

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Il ruolo del substrato di Rame nella sintesi di Grafene cresciuto per Deposizione Chimica da Fase Vapore

Relatore:

**Prof. Cristian
Degli Esposti Boschi**

Presentata da:

Vito Foderà

Correlatore:

Dott. Luca Ortolani

Sessione I

Anno Accademico 2015/2016

Vito Foderà: *Il ruolo del substrato di Rame nella sintesi del Grafene cresciuto per Deposizione Chimica da Fase Vapore*. Luglio 2016.

ABSTRACT

Il grafene, uno strato cristallino a nido d'ape monoatomico di carbonio, isolato per la prima volta nel 2004, ha attratto da subito l'attenzione della comunità scientifica internazionale per le sue peculiari proprietà fisiche e chimiche. Tra le tecniche di sintesi di questo materiale la *Chemical Vapor Deposition* (CVD) permette di crescere sottili strati di grafene, ricoprendo aree di decine di centimetri quadrati in maniera continua ed uniforme. Questa tecnica utilizza un substrato metallico, rame nel nostro caso, riscaldato oltre i 1000 °C, sulla cui superficie il carbonio cristallizza sotto forma di grafene in un'atmosfera attiva di metano ed idrogeno. Durante la crescita, sulla superficie del rame si decompone il metano utilizzato come sorgente di carbonio per la crescita e la morfologia e la composizione della superficie del rame diventano quindi gli elementi più critici del processo per garantire la sintesi di grafene di alta qualità e purezza.

In questo manoscritto si documenta l'attività sperimentale che ho svolto presso i laboratori dell'*Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi* del CNR di Bologna sulla caratterizzazione della superficie del substrato di rame utilizzato per la sintesi del grafene per CVD. L'obiettivo di questa attività è stato la caratterizzazione della morfologia superficiale del foglio metallico con misure di rugosità e di dimensione dei grani cristallini, seguendo l'evoluzione di queste caratteristiche durante i passaggi del processo di sintesi. Le misure di rugosità sono state effettuate utilizzando tecniche di profilometria ottica interferometrica, che hanno permesso di misurare l'effetto di livellamento successivo all'introduzione di un *etching* chimico nel processo consolidato utilizzato presso i laboratori dell'IMM di Bologna. Nell'ultima parte di questo manoscritto si è invece studiato, con tecniche di microscopia ottica ed elettronica a scansione, l'effetto di diverse concentrazioni di argon e idrogeno durante il trattamento termico di *annealing* del rame sulla riorganizzazione dei suoi grani cristallini. L'analisi preliminare effettuata ha permesso di individuare un intervallo ottimale dei parametri di annealing e di crescita del grafene, suggerendo importanti direzioni per migliorare il processo di sintesi attualmente utilizzato.

RINGRAZIAMENTI

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

Il mio primo sincero ringraziamento é rivolto al Prof. Cristian Degli Esposti Boschi e al Dr. Luca Ortolani, per la loro competenza, i consigli, l'analisi critica e la supervisione del mio lavoro.

Un grazie di cuore alla Dr.ssa Marica Canino per la disponibilità e la pazienza con la quale mi ha affiancato durante buona parte della presa dei dati sperimentali.

Non posso non ringraziare la Dott.sa Piera Maccagnani per il supporto ricevuto, e la Dott.sa Martina Pittori che mi ha accompagnato in tutti questi mesi e tante volte il suo aiuto è stato prezioso.

Un sentito grazie al direttore dell'IMM di Bologna Dr. Vittorio Morandi per la sua disponibilità e a tutto lo staff dell'istituto con cui ho avuto il piacere di collaborare.

INDICE

INTRODUZIONE	1
I GRAFENE: TEORIA, PROPRIETÀ, PRODUZIONE	3
1 CENNI TEORICI	5
1.1 Introduzione ai cristalli	5
1.2 Funzione di Bloch e Teoria delle Bande	7
2 GRAFENE	11
2.1 Fisica del Grafene	11
2.1.1 Cristallo bidimensionale	12
2.1.2 Struttura elettronica	13
2.2 Proprietà termiche	14
2.3 Proprietà meccaniche	15
2.4 Proprietà ottiche	15
3 PRODUZIONE DEL GRAFENE	17
3.1 Deposizione Chimica da Vapore CVD	17
3.2 Trasferimento del grafene cresciuto	20
II PARTE SPERIMENTALE	23
4 IL RUOLO DEL RAME NELLA SINTESI DEL GRAFENE	25
5 APPARATO SPERIMENTALE	29
5.1 Profilometro ottico	29
5.2 Microscopia elettronica a scansione	32
5.3 Analisi delle immagini	35
5.3.1 Filtro gaussiano	35
6 ANALISI DEI DATI	39
6.1 Il trattamento di etching	39
6.1.1 Caratterizzazione al microscopio ottico	39
6.1.2 Caratterizzazione al SEM	40
6.1.3 Caratterizzazione al profilometro	42
6.2 Il trattamento di annealing	47
6.2.1 Caratterizzazione al microscopio ottico	47
6.2.2 Caratterizzazione al SEM	54
6.2.3 Caratterizzazione al profilometro	56
6.2.4 Dinamica dei siti di nucleazione	58
CONCLUSIONI	61
BIBLIOGRAFIA	63

INTRODUZIONE

Dall'anno della sua comparsa, il 2004, il grafene ha suscitato grande fermento in svariati ambiti della ricerca, grazie alle sue peculiari proprietà fisiche e chimiche. Nonostante la grande attenzione e il grande impegno che università e centri di ricerca impiegano da allora nello studio per la sintesi del grafene, la capacità di produzione su larga scala di cristalli monolayer di grandi dimensioni sta risultando una sfida scientifica e tecnologica non banale.

Tra i vari metodi di produzione, la *Deposizione Chimica da Fase Vapore* (CVD) è tra le più promettenti candidate a divenire la principale tecnica di sintesi di grafene su larga scala, grazie al basso costo, riproducibilità e buona qualità del grafene ottenuto. Questa tecnica, adottata anche all'interno dei laboratori dell'*Istituto di Microelettronica e Microsistemi* (IMM) del CNR di Bologna, dove questa tesi è stata svolta, prevede la decomposizione chimica del metano su un substrato catalizzatore metallico che funge da supporto fisico.

Solitamente è un foglio di rame ad adempiere a questo compito. La solubilità del carbonio su questo metallo è pressochè trascurabile, rendendo la crescita del film autolimitante; inoltre funge da catalizzatore per la reazione di decomposizione del metano, diminuendo notevolmente la temperatura necessaria alla decomposizione del gas.

D'altro canto, la morfologia superficiale del substrato di rame si riflette prepotentemente sulla dinamica di crescita del film di grafene [1]. Essendo un solido policristallino, il rame si presenta, su scala microscopica, come un aggregato di una miriade di piccoli domini adiacenti, chiamati grani cristallini o cristalliti. Il bordo di questi grani, così come le asperità della superficie e i difetti strutturali, fungono da siti in cui l'energia di attivazione risulta differente rispetto al centro del grano, facendo sì che le reazioni chimiche che hanno luogo durante il processo siano localmente modificate, creando disomogeneità nel film di grafene cresciuto, che si riflettono in una perdita di qualità globale[2].

Alcuni studi hanno messo in evidenza come un annealing ad alta temperatura con alte concentrazioni di idrogeno abbia l'effetto di incrementare notevolmente la dimensione dei grani, andando inoltre a ridurre i siti di nucleazione e promuovendo una riorganizzazione dei piani cristallini (a contatto con il gas precursore) con indici di miller (111), in cui la crescita del grafene risulta favorita[3].

Questo elaborato di tesi ha come obiettivo l'indagine quantitativa della relazione che intercorre tra la morfologia del substrato di rame e la qualità del grafene cresciuto su esso, all'interno dell'ambito di ricerca per la sintesi del grafene dell'IMM di Bologna. Tutti i processi critici ai quali viene sottoposto il rame, quali l'*etching* in acido acetico e l'*annealing* ad alte temperature, sono stati seguiti e studiati nel dettaglio, al fine di capire in che modo questi trattamenti modificano la struttura superficiale del substrato e come da essa ne segua una crescita del grafene influenzata da tali parametri.

La tecnica standard in uso nei laboratori del IMM prevede un *etching* chimico in acido acetico ed un *annealing* di trenta minuti del rame in presenza di un flusso di idrogeno di 50 sccm. Verranno introdotte alcune variazioni in questi processi. All'*etching* in acido acetico farà seguito un bagno del foglio di rame in *acido nitrico* in soluzione acquosa in rapporto 1:2. Questo servirà a promuovere il livellamento della superficie, introducendo una prima diminuzione dei siti difettosi del substrato[4].

Durante il processo di *annealing* verrà introdotto un gas inerte qual è l'argon, miscelato all'idrogeno. Verrà studiata la dinamica dei parametri fondamentali quali la dimensione dei grani, la diminuzione delle asperità superficiali e la densità dei siti di nucleazione in presenza di un gas inerte. A tal fine, si sono scelte tre diverse combinazioni di idrogeno e argon, miscelate e introdotte durante la fase di *annealing*. Dopo l'*annealing* si è introdotto, per un tempo di due minuti, una miscela di idrogeno e metano con flussi rispettivamente di 500 sccm e 50 sccm, al fine di individuare i siti di nucleazione.

La caratterizzazione del substrato è avvenuta attraverso tecniche di microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione e profilometria ottica. Di fondamentale importanza è stata l'analisi delle immagini attraverso software *open source* dedicati.

Parte I

GRAFENE: TEORIA, PROPRIETÀ,
PRODUZIONE

CENNI TEORICI

1.1 INTRODUZIONE AI CRISTALLI

È definito *crystallo* un solido composto da atomi in cui è possibile determinare una struttura geometrica periodica, detta reticolo. La peculiarità dei cristalli risiede nel fatto che è possibile dedurre le loro proprietà fisiche studiando la struttura geometrica del loro reticolo. A tal fine è possibile modellizzare la disposizione degli atomi di un solido cristallino pensandoli come un insieme infinito di punti esteso nello spazio secondo un ordine ben preciso. Questo insieme prende il nome di *reticolo di Bravais*. Ogni punto di questo insieme è individuabile da un vettore [5]

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad (1)$$

dove \vec{a}_i sono vettori linearmente indipendenti detti *vettori primitivi* e costituiscono una base per il reticolo. Esistono infinite combinazioni di questi vettori (l'unica restrizione è sulla indipendenza lineare); nonostante ciò, è possibile descrivere la periodicità di qualsiasi crystallo attraverso un numero finito di reticoli di Bravais.

Nel caso bidimensionale il numero si restringe a cinque, come mostrato in [Figura 1](#). Solitamente la descrizione di strutture

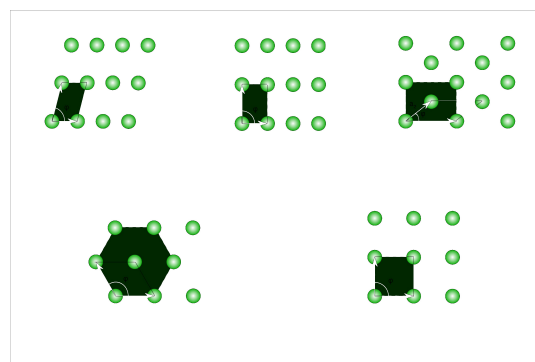


Figura 1: Reticoli di Bravais bidimensionali. Da sinistra a destra:
 1) Obliquo; 2) Rettangolare; 3) Rettangolare centrato; 4) Esagonale centrato; 5) Quadrato.

cristalline reali richiede combinazioni, più o meno complesse, di reticoli di Bravais. Inoltre, la periodicità di un cristallo può non riferirsi alla traslazione periodica di singoli atomi, ma a strutture più elaborate chiamate *reticoli con base*. In generale, comunque, le proprietà geometriche *globali* di un cristallo possono essere considerate come una successione periodica di un insieme *minimale* di elementi. Questo insieme prende il nome di *cella primitiva*.

Cella primitiva

Come per quanto detto riguardo i *vettori primitivi*, possono esistere infiniti modi per costruire una cella primitiva, con l'unica restrizione che essa contenga solo un punto del reticolo e che, se traslata attraverso i vettori del reticolo di Bravais, occupi tutta la superficie del reticolo. Una *cella primitiva* che gode di tutte le proprietà globali di un *reticolo di Bravais* -e che sia invariante per le stesse trasformazioni di simmetria di cui è invariante l'intero reticolo- viene chiamata *cella primitiva di Wigner-Seitz*. Questa struttura elementare è di grande importanza, in quanto è, teoricamente, la componente più piccola in cui può essere ridotto un cristallo senza che esso perda le sue proprietà. Volendo fare una analogia, la cella di *Wigner-Seitz* è per un cristallo ciò che una molecola è per una sostanza.

La periodicità del reticolo cristallino si riflette sulle proprietà fisiche del cristallo. Le grandezze fisiche caratteristiche del solido devono godere della stessa invarianza traslazionale del reticolo, secondo la forma: [6]

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2)$$

dove \vec{R} è dato da [Equazione 1](#).

Reticolo Reciproco

Si rivela di estrema utilità definire il *reticolo reciproco*. Questo è definito [7] dall'insieme dei vettori \vec{K} che soddisfano

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{K}(\vec{r}+\vec{R})}, \quad e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (3)$$

Questi vettori possono inoltre essere espressi come

$$\vec{K} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad m_i \in \mathbb{Z} \quad (4)$$

dove \vec{b}_i sono i *vettori primitivi* del reticolo reciproco, legati ai vettori primitivi \vec{a}_i dalla relazione

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (5)$$

dove δ_{ij} è la *delta di Kronecker*.

Si può dimostrare che il reticolo reciproco di un *reticolo di Bravais* è anch'esso un *reticolo di Bravais*.

Si definisce infine *prima zona di Brillouin* la cella di *Wigner-Seitz* del reticolo reciproco.

Indici di Miller

Prendiamo ora una cella di *Wigner-Seitz* in cui è definito un sistema di riferimento di base $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$, ed un piano passante per la cella, non necessariamente nell'origine. Questo intersecherà gli assi cartesiani nei punti:

$$\vec{P}_1 = \frac{1}{h} \cdot \vec{a}_1, \quad \vec{P}_2 = \frac{1}{k} \cdot \vec{a}_2, \quad \vec{P}_3 = \frac{1}{l} \cdot \vec{a}_3$$

o in un multiplo di essi. L'insieme dei punti (h, k, l) così definiti prendono il nome di *indici di Miller*, e sono uno strumento estremamente utile per identificare la configurazione spaziale dei piani reticolari di un cristallo. Infatti, data una famiglia di interi (h, k, l) definiti dalla relazione:

$$\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \quad (6)$$

ognuno di essi denota proprio un piano perpendicolare alla direzione dei vettori del reticolo reciproco. In [Figura 2](#) si possono osservare alcuni esempi di piani reticolari individuati attraverso gli indici di Miller.

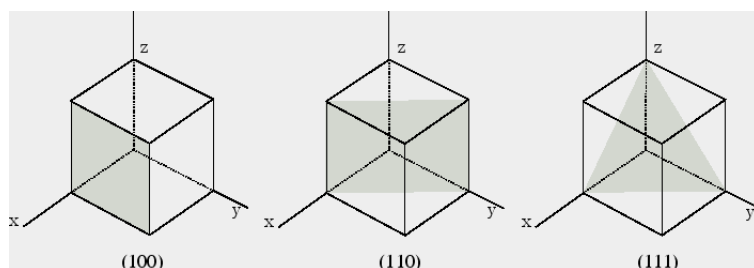


Figura 2: Piani reticolari individuati dagli indici di Miller

1.2 FUNZIONE DI BLOCH E TEORIA DELLE BANDE

Le proprietà geometriche di un cristallo si riflettono sulle sue proprietà fisiche [8]. A causa della periodicità del reticolo, gli elettroni all'interno del solido risentono di un potenziale periodico del tipo:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad (7)$$

dove \vec{R} è dato dalla [Equazione 1](#). È possibile dimostrare che la *funzione d'onda* che descrive lo stato elettronico del cristallo e che soddisfa l'*equazione di Schrödinger*:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right)\psi = E\psi. \quad (8)$$

funzioni di Bloch è esprimibile nella forma [7]:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = f_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (9)$$

dove $f_{\vec{k}}$ è una funzione periodica di periodo \vec{R} . L' [Equazione 9](#) prende il nome di *funzione di Bloch*.

Uno dei risultati più importanti di questa trattazione è la così detta *struttura a bande* dei livelli energetici. Lo spettro delle energie $E(\vec{k})$ di un singolo atomo si presenta come una successione discreta di livelli. All'interno di un reticolo periodico, invece, gli spettri formano zone di estensione finita, chiamate *bande*, che nel limite termodinamico tendono a infittirsi formando un continuo. Un solido può teoricamente possedere un numero infinito di bande, una consecutiva all'altra, che possono trovarsi sovrapposte (degeneri) oppure separate da una banda proibita, detta *banda di gap*. In realtà solo una certa parte di queste bande si trovano ad una energia tale da poter essere occupate, e sono quelle con energia minore della *funzione lavoro*.

