C o 460°C (a seconda del campione), e il secondo riscaldamento invece sempre a 540°C . Entrambi questi step sono stati eseguiti per

ottenere fin da subito i GNRs e ottenere un maggior ricoprimento della superficie metallica minimizzando la presenza di PPP.

2.2 Scanning Tunneling Microscopy (STM)

All'interno della camera da vuoto il substrato può essere analizzato tramite microscopia tunneling a scansione (STM), attraverso la quale è possibile ottenere informazioni sulla topografia e sulla densità degli stati elettronici (density of states, DOS) della superficie campione. In questo caso, tali informazioni possono essere estratte sia dopo la pulizia che dopo il processo di sintesi.

Il principio di questa analisi è basato sulla misurazione della corrente di tunneling che fluisce sempre dal polo positivo verso quello negativo, in seguito all'applicazione di una differenza di potenziale (bias) tra la superficie e la punta dello strumento, di solito di tungsteno.

Questa corrente è dovuta agli elettroni che riescono a superare una barriera di potenziale che si frappone tra la punta e il campione per via della loro distanza, e ciò è possibile spiegarlo da un punto di vista quantistico attraverso l'approssimazione di una particella nella scatola, le cui pareti hanno un'altezza pari alla funzione lavoro del campione e della punta, e una larghezza data dalla distanza punta-superficie.

Dai calcoli è possibile ricavare la probabilità di tunneling:

$$W = \frac{|A_t|^2}{|A_0|^2} \cong e^{-2kz}$$

Dove A_t è l'ampiezza della funzione d'onda elettronica trasmessa attraverso la barriera, A_0 è la funzione d'onda che si avvicina alla barriera, z è la larghezza della barriera e k risulta essere il coefficiente di attenuazione della funzione d'onda all'interno della barriera, e viene definito come: $k = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$, dove m è la massa dell'elettrone, \hbar rappresenta la costante di plank e Φ è la funzione lavoro del metallo da cui provengono gli elettroni.

Se la differenza di potenziale è piccola ($eV \ll \Phi$) è possibile ottenere un valore approssimato della densità della corrente di tunneling:

$$J(d) = J_0 e^{-2kz}$$

La Figura 22 mostra da un punto di vista energetico il flusso di elettroni tra la punta e il campione, o viceversa a seconda di come si è polarizzata la punta [33]. Considerando che la punta sia il metallo di destra e invece la superficie il metallo di sinistra, in (a) punta e superficie sono vicini ma non sono collegati elettricamente, e si può notare come abbiano delle diverse funzioni di lavoro ($\Phi = E_{vac} - E_f$). In (b) invece è avvenuta la connessione elettrica, e mentre i livelli di Fermi si allineano, i livelli di vuoto traslano e si viene a creare la barriera di potenziale (linea continua). In questo caso non si registra alcuna corrente in quanto siamo in condizioni di equilibrio senza alcun gradiente del livello di Fermi. Nel pannello (c) e (d) si mostra come, oltre a essere in presenza di una corrente, si possa controllare la direzione del flusso, come accennato in precedenza, a seconda della differenza di potenziale che si va ad applicare tra la punta e la superficie. In (c) la punta viene polarizzata positivamente, quindi il campione è polarizzato negativamente, e alcuni stati occupati di quest'ultimo sono allo stesso livello di stati non occupati della punta; perciò, quello che si verifica è il flusso di elettroni

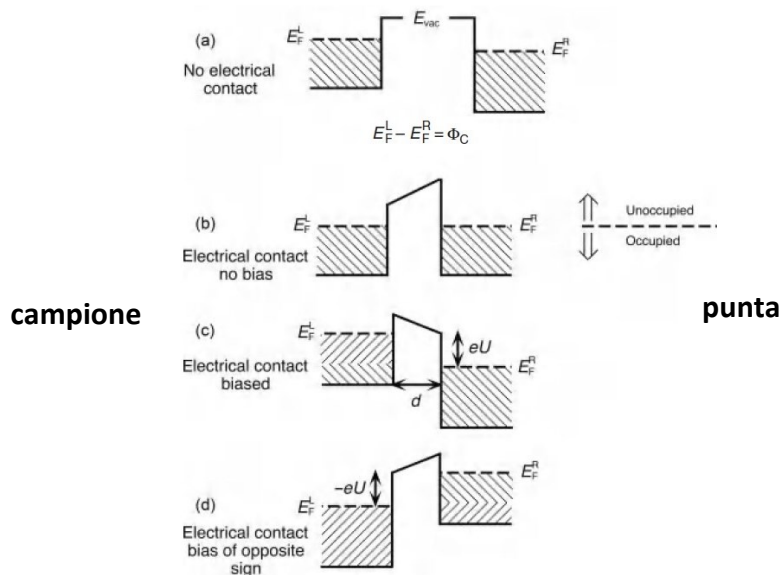


Figura 22 Illustrazione dei livelli di Fermi (E_f) della superficie metallica (campione) e della punta, e come variano in seguito al contatto elettrico e all'applicazione di un potenziale [33].

dal campione verso la punta. In (d) avviene il contrario, ora il potenziale negativo viene applicato alla punta e quindi gli elettroni fluiranno verso la superficie. Siccome gli elettroni vanno a fluire sempre da stati occupati verso stati non occupati, l'STM non dà immagini degli atomi presenti sulla superficie, ma piuttosto l'immagine della densità degli stati. Infatti, in (c) quello che si ottiene è una mappatura degli stati pieni del campione, invece in (d) una mappatura dei suoi stati vuoti. Questo concetto di mappatura degli stati pieni e vuoti può essere compreso meglio se si fa riferimento alla Figura 23, dove la parte sinistra è uguale al caso in Figura 22c in cui il campione è polarizzato negativamente, e gli stati pieni che verranno mappati sono quelli racchiusi nel ΔE . Caso opposto per la parte destra dove verranno mappati gli stati vuoti del campione racchiusi sempre nel ΔE . Quindi l'operatore può agire sul bias applicato per scegliere il "gap" di energie di DOS da analizzare oppure variare la corrente per cambiare la distanza punta-campione [33].

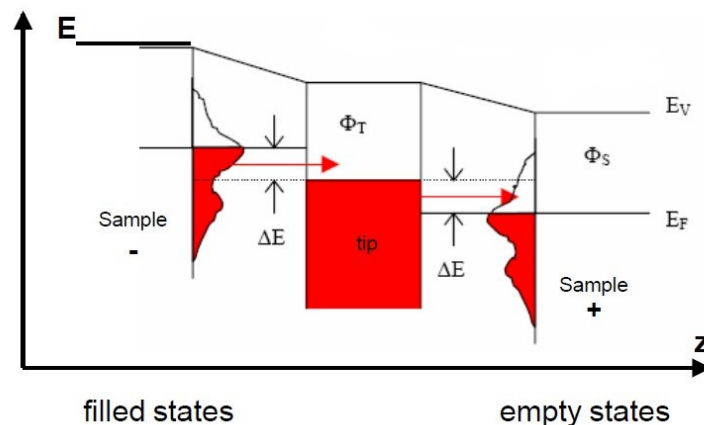


Figura 23 Rappresentazione schematica della mappatura degli stati pieni e vuoti del campione.

Ci sono di due tipologie di misure possibili:

- ad altezza costante
- a corrente costante

Nel primo caso la distanza tra la punta ed il campione viene mantenuta fissa, mentre varierà la corrente di tunneling in seguito all'avvicinamento e allontanamento tra la punta e la superficie.

Nel secondo caso invece la distanza punta-campione varierà per mantenere costante la corrente di tunneling.

La punta dell'STM è montata su un sistema di piezoelettrici, che ne permettono il movimento con precisione al di sotto dell'Ångstrom (Å), e generalmente costituita da tungsteno, ma diffusa è pure la lega di platino/iridio, e idealmente dovrebbe terminare con un singolo atomo attraverso il quale passa il 90% della corrente. La corrente di tunneling risulta essere molto sensibile alla distanza punta-campione; infatti, una variazione di quest'ultima di 1Å può portare a una differenza di corrente di un fattore 10, ciò significa che lo strumento risulta avere una risoluzione verticale di 0,1 Å e laterale di 1Å.

Per l'analisi dei campioni in questo progetto di tesi è stato utilizzato un Omicron VT-STM, che presenta un piatto di scansione sospeso da quattro molle per smorzare le vibrazioni ambientali e ottenere delle immagini con una più alta risoluzione, con un range massimo di scansione di $12 \times 12 \mu\text{m}^2$.

Tramite il software Omicron Scala Pro è possibile vedere in tempo reale l'immagine insieme all'andamento della corrente e della topografia, immagini che sono state digitalizzate e analizzate tramite il software WSxM, attraverso il quale è possibile manipolarle e variarne i contrasti per caratterizzare elettronicamente le strutture presenti sulla superficie.

2.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica utilizzata nello studio di solidi, liquidi o gas, per determinarne i modi vibrazionali delle molecole che li compongono, modi che fungono da impronte strutturali per la loro successiva identificazione.

Quando la luce colpisce un materiale, il fotone incidente eccita le sue molecole in uno stato virtuale per un breve periodo di tempo prima che venga riemesso. Quando ciò accade si è in presenza di uno scattering elastico (Rayleigh scattering) o anelastico. Nel primo caso i fotoni diffusi risulteranno avere la stessa lunghezza d'onda, frequenza e colore della luce incidente ma una direzione diversa; invece, nel caso di scattering anelastico i fotoni incidenti, a seguito dell'interazione con gli

stati vibrazionali di una molecola, possono andare incontro a due processi (Figura 24):

1. Processo *Stokes*: l'energia del fotone scatterato è minore di quella incidente, quindi perde energia, ovvero lo stato vibrazionale finale risulta essere maggiore di quello iniziale. La lunghezza d'onda del fotone diffuso aumenterà.
2. Processo *Anti-Stokes*: l'energia del fotone scatterato risulta essere maggiore di quello incidente, ovvero lo stato vibrazionale finale risulta essere minore di quello iniziale. In questo caso invece il fotone scatterato presenterà una lunghezza d'onda minore rispetto a quello incidente.

Lo shift della lunghezza d'onda del fotone diffuso dà informazioni sulle transizioni vibrazionali e rotazionali delle molecole, e nel caso del processo Stokes si parla di *red shift* (poiché $\lambda_{scat} > \lambda_0$), invece nell'anti-Stokes si è in presenza di un *blue shift* ($\lambda_{scat} < \lambda_0$).

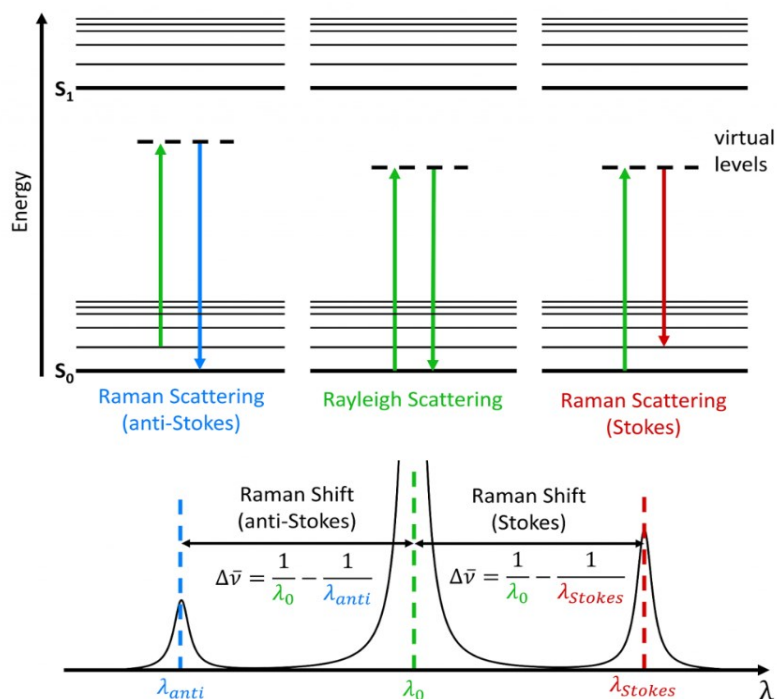


Figura 24 Processi di scattering elastici (verde) e anelastici (blu e rosso) con rappresentazione dei livelli vibrazionali e del Raman shift [34].

Siccome la lunghezza d'onda della luce che ha subito uno scattering anelastico dipende dalla lunghezza d'onda incidente, risulterebbe complicato confrontare gli spettri ricavati utilizzando diversi laser (quindi diverse λ). Per risolvere tale problema il Raman shift dei diversi segnali presenti in uno spettro viene espresso in numero d'onda (cm^{-1}):

$$\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_0(\text{nm})} - \frac{1}{\lambda_1(\text{nm})} \right) \times \left(\frac{10^7 \text{nm}}{\text{cm}} \right)$$

il termine λ_0 è la lunghezza d'onda del laser incidente, λ_1 è invece di quella diffusa. Lo scattering Raman può essere spiegato attraverso la polarizzabilità molecolare: se una molecola è posta all'interno di un campo elettrico, gli elettroni e i nuclei vengono ingluenzati, e questa separazione di cariche induce nella molecola un momento di dipolo che può essere definito come:

$$\mu = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t$$

dove α è la polarizzabilità e $E_0 \cos 2\pi\nu t$ descrive il campo elettrico dell'onda EM (elettromagnetica). Tale equazione implica che l'interazione con la radiazione elettromagnetica avente frequenza ν induce un momento di dipolo nella molecola, che oscillerà ed emetterà a sua volta radiazioni diffuse alla stessa frequenza. Questa è la spiegazione classica del processo elastico, lo scattering Rayleigh.

Tuttavia, ulteriore luce viene diffusa a frequenze diverse da quella incidente, infatti la polarizzabilità α è funzione della posizione istantanea degli atomi, poiché quest'ultima va ad influenzare l'abilità di perturbare la nuvola elettronica. Quindi la polarizzabilità cambia con questi spostamenti dalla posizione di equilibrio (dovuti alle vibrazioni molecolari), portando a una formula del momento di dipolo data da:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{E_0}{2} q_{\max} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \cos[2\pi(\nu - \nu_{\text{vib}})t] + \frac{E_0}{2} q_{\max} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \cos[2\pi(\nu + \nu_{\text{vib}})t]$$

Dove il primo termine rappresenta lo scattering Rayleigh e appare alla frequenza di eccitazione ν , il secondo e il terzo termine corrispondono rispettivamente allo scattering Stokes ($\nu - \nu_{\text{vib}}$) e anti-Stokes ($\nu + \nu_{\text{vib}}$).

Di conseguenza le molecole che saranno Raman attive sono quelle che in seguito alle vibrazioni hanno una variazione della polarizzabilità, ovvero il termine $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)$ all'interno dell'equazione deve essere diverso da zero [34, 35].

Lo strumento utilizzato per eseguire le analisi Raman è il DXR3 dell'azienda thermoscientific, che permette di utilizzare laser alla lunghezza d'onda di 455nm, 532 nm, 633nm e 780nm, e tramite software OMNIC è possibile scegliere tra due possibili aperture per le slit e due aperture per il pinhole confocale, del valore di 25 e 50 μ m. Inoltre, si ha la possibilità di controllare la potenza del laser che colpisce il campione, con incrementi di 0,1W, oltre che il tempo di esposizione alla sorgente e il numero di acquisizioni totali.

Nello specifico per acquisire gli spettri Raman dei campioni del progetto di tesi è stato utilizzato il laser a 532nm impostando la potenza a 5mW e un tempo di presa delle misure pari a 20-30 minuti.

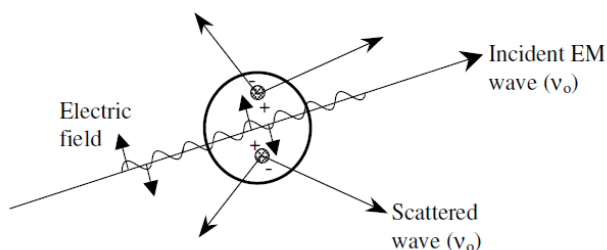


Figura 25 Luce diffusa da un dipolo indotto in una molecola colpita da una radiazione elettromagnetica (EM) [35]

2.4. Atomic force microscopy (AFM)

Atomic force microscopy (AFM) è un'altra tecnica per studiare la topografia del campione, che sfrutta un'interazione punta materiale diversa rispetto a quella descritta per l'STM.

