



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA ELETTRICA, ELETTRONICA E DELLE TELECOMUNICAZIONI

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA

IN INGEGNERIA ELETTRONICA E DELLE TELECOMUNICAZIONI

XXII CICLO

DISPOSITIVI ELETTRONICI IN GRAFENE

DOTTORANDO:

ANTONIO LOMBARDO

TUTOR:

PROF. PATRIZIA LIVRERI

COORDINATORE:

PROF. STEFANO RIVA SANSEVERINO

Eccetto quando specifico riferimento è fatto al lavoro di altri, o esplicito riconoscimento è dato nelle pagine (III) e (IV), il contenuto di questa tesi è interamente frutto dell'attività di ricerca da me svolta.

Ad Elio e Maria Luisa

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare *in primis* il mio tutor Patrizia Livreri per avermi dato la possibilità di svolgere l'attività di ricerca qui presentata e avermi supportato costantemente e pazientemente nell'intero corso dei tre anni di dottorato. Senza di lei questo lavoro sarebbe stato assolutamente impossibile.

Un sentito ringraziamento va al Collegio di Dottorato per avermi consentito di svolgere un lungo periodo di permanenza presso la Cambridge University (UK), che ha dato un contributo decisivo allo svolgimento della mia attività di ricerca, così come alla mia formazione professionale e personale.

Un doveroso ma sentito ringraziamento va ad Andrea Ferrari, per avermi accolto nel suo Nanomaterials and Spectroscopy group presso la Cambridge University. La sua continua guida ha reso possibile i risultati qui presentati. Sono inoltre molto indebitato con lui per avermi permesso di lavorare a fianco di ricercatori di altissimo livello in diversi progetti di ricerca.

Vorrei ringraziare tutti i membri dell'NMS group per il loro aiuto nell'apprendere nuove tecnologie e per il calore e l'entusiasmo che hanno saputo trasmettermi nelle lunghe ore passate in laboratorio. In particolare vorrei ringraziare Alessandro Bonetti, Andrea Fasoli, Giulia Privitera, Felice Torrisi e Tero Kulmala. Desidero inoltre ringraziare Tawfique Hasan per le immagini relative alla produzione del grafene usate nel capitolo 2.

Vorrei ringraziare Alan Colli (Nokia Research Centre, Cambridge, UK), da cui ho appreso le basi dei processi litografici e da cui ho ricevuto preziosi consigli e nuove idee durante tutto il periodo trascorso a Cambridge.

Un sentito ringraziamento va ad Andrei Geim e Kostja Novoselov, con cui ho avuto il privilegio di lavorare durante lo svolgimento del dottorato.

Vorrei ringraziare inoltre tutti gli altri eccezionali ricercatori con cui avuto occasione di collaborare per lo svolgimento del lavoro qui presentato, in particolare Gianluca Savini, Calogero Sciascia, Malcolm Connolly, Elefterios Lidorikis, Aravind Vijayaraghavane, Achim Hartschuh e Tariq Mohiuddin.

Vorrei calorosamente ringraziare i miei genitori, a cui voglio dedicare questo lavoro, per il loro indiscriminato affetto ed appoggio durante la mia intera formazione, personale e professionale.

Infine un ringraziamento speciale va ad Ana, che è stata al mio fianco anche nei momenti più difficili e ha pazientemente sopportato la mia assenza nelle tante notti e weekend passati in laboratorio.

PUBBLICAZIONI

1. A. L. Cantone, M. R. Buitelaar, C. G. Smith, D. Anderson, G. A. C. Jones, S. J. Chorley, C. Casiraghi, **A. Lombardo**, A. C. Ferrari, H. Shinohara, A. Ardavan, J. Warner, A. A. R. Watt, K. Porfyrakis, G. A. D. Briggs, “*Electronic transport characterization of Sc @ C82 single-wall carbon nanotube peapods*”; J. Appl. Phys. **104**, 083717 (2008)
2. T. M. G. Mohiuddin, **A. Lombardo**, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D.M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, “*Uniaxial Strain in Graphene by Raman Spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen Parameters and Sample Orientation*”, Phys. Rev. B **79**, 205433 (2009)
3. A. Vijayaraghavan, C. Sciascia, S. Dehm, **A. Lombardo**, A. Bonetti, A. C. Ferrari, R. Krupke, “*Dielectrophoretic assembly of high-density arrays of individual graphene devices for rapid screening*”, ACS Nano **3**, 1729 (2009)
4. T. Gokus, R. R. Nair, A. Bonetti, M. Bohmler, **A. Lombardo**, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. Hartschuh, “*Making Graphene Luminescent by oxygen plasma treatment*”, ACS Nano **3**, 3963 (2009)
5. A. Fasoli, A. Colli, **A. Lombardo**, and A. C. Ferrari, “*Fabrication of graphene nanoribbons via nanowire lithography*”; Phys. Status Solidi B **246**, 2514 (2009)
6. M. R. Connolly, K. L. Chiou, C. G. Smith, D. Anderson, G. A. C. Jones, **A. Lombardo**, A. Fasoli, A. C. Ferrari, “*Scanning gate microscopy of current-annealed single layer graphene*”; Appl. Phys. Lett. **96**, 113501 (2010)
7. F. Schedin, E. Lidorikis, **A. Lombardo**, V. G. Kravets, A. K. Geim, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, and A. C. Ferrari, “*Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Graphene*”; ACS Nano **4**, 5617 (2010)
8. M.R. Connolly, K.L. Chiou, **A. Lombardo**, A. Fasoli, A.C. Ferrari, D. Anderson, G.A.C. Jones, C.G. Smith, “*Tilted potential induced coupling of localized states in a graphene nanoconstriction*”, Arxiv:1009.1103v1 (2010); submitted Phys Rev. B.

IN PREPARAZIONE

1. **A. Lombardo**, T.J. Etchermeyer, M. Cardinali, A. Fasoli, T. Kulmala, J. Moriarty, S. Salvatore, P. Livreri, A.C. Ferrari, “*Transfer and inverse transfer of graphene: deterministic placement, doping reduction and production of isolated sheets of defined shape*”.
2. T.J. Echtermeyer, L. Britnell, **A. Lombardo**, R. V. Gorbachev, A. N. Grigorenko, A. K. Geim, A. C. Ferrari, K. S. Novoselov, “*Strong Plasmonic Enhancement of Photovoltage in Graphene*”.
3. F. Torrisi, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, **A. Lombardo**, T. Kulmala, G.W. Hshier, F. Bonaccorso, P.J. Paul, D.P. Chu, A.C. Ferrari, “*Ink-jet printed graphene electronics*”.
4. T.S. Kulmala, A. Colli, A. Fasoli, **A. Lombardo**, S. Haque, A. C. Ferrari, “*Self-aligned coupled nanowire transistors*”.
5. T.S. Kulmala, **A. Lombardo**, A.C. Ferrari, “*A polarized micro-Raman study of graphitic materials*”.
6. D.S. Engstrom, F. Bonaccorso, **A. Lombardo**, C.F.J. König, A.A. Bol, A.C. Ferrari, W.I. Milne, P. Boggild, H.G. Park, K.B.K. Teo, “*The Effect of CVD Growth Parameters on the Mean Diameter Distribution in Vertically Aligned Single-Wall Carbon Nanotube Forests*”.
7. R.K. Puddy, P.H. Scard, D. Tyndall, M.R. Connolly, C.G. Smith, G.A.C Jones, C. Casiraghi, **A. Lombardo**, A.C. Ferrari, M.R. Buitelaar, “*Atomic force microscope nanolithography of graphene: cuts, pseudo cuts and tip current measurements*”.

PRESENTAZIONI IN CONVEGNI INTERNAZIONALI

PRESENTAZIONI ORALI

1. A. Fasoli, **A. Lombardo**, A. Colli, A. C. Ferrari, "*Large Scale Production of Graphene Nanoribbons by Nanowire Lithography*", E-MRS 2009, Strasbourg (France)
2. A. Fasoli, A. Colli, **A. Lombardo**, T. Kulmala, A. C. Ferrari, "*Nanowire Lithography on Silicon and Graphene*", NanoteC09, Bruxelles (Belgium)
3. A. Colli, A. Fasoli, **A. Lombardo**, A. C. Ferrari, "*Nanowire Lithography on Silicon and Graphene*", ElecMol 2008, Grenoble, France (2008)
4. A. Fasoli, **A. Lombardo**, T. Kulmala, A. Colli, A. C. Ferrari, "*Polarization-dependent Raman spectra of graphene nanoribbons*", MRS 2009, Boston (USA)
5. L. C. Phillips, N. D. Mathur, **A. Lombardo**, A. C. Ferrari, A. Potenza, S. A. Cavill, S. S. Dhesi, "*Control of Spin Transport by Interface Engineering in Carbon-Based Spintronic Devices*", MRS 2009, Boston (USA).
6. T.J. Echtermeyer, A. Fasoli, **A. Lombardo**, M. Cardinali, T. Kulmala, A.C. Ferrari, "*Graphene Nanoribbons by DNA Lithography*", E-MRS Spring 2010, Strasbourg (France)
7. T. Kulmala, A. Fasoli, **A. Lombardo**, M. Cardinali, A. Colli, A.C. Ferrari, "*Polarization-dependent Raman Spectra of Graphene Nanoribbons*", E-MRS Spring 2010, Strasbourg (France).
8. T.J. Echtermeyer, **A. Lombardo**, S. Milana, P.K. Jasnós, K. Novoselov, A.C. Ferrari, "*Polarization and wavelength dependence of graphene-based photodetectors*", Graphene UK-Japan workshop 2011, Lancaster (UK).

POSTER

1. **A. Lombardo**, A. Fasoli, A. Colli, A. Bonetti, A. C. Ferrari, "*Graphene Nanoribbons by Nanowire Lithography*", Graphene Week 2009, Obergurgl (Austria)
2. A. Fasoli, **A. Lombardo**, A. Colli, A. C. Ferrari, "*Large Scale Production of Graphene Nanoribbons by Nanowire Lithography*", IWEPNM09, Kirchberg (Austria)
3. A. Fasoli, **A. Lombardo**, A. Colli, T. Kulmala, A. C. Ferrari, "*Nanowire Lithography on Silicon and Graphene*", GDR 09, Coma Ruga (Spain)
4. T. Kulmala, A. Fasoli, **A. Lombardo**, A. Colli, A. C. Ferrari, "*Nanowire Lithography on Silicon and Graphene*", MRS 2009, Boston (USA)
5. M. R. Connolly, K. L. Chiou, C. G. Smith, D. Anderson, G. A. C. Jones, **A. Lombardo**, A. Fasoli, A.C. Ferrari, "*Scanning gate microscopy of graphene*", Cambridge CNT Symposium 2009, Cambridge (UK)
6. **A. Lombardo**, L. C. Phillips, N. D. Mathur, A. C. Ferrari, "*Graphene spintronics with highly spin-polarized manganite electrodes*", Graphene Week 2010, College Park, Maryland (USA)
7. **A. Lombardo**, L. C. Phillips, N. D. Mathur, A. C. Ferrari, "*Graphene on highly spin-polarized manganite electrodes*", E-MRS Spring 2010, Strasbourg (France)
8. Y. Kim, D. Smirnov, M. Ovezmyradov, N. Kalugin, Z. Sun, Z. Yan, Z. Jin, J. M. Tour, **A. Lombardo**, A.C. Ferrari, L. Ren, J. Kono, "*Magneto-phonon resonance of graphite/graphene in high magnetic fields*", ICPS 2010, COEX, Seoul (Korea).
9. **A. Lombardo**, S. Milana, A.C. Ferrari, "*Shape-defined, isolated graphene layers*", Graphene UK-Japan workshop 2011, Lancaster (UK).
10. T.S. Kulmala, A. Fasoli, **A. Lombardo**, A. Colli, A.C. Ferrari, "*Fabrication of graphene nanoribbons via nanowire lithography and their Raman spectrum*", Graphene UK-Japan workshop 2011, Lancaster (UK).
11. F. Torrisi, T. Hasan, W. We, Z. Sun, **A. Lombardo**, T. Kulmala, G.W. Hsieh, F. Bonaccorso, P.J. Paul, D.P. Chu, A.C. Ferrari, "*Ink-Jet printed graphene electronics*", Graphene UK-Japan workshop 2011, Lancaster (UK).

12. M.R. Connolly, K.L. Chiu, **A. Lombardo**, A. Fasoli, A.C. Ferrari, D. Anderson, G.A.C. Jones, C.G. Smith, "*Tip-induced coupling of localized states in a graphene nanocostriction*", Graphene UK-Japan workshop 2011, Lancaster (UK).
13. J.R. Wallbank, R. Ferore, V. Zolyomi, E. McCann, W.J. Zhao, T. Kulmala, **A. Lombardo**, P.H. Tan, A.C. Ferrari, V.I. Fal'ko, "*Interpretation of the 2450cm^{-1} Raman peak in graphene*", Graphene UK-Japan workshop 2011, Lancaster (UK).

SOMMARIO

In questo lavoro sono stati presi in considerazione diversi aspetti legati alla progettazione, realizzazione e caratterizzazione di dispositivi elettronici in grafene.

Quest'ultimo, scoperto sperimentalmente solo nel 2004, presenta proprietà che lo rendono un eccellente candidato in ambito elettronico, quali elevatissime mobilità e conduttività termica, effetto di campo bipolare, resistenza meccanica e stabilità chimica.

Sono stati sviluppati innanzitutto diversi aspetti tecnologici: è stata ottimizzata la produzione di monocristalli privi di difetti al fine di massimizzare dimensioni e yield. È stata sviluppata una procedura di transfer che permette di spostare specifici cristalli in posizioni predefinite su substrati arbitrari senza indurre difetti strutturali ma anzi riducendo il doping. È stata poi presentata una tecnica per produrre, in un singolo passo litografico, cristalli del tutto isolati e di forma precisa.

Sono poi stati fabbricati dispositivi elettronici seguendo differenti approcci. È stata dimostrata la possibilità di realizzare nanoribbon in grafene utilizzando nanowire di silicio come maschere litografiche e i ribbon così fabbricati sono stati impiegati per la realizzazione di transistor ad effetto di campo.

Un approccio "bottom up" basato su dielettroforesi è stato inoltre sviluppato al fine di assemblare velocemente ed in parallelo un grande numero di cristalli di grafene o

nanoribbons tra coppie di elettrodi a partire da grafene preventivamente disperso in un solvente.

È stato studiato, tramite spettroscopia Raman, il comportamento del grafene sottoposto a deformazione meccanica monoassiale (strain), determinando sperimentalmente i parametri di Gruneisen per tale materiale e stabilendo un criterio che permette l'individuazione dell'orientamento cristallografico.

Infine è stato esaminato l'effetto dell'annealing in corrente tramite scanning gate microscopy monitorando il comportamento nel punto a minima conduttività in funzione di tempo e corrente utilizzati per l'annealing.

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 Motivazioni	2
1.2 Struttura della tesi.....	5
2. GRAFENE.....	7
2.1 Struttura.....	7
2.2 Proprietà elettroniche.....	8
2.3 Produzione.....	11
2.3.1 Micromechanical cleavage	11
2.3.2 Chemical vapour deposition.....	13
2.3.3 Liquid phase exfoliation.....	14
2.3.4 Graphene oxide reduction.....	15
2.3.5 Carbon segregation	16
2.3.6 Altri metodi.....	17
2.4 Caratterizzazione	18
2.4.1 Microscopia ottica.....	18
2.4.2 Spettroscopia Raman.....	21
2.4.3 Scanning probe.....	26
2.4.4 Microscopia elettronica.....	27

3. TECNOLOGIA DEL GRAFENE.....	29
3.1 Produzione.....	29
3.2 Transfer	32
3.3 Produzione di cristalli isolate e di forma definita.....	40
4. NANORIBBONS VIA NANOWIRE LITHOGRAPHY.....	45
4.1 Nanoowire lithography.....	45
4.2 Graphene nanoribbons	48
4.2.1 Produzione.....	48
4.2.2. Proprietà elettroniche.....	48
4.3 Produzione di GNR tramite nanowire lithography.....	51
4.4 Caratterizzazione elettrica.....	55
5. DIELECTROPHORETIC ASSEMBLY.....	58
5.1 Bottom up e top down.....	58
5.2 Grafene in dispersione.....	59
5.3 FET in graphene tramite dielettroforesi.....	60
5.4 Caratterizzazione elettrica.....	65
6. UNIAXIAL STRAIN.....	69
6.1 Strain	69
6.2 Determinazione sperimentale	70
6.3 Equazione secolare e parametric di Gruneisen	76
6.4 Orientamento cristallografico	80

7. ANNEALING IN CORRENTE: SCANNING GATE MICROSCOPY.....	85
7.1 Impurita' ed annealing.....	85
7.2 Scanning gate microscopy.....	86
7.3 Annealing in corrente in vuoto.....	86
8. CONCLUSIONI.....	95
BIBLIOGRAFIA.....	97

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

Per oltre cinquant'anni i dispositivi elettronici in silicio hanno dominato l'industria elettronica, seguendo inesorabilmente la "roadmap" profeticamente indicata negli anni Sessanta da Gordon Moore^{1,2} (co-fondatore di Intel) secondo la quale il numero di componenti su singolo *chip* di silicio cresce esponenzialmente rispetto al tempo, raddoppiando ogni due anni.

Ciò è stato possibile grazie al continuo sviluppo della tecnologia planare che ha permesso di ridurre drasticamente le dimensioni dei dispositivi, incrementandone prestazioni e complessità e riducendo allo stesso tempo il costo per singolo dispositivo integrato.

Questa crescita appare tuttavia difficile da sostenere nel prossimo futuro^{3,4}: se da una parte infatti il costante aumento della risoluzione nei processi di fabbricazione sembra rispondere bene alla sempre più stringente miniaturizzazione (tecnologie a 32 nm sono già disponibili⁵ e <22 nm sono previste³), dall'altra limitazioni intrinseche (quali ad esempio le correnti di leakage "off state" e la dissipazione di potenza dei C-MOS in standby⁴) richiedono lo sviluppo di strategie alternative e la ricerca di nuovi materiali.

Lo studio delle loro proprietà e la loro “ingegnerizzazione” appare quindi un fattore chiave per lo sviluppo della tecnologia elettronica del futuro.

In questo contesto il carbonio, materia prima per la vita e base di tutta la chimica organica, si configura come uno dei più interessanti e promettenti candidati.

Grazie alla flessibilità dei suoi legami esso si presenta infatti in molteplici strutture con proprietà fisiche completamente differenti, in funzione della loro differente dimensionalità. Se da una parte grafite e diamante sono state largamente investigati per molti anni, dall'altra altre forme di carbonio sono state rese disponibili solo di recente: nanotubi in carbonio sono stati riportati per la prima volta nel 1991⁶ mentre il grafene, seppur ben conosciuto teoricamente come “building block” per grafite, nanotubi e fullereni è stato isolato sperimentalmente solo nel 2004^{7,8}.

Quest'ultimo, costituito da un singolo piano di atomi di carbonio appare di grandissimo interesse in ambito elettronico ed optoelettronico grazie alle sue proprietà elettroniche, ottiche e meccaniche.

1.1 MOTIVAZIONI

La scelta di utilizzare il grafene in ambito elettronico è motivata da considerazioni fisiche e tecnologiche. Considerato termodinamicamente instabile^{9,10} esso è stato sperimentalmente isolato nel 2004 dal gruppo guidato da Andrei Geim e Kostantin Novoselov^{7,8}, risultato per il quale sono stati insigniti del premio Nobel per la fisica nel 2010.

Il grafene mostra eccezionali proprietà elettroniche, meccaniche ed ottiche. I suoi portatori di carica hanno elevatissima mobilità, superiore al silicio di ben due ordini di grandezza (circa $\sim 5 \cdot 10^4$ cm²/Vs a temperatura ambiente e fino a $\sim 10^6$ cm²/Vs a 4K) e possono percorrere distanze micrometriche senza scattering (trasporto “quasi-balistico”) già a temperatura ambiente^{11,12}.

Rispetto ai semiconduttori convenzionali, la cui mobilità decresce rapidamente se drogati¹³, il grafene mantiene elevata mobilità anche in presenza di drogaggio^{7,14,15}. I suoi portatori di carica si comportano inoltre come quasi-particelle (relativistiche) prive di massa ed il loro trasporto è descritto dalla un'equazione simile a quella di Dirac¹⁶.

Il grafene manifesta effetto di campo bipolare¹⁷ e di conseguenza i portatori di carica possono essere “tunati” in modo continuo tra elettroni e lacune. Può sostenere elevatissime densità di corrente, ben sei ordini di grandezza superiori al rame¹¹.

La struttura a bande del grafene può essere “ingegnerizzata” al fine di aprire una bandgap grazie a confinamento quantico ed effetti di bordo ottenuti riducendo le sue dimensioni laterali fino a qualche decina di nanometri, strutture note come *nanoribbons*¹⁸. La dispersione lineare del grafene permette inoltre tunabilità a larga banda per applicazioni fotoniche ed optoelettroniche, quali fiber laser¹⁹ e photodetector per comunicazioni ottiche high-speed²⁰.

Il grafene è un eccellente candidato anche nel nascente ambito della “spintronica”, neologismo con cui viene indicata la branca dell'elettronica *solid state* in cui sia carica che spin dell'elettrone vengono sfruttate al fine di manipolare o memorizzare l'informazione²¹. La debole interazione spin-orbita del carbonio garantisce infatti un lungo tempo di rilassamento per gli spin²² e quindi il grafene può essere utilizzato come canale non magnetico in dispositivi spin-valve^{23,24}.

Una volta iniettate, correnti spin-polarizzate possono essere controllate non soltanto mediante l'applicazione di un campo magnetico e un voltaggio tra source e drain ma anche per effetto di campo²⁵, permettendo la realizzazione di dispositivi con nuove funzionalità in cui questi due effetti sono combinati.

Il grafene possiede inoltre eccellenti qualità meccaniche, con un modulo di Young di $\sim 1\text{TPa}$ e tensione di rottura²⁶ di $\sim 42\text{N/m}^{-1}$. Può essere deformato elasticamente fino al 20%²⁷ (più di ogni altro cristallo) e sospeso a formare membrane²⁸. Il grafene mostra infine conduttività termica record, pari a $\sim 5000\text{ W/mK}$ a temperatura ambiente²⁹.

L'interesse del grafene nell'ambito della realizzazione di dispositivi elettronici è motivata anche da ragioni tecnologiche. Monocristalli di grafene ad elevatissima qualità cristallina e di dimensioni sino al mm^2 possono essere prodotti in maniera relativamente semplice^{7,8} e, se depositati su substrati opportuni, possono essere visualizzati ed identificati tramite microscopio ottico nonostante il loro spessore monoatomico^{30,31}.

Una volta prodotti, i cristalli possono essere facilmente caratterizzati: in particolare la spettroscopia Raman permette una veloce ed univoca individuazione dei monolayer³², ma anche di individuare eventuale presenza di difetti³², tipo e quantità di doping^{33,34,35} ed investigare natura e qualità dei bordi dei cristalli³⁶.

La ben nota e sviluppata tecnologia planare può essere immediatamente applicata ai cristalli prodotti: fotolitografia e litografia a fascio elettronico o laser, insieme a dry-etching e deposizione di film metallici o isolanti, permettono di definire con precisione sub-micrometrica forma e dimensioni dei monocristalli e definire su di essi strutture quali elettrodi. Essendo infine un materiale realmente bidimensionale il grafene permette nuove prospettive nello studio dei sistemi elettronici a due dimensioni, in cui le onde elettroniche

possono essere direttamente investigate così come la loro interazione con altri materiali quali dielettrici high-k, superconduttori o materiali ferromagnetici¹¹.

1.2 STRUTTURA DELLA TESI

Il capitolo 2 riassume brevemente struttura e proprietà del grafene, insieme a metodi e tecniche usati per la sua produzione e caratterizzazione.

Nei successivi capitoli sono riportati i risultati sperimentali ottenuti dal dottorando nel corso del dottorato di ricerca.

Il capitolo 3 é dedicato agli strumenti tecnologici da lui sviluppati al fine di realizzare dispositivi elettronici in grafene. Viene illustrata innanzitutto la tecnica messa a punto per la produzione di monocristalli di elevata qualità cristallina e notevoli dimensioni. É poi descritta una procedura sviluppata per trasferire i cristalli, una volta prodotti e caratterizzati, in posizioni predefinite su differenti substrati. Inoltre viene presentata una tecnica che, sfruttando questa procedura in modo “inverso”, permette la produzione di cristalli totalmente isolati e di forma definita in un singolo step litografico.

Il capitolo 4 riporta fabbricazione e caratterizzazione di nanoribbon di grafene tramite “nanowire lithography”, tecnica dove nanowire di silicio vengono utilizzate come maschere litografiche per realizzare nanostrutture. Una volta dimostrata la possibilità di realizzare nanoribbon seguendo questo approccio, viene riportato il loro utilizzo in dispositivi ad effetto di campo (FET).

Il capitolo 5 descrive la fabbricazione parallela di dispositivi ad effetto di campo ad elevata densità. Cristalli di grafene e nanoribbon, ottenuti in fase liquida tramite sonicazione della grafite, vengono assemblati tra coppie di elettrodi tramite dielettroforesi.

Il capitolo 6 é dedicato allo studio, effettuato tramite spettroscopia Raman, del comportamento del grafene sottoposto a deformazione meccanica. Vengono determinati sperimentalmente i parametri di Gruneisen ed inoltre viene stabilito un criterio che permette di individuare l'orientamento cristallografico.

Il capitolo 7 illustra uno studio, effettuato tramite scanning gate microscopy, della disomogeneità del punto di minima conduttività (neutrality point) in campioni di grafene sottoposti a annealing in corrente.

Il capitolo 8 riporta infine le conclusioni.

CAPITOLO 2

GRAFENE

2.1 STRUTTURA

Il grafene è una forma cristallina del carbonio i cui atomi, ibridizzati sp^2 , sono disposti in una struttura planare di spessore monoatomico.

Il reticolo cristallino è formato da esagoni di cui gli atomi occupano i vertici ed è scomponibile in due sotto-reticoli triangolari³⁷ (fig. 2.1). L'ibridazione degli orbitali s , $2p_x$ and $2p_y$ permette la formazioni di forti legami σ che connettono ciascun atomo con altri tre.

La lunghezza di legame risulta $a_{cc} = 1.42 \text{ \AA}$ ³⁷. Il quarto elettrone di valenza si trova nell'orbitale $2p_z$ che è ortogonale al piano del grafene e risulta riempito a metà. Gli orbitali $2p_z$ di atomi adiacenti possono legarsi tra di loro, formando una banda π (riempita a metà).

Il reticolo cristallino del grafene nello spazio reale ed in quello reciproco è mostrato in fig. 2.1. In quest'ultimo si possono individuare punti ad elevata simmetria nella zona di Brillouin: Γ , K, M e K'.

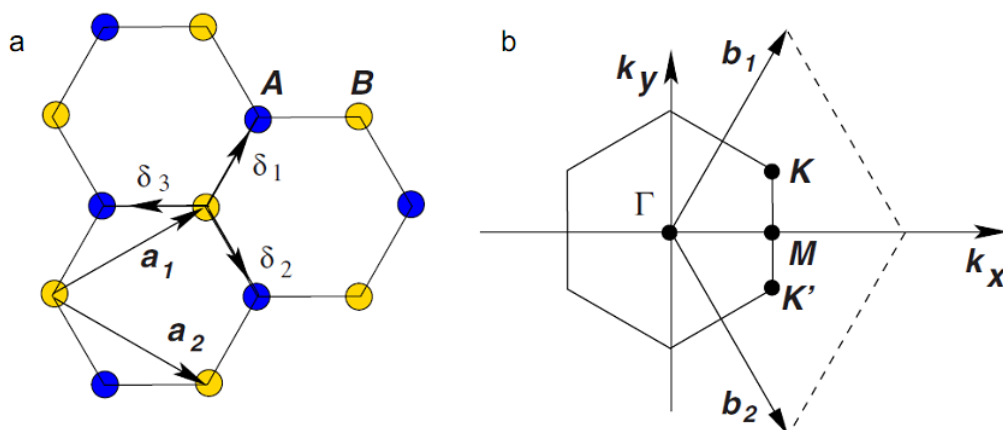


Fig.2.1: (a) Reticolo cristallino del grafene nello spazio reale. La cella unitaria contiene due atomi (A e B) ed il reticolo è formato da due sotto-reticoli triangolari. \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 sono i vettori di base, mentre δ_1 , δ_2 e δ_3 sono i vettori che connettono i tre atomi più vicini. (b) Corrispondente reticolo nello spazio reciproco. \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 sono i vettori di base, mentre Γ , K, M e K' sono punti ad elevata simmetria nella zona di Brillouin. (Adattata da[37])

2.2 PROPRIETÀ ELETTRONICHE

Le struttura elettronica del grafene può essere descritta usando una Hamiltoniana *tight-binding*^{38,39}. Poiché le bande σ di legame e antilegame sono ben separate in energia (>10 eV nel punto Γ , centro della zona di Brillouin) esse possono essere trascurate in una derivazione semi-empirica, ricavando quindi l'intera struttura elettronica dalle sole bande π ³⁹.

La sovrapposizione delle funzioni d'onda degli orbitali $p_z(\pi)$ e s o p_x e p_y è strettamente zero per simmetria e di conseguenza gli elettroni appartenenti agli orbitali p_z , che formano i legami π possono essere trattati indipendentemente dagli altri elettroni di valenza.

Questa approssimazione permette di ricavare la struttura elettronica del grafene ed ottenere la relazione di dispersione $E^\pm(k_x, k_y)$ considerando come interagenti solo atomi immediatamente adiacenti:

$$E^\pm(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + \frac{4 \cos(\sqrt{3}k_x a) \cos(k_y a)}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (2.1)$$

dove $a = \sqrt{3}acc$ mentre γ_0 rappresenta l'integrale di trasferimento tra gli orbitali π di atomi adiacenti (valori tipici per γ_0 sono 2.9–3.1 eV). I vettori $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ nella prima zona di Brillouin rappresentano l'insieme dei momenti angolari disponibili che gli elettroni possono assumere. Ciascun atomo possiede un elettrone p_z , poiché gli altri tre elettroni di valenza (s , p_x , p_y) sono impegnati nella banda σ . La banda (-) nell'equazione (2.1) risulta quindi totalmente occupata, mentre quella (+) è totalmente vuota. Queste due bande si toccano nel punto \mathbf{K} , noto come Dirac point³⁷. La struttura a bande del grafene è mostrata in fig. 2.2.

Espandendo l'equazione (2.1) intorno ai punti \mathbf{K} e \mathbf{K}' si ottiene un andamento lineare per la dispersione:

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}| \quad (2.2)$$

dove $\mathbf{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$ e v_F è la velocità di gruppo (velocità di Fermi) degli elettroni, data da:

$$v_F = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar} \sim 10^6 m/s \quad (2.3)$$

La (2.2) rappresenta la soluzione dell'Hamiltoniana:

$$H = \pm \hbar v_F (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\kappa}) \quad (2.4)$$

nei punti $\mathbf{K}(\mathbf{K}')$. $\boldsymbol{\kappa} = -i$ and $\boldsymbol{\sigma}$ sono le pseudo spin Pauli matrices nello spazio dell'ampiezza degli elettroni nei due sotto-reticoli A e B^{38,39}.

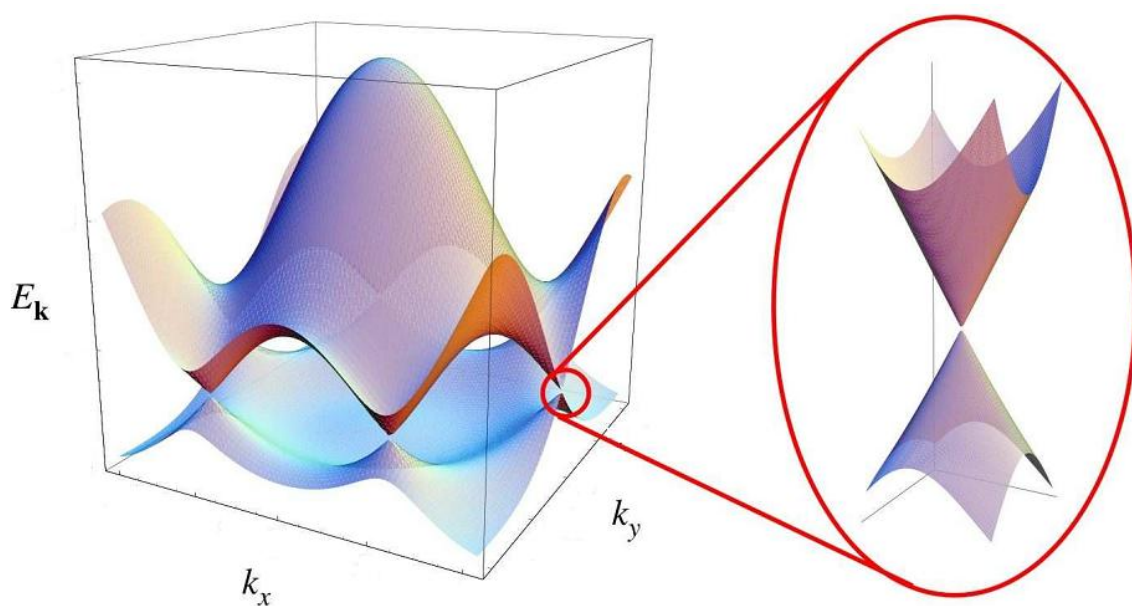


Fig.2.2: Struttura a bande del grafene. A basse energie la dispersione ha un andamento lineare. La banda di valenza e quella di conduzione si toccano nel punto \mathbf{K} (Dirac point) (Adattata da[37]).