Molte delle proprietà fisiche di un solido possono essere dedotte dalla caratteristica relazione che vi è tra le due bande in prossimità del livello di *Fermi* [6]. Queste sono la banda di *valenza*, con energie inferiori all'energia di *Fermi*, e quella di *conduzione*, con energie maggiori dell'energia di *Fermi*. Dalla relazione tra queste bande energetiche e dal valore del loro gap di separazione può essere dedotta la natura di un materiale, sia esso un conduttore, un non conduttore o un semiconduttore, come mostrato in [Figura 3](#).

I primi possono presentare una regione di sovrapposizione delle bande. Alcuni elettroni del solido sono dunque liberi di occupare la banda di *conduzione*. Negli isolanti, invece, l'energia di separazione tra le due bande è tale da non consentire all'elettrone l'occupazione della banda di *conduzione*. Per ultimo, i semiconduttori presentano invece le proprietà degli isolanti per temperature prossime allo zero assoluto. All'aumentare

della temperatura, una certa percentuale di elettroni acquista, per eccitazione termica, un'energia sufficiente a passare dalla banda di valenza a quella di conduzione. In questo contesto, il grafene si presenta come un semiconduttore a gap nullo. Allo zero assoluto, la banda di valenza è completamente occupata e separata da quella di conduzione, andando a sovrapporsi in un unico punto. A temperature superiori, gli elettroni possono occupare la banda di conduzione. Questa caratteristica struttura a bande rende il grafene un materiale dalle proprietà fisiche davvero peculiari, che verranno descritte nel prossimo paragrafo.

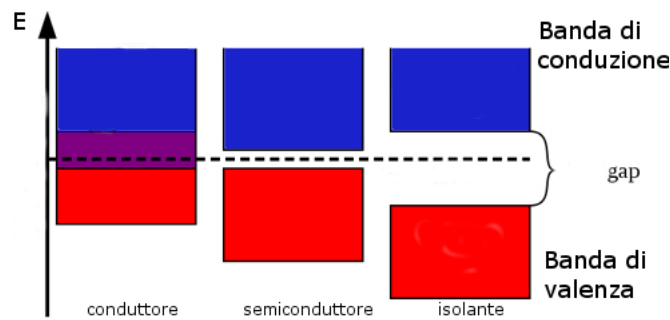


Figura 3: Struttura a bande

GRAFENE

2.1 FISICA DEL GRAFENE

Il carbonio si presenta in natura in diverse forme allotropiche, in base al tipo di ibridazione dei suoi orbitali, che può essere di tipo sp^1 , sp^2 o sp^3 , come mostrato in [Figura 4](#).

Nell'ibridazione sp^2 vi è una sovrapposizione di un orbitale $2s$ e di due orbitali $2p$, che vanno a formare la tipica disposizione trigonale planare, in cui un atomo di carbonio centrale è unito, attraverso legami covalenti σ , ad altri tre atomi dello stesso tipo, posti ai vertici di un triangolo equilatero virtuale. Gli stati quanto-meccanici [9] sono descritti dalle funzioni d'onda:

$$|sp_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle \quad (10)$$

$$|sp_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\sqrt{\frac{3}{2}}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle \right) \quad (11)$$

$$|sp_3^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\sqrt{\frac{3}{2}}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle \right) \quad (12)$$

L'ibridazione sp^2 è caratteristica dei materiali grafittici quali

Materiali Grafittici

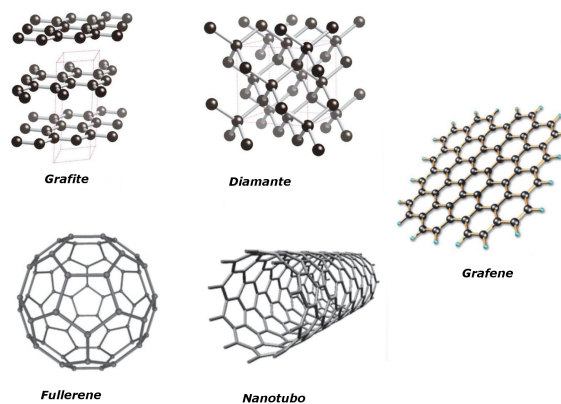


Figura 4: Alcune forme allotropiche del carbonio.

la grafite, i nanotubi e i fullereni, di cui il grafene può essere considerato la base, in quanto le altre forme allotropiche sopra esposte possono essere viste come opportune configurazioni di fogli di grafene, come si può osservare in [Figura 5](#).

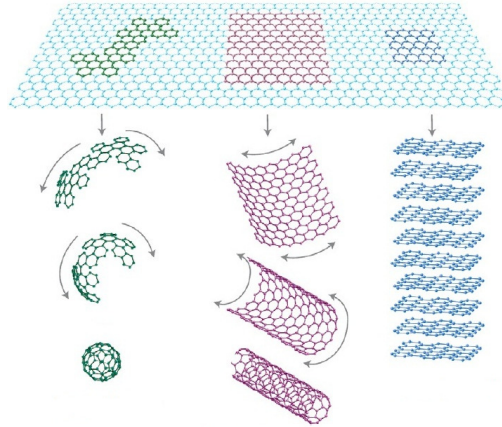


Figura 5: I materiali grafatici possono essere visti come particolari configurazioni di fogli di grafene.

2.1.1 *Cristallo bidimensionale*

Gli atomi che costituiscono il foglio di grafene sono disposti in una caratteristica struttura a nido d'ape, dove gli atomi di carbonio sono legati tra loro in una successione di disposizioni tetragonali planari, attraverso legami covalenti σ , formando una struttura esagonale periodica.

Come per tutti i cristalli, è possibile descrivere la struttura del grafene con il formalismo esposto nel [Capitolo 1](#). Come mostrato in [Figura 6](#), il reticolo cristallino del grafene può essere facilmente visualizzabile come una compenetrazione di due reticoli di Bravais *esagonali a corpo centrato*, ma per una trattazione rigorosa è più conveniente vedere la struttura come un *reticolo obliquo* con una *base* formata da due atomi.

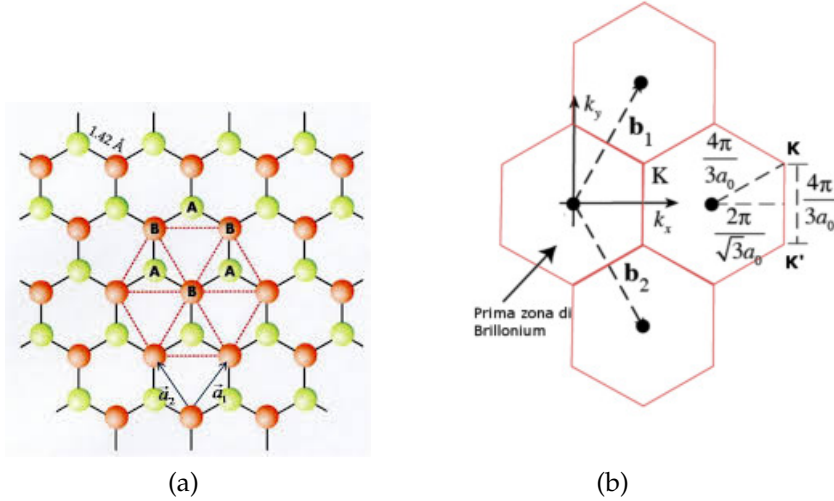


Figura 6: a) Struttura a nido d'ape. Si noti come questa sia data dalla compenetrazione di due reticoli di Bravais esagonali a corpo centrato. b) Reticolo reciproco: nel caso del grafene, anch'esso presenta una forma esagonale

I vettori primitivi di questa base sono individuati dalle equazioni: [10]

$$\vec{a}_1 = \frac{3}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y}; \quad \vec{a}_2 = \frac{3}{2}a\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \quad (13)$$

dove $a = 1.42 \text{ \AA}$ è la distanza tra due atomi di carbonio. Allo stesso modo, i vettori del reticolo reciproco sono individuabili tramite:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}\hat{x} + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{y}; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}\hat{x} - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{y} . \quad (14)$$

2.1.2 Struttura elettronica

Le eccezionali proprietà fisiche del grafene sono determinate dalla peculiare natura dello spettro di energia nei *punti di carica neutra*. Le proprietà elettroniche possono essere dedotte studiando le caratteristiche di due di questi punti della zona di Brillouin, \vec{K} e \vec{K}' , detti *punti di Dirac*, come mostrato in [Figura 6b](#). Nello spazio dei momenti, questi punti sono individuati da: [10] [11]

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3a}\vec{a}_1 + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\vec{a}_2 ; \quad \vec{K}' = \frac{2\pi}{3a}\vec{a}_1 - \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\vec{a}_2 . \quad (15)$$

L'energia degli elettroni in funzione del momento, in prossimità di questi punti, mostra un andamento lineare dato da:

$$E \simeq \pm v_f \hbar |\vec{k}| \quad (16)$$

dove:

$$v_f \simeq 10^6 \text{ m/s} \quad \text{velocità di Fermi}$$

$$\vec{k} \quad \text{vettore d'onda dell'elettrone.}$$

La relazione di dispersione dell'energia in funzione del vettore d'onda, in approssimazione di *tight-binding*, è descritta da: [10]

$$E_{\pm}(\vec{K}) = \pm t \cdot \sqrt{1 + 4 \cos \frac{ak_x}{2} \cdot \cos \sqrt{3} \frac{ak_y}{2} + 4 \cos^2 \frac{ak_x}{2}} \quad (17)$$

dove:

(+) si riferisce alla banda di *conduzione* π^*

(-) si riferisce alla banda di *valenza* π

$t \approx 2.8\text{eV}$ *energia di hopping*

$a = 1.42 \text{ \AA}$ *distanza tra atomi di carbonio adiacenti.*

Semiconduttore a gap nullo

Questa particolare conformazione della struttura a bande, in cui quella di valenza e quella di conduzione sono in contatto in un singolo punto, fa sì che il grafene sia classificato come un *semiconduttore a gap nullo*.

Fermioni senza massa

Gli elettroni nel grafene si comportano come fermioni relativistici di massa nulla. Misure della mobilità elettronica, legata alla velocità dei portatori di carica, [12] hanno mostrato valori di $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ con trasporto *balistico* di tipo *ambipolare*.

2.2 PROPRIETÀ TERMICHE

La capacità di un cristallo di condurre calore può essere legata a proprietà elettroniche o fononiche. Nei metalli, generalmente, sono gli elettroni i principali responsabili delle proprietà termiche, in quanto questi sono liberi di muoversi all'interno del reticolo. Al contrario, nei non metalli, sono i fononi i principali responsabili. Nel grafene, al di sopra di una temperatura di 1 Kelvin, il contributo elettronico è pressoché trascurabile, come mostrato in [Figura 7](#). Studi sul grafene [14] [13] hanno evidenziato un valore di conducibilità termica di $(5.3 \pm 0.48) \cdot 10^3 \text{ W/mK}$, che fa del grafene uno dei migliori conduttori di calore ad oggi conosciuti.

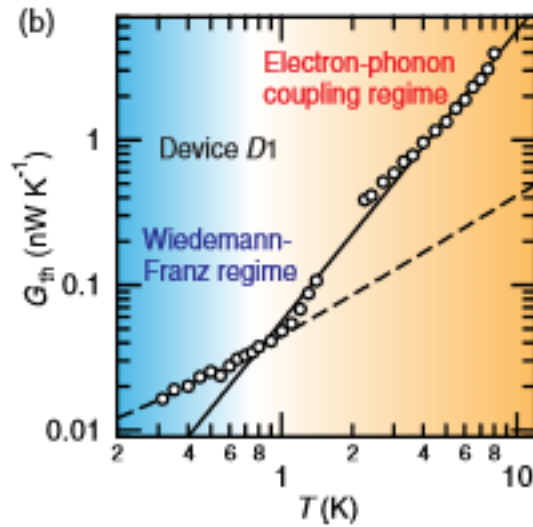


Figura 7: Andamento del contributo elettronico e fononico della conducibilità termica nel grafene. La linea tratteggiata indica il contributo elettronico, mentre quella continua indica il contributo fononico[13].

2.3 PROPRIETÀ MECCANICHE

Il grafene è uno dei materiali più resistenti agli stress meccanici che conosciamo. Il *Modulo di Young* misurato per film monolayer [15] è risultato essere di (1.0 ± 0.1) TPa, inferiore solo al *diamante*, mentre misure del *carico di rottura* hanno evidenziato un valore di (130 ± 30) GPa.

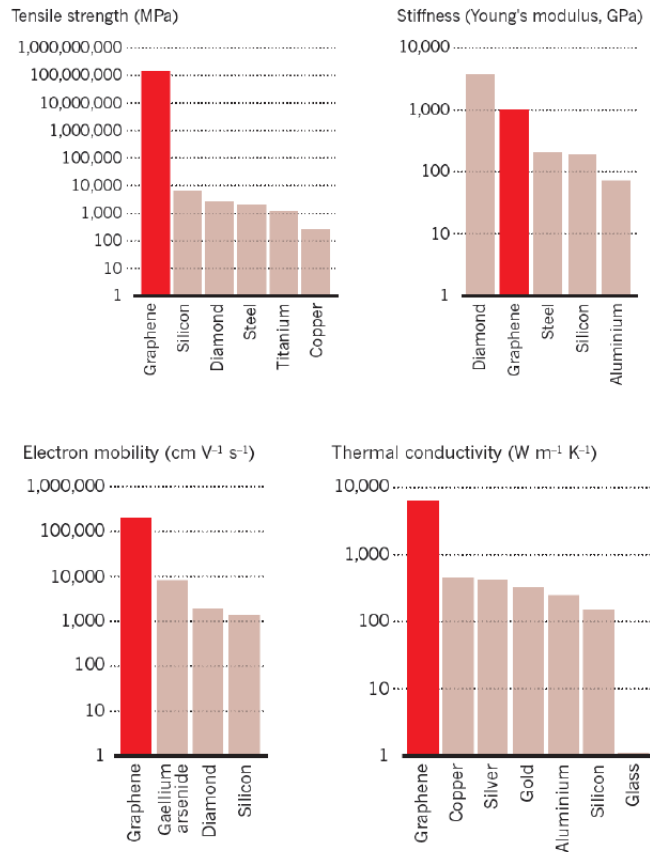
Il *coefficiente di espansione termica* è negativo, con un valore di $-7 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ a 300 K, il che fa sì che il foglio di grafene si contraiga quando viene scaldato, a differenza di ciò che succede comunemente nei conduttori.

In [Figura 8](#) vengono riassunte le principali proprietà del grafene.

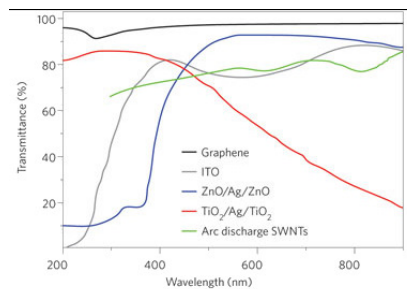
2.4 PROPRIETÀ OTTICHE

Un singolo strato monoatomico di grafene è in grado di assorbire il 2.3% della radiazione elettromagnetica incidente, in un intervallo di lunghezze d'onda che va dai 200 ai 2300 nm, possedendo una trasmittanza del 97,7% e una riflettanza inferiore allo 0.1%, con un andamento circa costante lungo tutto

l'intervallo dello spettro [12] [17], come mostrato in [Figura 8b](#). Queste caratteristiche, uniche, lo rendono un ottimo candidato nelle applicazioni ottiche e optoelettroniche.



(a)



(b)

Figura 8: (a)Principali proprietà meccaniche del grafene. Il grafico della *tensile strength* presenta un errore nell'unità di misura, KPa invece di MPa [16]. (b) Il grafico mostra un confronto dell'andamento della trasmittanza del grafene e di altri materiali avanzati utilizzati oggi nell'ottica e nell'optoelettronica [12].

PRODUZIONE DEL GRAFENE

Nel 2004 i premi Nobel per la fisica *Andrej Gejm* e *Konstantin Novoselov* mostrarono al mondo che era possibile ottenere un singolo foglio di grafite attraverso la tecnica dello *scotch tape* [18], un metodo assai semplice che ribaltò alcune ricerche teoriche che vedevano impossibile la realizzazione pratica di film bidimensionali termodinamicamente stabili [19].

Tra i vari metodi di produzione, la *Deposizione Chimica da Fase Vapore*[20], tecnica adottata anche all'interno dei laboratori dell'IMM di Bologna, è tra le più promettenti candidate a divenire la principale tecnica di produzione di grafene su larga scala, grazie al basso costo, riproducibilità e buona qualità del grafene ottenuto.