Nell'AFM la punta si trova sul cantilever, ossia una "microleva" che presenta una certa lunghezza e flessibilità, di cui vengono misurate le deflessioni dovute all'interazione della punta con la superficie del campione. Per misurare le varie deflessioni del cantilever durante una scansione, un laser focalizzato su di esso

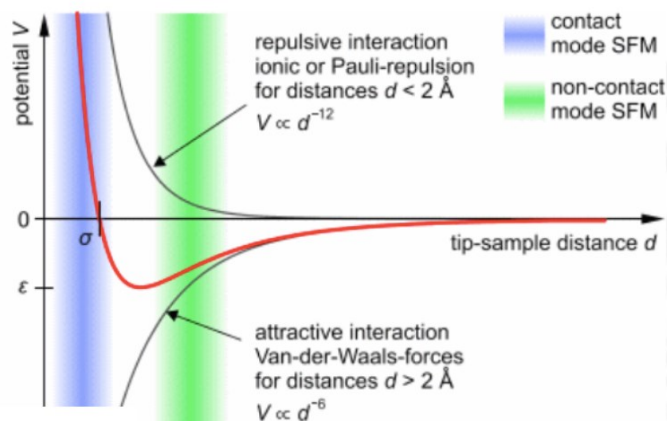
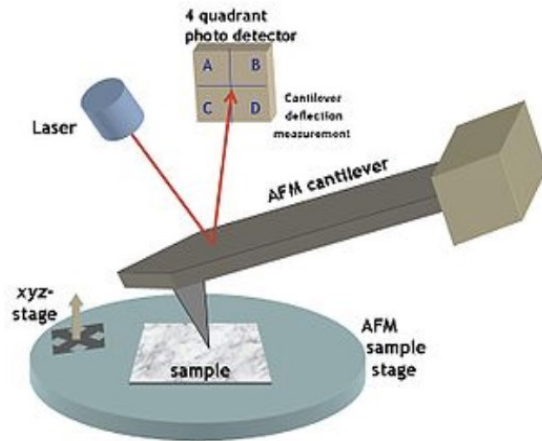


Figura 26 Sopra viene mostrato un sistema AFM. Sotto invece una rappresentazione del potenziale (V) al variare della distanza punta-campione, con evidenziate la zona repulsiva (blu) e attrattiva (verde).

produce un segnale riflesso rilevato da un fotodiodo suddiviso in 4 quadranti. A seconda del quadrante del fotodiodo che viene sollecitato dal laser riflesso, si acquisiscono le informazioni di come si sta muovendo la punta sulla superficie. Il comportamento della punta in seguito alle interazioni può essere descritto dalla legge di Hook, in cui se si considera $l \gg w$ e $l \gg t$, può essere semplificata come:

$$F = -k f_d$$

Dove l è la lunghezza della leva, w la sua larghezza, t il suo spessore, f_d invece è la deflessione provocata e k è la costante elastica del cantilever, che risulta essere nota e diversa per ogni cantilever utilizzato, e dipendente dalla sua geometria e dal modulo di Young di cui è composto il materiale. Il range della costante elastica varia da 0,01-100N/m e a seconda del tipo di analisi che si vuole fare servirà un cantilever di una certa rigidità

Per capire come varia l'interazione tra punta e campione si fa riferimento al potenziale di Lennard-Jones:

$$U(d) = \left[\left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \right] 4U_0$$

da cui si evince che si hanno due contributi: i) uno repulsivo dovuto all'interazione ionica, che varia con d^{-12} , e ii) uno attrattivo scaturito dalla forza di Van Der Waals, che varia con d^{-6} , dove d è la distanza punta-campione. Detto ciò, la punta può essere quindi posizionata ad una distanza tale dal campione in cui siano presenti interazioni repulsive o attrattive (Figura 26).

Nel primo caso si parla di AFM in *modalità statica*, nel secondo caso di AFM in *modalità dinamica*:

- La modalità statica è detta anche *modalità di contatto* (contact mode) in cui la punta si avvicina al campione nel range dei 2-3Å e si utilizza un cantilever con una costante d'elastica $<1\text{N/m}$. Come per l'STM esistono due modalità di utilizzo: 1) altezza costante, riferito però al sistema che gestisce il movimento della punta (evidenziata in rosso in Figura 27), poiché la punta e il cantilever seguiranno comunque il profilo della superficie, 2) forza costante, in questo caso si sceglie una deflessione e la si mantiene fissa grazie alla variazione automatica dell'altezza verticale.

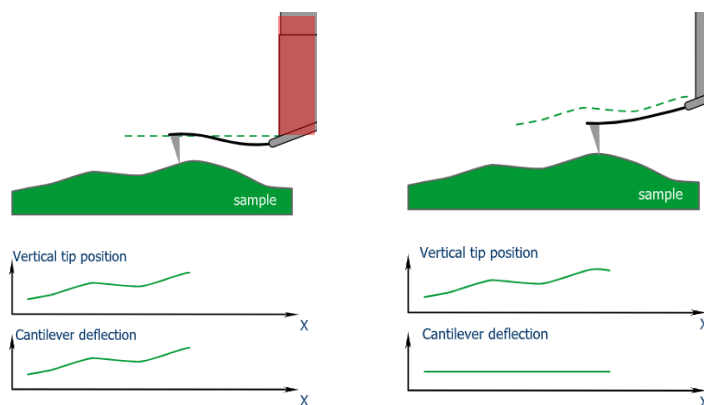


Figura 27 Le due modalità di lavoro in modalità di contatto: a sinistra in modalità ad altezza costante; a destra la modalità a forza costante. Nei grafici vengono mostrati come varia la posizione verticale della punta e la deflessione del cantilever.

- Nella modalità dinamica la punta lavora a distanze tra i 5-20 Å dalla superficie, quindi nella zona delle forze attrattive, che sono nell'ordine dei pN (10^{-12} N).

Essendo le forze così deboli e variando così lentamente con la distanza non è possibile registrarle in modalità statica; perciò, quello che viene fatto è porre in oscillazione la punta a una certa frequenza e misurarne le variazioni in ampiezza in seguito all'avvicinamento o allontanamento dalla superficie. La modalità dinamica può essere distinta a sua volta in due metodologie, quella di *non-contatto*, e quella di *semi-contatto* (o tapping mode), dove entrambe sfruttano l'oscillazione della punta.

La modalità di *non-contatto* può essere compresa guardando la Figura 28(a). La curva in blu è il caso iniziale in cui la punta si trova lontana dalla superficie e viene messa in oscillazione con una frequenza di risonanza ω_0 e ampiezza A_0 . Avvicinando la punta alla superficie fino a una distanza d_1 (Figura 28b) la curva si sposta ad una frequenza di risonanza minore, ω_1 , a cui corrisponderà sempre un'ampiezza A_0 (curva verde).

A questo punto per eseguire la misura viene scelta una frequenza minore di quella di risonanza, ad esempio ω_{drive}^1 (frequenza relativa al punto 1 rosso nella curva verde) a cui è associata un'ampiezza A_1 , che viene mantenuta costante durante tutta l'analisi grazie alla presenza di un sistema di feedback. Se durante la misura la punta trova un gradino sulla superficie la distanza diminuirà ulteriormente, d_2 , e di conseguenza la curva della frequenza di risonanza diminuirà (curva rossa), facendo oscillare la punta a una nuova frequenza data da ω_{drive}^2 (punto rosso 2 su curva rossa), a cui è associata un valore di ampiezza maggiore, A_2 , come si può vedere in Figura 28(a). Interverrà quindi il sistema di feedback che lavorerà per riportare la punta ai valori corretti di frequenza e ampiezza impostati inizialmente, ω_{drive}^1 e A_1 .

Nel caso la punta si allontanasse dal campione per un avvallamento avverrebbe il caso contrario, ovvero la frequenza aumenterebbe e il feedback tenderebbe a ripristinare la distanza riavvicinandola.

L'immagine topografica ottenuta è data proprio da questi movimenti correttivi della punta in seguito alla variazione della distanza punta-superficie.

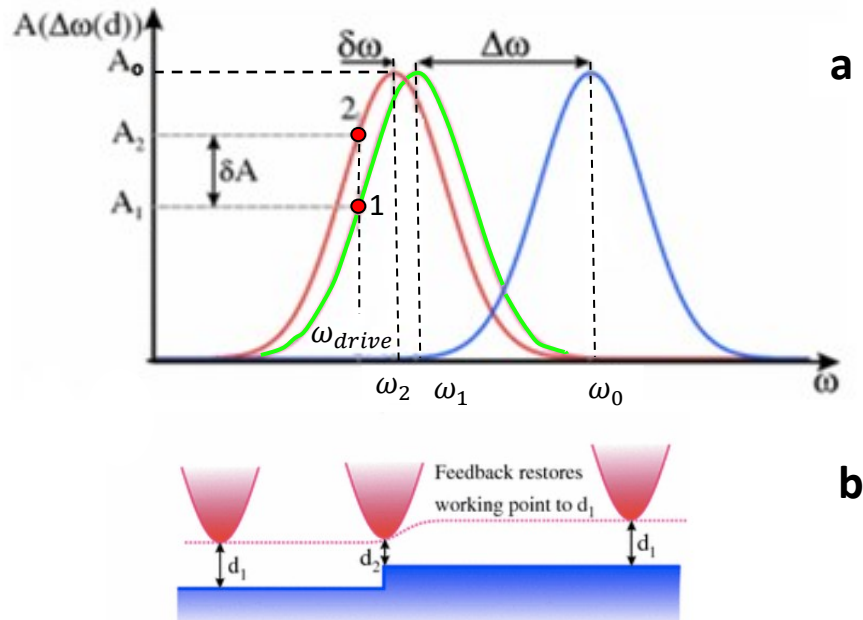


Figura 28 In (a) sono rappresentate come variano le varie campane di risonanza in seguito alla scansione da parte della punta sulla superficie, dove i cambi di frequenza di lavoro (ω_{drive}) fanno riferimento alle distanze punta-campione rappresentate in (b).

Il motivo per cui si definiscono frequenze minori (o anche maggiori) di quelle di risonanza risiede nella possibilità di amplificare le variazioni di ampiezza connesse alle modifiche della distanza punta-superficie, e inoltre perché così risulta più semplice capire se la punta si avvicina o si allontana dal campione. Infatti se ci mettessimo alla frequenza di risonanza la differenza di ampiezza che si registrerebbe sarebbe la stessa, e risulterebbe complicato identificare se la punta si stia allontanando o avvicinando. Quindi l'importante è scegliere una frequenza di oscillazione che si trova sulla pendenza della curva di risonanza.

Invece nel caso di AFM in modalità di *semi-contatto* il principio di funzionamento è lo stesso di quello di non-contatto, ma con la differenza che in questo caso la punta oscilla più vicina alla superficie, tant'è che parte dell'oscillazione si estende nella zona repulsiva, oltre che attrattiva, andando a toccare il campione in modo ripetitivo, da cui il nome della metodologia tapping mode. Il vantaggio di ciò è che si ottengono delle immagini con una risoluzione migliore rispetto al non-contact

mode, ma il fatto che si tocchi il campione potrebbe in taluni casi essere uno svantaggio, come per esempio per un materiale soffice, che facilmente può essere danneggiato o deformato.

Capitolo 3

Come precedentemente descritto (paragrafo 1.3.1), vi sono svariati approcci per i trasferimenti di materiale grafenico da una superficie metallica al substrato di interesse. Tra questi, l'utilizzo di materiale polimerico è sicuramente uno dei più diffusi, in quanto garantisce l'integrità del film da trasferire durante i vari passaggi sperimentali.

In questo progetto di tesi si sono selezionati i seguenti materiali:

- 1) Il PMMA come materiale polimerico di supporto
- 2) Au(111) depositato su MICA come substrato metallico per la sintesi dei GNRs
- 3) Silicio coperto di ossido termico come substrato su cui trasferire materiale grafenico.

Il PMMA (AR-P 669.06 resist utilizzato per e-beam lithography) è stato comprato dalla Allresist GmbH (Strausberg, Germania). Tale prodotto ha un peso molecolare di 600kDa, viscosità pari a 68mPa a 25 °C e densità 0.975g/cm³ in lattato di etile. Lo strato metallico Au(111)/MICA (comprato presso Phasis, Ginevra, Svizzera) ha uno spessore di 100nm e l'area complessiva è di 1x1cm² (Figura 29).

Infine, il silicio è stato comprato da Si-Mat (Kaufering, Germania) e ha uno spessore complessivo di 525(±25)µm con un ossido termico spesso 90(±5)nm e resistività di 5-30Ω (drogato con boro). In particolare, i wafer di silicio sono sempre stati tagliati manualmente tramite l'ausilio di una punta di diamante (Figura 29).

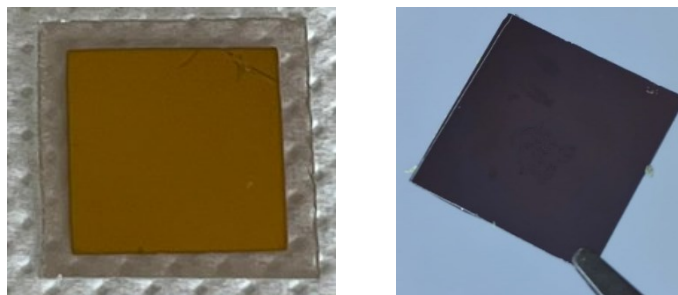


Figura 29 Superficie di Au(111) su MICA (sinistra) e un frammento del wafer di silicio usato come substrato target (destra).

3. Preparazione campioni

Sebbene vi sia un ampio utilizzo del PMMA come materiale polimerico di supporto, vi sono svariati aspetti sperimentali che possono essere modificati sulla base delle varie esigenze ed obiettivi. Per questo motivo, durante il progetto di tesi, si sono esplorate varie strategie mirando ad ottenere il miglior trasferimento possibile in termini di omogeneità e purezza del film trasferito.

Dopo la sintesi in ultra-alto vuoto, il primo passaggio sperimentale vede la deposizione del PMMA sui GNRs. Il metodo selezionato è lo "spin-coating", infatti tale procedimento consente di controllare in maniera accurata lo spessore finale del film polimerico.

In particolare, il fornitore del PMMA utilizzato ha fornito una serie di protocolli per ottenere svariati spessori, spaziando da circa $1\mu\text{m}$ a 500nm , in funzione della velocità e del tempo di rotazione. Le prime deposizioni sono state eseguite a 1000rpm (rivoluzioni per minuto) per la durata di 1 minuto. Sfortunatamente, l'omogeneità del film non è risultata ottimale, soprattutto sui bordi del campione. Di conseguenza, per ovviare a questo problema tecnico, si è deciso di impostare una procedura a doppio step, in cui il campione è stato fatto ruotare a 1000rpm per 1 minuto, più un altro minuto a 3000rpm , consentendo di minimizzare l'effetto indesiderato ai bordi, e dopo si è riscaldato il campione a $150\text{ }^\circ\text{C}$ per tre minuti su piastra riscaldante.

Questo riscaldamento consente di eliminare il solvente rimanente dal film polimerico garantendo un'adesione ottimale. Come descritto nel paragrafo

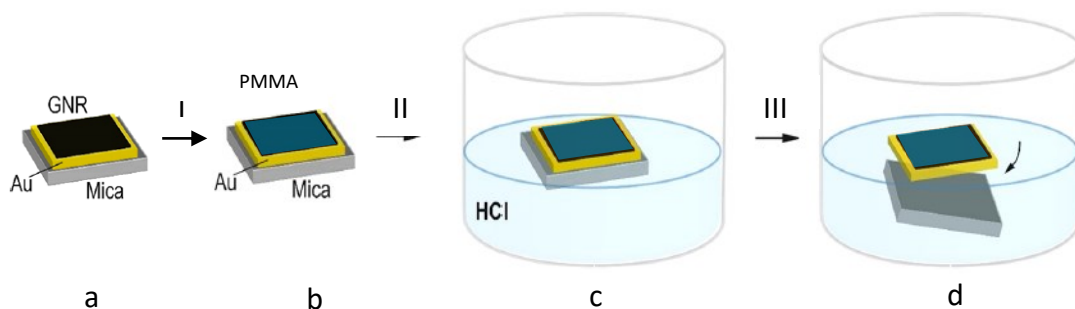


Figura 30 Rappresentazione di come avviene il processo di distacco della MICA tramite intercalazione di HCl [29].

riguardante i risultati dell'AFM, lo spessore è stato verificato a essere conforme con la scheda tecnica fornita dalla Allresist.

Qui di seguito si riportano i vari passaggi sperimentali per il trasferimento fisico dei GNRs basati sulla letteratura preesistente[20, 36]:

1. Taglio del campione PMMA/GNRs/Au(111)/MICA in porzioni ridotte per consentire svariati trasferimenti.
2. Posizionare il campione (PMMA/GNRs/Au/MICA) sulla superficie di una soluzione HCl 0.1M, in modo tale che la MICA sia esposta all'acido (passaggio II, vedi Figura 30).
3. Manipolazione del campione flottante in maniera da forzare l'intercalazione di acido fra i piani della MICA (passaggio III Figura 30)
4. Risciacquo del campione con acqua Milli-Q in maniera da eliminare qualunque presenza di acido dal campione.
5. Attacco chimico verso l'Au(111) tramite una soluzione di iodio/ioduro fintanto che tutto il metallo sia stato completamente solubilizzato.
6. Ulteriore risciacquo con acqua Milli-Q per rimuovere ogni traccia della soluzione di iodio/ioduro.
7. Il campione rimanente, ovvero GNRs/PMMA, viene depositato manualmente sul substrato di Si/SiO₂. L'acqua rimanente la si lascia evaporare e nel caso di acqua intrappolata fra il substrato ed il campione si può utilizzare isopropanolo per un'efficace disidratazione
8. Una volta verificato che campione aderisca perfettamente al substrato, anche tramite ispezione al microscopio ottico, si utilizza acetone, seguito poi da isopropanolo ed acqua Milli-Q. Per ciascun passaggio si secca la superficie con un flusso di azoto, onde evitare la possibile contaminazione della superficie con residui dei solventi in questione.