A seguito del comportamento relativistico dei suoi portatori di carica il grafene mostra fenomeni come l'integer e fractional quantum Hall effect^{40,41} e minima conduttività $\sim 4e^2/h$ anche quando la concentrazione dei portatori tende a zero¹⁶.

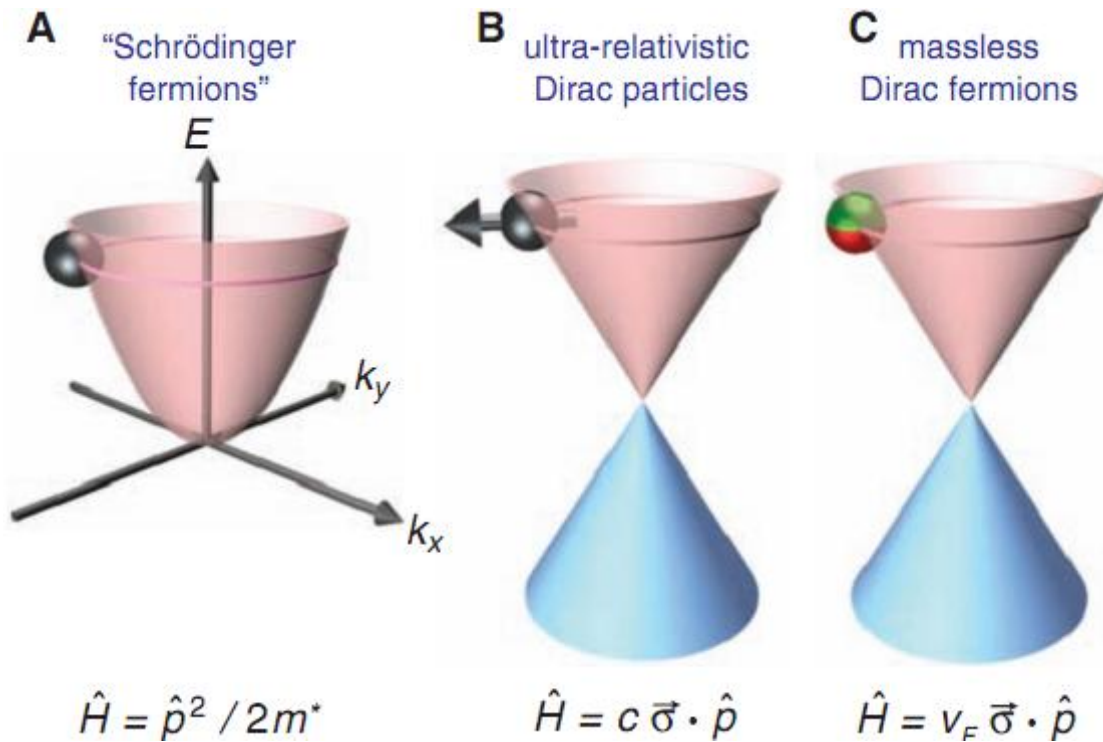


Fig.2.3: (a) Nella fisica dello stato solido i portatori di carica sono normalmente descritti tramite l'equazione di Schrödinger dove m^* rappresenta la massa effettiva, diversa dalla massa a riposo dell'elettrone (p è l'operatore momento); (b) le particelle relativistiche nel limite di massa nulla sono descritte dall'equazione di Dirac, dove c rappresenta la velocità della luce e $\vec{\sigma}$ è la matrice di Pauli; (c) I portatori di carica nel grafene sono definiti "fermioni di Dirac privi di massa" e sono descritti da un'equazione (a due dimensioni) analoga a quella di Dirac, in cui la velocità di Fermi ($v_F \sim 10^6$ m/s) assume il ruolo della velocità della luce mentre la matrice (2D) degli pseudospin descrive i due sottoreticoli del grafene (Adattata da [11])

2.3 PRODUZIONE

2.3.1 MICROMECHANICAL CLEAVAGE

La tecnica di produzione denominata "micromechanical cleavage" consiste nel progressivo assottigliamento della grafite tramite l'uso di tape adesivi^{7,8}. Questo metodo, che ha permesso

di isolare sperimentalmente per la prima volta il grafene^{7,8}, è tuttora il riferimento per la produzioni di monocristalli ad elevatissima qualità cristallografica.

Campioni fino a dimensioni millimetriche possono essere prodotti tramite questa tecnica¹¹ che è largamente utilizzata per produrre cristalli per l'investigazione delle proprietà del grafene o la realizzazione dispositivi proof-of-concept.

Svantaggio di tale metodo è lo yeld piuttosto basso di monolayer che lo rende non utilizzabile per applicazioni che richiedono grandi aree e per un'effettiva produzione industriale.

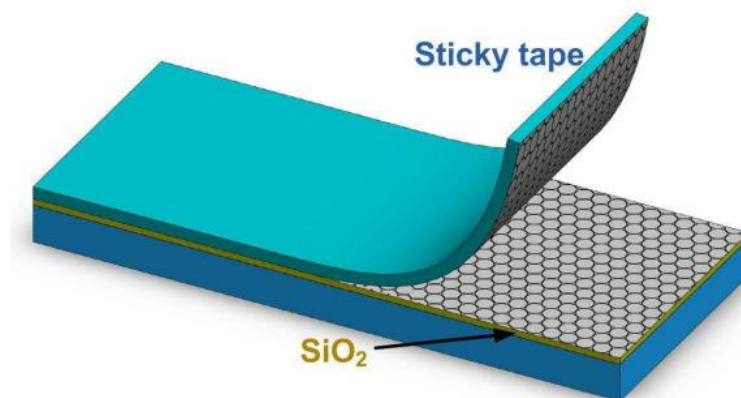


Fig.2.4: Micromechanical cleavage: tramite l'uso di tape adesivi piccoli cristalli di grafite vengono progressivamente assottigliati. Il tape su cui si trova la grafite viene posto in contatto con un substrato (tipicamente SiO_2). A causa di interazioni di Wan der Waals piccola parte del materiale viene trasferito dal tape al substrato, tra cui anche monolayers.

2.3.2 CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION

La produzione tramite chemical vapour deposition (CVD) permette la crescita del grafene (mono e few-layer) al di sopra di un substrato a partire da un precursore molecolare, introdotto in forma gassosa e che si decompone sulla superficie del substrato su cui è stato preventivamente depositato un catalizzatore^{42,43,44,45,46}.

L'utilizzo di plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) permette la crescita anche in assenza di catalizzatore⁴⁷. Film cresciuti tramite questa tecnica sono composti da piccole isole monocristalline e non da un singolo monocristallo come nel caso dell'esfoliazione meccanica ma le loro dimensioni possono essere molto notevoli, e film fino a 30 pollici sono stati riportati⁴⁶.

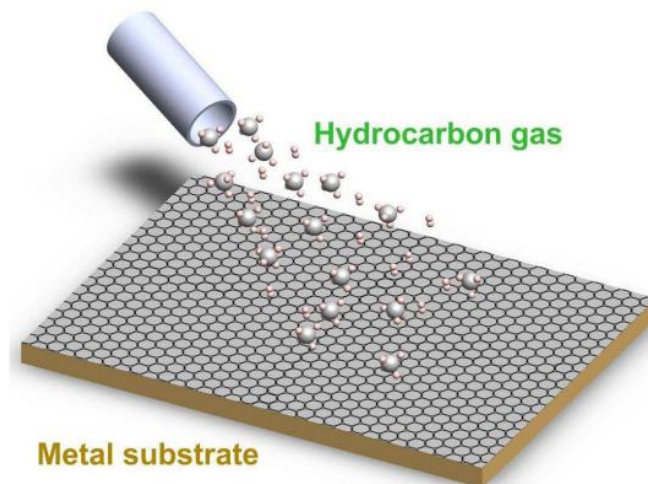


Fig.2.5 Chemical Vapour Deposition (CVD). La decomposizione di un gas precursore, agevolata da un catalizzatore, permette la crescita di un film di grafene.

Una intensa attività di ricerca è concentrata sul miglioramento della qualità strutturale ed elettronica del grafene prodotto tramite CVD, con risultati molto promettenti⁴⁸.

In una prospettiva di lungo periodo tale metodo di produzione appare essere il più promettente per la realizzazione di wafer di grafene di costo limitato per un effettivo impiego industriale e commerciale di tale materiale¹¹.

2.3.3 LIQUID PHASE EXFOLIATION

La grafite viene inizialmente dispersa in solventi acquosi⁴⁹ o non-acquosi⁵⁰ e successivamente esfoliata tramite agitazione ultrasonica che rompe i deboli legami π tra i piani di grafene che la formano. Il processo dà luogo alla formazione di monolayer e di few layer. Yield di monolayer fino a ~70% sono stati riportati usando debole sonicazione in acqua con sodium deoxycholate seguita da sedimentation-based ultracentrifugation⁵¹.

L'utilizzo combinato di sali biliari come tensioattivi e density gradient ultracentrifugation (DGU) ha permesso di isolare cristalli formati da un preciso numero di layer⁵². È stato inoltre riportato l'utilizzo di grafite in cui sono stati intercalati composti⁵³ o di grafite espansa⁵⁴.

L'esfoliazione di grafite espansa tramite sonicazione seguita da centrifuga ha inoltre permesso la realizzazione di nanoribbons di larghezza inferiore ai 10 nm⁵⁵. In generale l'esfoliazione da fase liquida permette di produrre dispersioni ad alta concentrazione di monolayer, in cui la dimensione dei singoli flake è tuttavia molto piccola.

Tali dispersioni possono essere depositate su un substrato al fine di realizzare film conduttori trasparenti (in cui i piccoli flake si sovrappongono creando un percorso conduttivo) per applicazioni quali celle solari, display e touch screen.

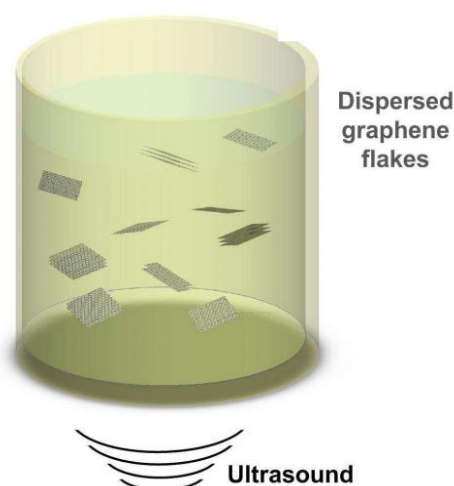


Fig.2.6: Liquid phase exfoliation (LPE). La grafite, dispersa in un solvente, viene scomposta in mono e few-layers tramite bagno ultrasonico. Ulteriori processi, come density gradient ultracentrifugation (DGU) permettono di isolare frazioni ad elevato contenuto di monolayer.

2.3.4 GRAPHENE OXIDE REDUCTION

Graphene oxide (GO) può essere ottenuto a tramite sonicazione di graphite oxide⁵⁶, secondo il metodo sviluppato da Hummers già negli anni 50⁵⁷. L'ossidazione della grafite in presenza di acidi e ossidanti rompe i legami sp^2 ed introduce gruppi idrossidi o epossidici^{58,59}. Gruppi carboxylic e carbonyl risultano legati ai bordi, rendendo il GO facilmente dispersibile in acqua e molti altri solventi.

Nonostante cristalli di GO di dimensioni relativamente grandi possono essere prodotti, una notevole quantità di difetti è sempre presente e i campioni sono elettricamente isolanti. GO può essere ridotto, ma il graphene così prodotto non riacquista le proprietà elettriche del materiale di partenza^{60,58}.

2.3.4 CARBON SEGREGATION

Il graphene può essere cresciuto epitassialmente al di sopra di altri cristalli a seguito della segregazione del carbonio seguita da annealing ad alta temperatura.

La grafitizzazione del carburo di silicio (SiC) conseguente alla sublimazione del silicio ad alta temperatura e vuoto spinto è ben nota^{61,62} e la possibilità di crescere epitassialmente il grafene su entrambe le facce (Si-terminated e C-terminated) è stata estensivamente studiata^{63,64,65,66,67}.

Film di elevata qualità possono essere accresciuti su SiC in atmosfera di Argon⁶⁸, mentre un trattamento di idrogeno permette il disaccoppiamento del grafene dal substrato sottostante⁶⁹.

Grafene è stato inoltre cresciuto epitassialmente su metalli di transizione come rutenio^{70,71,72,73} e nickel⁷⁴. Inoltre è stata recentemente riportata la sintesi di grafene al di sopra di film di Ni(111) depositati su highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)⁷⁵.

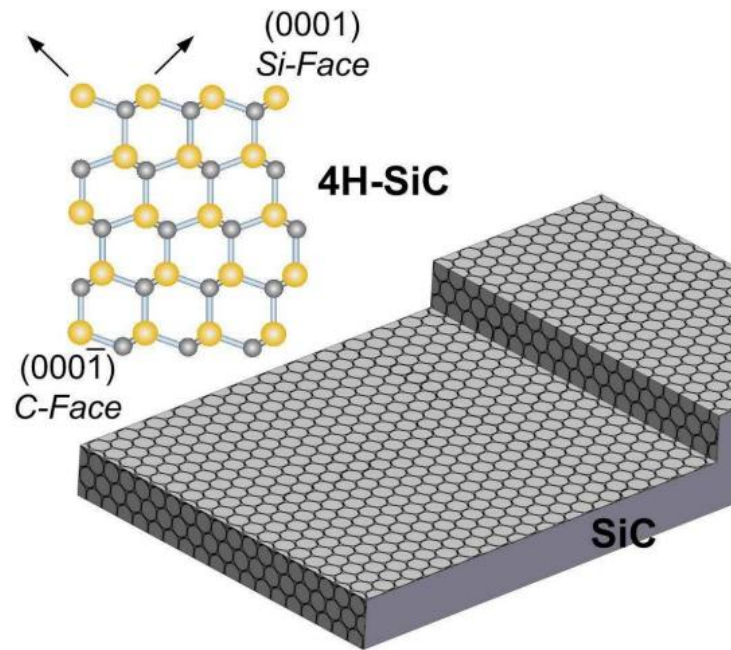


Fig.2.7: Crescita su SiC. Ad alta temperatura il Si sublima lasciando film grafiteici su entrambe le facce del cristallo (Si-terminated e C-terminated)

2.3.5 ALTRI METODI

Ulteriori metodi per la produzione del graphene comprendono la sintesi chimica di idrocarburi poliaromatici (nanografeni) che vengono successivamente assemblati per formare strutture cristalline^{76,77}, l'utilizzo dell'attrazione elettrostatica per estrarre "fogli" di grafene isolato localizzabili sulla superficie della grafite HOPG e che vengono poi rilasciati al di sopra di un substrato tramite applicazione di una tensione⁷⁸ ed infine l'intercalazione di biossido di carbonio in grafite naturale al fine di esfoliarla⁷⁹.

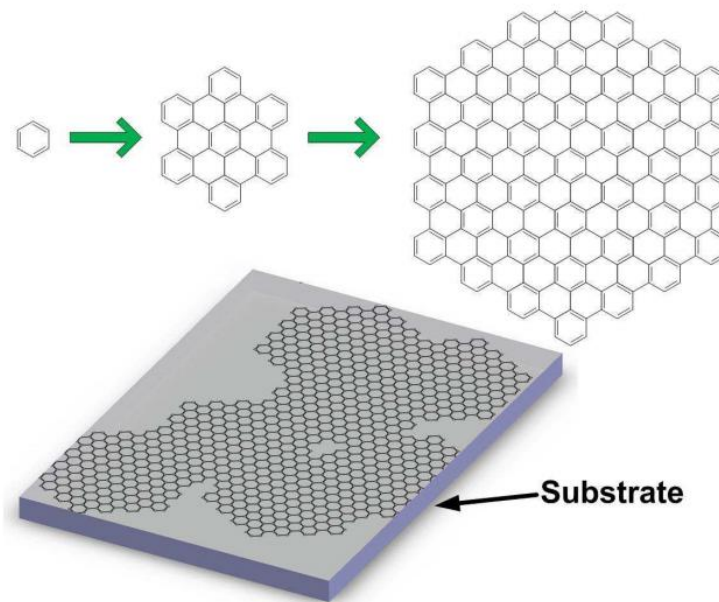


Fig.2.8: Sintesi chimica. Nanografeni vengono prodotti chimicamente a partire da idrocarburi poliaromatici e successivamente assemblati a formare una struttura cristallina.

2.4 CARATTERIZZAZIONE

2.4.1 MICROSCOPIA OTTICA

Nonostante il suo spessore di appena un atomo il grafene, se posizionato su substrati opportuni, risulta visibile tramite semplice microscopio ottico^{30,31}. Ciò è possibile grazie al verificarsi di un fenomeno di interferenza, che fa in modo che ci sia un contrasto sufficiente^{30,31}. In figura 2.9 è riportata l'immagine ottica di un campione di grafene preparato su un substrato di silicio ricoperto da 300 nm di ossido cresciuto termicamente.

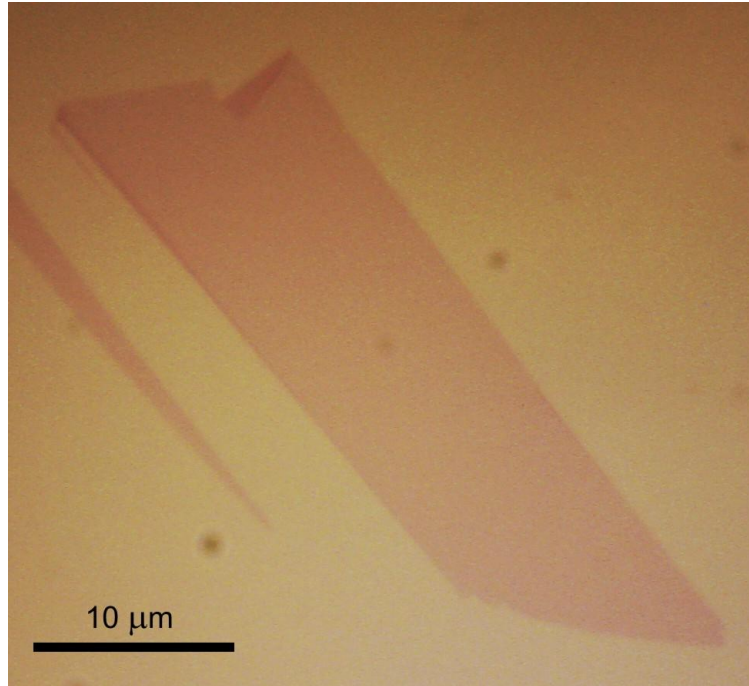


Fig.2.9: Grafene prodotto tramite micromechanical cleavage su Si+SiO₂.L'accurata scelta dello spessore dell'ossido (300nm) garantisce la visibilità ottica del grafene, nonostante il suo spessore di appena un atomo.

L'immagine ottica prodotta dal microscopio ottico risulta dalla sovrapposizione di tre contributi, ovvero il campo riflesso alle tre interfacce: aria-grafene (E_G), grafene-SiO₂ (E_{SiO_2}) e SiO₂-Si (E_{Si}). Il background è invece il risultato della sovrapposizione delle riflessioni alle interfacce aria-SiO₂ e SiO₂-Si. Il campo visto dal detector è dominato da due contributi: il campo riflesso dal grafene e quello riflesso dal silicio dopo aver attraversato il grafene e il SiO₂. L'intensità del campo può essere quindi approssimata come³¹:

$$I \sim |E_G + E_{Si}|^2 = |E_G|^2 + |E_{Si}|^2 + 2|E_G||E_{Si}|\cos\varphi \quad (2.5)$$

dove φ rappresenta la variazione totale di fase.

Poiché il campo riflesso dal grafene è trascurabile ($|E_G|^2 \sim 0$), il contrasto δ si può esprimere come il risultato dell'interferenza con il campo riflesso riflesso dal silicio³¹:

$$\delta = \frac{(I_{Si} - I)}{I_{Si}} \sim \frac{-2 |E_G|}{|E_{Si}| \cos \varphi} \quad (2.6)$$

che, assumendo unitaria la riflessione del silicio, può essere semplificata in:

$$\delta = -2\sqrt{R_G} \cos \varphi \quad (2.7)$$

Dove R_G rappresenta la riflettività del grafene. Da questa relazione si evince come il SiO_2 si comporti da spacer e il contrasto sia definito dalla variazione di fase della luce riflessa dal Si sottostante lo strato di SiO_2 .

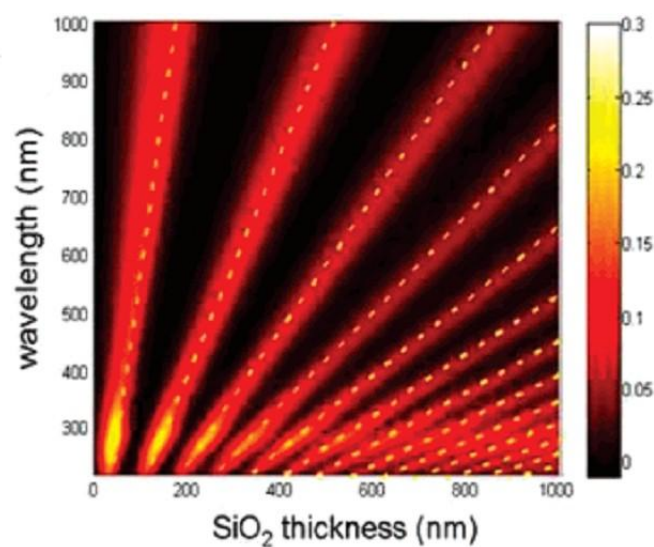


Fig.2.10: Contrasto del grafene in funzione dello spessore dell'ossido (spacer) e della lunghezza d'onda utilizzata (Adattata da [31]).

Il contrasto può quindi essere massimizzato variando lo spessore o l'indice di rifrazione dello spacer^{30,31}. In figura 2.10 è riportato l'andamento del contrasto in funzione di lunghezza d'onda e spessore di SiO₂. Il massimo contrasto corrisponde ai minimi della riflettività del background, ovvero quando il SiO₂ si comporta come uno strato antiriflesso. Valori ottimali risultano quindi ~300nm e ~90nm³¹.

2.4.2 SPETTROSCOPIA RAMAN

La spettroscopia Raman è una tecnica di caratterizzazione rapida e non distruttiva particolarmente adatta per investigare strutture in carbonio di ogni morfologia e dimensionalità⁸⁰.

Nel caso del grafene, essa permette una veloce ed univoca identificazione dei monolayer³² ed inoltre consente di monitorarne doping, difetti, disordine, modificazioni chimiche ed investigare natura e qualità dei bordi^{32,33,34,35,36,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92}.

Tutti i sistemi in carbonio mostrano dei picchi in comune nella regione 800-2000 cm⁻¹. Il picco G corrisponde al fonone E_{2g} al centro della zona di Brillouin (Γ point), e si trova a ~1580cm⁻¹. Il picco D è dovuto al “breathing” degli anelli esagonali che formano il reticolo cristallino, richiede un difetto per essere attivato^{92,89,93} e si trova a ~1350 cm⁻¹ quando il campione viene eccitato a 514 nm. Esso corrisponde a fononi trasverso-ottici (TO) intorno a **K**^{90,91}, è attivato attraverso doppia risonanza (DR) e risulta fortemente dispersivo rispetto all'energia di eccitazione a causa della Kohn anomaly a **K**⁸².

Il processo di attivazione del picco D avviene tra due coni di Dirac come mostrato in figura 2.11(d): (i) un laser induce l'eccitazione di una coppia elettrone-lacuna; (ii) l'elettrone scattera con un fonone scambiando un momento $q \sim \mathbf{K}$; (iii) un difetto permette lo scattering inverso garantendo la conservazione del momento ; (iv) ricombinazione elettrone-lacuna.

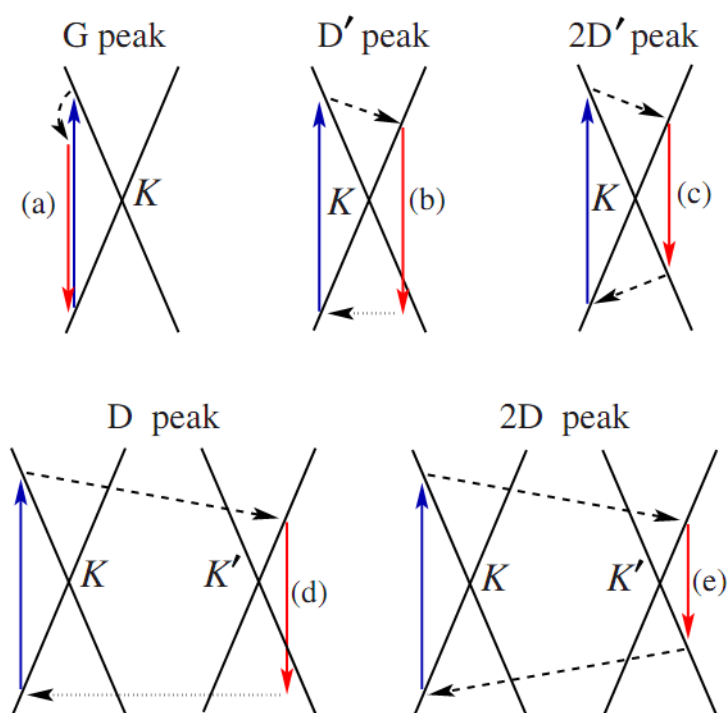


Fig.2.11: Ruolo della relazione di dispersione lineare (coni di Dirac, linee continue in nero) nello scattering di Raman: (a) picco G, processo ad un solo fonone che avviene tutto all'interno di un cono, (b) picco D', anch'esso coinvolge un solo cono e richiede un difetto per la sua attivazione, (c) picco 2D', processo a due fononi che avviene tra coni differenti, (d) picco D, processo ad un fonone tra coni differenti, richiede un difetto per soddisfare la conservazione del momento angolare, (e) picco 2D, processo a due fononi tra coni differenti. Le frecce verticali indicano transizioni interbanda accompagnate da assorbimento (freccie verso l'alto) o emissione (freccia verso il basso) di fononi. Il momento angolare del fotone è trascurato. (Adattata da [94]).

La doppia risonanza può avvenire anche all'interno dello stesso cono (intervalley), connettendo due punti attorno a K o K', come mostrato in figura 2.11(b). Tale processo determina il picco denominato D', che si trova a $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ quando il campione è eccitato a 514 nm.

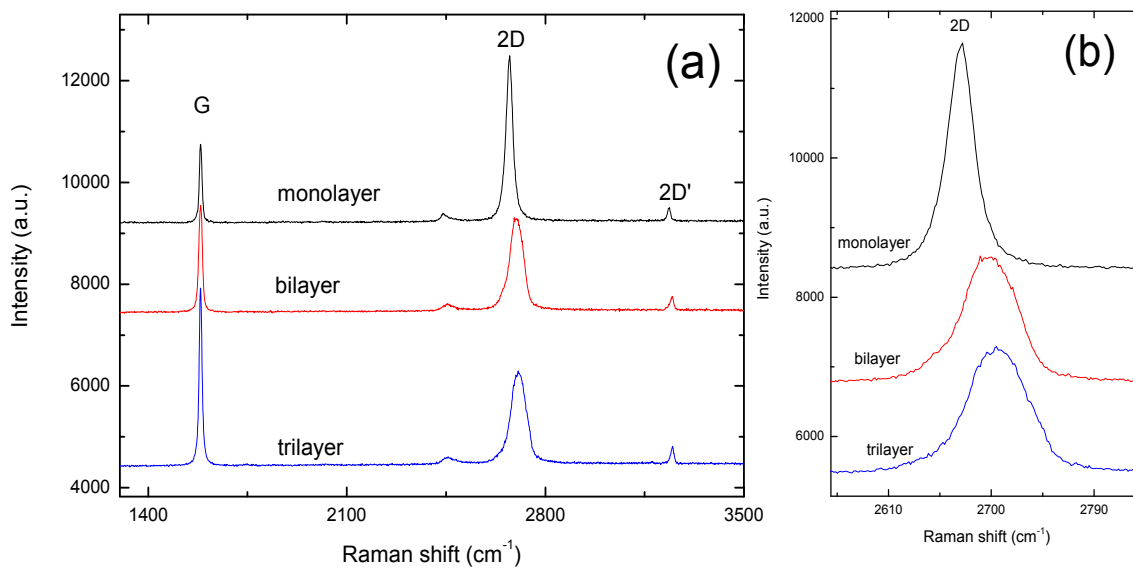


Fig.2.12: Spettri Raman di monolayer, bilayer e trilayer. L'analisi del picco 2D (b) permette di discriminare univocamente i monolayer. Non sono presenti i picchi D e D', che richiedono la presenza di difetti per la loro attivazione.

Il picco 2D è il secondo ordine del picco D. Esso è formato da una singola componente nel grafene monolayer (SLG) mentre si scompone in quattro componenti nel caso del bilayer (BLG) riflettendo l'evoluzione della struttura a bande in funzione del numero di layer³². Una accurata analisi della sua forma permette quindi di distinguere i monolayer da bilayer e multilayer, come illustrato in figura 2.12. Il picco 2D' è il second'ordine del picco D'.

Poiché sia 2D che 2D' sono generati da un processo in cui la conservazione del momento è soddisfatta da due fononi con opposto vettore d'onda (\mathbf{q} e $-\mathbf{q}$) essi non richiedono la presenza di difetti per essere attivati e sono quindi sempre presenti⁹⁴. Il grafene di elevata qualità cristallografica mostra quindi i picchi G, 2D e 2D' ma non D e 2D'³².

Inoltre, assumendo la simmetria elettrone-lacuna, i due picchi a due fononi sono sempre risonanti^{95,96}. Ciò significa che la conservazione di energia e momento sono sempre soddisfatti in tutti i passi del processo Raman, come illustrato schematicamente nelle figure 2.11 (c) ed (e). Quindi tutti gli stati intermedi sono reali. Come conseguenza, la spettroscopia Raman a due fononi è sensibile alle dinamiche che la coppia elettrone-lacuna fotoeccitata può subire^{33,34, 94}. Un tipico spettro di grafene privo di difetti è riportato in figura 2.12, mentre la figura 2.13 mostra lo spettro di un grafene in cui sono presenti dei difetti.

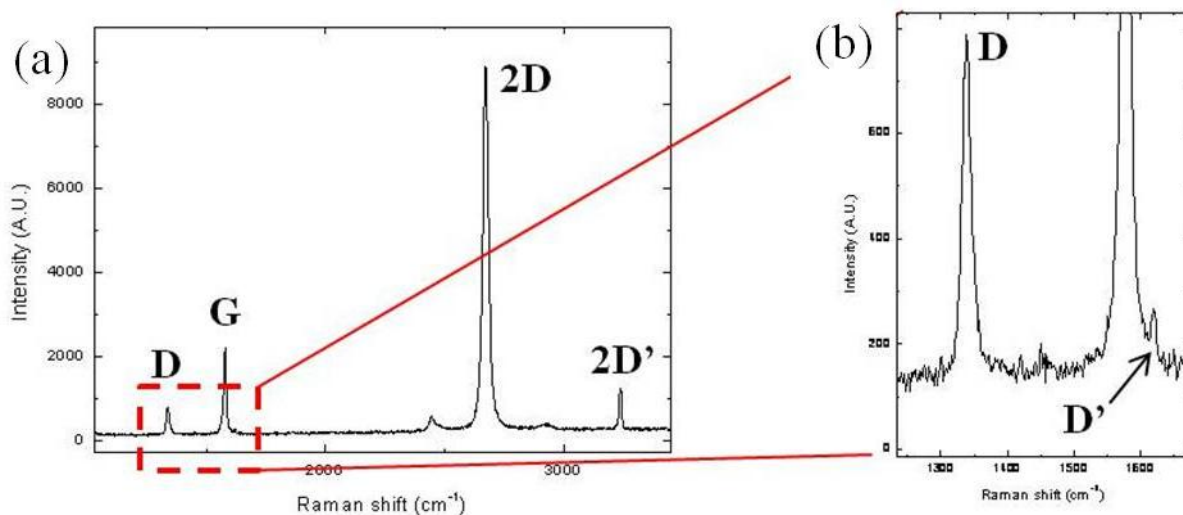


Fig.2.13: Spettro Raman di grafene in cui sono presenti difetti. Rispetto a quanto mostrato in figura 2.12 sono presenti i picchi D e D'.

La spettroscopia Raman permette inoltre di identificare tipo e quantità di doping. Una certa quantità di doping è comunemente osservato nei campioni di grafene, a causa della presenza di cariche sulla superficie o all'interfaccia con il substrato che lo ospita^{35,97}. Esso può inoltre essere indotto applicando una tensione tramite un gate^{33,34,88,98}.