Questa tecnica utilizza un substrato catalizzatore metallico sul quale, attraverso una reazione di decomposizione, avviene la deposizione di una particolare specie chimica a partire da un gas precursore. La morfologia superficiale del substrato di deposizione rappresenta un elemento chiave nella tecnica CVD. I difetti strutturali del substrato si riflettono irrimediabilmente sulla qualità del film cresciuto. Per tale motivo diviene essenziale uno studio quantitativo di una serie di parametri che, alla luce di un approfondito studio della letteratura di settore, sono stati considerati fondamentali.

3.1 DEPOSIZIONE CHIMICA DA VAPORE CVD

La CVD è una tecnica di sintesi conosciuta ed utilizzata da svariate decadi, sia in ambito scientifico che industriale, e permette la deposizione controllata di nanomateriali o film sottili su substrati solidi. Un gas, detto *precursore*, viene introdotto all'interno di una fornace e, attraverso una reazione chimica di decomposizione, si ha una deposizione controllata di un sottile film sul substrato. Solitamente il gas precursore viene introdotto miscelato ad un gas *inerte*, che ha il compito di trasportare il precursore e successivamente di allontanare i materiali di scarto della sintesi. Nella [Figura 9](#) è mostrata l'apparecchiatura in

dotazione presso l'IMM di Bologna. Un tubo di quarzo (B), al-



Figura 9: Forno CVD a pareti calde per la sintesi del grafene

l'interno del quale viene inserito il substrato di rame, è inserito all'interno di una fornace a *pareti calde*. Il tubo è collegato sulla destra ad una pompa per il vuoto (C), in grado di abbassare la pressione a valori inferiori di 0.1Torr. Dal lato sinistro (A) vengono introdotti i gas. Infine, i gas di scarto vengono evacuati attraverso il tubo (D).

In sintesi, la procedura standard per la crescita del grafene attualmente in uso nei laboratori IMM di Bologna, di cui una schematizzazione è riportata in [Figura 10](#), può essere riassunta in pochi punti:

- un foglio di rame commerciale dello spessore di 25 μm e di opportune dimensioni, viene sottoposto ad una successione di bagni in *acido acetico*. Durante questa procedura, detta di *etching*, l'acido acetico rimuove gran parte delle impurità superficiali dal foglio, come ossidi e materiali contaminanti;
- il foglio trattato viene messo in fornace, inizialmente a temperatura ambiente. Viene fatto il vuoto e introdotto 10 sccm di idrogeno, avviando una rampa termica di circa 16°C/min, in gergo tecnico *heating*, che porta il rame alla temperatura di 1000°C in circa un' ora;

- alla fine della rampa termica, il flusso di idrogeno viene portato a 50 sccm e si mantiene la temperatura costante a 1000°C per trenta minuti. Questa procedura, detta di *annealing*, riduce i difetti superficiali, aumenta la dimensione dei grani riorganizzandoli in modo da favorire l'esposizione della faccia con indici di Miller (111) verso il gas precursore, favorendo la crescita del grafene e diminuendo la densità dei siti di nucleazione.
- al termine della procedura di annealing viene introdotto il metano, con rapporto tra i flussi $H_2 : CH_4 = 500 : 50$ (in sccm) per dieci minuti;
- il rame viene infine estratto dalla fornace e lasciato raffreddare in atmosfera di *Argon* a 150 sccm per alcune ore.

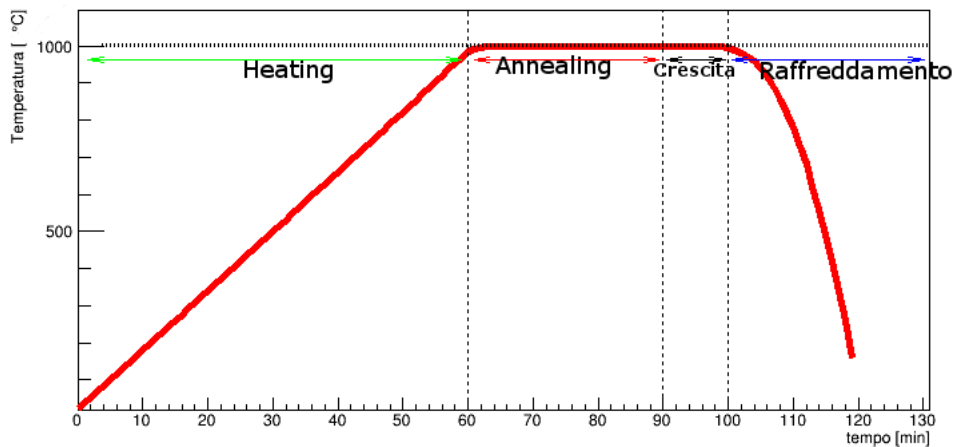


Figura 10: Schematizzazione del processo CVD nella crescita del grafene.

3.2 TRASFERIMENTO DEL GRAFENE CRESCIUTO

Alla fine del processo di crescita, il grafene deve essere trasferito su un substrato opportuno che ne consenta un'implementazione tecnologica. Il procedimento utilizzato all'IMM di Bologna è un processo di tipo chimico che prevede la dissoluzione del rame in una soluzione acquosa di cloruro ferrico FeCl_3 . La procedura standard è rappresentata in [Figura 11](#).

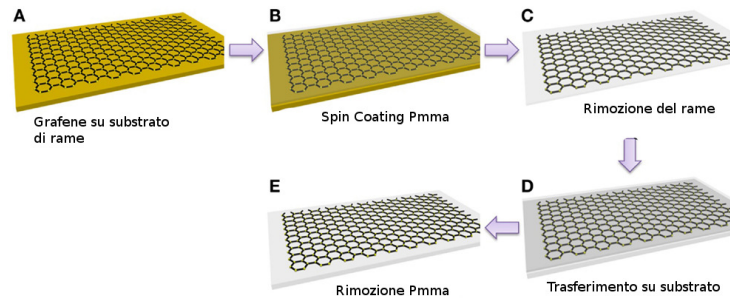
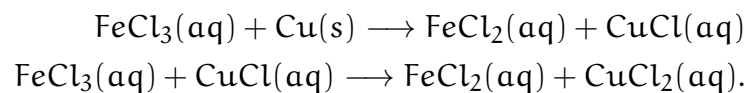


Figura 11: Schematizzazione del processo di trasferimento del grafene

Per non danneggiare il foglio di grafene (A), questo viene prima sottoposto ad una procedura di *spin coating* che permette la deposizione di un sottile strato di *Polimetilmetacrilato* (B), che funge da supporto durante la rimozione del rame. Il grafene residuo sulla parte di rame non ricoperta di *PMMA* viene rimosso meccanicamente strofinando la superficie con un panno, altrimenti fungerebbe da barriera tra il rame e la soluzione di *etching*. Il sandwich Cu – Gr – PMMA viene quindi immerso in soluzione acquosa di FeCl_3 (C). Il cloruro ferrico dissolve il rame attraverso una reazione chimica definita dalle equazioni stechiometriche



A dissoluzione avvenuta, ciò che rimane è una sottile pellicola semitrasparente di grafene galleggiante nella soluzione ed ancorato al *PMMA*. A questo punto, la pellicola viene "pescata" attraverso il substrato (D), solitamente un wafer di Si/SiO_2 . Dopo aver lasciato asciugare il campione ancorato al substrato, solitamente in cappa aspirante per una notte, il *PMMA* viene

rimosso (E). Viene prima fatto un trattamento termico del substrato a circa 150°C per qualche minuto, al fine di stendere e far aderire meglio il grafene al silicio. A questo punto il substrato viene immerso in bagni di acetone freddo e vapori di acetone caldo e alcol isopropilico che dissolvono il PMMA e rendono il grafene utilizzabile.

Un'immagine sem di un campione di grafene trasferito su substrato di silicio è mostrata in [Figura 12](#).



Figura 12: Immagine sem di grafene trasferito su substrato di silicio con difetti superficiali

Le frecce rosse indicano zone in cui il grafene risulta più scuro, dovuto a strati multilayer localizzati nel foglio. Le zone dell'immagine con contrasto più chiaro (frecce nere nell'immagine) sono lacerazioni del film che fanno vedere il substrato di silicio. Come si può osservare, le zone lacerate costituiscono una porzione notevole dell'immagine. La caratteristica disposizione parallela delle lacerazioni e la loro periodicità rende ragionevole l'ipotesi che questo tipo di difetto sia dovuto alla morfologia superficiale del rame.

Appare evidente che la ricerca di un'ottimizzazione del grafene prodotto si rifletta nello studio della morfologia superficiale del rame e su come essa si rifletta sulle caratteristiche chimico-fisiche del film sintetizzato.

Parte II

PARTE SPERIMENTALE

IL RUOLO DEL RAME NELLA SINTESI DEL GRAFENE

Un film *ideale* di grafene è composto da un unico cristallo bidimensionale che si propaga in modo isotropo, con dimensioni controllabili, e che non presenta rotture e difetti nella sua struttura cristallina. Ogni scostamento da questa idealizzazione comporta dei difetti che si riflettono nella variazione delle proprietà fisiche fondamentali del grafene. Durante il processo di produzione con tecnica CVD, i parametri che possono influenzare la qualità del film sono molteplici [21]: l'omogeneità della temperatura del substrato, la cristallinità e la diversa orientazione dei grani superficiali, la morfologia della superficie, la presenza di contaminazioni e la dimensione dei cristalliti. Ad oggi i meccanismi di come questi parametri possano influire sulla qualità del grafene risultano non ancora del tutto chiariti[3].

Aspetti critici

Tra i vari metalli di transizione candidati a fungere da substrato [22] [23], il rame è risultato essere uno dei migliori. La bassa solubilità del carbonio nel rame [3] (praticamente trascurabile a temperature superiori a quelle ambientali) rende la deposizione autolimitante; il grafene depositato sulla superficie non viene adsorbito, ma vi si adagia solo superficialmente facendo in modo di limitare autonomamente la crescita di film multilayer. Il rame, inoltre, non funge solo da supporto fisico nella sintesi, ma svolge anche la funzione di *catalizzatore*, favorendo la decomposizione del metano a temperature attorno i 1000°C, che altrimenti sarebbero molto superiori.

Rame come catalizzatore autolimitante

La morfologia superficiale del substrato di rame si riflette prepotentemente sulla dinamica di crescita del film di grafene [1]. Essendo un solido policristallino, il rame si presenta, su scala microscopica, come un aggregato di una miriade di piccoli domini adiacenti, chiamati grani cristallini o cristalliti. Il bordo di questi grani, così come le asperità della superficie e i difetti strutturali, fungono da siti in cui l'energia di attivazione risulta differente rispetto al centro del grano, facendo sì che le reazioni chimiche che hanno luogo durante il processo siano localmente

Morfologia superficiale

modificate, creando disomogeneità nel film di grafene cresciuto, che si riflettono in una perdita di qualità globale[2].

Alcuni studi hanno messo in evidenza come un annealing ad alta temperatura con alte concentrazioni di idrogeno facciano incrementare notevolmente la dimensione dei grani, andando inoltre a ridurre i siti di nucleazione del grafene e promuovendo una riorganizzazione dei piani cristallini del substrato con indici di miller (111), in cui la crescita del grafene risulta favorita[3].

Questo elaborato di tesi si pone l'obiettivo di indagare quantitativamente la relazione che intercorre tra la morfologia del substrato di rame e la qualità del grafene cresciuto su esso. Tutti i processi critici ai quali viene sottoposto il rame, quali l'*etching* in acido acetico e l'*annealing* ad alte temperature, sono stati seguiti e studiati nel dettaglio, al fine di capire in che modo questi trattamenti modificano la struttura superficiale del substrato e come da essa ne segua una crescita del grafene influenzata da tali parametri.

Un accento particolare si è posto sullo studio della morfologia superficiale del rame utilizzato durante la sintesi. Il foglio, infatti, presenta dei "solchi" paralleli che creano dei siti difettosi. Le stesse striature si riscontrano sul grafene alla fine del processo, quando questo viene asportato dal rame per essere analizzato, andandone a pregiudicare la qualità.

La tecnica standard in uso nei laboratori del IMM prevede un *etching* chimico in acido acetico ed un *annealing* di trenta minuti del rame in presenza di un flusso di idrogeno di 50 sccm. Verranno introdotte alcune variazioni in questi processi. All'*etching* in acido acetico farà seguito un bagno del foglio di rame in *acido nitrico* in soluzione acquosa in rapporto 1:2 per 10 secondi. Questo servirà a promuovere il livellamento della superficie, introducendo una prima diminuzione dei siti difettosi del substrato[4].

Durante il processo di *annealing* verrà introdotto argon in aggiunta all'idrogeno. Verrà studiata la dinamica dei parametri fondamentali quali la dimensione dei grani, la diminuzione delle asperità superficiali e la densità dei siti di nucleazione in presenza di un gas inerte. A tal fine, si sono scelte tre di-

verse combinazioni di idrogeno e argon, miscelate e introdotte durante la fase di *annealing*. Nella prima, un flusso di idrogeno di 10 sccm viene introdotto miscelato ad un flusso di argon di 500 sccm; nella seconda il flusso di idrogeno viene aumentato a 500 sccm, lasciando inalterato il flusso di argon; nella terza l'idrogeno viene lasciato a 500 sccm ed è l'argon ad essere diminuito a 10 sccm.

Dopo l'*annealing*, si è introdotto una miscela di idrogeno e metano con flussi rispettivamente di 500 sccm e 50 sccm, al fine di individuare i siti di nucleazione. La caratterizzazione del substrato è stata fatta attraverso tecniche di microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione, profilometria ottica. Nei prossimi paragrafi verranno presentati gli apparati sperimentali utilizzati durante l'elaborazione della tesi. Di fondamentale importanza è stata l'analisi delle immagini attraverso software *open source* dedicati quali *Gwyddion*¹ e *ImageJ*².

¹ <http://gwyddion.net/>

² <http://imagej.net/>

APPARATO SPERIMENTALE

5.1 PROFILOMETRO OTTICO

Attraverso l'interferenza, vi è una ridisposizione spaziale dell'energia delle onde elettromagnetiche, che interagendo danno vita a fenomeni di sovrapposizione costruttiva e distruttiva. Prendiamo in esame due onde elettromagnetiche monocromatiche e coerenti. Le due onde possono essere descritte attraverso i loro campi elettrici: [24]

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_{01} \cos(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t + \alpha) \quad (18)$$

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_{02} \cos(\vec{K} \cdot \vec{r} - \omega t + \beta) \quad (19)$$

L'intensità di un'onda è proporzionale al quadrato dell'ampiezza del suo campo elettrico mediata sul tempo $\langle \vec{E}^2 \rangle_T$; l'intensità data dalla sovrapposizione di due onde è data da:

$$I = \frac{\varepsilon \cdot c \cdot \langle \vec{E}^2 \rangle_T}{n} \quad (20)$$

dove ε e n sono la rispettivamente la permeabilità elettrica e l'indice di rifrazione del mezzo in cui l'onda si propaga e c è la velocità della luce nel vuoto. Per il *principio di sovrapposizione* si avrà:

$$\vec{E}^2 = (\vec{E}_1 + \vec{E}_2) \cdot (\vec{E}_1 + \vec{E}_2) = \vec{E}_1^2 + \vec{E}_2^2 + 2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \quad (21)$$

Dunque si può vedere l'intensità totale data dall'interferenza delle due onde come:

$$I = I_1 + I_2 + I_{12} \quad (22)$$

dove

$$I_1 = \langle \vec{E}_1^2 \rangle_T \quad (23)$$

$$I_2 = \langle \vec{E}_2^2 \rangle_T \quad (24)$$

$$I_{12} = 2\langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle_T \quad (25)$$

Dalle equazioni (20) e (21), e considerando le onde in maniera tale che la direzione di oscillazione dei due campi elettrici sia parallela, segue che:

$$I_{12} = E_{01} \cdot E_{02} \cdot \cos\delta \quad (26)$$

dove

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} n(x_1 - x_2) \quad (27)$$

è chiamata *differenza di cammino ottico*. Da quanto visto, l'equazione (24) può essere riscritta come:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\delta \quad (28)$$

Vi sarà dunque interferenza costruttiva quando

$$\cos\delta = 1 \Leftrightarrow \delta = 2\pi m, m \in \mathbb{Z} \quad (29)$$

mentre l'interferenza sarà distruttiva per

$$\cos\delta = 0 \Leftrightarrow \delta = (2m + 1)\pi, m \in \mathbb{Z} \quad (30)$$

L'interferometria ottica studia i pattern che si vengono a creare su una superficie a seguito di un fenomeno di interferenza. L'indagine della struttura morfologica superficiale del rame è stata effettuata tramite un interferometro ottico a luce bianca (WLI),



Figura 13: L'interferometro ottico a luce bianca GBS smartWLI in dotazione all'IMM di Bologna

mostrato in [Figura 13](#). Un WLI può essere visto come un'evoluzione tecnica di un microscopio ottico nel quale, al posto di un obiettivo classico, viene utilizzato un interferometro a specchio semiriflettente di *Mirau*. Nell'interferometro di *Mirau* [25], il cui schema di funzionamento è presentato in [Figura 14](#), un fascio di luce coerente e monocromatica con $\lambda = 592 \text{ nm}$ viene proiettata attraverso la lente dell'obiettivo (1) per poi colpire uno specchio semiriflettente (2) e dividersi in due fasci.