Poiché la procedura descritta consta di svariati passaggi sperimentali che richiedono una particolare attenzione e cura, si è progettato una camera fluidica assieme al ricercatore Lucio Litti. Come mostrato in Figura 31, la camera fluidica è stata prima disegnata e poi prodotta tramite stampante 3D.

Come si può notare la camera fluidica risulta essere divisa in due compartimenti, che possono essere svuotati o riempiti a piacere per mezzo di siringhe, grazie alla presenza in ciascuno di essi di due canali fluidici (vedi Figura 31):

- nel compartimento 1 è presente un incavo che permette l'alloggiamento di un substrato di silicio e sigillate tramite colla bicomponente.
- nel compartimento 2 si procede alla delaminazione della MICA e corrosione dell'Au tramite una soluzione di iodio/ioduro.

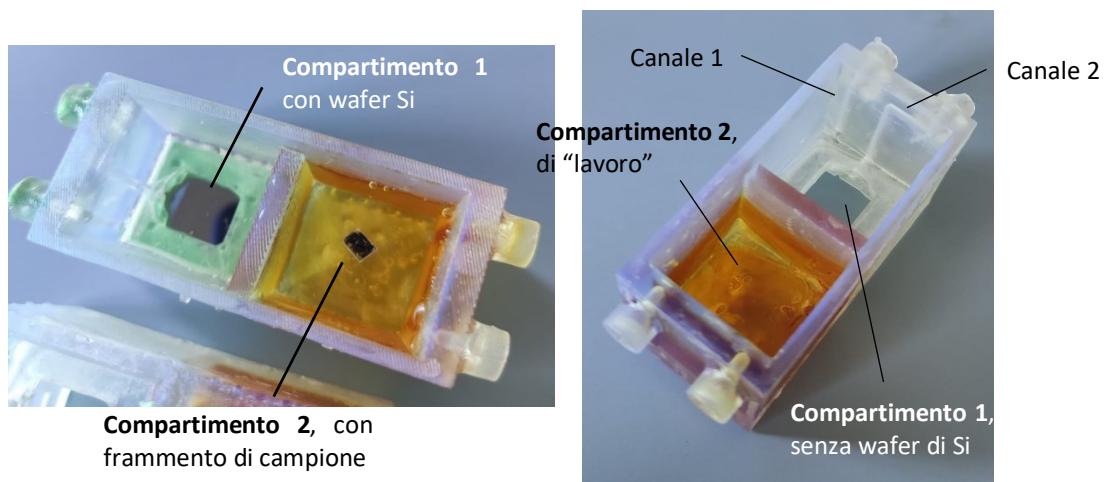


Figura 31 Fluidica utilizzata per i trasferimenti del campione sul substrato target.

In Figura 32, si rappresenta la sequenza dei passaggi citata precedentemente.

La fase 5 consiste nella movimentazione del campione flottante dal compartimento 1 al compartimento 2, in cui vi è il substrato su cui depositare i GNRs. In particolare, si riempiono simultaneamente i due compartimenti con acqua Milli-Q fino a superare l'altezza della barriera che li delimita. Dopodiché, manualmente, si può spostare il campione flottante verso il compartimento 2 (freccia verde).

A questo punto si procede a rimuovere l'acqua, sempre tramite i canali fluidici collegati ad una siringa, facendo così depositare il campione sopra il substrato di silicio (freccia arancione, Figura 32).

Prima dell'utilizzo del supporto polimerico di PMMA, si sono effettuati alcuni trasferimenti seguendo sempre la medesima metodica al fine di comparare le due tipologie di trasferimento. In questo caso specifico, l'attacco chimico dell'Au(111)

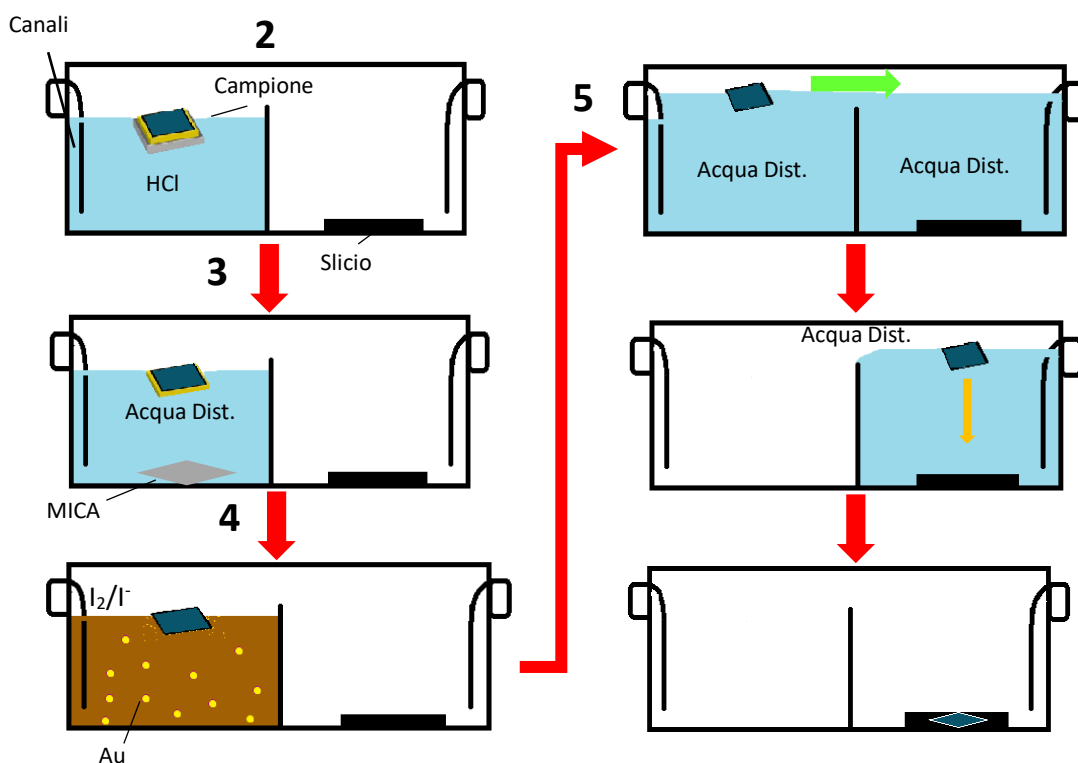


Figura 32 Illustrazione che mostra l'intero procedimento di trasferimento mediante l'utilizzo della fluidica.

è stato eseguito dopo la deposizione dei GNRs sul substrato di Si/SiO₂, come mostrato come mostrato in Figura 33:

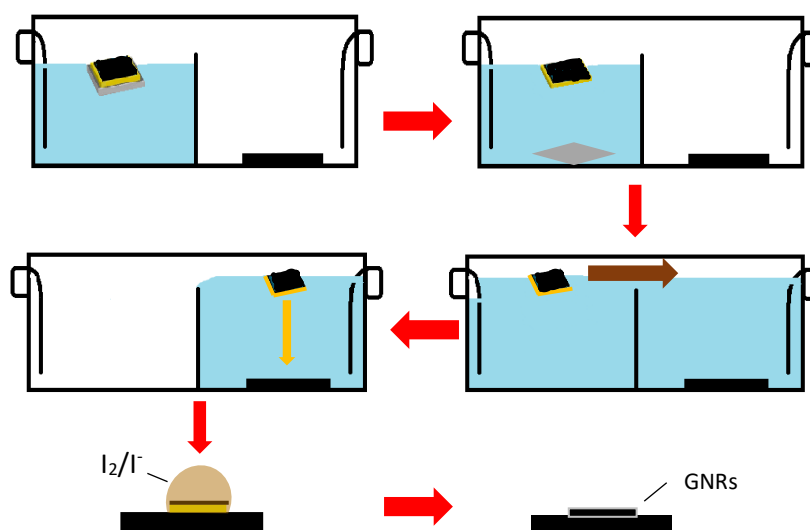


Figura 33 Corrosione dell'Au(111) effettuato al di fuori della fluidica, in assenza dello strato polimerico di PMMA.

Come precedentemente accennato, si sono esplorate una serie di modifiche nella procedura sperimentale, per cercare di aumentare l'efficienza e la qualità del prodotto finale:

- Un problema consueto è la formazione di pieghe nel film, le quali sono generalmente causa di lacerazioni del film trasferito dopo la dissoluzione del PMMA in acetone. Tali pieghe sono generalmente causate da una parziale adesione del campione al substrato, o perché il PMMA replica conformemente la rugosità dell'oro (più elevata di quella del silicio come substrato di interesse) o perché una parte di acqua Milli-Q rimane intrappolata fra campione e substrato.

Come dimostrato da Liang e collaboratori [1] si può mitigare queste problematiche scaldando il campione subito dopo il trasferimento a una temperatura di 150°C per un tempo che va dai 10-15 minuti, per permettere all'acqua intrappolata di evaporare e di migliorare il contatto multi-strato/substrato, oltre a diminuire la rugosità del multi-strato stesso dovuta al PMMA.

- Il secondo problema più impattante è la presenza di residui nel film di GNRs al termine del trasferimento, principalmente originatisi in seguito allo step di corrosione del metallo.

Una soluzione sempre introdotta da Liang [1] fu quella di utilizzare una soluzione piranha acida accoppiata a una soluzione piranha basica (detta base piranha), per eseguire dei lavaggi del campione prima della rimozione del PMMA con l'acetone.

La soluzione piranha acida è composta da $H_2O/H_2O_2/HCl$ e rimuove i contaminati ionici o i metalli pesanti; invece, quella basica è formata da $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$ e serve per rimuovere contaminanti organici insolubili. Generalmente le soluzioni piranha per avere effetto vengono utilizzate quando si trovano a una temperatura di 80°C, cosa non possibile con i GNRs in quanto le bolle che si verrebbero a generare danneggerebbero lo stack PMMA/GNRs; perciò, si è proceduto ad eseguire una diluizione 20:1:1, in modo tale da

permettere l'utilizzo delle soluzioni a temperatura ambiente evitando di danneggiare i GNRs.

Usualmente il corretto uso delle soluzioni piranha vedrebbe l'utilizzo prima della soluzione basica e poi dell'acida, ma come suggerito dallo studio di Liang il risciacquo del campione viene effettuato prima nella soluzione acida e poi nella basica, per un tempo di 15 minuti ciascuno, il che dovrebbe garantire la rimozione di gran parte di questi residui e dare un film di GNRs più pulito.

Un'altra ricerca effettuata da M. Her [37], propone una procedura alternativa per la rimozione dei residui. Invece di usare l'acetone viene utilizzato l'acido acetico per rimuovere il PMMA, seguito da un risciacquo di metanolo e acqua in rapporto 1:1

Nonostante tutti questi sforzi sperimentali, J. Sun [38] ha evidenziato chiaramente come sia estremamente complesso eliminare completamente i contaminanti dal film trasferito. Inoltre, è stato dimostrato che il riscaldamento termico effettuato per aumentare l'adesione sul target substrato può portare alla formazione di residui post- riscaldamento, ovvero radicali generati dalla scissione random del PMMA che è legato covalentemente ai difetti di GNRs.

Perciò come ultimo metodo provato per diminuire la presenza di residui e per cercare di ottenere un film di migliori qualità è stato quello di utilizzare una tecnica cosiddetta "free-etching", come accennato nel paragrafo 1.3.1, ovvero la delaminazione elettrochimica.

Facendo riferimento ai lavori di Wang e Cherian [39, 40], è stata preparata una soluzione elettrolitica di NaCl 0.2M, dove lo stack MICA/Au/GNRs/PMMA ha funto da catodo ed è stato polarizzato negativamente; invece, un filo di platino ha funto da controlettrodo, ovvero l'anodo.

Applicando un potenziale negativo al campione si è indotta la riduzione dell'acqua $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$, ed il distaccamento tra l'oro e i GNRs è stato ottenuto tramite lo stress meccanico esercitato dall'evoluzione delle bolle di idrogeno.

Capitolo 4

4. Risultati e discussione

In questo capitolo verranno riportati i risultati ottenuti nei vari passaggi di sintesi, trasferimento ed analisi dei vari campioni. Siccome la quantità di campioni trasferiti sul substrato target è stata elevata, circa 40 campioni, si è deciso di riportare solo i campioni che hanno dato i risultati più rilevanti.

4.1. Sintesi dei nanoribbons di grafene (GNRs): risultati e discussione

Durante il periodo di tesi, si sono sintetizzati i GNRs su 5 differenti substrati Au/MICA, denominati: i) ATR2, ii) ATS2, iii) ATT2, iv) ATU2 e v) AUC2. Essi sono stati oggetto di studio tramite STM senza alcun ulteriore trattamento superficiale. Essendo campioni decisamente sovradimensionati (area $1 \times 1 \text{cm}^2$) per lo scopo di questa tesi, queste superfici metalliche sono state successivamente frammentate in campioni più piccoli, in maniera da poter esplorare i svariati approcci di trasferimento.

4.1.1. Campione ATT2

Una volta posizionata la nostra superficie metallica di Au(111) nell'apposito comparto all'interno del nostro sistema da vuoto, è stata pulita tramite cicli sputtering a 1500V per 1 ora, riscaldando contemporaneamente la superficie ad una temperatura di 412°C ; il tutto seguito da un ulteriore riscaldamento a 505°C per 10 minuti.

In Figura 34 è riportata un'immagine della superficie metallica dopo la pulizia, nella quale nonostante la presenza di rumore durante l'acquisizione dell'immagine, da cui deriva la scarsa risoluzione, è possibile apprezzarne in primo luogo i

terrazzamenti della superficie, ed anche la ricostruzione a spina di pesce (herringbone) tipica dell'Au (111).

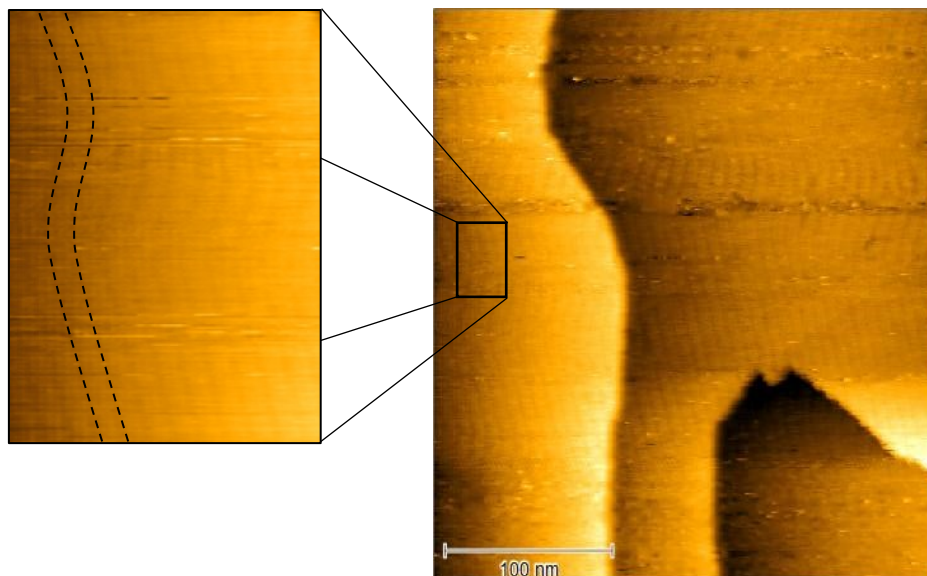


Figura 34 Immagine della superficie ATT2 dopo la pulizia tramite sputtering, $|I|=1.0$ nA $V=-0.9$ V, dimensione 300×300 nm².

Una volta accertata l'efficacia dei cicli di pulizia si procede alla deposizione delle molecole di precursore, il DBTP. Tale materiale viene posto all'interno di un crogiolo in PBN (pyrolytic boron nitride), e la sublimazione avviene ad una temperatura di 120°C per un tempo di 15 minuti. Il flusso di molecole viene direzionato verso il substrato di Au(111) mantenuto invece a temperatura ambiente.

Per promuovere la reazione di Ullmann e ottenere la formazione dei PPP è stato eseguito un processo di riscaldamento a 241 °C per 2 ore, e un secondo riscaldamento a 354°C per altrettante ore.