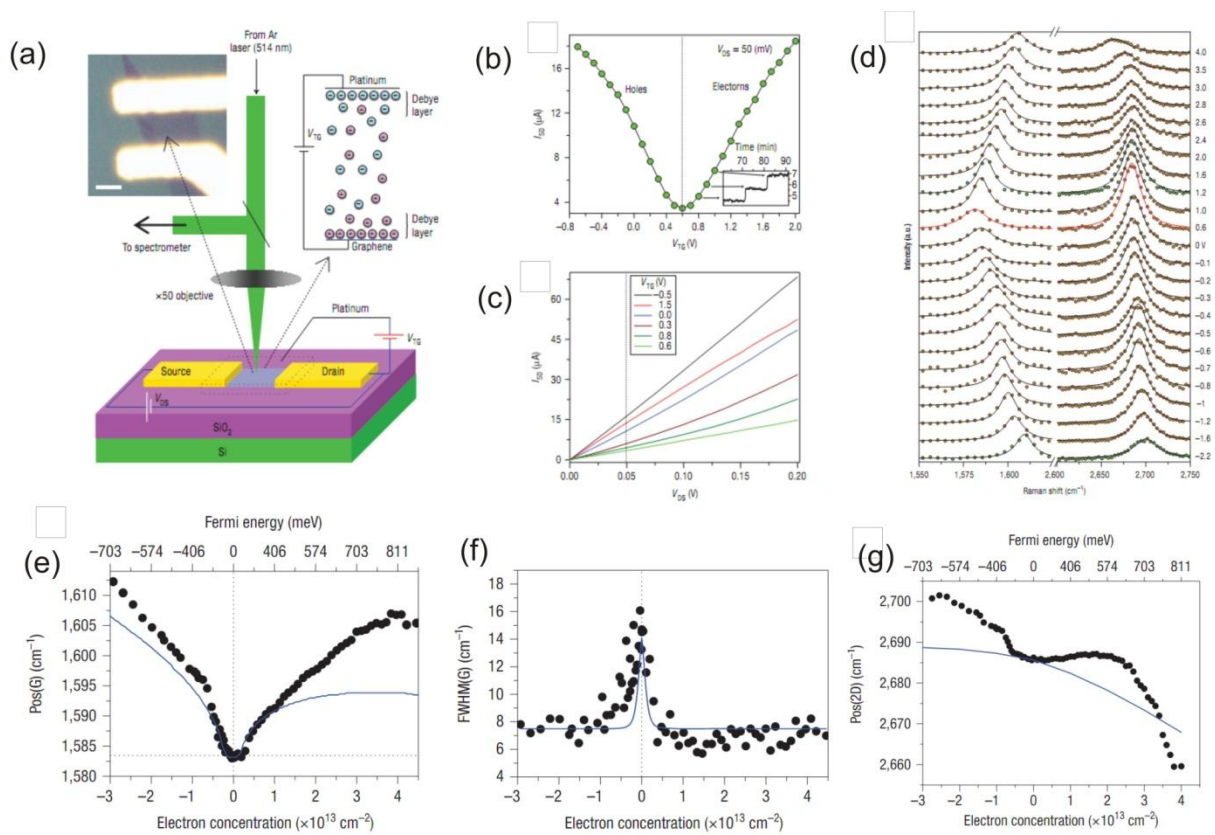


Fig.2.14: Analisi del doping tramite spettroscopia Raman. (a) transistor in grafene con top-gate elettrochimico, che permette di raggiungere elevati livelli di doping ($5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) (b) I_{SD} in funzione della tensione V_{TG} applicata al top-gate, con il tipico effetto di campo bipolare. (c) I_{SD} in funzione di V_{DS} per differenti tensioni di gate. (d) Evoluzione degli spettri Raman al variare di V_{TG} . La curva rossa corrisponde al Dirac point. (e) posizione ed (f) FWHM del picco G in funzione della concentrazione di portatori (g) posizione del picco 2D in funzione della concentrazione di portatori. Le curve in blu in (e,f,g) sono gli andamenti ricavati da simulazioni. (Adattata da [34]).

Per effetto dello spostamento del livello di Fermi dovuto a impurità cariche o effetto di campo (o entrambi) il picco G si sposta verso shift più alti, poiché viene a mancare la Kohn anomaly non-adiabatica a Γ ^{33,99}. Allo stesso tempo la sua full width at half maximum (FWHM) diminuisce a causa del Pauli blocking^{33,100} e satura per spostamenti del livello di Fermi superiori a metà dell'energia del fonone^{33,100,88}. La presenza di doping influenza la posizione del picco 2D, spostando la sua posizione verso shift più elevati (doping di tipo p) o più piccoli (doping di tipo n), mentre la sua FWHM non subisce variazioni^{32,33,35}. Inoltre sia il rapporto tra le intensità dei picchi 2D e G sia quello tra le loro aree sono massimi in campioni intrinseci e diminuiscono all'aumentare del doping^{32,101}.

2.4.3 SCANNING PROBE MICROSCOPY

Con il termine “scanning probe microscopy” (SPM) si intendono quelle tecniche in cui una punta estremamente sottile viene fatta scorrere, grazie a trasduttori piezoelettrici ed un sofisticato sistema di controllo, sulla superficie del campione da esaminare.

Di particolare interesse per caratterizzare il grafene appaiono atomic force microscope (AFM), scanning tunnel microscopy (STM) e kelvin probe microscopy (KPM). La prima permette la determinazione della morfologia ed il conteggio del numero di layer. STM operato sotto vuoto spinto permette di raggiungere risoluzione atomiche¹⁰² (figura 2.15), mentre KPM permette l'investigazione di proprietà quali il lavoro di estrazione¹⁰³.

L'utilizzo di scanning gate microscopy verterà esposto nel capitolo 8.

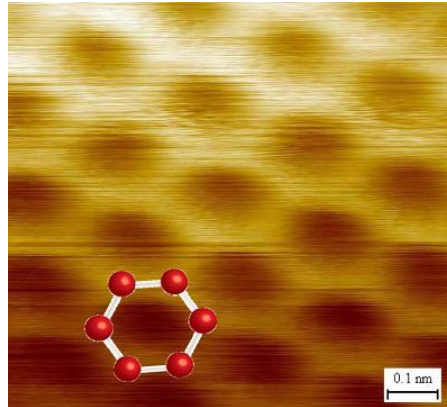


Fig.2.15: Immagine topografica ottenuta tramite STM (adattata da [102]).

2.4.4 MICROSCOPIA ELETTRONICA

Il grafene può essere caratterizzato con grande efficacia tramite microscopio elettronico a trasmissione. Utilizzando infatti i moderni microscopi aberration-corrected combinati con monocromatore è infatti possibile visualizzare la struttura del grafene con risoluzione atomica¹⁰⁴, come mostrato in figura 2.15.

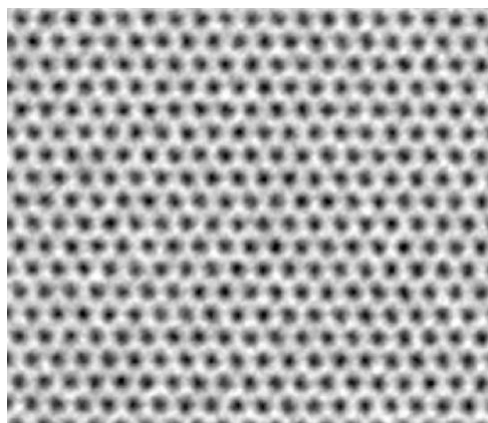


Fig.2.16: Immagine ottenuta tramite microscopio elettronico a trasmissione aberration-corrected accoppiato con monocromatore. I singoli atomi vengono risolti (adattata da [104]).

Richiedendo una notevole preparazione del campione (che deve essere sospeso su un'apposita griglia) appare, nonostante l'elevatissima risoluzione, non è utilizzabile per caratterizzare cristalli di grafene da utilizzare in dispositivi elettronici.

Il microscopio elettronico a scansione (SEM), pur avendo risoluzione inferiore, può essere invece usato per visualizzare il grafene senza richiedere speciale preparazione dei campioni.

CAPITOLO 3

TECNOLOGIA DEL GRAFENE

3.1 PRODUZIONE

Primo e fondamentale passo per la realizzazione di dispositivi elettronici in grafene è la disponibilità di monocristalli di elevata qualità cristallografica e di dimensioni relativamente grandi. A tal fine è stato scelto il metodo denominato “*micromechanical cleavage*”⁷, introdotto nel capitolo precedente, che qui è stato curato ed ottimizzato in tutte le sue parti al fine di massimizzare lo yield di produzione in termini di numero e dimensione dei cristalli di grafene prodotti.

Come materiale di partenza è stata scelta grafite naturale disponibile commercialmente (NGS Natur Graphit) di cui sono stati testati diversi tipi e provenienze (in particolare “*Graphenium Flakes*” ed “*Extremely Large Flakes*”).

Al fine di esfoliare la grafite sono stati testati tape adesivi di diversa composizione ed adesione. Particolare cura è stata posta nella scelta di nastri “*silicone-free*” (Ultron Systems, Inc.) per garantirne la dissolubilità in solventi organici. É infatti importante assicurare la totale rimozione dell’adesivo dai campioni prodotti.

Come substrati destinati ad accogliere il grafene prodotto sono stati scelti chip di silicio (IDB Technologies Ltd.) fortemente drogato (resistività 0.001 - 0.005 ohm cm) ricoperti da 300 nm di ossido cresciuto termicamente. La bassa resistività del substrato permette la sua

utilizzazione come back gate mentre lo spessore dell'ossido è stato scelto al fine di garantire la visibilità ottica del grafene^{30,31}.

Il processo di mechanical cleavage è stato curato in tutte le sue parti. La grafite viene innanzitutto progressivamente assottigliata fino ad ottenere un sottile flake estremamente piatto e lucente. Ottenuto ciò il tape viene ripetutamente ripiegato su sé stesso al fine di distribuire uniformemente la grafite su di esso (fig. 3.1). A questo punto il tape viene posto a contatto con il substrato scelto e successivamente rimosso delicatamente.

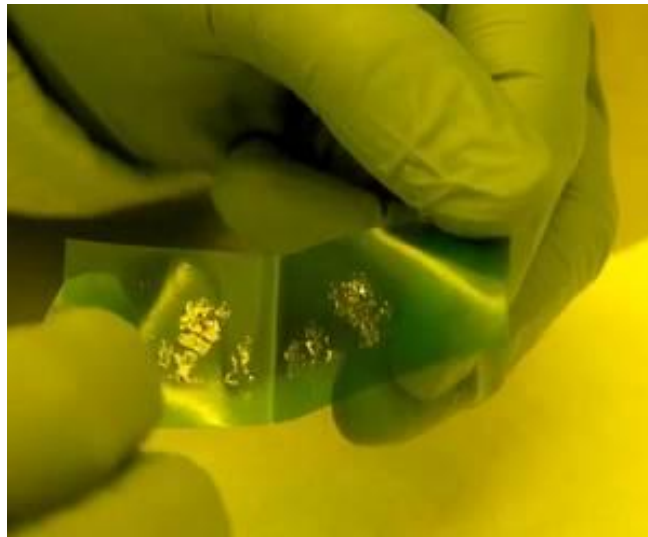


Fig.3.1: Produzione del grafene tramite micromechanical cleavage. Piccoli pezzetti di grafite (“flakes”) vengono progressivamente assottigliati per mezzo di tape adesivi. Una volta assottigliata a sufficienza, la grafite presente sul tape viene posta in contatto con un substrato (tipicamente Si+SiO₂) su cui viene trasferito, a causa delle forze di Van Der Waals, una piccola parte del materiale presente sul tape, tra cui anche monolayer.

A causa dell'interazione di Van Der Waals piccola parte del materiale grafite in esso presente viene trasferito sul substrato. Quest'ultimo viene accuratamente mappato al microscopio ottico al fine di identificare i cristalli di grafene, che vengono successivamente caratterizzati tramite spettroscopia Raman al fine di confermare il loro spessore monoatomico³², l'assenza di difetti³² e quantificarne il doping.

Al fine di massimizzare lo yield in termini di numero e dimensione dei monolayer prodotti, di particolare importanza si è rivelata la preparazione dei substrati. Essi vengono inizialmente trattati con solventi organici (acetone ed alcol isopropilico) in bagno ultrasonico.

Successivamente essi vengono sottoposti ad un ulteriore ciclo di pulizia in plasma di ossigeno, generato da una tensione a radiofrequenza in un reactive ion etcher (RIE). Si è accertato come il massimo yield di produzione è ottenuto mettendo a contatto i substrati con il tape contenente la grafite immediatamente dopo l'attacco in plasma.

È stato inoltre testato un ulteriore processo di pulizia, denominato “*Pirana etching*” a causa della sua notevole aggressività.

Esso si basa su una miscela di acido solforico e perossido di idrogeno e ha dato risultati inferiori rispetto al trattamento in plasma di ossigeno, rivelandosi al contempo più laborioso e al contempo pericoloso (la miscela è molto instabile e potenzialmente esplosiva).

A seguito di tale processo di ottimizzazione è stato possibile stabilire una stabile produzione di cristalli monoatomici ad elevata qualità cristallina (privi di difetti), dimensioni laterali fino ad alcune centinaia di μm e area di alcune migliaia di μm^2 .

Figura 3.2 riporta un campione rappresentativo di monolayer prodotto su Si/SiO₂.

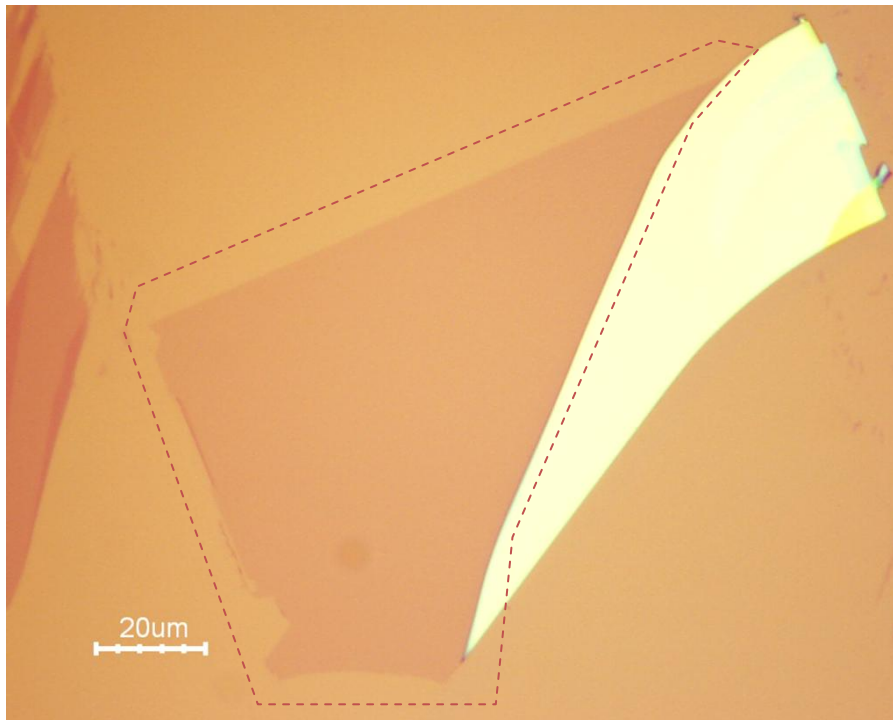


Fig.3.2: grafene su SiO_2 . L'area racchiusa dalla linea tratteggiata é un monolayer. Attorno ad esso é possibile notare materiale grafítico di spessore maggiore (few layer a sinistra e grafite a destra).

3.2 TRANSFER

La scelta dei substrati di silicio ricoperti da 300 nm di ossido termico permette una facile preparazione, individuazione e caratterizzazione dei cristalli di grafene ma può tuttavia essere limitante per specifiche applicazioni.

É stata pertanto sviluppata una tecnica che permette di trasferire cristalli di grafene, inizialmente preparati su Si/SiO₂, su substrati arbitrari. La possibilità di trasferire il grafene senza alterarne la morfologia né introdurre difetti é stata mostrata nel 2008¹⁰⁵.

In questo lavoro cristalli di graphene ottenuti a partire da highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) venivano trasferiti su vari substrati tramite un layer sacrificale di

poly(metilmetacrilato) (PMMA) depositato tramite spin coating al di sopra del substrato di Si/SiO₂ contenente il grafene. Lo strato di ossido veniva poi parzialmente dissolto a seguito dell'immersione in una soluzione acquosa 1M di NaOH.

Il film di PMMA veniva così rimosso dal substrato originario e con esso il grafene. Il film veniva poi spostato sul substrato di destinazione ed il polimero dissolto, lasciando così il grafene sul substrato desiderato¹⁰⁵. I vari passi di questa procedura sono illustrati in figura 3.3.

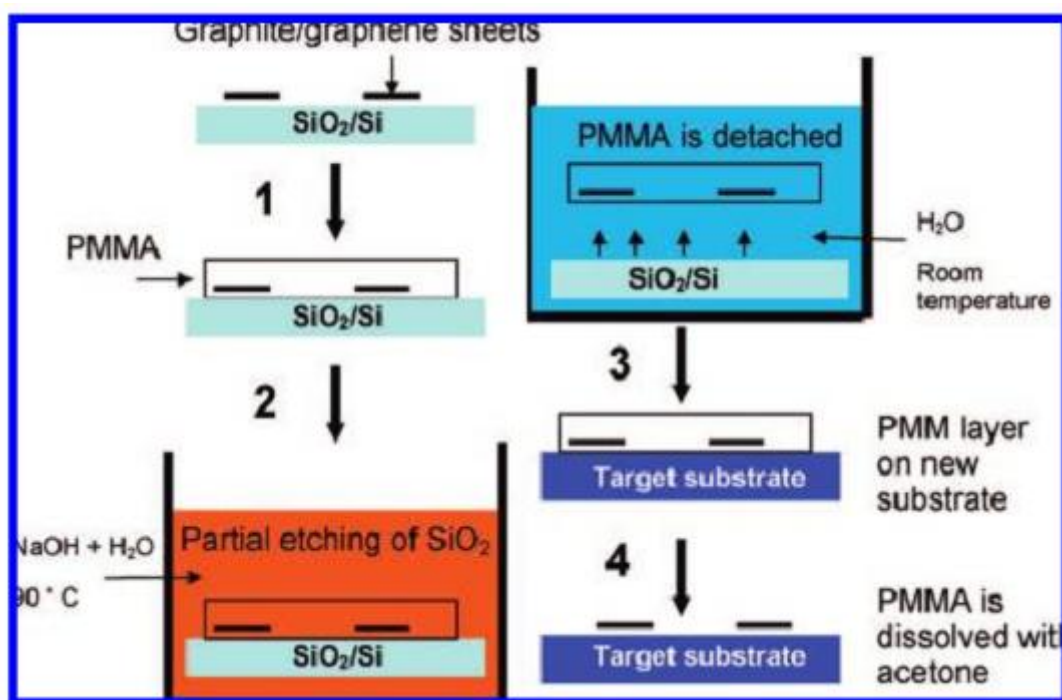


Fig.3.3: transfer del grafene tramite NaOH. Il grafene viene inizialmente preparato su Si+SiO₂; un film di PMMA viene depositato sulla superficie del substrato tramite spin-coating (1). Il SiO₂ viene parzialmente rimosso tramite immersione in NaOH (in soluzione acquosa) a 90° (2) ed il film di polimero viene così rimosso dal substrato originario. Il grafene aderisce alla parte inferiore del film e viene rimosso insieme a quest'ultimo. Il film viene depositato sul substrato su cui si vuole trasferire il grafene (3) e viene infine dissolto in acetone, rilasciando così il grafene sul substrato (4). (Adattata da [105])

Processi simili sono stati successivamente sviluppati per rimuovere il graphene cresciuto tramite CVD su Ni tramite poli(dimetililossane) (PDMS)⁴⁴ e PMMA¹⁰⁶.

É tuttavia desiderabile non soltanto trasferire dei cristalli di grafene ma anche allinearli con strutture pre-definite quali elettrodi, membrane, cavità, ecc. A tal fine é stata sviluppata una procedura di transfer deterministico che permette la fabbricazione di nuovi tipi di dispositivi, in tutti quei casi in cui siano coinvolti processi non favorevoli al grafene (ad esempio la realizzazione di elettrodi tramite ion-milling).

Il grafene viene inizialmente prodotto e caratterizzato su Si/SiO₂ come precedentemente descritto.

Tre strati di PMMA (Microchem, peso molecolare 950 K) dissolto in metossibenzene (anisole) vengono successivamente depositati tramite spin-coating. I primi due hanno una percentuale del 4 % mentre il terzo dell'8 % al fine di garantire allo stesso tempo una buona adesione al grafene e resistenza meccanica del film.

L'immersione in acqua deionizzata a 90°C permette il distacco del film formato da PMMA + grafene. Ciò é reso possibile dalla capillarità dell'acqua che si infiltra all'interfaccia tra il substrato idrofilico e il film idrofobico, come riportato anche in una simile procedura recentemente sviluppata¹⁰⁷.

In questo modo, a differenza di quanto riportato in [105] non é richiesto alcun attacco del substrato con il duplice vantaggio di limitare la contaminazione del grafene e di non produrre alcun gas all'interfaccia SiO₂/PMMA che può indurre corrugamenti nel film.

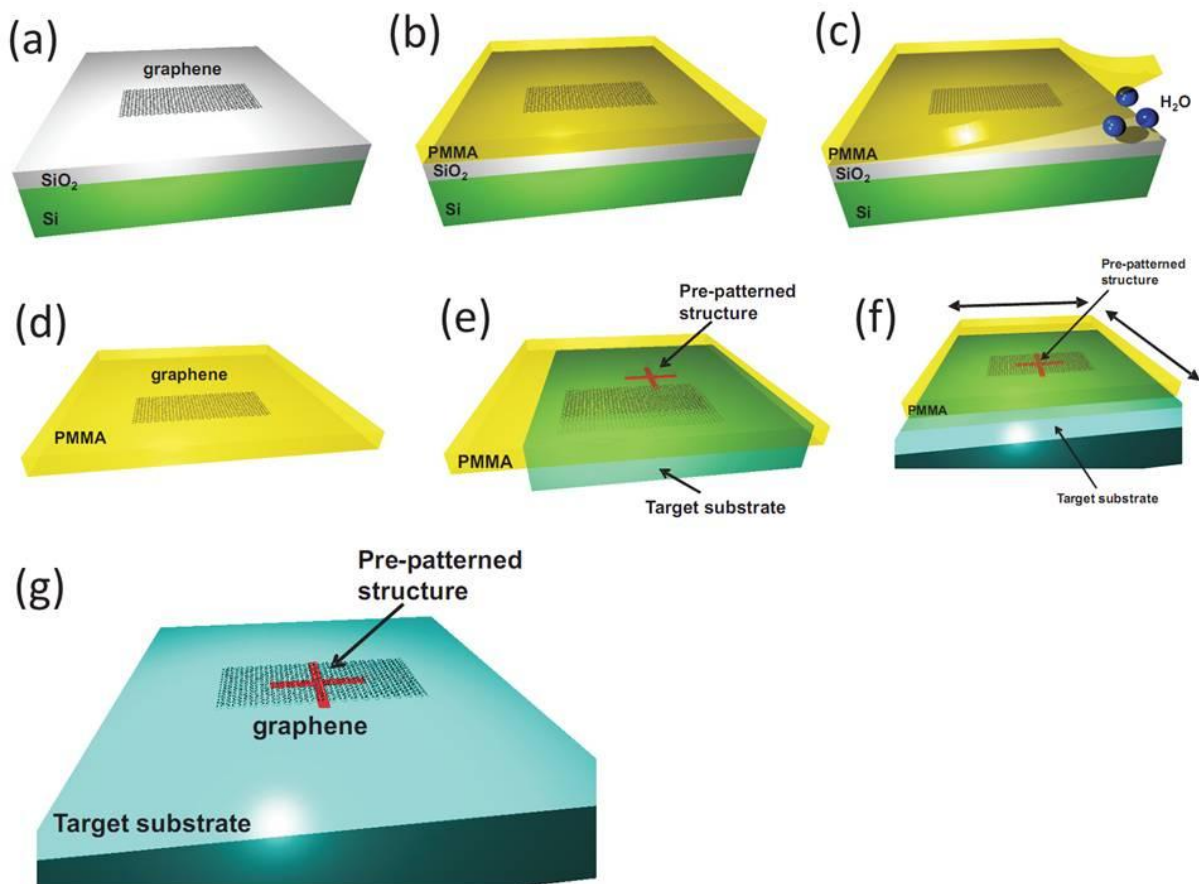


Fig.3.4: Transfer deterministico del grafene: (a) il grafene viene preparato e caratterizzato su Si+SiO₂. (b) tre strati di PMMA vengono depositati tramite spin-coating. (c-d) l'immersione in acqua deionizzata a 90°C fa sì che il film polimerico, a cui il grafene aderisce, venga rilasciato dal substrato, grazie alla capillarità dell'acqua che si insinua tra il substrato idrofilico ed il polimero idrofobico. (e) Il film di PMMA+grafene può essere spostato sul substrato target su cui sono state pre-realizzate delle strutture (elettrodi, cavità, ecc.). (f) Grazie alla presenza di un sottile strato di acqua intrappolato all'interfaccia tra substrato e polimero il film può scorrere al di sopra del substrato permettendo il posizionamento del grafene nella posizione desiderata. (g) una volta raggiunto l'allineamento, il polimero può essere dissolto in acetone, lasciando il grafene nella posizione desiderata.

Una volta rimosso, il film può essere spostato sul substrato “target” dove si trovano le strutture pre-realizzate su cui si vuole depositare il grafene. Il sottile strato di acqua che si trova all’interfaccia tra film e substrato permette al primo di scivolare sul secondo e quindi di allineare il grafene con la struttura desiderata.

Ottenuto un allineamento soddisfacente il film di PMMA viene dissolto tramite acetone, rilasciando così il grafene sulla struttura desiderata.

La procedura é illustrata in figura 3.4.

La figura 3.5 riporta un esempio di cristallo trasferito da un substrato di SiO_2/Si ad un altro simile su cui è stata però preventivamente realizzata una cornice metallica.

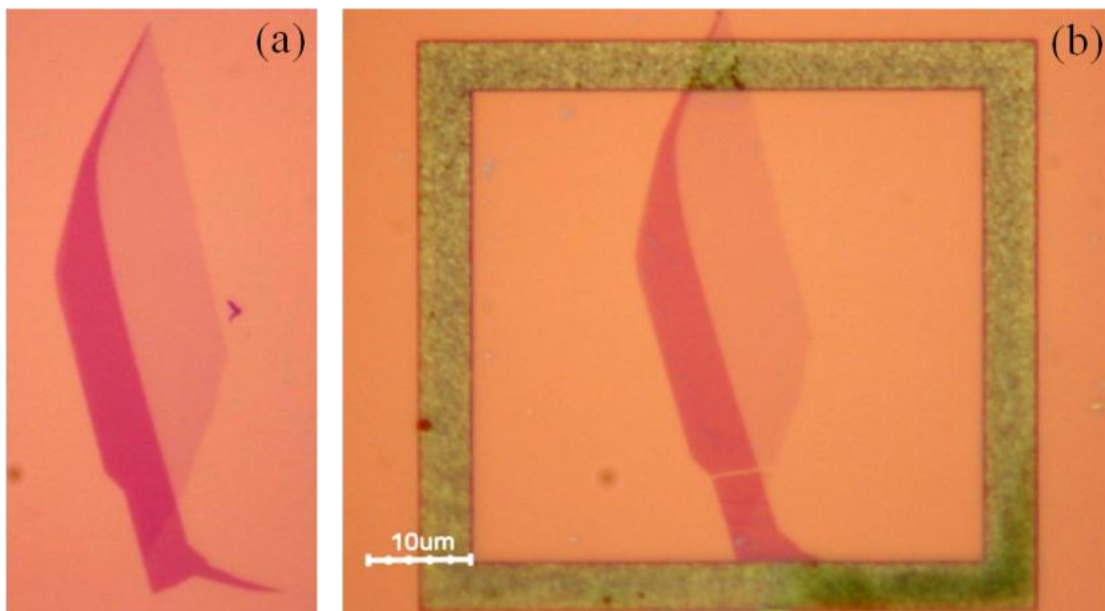


Fig.3.5: (a) flake di grafene preparato su $\text{Si}+\text{SiO}_2$. (b) lo stesso flake spostato su un secondo substrato di $\text{Si}+\text{SiO}_2$ su cui è stata preventivamente realizzata una cornice metallica a cui è stato allineato il grafene.

La qualità dei campioni trasferiti è stata verificata tramite spettroscopia Raman. In figura 3.6 sono riportati gli spettri di un campione prima e dopo il transfer. In entrambi gli spettri non è presente il picco D, e da ciò è possibile concludere che il processo non induce difetti strutturali³².

Inoltre è anche possibile notare come nello spettro del campione trasferito il rapporto tra le intensità dei picchi 2D e G è più elevato da cui è possibile concludere come i campioni trasferiti manifestino una riduzione del doping^{33,34,35}.

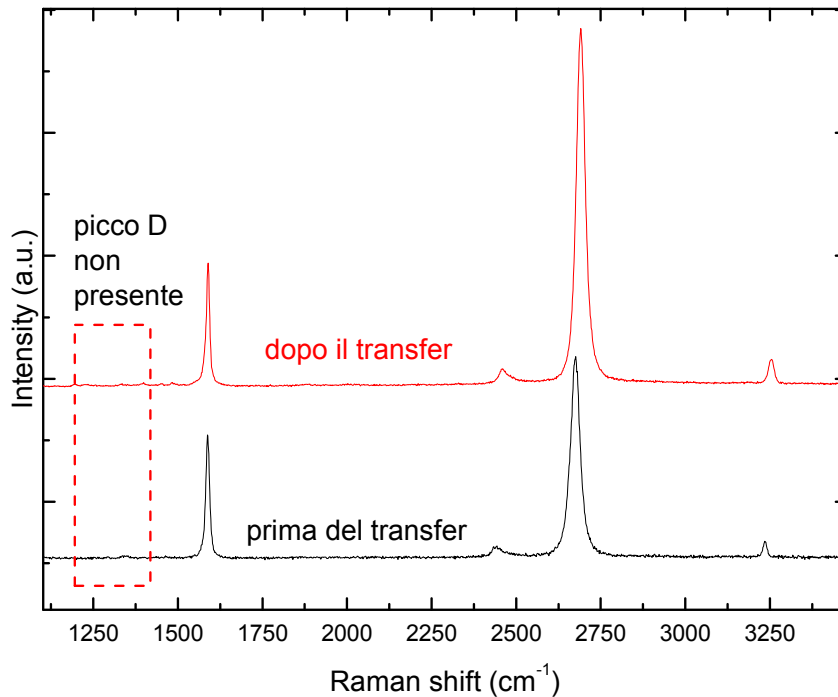


Fig.3.6 confronto tra gli spettri Raman di un campione di grafene prima e dopo essere stato trasferito. Non è rilevata alcun picco D, quindi il processo non induce difetti strutturali. Inoltre lo spettro del campione trasferito manifesta un più alto rapporto tra le intensità dei picchi 2D e G, ovvero il transfer determina una riduzione del drogaggio.

Il transfer é uno strumento particolarmente utile per realizzare dispositivi elettronici. A tal fine, solitamente il grafene viene depositato al di sopra di un substrato ed il dispositivo viene costruito “intorno” ad esso. Tuttavia a volte questo approccio non è applicabile, ad esempio nel caso in cui gli elettrodi debbano essere realizzati tramite milling di film continui¹⁰⁸.

In figura 3.7 é riportato un transistor ad effetto di campo realizzato tramite transfer. Elettrodi in oro sono stati preventivamente realizzati su substrati di silicio a bassa resistività coperti da 300 nm di ossido termico.

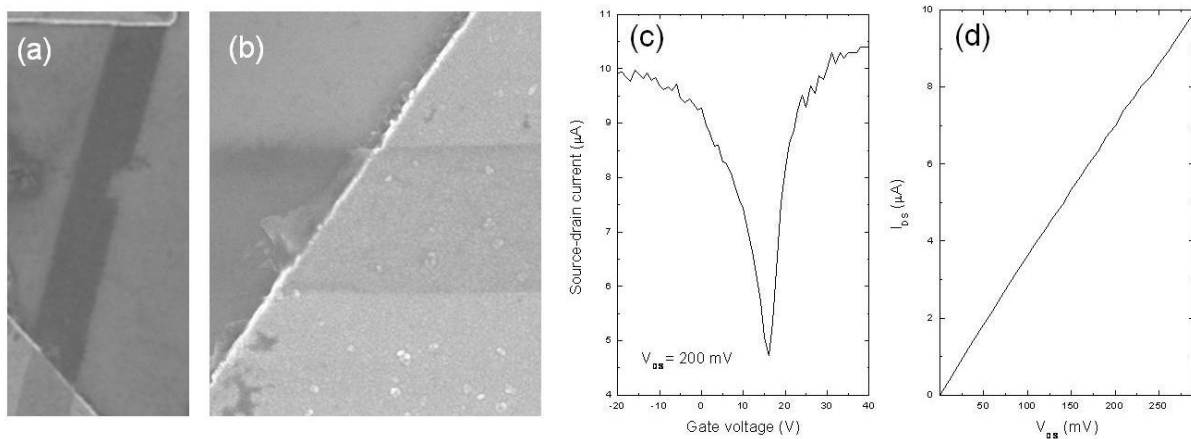


Fig.3.7: Transistor ad effetto di campo realizzati tramite transfer di grafene su elettrodi in oro pre-realizzati. (a) Immagine SEM di un cristallo di grafene depositato tra due elettrodi. (b) ingrandimento della zona di contatto, dove si vede come il grafene sia depositato al di sopra dell'elettrodo (c) Corrente di drain-source in funzione della tensione di (back) con la caratteristica curva a V. Il Dirac point si trova a ~15V rivelando un basso livello di doping nel campione trasferito (d) Andamento della corrente drain-source (I_{DS}) in funzione della tensione drain-sorce (V_{DS}).

Cristalli di grafene sono stati trasferiti al di sopra di essi e i dispositivi così fabbricati sono stati caratterizzati elettricamente, utilizzando il substrato come back gate. Essi mostrano il

tipico effetto di campo bipolare (c) ed la caratteristica di uscita lineare rivela la bontà del contatto tra elettrodi e grafene.