*Interferometro di
Mirau*

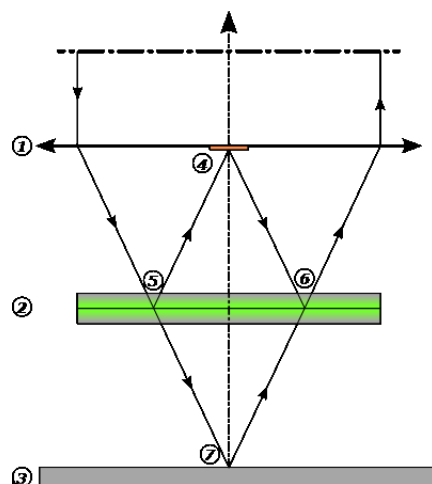


Figura 14: Schema di funzionamento di un interferometro di *Mirau*

L'onda riflessa seguirà il cammino 5-4-6 e costituisce il fascio di riferimento, mentre quella trasmessa colpirà la superficie dell'obiettivo (3) e verrà riflessa, seguendo il cammino 5-7-6.

I due fasci si ricongiungono in (6) e colpiscono un detector che registra l'intensità generata dallo spot di interferenza. Nel punto (4) è posto un dischetto riflettente con proprietà *piezoelettriche*, in grado di scorrere in altezza variando il cammino ottico del fascio di riferimento. Se l'oggetto (3) si trova esattamente nel centro focale, allora non vi è differenza di cammino ottico e l'intensità registrata sarà nulla. Se invece ciò non accade vi è una differenza di cammino ottico dal quale si può risalire alla distanza della superficie dal punto focale con grandissima precisione.

In questo modo è possibile ricostruire punto per punto la struttura morfologica di una superficie, con una risoluzione in altezza di 1 nm.

5.2 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE

Il microscopio elettronico a scansione sfrutta un fascio collimato di elettroni con energie comprese tra centinaia di eV e decine di KeV, per formare una immagine ad altissima risoluzione. Il fascio viene guidato e collimato attraverso campi magnetici e viene fatto collidere su un campione, penetrando negli strati più esterni.

Come mostrato in [Figura 15](#), un microscopio SEM è caratterizzato da alcune sottostrutture principali, contenute all'interno di una camera ad alto vuoto, che verranno di seguito presentate sinteticamente.

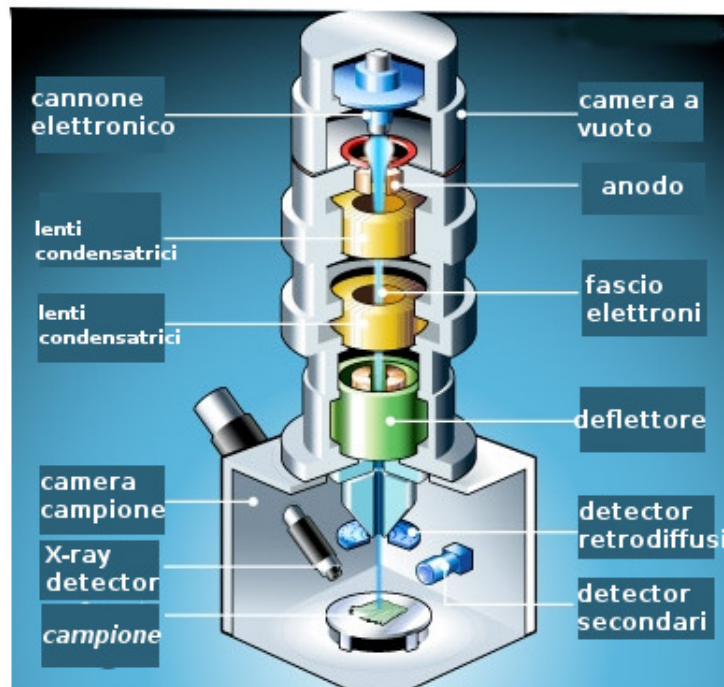


Figura 15: Schema di un microscopio elettronico a scansione SEM

La generazione di elettroni avviene tramite un *cannone elettronico* che può sfruttare essenzialmente due fenomeni fisici: *l'effetto termoionico* e *l'effetto di campo*.

Nell'emissione termoionica una corrente percorre un filamento metallico portandolo, per effetto *Joule*, a temperature estremamente elevate, facendo però in modo da non fondere il filamento. In questo modo l'agitazione termica degli elettroni nel metallo aumenta sensibilmente, facendo in modo che essi

acquisiscano l'energia necessaria a superare la barriera di potenziale che li trattiene all'interno della superficie metallica. La densità di corrente emessa per effetto termoionico è data da

$$J = A_0 T^2 e^{-\frac{E_w}{k_b T}} \quad (31)$$

dove

- A_0 costante caratteristica del materiale
- T temperatura espressa in Kelvin
- k_b costante di *Boltzman*
- E_w funzione lavoro.

Gli elettroni così prodotti vengono accelerati attraverso una differenza di potenziale che li porta ad una energia selezionabile. Nell'emissione ad effetto di campo, invece, viene sfruttato l'*effetto tunnel quantistico*, applicando un elevato potenziale negativo su una punta metallica.

Il fascio prodotto ha una sezione di alcune decine di micrometri. Attraverso una serie di campi magnetici opportunamente sagomati, viene guidato e focalizzato portandolo alle dimensioni di alcuni nanometri. Il fascio così collimato raggiunge il campione, generando diversi segnali di risposta, principalmente elettroni, ma anche raggi x.

Gli atomi più esterni del campione, bombardati dal fascio, tendono a ionizzarsi, perdendo elettroni di valenza. Questi elettroni, chiamati *secondari*, costituiscono un segnale di fondamentale importanza. Essi hanno una energia piuttosto modesta, di alcune decine di eV, e trasportano informazioni riguardanti la struttura morfologica e composizionale più esterna del campione. Maggiore è il numero atomico degli atomi componente il campione, maggiore è il numero di elettroni secondari prodotti, a causa dell'aumento di urti elastici.

Il microscopio elettronico a scansione *Zeiss 1530* in dotazione nei laboratori dell'IMM possiede due rivelatori per l'acquisizione degli elettroni generati che possono essere utilizzati in modo indipendente. Entrambi concorrono alla rivelazione di elettroni secondari, ma la loro posizione geometrica fa in modo che la rispettiva frazione di elettroni raccolti sia sensibile a diverse

interazioni tra il fascio ed il campione

Uno di essi è posto lateralmente alla zona del campione sondato. Questo è costituito da uno scintillatore al quale è applicato un potenziale positivo, in grado di attrarre in questo modo gli elettroni secondari che, come accennato prima, hanno una bassa energia e quindi non riuscirebbero a raggiungere il sensore in quantità apprezzabili. Questo tipo di rilevatore prende il nome di *Everhart-Thornley* (ETD).

L'altro rilevatore è posto all'interno della camera del fascio elettronico e raccoglie gli elettroni secondari attraverso il foro della lente obbiettivo. Questo prende il nome di detector *in lens*. I due rilevatori sono posizionati come mostrato in [Figura 16](#).

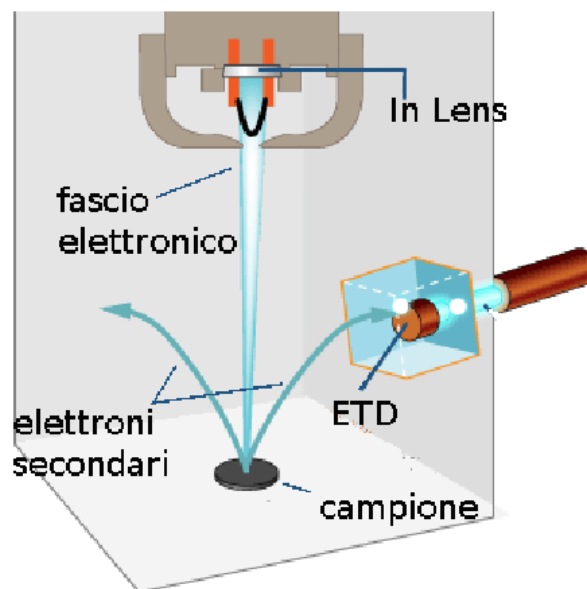


Figura 16: Schema di acquisizione del segnale proveniente da elettroni secondari in un microscopio elettronico SEM. Vi sono due rilevatori che concorrono all'acquisizione: uno è collocato all'interno della camera del fascio (*in lens*), l'altro è posto lateralmente (ETD).

Gli elettroni secondari emergono dalla superficie del campione in maniera isotropa, dunque solo la frazione di quelli emessi in direzione verticale nella zona di osservazione vengono catturati dall'*in lens*. Questi elettroni risultano molto sensibili alla diversa "emissione" delle varie specie chimiche che compongono la zona investita dal fascio. Questo tipo di *contrasto composizionale* è visibile anche quando non vi è una variazione sostan-

ziale della composizione chimica illuminata, in quanto basta una piccola variazione della *funzione lavoro* affinché un contrasto sia apprezzabile. In questo modo anche un singolo foglio di grafene cresciuto su un substrato di rame risulta ben visibile.

La posizione del rilevatore ETD, posto lateralmente al campione, è tale da risaltarne la morfologia superficiale, poiché gli elettroni secondari provenienti da una parte di superficie orientata verso il detector saranno più facilmente raccolti. La superficie appare quindi come se fosse "illuminata" da una luce radente proveniente dal detector.

5.3 ANALISI DELLE IMMAGINI

Come visto nelle sezioni precedenti, si è fatto largo uso di strumenti per l'indagine della morfologia della superficie del rame che utilizzano immagini, quali microscopio ottico, microscopia SEM e interferometria ottica. L'analisi dei dati è dunque consistita in una accurata indagine quantitativa delle immagini acquisite.

5.3.1 Filtro gaussiano

Si è presentata diverse volte la necessità di separare le frequenze dei segnali acquisiti per poi studiarli singolarmente. Questi segnali si presentavano con frequenze principali distanziate da diversi ordini di grandezza e dunque il timbro appariva come una portante affetta da un disturbo. Sottolineo *appariva*, poiché quelle componenti ad alta frequenza del segnale contenevano importanti informazioni fisiche, e non erano semplicemente una componente di disturbo. Ciò che qui verrà presentato come semplice *rumore di fondo*, dunque, è in realtà una semplificazione per introdurre qualcosa di più generale.

Prendiamo in esame la [Figura 17](#). L'immagine, di 512x512 pixel, è stata creata attraverso il software *ImageJ* imponendo all'immagine una scala di grigi data dall'andamento di una sinusoide della forma:

$$f(x, y) = \sin\left(\frac{x}{\lambda_x}\right) \hat{x} + \sin\left(\frac{y}{\lambda_y}\right) \hat{y} \quad (32)$$

con

$$\lambda_x = 30 \text{ px}$$

$$\lambda_y = 0 \text{ px} .$$

Il software "quantizza" i valori continui che la sinusoida può assumere nell'intervallo $[-1 \div 1]$ in un numero finito di tonalità di grigio dando vita all'immagine.

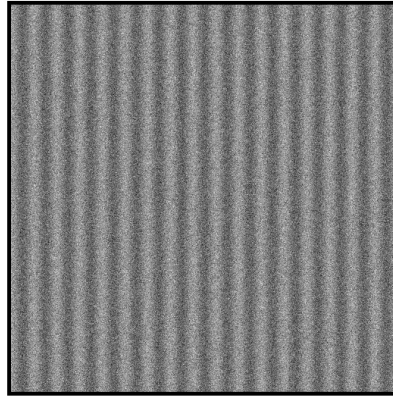


Figura 17: Immagine con rumore di fondo

In aggiunta è stato introdotto un segnale ad alta frequenza isotropo e non periodico. Quello che si vuole fare è estrarre, attraverso il software *Gwyddion*, un profilo dell'immagine diretto lungo l'asse delle ascisse. Questo apparirà come una sinusoida affetta da una modulazione ad alta frequenza. Di quest'ultimo segnale monodimensionale vogliamo riuscire a dividere la portante a bassa frequenza dalla modulazione ad alta frequenza.

A tal fine si può applicare all'immagine un filtro di *smoothing* di tipo *gaussiano*. Questo si basa sulla distribuzione *normale* di media μ e varianza σ^2

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (33)$$

Il parametro σ della Gaussiana caratterizza le proprietà del filtro, e corrisponde ad una lunghezza di taglio nell'immagine. Definita dunque la lunghezza di taglio λ_{cut} , il software provvede ad applicare localmente, punto per punto, la funzione Gaussiana andando a mediare ogni pixel dell'immagine con i pixel adiacenti che si trovano ad una distanza minore o uguale ai 3σ . Il risultato globale di questo processo è un filtro *passa basso* con lunghezza di taglio λ_{cut} . Il segnale così ottenuto viene infine

sottratto al segnale originale andando di fatto a costituire un filtro *passa alto*.

Torniamo alla [Figura 17](#). Attraverso il software *Gwyddion* è stato estratto un profilo dell'immagine diretto lungo l'asse delle x . Il segnale originale estratto è stato sottoposto ad una operazione di filtraggio gaussiano con $\lambda_{\text{cut}} = 10$ px attraverso il quale la portante è stata separata dal rumore di fondo, come mostrato in [Figura 18](#).

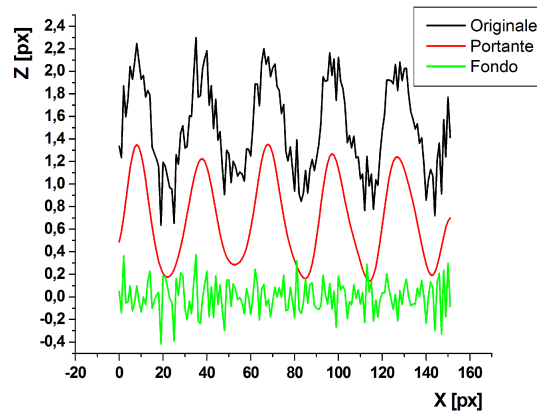


Figura 18: Segnale originale scomposto nella sua portante e nel rumore di fondo.

Come si può notare dall'immagine, il profilo originale (in nero) è composto da una sinusoide con un rumore di fondo ben evidente. Dopo il filtraggio, il rumore di fondo (in verde) risulta separato e isolato rispetto la portante (in rosso), che si presenta ora senza frastagliature.

ANALISI DEI DATI

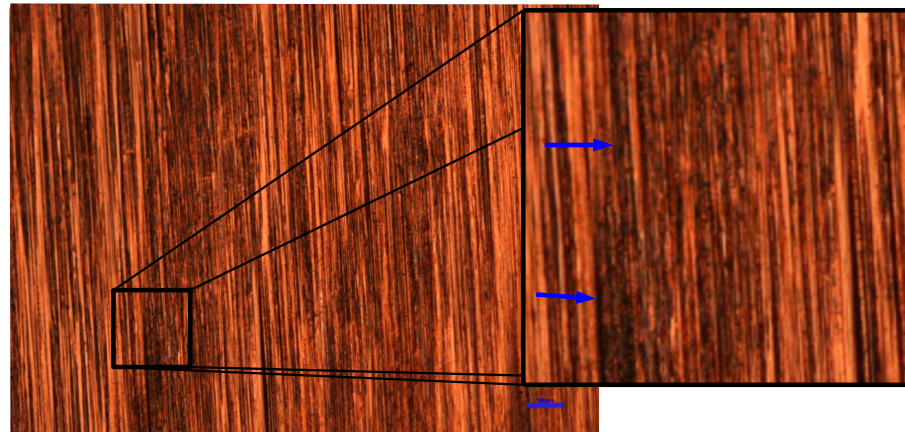
Come sottolineato nel precedente paragrafo, ci sono determinate caratteristiche del substrato in grado di pregiudicare o migliorare la qualità del grafene sintetizzato, e queste sono la struttura morfologica superficiale del foglio, le dimensioni dei grani e la densità dei siti di nucleazione. Questi fattori possono essere controllati attraverso determinati trattamenti chimici e fisici della superficie del rame. Questi aspetti verranno analizzati singolarmente nei prossimi paragrafi.