Le immagini relative al primo processo di riscaldamento raccolte tramite l'STM sono mostrate in Figura 35. L'area analizzata nell'immagine (a) ha una dimensione di 100×100 nm², e mostra come la formazione dei PPP non risulta essere completa in quanto è presente ancora del Br sulla superficie del campione (punti più chiari nell'immagine acquisita) in (b) invece è riportato uno zoom su un'area di 50×50 nm². Di conseguenza si è proseguito il processo di riscaldamento a 354 °C durante la notte, in modo tale da permettere agli atomi di Br rimanenti di staccarsi

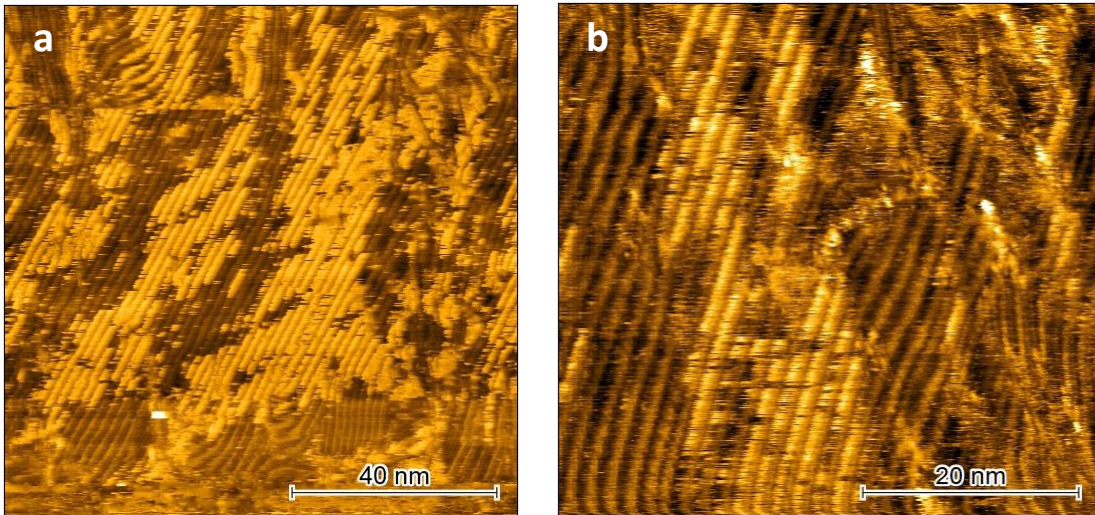


Figura 35 Immagini in seguito al processo di riscaldamento a 241°C, le strutture filiformi più scure risultano essere i PPP; le parti più chiare sono atomi di Br, $|I|=1.0$ nA $V=-1.0$ V, dimensione 100x100 nm².

dalle molecole di precursore e a quelli adsorbiti sulla superficie metallica di liberarsi come Br₂, completi la formazione dei PPP. In Figura 36 sono riportate le immagini finali del campione, in cui si può notare come tutto il Br sia stato eliminato dalla superficie d'oro e come sia avvenuta completamente la reazione di Ullmann.

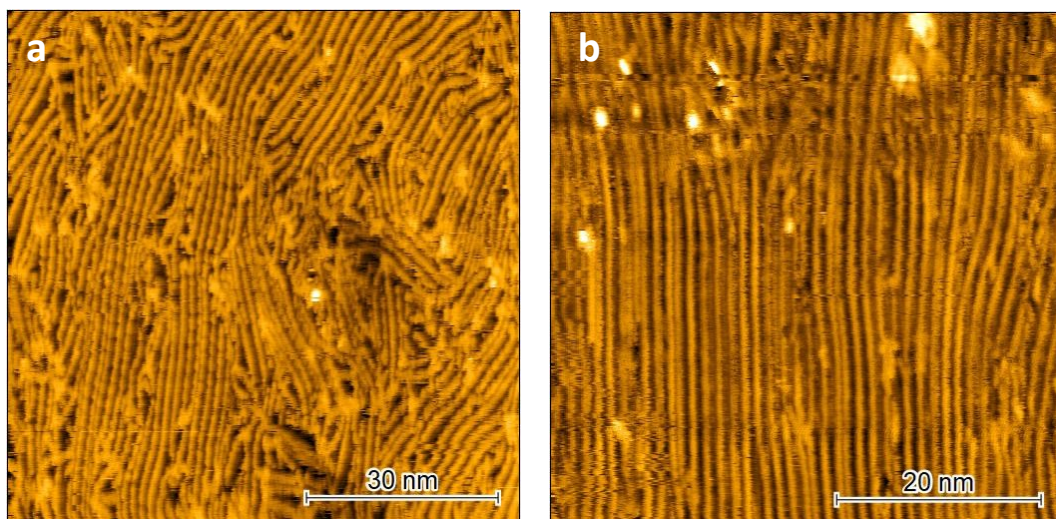


Figura 36 Immagini del campione in seguito al riscaldamento a 354°C, (a) $|I|=0.7$ nA $V=-0.9$ V, dimensione 80x80 nm² (b) $|I|=0.6$ nA $V=-1.0$ V, dimensione 50x50 nm².

4.1.2. Campione ATR2

Il primo step consiste nella la pulizia della superficie metallica di Au(111) tramite cicli sputtering effettuati a 1500V per 4 ore, mantenendo la superficie ad una temperatura di 412°C; successivamente quest'ultima è andata incontro ad un ulteriore riscaldamento a 540°C per 10 minuti.

In seguito alla deposizione delle molecole di precursore, sempre a 120°C per un tempo di 15 minuti, sono stati eseguiti due riscaldamenti consecutivi, il primo di 2 ore a 460 °C, e il secondo a 540 °C sempre per 2 ore. La superficie è caratterizzata attraverso l'STM per verificare l'avvenuta deposizione e formazione dei GNRs (Figura 37).

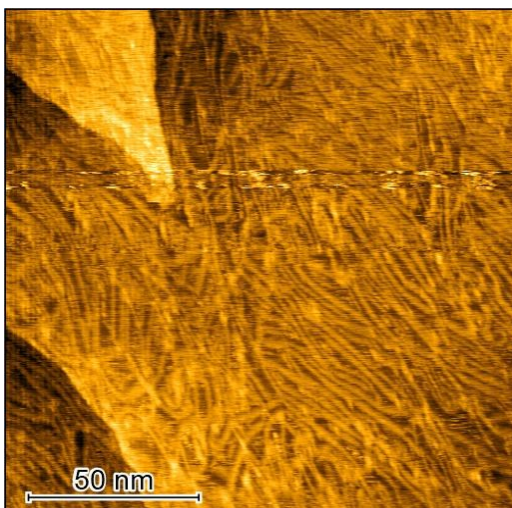


Figura 37 Immagine dei GNRs depositati sulla superficie ATR2, $|I|=0.7$ nA $V=1.4$ V, dimensione 150x150 nm².

Successivamente è stata eseguita un'ulteriore deposizione di materiale, andando a ripetere per una seconda volta gli step fin qui effettuati, a partire dalla deposizione delle molecole di DBTP, mantenendo le tempistiche e le temperature dei riscaldamenti eseguiti (460 e 540°C)

Sebbene la risoluzione non sia ottimale (Figura 38), si evince da queste immagini come la sintesi non abbia convertito la totalità dei PPP in GNRs, di conseguenza il materiale risulta solo parzialmente assemblato sulla superficie del Au(111).

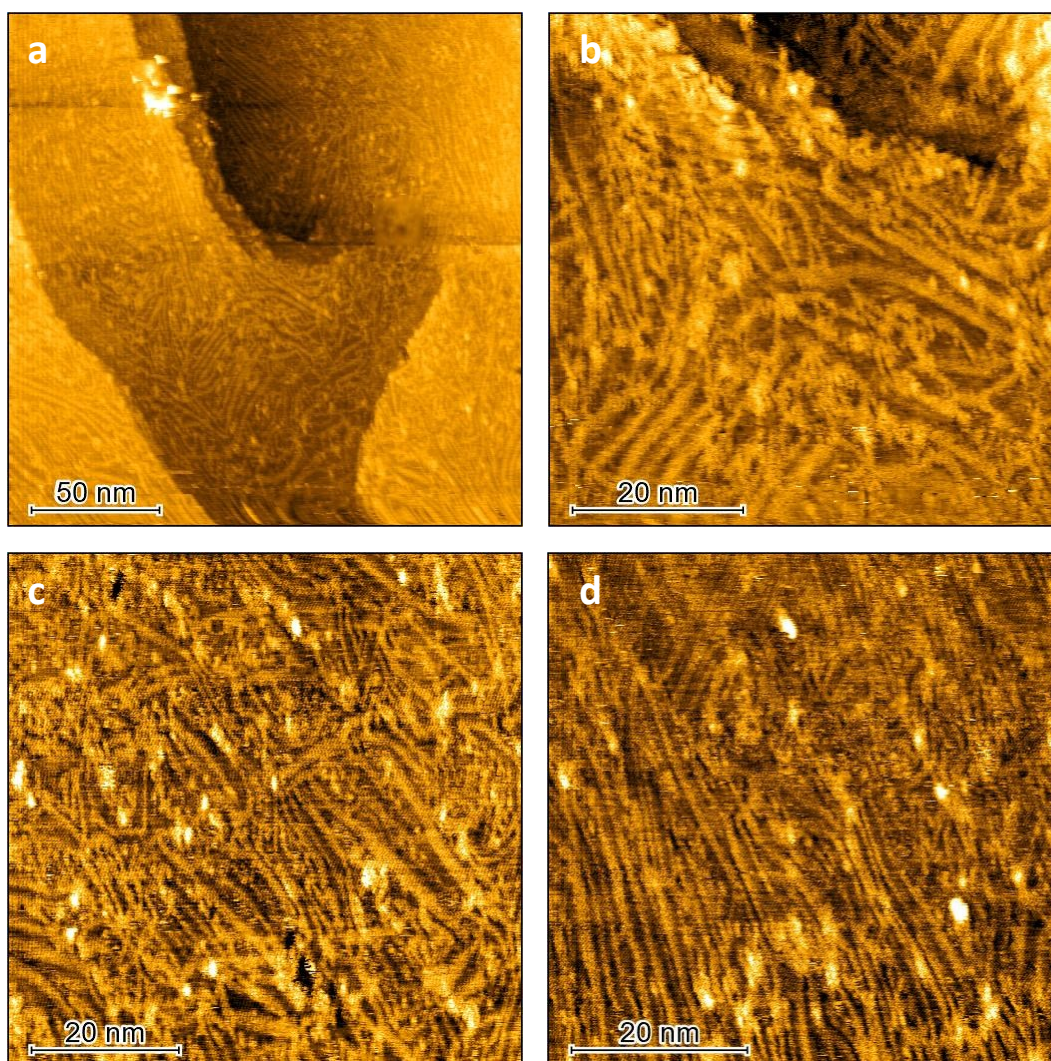


Figura 38 Immagini del campione in seguito a una seconda deposizione di GNRs: (a) $|I|=0.7$ nA $V=1.1$ V, dimensione 200×200 nm², (b) $|I|=0.7$ nA $V=1.3$ V, dimensione 60×60 nm² (c) $|I|=0.7$ nA $V=1.3$ V, dimensione 60×60 nm², (d) $|I|=0.7$ nA $V=1.3$ V, dimensione 60×60 nm².

4.1.3. Campione ATS2

Si è partiti sempre dal processo di pulizia della superficie metallica e il successivo riscaldamento utilizzando le stesse tempistiche e temperature del campione ATR2 (4 ore a 412 °C e 10 minuti a 540°C). Una volta appurata la pulizia del campione è stata effettuata la deposizione delle molecole di DBTP a 120°C per 10 minuti, e successivamente per avviare la sintesi dei GNRs è stato eseguito il primo riscaldamento a 460°C per 2 ore, seguito da un secondo riscaldamento a 540°C eseguito sempre per 2 ore.

Dalle immagini in Figura 39, si nota come a differenza del campione precedente di PPP, ma anche del ATR2, i filamenti risultano avere un'orientazione più casuale e un maggior numero di ramificazioni, oltre al fatto che il ricoprimento della superficie è diminuito in seguito al congiungimento dei vari filamenti di PPP, dovuto alla reazione di ciclodeidrogenazione, confermando di fatto la corretta sintesi dei GNRs.

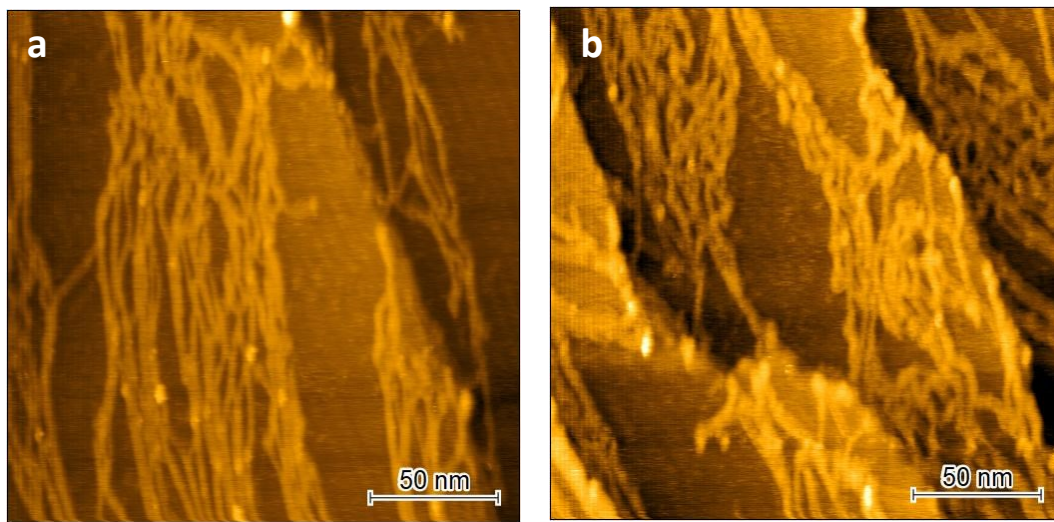


Figura 39 Immagini in seguito alla prima deposizione di GNRs: (a) $|I|=0.9$ nA $V=-1.1$ V, dimensione 200×200 nm² (b) $|I|=0.7$ nA $V=1.2$ V, dimensione 200×200 nm².

A causa dello scarso ricoprimento della superficie è stato eseguito un secondo processo di sintesi sullo stesso; ovvero a partire dalla deposizione delle molecole di precursore sono stati eseguiti tutti i vari step una seconda volta, mantenendo gli stessi parametri in termini di temperatura e durata. Come mostrato nelle immagini in Figura 40, attraverso la seconda deposizione è stato possibile ottenere un maggior ricoprimento della superficie con i GNRs.

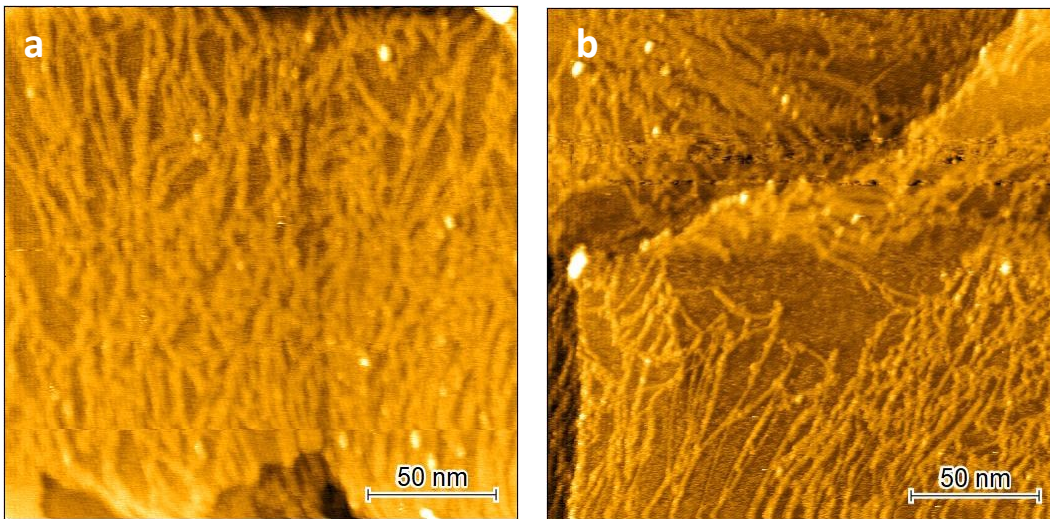


Figura 40 Superficie in seguito alla seconda deposizione di GNRs: (a) $|I|=0.8$ nA $V=1.2$ V, dimensione 200×200 nm² (b) $|I|=0.8$ nA $V=1.1$ V, dimensione 200×200 nm².

4.1.4. Campione ATU2

In questo caso lo sputtering è stato effettuato per 1 ora invece che 4, sempre a 1500V riscaldando a 512°C, poiché si è visto che una pulizia di questa durata era più che sufficiente a pulire la superficie, seguita poi dal solito riscaldamento di 10 minuti a 540°C.