La possibilità di posizionare il grafene in posizioni predefinite estende la possibilità delle sue applicazioni. È stato infatti usato come assorbitore saturabile per laser posizionando cristalli di grafene nel core di una fibra ottica che in seguito è stata integrata, tramite un apposito connettore, in una cavità laser in fibra (fig. 3.7).

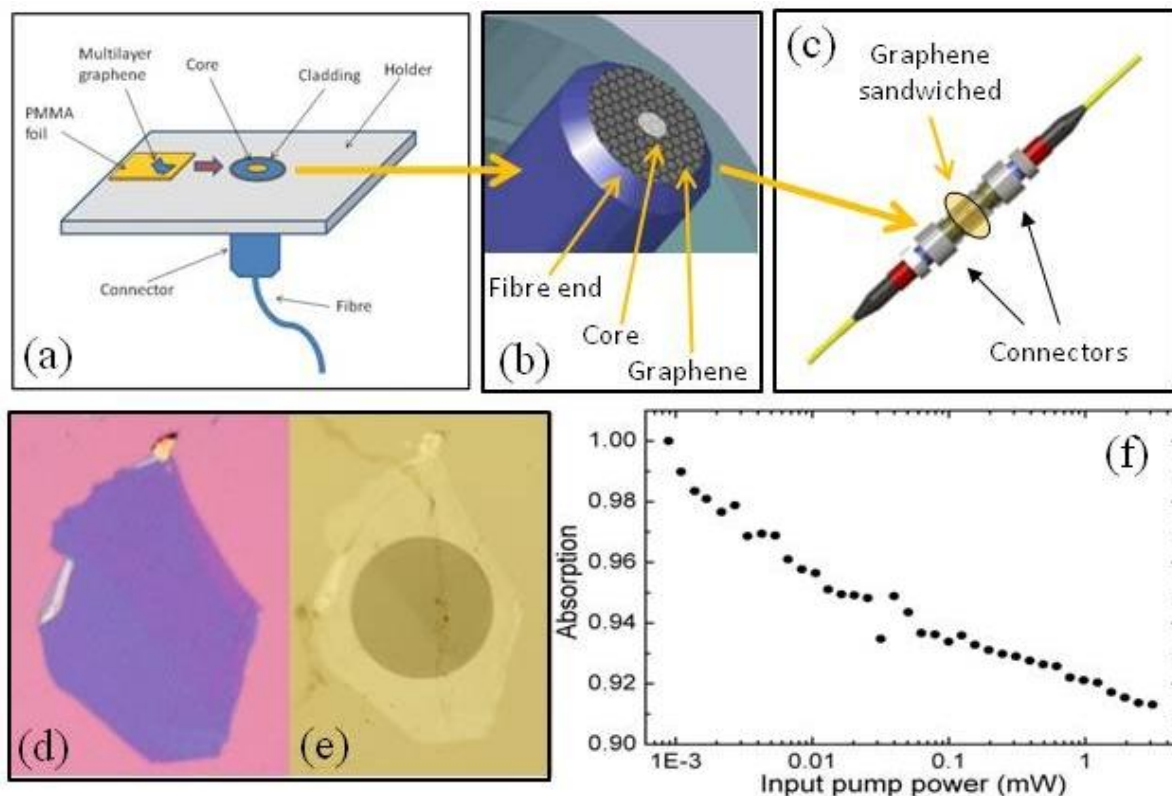


Fig.3.7: Integrazione di cristalli di grafene in cavità laser tramite transfer. (a,b) Un connettore con fibra ottica viene montato su un supporto permette di allinearla con un microscopio ottico. Il grafene, rimosso dal substrato originario insieme al film polimerico, viene posizionato al di sopra della fibra e allineato con il suo core. (b,c) dopo aver dissolto il polimero, il grafene risulta depositato sulla fibra e integrato nella cavità laser in fibra. (d,e) cristallo (multilayer) preparato e caratterizzato su Si+SiO₂ (d) e trasferito ed allineato con la fibra ottica (e). (f) Assorbimento misurato in funzione della potenza media della cavità in cui è stato integrato il grafene.

3.3 PRODUZIONE DI CRISTALLI ISOLATI E DI FORMA DEFINITA

I monolayer di grafene prodotti tramite micromechanical cleavage risultano sempre circondati da cristalli grafiteici più spessi. Essi possono interferire con la realizzazione di strutture quali elettrodi, a causa del loro spessore e della loro natura conduttiva. È pertanto desiderabile rimuovere questo materiale ed ottenere monocristalli di grafene isolati.

Un possibile modo è quello di ricoprire il substrato su cui il grafene è stato depositato con un resist, esporre quest'ultimo in modo tale da scoprire le parti da rimuovere e realizzare un plasma aggressivo che consenta di rimuovere tutto il materiale grafiteico indesiderato. Ciò tuttavia presenta diversi inconvenienti: il primo è che la litografia risulta piuttosto laboriosa ed il secondo e più importante sta nel fatto che, seppur protetto dal resist, il grafene risulta danneggiato dall'attacco in plasma.

Inoltre la forma dei cristalli di grafene è casuale e pertanto, per specifiche applicazioni, è richiesto di "ritagliare" una specifica forma. Ciò viene normalmente fatto tramite attacco in plasma di ossigeno. Dovendo rimuovere solamente uno strato monoatomico l'attacco può essere estremamente leggero.

Al fine di riconciliare queste due necessità è stata sviluppata una tecnica che, sfruttando la procedura di transfer presentata in precedenza, permette di realizzare cristalli totalmente isolati e di forma definita in un unico, veloce passo di litografia salvaguardando la qualità cristallina dei campioni così prodotti.

La procedura è illustrata in figura 3.8: cristalli di grafene vengono prodotti, identificati e caratterizzati su substrati di silicio ricoperti da ossido termico così come precedentemente descritto.

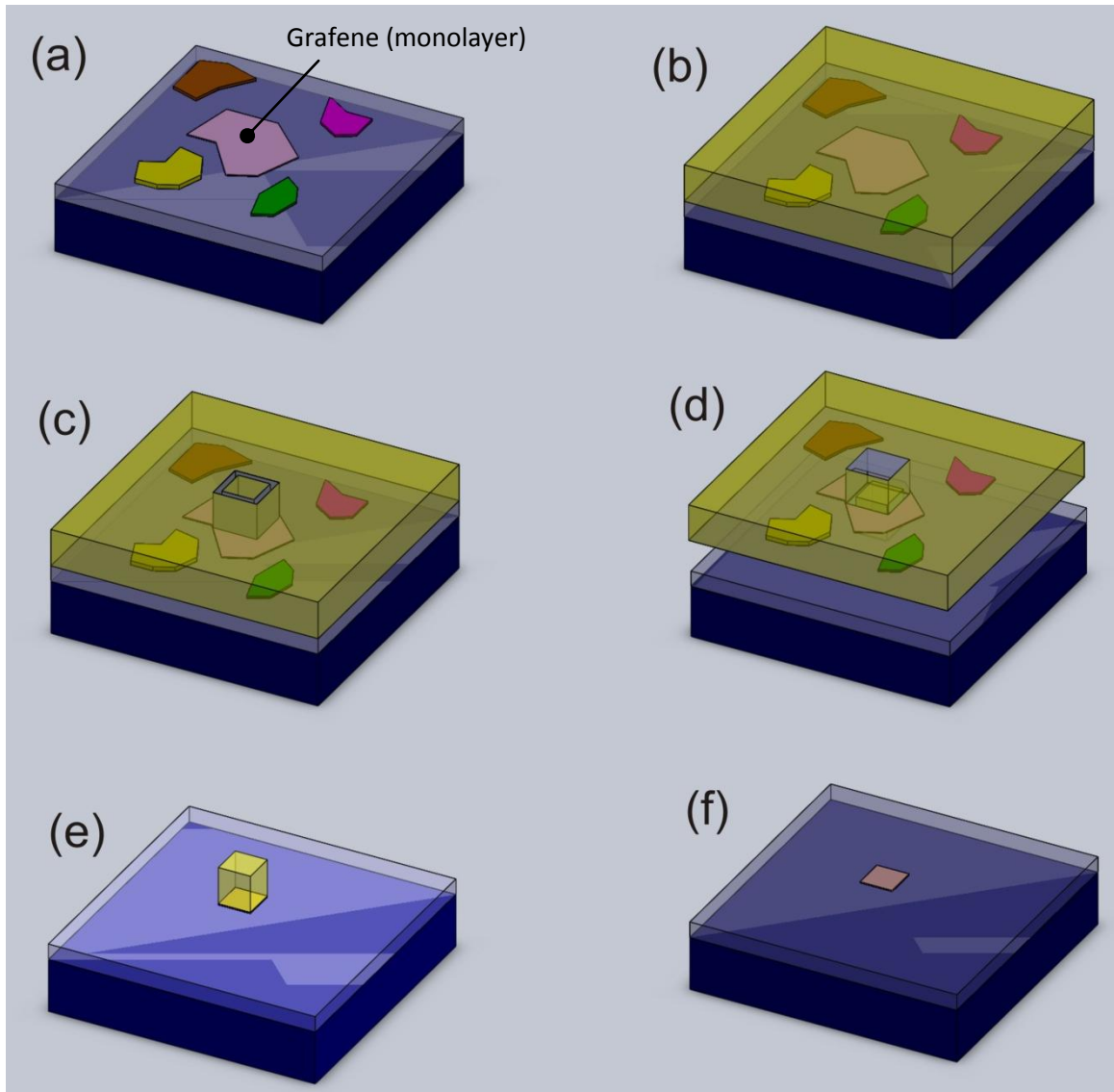


Fig.3.8: Produzione di monocristalli isolati e di forma definita in un singolo passo litografico (a) i monolayer prodotti tramite micromechanical cleavage sono solitamente accompagnati da altri cristalli grafici piu' spessi, che possono interferire con la realizzazione di dispositivi elettronici, causando corto-circuiti o rendendo la litografia piu' complicata. (b) un film di PMMA viene depositato sul substrato tramite spin-coating. (c) Tramite litografia a fascio elettronico una cornice della forma desiderata viene realizzata in modo da definire il contorno del grafene. Dopo aver sviluppato il resist, un debole attacco in plasma di ossigeno rimuove la parte scoperta del grafene, producendo in questo modo un'isola della forma desiderata separata dalla rimanente parte del film. (d,e) tramite immersione in acqua deionizzata il film viene rimosso, mentre l'isola (grafene+PMMA) rimane sul substrato. (f) Il PMMA viene dissolto, lasciando così un cristallo completamente isolato e della forma desiderata.

In maniera del tutto analoga al caso del transfer deterministico, tre strati di PMMA vengono depositati su di esso tramite spin coating. A questo punto una cornice viene definita tramite litografia a fascio elettronico. Essa rappresenta il contorno della forma che si vuole dare al flake. Dovendo definire solamente il contorno il tempo di scrittura é estremamente breve (appena alcuni secondi).

Una volta esposto al fascio elettronico il resist viene sviluppato, lasciando quindi scoperta una piccola porzione del flake originario, che viene poi rimossa tramite debole plasma di ossigeno (25 W, 2 min) in un reactive ion etcher (RIE). L'area di forma desiderata, costituita da grafene coperto da PMMA, risulta quindi isolata dalla rimanente parte del film polimerico.

La successiva immersione in acqua deionizzata (DI water) permette la rimozione del film, a cui risulta attaccato tutto il materiale grafatico inizialmente presente sul substrato. L'isola di grafene + PMMA al contrario non viene rimossa (e). A questo punto il PMMA può essere dissolto tramite acetone lasciando sul substrato il grafene isolato avente la forma definita litograficamente (f).

In figura 3.9 sono mostrati i vari passi realizzati per realizzare una serie di aree (mono e bilayer) di dimensioni laterali dai 5 ai 15 μm .

L'approccio appena descritto é doppiamente vantaggioso permettendo, in un singolo (veloce) passo litografico, sia di definire la forma del grafene che rimuovere tutto il materiale grafatico non desiderato.

Inoltre la parte del cristallo che si vuole utilizzare non viene esposta neanche al fascio elettronico.

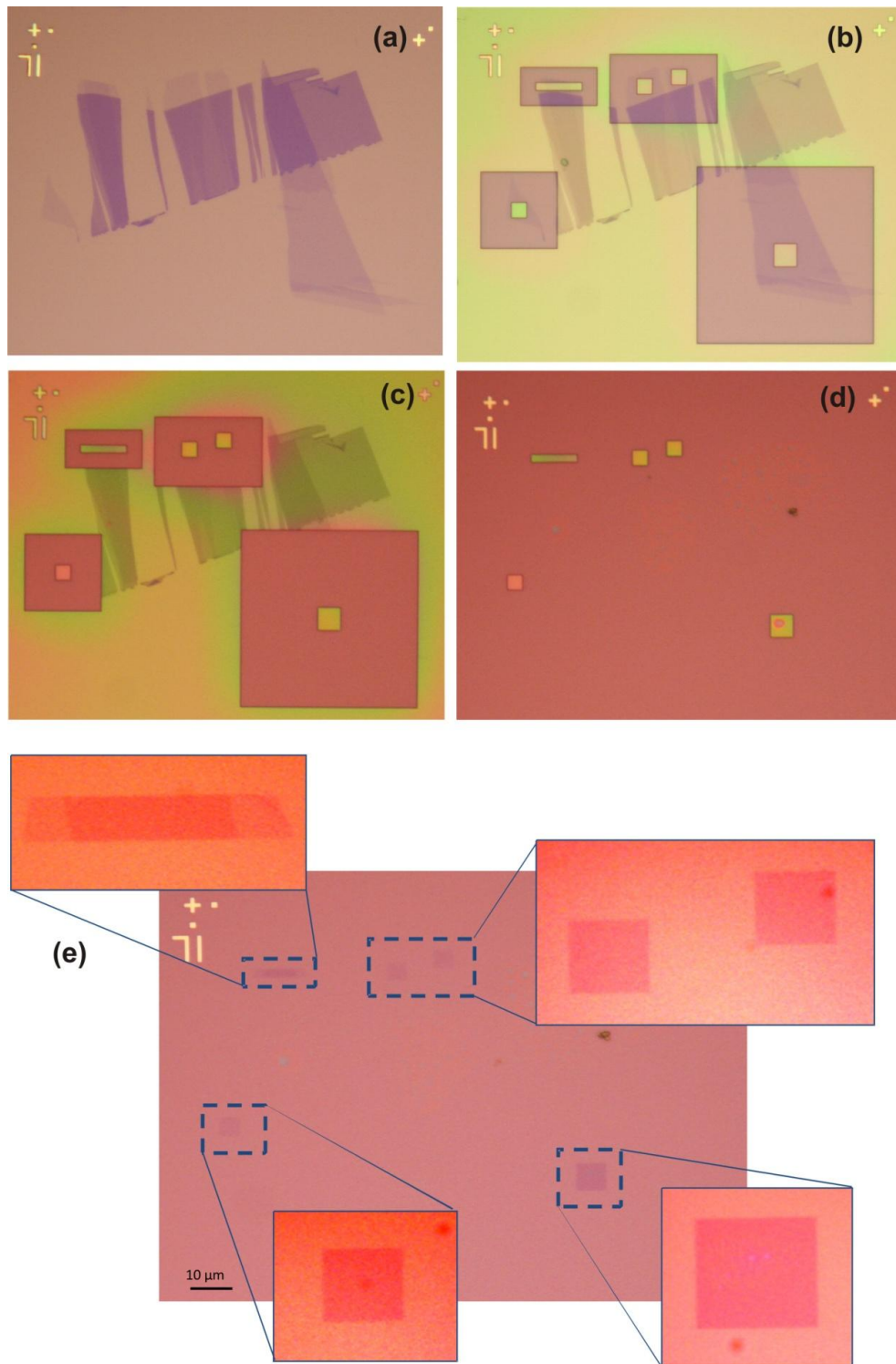


Fig.3.9: Cristalli isolati e di forma definita (a) mono, bi e multilayer su Si+SiO₂. (b) cornici litograficamente definite dopo lo sviluppo del resit (c) un debole plasma di ossigeno rimuove le parti scoperte producendo isole di grafene+PMMA separate dal film. (d) Quest'ultimo viene rimosso, mentre le isole rimangono sul substrato. (e) il PMMA viene dissolto, lasciando cristalli isolati e di forma definita.

La qualità dei cristalli prodotti é stata verificata tramite spettroscopia Raman.

In nessun caso é stato rilevato alcun picco D, attivo soltanto in presenza di difetti³². Spettri raman rappresentativi di campioni ottenuti tramite questo metodo sono riportati in figura 3.10.

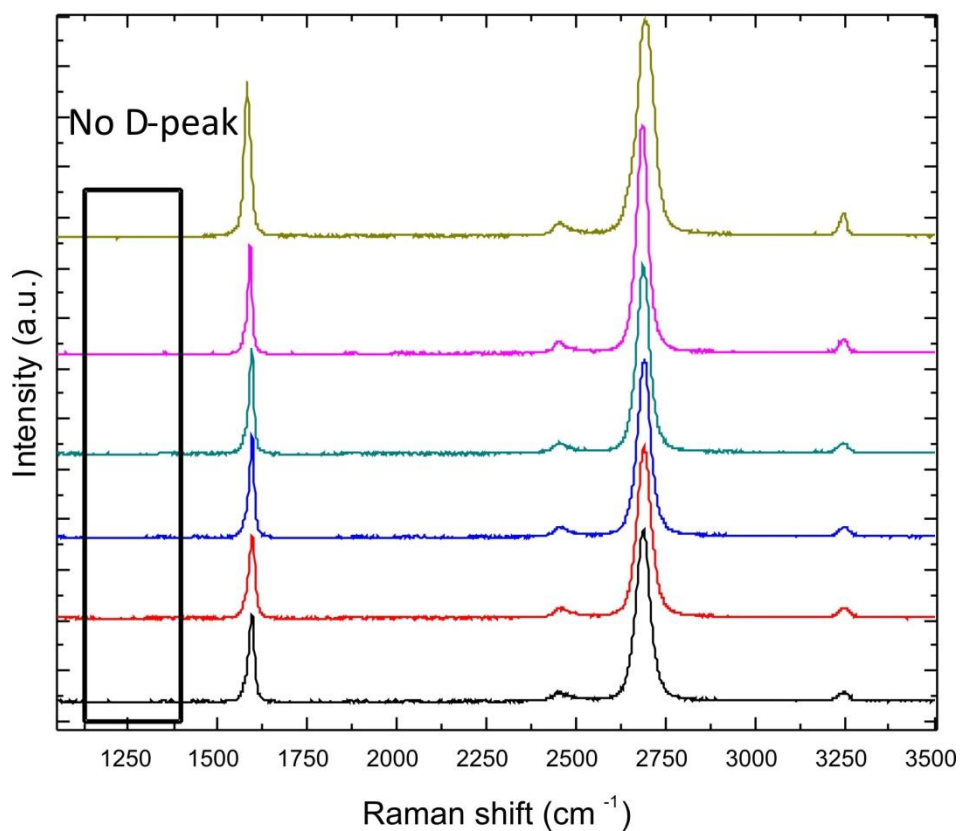


Fig.3.10: Spettri Raman dei cristalli isolati e di forma definita tramite inverse transfer. In nessun caso è stato rilevato alcun picco D, provando quindi come il processo non induca difetti strutturali.

CAPITOLO 4

NANORIBBONS VIA NANOWIRE LITHOGRAPHY

4.1 NANOWIRE LITHOGRAPHY

Nanowire lithography é una tecnica litografica in cui nanowires (NW), cresciute ed assemblate tramite metodi chimici, vengono usate come maschere litografiche al fine di trasferire la loro morfologia uni-dimensionale sul substrato su cui sono depositate¹⁰⁹. Inizialmente sviluppata per realizzare dispositivi ad effetto di campo su film di silicio su isolante (silicon on insulator, SOI)¹⁰⁹, tale tecnica é estremamente versatile e permette la rapida realizzazione di strutture nanometriche a patto di avere a disposizione un attacco che sia selettivo ed anisotropo.

Strutture di dimensioni fino a pochi nanometri possono essere fabbricate tramite litografia a fascio elettronico^{110,111} in maniera seriale e quindi con notevole dispendio di tempo³. Nanowire lithography é invece un processo parallelo e permette quindi la rapida realizzazione di molti dispositivi in un unico passo litografico.

Inoltre tale approccio va oltre la semplice miniaturizzazione e permette la realizzazione di dispositivi aventi nuove geometrie e funzionalità. Nanowire in silicio possono essere utilizzate ad esempio non solamente come maschere ma anche come elemento attivo del dispositivo, essendo costituite da un core cristallino circondato da una shell di SiO_2 . Il core può essere infatti contattato elettricamente e agire da (top) gate autoallineato con la struttura (unidimensionale) sottostante ottenuta tramite l'attacco (*coupled nanowire transistor*)¹¹².

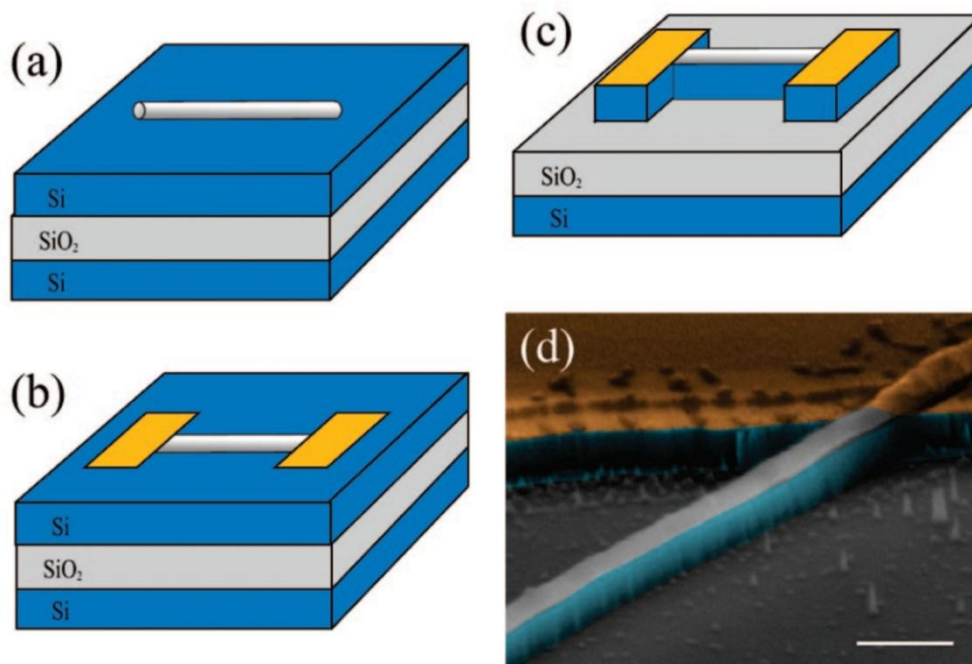


Fig.4.1: Nanowire lithography su Si. (a) Silicon nanowires, completamente ricoperta da SiO_2 , vengono trasferite su substrati SOI (silicon on insulator). (b) Elettrodi in Ni vengono realizzati al di sopra della maschera. (c) Un attacco anisotropo, effettuato tramite deep reactive ion etching (DRIE) permette di rimuovere tutto il silicio non coperto da wire ed elettrodi, lasciando così un sottile canale connesso dai due elettrodi. (d) immagine SEM del dispositivo così fabbricato, dove sono visibili la maschera (wire), il canale ed un elettrodo (adattata da [109]).

In figura 4.1 é mostrato il processo utilizzato per la fabbricazione di transistor ad effetto di campo (backgated) su SOI. Silicon nanowires, il cui diametro va dai 20 ai 40 nm, vengono cresciute tramite *vapor transport* (Au-seeded o oxide-assisted) a partire da un precursore solido e successivamente trasferite su SOI, tramite *contact printing* (ovvero mettendo a diretto contatto il substrato su cui sono state cresciute e l'SOI) o depositate da dispersioni.

Contatti vengono successivamente realizzati tramite fotolitografia o litografia a fascio elettronico seguita da lift-off ed evaporazione termica del metallo (Ni). A questo punto viene realizzato l'attacco tramite deep-reactive ion etching (DRIE) che rimuove tutto il film tranne le parti schermate dalla wire e dai contatti metallici.

L'elevata anisotropicità é resa possibile dall'uso alternato di cicli di attacco (SF_6) e passivazione delle superfici laterali (C_4F_8)^{113,114}. Viene in questo modo prodotto un sottile canale che “ricopia” le dimensioni laterali della maschera nel film di silicio sottostante. Avere realizzato gli elettrodi prima dell'attacco garantisce inoltre una grande area di contatto ed un perfetto allineamento con il canale.

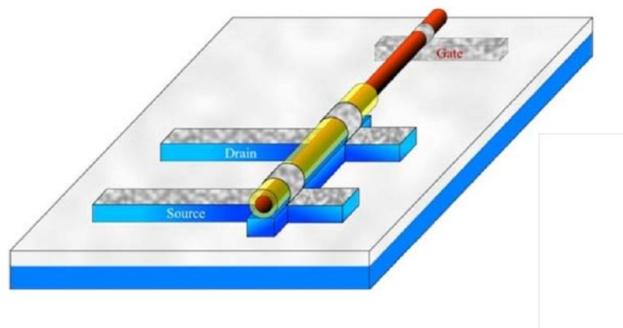


Fig.4.2: Coupled Nanowire Transistor. La wire viene usata non solo come maschera litografica, ma anche come gate autollineato con il canale formato tramite l'attacco.

4.2 GRAPHENE NANORIBBONS

Al fine di utilizzare il grafene in applicazioni logiche è necessario “ingegnerizzare” la sua struttura a bande al fine di introdurre un “gap” altrimenti non presente. Per ottenere una bandgap è possibile sfruttare confinamento quantico ed effetti di bordo, riducendo le dimensioni laterali dei cristalli di grafene fino ad ottenere delle strettissime strisce, note come *graphene nanoribbons* (GNR)^{18,37,115}.

4.2.1 PRODUZIONE

Per mostrare effetti di confinamento significativo le dimensioni laterali dei nanoribbon devono essere estremamente piccole, dell'ordine della decina di nanometri¹⁸. Realizzare strutture di dimensioni così piccole è molto complesso e sono stati proposti differenti metodi. I primi GNR sono stati fabbricati utilizzando litografia a fascio elettronico (EBL)^{65,116}. Successivamente sono state inoltre utilizzate tecniche basate su scanning probe^{117,118,119} e metodi chimici⁵⁵. Processi alternativi prevedono “unzipping” di nanotubi in carbonio tramite dry¹²⁰ e wet¹²¹ etching o catalytic hydrogenation^{122,123,124}.

4.2.2 PROPRIETA' ELETTRONICHE

Considerando che i nanoribbons sono idealmente “ritagliati” a partire da un piano di grafene, il loro bordi sono una combinazione di regioni “armchair” e “zigzag”^{125,126,127,128}, come mostrato in figura 4.3.

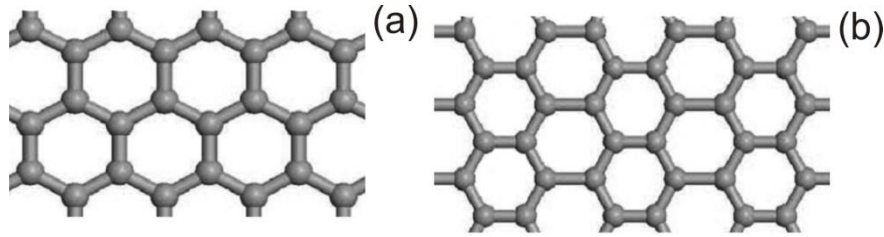


Fig.4.3: zigzag (a) e armchair (b) nanoribbons.

Nel caso ideale in cui un solo tipo di bordo sia presente i nanoribbon sono definiti rispettivamente “armchair” (AGNR) o “zigzag” (ZGNR)^{115,128,129}. Simulazioni effettuate utilizzando spin-polarized density functional theory (DFT) hanno rivelato come AGNR sono sempre semiconduttori mentre il ground state dei ZGNR presenta una configurazione anti-ferromagnetica (AF), dove stati elettronici con spin opposto sono fortemente localizzati ai due bordi del ribbon^{18,129,130,131,132} e risultano responsabili dell’apertura di un gap inversamente proporzionale alla larghezza del ribbon^{18,131,133,134,135}. Bandgap fino a ~400 meV sono stati sperimentalmente misurati in ribbon di dimensioni laterali tra 20 e 500nm^{116,136,137,138}. Tali valori risultano superiori a quanto previsto per via teorica, con la relazione empirica tra gap e dimensioni data da¹³⁶:

$$E_g = A (W - W^*)^{-1} \quad (4.1)$$

Dove W è la dimensione laterale del ribbon e A e W^* costanti empiricamente determinate. La conduttività risulta invece¹³⁶:

$$G = B (W - W_0) \quad (4.2)$$

Dove B e W_0 sono anch’esse costanti.

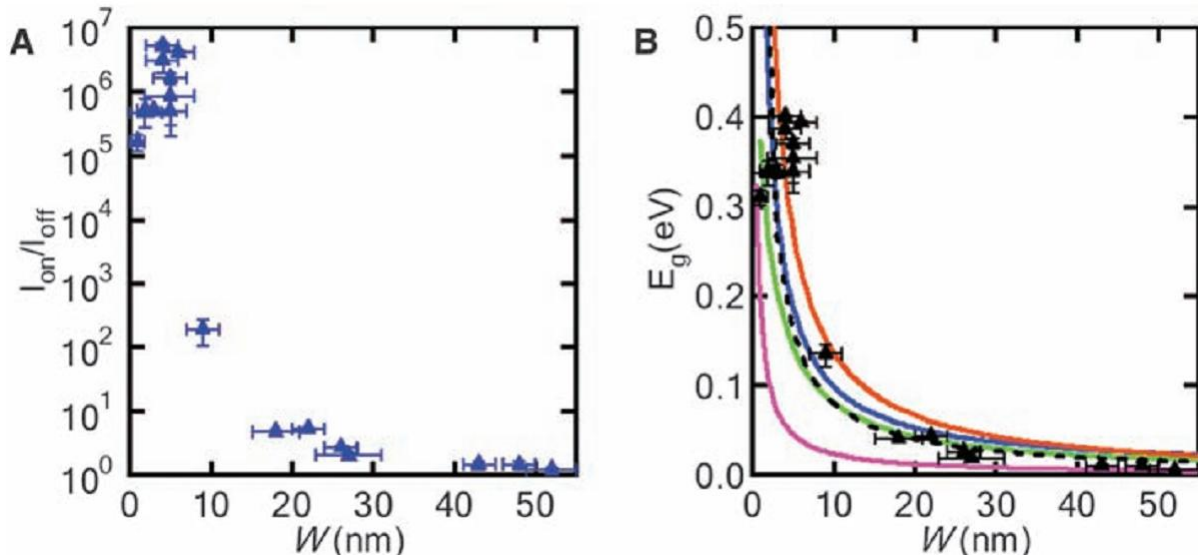


Fig. 4.4: (a) Rapporto tra le correnti ON/OFF in funzione della dimensione laterale di GNR ottenuti da dispersioni di grafite trattate con metodi chimici e sonicazione. (b) Corrispondenti valori di bandgap in funzione della larghezza. (Adattata da [55]).

La discrepanza tra simulazioni e dati sperimentali è attribuibile al disordine strutturale ai bordi o da inaccuratezza nella determinazione della larghezza del ribbon a causa di over-etching al di sotto della maschera litografica. Altre ragioni possono essere la presenza di stati localizzati generati a causa del disordine strutturale dei bordi e che si estendono all'interno del ribbon¹³⁹, la presenza di impurità cariche all'interno del ribbon¹⁴⁰ o Coulomb blockade originata dall'irregolarità dei bordi¹⁴¹. Inoltre le impurità cariche distribuite in maniera casuale sul grafene di partenza, combinate con il confinamento può dare origine a piccole zone di carica localizzata che si comportano come quantum dots¹⁴². GNR con bordi più regolari, ottenuti tramite processi chimici in sospensioni di grafite⁵⁵, mostrano un migliore accordo con le simulazioni teoriche¹⁸.

4.2 PRODUZIONE DI GRAPHENE NANORIBBONS TRAMITE NANOWIRE LITHOGRAPHY

Il concetto di nanowire lithography é estensibile a qualunque tipo di materiale a due condizioni. La prima é la disponibilit  di un attacco che sia selettivo, cio  che sia in grado di rimuovere la parte non coperta della maschera senza per  attaccare la maschera stessa¹⁰⁹. La seconda é che l'attacco deve essere anisotropo al fine di trasferire la dimensionalit  della wire sul substrato sottostante¹⁰⁹.

Il grafene viene comunemente attaccato tramite ossigeno^{143,144,145} al fine di alterare le sue dimensioni e la sua forma "ritagliando" la geometria desiderata a partire da un cristallo pi  grande. Tale attacco non interessa nanowires in silicio che sono pertanto utilizzabili come maschera litografica per il grafene.

Monocristalli di grafene sono stati inizialmente prodotti tramite micromechanical cleavage su substrati di silicio a bassa resistivit  sui cui   stato cresciuto dell'ossido termico cos  come descritto nel capitolo 3.

Marker di riferimento sono stati preventivamente realizzati sui substrati per permettere l'allineamento nei successivi step litografici. Una volta identificati tramite microscopio ottico^{30,31} essi sono stati caratterizzati tramite spettroscopia Raman³². Nanowires di silicio sono state cresciute tramite *vapor transport* a partire da un precursore solido (polvere di silicio) utilizzando oro come catalizzatore¹⁴⁶.