6.1 IL TRATTAMENTO DI ETCHING

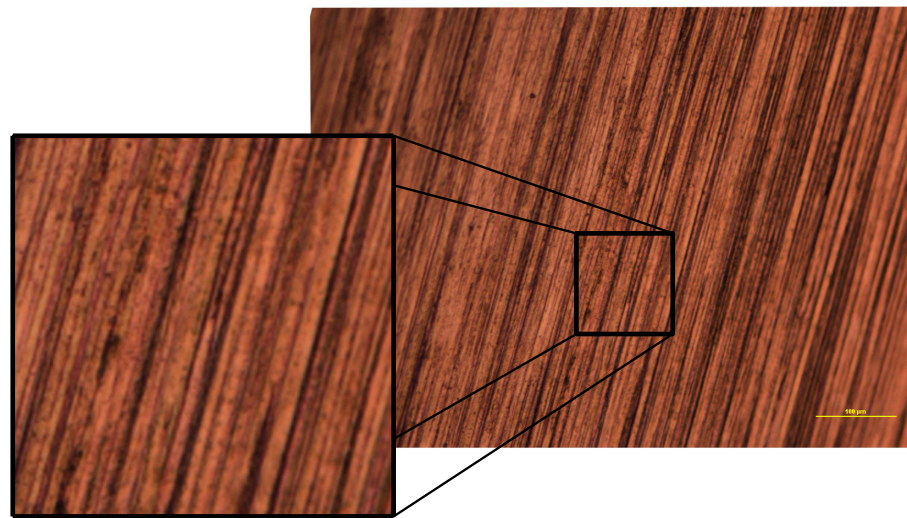
6.1.1 *Caratterizzazione al microscopio ottico*

Il substrato di crescita, come accennato nei paragrafi precedenti, è costituito da un film di rame laminato commerciale dello spessore nominale di 25 μm . Da una prima osservazione al microscopio ottico, come mostrato in [Figura 19a](#), la superficie si presenta attraversata da una serie ripetuta e fitta di solchi diretti lungo un'unica direzione.

Ciò è dovuto alla tecnica stessa di laminazione del rame. Il colore della superficie non si presenta uniforme, ma sparsa di zone scure costituite da ossidi di rame. In [Figura 19b](#) è mostrata una immagine al microscopio ottico del rame dopo il trattamento di *etching*. Le zone ossidate sono notevolmente ridotte ed il colore risulta maggiormente omogeneo. La presenza di righe di laminazione appare inalterata.



(a)



(b)

Figura 19: Immagini al microscopio ottico del rame (a) prima del trattamento e (b) dopo il trattamento di etching con in evidenza le rigature dovute alla laminazione. Le frecce blu mettono in evidenza le zone più scure, costituite da ossidi. Scroll bar 100 micrometri per entrambe le immagini.

6.1.2 Caratterizzazione al SEM

Un'analisi più dettagliata del substrato attraverso microscopia elettronica a scansione mette ulteriormente in mostra i difetti morfologici del foglio di rame, e sono riportati in [Figura 20](#). Le immagini sono state acquisite sia attraverso il rilevatore per elettroni secondari *in lens* (d'ora in poi chiamato semplicemente *in lens*) sia attraverso il rilevatore per elettroni secondari laterale (d'ora in poi chiamato *secondario*), in modo da mettere bene in evidenza sia la composizione chimica sia la struttura morfo-

logica del rame.

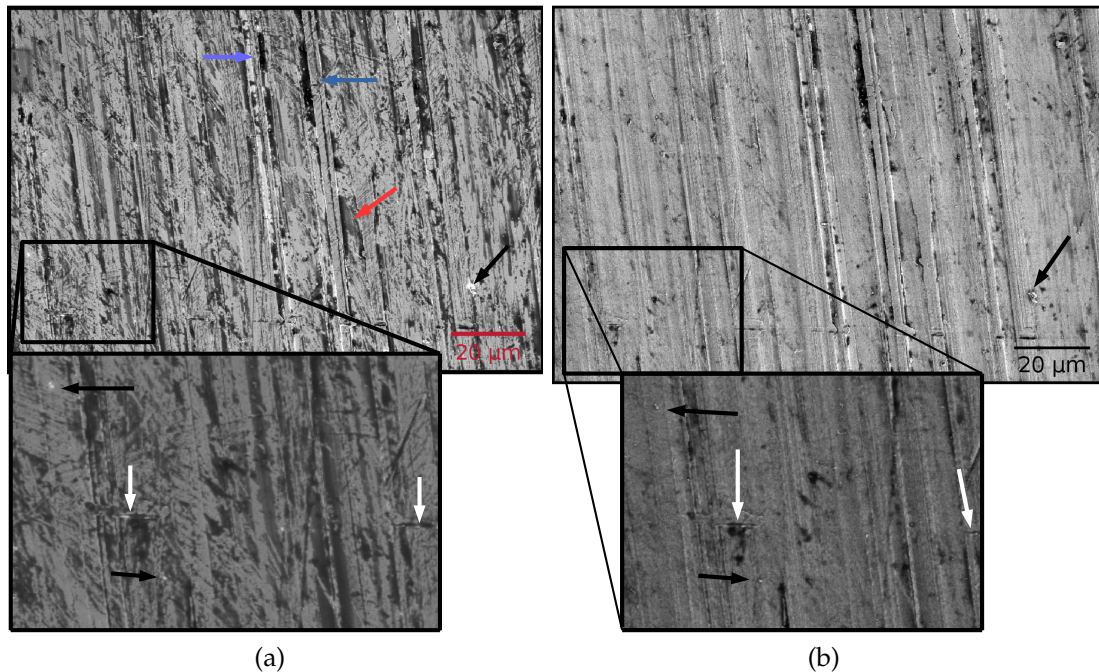


Figura 20: Immagini al microscopio elettronico a scansione della stessa porzione di rame prima del trattamento di etching attraverso rilevatore in lens (a) e secondario (b)

Come si può osservare dalla [Figura 20a](#), con la rilevazione *in lens* è possibile mettere in evidenza l'elevata quantità di impurezze e ossidi superficiali, che si distinguono chiaramente dal fatto che appaiono come zone più scure rispetto al resto dell'immagine, alcune di esse segnate dalle frecce blu. Nello specifico, si nota come l'ossido costituisca una zona estremamente vasta della superficie. Alcune zone di ossido risultano più chiare di altre (freccia rossa), probabilmente per la diversa composizione chimica o per uno spessore di contaminante differente.

Oltre alle righe di laminazione, sono presenti altre zone di difetti, costituite da "ammaccature" isolate lungo il foglio (frecce bianche) o microparticelle (frecce nere). La stessa porzione di immagine, osservata con rilevatori secondari e mostrata in [Figura 20b](#), mostra in maggior dettaglio la struttura tridimensionale superficiale, mettendo bene in evidenza il susseguirsi di righe parallele, mentre non riesce a cogliere appieno la composizione chimica dei materiali componenti la superficie. Le frecce in nero mostrano le stesse microparticelle della [Figura 20a](#), che

adesso appaiono maggiormente definite e non più come delle semplici macchie bianche sull'immagine

La [Figura 21](#), acquisita tramite il secondario, mostra il campione di rame dopo il trattamento di *etching*.

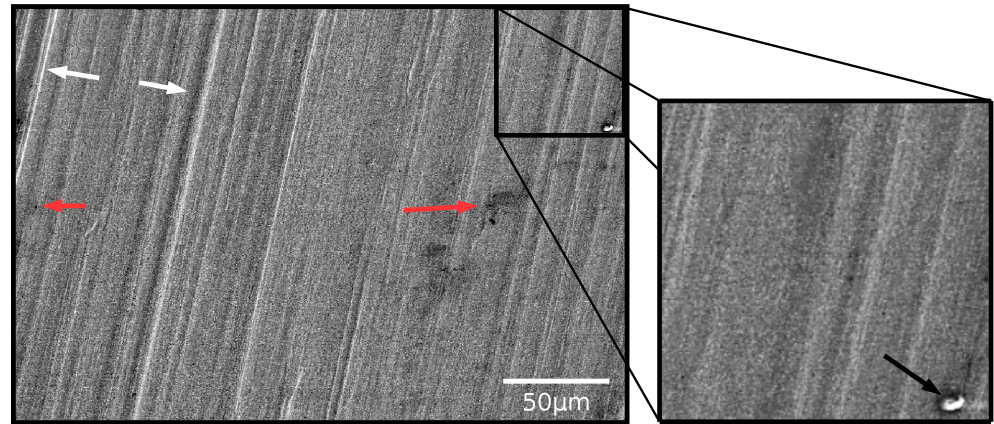


Figura 21: Immagine sem del rame dopo il trattamento di etching acquisita attraverso il rilevatore secondario. Si notano ancora le righe di laminazione (freccie bianche) ed alcune particelle sedimentate lungo la superficie (freccia nera). Dell'ossido residuo (frecca rossa)

L'ossido di rame è quasi totalmente scomparso, tranne in alcune zone isolate (freccie rosse nell'immagine). Appaiono ancora alcune particelle, ma la loro densità è notevolmente diminuita se si confronta questa immagine con la [Figura 20](#). Si notano ancora chiaramente le righe della laminatura del rame e dall'immagine non è del tutto chiaro se il trattamento di *etching* le abbia ridotte in altezza. Da quanto visto risulta però evidente come questo trattamento sia di fondamentale importanza al fine di offrire una superficie (quasi) priva di contaminanti che possono pregiudicare la qualità del grafene cresciuto sul substrato catalizzatore.

6.1.3 Caratterizzazione al profilometro

Per avere una misura quantitativa della struttura superficiale, sono state svolte le misure con il profilometro ottico. Attraverso l'interferometria ottica è possibile ricostruire tridimensionalmente la struttura superficiale del rame. In [Figura 22](#) sono mostrate le immagini del rame prima e dopo il trattamento di etching.

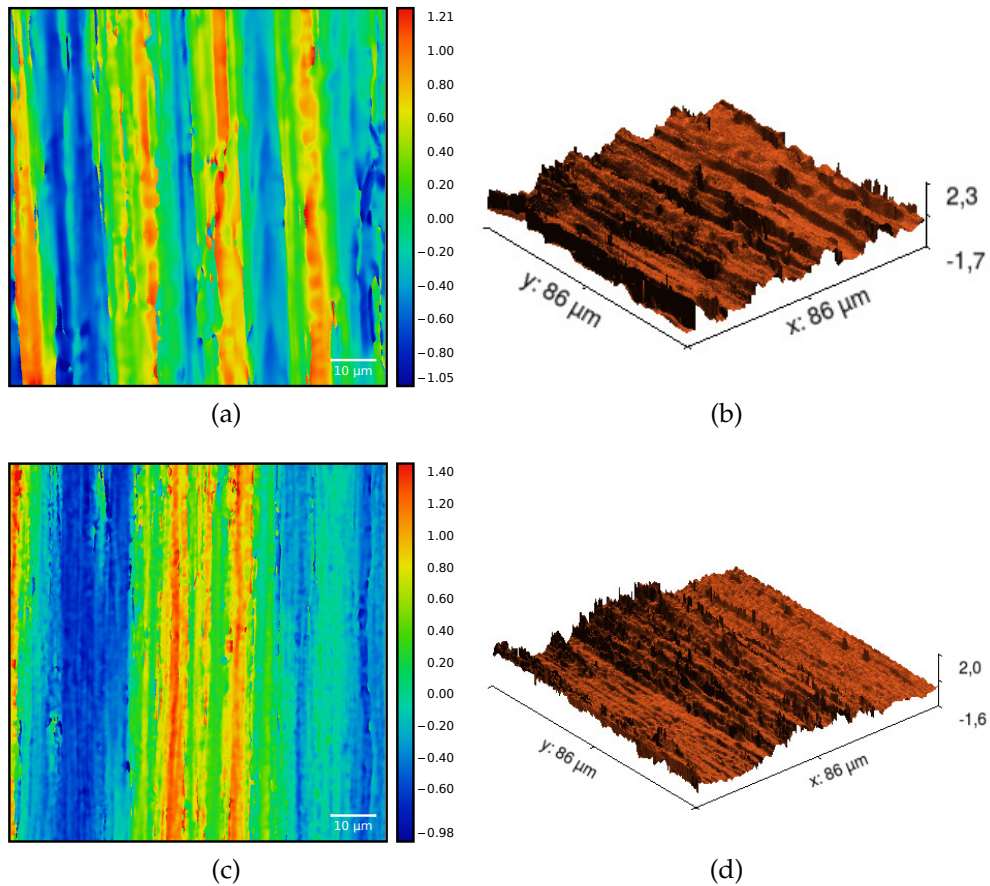


Figura 22: Immagine acquisita dal profilometro del rame grezzo (a) e ricostruzione tridimensionale (b) della superficie. Rame dopo il trattamento di etching (c) e ricostruzione della superficie (d). Barre laterali in micrometri.

Visivamente, la superficie trattata risulta più omogenea e meno frastagliata. Le immagini al profilometro consentono di caratterizzare quantitativamente la morfologia del rame ed evidenziare come essa varia dopo il trattamento di *etching*.

Dalla [Figura 22a](#) sono stati estratti due profili, uno parallelo alle linee di laminazione e l'altro perpendicolare alle stesse, al fine di confrontarli. In [Figura 23](#) sono mostrati i grafici dei dati raccolti.

La curva in nero mostra la morfologia del profilo estratto perpendicolarmente alle righe di laminazione mentre la curva in rosso quella parallela alle stesse. Dal confronto appare evidente una differenza di circa un ordine di grandezza.

Per studiare maggiormente nel dettaglio la morfologia, ap-

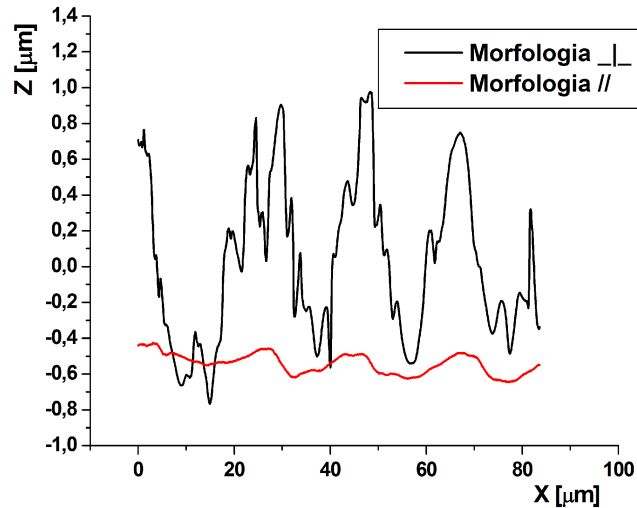


Figura 23: Confronto tra la morfologia superficiale del rame misurata perpendicolarmente alle linee di laminazione (in nero) e parallelamente ad esse (in rosso).

plicheremo un filtro *gaussiano* ai dati del grafico sopra esposto, dividendo i difetti su larga scala, dell'ordine dei micrometri, dai difetti su piccola scala, dell'ordine dei nanometri.

D'ora in avanti indicheremo come *rugosità* R_q i valori attribuiti ai difetti su piccola scala, mentre chiameremo *ondulazione* W_q quelli riferiti ai difetti su larga scala. Questi due parametri sono definiti allo stesso modo da

$$R_q = W_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=0}^n r_j^2} \quad (34)$$

ovvero rappresentano lo scarto quadratico medio della distanza dei vari punti rispetto al valore medio, che viene fissato a zero. L'unica differenza tra i due parametri è la scala a cui vengono applicati.

In [Figura 24](#) sono mostrati i grafici dell'ondulazione e della rugosità estratti dai profili parallelo e perpendicolare alle righe di laminazione, applicando un filtro gaussiano con $\lambda_{\text{cut}} = 2,5 \mu\text{m}$.

I dati mostrano per il rame grezzo dei valori di rugosità e ondulazione rispettivamente di $R_q = 66 \text{ nm}$ e $W_q = 487 \text{ nm}$ per il profilo perpendicolare alle linee di lavorazione, mentre

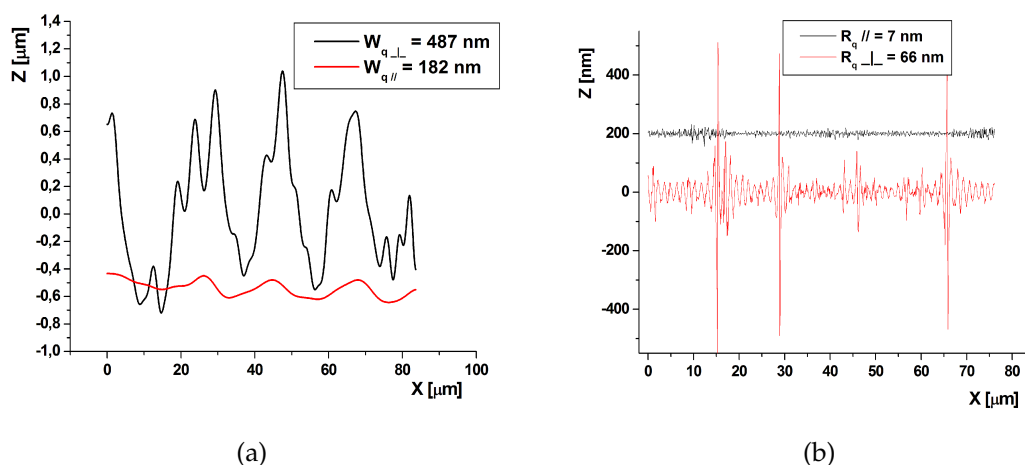


Figura 24: Confronto tra i profili estratti parallelamente e perpendicolarmente alle righe di laminazione dell'ondulazione del rame (a) e della rugosità(b)

per il profilo parallelo i valori sono $R_q = 7 \text{ nm}$ e $W_q = 182 \text{ nm}$, decisamente inferiori.