Inoltre, un ulteriore cambiamento che è stato eseguito è il fatto di aver effettuato una singola deposizione delle molecole di precursore, e non doppia come per il campione ATS2, sempre della durata di 10 minuti a 120°C, seguita da un riscaldamento di 2 ore 385°C e un successivo a 540°C sempre per 2 ore.

Nelle immagini riportate in Figura 41 sono rappresentati ancora una volta i PPP, presenti per via della temperatura inferiore del primo riscaldamento (385°C) rispetto a quella del campione ATS2 (460°C); inoltre si nota ancora la presenza del Br (punti più chiari) sulla superficie.

In Figura 42 è riportata la superficie del campione successivamente al secondo riscaldamento, in cui la presenza dei GNRs risulta essere abbondante anche avendo effettuato solo un'unica deposizione.

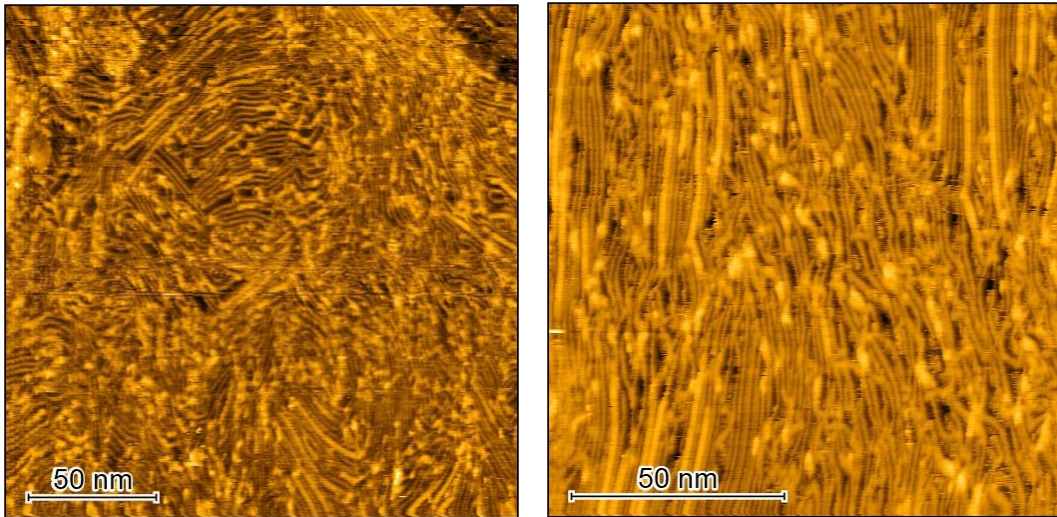


Figura 41 Immagini della superficie al termine del primo riscaldamento a 385°C: (a) $|I|=0.7$ nA $V=-1.0$ V, dimensione 200x200 nm², (b) $|I|=1.0$ nA $V=-0.9$ V, dimensione 120x120 nm².

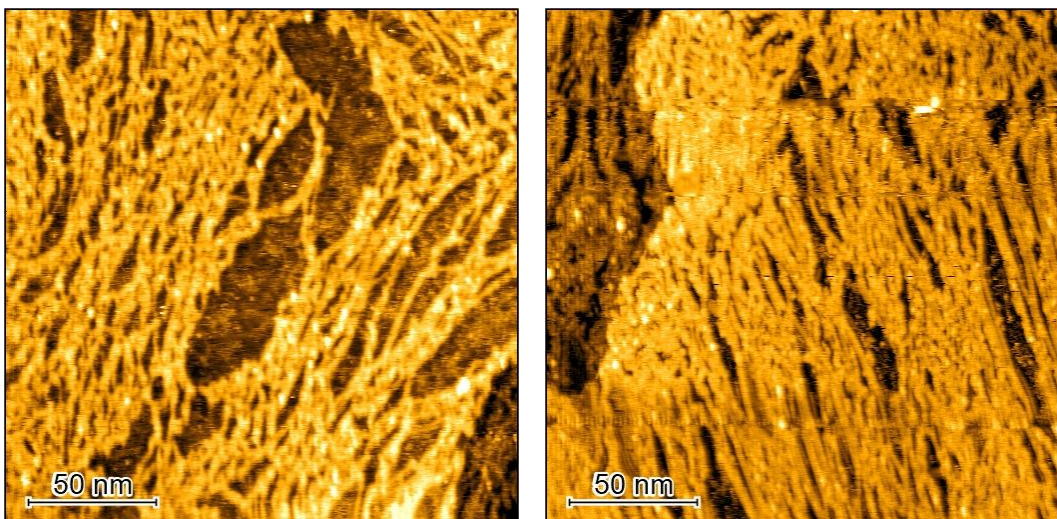


Figura 42 Superficie in seguito al secondo riscaldamento a 540°C: (a) $|I|=0.9$ nA $V=-1.1$ V, dimensione 200x200 nm², (b) $|I|=0.8$ nA $V=-1.1$ V, dimensione 200x200 nm².

4.1.5. Campione AUC2

Per questo campione, visto l'ottimo ricoprimento con i GNRs nella superficie precedente con un'unica deposizione, si è andati ad utilizzare le stesse temperature e tempistiche sia per quanto riguarda la pulizia tramite sputtering, sia per quanto riguarda la deposizione e i successivi riscaldamenti (sputtering 1500V 512°C 1h-> singola deposizione DBTP 120°C 10'+ riscaldamento a 385°C 2h + 540 °C 2h).

Il ricoprimento della superficie al termine del processo di sintesi è risultato essere inferiore rispetto al campione ATU2, ma complessivamente migliore rispetto a quello del campione ATS2 al termine della prima deposizione delle molecole di DBTP; quindi, si è deciso di non eseguirne una seconda (Figura 43).

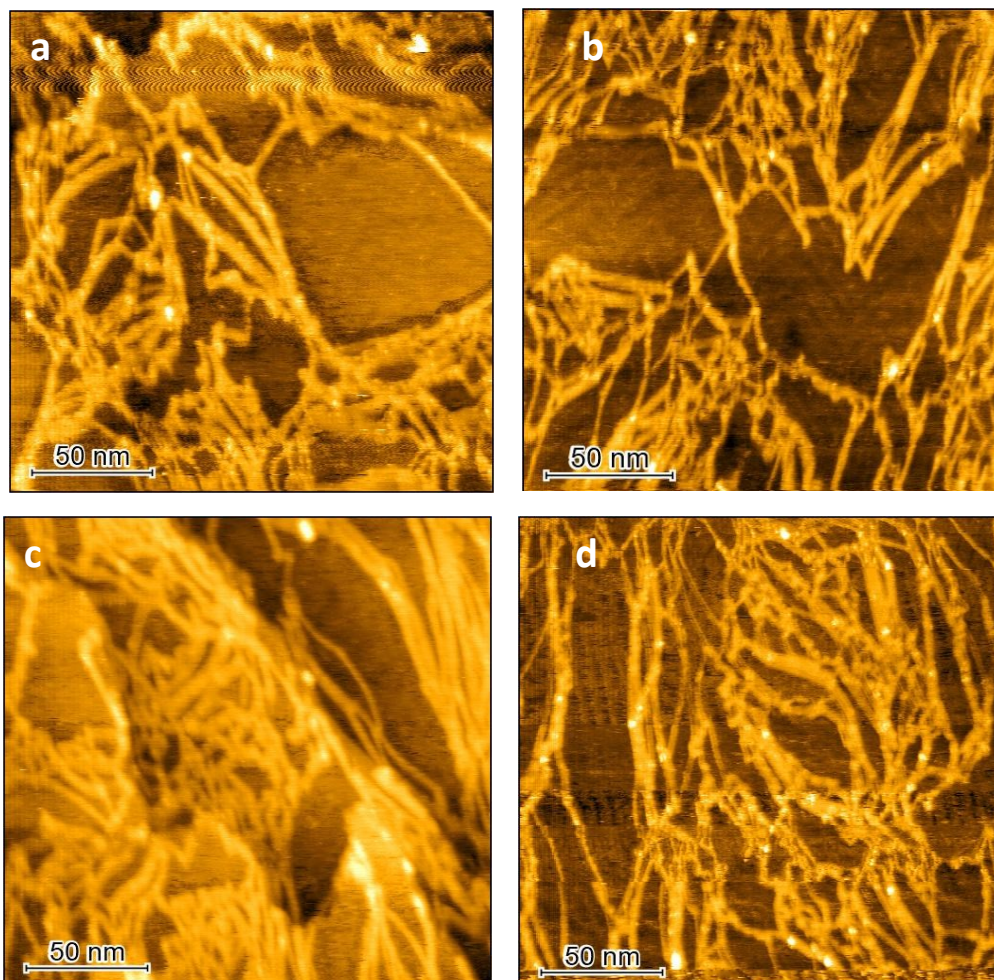


Figura 43 Superficie del campione AUC2 in seguito a un singolo processo di deposizione: (a) $|I|=0.8$ nA $V=-1.1$ V, dimensione 200×200 nm² (b) $|I|=0.8$ nA $V=-1.1$ V, dimensione 200×200 nm, (c) $|I|=0.9$ nA $V=-1.1$ V, dimensione 200×200 nm², (d) $|I|=0.9$ nA $V=-1.2$ V, dimensione 200×200 nm².

4.2. Trasferimento dei GNRs senza l'ausilio di polimetil metacrilato (PMMA): risultati

Nel capitolo 3 è stato accennato come sia possibile trasferire i GNRs anche senza l'ausilio dello strato polimerico di supporto (PMMA).

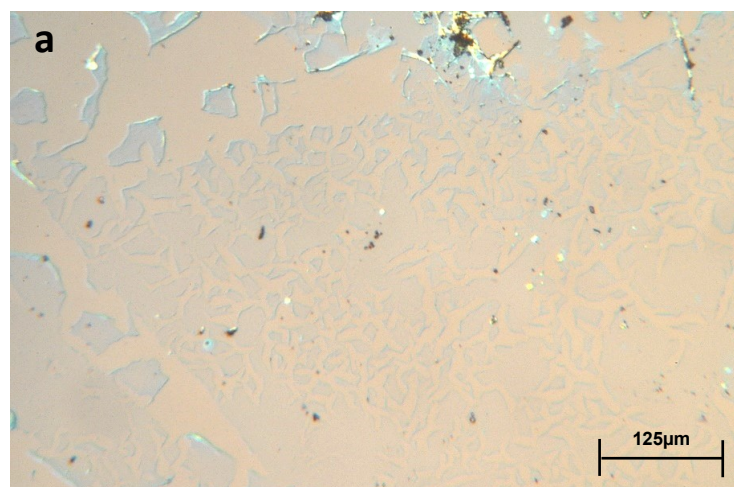
Qui di seguito vengono riportati i risultati di tali prove. Il trasferimento dei GNRs è sempre stato eseguito su silicio ricoperto da 90nm di ossido termico, il quale conferisce un buon contrasto ottico.

Questo espediente sperimentale ha consentito un'agevole analisi ottica tramite microscopio ottico in due modalità di operazione: i) "bright field" e ii) "dark field". In generale il film di GNRs al microscopio ottico appare di una colorazione azzurro chiaro, tendente al blu in alcuni casi, mentre la superficie di silicio sottostante appare di una colorazione più chiara.

4.2.1. Campione ATR24

Questo campione è un frammento della superficie ATR2 (paragrafo 4.1.2.). Le immagini (Figura 44) sono state acquisite al microscopio ottico, con obiettivi 10x e 20x.

Si può notare come il film sia completamente danneggiato a causa di evidenti strappi. Di conseguenza la struttura dei GNRs non è omogenea e continua. La ragione è da attribuire molto probabilmente all'utilizzo della soluzione iodio/ioduro, la quale solubilizzando lo strato d'oro in maniera aggressiva produce stress meccanici importanti sul film dei GNRs, che non ha alcun supporto meccanico in questo specifico caso.



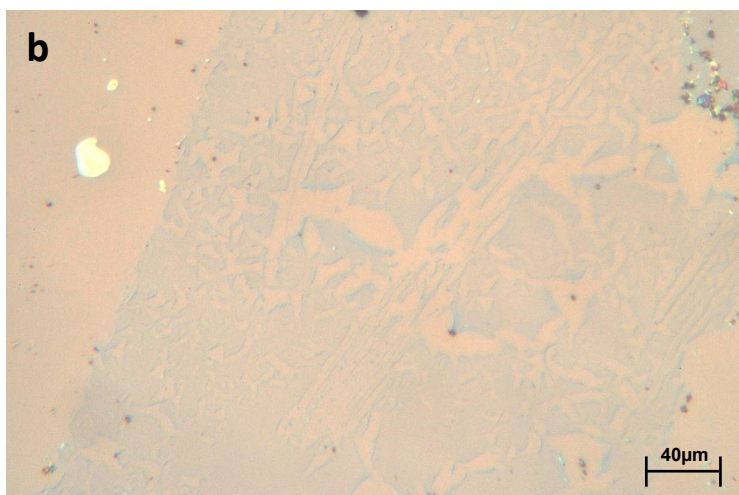


Figura 44 Immagini acquisite al microscopio ottico del film di GNRs sul wafer di silicio: tramite (a) ingrandimento 10x e (b) ingrandimento 20x.

4.2.2. Campione ATS24

Questo campione è un frammento della superficie ATS2, e ha subito il medesimo trattamento del campione precedente. Come si evince dalla Figura 45, può essere confermato come tale approccio, ovvero l'assenza di uno strato polimerico di supporto, non sia adatto ad ottenere un trasferimento dei GNRs in maniera da preservare la sua struttura intrecciata previamente caratterizzata con STM.

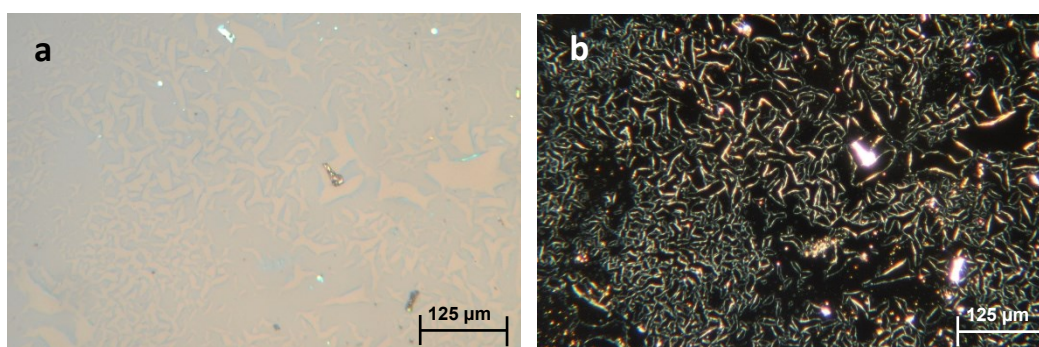


Figura 45 Immagine del campione ATS24 acquisite tramite un ingrandimento 10x in (a) bright field e in (b) dark field

4.3. Trasferimento dei GNRs con l'ausilio di PMMA: risultati

Come illustrato nel capitolo 3, si riportano i risultati del trasferimento dei GNRs utilizzando uno strato polimerico di supporto di PMMA.

In particolare, sono state esplorate svariate modifiche al protocollo originale per poter acquisire un maggior controllo sul processo di trasferimento.

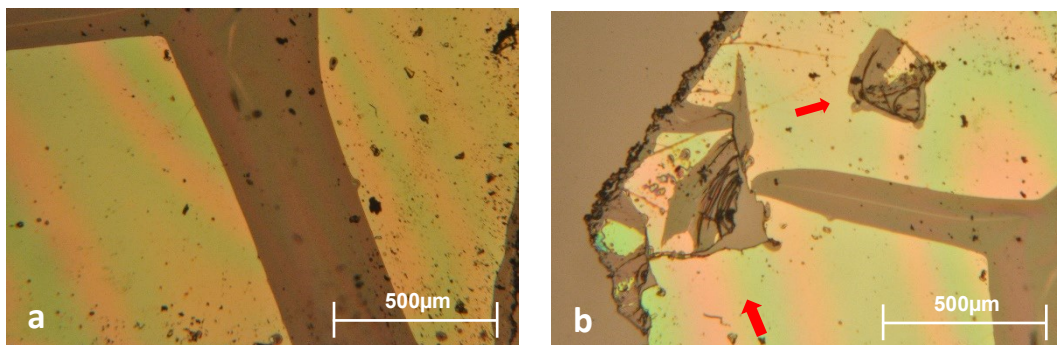
4.3.1. Rimozione del PMMA tramite immersione in acetone

Per quel riguarda la rimozione dello strato di PMMA, si è sempre utilizzato acetone come solvente di riferimento. In particolare, i campioni sono sempre stati immersi in acetone per un tempo variabile dai 15 ai 30 minuti.

4.3.1.1. Campione ATT29

Campione derivato dalla superficie ATT2, ovvero quella avente i PPP. Nonostante non fosse il materiale di interesse del progetto di tesi, è stato comunque sfruttato per acquisire maggiore dimestichezza nel processo di trasferimento.