Esse sono state successivamente ossidate completamente al fine di renderle elettricamente inerti¹⁰⁹. Il loro diametro varia da 30 a 50nm¹⁴⁷. Esse sono state trasferite al di sopra dei

campioni di grafene tramite *contact printing*, ovvero portando a contatto il substrato su cui esse sono state cresciute con quello contenente il grafene.

I campioni così ottenuti sono stati analizzati tramite microscopio ottico a scansione (SEM) al fine di confermare il successo del trasferimento e visualizzare inoltre l'esatta posizione delle nanowires al di sopra del grafene rispetto ai markers di riferimento.

Tale immagini sono poi state importate in ambiente AutoCAD[®] dove è stato progettato il pattern per gli elettrodi di source e drain, che è stato successivamente realizzato tramite litografia a fascio elettronico seguita da evaporazione termica di Cr/Au e lift off. A questo punto è stato effettuato un attacco in plasma di ossigeno, che ha permesso di rimuovere tutto il grafene non coperto da wire o metallo, producendo quindi un ribbon contattato. Il processo è schematizzato in figura 4.5.

Al fine di provare la possibilità di produrre dei ribbons in questo modo sono stati inizialmente realizzati dei campioni senza contatti metallici. Avvenuto l'attacco la maschera (wire) è stata rimossa tramite microscopio a forza atomica (AFM) in modo da permettere la visualizzazione del ribbon.

In figura 4.6 è mostrato come il processo produca effettivamente un ribbon le cui dimensioni ricalcano quelle della maschera.

Inoltre, rendendo l'attacco meno anisotropo (aumentando la potenza trasferita al plasma) è possibile ridurre le dimensioni del ribbon al di sotto di quelle della maschera, ottenendo così ribbon di larghezza fino a 15 nm¹⁴⁷, come illustrato in fig. 4.7.

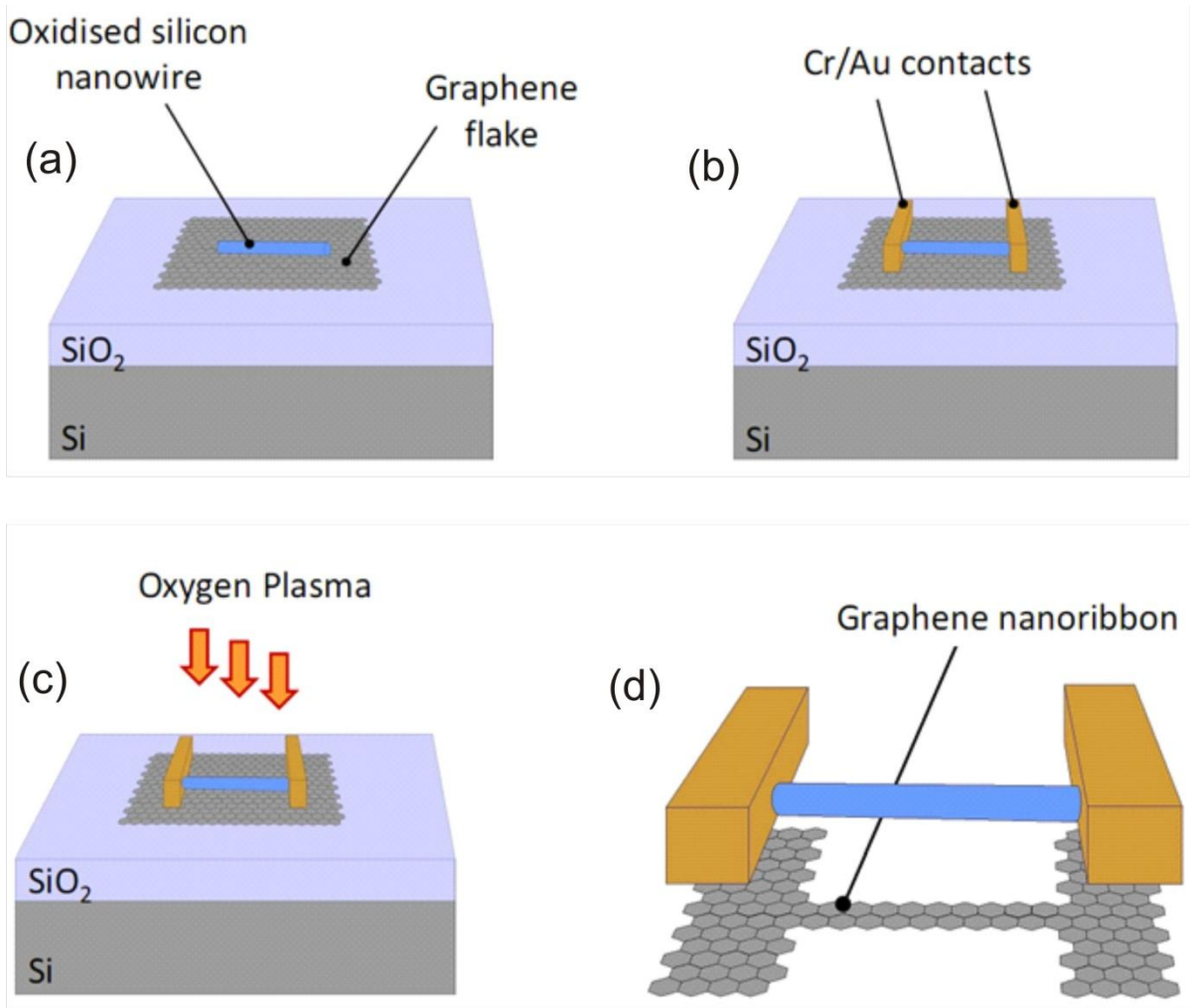


Fig.4.5: Fabbricazione di grafene nanoribbon field effect transistor tramite nanowire lithography. (a) Il grafene viene preparato su substrati si Si+SiO₂. Nanowire di silicio vengono trasferite al di sopra del grafene via contact printing. (b) Contatti in in Cr/Au vengono realizzati tramite litografia a fascio elettronico seguita da evaporazione termica e lift-off. (c) Un attacco in plasma di ossigeno rimuove il grafene non protetto da wire e contatti producendo in questo modo un ribbon (d) conforme alla wire e ben contattato, essendo il contatto garantito dalla grande porzione di flake sottostante ai contatti.

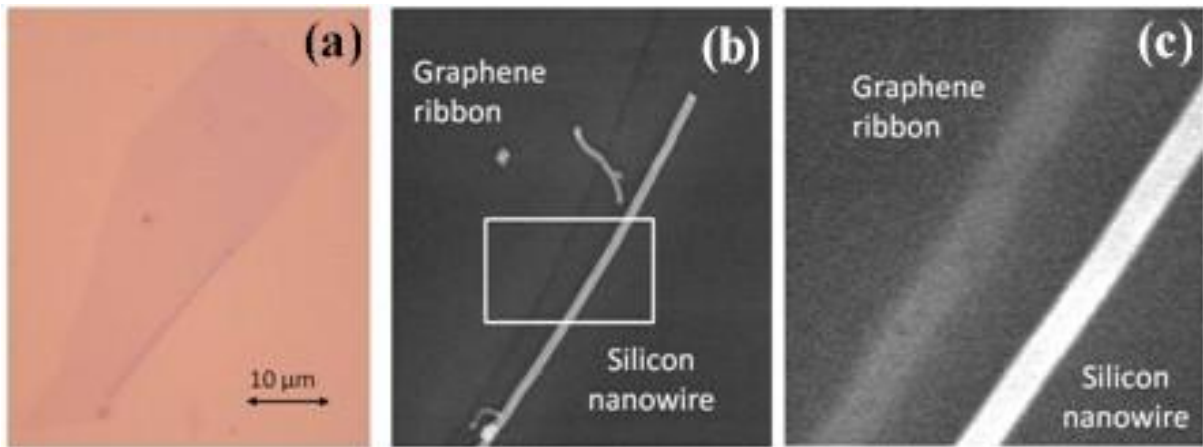


Fig.4.6: Fabbricazione di nanoribbon in grafene. (a) grafene preparato su Si+SiO₂. (b,c) dopo l'attacco in plasma, la wire è stata spostata tramite microscopio a forza atomica, rivelando un ribbon conforme alla wire.

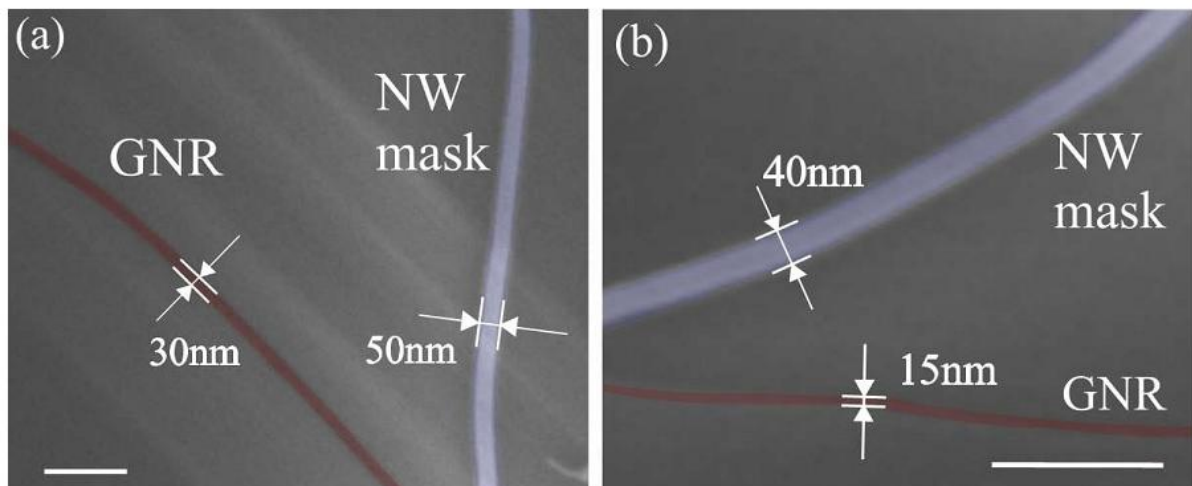


Fig.4.7: modificando i parametri dell'attacco rendendolo meno anisotropo è possibile realizzare nanoribbon di dimensioni inferiori a quelle della maschera.

Una volta dimostrata la possibilità di realizzare ribbon in questo sono stati fabbricati transistor ad effetto di campo. I vari passi sono illustrati in figura 4.8..

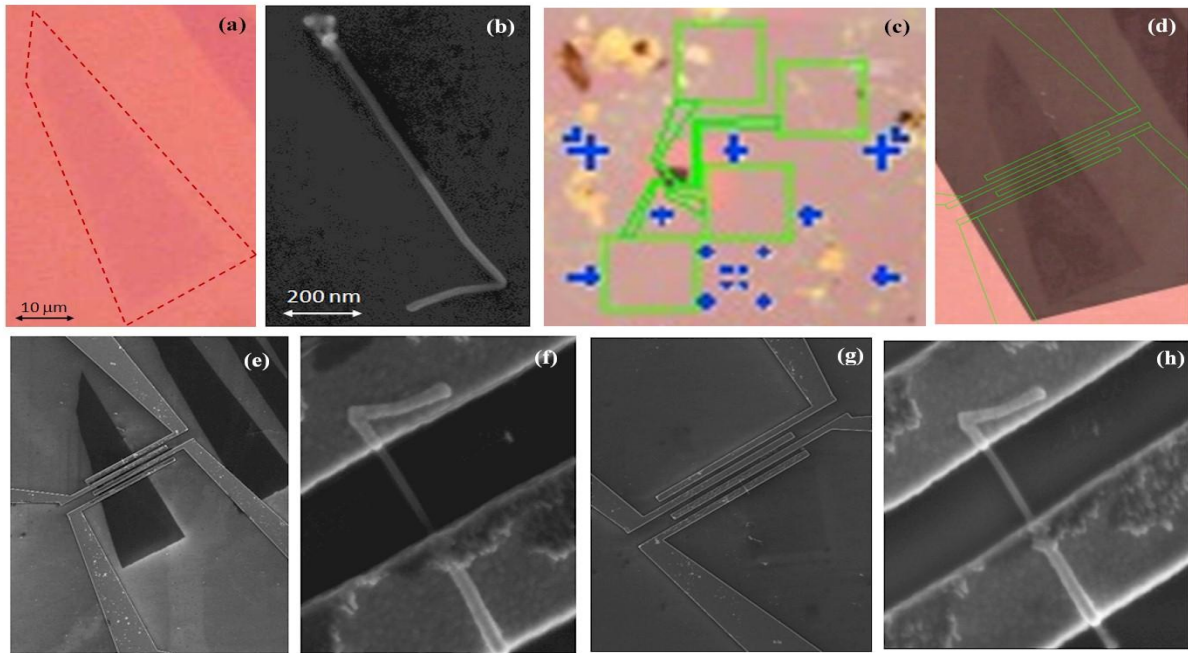


Fig.4.8: Fabbricazione di nanoribbon FET tramite nanowire lithography. (a) il grafene viene preparato e caratterizzato su Si+SiO₂. (b) silicon nanowires vengono trasferite al di sopra del grafene. (c,d) immagine ottiche e SEM vengono importate in ambiente AutoCAD[®] dove vengono progettati gli elettrodi, che vengono poi realizzati tramite litografia a fascio elettronico ed evaporazione termica di metallo seguita da lift off (e). (f) Dettaglio della wire. (g) Tutto il grafene non coperto da wire ed elettrodi viene rimosso tramite attacco in plasma. (h) la selettività dell'attacco garantisce che la wire non venga danneggiata e protegga quindi il grafene ad essa sottostante.

4.3.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA

I dispositivi così realizzati sono stati caratterizzati elettricamente utilizzando una probe station Cascade accoppiata con un Agilent B1500A device analyzer. Come primo passo è stata verificata la rimozione del grafene da coppie elettrodi non connessi da alcuna wire, ed in nessuna è stata determinata conduzione a conferma del successo dell'attacco¹⁴⁷.

La figura 4.9 riporta tre curve di trasferimento relative ad un ribbon inizialmente prodotto tramite attacco di 10 s e successivamente ridotto a dimensioni laterali più piccole tramite due successivi attacchi da 15 s ciascuno (etch2 ed etch3 rispettivamente).

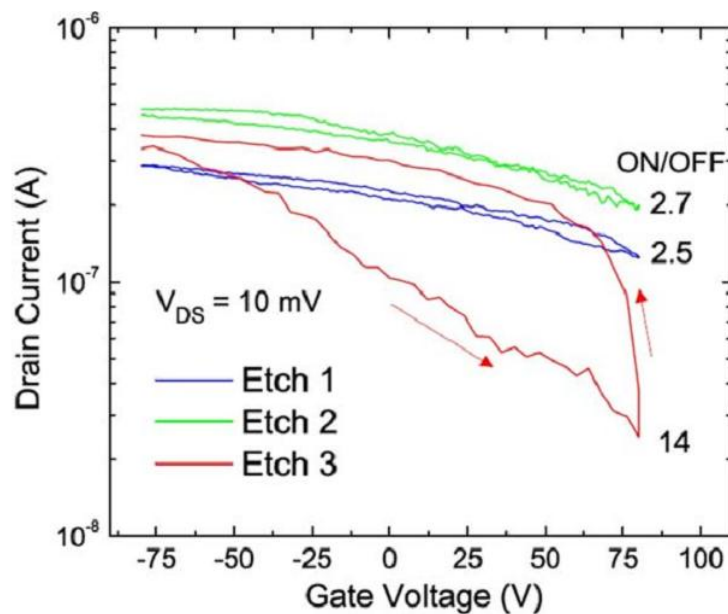


Fig.4.9: Corrente drain-source al variare della tensione di back gate per etching successivi. Man mano che le dimensioni del ribbon vengono ridotte, il rapporto tra le correnti di ON/OFF aumenta. Ribbon più sottili manifestano un'isteresi riconducibile a centri trappola presenti nell'ossido che circonda la wire.

Poiché il diametro della nanowire è ~ 40 nm non sono previsti effetti di confinamento ed infatti il nanoribbon risultante dal primo attacco possiede ON/OFF ratio prossimo a quello del flake originale (~ 2.5) mentre la corrente source/drain diminuisce in maniera proporzionale alla riduzione del canale da $10 \mu\text{m}$ (flake) a 40 nm (nanoribbon).

Dopo il terzo attacco (etch3) il comportamento è sensibilmente differente, con un ON/OFF ratio di ~14. Allo stesso tempo esso manifesta una certa isteresi, che invece è praticamente assente nelle curve precedenti.

Ciò può essere giustificato da considerazioni geometriche: la wire ha una sezione circolare, pertanto al diminuire delle dimensioni laterali del ribbon la porzione del ribbon direttamente a contatto con la wire aumenta. Di conseguenza l'effetto dell'ossido e dei suoi centri trappola¹⁴⁸ diventa molto più evidente causando l'isteresi¹⁴⁷.

CAPITOLO 5

DIELECTROPHORETIC ASSEMBLY

5.1 BOTTOM UP E TOP DOWN

Nella fabbricazione di dispositivi elettronici ed in particolare nell'ottica della loro miniaturizzazione sono possibili due diversi approcci. Il primo, definito "top-down", prevede di scalare le tecnologie esistenti per ridurre le dimensioni dei dispositivi ed aumentare le loro prestazioni.

Esiste tuttavia un altro approccio, definito "bottom-up" che prevede invece di partire "dal basso" ovvero da campioni che già possiedono le dimensioni richieste e successivamente assemblarli per costruire il dispositivo con la funzionalità richiesta.

Tale concetto, alternativo alla semplice scalatura delle dimensioni, permette inoltre di realizzare nuove funzionalità¹⁴⁹ e può essere applicato con successo al grafene al fine di assemblare rapidamente ed in parallelo una grande quantità di dispositivi.

5.2 GRAFENE IN DISPERSIONE

Una delle tecniche comunemente utilizzate per estrarre monolayer di grafene a partire da cristalli di grafite prevede la dispersione della grafite in opportuni solventi e la sua successiva esfoliazione tramite bagno ultrasonico.

L'utilizzo combinato di solventi organici quali N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) e tecniche di sorting quali density gradient ultracentrifugation permettono di estrarre frazioni altamente arricchite in monolayer, fino a ~70%¹⁵⁰. Nanoribbon di dimensioni laterali inferiori ai 10 nm sono stati inoltre prodotti intercalando acidi all'interno di grafite espansa successivamente dispersa e sonicata⁵⁵.

5.3 DIELETTROFORESI

La dielettroforesi (DEP) è un fenomeno per cui una forza viene esercitata su una particella dielettrica se soggetta ad un campo elettrico non uniforme¹⁵¹.

Grazie alla sua selettività, questo fenomeno è stato largamente sfruttato nella fabbricazione di dispositivi elettronici su scala nanometrica^{152,153}, nella separazione di nanotubi in carbonio (CNT) metallici e semiconduttori¹⁵⁴ e per la realizzazione di film di nanotubi con specifiche proprietà ed allineamento^{155,156}.

Inoltre esso è stato utilizzato per assemblare dispositivi basati su graphene oxide (GO)^{157,158} e nanotubi in carbonio¹⁵⁹.

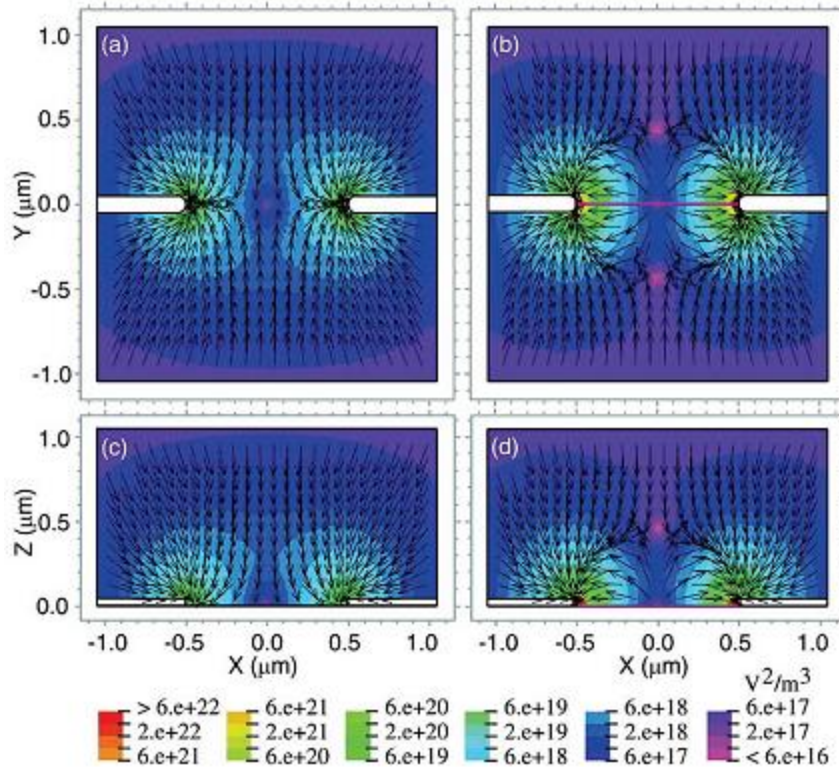


Fig.5.1: Mappa di ∇E^2 nel volume intorno agli elettrodi in due sezioni ortogonali (simulazione). (a,b) ∇E^2 sulla superficie del substrato, (c,d) ∇E^2 perpendicolare al substrato. Le frecce indicano la direzione della forza, mentre il colore dello sfondo indica il modulo di ∇E^2 . La forza risulta attrattiva se gli elettrodi sono liberi (a,c) e repulsiva una volta che tra di loro è intrappolato un cristallo ad elevata polarizzabilità (adattata da [159]).

5.3 FET IN GRAFENE TRAMITE DIELETTROFORESI

Al fine di realizzare dispositivi ad effetto di campo in maniera parallela ed ad elevata densità sono state innanzitutto preparate dispersioni di grafene. Flake di grafite naturale (NGS Naturgraphit) sono stati dispersi in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)¹⁶⁰.

Tale scelta é particolarmente conveniente in quanto non richiede l'uso di tensioattivi, come nel caso di nanotubi in carbonio^{161,162,163}. 5 mg di grafite sono stati dispersi in 10 ml di NMP e sonicati per 30 min.

Successivamente la dispersione é stata centrifugata per 30 min a 1000 rpm a 20°C. Array di elettrodi in oro (40 nm) con un adhesion layer di Cr (5 nm) sono stati realizzati tramite litografia a fascio elettronico seguita da evaporazione termica e lift off su substrati di silicio a bassa resistività (0.001 - 0.005 Ωm) ricoperti da 800 nm di ossido termico. Il pattern é stato progettato in modo da avere una pista centrale (biased electrode, BE) da cui si diramano tutta una serie di elettrodi. Di fronte a ciascuno di essi é realizzato elettrodo floating (counting electrode, CE). Il chip é stato quindi assemblato in un chip carrier ceramico a cui sono stati connessi, tramite wire bonding, l'elettrodo BE ed il substrato (gate electrode, GE) in modo da permettere di accedere elettricamente ad essi dall'esterno.

I substrati contenenti gli elettrodi sono stati trattati con plasma di ossigeno al fine di rendere la loro superficie idrofilica. La dispersione (20 μl) di grafene é stata depositata sul substrato contenente gli elettrodi ed un campo elettrico alternato di 2V/ μm con frequenza 300KHz é stato applicato per 3 min tra l'elettrodo BE ed il substrato di silicio a bassa resistività.

A tale frequenza l'impedenza della struttura CE/SiO₂/GE ($1/j\omega_d C_{\text{CE-GE}}$) si riduce notevolmente e pertanto gli elettrodi flottanti (CE) risultano accoppiati capacitivamente al substrato (GE) e quindi acquistano un potenziale simile ad esso¹⁵⁹. La densità degli elettrodi é limitata dallo spessore dell'isolante e densità fino a 10⁶ dispositivi per cm² possono essere raggiunte¹⁵⁹.

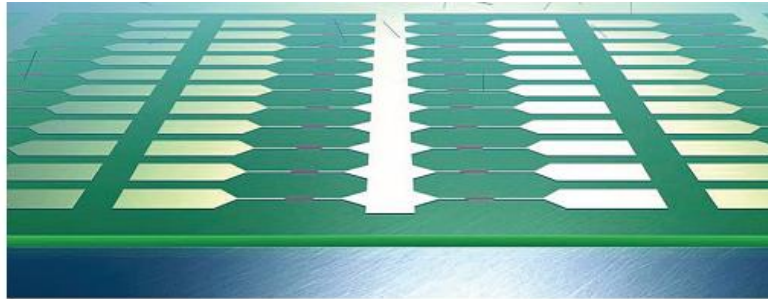


Fig.5.2: Elettrodi ad alta densità, costituiti da un biased electrode (BE) ed una serie di elettrodi flottanti (counter electrode, CE), che sono accoppiati capacitivamente con il substrato (adattata da 159)

Il successo della fabbricazione é stato confermato tramite microscopio elettronico a scansione (SEM), microscopio a forza atomica (AFM) e spettroscopia Raman. In figura 5.3 sono mostrati 15 coppie di elettrodi, 11 dei quali risultano connessi da cristalli di grafene.

Un vantaggio della deposizione tramite dielettroforesi sta nel fatto di essere auto-limita ad un singolo cristallo per coppia di elettrodi. Una volta depositato il grafene, a causa della sua elevata polarizzabilità, altera la forza dielettroforetica nelle sue vicinanze da attrattiva a repulsiva, evitando quindi l'intrappolamento di ulteriori cristalli in una coppia di elettrodi già occupata¹⁶⁰.

In figura 5.4 sono riportate immagini SEM di campioni di differente spessore e dimensioni. In particolare, figura nel riquadro 6C12 si mostra come anche nanoribbons siano prodotti ed allineati.

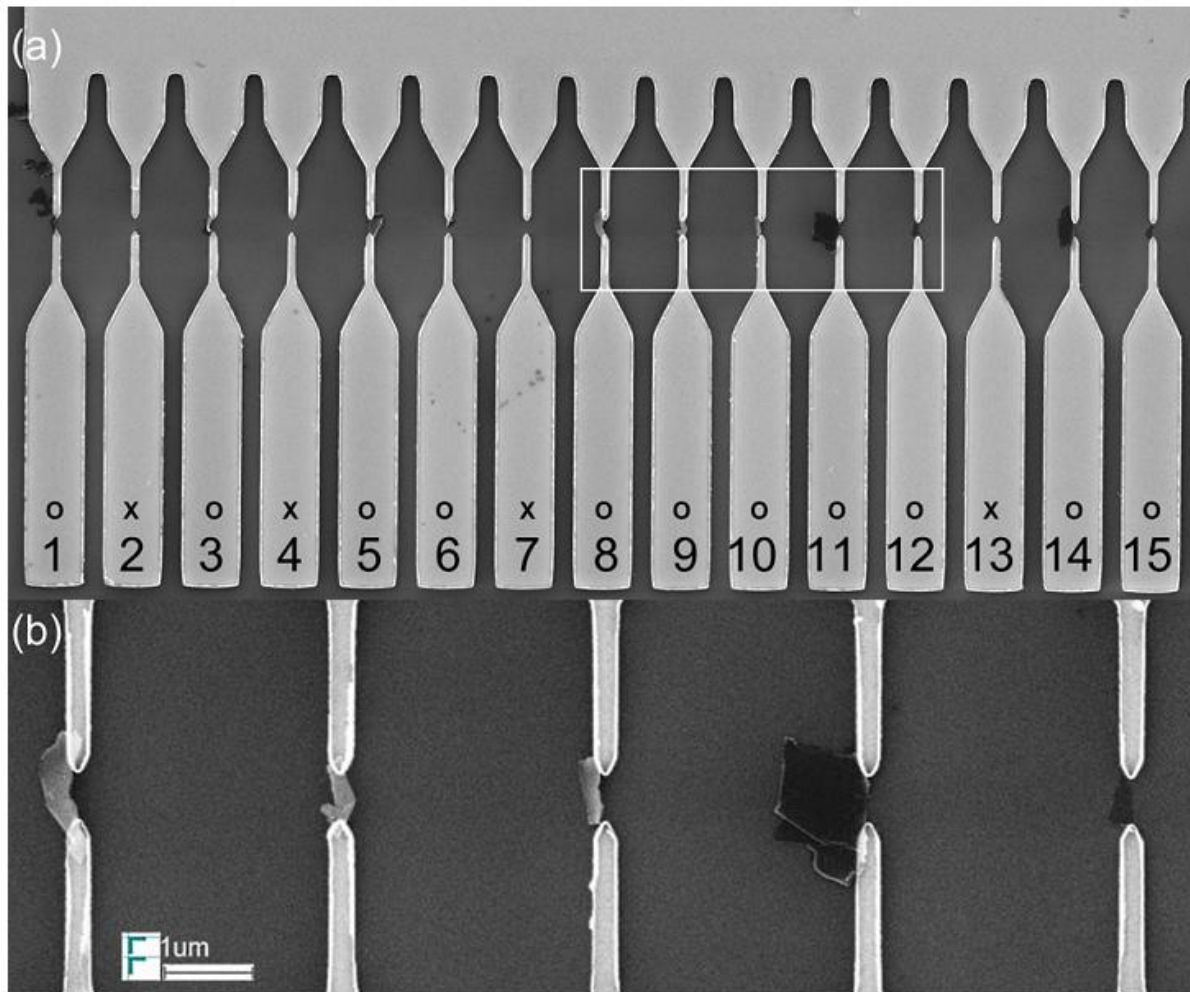


Fig.5.3: (a) Immagine SEM di una regione in cui flake di grafene sono stati assemblati con successo tra coppie di elettrodi tramite dielettroforesi a partire da sospensioni in NMP. Ciascun dispositivo è formato da un elettrodo flottante (source), mentre il drain è comune a tutti i dispositivi. Il substrato (silicio a bassa resistività costituisce il back-gate). In 11 dispositivi (indicati con o) su 15 cristalli di grafene sono stati assemblati con successo tra coppie di elettrodi. (b) Ingrandimento in 5 dispositivi.

Tensioni di accelerazione di 10KeV sono state utilizzate per visualizzare i campioni tramite SEM al fine di minimizzare gli effetti di carica superficiale che possono perturbare le proprietà elettroniche del grafene¹⁶⁰.

Cristalli grafiteici di differente spessore risultano allineati tra coppie di elettrodi. Ciò é da attribuire innanzitutto alle condizioni di sonicazione usata, che danno luogo ad un limitata

quantità di monolayer¹⁶⁴ ed inoltre al fatto che la forza dielettroforetica é proporzionale al volume quindi cristalli più spessi saranno allineati in modo preferenziale.

Seppur i risultati qui presentati si riferiscono ad una varietà piuttosto larga di spessori, più sofisticate tecniche di sorting quali density gradient ultracentrifugation¹⁶⁵ permettono oggi di preparare dispersioni con elevatissime percentuali di monolayer e pertanto non costituisce una limitazione della tecnica di fabbricazione.

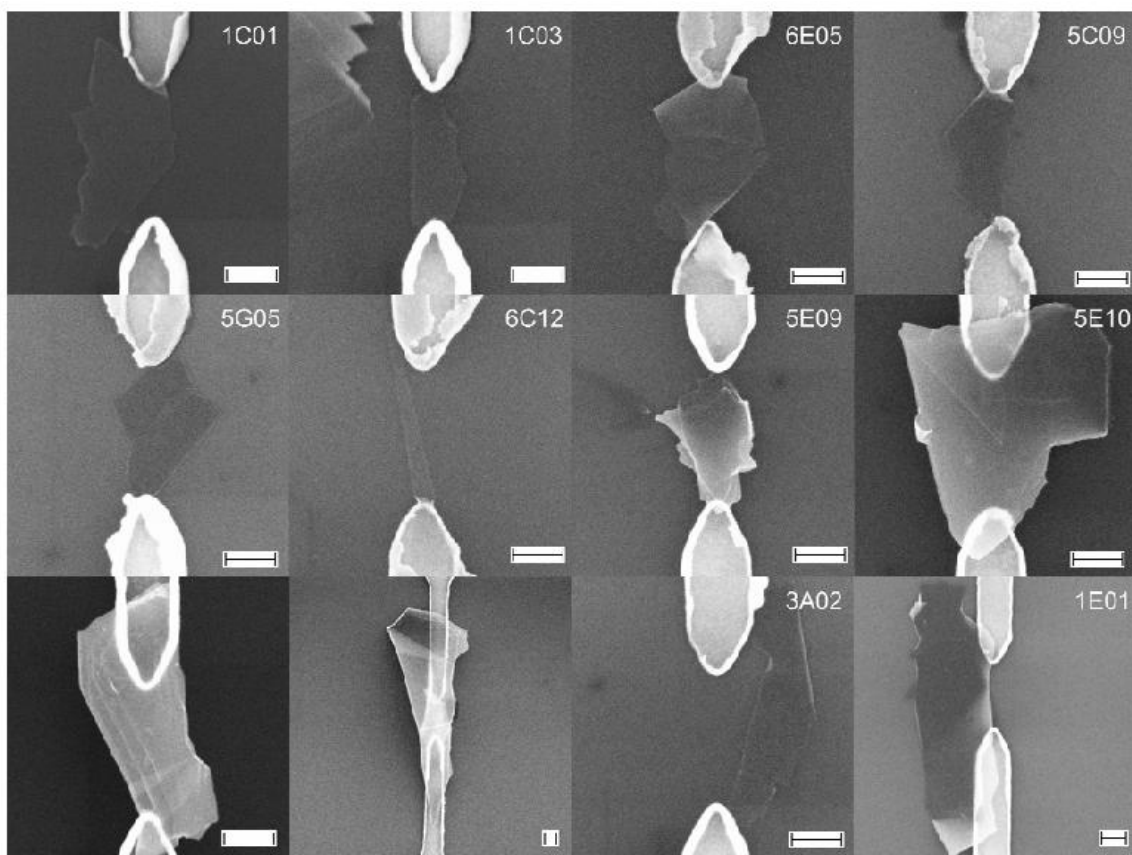


Fig.5.4: Immagine SEM di 12 cristalli di differente spessore e dimensione intrappolati tra coppie di elettrodi. Tra di essi è possibile notare un nanoribbon (6C12). Questa distribuzione rispecchia quanto presente nella dispersione di partenza.