Nella [Figura 24b](#), osservando il grafico, si possono notare diversi *spikes* con cadenza regolare a circa 15, 30, 45 e 60 μm dall'origine. Effettuando altre misure si nota sempre la presenza di *spikes* ad intervalli più o meno regolari. Questa caratteristica compare principalmente nelle misure del rame grezzo, che presenta la superficie ricoperta da ossido, ed è difficile capire se si tratta di artefatti dovuti ad una male interpretazione del software di elaborazione delle immagini del profilometro o alla reale morfologia superficiale. Dunque le misure di rugosità del rame grezzo potrebbero essere leggermente sovrastimate.

Nel caso del foglio di rame dopo il trattamento di *etching*, in [Figura 25](#) è mostrato il grafico dell'andamento della rugosità e dell'ondulazione.

La lunghezza di taglio usata è $\lambda_{\text{cut}} = 2,5 \mu\text{m}$. Per ogni campione di rame prima e dopo il trattamento di *etching* sono stati acquisiti le immagini al profilometro in dieci punti differenti scelti casualmente lungo la superficie disponibile. I dati ricavati sono mostrati in [Tabella 1](#).

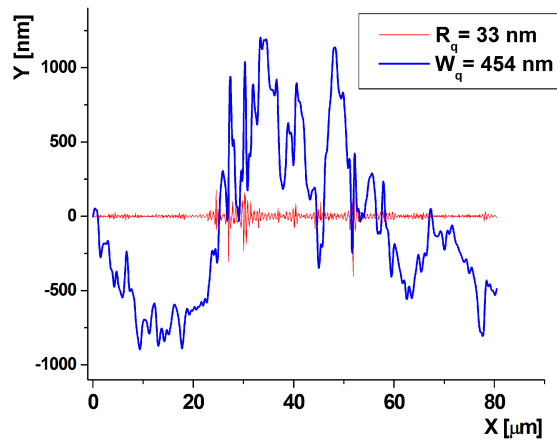


Figura 25: Rugosità e ondulazione del rame etched.

Il risultato del trattamento di *etching* in acido nitrico è quello di ridurre l'intensità dei difetti su piccola scala, ma lascia quasi inalterata l'intensità dei difetti su larga scala. Le righe di laminazione del rame vengono ridotte solo parzialmente. Il processo, così come appare, non fornisce i risultati sperati.

MISURA	R_q GREZZO (nm)	R_q ETCHED (nm)	W_q GREZZO (nm)	W_q ETCHED (nm)	λ_{cut} (nm)
1	67	32	453	411	2,5
2	71	38	458	419	2,5
3	70	33	442	422	2,5
4	64	29	457	400	2,5
5	62	36	448	402	2,5
6	67	38	465	415	2,5
7	73	35	460	409	2,5
8	63	35	445	405	2,5
9	75	39	452	416	2,5
10	66	38	451	407	2,5
MEDIA	68 ± 4	35 ± 3	453 ± 7	411 ± 7	

Tabella 1: Valori di rugosità e ondulazione della superficie del rame prima e dopo il trattamento di etching.

6.2 IL TRATTAMENTO DI ANNEALING

6.2.1 *Caratterizzazione al microscopio ottico*

Il rame che funge da substrato nella tecnica CVD è un solido policristallino, e come tale si presenta come una successione casuale di grani cristallini con orientazioni dei piani reticolari diversi l'uno dall'altro. Il foglio di rame grezzo, così come quello etched, non presentano domini cristallini visibili. Questo perché i grani del rame prima dell'annealing sono di dimensioni estremamente ridotte, dell'ordine di frazioni di micrometri di diametro, ed inoltre le asperità superficiali coprono i bordi di grano, rendendoli indistinguibili dal fondo.

Per poter avere una stima delle dimensioni dei grani si è dovuti ricorrere ad uno stratagemma. Si è posto un foglio di rame grezzo in un bagno di acido acetico, in maniera da asportare ossidi e impurità dalla superficie del foglio. Una volta trattato, si è posto il foglio in un forno alla temperatura di circa 150°C per cinque minuti, in atmosfera ambiente. I bordi di grano presentano una energia di attivazione minore rispetto al grano stesso, dunque le reazioni di ossidazione sono favorite lungo questi bordi[2]. Così facendo, dopo alcuni minuti i bordi risultano leggermente più marcati e con sfumature cromatiche diverse rispetto al grano stesso, e possono essere individuati.

Si sono riusciti a distinguere solo i grani più grandi, che raggiungono un diametro massimo di pochi micrometri. La maggior parte di questi, comunque, ha un diametro dell'ordine delle centinaia di nanometri.

Durante il trattamento di annealing si ha una riorganizzazione spaziale dei grani. Questi risultano essere decisamente più grandi di alcuni ordini di grandezza. Il rame è stato posto ad annealing in tre differenti processi. In [Figura 26](#) sono mostrate le immagini al microscopio ottico dei grani cristallini dopo il trattamento di annealing, per rapporto tra i flussi di Idrogeno e Argon di 500:10 (a), 500:500 (b) e 10:500 (c), espressi in sccm.

Indipendentemente dal procedimento usato, ora i grani risultano bene evidenti. Il rame si presenta ancora attraversato dalle righe di laminazione, alcune di queste solo lievemente accennate (indicate dalle frecce nere) ed altre molto marcate (frecce

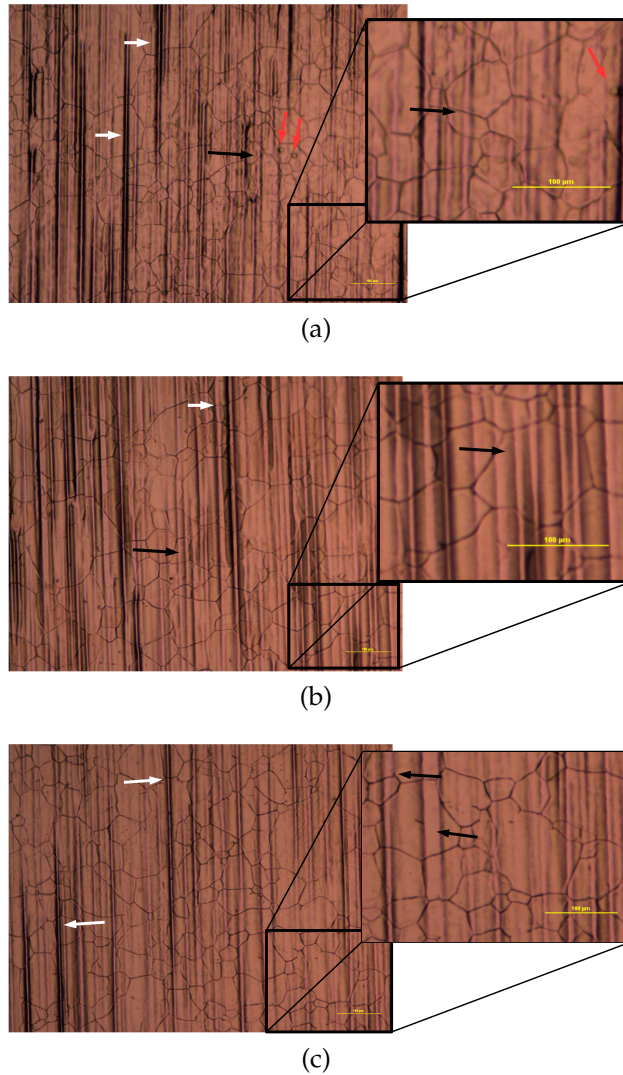


Figura 26: Immagini dei grani al microscopio ottico rispettivamente per rapporti di flussi di Idrogeno e Argon di 500:10 (a), 500:500 (b) e 10:500 (c) (in sccm). Scroll bar 100 micrometri

bianche), apparendo come lunghe striature nere sull'immagine, a causa del gioco di ombreggiatura dovuta all'illuminazione del campione al microscopio ottico. Nelle immagini sono indicate con delle frecce rosse alcuni difetti che apparivano in alcune immagini. Queste imperfezioni scomparivano ponendo i campioni ad altre condizioni di illuminazione, quindi sono da associare a difetti dell'obiettivo del microscopio.

D'ora in poi i vari trattamenti di annealing verranno chiamati semplicemente processo(A), processo(B) e processo(C) secondo il seguente schema:

processo(A) \Rightarrow H = 500 sccm, Ar = 10 sccm;

processo(B) \Rightarrow H = 500 sccm, Ar = 500 sccm;

processo(C) \Rightarrow H = 10 sccm, Ar = 500 sccm.

Guardando i campioni a maggiore ingrandimento, è possibile osservare il grafene sopra depositosi, come mostrato in [Figura 27](#), grazie al fenomeno di *interferenza da lamine sottili*.

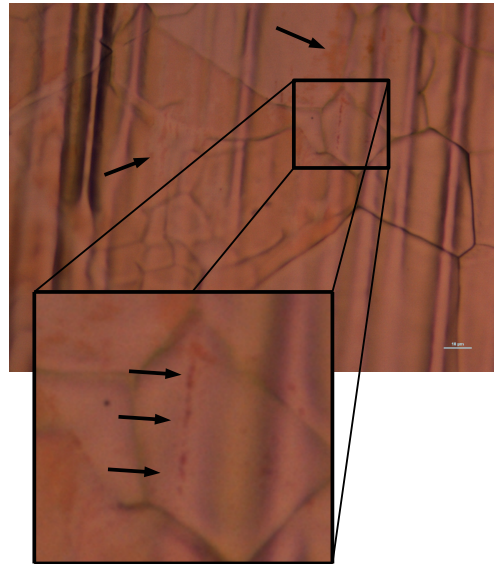


Figura 27: Grafene visibile su rame da immagini al microscopio ottico

Il grafene è chiaramente visibile nell'immagine, ed è indicato dalle frecce nere. Si può osservare come in alcuni grani il grafene sia completamente assente, mentre su altri copre quasi l'intera superficie. Questo è dovuto alla differente configurazione dei piani reticolari della superficie del rame, che può variare passando da un grano cristallino all'altro.

Grafene visibile al microscopio ottico

Per avere una stima quantitativa della dimensione dei grani, è stata utilizzata una tecnica di conteggio dei pixel attraverso il software *Gwyddion*. Innanzitutto all'immagine è stato posto un filtro *Prewitt verticale*. Questo filtro applica la funzione *gradiente* ai dati dell'immagine, mettendo chiaramente in mostra i bordi di grano. L'immagine così ottenuta è mostrata in [Figura 28](#).

Il filtro rende l'immagine uniforme e *appiattita*, lasciando visibili solo i bordi di grano. Anche le righe di laminazione sono scomparse, poichè questo particolare tipologia di filtro *Prewitt*, detto per l'appunto *verticale*, elimina le informazioni del gradiente diretto unicamente lungo l'asse delle ordinate. Appare

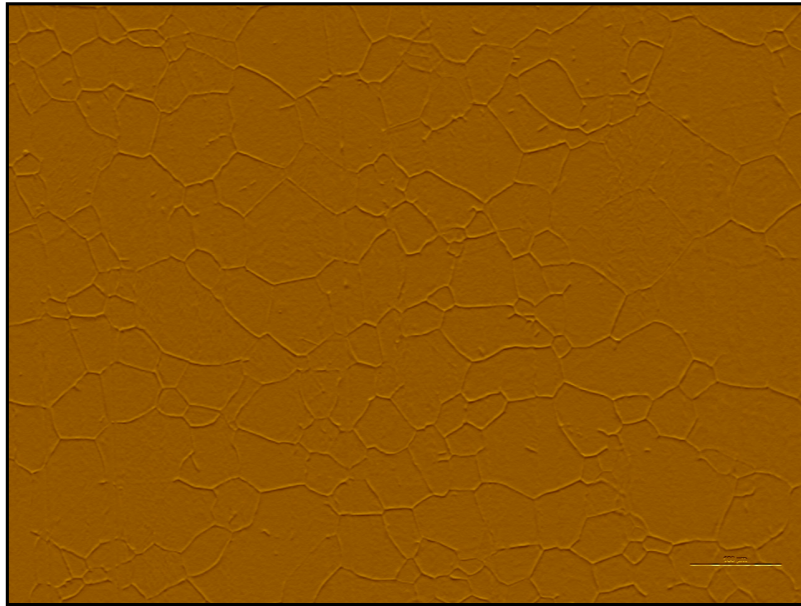


Figura 28: Immagine del rame al microscopio ottico a cui è stato applicato il filtro gradiente *Prewitt verticale*

però evidente lo svantaggio dovuto al fatto che anche i bordi di grano diretti lungo la stessa direzione vengono eliminati.

Alla nuova immagine è stata applicata una maschera, selezionando con attenzione i parametri di *livello* (ovvero dell' "altezza" relativa dei vari punti dell'immagine rispetto uno zero fissato) e della *curvatura*. In questo modo i bordi di grano vengono riempiti dalla maschera. Manualmente si è provveduto a riempire le parti delle immagini in cui i bordi erano stati eliminati dal filtro *Prewitt*. A tale scopo l'immagine è stata resa semitrasparente e sovrapposta a quella originale.

Una volta che tutti i bordi sono stati coperti, si è applicata una *inversione dei livelli* della maschera. In questo modo è stata ottenuta l'immagine di [Figura 29](#).

Sono stati eliminati le parti di maschera di grani presenti solo parzialmente. Poiché è possibile contare via software il numero di pixel presente in ogni porzione di maschera, ed essendo noto il rapporto dimensioni/pixel, sono state ricavate, per ogni processo di *annealing* usato, le distribuzioni del *raggio equivalente* R_{eq} dei grani, definito come il raggio di una circonferenza con area congruente a quella del grano.

Fit dei dati

Per eseguire il fit dei dati, è stata scelta una *distribuzione Loren-*

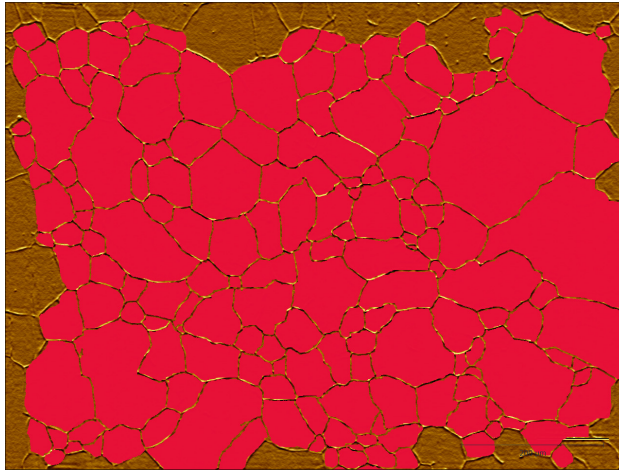


Figura 29: Maschera applicata all'immagine dei grani del rame per determinare la superficie media

tziana. Questa è parsa la scelta più idonea, in funzione di come le distribuzioni si presentavano. La funzione *Lorentziana*, infatti, presenta delle "code" che non tendono a zero rapidamente come una distribuzione *Gaussiana*, e questa proprietà la rende ideale nel caso che si è presentato durante l'analisi dei dati delle superfici dei grani.

Fit dei dati

La distribuzione *Lorentziana* è definita come

$$L(x, \mu, \Gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(x - \mu)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (35)$$

dove

$\mu = R_{eq}$ raggio equivalente medio

$\Gamma/2$ è la *deviazione standard*.

I grafici ottenuti ed i relativi fit sono visibili in [Figura 30](#). Questi mostrano le frequenze percentuali con cui si presentano i grani in base al loro *raggio equivalente*.

Raggio equivalente

Per il processo(A) la distribuzione è stata fatta su un campione di 140 grani ((a) in figura). Questa risulta asimmetrica e con un picco in $R_{eq} = 16 \pm 8 \mu\text{m}$. Per il processo(B) si è messo in evidenza che la distribuzione, fatta su un campione statistico di 127 grani, ha due picchi ben distinti, uno in $R_{eq1} = 22 \pm 9 \mu\text{m}$ ed uno in $R_{eq2} = 52 \pm 3 \mu\text{m}$ ((b) in figura).