Le immagini riportate al microscopio in Figura 46(a-b) sono state prese dopo la deposizione ed asciugatura in aria del campione, in cui è ancora presente lo strato di PMMA, come si evince dai riflessi della superficie con la luce.



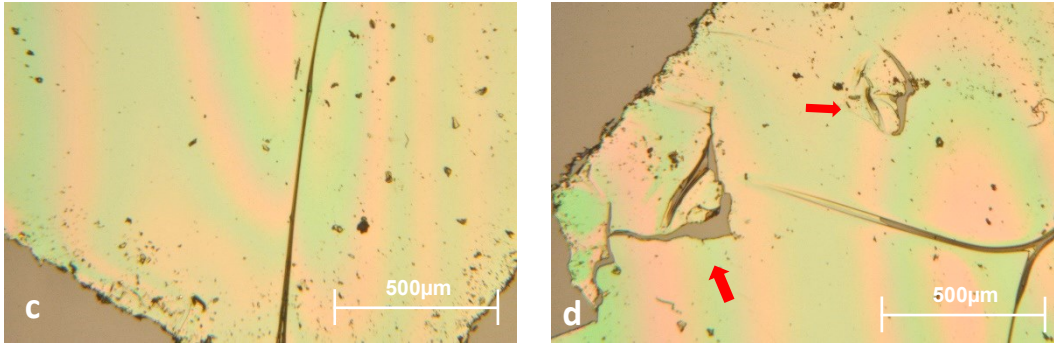


Figura 46 Immagini acquisite con ingrandimento 5x al microscopio ottico: (a-b) zone non adese del campione prima del riscaldamento, e (c-d) dopo il riscaldamento a 130 °C per 15 minuti.

Da notare la presenza di residui sotto allo strato di PMMA/GNRs, che conferma la disgregazione non ottimale di Au(111), come già accennato nel paragrafo 4.2. Inoltre, si possono notare chiaramente zone non adese del film sul substrato di silicio a causa di acqua intrappolata al di sotto del PMMA o alla presenza di bolle d'aria.

Seguendo quanto riportato nel capitolo 3, è stato deciso di effettuare uno step di riscaldamento successivo alla deposizione sul wafer di silicio, per un tempo di 12 minuti a 130°C e osservarne i risultati.

Nelle immagini sottostanti, 46(c-d), vengono mostrate le stesse zone in seguito a questo riscaldamento aggiuntivo, da cui si può apprezzare come l'adesione tra lo stack e il silicio sia aumentata notevolmente, andando ad eliminare quasi nella sua totalità le aree non adese; si nota inoltre che anche in prossimità di strappi o crepe (indicati dalle frecce rosse in figura b e d) si ha un aumento di adesione del film oltre che un suo "stretching" che permette di ridurre il numero di pieghe.

Verificato che il riscaldamento in seguito al trasferimento comporta i vantaggi citati sopra, per tutti i campioni successivamente descritti è stato eseguito dopo la deposizione, e prima della rimozione del PMMA, un riscaldamento per 12 minuti a 120-130°C.

4.3.1.2. Campione ATU29

Questo campione è un frammento della superficie ATU29 ed è stato immerso in acetone per 20 minuti. Vista la quantità di impurità, si è proceduto con una

seconda immersione per 20-30 minuti, seguito da un risciacquo in isopropanolo (IPA) ed acqua Milli-Q.

Come mostrato in Figura 47 e Figura 48, il secondo lavaggio consente un'ulteriore rimozione di impurità, ma non sufficiente per eliminare completamente la loro presenza.

Un'ulteriore considerazione riguarda l'adesione del film di GNRs al substrato sottostante, la quale non mostra problemi dovuti da ulteriori immersioni in vari solventi.

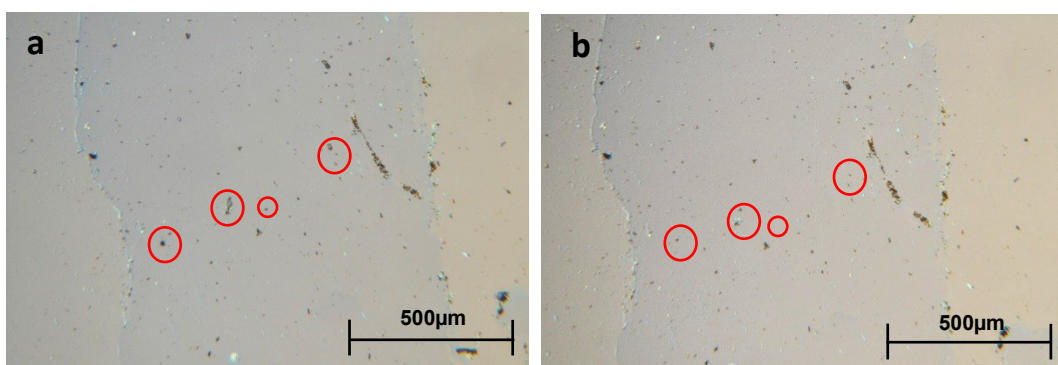


Figura 47 Immagine acquisita con ingrandimento 5x, in rosso evidenziati alcuni residui che prima (a) e dopo (b) la seconda immersione in acetone si sono ridotti di dimensioni.

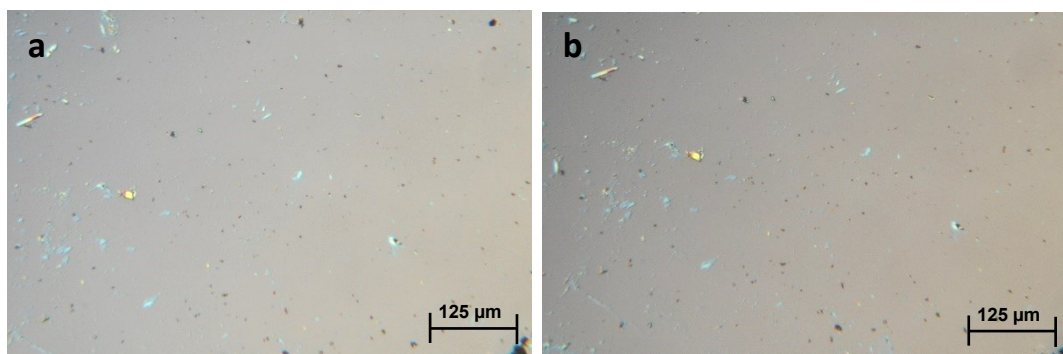


Figura 48 Immagine acquisita con ingrandimento 10x dell'area rappresentata in Figura 47, (a) prima e (b) dopo la seconda immersione in acetone.

4.3.1.3. Campione ATS21

L'attacco chimico verso l'oro è sempre eseguito tramite soluzione di iodio/ioduro, ed una semplice analisi qualitativa consente di definire il tempo minimo per la completa rimozione.

Generalmente, il tempo varia dai 10 ai 30 minuti, a seconda del tipo di campione. Non soltanto l'area del campione, ma anche possibili increspature del film flottante possono influire sul tempo necessario alla completa rimozione dell'Au(111).

Per definire quale sia realmente il tempo necessario, si sono comparate sistematicamente immagini dello stesso campione mantenuto a tempi di immersione differenti. Come mostrato in Figura 49, si riportano le immagini del medesimo campione dopo 20 minuti e 2 ore di immersione. Risulta chiaro che l'estensione del tempo di immersione non comporta alcun beneficio in termini di numero di residui metallici.

Pertanto, si evince come l'attacco chimico dell'oro sia rapido e si concluda in meno di 30 minuti.

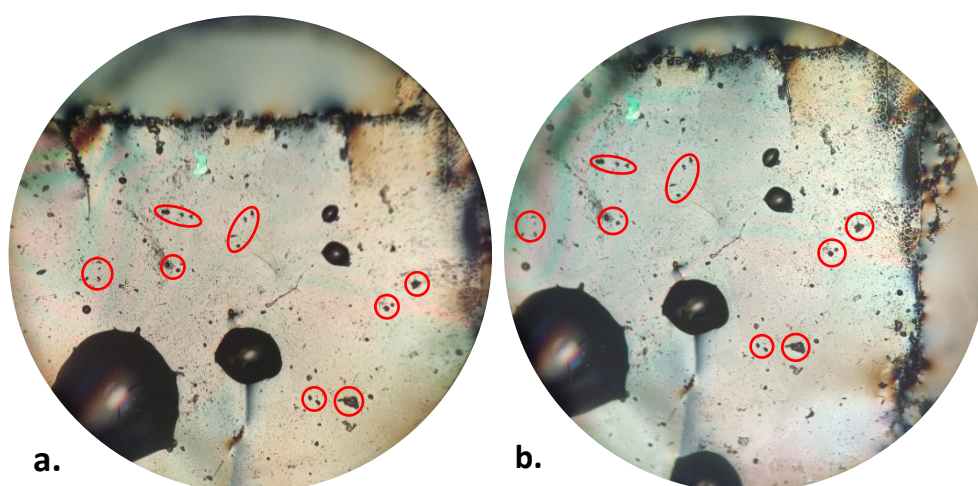


Figura 49 Immagini acquisite attraverso l'oculare del microscopio ottico, con ingrandimento 5x, dopo (a) 20 minuti e (b) 2 ore di immersione nella soluzione corrosiva. In rosso sono evidenziati alcuni residui rimasti anche dopo il trattamento.

In Figura 50 sono mostrate le immagini del medesimo campione e si nota chiaramente come il film sia gravemente danneggiato punto molto probabilmente la lunga immersione nella soluzione di iodio ioduro potrebbe aver giocato un ruolo cruciale.

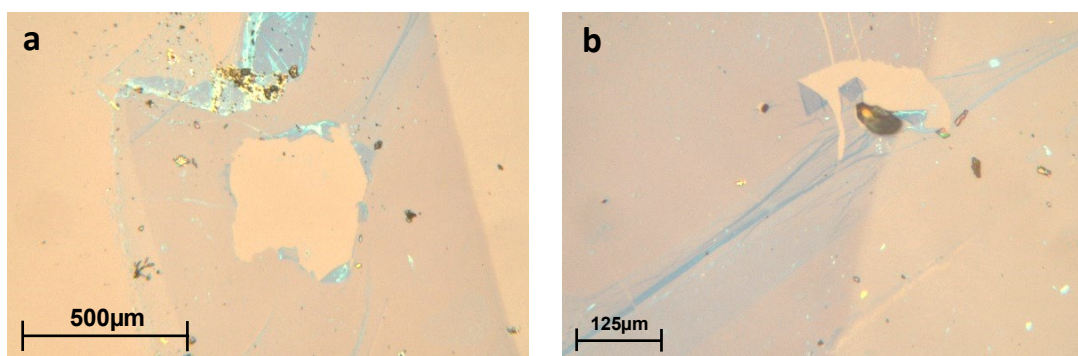


Figura 50 Immagini finali del campione ATS21, prese con ingrandimento (a) 5x e (b) 10x.

4.3.2. Rimozione del PMMA tramite immersione in acido acetico

Come descritto nel capitolo 3, un modo alternativo per cercare di rimuovere la maggior parte dei residui è l'utilizzo dell'acido acetico per un paio d'ore invece dell'acetone, seguito poi da un risciacquo in metanolo e acqua per diverse ore.

4.3.2.1. Campione ATS25

Questo campione è stato trattato con acido acetico accoppiato ad una sonicazione meccanica per 10 minuti. Purtroppo, questo approccio non ha portato a nessun miglioramento.

4.3.3. Pulizia dei campioni tramite soluzioni piranha

4.3.3.1. Campione ATU23

Questo campione è stato trattato con le due soluzioni piranha per 15 minuti ciascuna. Purtroppo, la presenza di impurità è ancora visibile, soprattutto in prossimità dei bordi (Figura 51).

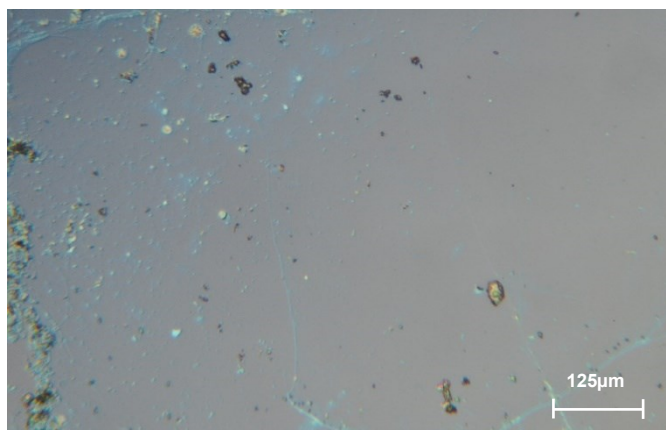
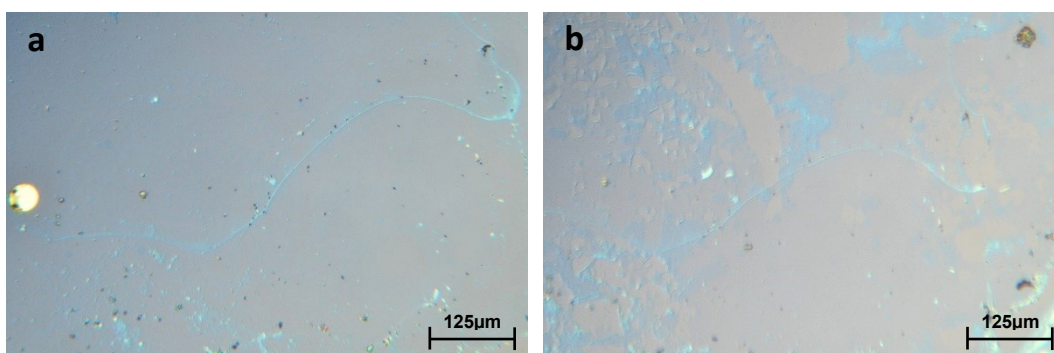


Figura 51 Immagine acquisita con ingrandimento 10x dopo il trattamento con le soluzioni piranha.

Durante la descrizione del procedimento nel capitolo 3, è stato detto come sia necessario invertire il procedimento trovato in letteratura, in quanto l'uso della piranha basica come prima soluzione per il lavaggio, possa rovinare il film di ribbons attraverso lo sviluppo di bolle.

Per verificare ciò, questo stesso campione, dopo il suo trasferimento sul target substrato e dopo l'eliminazione del PMMA (Figura 52a,c), è stato immerso nella soluzione basica per 15 minuti (Figura 52b,d). Sebbene si riscontri una diminuzione delle impurità con questo trattamento, è altresì chiaro come ci sia un generale deterioramento del film stesso, rendendo questo approccio non praticabile per i nostri fini.



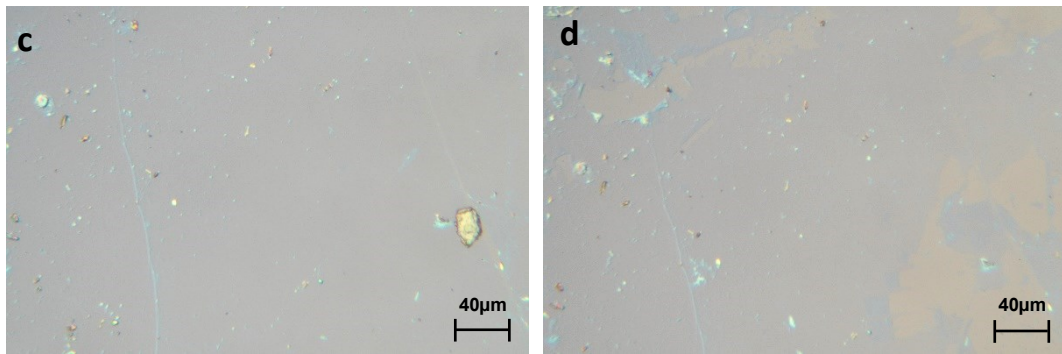


Figura 52 (a-c) Prima e (b-d) dopo la seconda immersione nella soluzione basica, il film in (b,d) risulta essere rovinato a causa delle bolle prodotte dalla base piranha. Immagini (a-b) prese con ingrandimento 10x, (c-d) con ingrandimento 20x.

4.4. Trasferimento elettrochimico

Per questo campione è stato scelto di tagliare i vari frammenti di dimensioni maggiori rispetto a quelli usati precedentemente per permettere una più agevole manipolazione con le pinze durante il processo elettrochimico che necessita di una connessione elettrica robusta.

In questo caso per aiutare il distaccamento nella soluzione elettrolitica dello stack GNRs/PMMA dalla MICA/Au sono stati tagliati leggermente i quattro lati del campione in esame, in quanto in precedenza con alcuni campioni si è verificato che il PMMA durante lo spin coating non stessee solamente sulla superficie, ma scendesse leggermente sui bordi della MICA, riducendo la probabilità complessiva di delaminazione.