5.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA

I dispositivi così fabbricati sono stati caratterizzati elettricamente *in situ* all'interno della camera SEM tramite nanosonde montate su un micromanipolatore Kleindiek Nanotechnik MM3A-EM (figura 5.5).

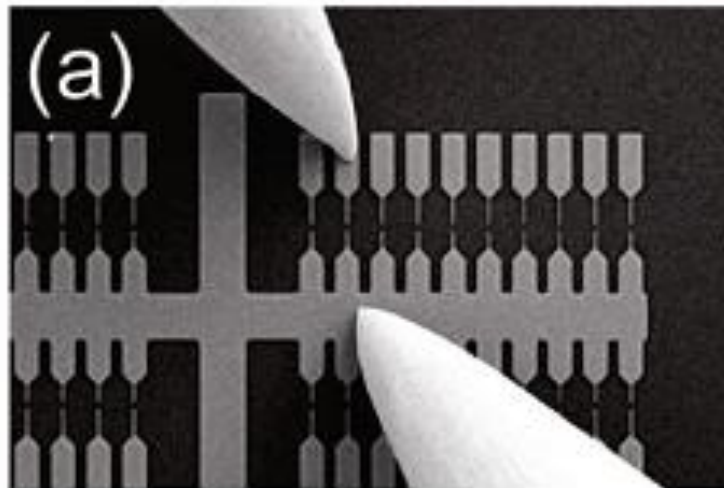


Fig.5.5: Immagine SEM dell'array di dispositivi, in cui sono presenti le punte che permettono l'accesso elettrico al singolo dispositivo per le misure di trasporto (adattata da [159]).

I cristalli più spessi manifestano una caratteristica I/V lineare con resistenza inferiore a 10Ω (figura 5.6).

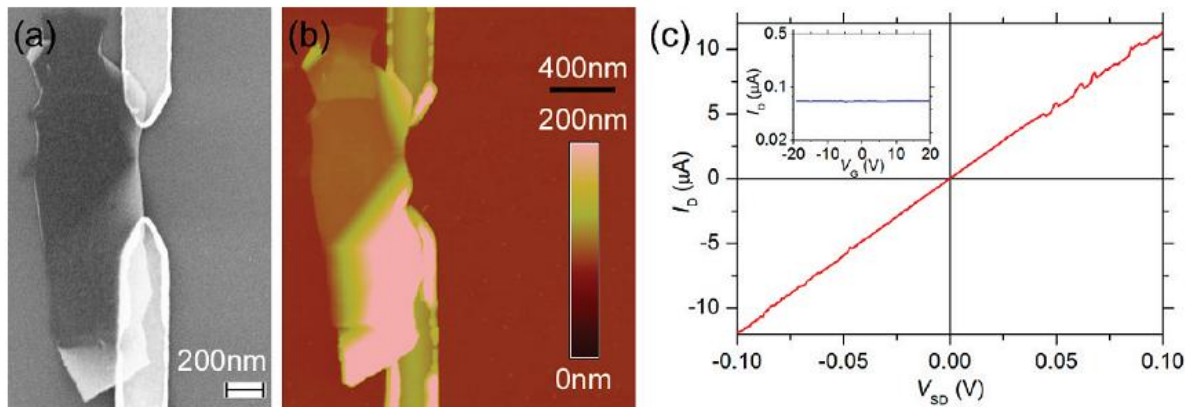


Fig.5.6: Immagine SEM (a) ed AFM (b) di un cristallo molto spesso, che mostra caratteristica I-V lineare (c).

La caratteristica di cristalli con piccolo numero di layer (FLG) manifesta una piccola non linearità, probabilmente attribuibile ad una interazione grafene-substrato dovuta al trattamento con plasma di ossigeno a cui quest'ultimo è stato sottoposto.

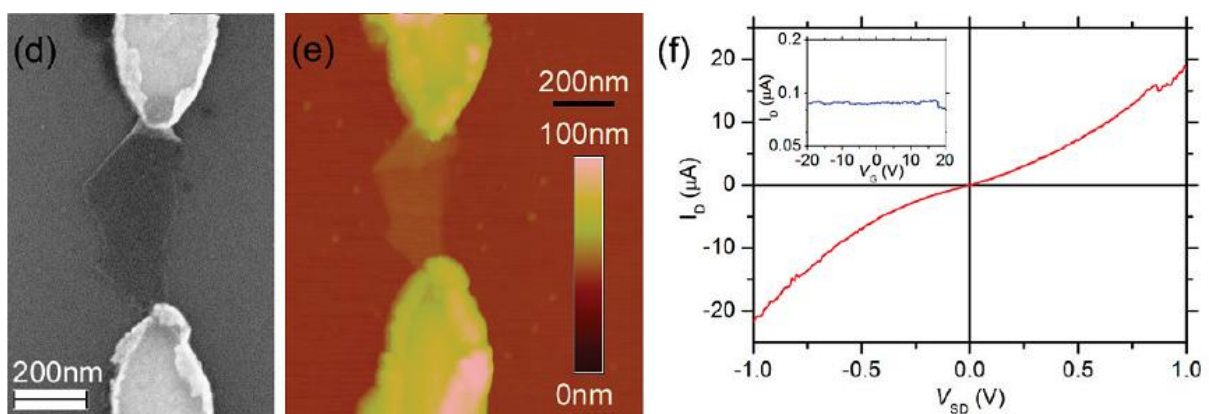


Fig.5.7: Immagine SEM (d) ed AFM (e) di un cristallo formato da ~ 5 layer (~3nm di spessore), la cui caratteristica mostra una modesta non linearità(f).

Nanoribbons mostrano invece una più pronunciata non linearità (fig. 5.8).

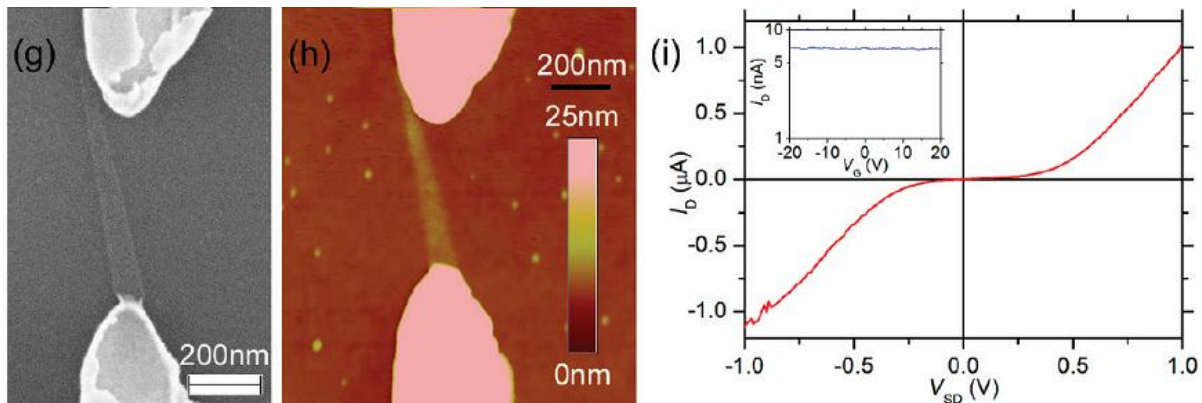


Fig.5.8: Immagine SEM (g) ed AFM (h) di un nanoribbon, la cui caratteristica mostra una più accentuata non linearità (i).

È stata inoltre determinata la massima corrente che i cristalli sono in grado di sostenere, con valori fino a $10 \mu\text{A}/\text{layer}$, che equivale a densità di corrente di $10^7 \text{ A}/\text{cm}^2$. Per valori superiori di corrente il contatto elettrico tra i due contatti risulta interrotto. In tutti i casi esaminati la rottura è avvenuta nel punto di contatto tra grafene ed elettrodo, come rivelato sia da SEM che AFM (figura 5.6). Ciò può essere interpretato come conseguenza del riscaldamento dell'interfaccia (Joule heating) o elettromigrazione nella zona di contatto.

Va inoltre tenuto in considerazione che, nel punto di contatto, il grafene risulta sospeso e quindi non può dissipare efficacemente il calore sul substrato¹⁶⁰.

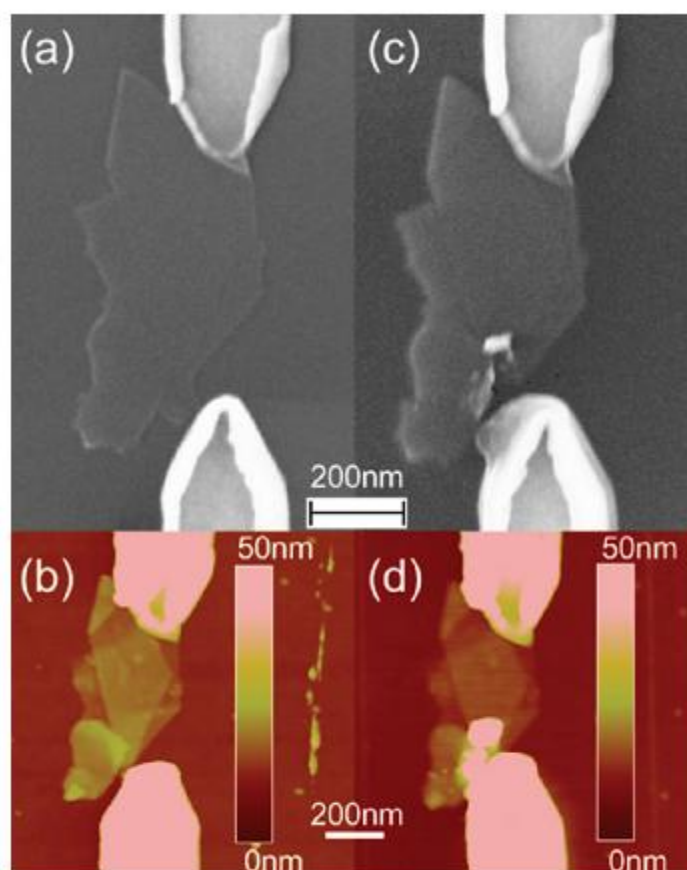


Fig.5.6: Immagine SEM (a,c) ed AFM (b,d) di un dispositivo prima e dopo essere stato sottoposto ad elevata densita' di corrente. Si puo' notare come il metallo, nel punto di contatto con il grafene, si sia fuso.

CAPITOLO 6

UNIAXIAL STRAIN

6.1 STRAIN

Quando sottoposti a deformazione meccanica i cristalli manifestano proprietà differenti e ciò può essere sfruttato in ambito elettronico ad esempio per aumentare la mobilità dei portatori, come nei dispositivi in silicio *strained*. È pertanto importante avere a disposizione degli strumenti che permettono di identificare la presenza di strain e quantificarne l'entità. L'applicazione di una deformazione meccanica modifica i modi normali di vibrazione di un cristallo (fononi), con un “softening” nel caso di elongazione e l'opposto nel caso di compressione.

La relazione tra lo shift della frequenza fononica e la deformazione meccanica è esprimibile in funzione dei parametri di Gruneisen. Se essi sono noti è dunque possibile, misurando lo shift dei fononi, identificare la presenza di strain e di quantificarne l'entità.

La spettroscopia Raman permette di monitorare tale shift pertanto appare di interesse determinare i parametri di Gruneisen al fine di stabilire un criterio per identificare e quantificare lo strain in cristalli di grafene, appena prodotti o quando assemblati per formare dispositivi elettronici.

6.2 DETERMINAZIONE SPERIMENTALE

Al fine di introdurre in maniera controllata e riproducibile una deformazione meccanica unidirezionale monocristalli di grafene sono stati preparati, tramite micromechanical cleavage, su substrati flessibili di due tipi¹⁶⁶: PET (lunghezza 23 mm, spessore 720 μm) e PERSPEX (lunghezza 10 cm, larghezza 1 cm, spessore 3 mm) . In entrambi i casi é stato assicurato un notevole fattore di forma tra lunghezza e larghezza in modo da permettere una deformazione uniforme e reversibile.

Prima di depositare il grafene i substrati sono stati ricoperti con fotoresist SU8 2000.5 (MicroChem) che é stato cross-linked. Il suo spessore (400 nm) è stato accuratamente scelto per permettere la visibilità ottica del grafene al di sopra di esso^{30,31} . Per assicurare il massimo strain la lunghezza dei substrati é stata alterata, una volta depositato il grafene, per fare in modo che esso si trovasse esattamente al centro del substrato, come mostrato in figura 6.1.

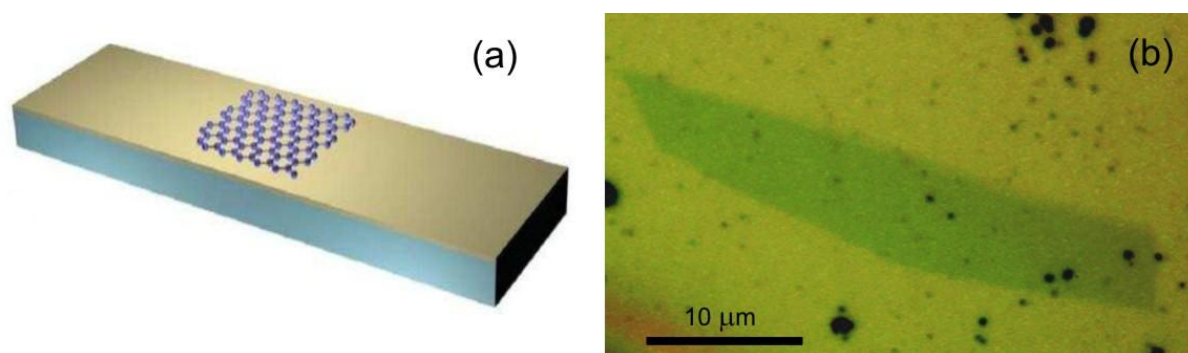


Fig.6.1: (a) grafene preparato in modo tale da essere al centro del substrato (non in scala) (b) grafene preparato su un substrato di PET ripoerto da SU8, il cui spessore è stato scelto in modo da garantire la visibilità ottica del grafene.

É importante notare come la dimensione dei campioni di grafene é più piccola di quella del substrato di diversi ordini di grandezza ($\sim 10^3$ e 10^4 volte rispettivamente). Ciò assicura che la deformazione “vista” dal grafene sia uniforme nell’area analizzata tramite spettroscopia Raman.

La deformazione meccanica é stata indotta tramite due differenti bender, uno a due punti (PET) ed uno a 4 punti (PERSPEX), come illustrato nelle figure 6.2-6.5.

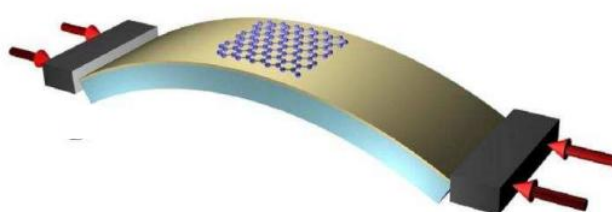


Fig.6.2 Strain a due punti

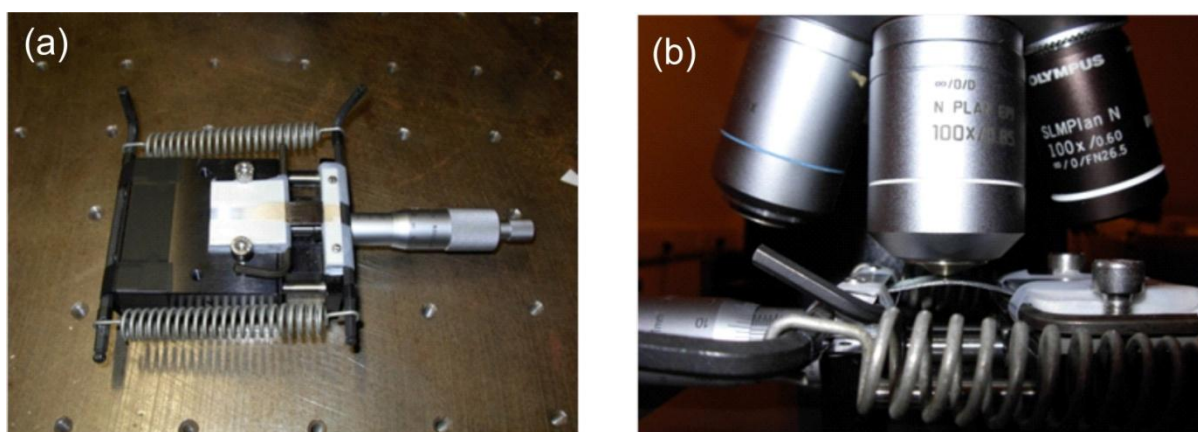


Fig. 6.3: (a) stage micrometrico usato per applicare la deformazione meccanica. (b) set-up di misura, con il campione montato nello stage e posizionato sotto l’obiettivo dello spettrometro Raman.

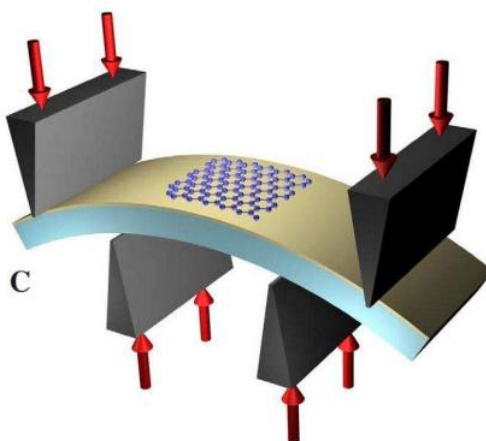


Fig. 6.4: Strain a quattro punti

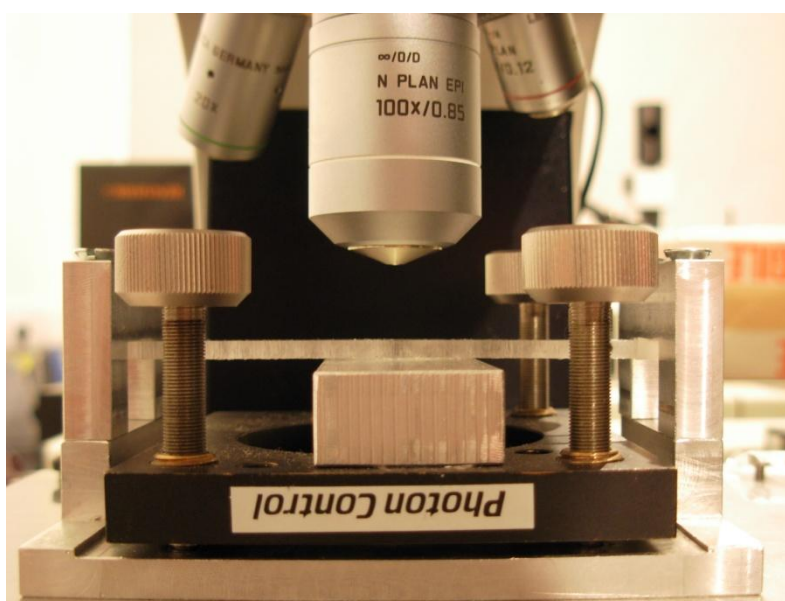


Fig. 6.5: set-up per misura a quattro punti, con il campione montato nello stage e posizionato sotto l'obiettivo dello spettrometro Raman.

Gli spettri Raman sono stati acquisiti tramite uno spettrometro micro-Raman (Renishaw RM1000), equipaggiato con un obiettivo 100X (0.85NA) ed un grating avente 1800 linee per

millimetro, avente una risoluzione di $\sim 2\text{cm}^{-1}$. Come sorgente laser é stato usato un laser ad Argon (514.5nm) e la potenza incidente sul campione é stata mantenuta al di sotto di 2mW in modo da evitare sia riscaldamento che danneggiamento del campione. Al fine di garantire la riproducibilità dei risultati ottenuti, sono stati alternati cicli di compressione e rilassamento in cui tutti i parametri sono stati misurati verificando la loro coincidenza per fissato strain.

Lo strain é stato applicato in step da 0.05% fino ad ottenere un massimo di $\sim 1.2\%$. Nella misura a due punti gli spettri non hanno manifestato alcun cambiamento fino ad uno strain nominale del substrato di $\sim 0.55\%$ dopo il quale si evolvono linearmente. Pertanto tale valore é stato assunto come zero strain per il campione.

Nel caso della misura a quattro punti, gli spettri si evolvono linearmente a partire da zero strain. Per fissato strain i valori misurati si sovrappongono, sia nel caso dei due differenti sistemi di misura utilizzati (a due e quattro punti) sia ripetendo le misure in tre cicli di deformazione/riassamento.

Si é rivelato molto importante applicare lo strain in maniera estremamente controllata ed a piccoli passi. Applicando infatti strain elevati ($>1.5\%$) o passi troppo grandi il grafene scivola al di sopra del polimero come dimostrato dallo spettro raman che ritorna identico al caso privo di strain.

É stata inoltre studiata la dipendenza degli spettri, per fissato strain, in funzione della polarizzazione della luce incidente, ruotando quest'ultima in step da 10° e analizzando la luce emessa nella direzione parallela all'asse in cui é stato applicato lo strain.

In figura 6.6 sono riportati alcuni spettri rappresentativi in funzione dello strain applicato.

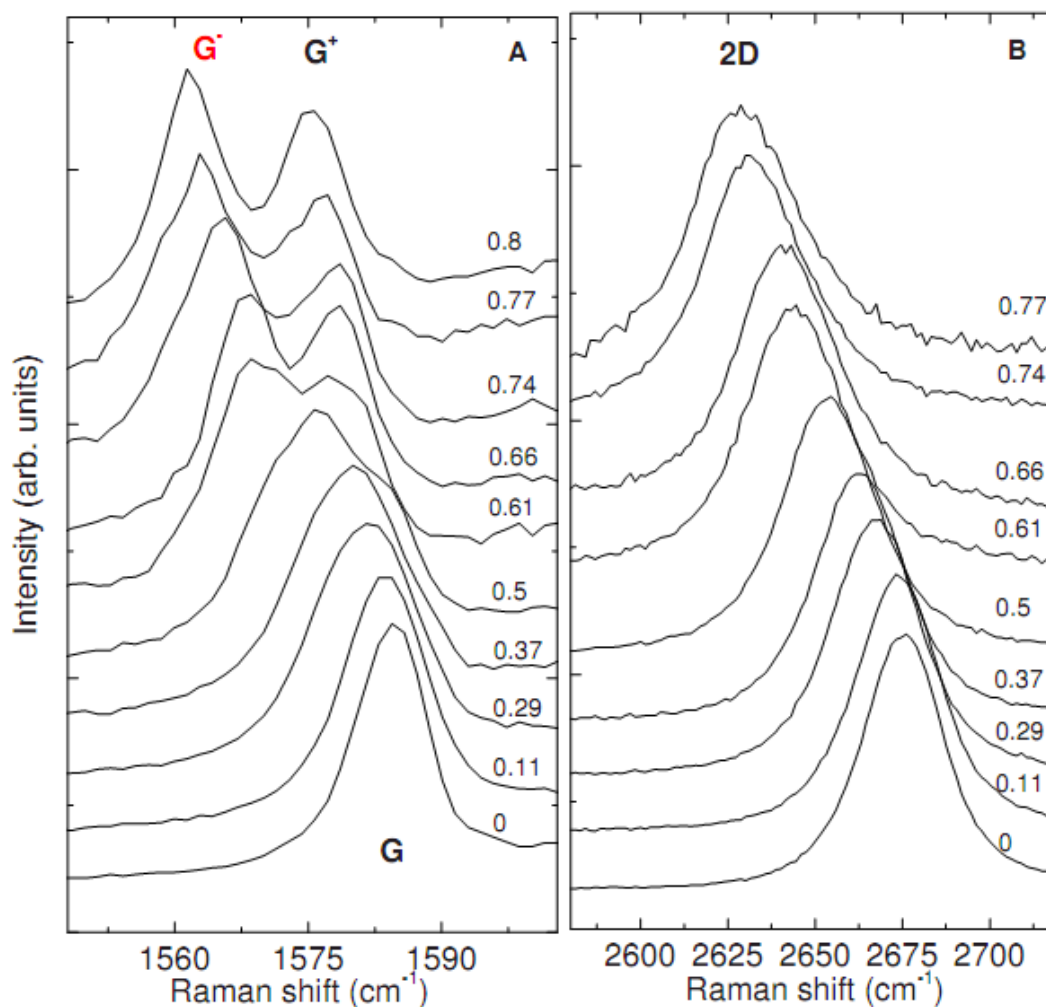


Fig.6.6: Picchi G (a) e 2D (b) in funzione dello strain monoassiale. Gli spettri sono stati misurati mantenendo la polarizzazione della luce incidente lungo la direzione dello strain e raccogliendo la luce diffusa senza analizzatore. Il picco G si divide in due sottobande (G+ e G-) mentre cio' non accade per il picco 2D. I valori di strain applicato (0-0.8%) sono indicati a lato degli spettri.

Lo strain è parallelo al lato più lungo del substrato ed è definito come il rapporto tra lo spessore del substrato ed il doppio del raggio di curvatura. I picchi sono interpolati con curve lorentziane e gli andamenti delle posizioni dei picchi G e 2D sono riportati in figura 6.7.

Tali andamenti sono il risultato di oltre 80 misure, effettuate su due campioni differenti in due distinti set-up e comprendono un ciclo di deformazione, uno di rilassamento e una successiva deformazione.

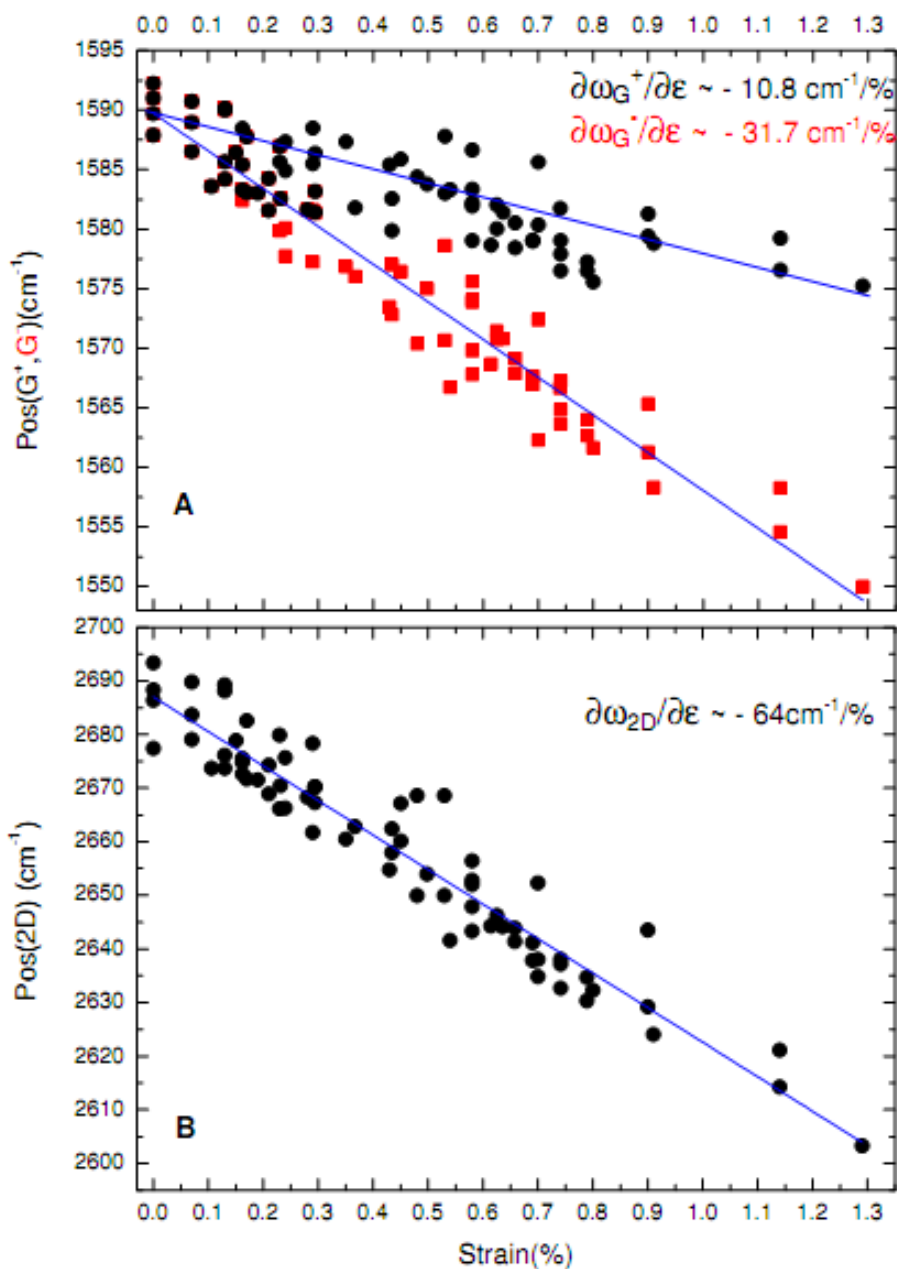


Fig.6.7: Posizioni dei picchi G⁺, G⁻ (a) e 2D (b) in funzione dello strain uniaassiale e corrispondenti pendenze.

Tutti i dati risultano allineati, all'interno della precisione dello strumento. Le pendenze dei picchi risultano:

$$\delta\omega_{G^+}/\delta\varepsilon \sim -10.8 \text{ cm}^{-1}/\%$$

$$\delta\omega_{G^-}/\delta\varepsilon \sim -31.7 \text{ cm}^{-1}/\%$$

$$\delta\omega_{2D}/\delta\varepsilon \sim -64 \text{ cm}^{-1}/\%$$

$$\delta\omega_{2D'}/\delta\varepsilon \sim -35 \text{ cm}^{-1}/\%$$

dove G^+ e G^- indicano le due componenti in cui si divide il picco G, in analogia con la nomenclatura usata per i nanotubi in carbonio^{167,168}.

6.3 EQUAZIONE SECOLARE E PARAMETRI DI GRUNEISEN

Il comportamento osservato può essere descritto considerando l'effetto dell'applicazione di una deformazione unidirezionale sui modi responsabili dei picchi G, D e D'. Il parametro di Grüneisen per il fonone E_{2g} (doppiamente degenerato, nel piano) è :

$$\gamma_{E_{2g}} = - \frac{1}{\omega_{E_{2g}}^0} \frac{\partial \omega_{E_{2g}}^h}{\partial \varepsilon_h} \quad (6.1)$$

Dove $\varepsilon_h = \varepsilon_{ll} + \varepsilon_{tt}$ rappresenta la componente idrostatica dello strain, l è la direzione longitudinale (parallela allo strain) e t quella perpendicolare. $\omega_{E_{2g}}^0$ rappresenta invece la posizione del picco G in assenza di strain.

Il potenziale relativo alla deformazione *shear* é esprimibile come^{169,170}:

$$\beta_{E_{2g}} = \frac{1}{\omega_{E_{2g}}^0} \frac{\partial \omega_{E_{2g}}^s}{\partial \varepsilon_s} \quad (6.2)$$

Dove $\varepsilon_s = \varepsilon_{ll} - \varepsilon_{tt}$ rappresenta la componente *shear* dello strain. La soluzione dell'equazione secolare per il modo E_{2g} è: ^{169, 170,171,172}

$$\Delta\omega_{E_{2g}}^{\pm} = \Delta\omega_{E_{2g}}^h \pm \frac{1}{2} \Delta\omega_{E_{2g}}^s = -\omega_{E_{2g}}^0 \gamma_{E_{2g}} (\varepsilon_{ll} + \varepsilon_{tt}) \pm \frac{1}{2} \beta_{E_{2g}} \omega_{E_{2g}}^0 (\varepsilon_{ll} - \varepsilon_{tt}) \quad (6.3)$$

Dove:

$\Delta\omega_{E_{2g}}^h$ é lo shift determinato dalla componente idrostatica della deformazione

$\Delta\omega_{E_{2g}}^s$ é lo splitting dovuto alla componente shear dello strain

$\Delta\omega_{G^+} = \Delta\omega_{E_{2g}^+}$ e $\Delta\omega_{G^-} = \Delta\omega_{E_{2g}^-}$ rappresentano gli spostamenti dei picchi G^+ e G^- a zero strain.

È importante notare come gli autovettori dei fononi sono ortogonali: ^{169, 170,171,172} E_{2g}^+ risulta perpendicolare allo strain (e di conseguenza mostra un minore softening) mentre E_{2g}^- risulta ad esso parallelo. Ciò é analogo all'effetto della curvatura nei nanotubi in carbonio (CNT).

Lo splitting del picco G nei CNT é l'effetto combinato di confinamento elettronico e curvatura¹⁶⁷. La sola curvatura splitta il modo E_{2g} in una componente parallela all'asse del nanotubo ed in una perpendicolare.

Quando i legami sp^2 del grafene vengono deformati per formare il tubo essi sia allungano ed ammorbidiscono nella direzione perpendicolare all'asse in modo da permettere agli elettroni

π_z di essere ad esso perpendicolari. Ciò avviene in maniera proporzionale alla curvatura, quindi si ha un minimo se parallelo all'asse e massimo lungo la circonferenza, aumentando al diminuire del diametro^{167,173}.