Nel processo(C) l'analisi dei dati è stata fatta su un campione di 179 grani ((c) in figura). Una buona percentuale, più del 12%

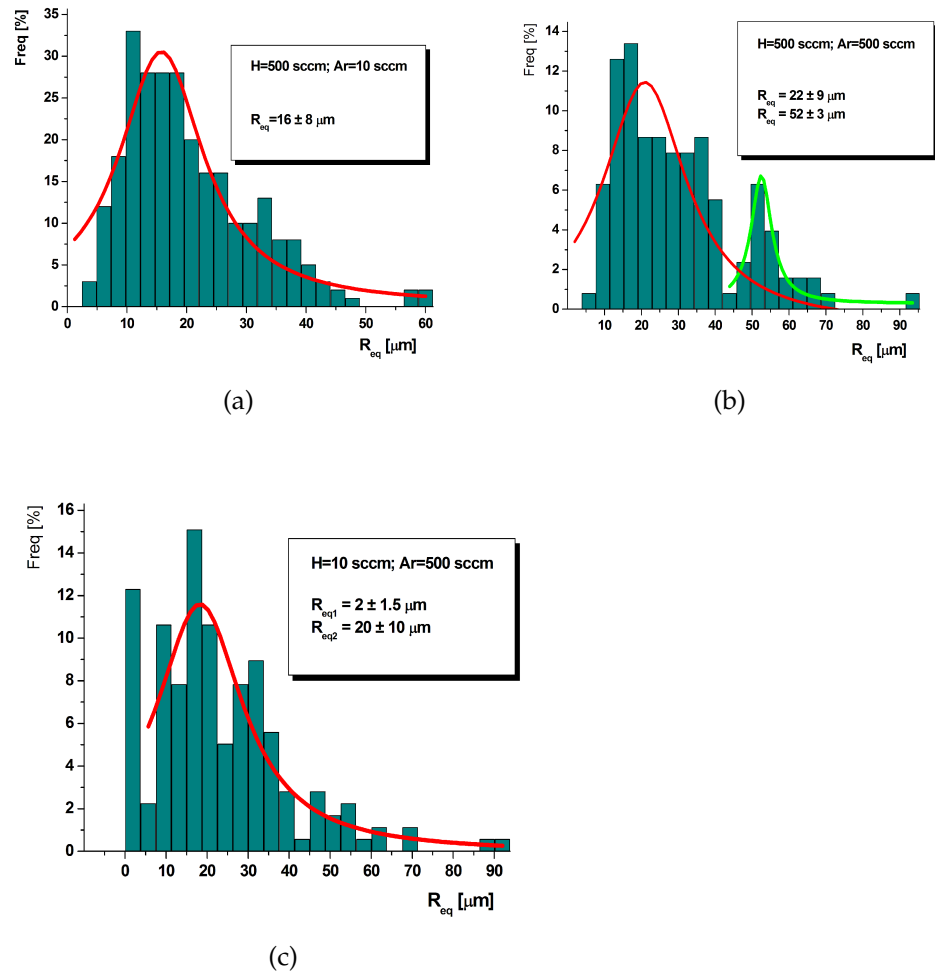


Figura 30: Istogrammi delle frequenze percentuali dell'andamento delle dimensioni dei grani per rapporto tra i flussi H:Ar= 500:10 (a), 500:500 (b) e 10:500 (c).

dei grani, risultano avere un raggio equivalente di $2 \pm 1,5 \mu\text{m}$ (il primo bin del grafico). Per il fit si è deciso di escludere il suddetto bin, in quanto costituisce a se una caratteristica porzione di popolazione dei grani. Questo mostra un valore di R_{eq} di $20 \pm 10 \mu\text{m}$. Per completezza si riportano i dati ricavati in [Tabella 2](#).

Il fatto che le distribuzioni dell'andamento dei grani siano state fatte su campioni di grandezza differente non deve suscitare perplessità. In tutti e tre i casi la misura dei grani è avvenuta prendendo in esame immagini al microscopio ottico con uguale ingrandimento. Essendo la dimensione media dei grani differente per ogni caso, il numero dei grani candidati al-

Annealing	R_{eq1} (μm)	R_{eq2} (μm)
Processo(A)	16 ± 8	–
Processo(B)	22 ± 9	52 ± 3
Processo(C)	$2 \pm 1,5$	20 ± 10

Tabella 2: Valori dei raggi equivalenti della superficie dei grani nel rame nelle tre differenti condizioni di annealing.

la misura cambia da un'immagine all'altra. Si sarebbe potuto fissare la grandezza del campione al più piccolo numero di grani ottenuto, ma in quel caso si sarebbe dovuto provvedere ad uno scarto dei grani in eccesso, "selezionando" manualmente i cristalliti, viziando inevitabilmente il campione statistico.

In tutti e tre i casi la popolazione dei grani è risultata non omogenea, con superfici che variano dai $20 \mu\text{m}^2$ fino a raggiungere i $25 \cdot 10^3 \mu\text{m}^2$. Questa diversità tra le superfici dei grani non sembra dipendere dalle condizioni di *annealing*.

Da quanto esposto sopra, si osserva chiaramente come una dinamica dei grani maggiormente idonea alla crescita del grafene sia favorita da un alto flusso di Idrogeno. L'annealing in presenza di un basso flusso di idrogeno è risultato quello in cui i grani sono cresciuti meno e con un andamento meno omogeneo rispetto agli altri due casi. Inoltre, la presenza di un alto flusso di argon ha favorito ulteriormente la crescita dei grani.

Dai dati ricavati non risulta chiaro in che modo l'introduzione di un gas inerte come l'argon possa influire sulla dinamica di crescita. Una delle ipotesi più plausibili è che l'introduzione di un alto flusso di un gas inerte aumenti localmente la pressione, data dall'aggiungersi della pressione parziale dell'argon a quella dell'idrogeno, e sia dunque questa caratteristica, e non l'argon in se, a favorire la crescita dei cristalliti. Non è stato comunque possibile approfondire l'argomento, in quanto la strumentazione in dotazione all'IMM non permette il controllo della pressione nel tubo di reazione.

6.2.2 Caratterizzazione al SEM

In [Figura 31](#) è mostrata un'immagine presa al microscopio elettronico a scansione, con rilevatore *in lens*, di un campione di rame dopo l'annealing in alto flusso di idrogeno.

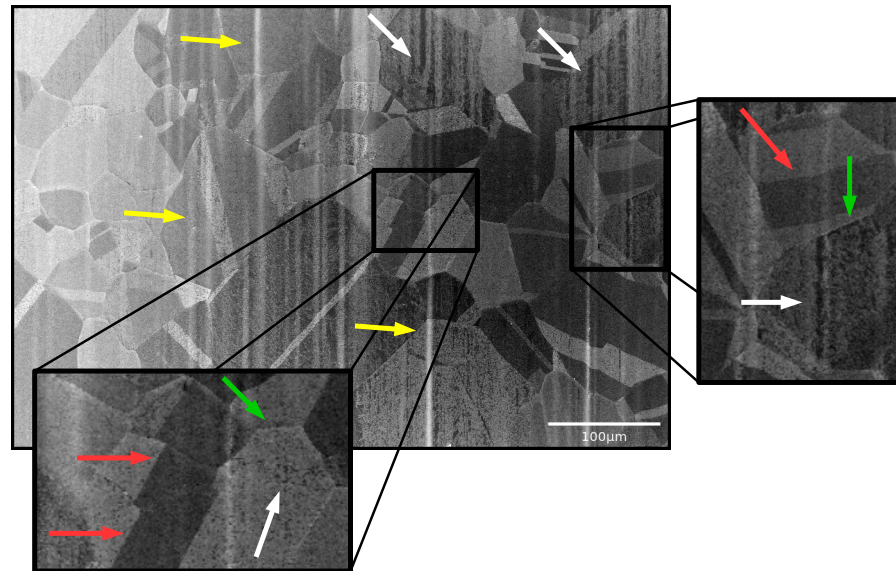


Figura 31: Immagine sem di una porzione di rame dopo il trattamento di annealing in alto flusso di idrogeno. Le righe di laminazione sono ancora evidenti (freccie gialle) ed il grafene è omogeneamente distribuito sulla superficie (freccie bianche). Oltre ai bordi di grano (freccie verdi) è possibile osservare i bordi in cui i piani reticolari cambiano orientazione (freccie rosse).

Si vedono ancora le righe di laminazione (freccie gialle in figura) ma risultano ora molto ridotte sia in frequenza di successione che in altezza. Il grafene è ben visibile, indicato dalle freccie bianche in figura. Come si può osservare, la crescita del grafene è omogenea in direzione verticale mentre non lo è lungo la direzione orizzontale, a causa dell'influenza della presenza delle righe di laminazione, che alterano i siti di nucleazione della superficie.

Oltre ai bordi di grano (freccie verdi in figura), che già erano osservabili nelle immagini al microscopio ottico, sono ora ben visibili altre strutture all'interno dei cristalliti, come si può osservare nelle zone indicate dalle freccie rosse. Questi bordi hanno forme nette e regolari, e sono dovuti ad un cambio di orientazione all'interno dello stesso dominio cristallino dei pia-

ni reticolari.

L'orientazione dei piani reticolari dei grani cristallini hanno un ruolo notevole nella crescita del grafene. In [Figura 32](#) viene mostrata un'immagine in cui tre grani con piani cristallini differenti si congiungono.

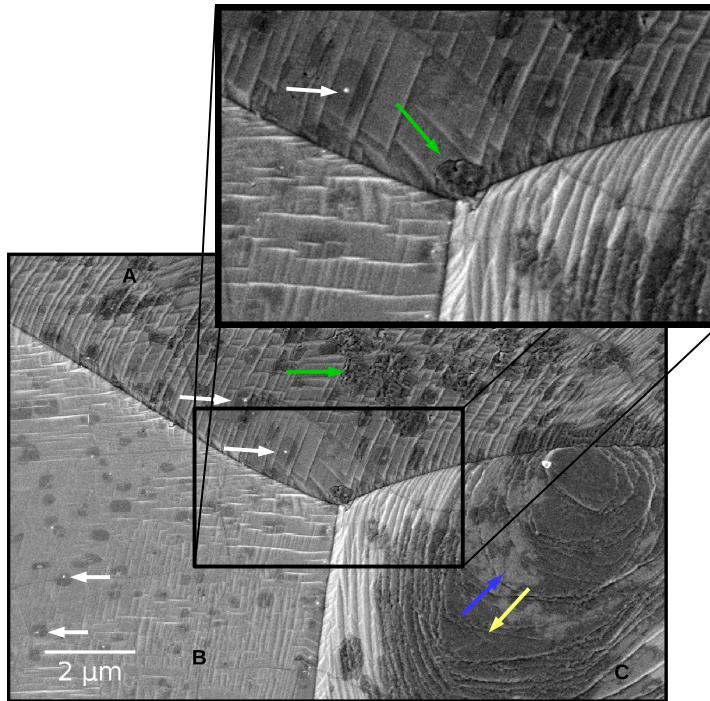


Figura 32: Zona di congiunzione di tre grani con orientazione dei piani reticolari differente. Il grafene presenta una dinamica di crescita che cambia da grano a grano.

I tre grani sono ben distinguibili e sono stati contrassegnati dalle lettere A, B e C. Su ognuno di essi il grafene è cresciuto in maniera estremamente differente. Il grano B mostra una densità di siti di nucleazione inferiore ai grani A e C. Questi siti sono omogeneamente distribuiti lungo la superficie.

Il grano C mostra la tipica struttura di una superficie con indici di Miller (111). Questi grani, infatti, sono facilmente riconoscibili dal susseguirsi di "terrazzine" lungo tutta la superficie. Su questi grani la crescita di grafene è estremamente favorita, al punto tale che il grano in questione risulta quasi completamente ricoperto. Come si può notare, però, vi sono zone in cui il grafene ha tonalità differenti (freccie blu e gialla in figura); ciò

è dovuto alla formazione di film multilayer.

In tutte e tre i grani sono presenti microparticelle (frecce bianche) probabilmente dovute alla deposizione di ossido di silicio proveniente dal tubo di quarzo della fornace CVD. Come si può osservare, queste zone fungono da centri di nucleazione attorno ai quali il grafene cresce.

6.2.3 Caratterizzazione al profilometro

In [Figura 33](#) è mostrata l'immagine acquisita al profilometro ottico del campione di rame con trattamento di annealing con rapporto dei flussi $H : Ar = 10 : 500$ sccm, e la ricostruzione tridimensionale della superficie.

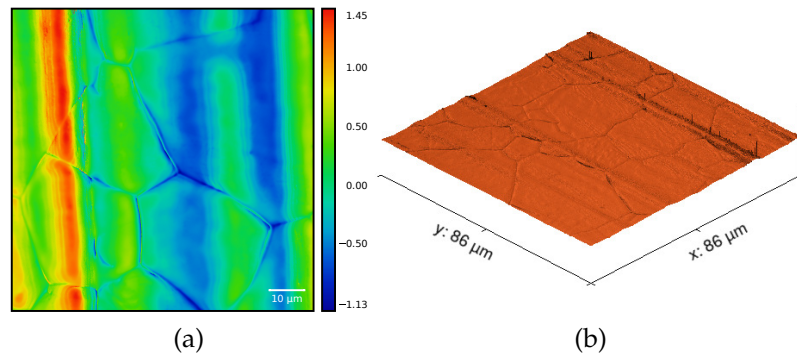


Figura 33: Immagine al profilometro dopo il trattamento di annealing (a) e ricostruzione superficiale della superficie (b).

Come si può notare, la superficie si mostra estremamente differente rispetto le immagini del rame grezzo e del rame dopo il trattamento di *etching*. I grani sono bene in evidenza. Si notano ancora le righe di laminazione, ma sono ridotte sia in numero che in altezza.

In [Figura 34](#) sono mostrati gli andamenti della rugosità e dell'ondulazione per i tre differenti trattamenti di annealing.

Per ogni campione sono state acquisite le immagini al profilometro in dieci punti differenti scelti casualmente lungo la superficie del rame. I dati ricavati sono mostrati in [Tabella 3](#).

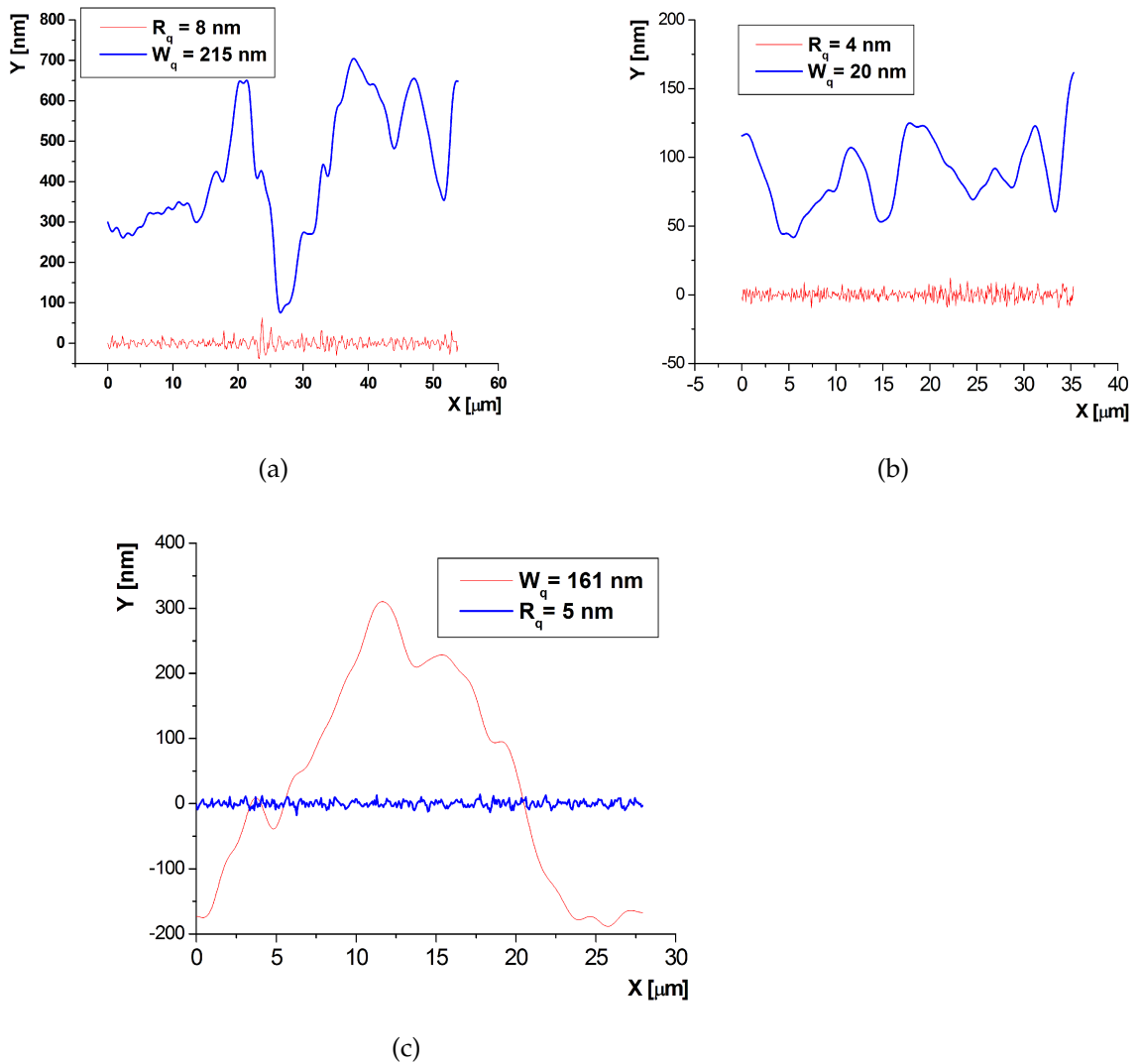


Figura 34: Grafici della rugosità e dell'ondulazione ricavate dalle misure al profilometro per il processo(A) (a), processo(B) (b) e processo(C) (c).