4.4.1. Campione AUN21

La definizione del protocollo di trasferimento ha richiesto una serie di step intermedi. Per prima cosa, si è definito un potenziale a cui l'evoluzione di idrogeno fosse ben chiara. Questo potenziale è risultato essere attorno a 2.3 V (o -2,3V se consideriamo che il catodo è polarizzato negativamente).

In presenza del campione, quindi, è stato applicato un voltaggio iniziale di -2 V,

in quanto l'obiettivo era quello di ottenere la delaminazione dall'oro senza la produzione di troppe bolle, per evitare rotture nel film di GNRs.

Poiché non si è notata alcuna delaminazione, si è proceduto nell'aumento graduale del potenziale al catodo

Il distacco dello stack GNRs/PMMA è iniziato ad avvenire tra -2.8 e -3.1V, in concomitanza con la formazione di piccole bolle di idrogeno ai bordi del campione. A parte la delaminazione di GNRs/PMMA, anche Au(111) si delamina simultaneamente.

Visto che la connessione elettrica è sempre stata stabilita tramite pinzette metalliche, l'ultimo step di delaminazione è stato ottenuto connettendo la parte flottante di Au(111) (Figura 53).

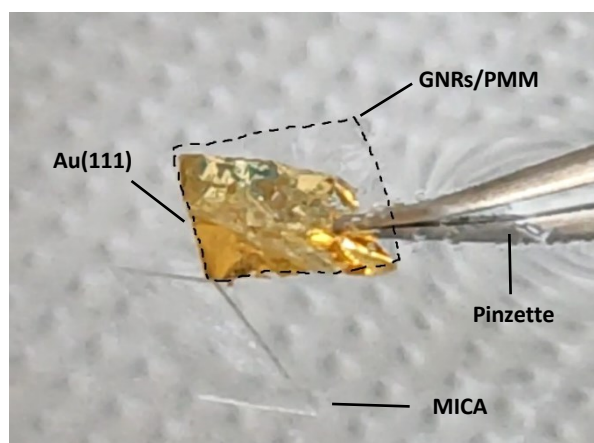


Figura 53 Immagine acquisita durante le fasi finali di delaminazione elettrochimica, nello specifico viene mostrata la connessione diretta con la parte flottante di Au(111).

Le immagini riportate sono state prese in seguito al consueto riscaldamento a 130 °C e in seguito alla rimozione del PMMA tramite acetone.

Sebbene il campione presenti chiaramente meno residui contaminanti rispetto ai campioni precedenti, le immagini ad alta risoluzione in dark field, mostrano come vi siano molti difetti morfologici (Figura 54). Probabilmente questo è riconducibile all'evoluzione troppo vigorosa di idrogeno.

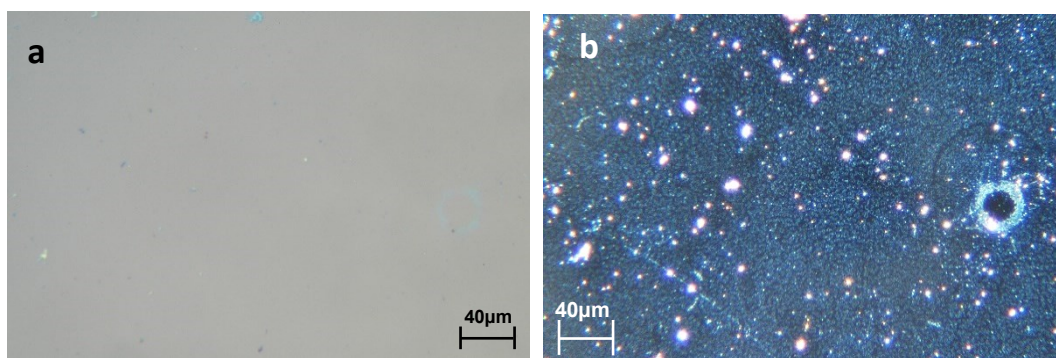


Figura 54 Immagini acquisite tramite ingrandimento 20x, in (a) bright field; invece, in (b) la stessa zona è stata acquisita in dark field sempre con ingrandimento a 20x.

4.4.2. Campione AUN22

Per questo campione si è cercato di lavorare a voltaggi più bassi ($< -3V$) per evitare di rovinare il film come nel caso precedente. In particolare, è mantenuto il voltaggio in un range fra $-2.6V$ e $-2.9 V$, usando quest'ultimo voltaggio più elevato solo per pochi secondi, per incentivare il distacco tramite la produzione di bolle di più grandi dimensioni.

Questo accorgimento non ha evitato la simultanea delaminazione del Au(111) e del PMMA, ma ha consentito di ottenere un campione più omogeneo senza difetti morfologici al microscopio ottico.

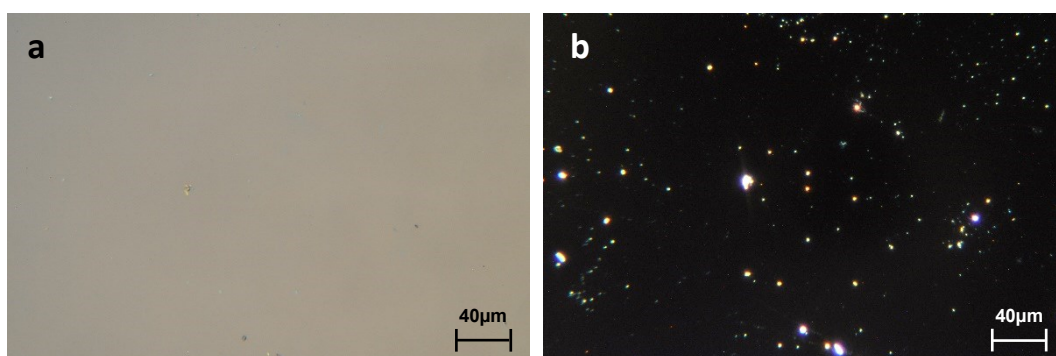


Figura 55 Immagini del campione AUN22 acquisite con ingrandimento 20x, in (a) bright field e (b) dark field.

4.4.3. Campione AUN23

È stato l'ultimo campione depositato di questo progetto di tesi ed è stato anche il pezzo di dimensioni più grandi di cui è stato fatto il trasferimento.

Le condizioni operative non sono cambiate rispetto agli altri campioni, e in questo caso il voltaggio è stato mantenuto tra i -2,7V e i -2,8V. Il distaccamento è iniziato simultaneamente sia per il PMMA dall'oro, sia per l'oro dalla MICA, come per i casi precedenti

Le immagini sottostanti mostrano il campione dopo il trasferimento sul silicio e l'eliminazione del PMMA, in cui la superficie sembra piuttosto pulita e risulta essere priva di buchi o strappi, confermando l'efficacia di questa metodologia rispetto alle altre sperimentate in precedenza.

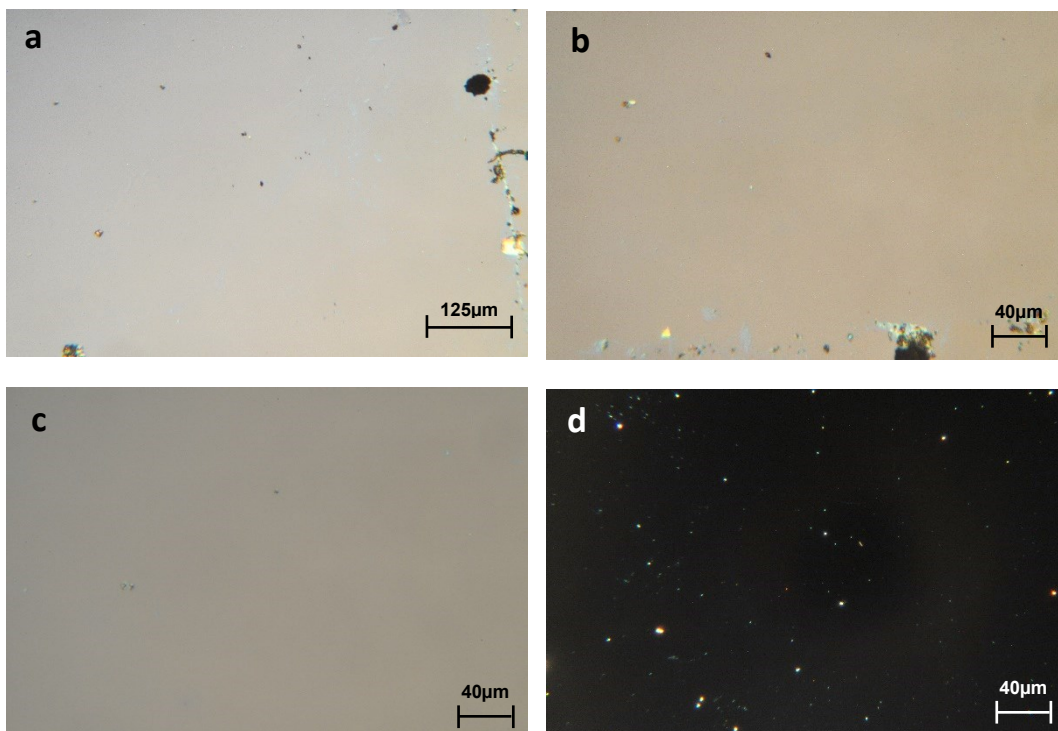


Figura 56 Immagine acquisite tramite ingrandimento (a) 10x e (b,c,d) 20x della superficie del campione, in bright field (a,b,c) e in dark field (d).

4.5. Spettroscopia Raman: risultati

Sebbene la microscopia ottica sia un'analisi del tutto qualitativa, ci ha permesso di esplorare svariati approcci di trasferimento col fine di migliorare il controllo sul materiale. Quest'ultimo può essere ulteriormente analizzato, e per questi motivi si è sfruttata la spettroscopia Raman, in quanto è una tecnica capace di fornire informazioni molto dettagliate ed allo stesso tempo preserva il campione di interesse. Un esempio estremamente significativo è rappresentato dai GNRs trasferiti senza l'utilizzo dello strato polimerico di supporto. Infatti, seppure sia presente un film discontinuo sulla superficie, il segnale Raman risulta essere ancora presente, anche se estremamente attenuato rispetto agli altri campioni in cui il film risulta essere più omogeneo.

Come già descritto in precedenza, l'utilizzo di PMMA ha consentito il trasferimento di film di GNRs continui, prevenendo la maggior parte delle imperfezioni come buchi, strappi eccetera. Come mostrato in Figura 57 si possono apprezzare i tipici segnali dei GNRs, ovvero la banda G (1600cm^{-1}), la banda D ($1310\text{-}1340\text{cm}^{-1}$) e la banda 2G (3200cm^{-1}).

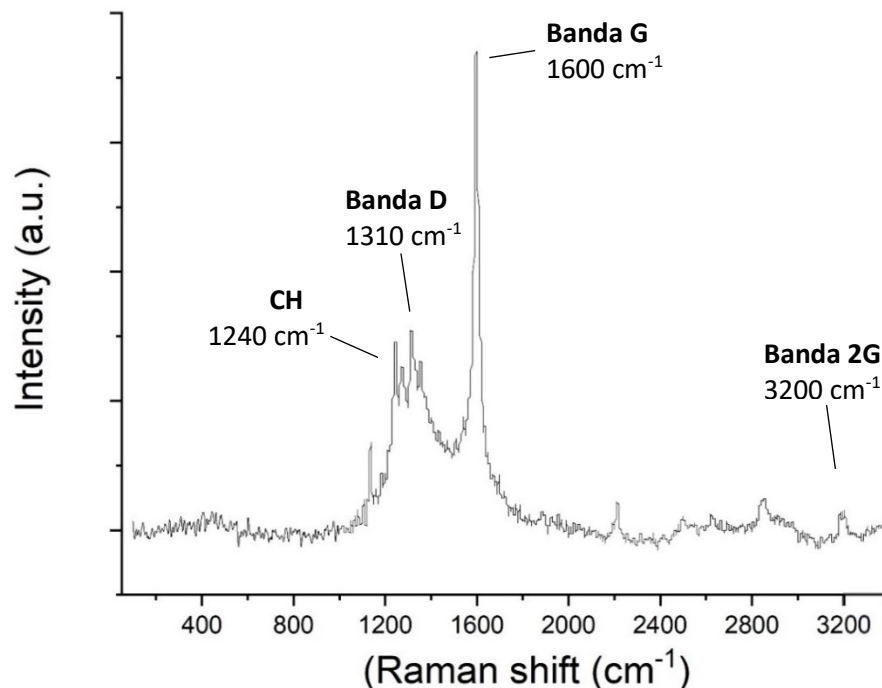


Figura 57 Spettro Raman del campione ATS21, acquisito utilizzando il laser a 532 nm con un tempo di acquisizione di 30 minuti.

Vicino al picco attribuibile alla banda D, è presente un altro segnale attribuibile alla vibrazione dei legami C-H (1210cm^{-1}). Un altro segnale caratteristico è il RBLM, che generalmente si posiziona a bassi numeri d'onda ($300\text{-}400\text{cm}^{-1}$). Nel nostro caso tale segnale non è visibile perché in quella regione è presente un intenso picco del silicio che probabilmente lo maschera.

Nello spettro sottostante relativo a un campione generico tra quelli trasferiti (Figura 58) si ritrovano i picchi caratteristici riportati in precedenza: il picco G a 1604cm^{-1} , e tra 1238 e 1375cm^{-1} è presente una banda allargata attribuibile all'insieme del picco D e del picco dovuto alla vibrazione dei legami C-H localizzati ai bordi.

Intorno ai 448cm^{-1} è presente quello che sembra il picco attribuibile ai RBLM, non presente invece il picco 2G ad alti numeri d'onda, come per il caso precedente.

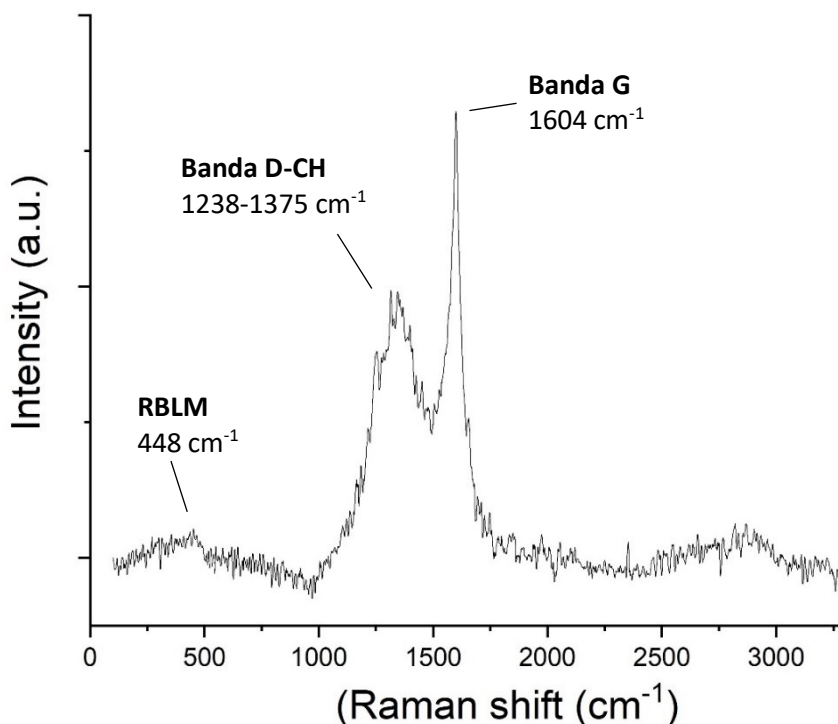


Immagine 58 Spettro Raman di un campione generico acquisito utilizzando il laser a 532nm , con un tempo di acquisizione di 20 minuti.

È possibile confermare quindi che anche dopo il trasferimento ci sia la presenza dei GNRs sul substrato target; tuttavia, è da notare come il rapporto segnale/rumore subisca variazioni da campione a campione.

4.6. AFM: risultati

Un'altra tecnica estremamente utile per la caratterizzazione dei GNRs trasferiti è l'AFM, che consente di estrarre informazioni riguardanti la morfologia. In particolare, si riportano non solo la caratterizzazione dei GNRs, ma anche la verifica degli spessori di PMMA utilizzati trasferimento.

4.6.1. PMMA e GNRs

Per misurare lo spessore del PMMA e confrontarlo con il valore tabulato nella scheda di lavoro dell'azienda produttrice, è stato depositato tramite spin coating uno strato del polimero su una superficie di solo silicio, quindi senza la presenza di GNRs o Au, alle stesse velocità utilizzate per i campioni di interesse e successivamente tramite un bisturi è stata prodotta un'incisione sulla superficie per poter effettuare la misura dello spessore corrispondente.

Vengono in seguito riportate le immagini della superficie di PMMA su silicio e lo spessore corrispondente al gradino praticato con il bisturi.