A causa della sola curvatura quindi i nanotubi hanno un picco G- (trasverso-ottico, TO) ed un picco G+ (longitudinale-ottico, LO), in cui il secondo é più morbido e più sensibile a cambiamenti del diametro. Ciò é sufficiente per descrivere il comportamento di nanotubi semiconduttori¹⁶⁷ mentre nei metallici il confinamento elettronico provoca un enhancement della Kohn anomaly e di conseguenza un ulteriore softening¹⁶⁷.

Nel graphene ciò non si verifica e le FWHM di G+ e G- rimangono costanti $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$ a differenza dei nanotubi metallici dove FWHM(G-) diventa molto più larga a seguito dell'incremento dell'accoppiamento tra elettroni e fononi¹⁶⁷.

A partire dagli andamenti sperimentali mostrati in figura 6.7 e le equazioni 6.1, 6.2, 6.3 é possibile determinare i parametri di Gruneisen per il grafene. Come riferito in precedenza grande cura é stata posta nel garantire che lo strain applicato sia uniassiale. Sotto questa ipotesi le due componenti risultano:

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon$$

$$\varepsilon_{\text{tt}} = -\nu\varepsilon$$

dove ν é il modulo di Poisson. Poiché i cicli di deformazione/rilassamento hanno mostrato in tutti i casi una buona adesione del grafene con il substrato utilizzato, piuttosto che il modulo di Poisson del grafene (~ 0.13 , ovvero quello della grafite nel piano¹⁷⁴) è stato usato quello del substrato. Quest'ultimo é costituito da PET o Perspex (entrambi con modulo di Poisson intorno 0.3-0.35), coperto da SU8 (avente 0.33 come modulo di Poisson nel piano). Pertanto

é stato scelto di usare 0.33 come valore per il modulo di Poisson, assumendo ideale il contatto tra grafene e substrato¹⁶⁶.

L'equazione 5.3 può quindi essere riscritta come:

$$\Delta\omega_{E_{2g}}^{\pm} = -\omega_{E_{2g}}^0 \gamma_{E_{2g}} (1 - \nu) \varepsilon \pm \frac{1}{2} \beta_{E_{2g}} \omega_{E_{2g}}^0 (1 + \nu) \varepsilon \quad (6.4)$$

Ottenendo quindi:

$$\gamma_{E_{2g}} = -\frac{\Delta\omega_{G^+} + \Delta\omega_{G^-}}{2\omega_{G_0}(1 - \nu)\varepsilon} \quad (6.5)$$

$$\beta_{E_{2g}} = -\frac{\Delta\omega_{G^+} - \Delta\omega_{G^-}}{\omega_{G_0}(1 + \nu)\varepsilon} \quad (6.6)$$

Da cui si ricavano:

$$\gamma_{E_{2g}} = 1.99$$

$$\beta_{E_{2g}} = 0.99$$

Questi parametri possono essere usati per stimare gli andamenti del grafene sospeso sottoposto a strain uniassiale¹⁶⁶. Inserendo infatti i valori di $\gamma_{E_{2g}}$ e $\beta_{E_{2g}}$ appena ricavati nell'equazione 6.3 le pendenze risultano¹⁶⁶:

$$\delta\omega_{G^+}/\delta\varepsilon \sim -18.6 \text{ cm}^{-1}/\%$$

$$\delta\omega_{G^-}/\delta\varepsilon \sim -36.4 \text{ cm}^{-1}/\%$$

Il substrato, a causa del suo più elevato modulo di Poisson, riduce quindi la pendenza del picco G^+ . Questi risultati sono in ottimo accordo con i valori dedotti teoricamente¹⁶⁶.

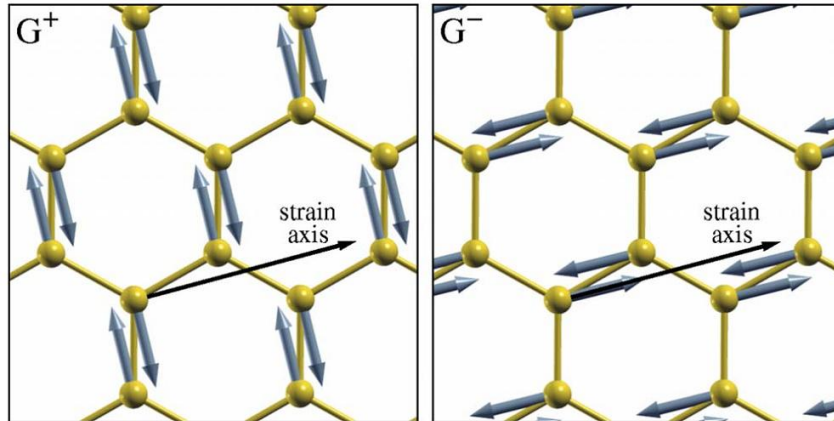


Fig.6.8: Autovettori dei modi G^+ e G^- determinati tramite density-functional perturbation theory. Essi risultano perpendicolari, con G^- polarizzato nella direzione dell'asse dello strain.

6.4 ORIENTAMENTO CRISTALLOGRAFICO

Le intensità dei due picchi G^+ e G^- sono funzioni della polarizzazione della luce incidente a causa della natura degli autovettori dei fononi e la loro orientazione rispetto allo strain¹⁷².

L'hamiltoniana relativa all'interazione fotone-fonone per il fonone E_{2g} si può esprimere come:

$$H_{int} \propto [(\varepsilon_x^{in} \varepsilon_x^{out} - \varepsilon_y^{in} \varepsilon_y^{in})u_y - (\varepsilon_x^{in} \varepsilon_y^{out} - \varepsilon_y^{in} \varepsilon_x^{in})u_x] \quad (6.7)$$

Dove $\varepsilon_x^{\text{in}}$, $\varepsilon_y^{\text{in}}$, $\varepsilon_x^{\text{out}}$, $\varepsilon_y^{\text{out}}$ sono le componenti cartesiane del campo elettrico della luce incidente (in) e rifratta (out), mentre u_x e u_y sono i phonon displacement della base x e y, come mostrato in figura 6.x.

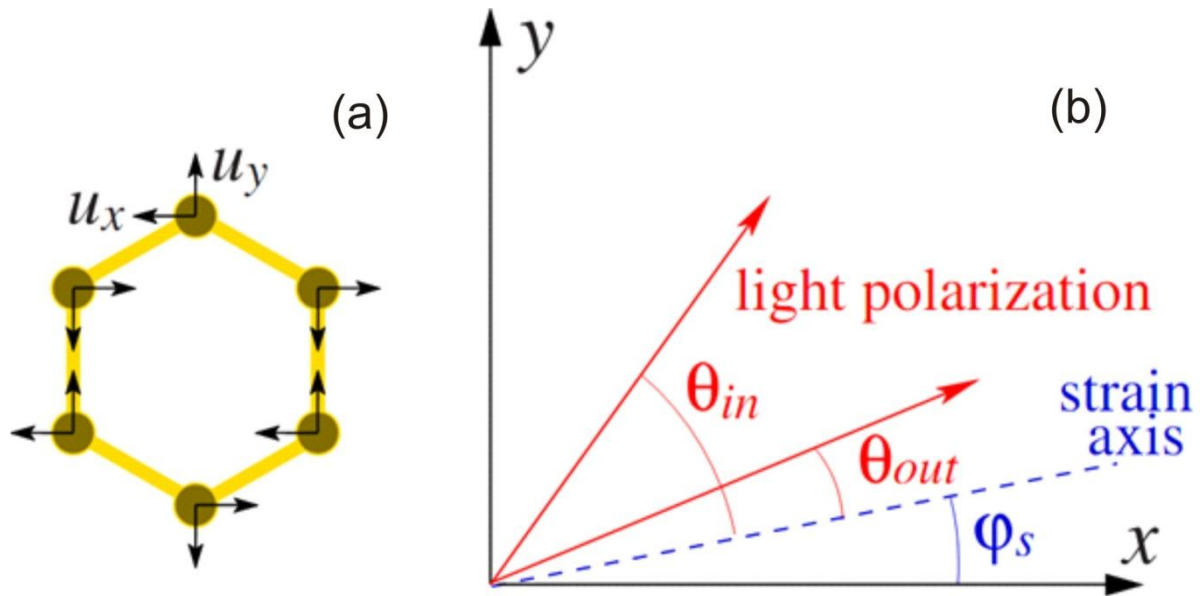


Fig. 6.9: Geometria della polarizzazione. (a) I cerchi ai vertici dell'esagono rappresentano gli atomi di carbonio. L'asse x viene definito in modo da essere perpendicolare al legame C-C. Le frecce indicano lo spostamento dei fononi nella base (x,y), come assunto nell'equazione 6.7. I modi trasversali e longitudinali sono dati da una loro combinazione lineare. (b) direzioni della polarizzazione della luce incidente e di quella raccolta attraverso l'analizzatore. φ_s è l'angolo tra la direzione dello strain e l'asse scelto come x.

L'asse x può essere scelto in modo tale da essere perpendicolare al legame C-C. Questa hamiltoniana è la sola permessa dalla simmetria del grafene¹⁶⁶. In presenza di strain l'hamiltoniana dovrebbe essere riscritta per tenere conto dello strain ma, poiché la correzione è dell'ordine dello strain stesso ($\leq 1.2\%$), tali correzioni possono essere ignorate al fine di determinare la dipendenza dalla polarizzazione¹⁶⁶.

L'effetto principale dell'applicazione di uno strain é che i modi normali sono costretti ad essere longitudinali (u_l) e trasversali (u_t) rispetto all'asse dello strain, come mostrato in figura 6.8. Chiamando φ_s l'angolo tra l'asse dello strain e l'asse x é possibile scomporre le componenti trasversali e longitudinali lungo gli assi x ed y:

$$u_x = u_l \cos\varphi_s + u_t \sin\varphi_s \quad (6.8)$$

$$u_y = -u_l \sin\varphi_s + u_t \cos\varphi_s \quad (6.9)$$

L'uso combinato di un polarizzatore (rombo di Fresnel) e analizzatore permette di controllare la polarizzazione della luce incidente e monitorare quella della luce diffusa. Ciò significa che i vettori associati ad esse hanno direzioni definite, che possono essere espresse in funzione dell'asse dello strain¹⁶⁶:

$$E_x^{in,out} = E_0^{in,out} \cos(\theta_{in,out} + \varphi_s) \quad (6.10)$$

$$E_y^{in,out} = E_0^{in,out} \sin(\theta_{in,out} + \varphi_s) \quad (6.11)$$

Sostituendo tali relazioni nell'Hamiltoniana 6.7 gli elementi della matrice corrispondenti all'emissione di fononi longitudinali e trasversali sono proporzionali rispettivamente a¹⁶⁶:

$$\sin(\theta_{in} + \theta_{out} + 3\varphi_s) \quad (5.12)$$

$$\cos(\theta_{in} + \theta_{out} + 3\varphi_s) \quad (5.13)$$

Le intensità dei due picchi G+ e G- sono proporzionali ai loro quadrati¹⁶⁶:

$$I_{G_-} \propto \sin^2(\theta_{in} + \theta_{out} + 3\varphi_s) \quad (5.14)$$

$$I_{G_+} \propto \cos^2(\theta_{in} + \theta_{out} + 3\varphi_s) \quad (5.15)$$

Al fine di verificare ciò campioni di grafene sottoposti a strain sono stati misurati facendo in modo che l'analizzatore si trovasse allineato con la direzione dello strain ($\theta_{out} = 0$) e ruotando la polarizzazione della luce incidente rispetto all'asse dello strain in passi di 10° ciascuno. I dati ottenuti sono riportati in figura 6.10.

Essi risultano molto ben interpolati da:

$$I_{G_-} \propto \sin^2(\theta_{in} + 34^\circ)$$

$$I_{G_+} \propto \cos^2(\theta_{in} + 34^\circ)$$

Da cui è possibile ricavare $\varphi_s = 11.3^\circ$ e quindi stabilire con precisione l'orientamento cristallografico del grafene rispetto all'asse (noto) dello strain.

L'origine della dipendenza dei picchi G+/G- dalla polarizzazione è spiegabile in base all'interazione della luce con i fononi del grafene.

Essa è infatti un processo mediato da elettroni e, considerando la distribuzione elettronica (Dirac) l'intensità del picco G tende a zero¹⁷⁵. Tale picco è quindi interamente dovuto al termine anisotropico nello spettro elettronico e quindi, al fine di contribuire al picco G, gli elettroni devono “sentire” la direzione cristallografica.

Nel grafene non sottoposto a strain ciò non ha conseguenze poiché le due vibrazioni sono degenerate e non risolte. Se sottoposto a strain invece le due sotto-bande corrispondono a definite orientazioni delle vibrazioni rispetto all'asse dello strain.

É dunque l'interazione tra gli elettroni (che “sentono” la direzione cristallografica) ed i fononi (determinati dallo strain) che determina la dipendenza dalla polarizzazione¹⁶⁶.

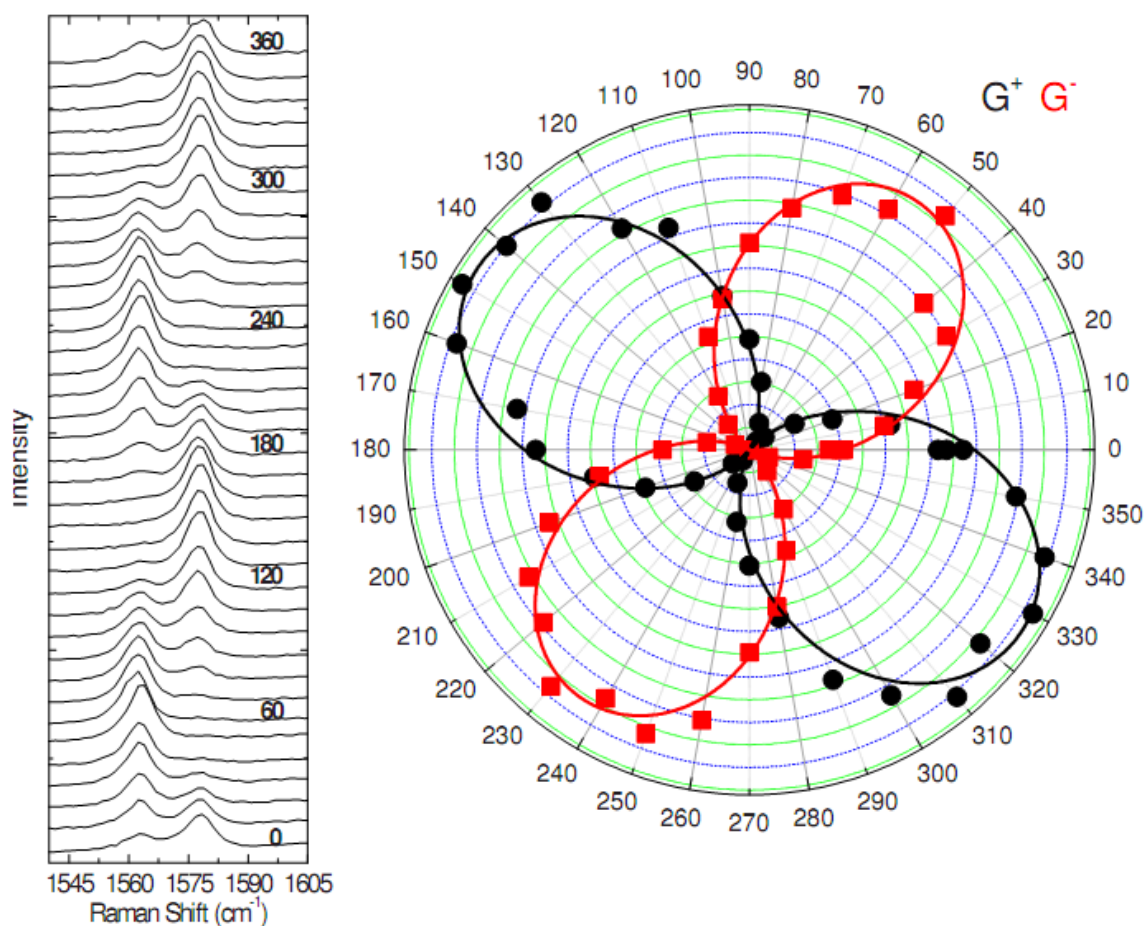


Fig. 6.10: Spettri Raman (sinistra) e rappresentazione polare (destra) dei picchi G⁺ e G⁻ in funzione dell'angolo tra la direzione della polarizzazione della luce incidente e l'asse dello strain. Gli spettri sono misurati utilizzando un analizzatore orientato nella stessa direzione dello strain ($\theta_{OUT}=0$). Tali dati sono molto ben interpolati da $I_{G^-} \propto \sin^2(\theta_{in} + 34^\circ)$ e $I_{G^+} \propto \cos^2(\theta_{in} + 34^\circ)$.

CAPITOLO 7

ANNEALING IN CORRENTE: SCANNING GATE MICROSCOPY

7.1 IMPURITÀ ED ANNEALING

Il controllo delle proprietà elettroniche su scala nanometrica é un fattore chiave nello sviluppo dell'elettronica in grafene. Di fondamentale importanza appare monitorare la presenza di impurità cariche, che determinano uno spostamento del punto di minima conduttività (charge neutrality point, NP)⁷. La densità delle impurità manifesta inomogeneità dell'ordine del micron determinando variazioni anche significative nel trasporto in dispositivi a due terminali¹⁷⁶.

L'annealing in atmosfera inerte ed il degassamento riduce lo spostamento e l'inomogeneità del NP^{177,178} ma a meno di effettuare un ulteriore step *in situ* l'assorbimento di gas presenti nell'atmosfera, in particolare vapore acqueo, determina nuovamente uno shift del NP¹⁷⁸. Una tecnica comunemente usata per la rimozione *in situ* delle molecole assorbite é l'annealing in corrente^{179,180}, che spesso determina asimmetria nella conduzione di elettroni e lacune^{179,181,182}.

7.2 SCANNING GATE MICROSCOPY

Scanning gate microscopy é un potente strumento per l'investigazione su scala nanometrica delle proprietà di conduttività locali di cristalli di grafene. Essa, in modo analogo alla microscopia a forza atomica, prevede l'utilizzo di una sottilissima punta che viene spostata con elevatissima precisione al di sopra del campione in esame tramite un attuatore piezoelettrico.

La punta (conduttrice) viene usata come gate accoppiato capacitivamente al campione in esame, su cui sono stati preventivamente realizzati due elettrodi (source e drain). La scansione della punta al di sopra del campione permette di determinarne la conduttività in funzione della posizione della punta e del potenziale ad essa applicato.

In quanto segue tale tecnica é stata utilizzata per monitorare la conduttività locale in campioni di grafene sottoposti a current annealing¹⁸³.

7.3 ANNEALING IN CORRENTE IN VUOTO

Campioni di grafene sono stati preparati tramite micromechanical cleavage su substrati di silicio a bassa resistività ricoperti da ossido termico come descritto nel capitolo 3.

Monolayer sono stati identificati tramite microscopio ottico e successivamente caratterizzati tramite spettroscopia Raman. Contatti in oro (spessore 50 nm) sono stati realizzati tramite litografia a fascio elettronico, seguita da evaporazione termica e lift-off. Il campione é stato

sottoposto ad annealing termico a 200°C in atmosfera di N₂/H₂ (5%) per rimuovere residui del resist usato per la fabbricazione e successivamente montato nel sistema per la scansione.

La pressione della camera del microscopio é stata ridotta fino a 10⁻⁵ mbar ed il campione é stato ulteriormente pulito tramite annealing in corrente con densita' $J \sim 5 \times 10^8$ A/cm² in modo simile a quanto descritto in [179].

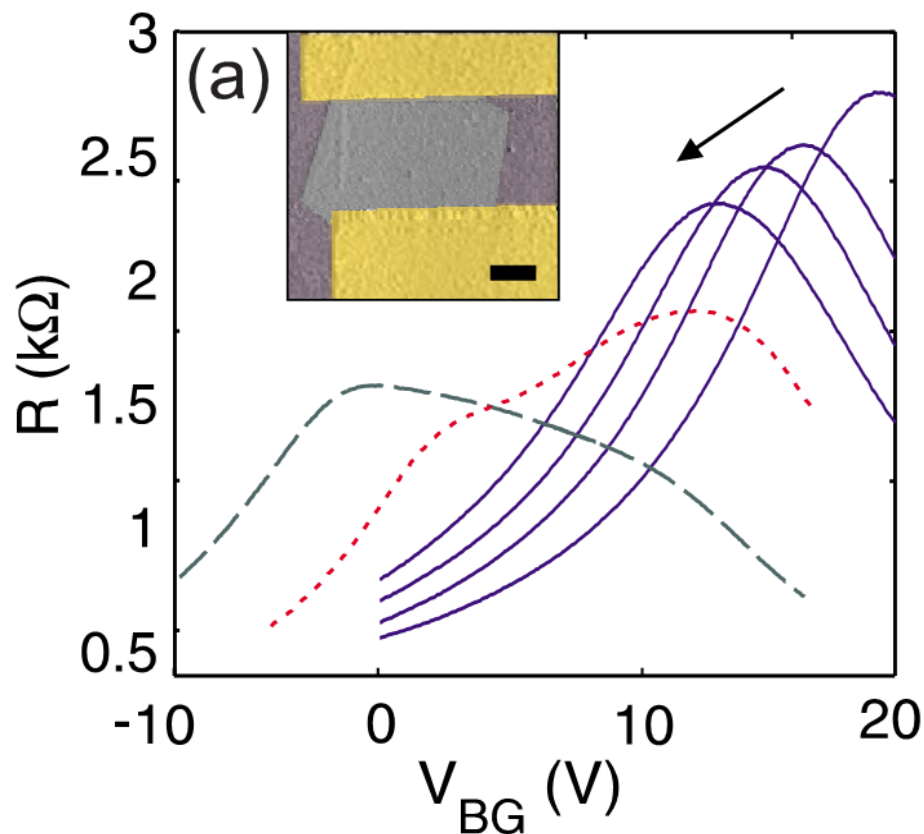


Fig.7.1: Resistenza in funzione della tensione di back-gate (V_{BG}) durante l'annealing in corrente. Le curve in blu sono acquisite ad intervalli di 10 minuti densita' di corrente $J \sim 5 \times 10^8$ A/cm². Quella in rosso corrisponde ad ad annealing (con la stessa corrente) di 9 ore. La curva in verde è stata misurata dopo ulteriore annealing (10min) a corrente più elevata ($J \sim 10^9$ A/cm²). Nella parte superiore è mostrata un'immagine AFM (in falsi colori) del grafene e dei contatti.

La resistenza tra i due terminali di source e drain è stata monitorata in funzione del potenziale applicato al substrato (back gate), rivelando una riduzione del voltaggio (V_{NP}) corrispondente al NP di circa 3V ogni dieci minuti (figura 7.1, curve in blu). L'iniziale valore di ~20V è attribuibile ad un iniziale drogaggio di tipo p causato da vapore acqueo adsorbito sulla superficie del grafene.

La densità dei portatori può essere espressa come:

$$n = \alpha (V_{BG} - V_{NP})$$

dove V_{BG} è il potenziale applicato al backgate. Assumendo per α il valore già ricavato in letteratura⁷ ($= 7.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) è possibile quindi ricavare la densità dei portatori:

$$n = 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$$

e la loro mobilità:

$$\mu \sim 8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

L'annealing in corrente è stato continuato per 9 ore, portando il NP a ~15V, come riportato nella curva rossa tratteggiata in figura 7.1. Essa risulta fortemente asimmetrica ed una spalla è visibile ad una tensione $V_{BG} = 6\text{V}$. Andamenti di questo tipo sono caratteristici di campioni in cui sono presenti zone con differenti densità di portatori, a causa di drogaggio chimico^{177,184} o contatti in metallo¹⁷⁶. La riduzione della resistenza è inoltre tipica di campioni che manifestano inomogeneità mesoscopica nel NP^{176, 177}.

Le misure di scanning gate microscopy sono state effettuate in non-contact mode mantenendo una distanza media tra punta e campione di 5 nm. Al fine di avere elevato rapporto segnale/rumore il voltaggio della punta V_T é stato modulato a bassa frequenza (3V ad 1KHz) misurando la modulazione della corrente tra source e drain ($\sim 250 \mu\text{A}$) tramite un amplificatore lock-in. É stata misurata la transconduttanza locale $g_m = \partial I_{DS} / \partial V_T$ normalizzata rispetto alla conduttanza del substrato $G(V_{BG})$ ¹⁸⁵.

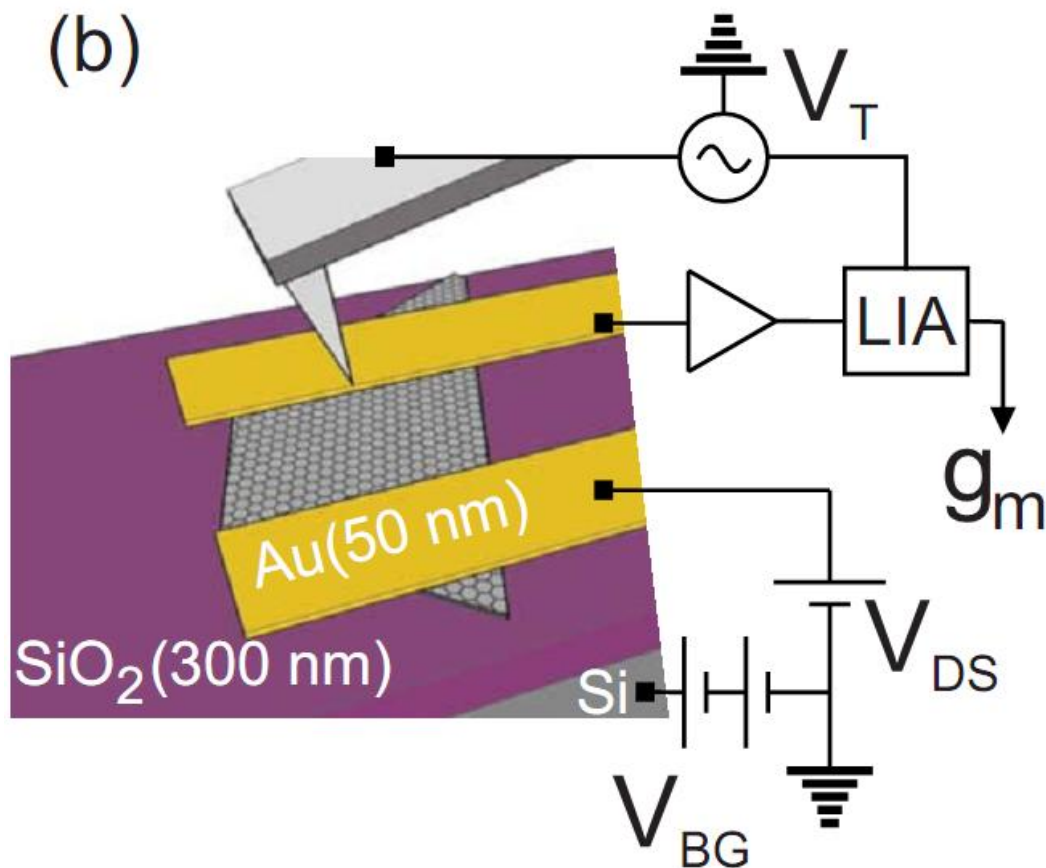


Fig. 7.2: Set-up utilizzato per la deteminazione della transconduttanza g_m .

Mappe di transconduttanza (normalizzata) sono riportate in figura 7.3 (a) per differenti valori di tensione applicata al back-gate.

In esse si osserva come quando $V_{BG} < 6V$ la transconduttanza risulti negativa in tutto il campione (immagine 1). All'aumentare di V_{BG} , essa diventa positiva, inizialmente in una piccola area (immagine 2) per poi espandersi lungo i bordi verso i contatti (immagine 3). Quando V_{BG} supera i 16 V (immagine 4) essa risulta uniformemente positiva. In figura 7.3 (b) é riportato un tipico andamento della transconduttanza g_m in funzione di V_{BG} in tre punti rappresentativi del campione (indicati nel riquadro in figura 7.3(a)). La forma dell'andamento di g_m risulta simile in tutti e tre i punti ma la tensione di crossover (ovvero la tensione di backgate per cui $g_m = 0$) risulta differente e determina il contrasto osservato nella figura 7.3(a). Per spiegare l'andamento di g_m in funzione della tensione applicata al back gate é possibile collegare la conduttività dell'area influenzata dalla punta¹⁸⁶ ($\sim 50 \text{ nm}^2$) alla densità locale di portatori:

$$\sigma_L(x, y) \propto |\alpha V_{BG} + \beta V_T + \bar{n}| e \mu$$

Dove β ($\sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)¹⁸⁶ rappresenta l'accoppiamento capacitivo tra la punta ed il grafene mentre \bar{n} é la densità locale dei portatori indotta dalle impurità^{187,188,189}.

Trascurando il contributo quantico¹⁸³ a σ_L la variazione di g_m segue quella di $\partial \sigma_L(x, y) / \partial V_L$ che risulta proporzionale a μ quando $\mu \neq \mu_n$.

In figura 7.3 i portatori sono dunque elettroni ($\mu_e > 0$) dove $g_m > 0$ e lacune ($\mu_h > 0$) dove $g_m < 0$. Inoltre, dato che la mobilità cambia segno nel NP locale quando:

$$V_{BG} = V_0 \sim -\bar{n}(x, y) / \alpha \quad [\langle V_T \rangle = 0]$$

V_0 rappresenta una misura di \bar{n} che può essere empiricamente collegato alla densità delle impurità (n_i)¹⁹⁰.

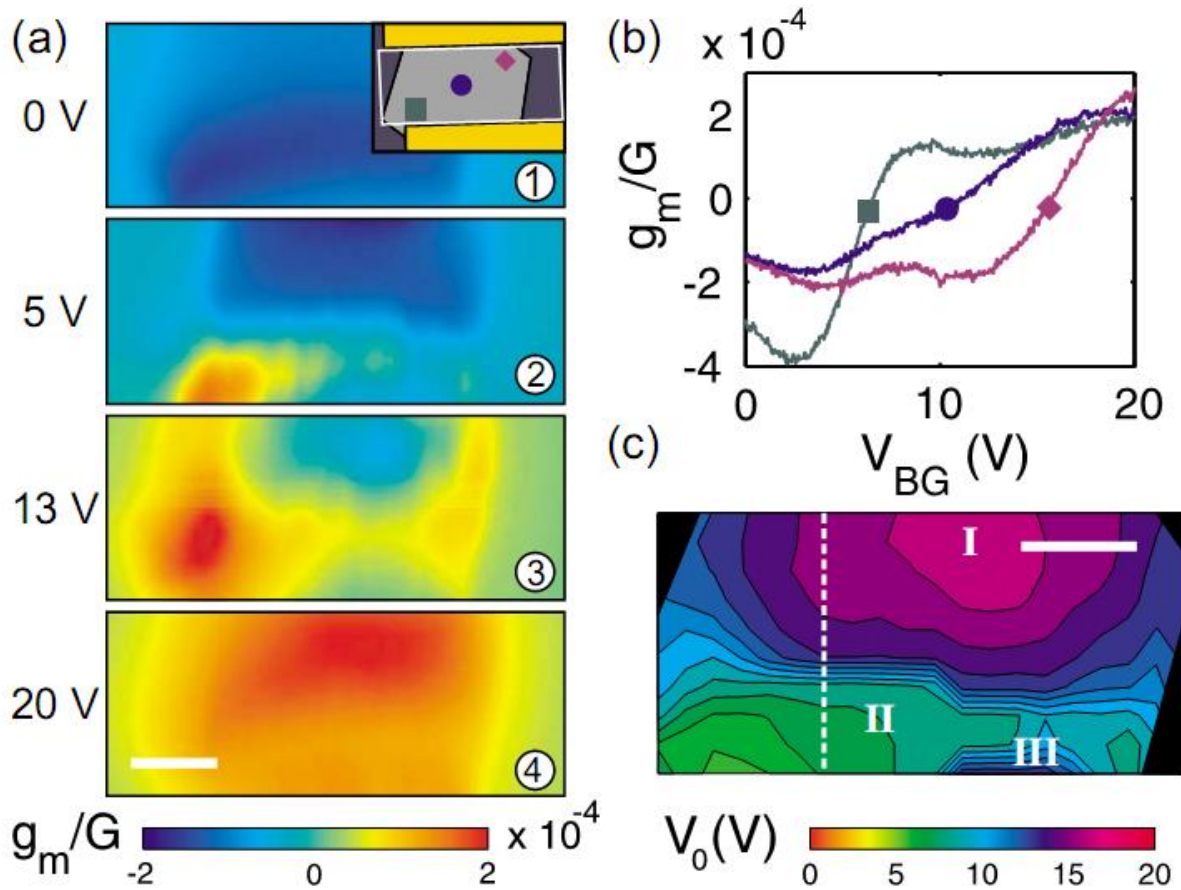


Fig. 7.3: (a) mappe di g_m (normalizzata rispetto a G) misurate per differenti valori della tensione di backgate (V_{BG}). L'area mostrata corrisponde al rettangolo evidenziato nel riquadro in alto. (b) Andamenti normalizzati di g_m in funzione della tensione V_{BG} misurati posizionando la punta nei tre punti indicati nel riquadro di (a). (c) Contour plot di V_0 misurato dopo 9 ore di annealing con densità di corrente $J \sim 5 \times 10^8$ A/cm² (curva rossa dei figura 7.1)

Misurando $g_m(V_{BG})$ è quindi possibile costruire una mappa $V_0(x,y)$, come mostrato in figura 7.3(c). In tale mappa è possibile individuare diverse regioni: in prossimità dei contatti si

evidenzia un valore più elevato di V_0 ($\sim 15\text{V}$, a cui corrisponde $\bar{n} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) mentre nella parte centrale V_0 assume valori più bassi ($\sim 6\text{V}$, $n \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$).