Come si vede dai dati, indipendentemente dal tipo di annealing, sia la rugosità che l'ondulazione risultano decisamente ridotte. Rispetto al rame grezzo, la rugosità risulta ridotta di circa un ordine di grandezza e l'ondulazione dimezzata. Le caratteristiche superficiali migliori si hanno con alti flussi sia di idrogeno che di argon.

MISURA	Processo(A) (nm)	Processo(B) (nm)	Processo(C) (nm)	λ_{cut} (μm)
1	8	4	6	8
2	9	5	8	8
3	10	6	7	8
4	7	3	4	8
5	9	5	7	8
6	7	5	7	8
7	7	3	6	8
8	6	4	5	8
9	8	4	7	8
10	8	5	7	8
MEDIA	8 ± 1	4 ± 1	6 ± 1	

(a)

MISURA	Processo(A) (nm)	Processo(B) (nm)	Processo(C) (nm)	λ_{cut} (μm)
1	242	165	235	8
2	246	172	205	8
3	241	123	193	8
4	217	156	201	8
5	260	189	243	8
6	265	170	188	8
7	226	171	180	8
8	201	149	191	8
9	265	147	223	8
10	280	140	175	8
MEDIA	240 ± 20	160 ± 20	200 ± 20	

(b)

Tabella 3: Confronto tra i valori di rugosità (a) e di ondulazione (b) della superficie del rame dopo i trattamenti di annealing.

6.2.4 Dinamica dei siti di nucleazione

Le diverse concentrazioni di idrogeno e argon durante la fase di annealing influiscono notevolmente sulla dinamica di crescita del grafene. Come si può notare dalla [Figura 35](#), per basse

concentrazioni di idrogeno il foglio di rame risulta scarsamente coperto.

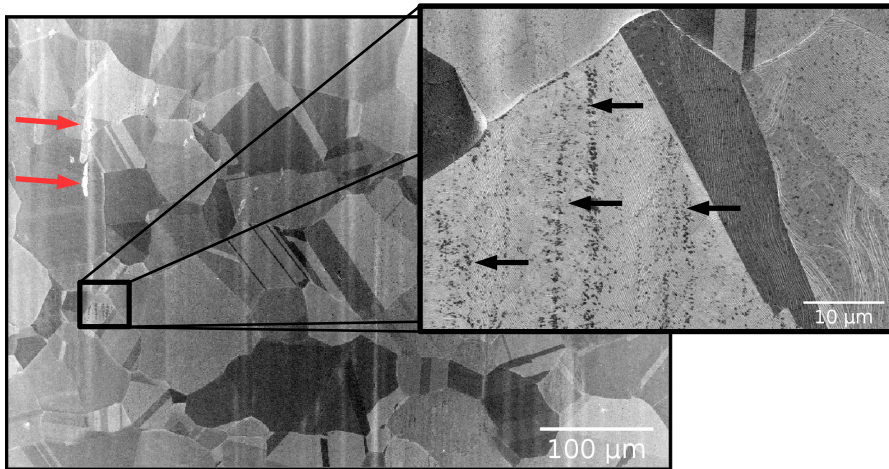


Figura 35: Immagine al microscopio elettronico a scansione di una porzione di rame dopo il trattamento di annealing in H : Ar = 10 : 500 sccm .

Solo alcuni domini cristallini ospitano il grafene (frecche nere nell'immagine), e questo appare distribuito in maniera non omogenea. Oltre alle righe di laminazione vi sono inoltre alcune zone che appaiono con un contrasto molto alto (frecche rosse nell'immagine), probabilmente dovute a contaminazioni. Al contrario, per alte concentrazioni di idrogeno e basse di argon, si osserva una crescita maggiore del grafene, come mostrato in [Figura 36](#).

Alcuni domini sono quasi totalmente coperti. Oltre agli strati più sottili (frecche rosse in figura) compaiono diffuse formazioni di strati più spessi di grafene (frecche bianche), riconoscibili dalle diverse tonalità di grigio che assume il film in alcune zone, assenti sul rame trattato in modo differente. Infine, per il rame trattato con alti flussi sia di Idrogeno che di Argon, si mostra una crescita intermedia tra le due descritte in precedenza, come mostrato in [Figura 37](#), presentando una crescita omogenea.

L'introduzione di un alto flusso di gas inerte insieme ad un alto flusso di idrogeno ha un effetto positivo sulla sintesi del grafene. A flusso di idrogeno fissato, l'argon inibisce la crescita di grafene diminuendo i siti di nucleazione e facendo in modo che essi si dispongano in maniera maggiormente isotropa lungo la superficie del rame. Le dinamiche di come ciò accada non

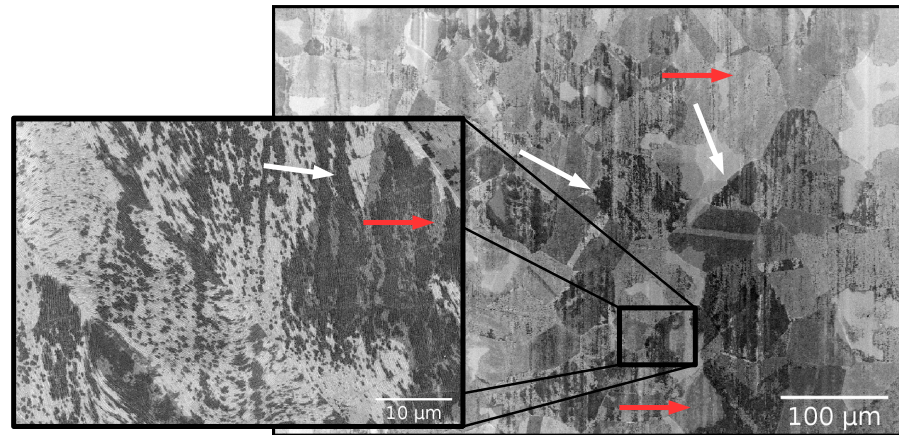


Figura 36: Immagine al microscopio elettronico a scansione di una porzione di rame dopo il trattamento di annealing in H : Ar = 500 : 10 sccm .

sono chiare, in quanto il gas viene introdotto nello step che precede la deposizione, e durante quest'ultima fase l'argon viene fatto fuoriuscire dal tubo di quarzo.

Da tutte le immagini, comunque, si può notare come le righe di laminazione del rame influiscano negativamente sull'omogeneità del grafene prodotto. Se si osserva con attenzione, si può notare che il grafene non ha siti di nucleazione su queste righe, mentre è favorita la sua adesione lungo i bordi delle stesse, andando a creare delle strutture filiformi parallele alle righe di lavorazione in cui il grafene si addensa.

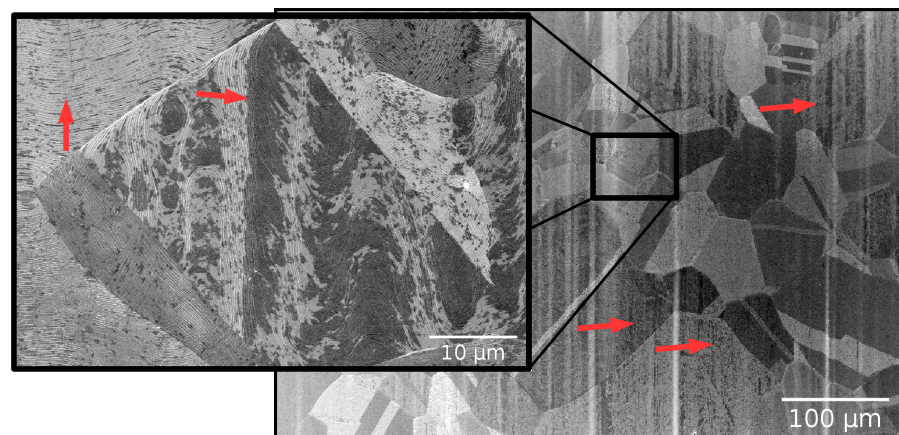


Figura 37: Immagine al microscopio elettronico a scansione di una porzione di rame dopo il trattamento di annealing in H : Ar = 500 : 500 sccm .

CONCLUSIONI

In questo elaborato di tesi è stata indagata a fondo la natura della morfologia superficiale del rame, come essa venga modificata dai trattamenti di *etching* e *annealing* e di come questo influisca globalmente sulla qualità del grafene cresciuto per tecnica CVD.

Il rame commerciale grezzo si presenta ricoperto da solchi ed asperità dovuti alla lavorazione di laminazione con il quale viene prodotto industrialmente. L'intera superficie è ricoperta da ossidi e contaminanti di varia natura. Questi difetti si riflettono sulla qualità del grafene che, una volta trasferito, si presenta ricoperto da lacerazioni che pregiudicano la qualità del film. Le misure al profilometro hanno mostrato per il rame grezzo una rugosità media di (68 ± 4) nm ed una ondulazione media di (453 ± 7) nm.

Per migliorare la morfologia e la pulizia della superficie, si è introdotto e caratterizzato un trattamento di *etching* in acido acetico e nitrico, le immagini al microscopio elettronico a scansione mostrano una rimozione pressoché totale dei contaminanti. Si ha una riduzione della rugosità che si attesta ad un valore medio di (35 ± 3) nm, mentre l'ondulazione non presenta variazioni, soffermandosi ad un valore di (411 ± 7) nm. Il trattamento di *etching*, quindi, si dimostra fondamentale nella rimozione delle impurità superficiali ma del tutto inefficace nell'eliminazione dei difetti di laminazione.

Dopo l'*etching* si è studiata la variazione strutturale che il processo di *annealing* causa alla superficie del rame, la dimensione dei grani cristallini e la densità dei siti di nucleazione. Sono stati utilizzati tre diverse tecniche di *annealing* e sono state messe a confronto. La prima (processo (A)) prevedeva un *annealing* ad alto flusso di idrogeno (500 sccm) e basso flusso di argon (10 sccm); la seconda (processo (B)) un alto contenuto sia di idrogeno che di argon (entrambe a 500 sccm); la terza (processo (C)) un basso flusso di idrogeno (10 sccm) ed un alto flusso di argon (500 sccm).

Indipendentemente dalla tecnica utilizzata, sia la rugosità che l'ondulazione sono risultate avere valori estremamente bassi. La densità dei solchi di laminazione è stata ridotta notevolmente così come l'altezza delle stesse, ma non sono scomparse. In tutti i casi si è avuto un notevole incremento delle dimensioni dei cristalliti. Il risultato migliore è stato ottenuto con il processo (B), con la presenza di due popolazioni di grani con raggi equivalenti di $(22 \pm 9) \mu\text{m}$ e $(52 \pm 3) \mu\text{m}$. Il caso peggiore invece spetta al processo (C) in cui una rilevante percentuale di grani aveva un diametro inferiore ai $5 \mu\text{m}$.

Sulla densità dei siti di nucleazione del grafene, si è visto che alti flussi di idrogeno favoriscono notevolmente la crescita. Nel caso del processo (A) la crescita è stata talmente veloce che si è vista la formazione di estese aree di film multilayer. Nel processo (C), al contrario, la deposizione di grafene è stata minima e non omogenea. Infine, il processo (B) si è dimostrato il più efficace. Il grafene era ripartito uniformemente sul substrato, non si intravedevano zone di deposizione multilayer né la presenza di carbonio amorfo.

I dati raccolti mostrano che l'introduzione di un flusso di un gas inerte come l'argon influisce positivamente sulla riorganizzazione superficiale dei grani cristallini e favorisce una distribuzione omogenea dei siti di nucleazione.

Alla luce dei risultati ottenuti, la procedura di etching attualmente in uso all'IMM non risulta idonea alla rimozione dei difetti superficiali del foglio di rame, soprattutto se confrontata ai notevoli progressi che alcuni team di ricerca hanno raggiunto negli ultimi mesi[21][26][27]. L'*etching* chimico in acido nitrico è stato sostituito da un processo di *elettropolishing* in supporto ad un trattamento di *etching* in acido acetico e alcol isopropilico. I risultati ottenuti sono notevoli, arrivando alla completa eliminazione delle righe di laminazione e portando ad un valore di rugosità superficiale di alcune unità nanometriche ancor prima del trattamento di *annealing*.

L'introduzione di un processo di *elettropolishing* e la ricerca di rapporti ottimali tra i flussi di idrogeno e argon consentiranno di ottenere un netto miglioramento nel processo di sintesi del grafene e rappresentano la naturale prosecuzione di questo elaborato di tesi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Lee K. e Ye J. «Significantly improved thickness uniformity of graphene monolayers grown by chemical vapor deposition by texture and morphology control of the copper foil substrate.» In: *Carbon*. 100 (2015), pp. 441–449.
- [2] Celebi K. «Chemical vapor deposition of graphene on copper.» In: *Tesi di Dottorato* (2013).
- [3] Mattevi C., Kim H. e Chhowalla M. «A review of chemical deposition of graphene on copper.» In: *Journal of Materials Chemistry*. 21 (2011), pp. 3324–3334.
- [4] Ning J., Wang D., Han D., Shi Y., Cai W., Zhang J. e Hao Y. «Comprehensive nucleation mechanisms of quasi-monolayer graphene grown on Cu by chemical vapor deposition.» In: *Journal of Crystal Growth*. 424 (2015), pp. 55–61.
- [5] Jani T. *Condensed Matter Physics*. Department of Physics University of Oulu, 2012.
- [6] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 7th. John Wiley & Sons Inc., 1996.
- [7] Marder M. P. *Condensed Matter Physics*. Point Roberts, WA, USA: John Wiley & Sons Inc., 2010.
- [8] Landau L. D. e Lifshits E. M. *Fisica Statistica 1*. Editori Riuniti, 1986.
- [9] Fuchs J. e Goerbig M. O. «Introduction to the Physical Properties of Graphene». In: *Lecture note* (2008).
- [10] Castro Neto A., Guinea F., Peres N. M. R, Novoselov K. S. e Geim A. K. «The electronic properties of graphene». In: *Reviews of Modern Physics* 81 (2009).
- [11] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk JW., Potts JR. e Ruoff RS. «Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications.» In: *Advanced Material* 22(15) (2010), pp. 3903 –3958.
- [12] Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T. e Ferrari A. C. «Graphene photonics and optoelectronics». In: *Nature Photonics* 4 (2010), pp. 611 –622.

- [13] Fong K. C., Wollman E. E., Ravi H., Chen W., Clerk A., Shaw A., Leduc M. e Schwab K. «Measurement of the electronic thermal conductance channels and heat capacity of graphene at low temperature.» In: *Physical Review X* 3.4 (2013).
- [14] Balandin A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F. e Lau C. N. «Superior thermal conductivity of single-layer graphene.» In: *Nano letters* 8.3 (2008), pp. 902–907.
- [15] Lee C., Wei X., Kysar J. e Hone J. «Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene.» In: *Science* 321.5887 (2008), pp. 385–388.
- [16] Brody H. «Graphene.» In: *Nature Outlook*. 483.S29 (2012).
- [17] Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Booth T. J., Stauber T., Peres N. M. R. e Geim A. K. «Fine structure constant defines visual transparency of graphene.» In: *Science* 320.5881 (2008), 1308–1308.
- [18] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S., Grigorieva I. e Firsov A. «Electric field effect in atomically thin carbon films.» In: *Science*. 306.5696 (2004), pp. 666–669.
- [19] Mermin N. D. «Crystalline order in two dimensions.» In: *Physical Review*. 176.1 (1968).
- [20] X. Li et al. «Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils.» In: *Science*. 324.5932 (2009), pp. 1312–1314.
- [21] Griep M. H., Sandoz-Rosado E., Tumlin T. M. e Wetzel E. «Enhanced Graphene Mechanical Properties through Ultrasoother Copper Growth Substrates.» In: *Nano Letters*. 16.3 (2016), pp. 1657–1662.
- [22] Coraux J., N'Diaye A. T., Engler M., Busse C., Niemma D. W., B. Frank, Heringdorf M. Z., R. van Gastel, B. Poelsema e T. Michely. «Growth of graphene on Ir(111).» In: *New Journal of Physics*. 11 (2009).
- [23] Sutter P. W., Flege J. e Sutter E. A. «Epitaxial graphene on ruthenium.» In: *Nature Materials*. 7 (2008), pp. 406–411.
- [24] H. E. Zajac. *Optics*. Adelphy University, 2003.
- [25] D. A. Steck. *Classical and Modern Optics*. 2006.

- [26] L. Lin†, J. Li, H. Ren†, A. L. Koh, N. Kang, H. Peng, H. Q. Xu e Z. Liu. «Surface Engineering of Copper Foils for Growing Centimeter-Sized Single-Crystalline Graphene.» In: *ACS nano*. 10.2 (2016), pp. 2922 –2929.
- [27] Y. Hao et al. «The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper.» In: *Science*. 342 (2013).