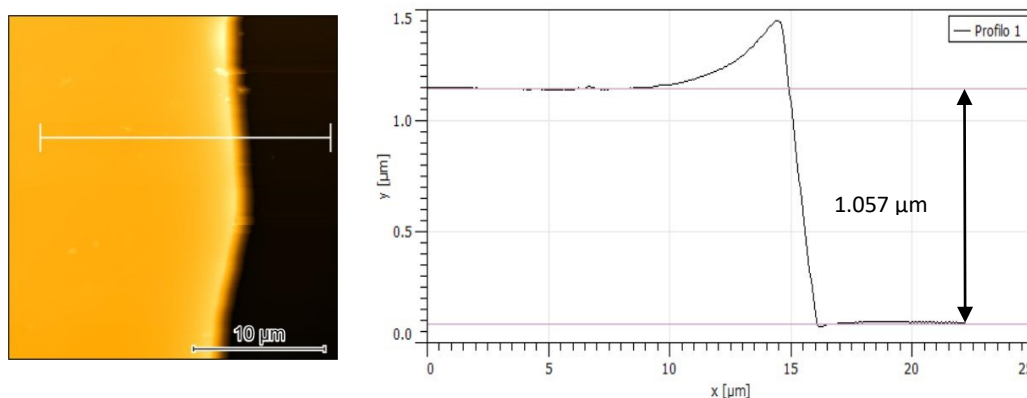


Figura 59 Immagine AFM del PMMA su silicio con associato il profilo dello spessore del film in corrispondenza del gradino creato.

Il nostro procedimento prevede due step di spin coating consecutivi come riportato nel capitolo 3: il primo a 1000 rpm per 1 minuto e il secondo a 3000 rpm per un ulteriore 1 minuto. Questo consente di minimizzare gli effetti di bordo

dovuti all'evaporazione poco omogenea del materiale depositato, e quindi rendere il film il più omogeneo possibile.

Secondo la scheda dell'azienda che fornisce il PMMA, a 1000rpm (rivoluzioni per minuto) lo spessore dello strato polimerico risulta essere circa $0.99\mu\text{m}$; quindi, la nostra deposizione risulta coerente con i valori attesi. Per quel riguarda il trasferimento dei GNRs, qui di seguito si riporta l'immagine AFM del campione ATS21, (sottoparagrafo 4.3.1.3), da cui si estrae uno spessore medio di 1.94nm . Sebbene lo spessore ideale di questo materiale dovrebbe essere inferiore ad 1 nm , lo spessore ottenuto rimane molto vicino a quello aspettato. La discrepanza potrebbe essere spiegata con la presenza di una parziale componente di PMMA residuo oppure ad una imprecisione strumentale.

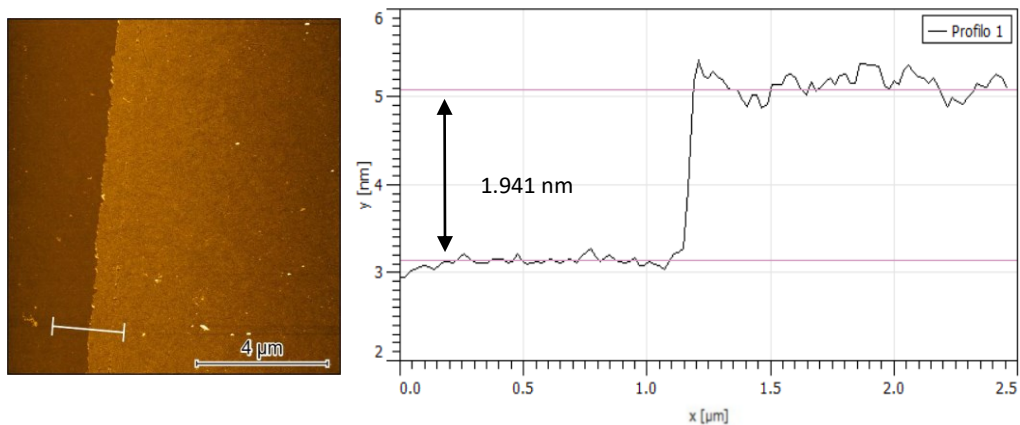


Figura 60 A sinistra immagine AFM del film di GNRs del campione ATS21 con associato il suo profilo di spessore.

5. Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro di tesi consiste nello sviluppare un protocollo efficiente di trasferimento di GNRs su silicio, attività di fondamentale importanza per lo sviluppo di futuri dispositivi elettronici. Nello specifico, sono stati esplorati tre approcci: i) trasferimento senza l'ausilio di un supporto polimerico; ii) trasferimento con l'uso di PMMA; iii) trasferimento mediante delaminazione elettrochimica ("Electrochemical bubbling").

I trasferimenti effettuati in assenza dello strato polimerico (paragrafo 4.2) hanno confermato come la presenza del PMMA sia essenziale per ottenere un film continuo e omogeneo sul substrato target, impedendone la sua rottura in seguito all'azione aggressiva della soluzione iodio/ioduro per l'attacco chimico verso l'Au(111).

Sebbene l'introduzione del PMMA abbia ovviato la formazione frequente di difetti morfologici sui GNRs trasferiti, quali crepe e strappi (paragrafo 4.3), la presenza di contaminanti è risultato essere un problema persistente in tutti i campioni trasferiti. La contaminazione dei GNRs può scaturire da una non completa disgregazione dell'Au(111) oppure dalla non completa rimozione del PMMA. I primi risultano facilmente identificabili al microscopio ottico grazie alla loro lucentezza, mentre i secondi si presentano come piccoli agglomerati polimerici opachi.

L'utilizzo dell'acido acetico e delle soluzioni piranha non hanno prodotto gli esiti sperati, in quanto non hanno portato significativi passi in avanti nella qualità del film finale, rispetto a quelli previamente ottenuti con acetone.

Per quel che riguarda la delaminazione elettrochimica, sono stati ottenuti risultati incoraggianti sia per la qualità del film finale sia per la praticità dell'approccio, che consente una delaminazione sia della MICA che dell'oro molto più rapida rispetto ai metodi precedenti. Di cruciale importanza è la definizione del potenziale di lavoro, il quale consente di modulare l'intensità della produzione di bolle di

idrogeno. Alti potenziali producono una maggiore quantità di idrogeno che tenderà a pregiudicare il campione trasferito.

L'analisi successiva effettuata al Raman ha confermato l'effettiva presenza dei GNRs sul substrato di silicio, poiché in tutti li spettri dei campioni sono state rilevate le bande corrispondenti ai picchi G e D, sebbene la loro intensità variasse di campione in campione. Tale variabilità nelle intensità delle bande D e G può essere indotta da imperfezioni non riscontrabili tramite microscopia ottica da campione a campione.

Nonostante non sia stato possibile ottenere un campione del tutto privo di residui contaminanti si può affermare di aver identificato l'approccio più promettente, ovvero la delaminazione elettrochimica, con il quale verranno condotti ulteriori investigazioni per raggiungere il controllo sperato sui GNRs. Se questa condizione verrà soddisfatta, si provvederà alla fabbricazione di dispositivi elettronici capaci di sfruttare le proprietà elettroniche dei GNRs.

6. Bibliografia

1. Liang, X., Sperling, B. A., Calizo, I., Cheng, G., Hacker, C. A., Zhang, Q., ... Richter, C. A. (2011). Toward clean and crackless transfer of graphene. *ACS Nano*, 5(11), 9144–9153. <https://doi.org/10.1021/nn203377t>
2. Campbell, B., & Manning, J. (2018). The rise of victimhood culture: Microaggressions, safe spaces, and the new culture wars. *The Rise of Victimhood Culture: Microaggressions, Safe Spaces, and the New Culture Wars*, 1–265. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-70329-9>
3. Avouris, P. (2010, November 10). Graphene: Electronic and photonic properties and devices. *Nano Letters*. <https://doi.org/10.1021/nl102824h>
4. Bai, J., & Huang, Y. (2010). Fabrication and electrical properties of graphene nanoribbons. In *Materials Science and Engineering R: Reports* (Vol. 70, pp. 341–353). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.06.019>
5. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
6. Riedl, C., Coletti, C., & Starke, U. (2010). Structural and electronic properties of epitaxial Graphene on SiC(0001): A review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(37). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/37/374009>
7. Chen, Z., Narita, A., & Müllen, K. (2020). Graphene Nanoribbons: On-Surface Synthesis and Integration into Electronic Devices. *Advanced Materials*, 32(45). <https://doi.org/10.1002/adma.202001893>
8. Celis, A., Nair, M. N., Taleb-Ibrahimi, A., Conrad, E. H., Berger, C., De Heer, W. A., & Tejeda, A. (2016, March 10). Graphene nanoribbons: Fabrication, properties and devices. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/14/143001>
9. Corso, M., Carbonell-Sanromà, E., & de Oteyza, D. G. (2018). Bottom-Up Fabrication of Atomically Precise Graphene Nanoribbons (pp. 113–152). https://doi.org/10.1007/978-3-319-75810-7_6

10. Xu, W., & Lee, T. W. (2016, May 1). Recent progress in fabrication techniques of graphene nanoribbons. *Materials Horizons*. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5mh00288e>
11. Wassmann, T., Seitsonen, A. P., Saitta, A. M., Lazzeri, M., & Mauri, F. (2010). Clar's theory, π -electron distribution, and geometry of graphene nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(10), 3440–3451. <https://doi.org/10.1021/ja909234y>
12. Martín-Martínez, F. J., Fias, S., Van Lier, G., De Proft, F., & Geerlings, P. (2012). Electronic structure and aromaticity of graphene nanoribbons. *Chemistry - A European Journal*, *18*(20), 6183–6194. <https://doi.org/10.1002/chem.201103977>
13. Sozen, Y., Topkiran, U. C., & Sahin, H. (2022). Edge and Width Dependent Electronic Properties of Nanoribbons of Manganese Oxide. Retrieved from <http://arxiv.org/abs/2201.11698>
14. Son, Y. W., Cohen, M. L., & Louie, S. G. (2006). Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, *97*(21), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.216803>
15. Saraswat, V., Jacobberger, R. M., & Arnold, M. S. (2021, March 23). Materials Science Challenges to Graphene Nanoribbon Electronics. *ACS Nano*. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c07835>
16. Ma, L., Wang, J., & Ding, F. (2013, January 14). Recent progress and challenges in graphene nanoribbon synthesis. *ChemPhysChem*. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200253>
17. Houtsma, R. S. K., De La Rie, J., & Stöhr, M. (2021, June 7). Atomically precise graphene nanoribbons: Interplay of structural and electronic properties. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d0cs01541e>
18. Bahri, M., Shi, B., Djebbi, K., Elaguech, M. A., Zhou, D., Ben Ali, M., ... Wang, D. (2021). Toward clean and crackless polymer-assisted transfer of CVD-grown graphene and its recent advances in GFET-based biosensors.

- Materials Today Chemistry*, 22, 100578.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100578>
19. Chan, K., Min-Ah, Y., Bongkyun, J., Jae-Hyun, K., & Kwang-Seop, K. (2020). A review on transfer process of two-dimensional materials. *Tribology and Lubricants*, 36(1), 1–10. Retrieved from <https://doi.org/10.9725/kts.2020.36.1.1>
 20. Jiao, L., Fan, B., Xian, X., Wu, Z., Zhang, J., & Liu, Z. (2008). Creation of nanostructures with poly(methyl methacrylate)-mediated nanotransfer printing. *Journal of the American Chemical Society*, 130(38), 12612–12613. <https://doi.org/10.1021/ja805070b>
 21. Gao, Y., Chen, J., Chen, G., Fan, C., & Liu, X. (2021, December 1). Recent Progress in the Transfer of Graphene Films and Nanostructures. *Small Methods*. John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/smt.202100771>
 22. Kang, J., Shin, D., Bae, S., & Hong, B. H. (2012, September 21). Graphene transfer: Key for applications. *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c2nr31317k>
 23. Yang, X., & Yan, M. (2020). Removing contaminants from transferred CVD graphene. *Nano Research*, 13(3), 599–610. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2671-6>
 24. Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., ... Iijima, S. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5(8), 574–578. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
 25. Wall, M. (2011). The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness. *Thermo scientific*, 5.
 26. Verzhbitskiy, I. A., De Corato, M., Ruini, A., Molinari, E., Narita, A., Hu, Y., ... Prezzi, D. (2016). Raman Fingerprints of Atomically Precise Graphene Nanoribbons. *Nano Letters*, 16(6), 3442–3447. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04183>
 27. Borin Barin, G., Fairbrother, A., Rotach, L., Bayle, M., Paillet, M., Liang, L., ...

- Ruffieux, P. (2019). Surface-Synthesized Graphene Nanoribbons for Room Temperature Switching Devices: Substrate Transfer and ex Situ Characterization. *ACS Applied Nano Materials*, 2(4), 2184–2192. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b00151>
28. Yang, D., & Frano, K. (2017). Graphene Raman Analyzer: Carbon Nanomaterials Characterization, 1(302), 1–8.
 29. Cai, J., Ruffieux, P., Jaafar, R., Bieri, M., Braun, T., Blankenburg, S., ... Fasel, R. (2010). Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466(7305), 470–473. <https://doi.org/10.1038/nature09211>
 30. Talirz, L., Söde, H., Dumslaff, T., Wang, S., Sanchez-Valencia, J. R., Liu, J., ... Ruffieux, P. (2017). On-Surface Synthesis and Characterization of 9-Atom Wide Armchair Graphene Nanoribbons. *ACS Nano*, 11(2), 1380–1388. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06405>
 31. Grüneis, A., Senkovskiy, B. V., Fedorov, A. V., Hell, M., & Michel, S. (2018). Ultrahigh vacuum optical spectroscopy of chemically functionalized graphene nanoribbons. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, 367–374. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14168-X>
 32. Basagni, A., Sedona, F., Pignedoli, C. A., Cattelan, M., Nicolas, L., Casarin, M., & Sami, M. (2015). Molecules-oligomers-nanowires-graphene nanoribbons: A bottom-up stepwise on-surface covalent synthesis preserving long-range order. *Journal of the American Chemical Society*, 137(5), 1802–1808. <https://doi.org/10.1021/ja510292b>
 33. Kolasinski, K. W. (2012). *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience. Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience: Third Edition*. <https://doi.org/10.1002/9781119941798>
 34. Kumar, S., Kumar, P., Das, A., & Shakher Pathak, C. (2020). Surface-Enhanced Raman Scattering: Introduction and Applications. *Recent Advances in Nanophotonics - Fundamentals and Applications*, (May). <https://doi.org/10.5772/intechopen.92614>

35. Neven, L. G., & Morford, M. (1998). Effects of Irradiation on Phenoloxidase Levels in Codling Moth (Lepidoptera: Tortricidae) Larvae. *Journal of Economic Entomology*, 91(2), 534–538. <https://doi.org/10.1093/jee/91.2.534>
36. Reina, A., Son, H., Jiao, L., Fan, B., Dresselhaus, M. S., Liu, Z. F., & Kong, J. (2008). Transferring and identification of single- and few-layer graphene on arbitrary substrates. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(46), 17741–17744. <https://doi.org/10.1021/jp807380s>
37. Her, M., Beams, R., & Novotny, L. (2013). Graphene transfer with reduced residue. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 377(21–22), 1455–1458. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.04.015>
38. Sun, J., Finklea, H. O., & Liu, Y. (2017). Characterization and electrolytic cleaning of poly(methyl methacrylate) residues on transferred chemical vapor deposited graphene. *Nanotechnology*, 28(12), 1–9. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5e55>
39. Cherian, C. T., Giustiniano, F., Martin-Fernandez, I., Andersen, H., Balakrishnan, J., & Özyilmaz, B. (2015). “Bubble-free” electrochemical delamination of CVD graphene films. *Small*, 11(2), 189–194. <https://doi.org/10.1002/sml.201402024>
40. Wang, Y., Zheng, Y., Xu, X., Dubuisson, E., Bao, Q., Lu, J., & Loh, K. P. (2011). Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: Toward the recyclable use of copper catalyst. *ACS Nano*, 5(12), 9927–9933. <https://doi.org/10.1021/nn203700w>

Ringraziamenti

Un sentito ringraziamento al Dott. Casalini Stefano, per la disponibilità, la professionalità e la pazienza mostrata durante questi mesi di tesi, rendendo questo periodo di ricerca un'esperienza di cui farò tesoro per il futuro.

Si ringraziano il Prof. Sedona Francesco e il Dott. De Boni Francesco per il loro aiuto e per i consigli dati durante il processo di sintesi dei campioni e durante l'analisi effettuata all'STM, il Dott. Litti Lucio per la produzione della camera fluidica senza la quale non sarebbe stato possibile eseguire i trasferimenti e il Dott. Basagni Andrea per il suo tempo dedicato durante l'utilizzo dell'AFM.

Ringrazio infine la mia famiglia, per il loro sostegno morale e non solo, senza il quale non sarebbe stato possibile di intraprendere questo percorso durato 5 anni, che ha formato la mia persona.