Questa distribuzione disuniforme può essere attribuita al processo di annealing in corrente, in cui le temperature più elevate (a cui quindi corrisponde un più basso V_0) vengono raggiunte nel centro e nei bordi del campione, mentre temperature più basse si hanno all'interfaccia tra grafene e metallo, come già riportato in precedenza^{179,191}. Inoltre i due valori di V_0 coincidono con la posizione del massimo e della spalla misurati nella resistenza in funzione della tensione di backgate $R(V_{\text{BG}})$ confermando come la loro origine sia individuabile in disomogeneità mesoscopiche del NP.

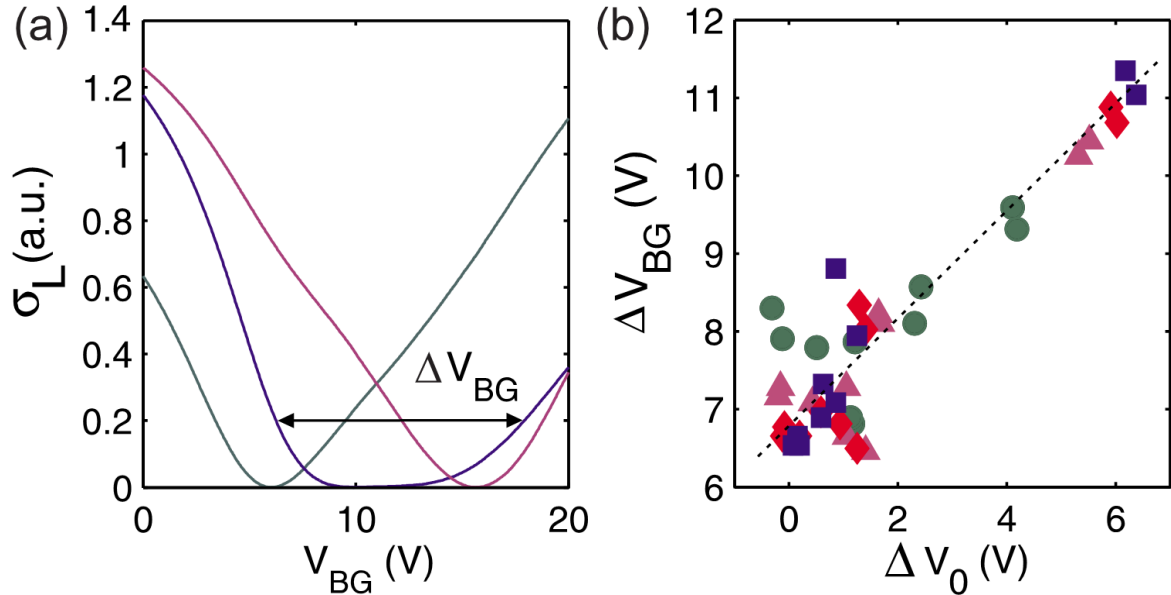


Fig. 7.4: (a) σ_L in funzione di V_{BG} ricostruita integrando gli andamenti di g_m in funzione di V_{BG} mostrati in figura 7.3(b). Ciascuna curva è stata spostata verticalmente in modo assicurare che $\sigma_L(V_0)=0$. (b) Correlazione tra ΔV_{BG} e ΔV_0 e andamento lineare.

Le transconduttanze $g_m(V_{BG})$ possono essere integrate numericamente al fine di ricostruire la conduttività locale $\sigma_L(V_{BG})$, come mostrato in figura 7.4(a).

Plottando l'ampiezza della parte piatta della curva (minima conduttività, indicata con ΔV_{BG}) rispetto a ΔV_0 (variazione di V_0 in linescan effettuati in prossimità della linea tratteggiata in figura 7.3) si ottiene un andamento lineare (Fig. 7.4-b). ΔV_{BG} é ottenuta per ogni curva sottraendo la tensione di backgate nel punto in cui $\sigma_L = 0.2^{183}$.

L'allargamento di σ_L risulta più accentuato laddove la punta fa da gate sia per elettroni che per lacune, nello stesso modo in cui ΔV_{BG} risulta allargato a causa di "puddles" di elettroni e lacune per basse densità di portatori¹⁸⁸.

Per investigare l'omogeneità rimanente quando $V_{NP} \sim 0$ il campione é stato ulteriormente sottoposto ad annealing in corrente con $J \sim 10^9$ A/cm² e sono state ripetute le misure di V_0 , rivelando una distribuzione molto più omogenea (fig. 7.5(a)). L'andamento di $R(V_{BG})$ mostra un solo picco (figura 7.1(a), curva verde in tratteggio) ad una tensione $V_0 \sim 2$ V ($n \sim 10^{11}$ cm⁻²) senza più la presenza della spalla misurata in precedenza. In tale curva si osserva tuttavia una dissimmetria per $V_{BG} \sim 10$ V attribuibile alla regione in prossimità del contatto superiore dove si osserva $V_0 \sim 8-10$ V anche dopo il secondo annealing in corrente.

Infine alcune modulazioni (striature) sono state rilevate nell'andamento di g_m tra i due contatti (figura 7.5(b)). Esse sono attribuibili a disomogeneità termiche nella zona prossima ai contatti (giunzione p-n¹⁷⁶) o elettromigrazione da questi ultimi.

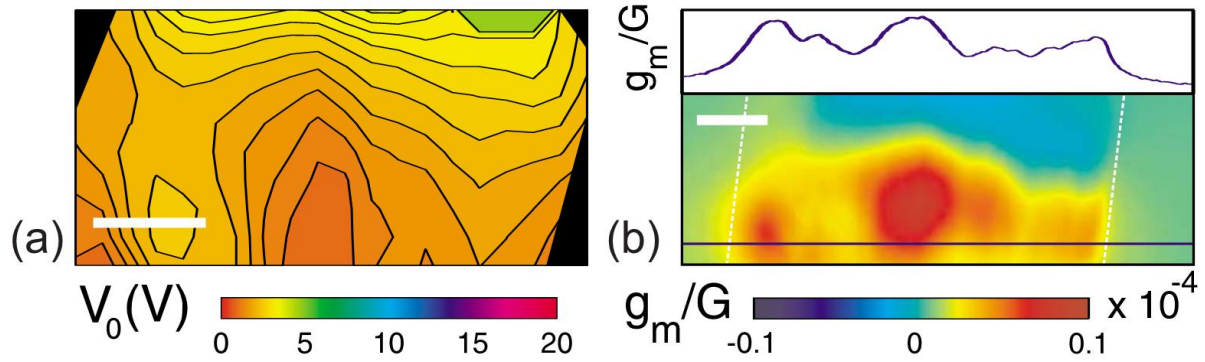


Fig.7.5: (a) Contour plot di V_0 misurato dopo il secondo annealing (10 minuti con densità di corrente $J \sim 10^9$ A/cm²). (b) Mappa di $g_m(x,y)$ per $V_{BG}=3V$. In alto è riportato l'andamento di g_m (line profile) lungo la linea blu nella parte inferiore dell'immagine.

Esse comportano fluttuazioni nella densità delle impurità dell'ordine di $\Delta \bar{n} \sim 10^9$ cm⁻², ponendo un limite all'omogeneità ottenibile tramite annealing in corrente.

CAPITOLO 8

CONCLUSIONI

In questa tesi é stata analizzata la possibilit  di utilizzare il grafene, materiale bidimensionale spesso appena un atomo, al fine di realizzare dispositivi elettronici.

Sono stati innanzitutto sviluppati alcuni fondamentali strumenti tecnologici.

In primo luogo é stata curata la produzione di monocristalli ad elevata qualit  cristallografica e dimensioni relativamente grandi tramite micromechanical cleavage.

  stata sviluppata una tecnica di transfer che permette di spostare specifici cristalli di grafene su substrati arbitrari e in posizioni predefinite.   stato mostrato, tramite spettroscopia Raman, come questo processo non solo non comprometta la qualit  cristallina dei campioni trasferiti ma che anzi induca una riduzione del doping.

Inoltre   stata realizzata una tecnica che permette, in un singolo e veloce step litografico, di modificare la forma dei monolayer e rivuomere i cristalli grafitici pi  spessi che normalmente li accompagnano.

Una volta assicurata la possibilit  di avere a disposizione campioni di elevata qualit , forma precisa, depositati su substrati arbitrari ed in posizioni predefinite sono state progettati e realizzati dispositivi elettronici in grafene seguendo differenti approcci.

Una volta dimostrata la possibilità di realizzare nanoribbon in grafene utilizzando nanowire di silicio come maschere litografiche, sono stati fabbricati e testati transistor ad effetto di campo basati su nanoribbon.

Al fine di assemblare in modo parallelo dispositivi ad elevata densità è stato sviluppato un approccio “bottom up” in cui cristalli di grafene dispersi in fase liquida vengono allineati tra coppie di elettrodi tramite dielettroforesi.

È stato studiato, tramite spettroscopia Raman, il comportamento del grafene sottoposto a strain, determinandone sperimentalmente i parametri di Gruneisen che permettono, una volta noti, di quantificare lo strain di un campione. È inoltre stato stabilito un criterio che permette l'individuazione dell'orientamento cristallografico.

Infine è stata studiata l'evoluzione del neutrality point in campioni sottoposti ad annealing in corrente in funzione di tempo e densità di corrente.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ G.E. Moore, *Electronics* **38**, 114 (1965)
- ² G.E. Moore, *Electronic Devices Meeting 1975*, 11
- ³ International Technology Roadmap for Semiconductors:
<http://www.itrs.net/Links/2010ITRS/Home2010.htm>
- ⁴ S.E. Thompson, S. Parthasarathy, *Materials Today* **9**, **20** (2006)
- ⁵ Introduction to Intel's 32nm Process Technology, da www.intel.com
- ⁶ S. Iijima, *Nature* **354**,96 (1991)
- ⁷ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666-669 (2004)
- ⁸ K.S Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, *PNAS* **102**, 10451 (2005)
- ⁹ R.E Peierls, *Ann. I. H. Poincare* **5**, 177 (1935)
- ¹⁰ L.D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26 (1937)
- ¹¹ A.K. Geim, *Science* **324**, **1530** (2009)
- ¹² K. I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, *Sol. State Comm.* **146**, 351 (2008)
- ¹³ S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York (1981), Pag. 431.
- ¹⁴ J.H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 206 (2008).
- ¹⁵ F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. V. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 652 (2007)
- ¹⁶ A.K Geim, K.S Novoselov, *Nat. Mat* **6**, 183 (2007)
- ¹⁷ K.S Novoselov, A.K. geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005)
- ¹⁸ Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006)
- ¹⁹ D. Popa, Z. Sun, F. Torrisi, T. Hasan, F. Wang, A. C. Ferrari, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 201306 (2010)
- ²⁰ T. Mueller, F. Xia, P. Avouris, *Nature Photonics* **4**, 297 (2010)
- ²¹ I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. of Mod. Phys.* **76**, 323 (2004)

-
- ²² D. Huertas Hernando, F. Guinea, A. Brataas, *Phys. Rev. B* **74**, 155426 (2006)
- ²³ E.W. Hill, A.K. Geim, K. Novoselov, F. Schedin, P. Blake, *IEEE Trans. On Magn.* **42**, 2694 (2006)
- ²⁴ M. Ohishi, M. Shiraishi, R. Nouchi, T. Nozaki, T. Shinjo, Y. Suzuki, *JJAP* **46**, 605 (2007)
- ²⁵ S. Cho, Y.F. Chen, M.S. Fuhrer, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 123105 (2007)
- ²⁶ C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- ²⁷ V. Pereira, A.H. Castro Neto, *Phys. Rev. B* **80**, 045401 (2009)
- ²⁸ T.J. Booth, P. Blake, R.R. Nair, D. Jiang, E.W. Hill, U. Bangert, A. Bleloch, M. Gass, K.S. Novoselov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, *NanoLetters* **8**, 2442 (2008)
- ²⁹ A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, *Nano Letters* **8**, 902 (2008)
- ³⁰ P. Blake, E.W. Hill, A.H.C. Castro Neto, K.S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T.J. Booth, A.K. Geim, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063124 (2007)
- ³¹ C. Casiraghi, A. Hartschuh, E. Lidorikis, H. Qian, H. Harutyunyan, T. Gokus, K.S. Novoselov, A.C. Ferrari, *Nano Lett.* **7**, 2711 (2007)
- ³² A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006)
- ³³ S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, F. Mauri, *Nat. Mat.* **6**, 198 (2007)
- ³⁴ A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U.V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood, *Nat. Nanotech.* **3**, 210 (2008)
- ³⁵ C. Casiraghi, S. Pisana, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 233108 (2007)
- ³⁶ C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K.S. Novoselov, D.M. Basko, A.C. Ferrari, *Nano Lett.* **9**, 1433 (2009)
- ³⁷ A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009)
- ³⁸ J.C. Charlier, P.C. Eklund, J. Zhu, A.C. Ferrari, *Top. Appl. Phys.* **111**, 673 (2008)
- ³⁹ P.R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947)
- ⁴⁰ Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005)
- ⁴¹ X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, E.Y. Andrei, *Nature* **462**, 192 (2009)
- ⁴² A.E. Karu, M. Beer, *J. Appl. Phys.* **37**, 2179 (1966)
- ⁴³ A.N. Obraztsov, E.A. Obraztsova, A.V. Tyurnina, A. A. Zolotukhin, *Carbon* **45**, 2017 (2007).
- ⁴⁴ K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **457**, 706 (2009).

- ⁴⁵ A.Reina, X.Jia, J.Ho, D.Nezich, H.Son, V.Bulovic, M.S. Dresselhaus, J.Kong, *Nano Lett.* **9**, 30 (2009)
- ⁴⁶ S.Bae,H.K.Kim,X.Xu,J.Balakrishnan,T.Lei,Y.I. Song,Y.J.Kim,B.Ozyilmaz,J.-H.Ahn,B.H.Hong,S. Iijima, *Nat. Nano.* **5**, 574-578 (2010)
- ⁴⁷ J.Wang,M.Zhu,R.A.Outlaw,X.Zhao,D.M.Manos, B.C.Holloway,*Carbon* **42**,2867(2004).
- ⁴⁸ H. Cao, Q. Yu, L.A.Jauregui, J.Tian, W.Wu, Z.Liu, R.Jalilian, D.K.Benjamin, Z.Jiang, J.Bao, S.S.Pei, Y.P.Chen, *Appl. Phys. Lett* **96**, 122106
- ⁴⁹ M. Lotya, Y. Hernandez, P.J King, R.J Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S.De, Z. Wang, I.T. McGovern, G.S. Duesberg, J.N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3611 (2009)
- ⁵⁰ Y.Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z.Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gunko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J.Hutchinson, A.C. Ferrari and J.N. Coleman, *Nat. Nanotech.* **3**, 563 (2008)
- ⁵¹ O. Maragò, F. Bonaccorso, R Saija, G. Privitera, P.G. Gucciardi, M.A. Iati, G. Calogero, P.H. Jones, F. Borghese, P. Denti, V. Nicolosi, A.C Ferrari, arXiv1006.0280v1 (2010)
- ⁵² A.A. Green, M.C. Hersam, *Nano Lett.* **9**, 4031 (2009)
- ⁵³ C. Valles, C. Drummond, H. Saadaoui, C.A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux, A. Penicaud, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15802 (2008)
- ⁵⁴ X. Li, G. Zang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, *Nat. Nanotech.* **3**, 538 (2008)
- ⁵⁵ X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **319**, 1229 (2008)
- ⁵⁶ S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature* **442**, *Nature* **282** (2006)
- ⁵⁷ W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958)
- ⁵⁸ C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2577 (2009)
- ⁵⁹ W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stadermann, S. Park, M. A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S. J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, R. S. Ruoff, *Science* **321**, 1815 (2008)
- ⁶⁰ G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 270 (2008)
- ⁶¹ D.V. Badami, *Nature* **193**, 570–571 (1962)
- ⁶² E. G. Acheson, U.S. Patent 615648 (1896)
- ⁶³ E.G. Aceson. U.S. Patent **65648** (1896)
- ⁶⁴ D.V.Badami,*Nature* **193**,570(1962)
- ⁶⁵ C. Berger, Z.M. Song, T.B. Li, X.B. Li, A.Y. Ogbazgh, R. Feng, Z.T. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. deHeer, *J.Phys.Chem.B* **108**,19912(2004)
- ⁶⁶ S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, A. Lanzara, *Nat. Mat.* **6**, 770 (2007)

-
- ⁶⁷ Berger, C., Song, Z., Li, T., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H., First, P. N., de Heer, W. A., *Science* **312**, 1191 (2006)
- ⁶⁸ K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, *Nat.Mater.* **8**, 203 (2009).
- ⁶⁹ C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, U. Starke, *Phys.Rev.Lett.* **103**, 246804(2009)
- ⁷⁰ P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A.Sutter, *Nat.Mat.* **7**, 406 (2008)
- ⁷¹ S. Marchini, S. Günther, J. Wintterlin, *Phys.Rev. B* **76**, 075429 (2007).
- ⁷² Y. Pan, D.X. Shi, H.J. Gao, *Ch. Phys.* **16**, 3151-3153 (2007)
- ⁷³ A.L Vázquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M.C.G. Passeggi, J.J. Hinarejos, F. Guinea, R. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 056807 (2008)
- ⁷⁴ Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, S.S. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **93**,113103 (2008)
- ⁷⁵ M. Xu, D. Fujita, K. Sagisaka, E. Watanabe, N. Hanagata, arXiv:1006.5085v1.
- ⁷⁶ H.J, Räder, A. Rouhanipour, A.M. Talarico, V. Palermo, P. Samorì, K. Müllen, *Nat. Mat.* **5**, 276 (2006)
- ⁷⁷ X. Wang, L. Zhi, N. Tsao, Z. Tomovic, J. Li, K. Mullen, *Angew.Chem.* **47**, 2990 (2008)
- ⁷⁸ C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, *J. Phys. Chem.* **108**, 19912 (2004).
- ⁷⁹ N.W.Pu, C.A. Wang, Y. Sung, Y.M. Liu, M.D. Ger, *Mat. Lett.* **63**, 1987 (2009)
- ⁸⁰ A.C Ferrari, J. Robertson, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2477 (2004)
- ⁸¹ L.M. Malard, J. Nilsson, D.C. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E.S. Alves, A.H. Castro Nieto, M.A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **76**, 201401(R) (2007)
- ⁸² S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 185503 (2004)
- ⁸³ L.G. Cancado, R. Beams, L. Novotny, arXiv:0802.3709
- ⁸⁴ D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P.Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009)
- ⁸⁵ A.C. Ferrari, *Sol. State Comm.* **143**, 47 (2007)
- ⁸⁶ A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A.K. Sood, A.C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **79**, 155417 (2009)
- ⁸⁷ N. Ferralis, R. Maboudian, C. Carraro, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 156801 (2008)
- ⁸⁸ J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166802 (2007)
- ⁸⁹ F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970)
- ⁹⁰ A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **64**, 075414 (2001)
- ⁹¹ D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, *Nano Lett.* **7**, 238 (2007)

-
- ⁹² A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B **61**, 14095 (2000)
- ⁹³ C. Thomsen, S. Reich, Phys. Rev. Lett. **85**, 5214 (2000)
- ⁹⁴ D.M. Basko, S. Piscanec, A.C. Ferrari, Phys. Rev. Lett. **80**, 165413 (2009)
- ⁹⁵ D.M. Basko, Phys. Rev. B, **76**, 081405(R)(2007)
- ⁹⁶ D.M. Basko, Phys. Rev. B, **78**, 125418 (2008)
- ⁹⁷ M.J. Martin, N. Akerman, G. Ubricht, T. Lohmann, J.H. Smet, K. Von Klitzing, A. Yaboby, Nat. Phys. **4**, 144 (2008)
- ⁹⁸ A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A.K. Sood, A.C. Ferrari, Phys. Rev. B **79**, 155417 (2009)
- ⁹⁹ M. Lazzeri and F. Mauri, Phys. Rev. Lett. **97**, 266407 (2006)
- ¹⁰⁰ M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A.C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B **73**, 155426 (2006)
- ¹⁰¹ S. Berciaud, S. Ryu, L.E. Bru, T.F. Heinz, Nano Lett. **9**, 346 (2009)
- ¹⁰² E. Stolyarova, K. T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen, G. W. Flynn, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **104**, 9209 (2007)
- ¹⁰³ T. Filleter, K. V. Emtsev, Th. Seyller, R. Bennewitz, Appl. Phys. Lett. **93**, 133117 (2008)
- ¹⁰⁴ J.C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, Marta D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, Nano Letters **8**, 3582 (2008)
- ¹⁰⁵ A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M.S. Dresselhaus, Z.F. Liu, J. Kong, J. Phys. Chem. C, **112**, 17741 (2008)
- ¹⁰⁶ A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic. M.S. Dresselhaus, J. King, NanoLett. **9**, 30 (2009)
- ¹⁰⁷ G.F. Schneider, V.E. Calado, H. Zandbergen, L.M. K. Vandersypen, C. Dekker, Nano Letters **10**, 1912 (2010)
- ¹⁰⁸ L.E. Hueso, J.M. Pruneda, V. Ferrari, G. Burnell, J.P. Valdés-Herrera, B.D. Simons, P.B. Littlewood, E. Artacho, A. Fert, N.D. Mathur, Nature **445**, 410 (2007)
- ¹⁰⁹ A. Colli, A. Fasoli, S. Pisana, Y. Fu, P. Beecher, W.I. Milne, A.C. Ferrari, Nano Lett. **8**, 1358(2008)
- ¹¹⁰ M. J. Word, I. Adesida, P. R. Berger, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, L12 (2003).
- ¹¹¹ V. A. Sidorkin, P. F. A. Alkemade, H. W. M. Salemink, R. Schmits, J. Vac. Sci. Technol. B, **27**, 2503 (2009)
- ¹¹² T.S. Kulmala, A. Colli, A. Fasoli, A. Lombardo, S. Haque, A. C. Ferrari, *in preparazione*
- ¹¹³ W. Lang. Silicon microstructuring technology. Mat. Sci. Eng. R. **17**, 1 (1996).
- ¹¹⁴ F. Larmer and A. Schilp, Patent No. DE 4241045, 1996; US 5501893, 1996; EP 625285, 1996.
- ¹¹⁵ K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996)
- ¹¹⁶ Z. Chen, Y.M. Lin, M.J. Rookes, P. Avouris, Physics E **40**, 228 (2007)

-
- ¹¹⁷ L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim. *Science* **320**, 356 (2008)
- ¹¹⁸ S. Masubuchi, M. Ono, K. Yoshida, K. Hirakawa, T. Machida, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 082107 (2009)
- ¹¹⁹ L. Tapaszto, G. Dobrik, P. Lambin, L. P. Biro, *Nature Nanotech.* **3**, 397 (2008)
- ¹²⁰ L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **458**, 877 (2009)
- ¹²¹ D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, K. B. Price, J. M. Tour, *Nature* **458**, 872 (2009)
- ¹²² L. Ci, L. Song, D. Jariwala, A. L. Elias, W. Gao, M. Terrones, P. M. Ajayan, *Adv. Mat.* **21**, 1 (2009)
- ¹²³ S. S. Datta, R. D. Strachan, M. S. Khamis, T. A. C. Johnson, *Nano Lett.* **8**, 1912 (2008)
- ¹²⁴ L. Ci, Z. Xu, L. Wang, W. Gao, F. Ding, I. K. Kelly, I. B. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Res.* **1**, 116 (2008)
- ¹²⁵ Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, H. Fukuyama, *Phys. Rev. B* **73**, 085421 (2006)
- ¹²⁶ Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, Y. Kaburagi, *Phys. Rev. B* **71**, 193406 (2005)
- ¹²⁷ F. Sols, F. Guinea, A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 166803 (2007)
- ¹²⁸ Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, H. Fukuyama, *Appl. Surf. Sci.* **241**, 43 (2005)
- ¹²⁹ M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jap.* **65**, 1920 (1996)
- ¹³⁰ H. Lee, Y. W. Son, N. Park, S. W. Han, J. J. Yu, *Phys. Rev. B* **72**, 174431 (2005).
- ¹³¹ L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **75**, 064418 (2007).
- ¹³² S. Okada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 146803 (2001).
- ¹³³ K. Nakada, M. Igami, M. Fujita, *J. of the Phys. Soc. of Japan* **67**, 2388 (1998)
- ¹³⁴ V. Barone, O. Hod, G. E. Scuseria, *Nano Lett.* **6**, 2748 (2006)
- ¹³⁵ H. Zheng, Z. F. Wang, T. Luo, Q. W. Shi, J. Chen, *Phys. Rev. B* **75**, 165414 (2007)
- ¹³⁶ M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007)
- ¹³⁷ B. Ozyilmaz, P. Jarillo-Herrero, D. Efetov, P. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 192107 (2007)
- ¹³⁸ M. Y. Han, J. C. Brant, P. Kim, arXiv:0910.4808 (2009)
- ¹³⁹ M. Evaldsson, I. V. Zozoulenko, H. Xu, T. Heinzl, *Phys. Rev. B* **78**, 161407 (2008)
- ¹⁴⁰ S. Adam, S. Cho, M. S. Fuhrer, S. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046404 (2008)
- ¹⁴¹ F. Sols, F. Guinea, A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 166803 (2007)
- ¹⁴² K. Todd, H.-T. Chou, S. Amasha, D. Goldhaber-Gordon, *Nano Lett.* **9**, 416 (2009)
- ¹⁴³ T. Gokus, R. R. Nair, A. Bonetti, M. Bohmler, A. Lombardo, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. Hartschuh, *ACS Nano*, **3**, 3963 (2009).

-
- ¹⁴⁴ X. Lu, M. Yu, H. Huang, R. S. Ruoff, *Nanotechnology* **10**, 269 (1999)
- ¹⁴⁵ L. Liu, S. Ryu, M.R. Tomasik, E. Stolyarova, N. Jung, M.S. Hybertsen, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, G.W. Flynn, *Nano Letters* **8**, 1965 (2008)
- ¹⁴⁶ A. Colli, A. Fasoli, P. Beecher, P. Servati, S. Pisana, Y. Fu, A.J. Flewitt, W. I. Milne, J. Robertson, C. Ducati, S. De Franceschi, S. Hofmann, A. C. Ferrari, *J. Appl. Phys.* **102**, 034302 (2007)
- ¹⁴⁷ A. Fasoli, A. Colli, A. Lombardo, A. C. Ferrari. *Phys. Stat. Sol. B*, **246**, 2514 (2009)
- ¹⁴⁸ E. H. Nicollian, J. R. Brews. *MOS (Metal Oxide semiconductor) Physics and Technology*. Wiley, New York (1982)
- ¹⁴⁹ W. Lu, C.M. Lieber, *Nature Materials* **6**, 841 (2007)
- ¹⁵⁰ F. Bonaccorso, F. Torrisi, G. Privitera, V. Nicolosi, T. Hasan, G. Savini, N. Pugno, A.C. Ferrari, *Graphene UK-Japan Workshop 2011*, Lancaster (UK)
- ¹⁵¹ H.A. Pohl, *Dielectrophoresis the behavior of neutral matter in nonuniform electric fields*. Cambridge University Press, Cambridge (1978)
- ¹⁵² Y.L Liu, J.H. Chung, W.K. Liu, R.S. Ruoff, *J. Phys. Chem. B* **110**, 14098 (2006)
- ¹⁵³ R. Krupke, F. Hennrich, M.M. Kappes, H.V. Lohneysen, *Nano Letters* **4**, 1395 (2004)
- ¹⁵⁴ R. Krupke, F. Hennrich, H von Lohneysen, M.M. Kappes, *Science* **301**, 344 (2003)
- ¹⁵⁵ S. Blatt, F. Hennrich, H. von Lohneysen, M.M. Kappes, A. Vijayaraghavan, R. Krupke, *Nano Lett.* **7**, 1960 (2007)
- ¹⁵⁶ R. Krupke, S. Linden, M. Rapp, F. Hennrich, *Adv. Mater.* **18**, 1468 (2006)
- ¹⁵⁷ S. Hong, S. Jung, S. Kang, Y. Kim, X. Chen, S. Stankovich, S.R. Ruoff, S. Baik, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 424 (2009)
- ¹⁵⁸ W. Xiaosong, S. Mike, L. Xuebin, M. Fan, B. Claire, A. D. H. Walt, *Phys. Rev. Let.* **101**, 026801 (2008)
- ¹⁵⁹ A. Vijayaraghavan, S. Blatt, D. Weissenberger, M. Oron-Carl, F.Hennrich, D. Gerthsen, H. Hahn, R. Krupke, *NanoLett.* **7**, 1556 (2007)
- ¹⁶⁰ A. Vijayaraghavan, C. Sciascia, S. Dehm, A. Lombardo, A. Bonetti, A.C. Ferrari, R. Krupke, *ACS Nano* **3**, 1729 (2009)
- ¹⁶¹ S.D. Bergin, V. Nicolosi, P.V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A.H. Windle, P. Ryan, N.P.P. Niraj, Z.T.T. Wang, L. Carpenter, W.J. Blau, J.J. Boland, J.P. Hamilton, J.N. Coleman, *Adv. Mater.* **20**, 1876 (2008)
- ¹⁶² T. Hasan, V. Scardaci, P.H. Tan, A.G. Rozhin, W.I. Milne, A.C. Ferrari, *J. Phys. Chem. C* **111**, 12594 (2007)
- ¹⁶³ S. Giordani, S.D. Bergin, V. Nicolosi, S. Lebedkin, M.M. Kappes, W.J. Blau, J.N. Coleman, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15708 (2006)

-
- ¹⁶⁴ Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, *Nat. Nano* **3**, 563 (2008)
- ¹⁶⁵ A.A. Green, M.C. Hersam, *Nano Letter* **9**, 4031 (2009)
- ¹⁶⁶ T.M.G. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D.M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **79**, 205433
- ¹⁶⁷ S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A.C. Ferrari, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **75**, 035427 (2007)
- ¹⁶⁸ A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C.M. Lieber, R. Saito, *Phys. Rev. B* **65**, 155412 (2002)
- ¹⁶⁹ S. Reich, H. Jantoljak, C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **61**, 13389 (2000)
- ¹⁷⁰ C. Thomsen, S. Reich, P. Ordejon, *Phys. Rev. B* **65**, 073403 (2002).
- ¹⁷¹ F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollack, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **5**, 580 (1972)
- ¹⁷² H. Sakata, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, E.J. Endo, *J. Appl. Phys.* **63**, 2769 (1988)
- ¹⁷³ O. Dubay, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **67**, 035401 (2003)
- ¹⁷⁴ Bosak, A.; Krisch, M.; Mohr, M.; Maultzsch, J.; Thomsen, C. *Phys. Rev. B* **75**, 153408 (2007)
- ¹⁷⁵ D.M. Basko, *Phys. Rev. B* **78**, 125418 (2008)
- ¹⁷⁶ P. Blake, R. Wang, S.V. Morozov, F. Schedin, L.A. Ponomarenko, A.A. Zhukov, R.R. Nair, I.V. Grigorieva, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Solid State Commun.* **149**, 1068 (2009)
- ¹⁷⁷ T.Lohmann, K. von Klitzing, J.H. Smet, *Nano Lett.* **9**, 1973 (2009)
- ¹⁷⁸ H.E. Romero, N. Shen, P. Joshi, H.R. Gutierrez, S.A. Tadigadapa, J.O. Sofo, P.C. Eklund, *ACS Nano* **2**, 2037 (2008)
- ¹⁷⁹ J. Moser, A. Barriero, A. Bachtold, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 163513 (2007)
- ¹⁸⁰ K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008)
- ¹⁸¹ X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P.K. Weber, H. Wang, H. Dai, *Science* **324**, 768 (2009)
- ¹⁸² X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, E.Y. Andrei, *Nature (London)* **462**, 192 (2009)
- ¹⁸³ M.R. Connolly, K.L. Chiou, C.G. Smith, D. Anderson, G.A.C. Jones, A. Lombardo, A. Fasoli, A.C. Ferrari, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 113501 (2010)
- ¹⁸⁴ D.B. Farmer, Y.M. Lin, A. Afzali-Ardakani, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 213106 (2009)
- ¹⁸⁵ R. Crook, C.G. Smith, C.G. Simmons, D.A. Ritchie, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, L167 (2000)
- ¹⁸⁶ J. Berezovsky, M. F. Borunda, E. J. Heller, and R. M. Westervelt, arXiv:0907.0428v2
- ¹⁸⁷ L. A. Ponomarenko, R. Yang, T. M. Mohiuddin, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, A. A. Zhukov, F. Schedin, E. W. Hill, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 206603 (2009)

¹⁸⁸ S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski, and S. D. Sarma, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **104**, 18392 (2007)

¹⁸⁹ E. Rossi, S. Adam, S. D. Sarma, Phys. Rev. B **79**, 245423 (2009)

¹⁹⁰ J. H. Chen, C. Jang, M. Ishigami, S. Xiao, W. G. Cullen, E. D. Williams, M. S. Fuhrer, Solid State Commun. **149**, 1080 (2009)

¹⁹¹ M. Freitag, M. Steiner, Y. Martin, V. Perebeinos, Z. Chen, J. C. Tsang, P. Avouris, Nano Lett. **9**, 1883 (2009)