

OSSERVAZIONE DELLE PIEGHE DEL GRAFENE

Presentazione del progetto

Il lavoro svolto durante le due settimane di stage formativo presso l'istituto ISMN-CNR (Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, Consiglio Nazionale delle Ricerche) di Bologna ha avuto come scopo l'osservazione del grafene e delle sue pieghe mediante la strumentazione di un laboratorio di microscopia e l'analisi della decorazione delle nanoparticelle depositate sulla sua superficie.

Materiali

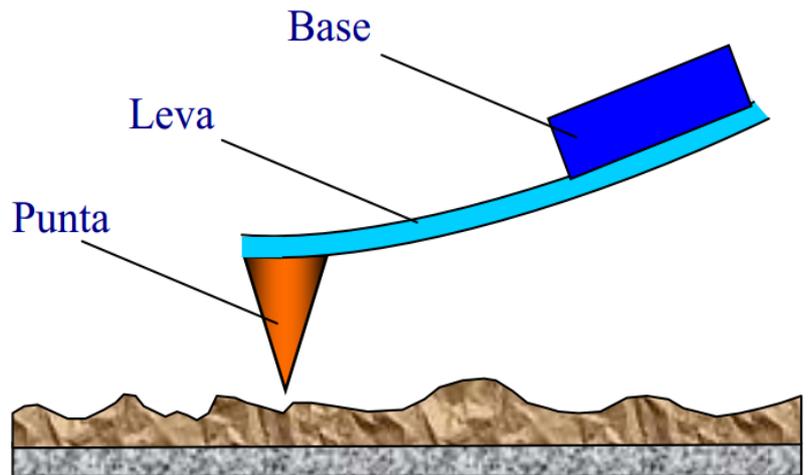
- Microscopio a Forza Atomica (AFM)
- Sonde per AFM
- Computer
- Microscopio ottico
- HOPG
- Grafene
- Substrato con griglia per il grafene
- Nanoparticelle di oro
- Accesso a riviste scientifiche (opzionale)
- Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) (opzionale)

Procedimento e Metodi

La prima parte dell'esperienza è stata comprendere il funzionamento dell'AFM e in particolare la funzione delle punte e il loro montaggio sull'apparecchio e il funzionamento del software associato al microscopio.

Le punte sono le estremità delle sonde di cui l'AFM si serve per scansione il campione di materiale preso in esame.

In questo schema si osserva che la punta è fissata a una leva (cantilever), a sua volta legata ad una base (il chip) che è la parte chiaramente visibile anche ad occhio nudo, essendo rettangolare con dimensioni di pochi millimetri.



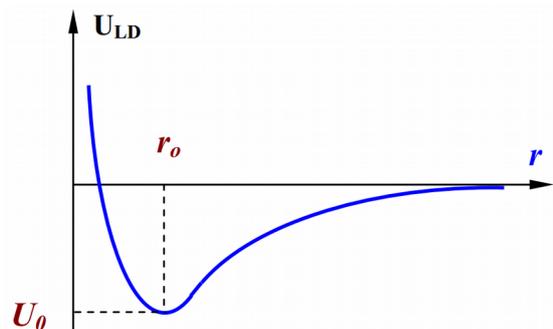
La lunghezza della leva è di poco inferiore a mezzo millimetro ed è quindi difficile vederla ad occhio nudo, ragione per cui è stato utile e comodo utilizzare un microscopio ottico per apprezzarne le dimensioni. Da queste veloci osservazioni si è potuto notare che essendo di dimensioni molto ridotte, sono fragili e perciò una buona parte di quelle già usate risultavano danneggiate, ma comunque utili per esercitarsi al loro montaggio sull'AFM. La punta è invisibile ad occhio nudo, nel dettaglio è lunga $50\mu\text{m}$ e l'estremità ha raggio di curvatura 10nm ; si ricorda infatti che il potere risolutivo dell'occhio umano è di circa 0.2mm .

Il montaggio del chip nell'apposito spazio ha richiesto l'utilizzo delle pinzette per una maggiore precisione.

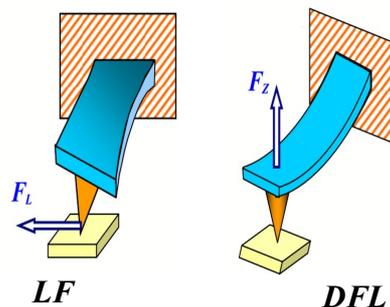
Il Microscopio a Forza Atomica (AFM) fa parte dei microscopi a scansione di sonda (SPM) nei quali una sonda a forma di ago scandaglia la superficie del campione in esame.

Durante la scansione la punta non tocca mai (o quasi) il campione a causa delle forze di van der Waals, il cui potenziale è descritto dal potenziale di Lennard-Jones (figura a fianco).

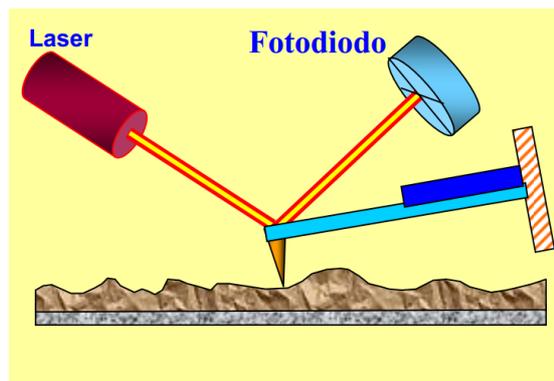
La distanza punta-campione tende a corrispondere alla minore energia potenziale possibile (U_0 , buca di potenziale) e nel dettaglio si tratta di circa 0.5nm (r_0). Per $r < 0.5\text{nm}$ la forza tra punta e campione è repulsiva; per $0.5\text{nm} < r < 2\text{nm}$ la forza è attrattiva; per $r > 2\text{nm}$ è sempre meno attrattiva.



La tecnica di scansione utilizzata durante quasi tutte le scansioni è stata la *Contact-Mode* (in contatto), nella quale la punta, scandagliando la superficie del campione, causa flessioni verticali della leva dovute alle forze di van der Waals e torsioni della leva dovute all'attrito generato tra punta e



campione. La leva viene colpita da un fascio luminoso emesso da un laser e riflette tale fascio su un fotodiodo a quattro quadranti registrando su di essi i due tipi di cambiamento di posizione della leva (torsione o LF o Lateral Force, flessione o DFL o Deflection). Il fotodiodo converte il fascio luminoso in corrente elettrica che giunge poi al software, il quale la trasforma in immagini; in particolare dalla DFL si ricava l'immagine topografica del campione preso in esame, mentre dalla LF si ricavano le due immagini che combinate danno l'attrito tra punta e campione.



Dopo aver montato il chip è necessario puntare il laser esattamente sull'estremità del cantilever (utilizzando delle rotelle) per dirigere il fascio riflesso sul centro del fotodiodo; questa operazione viene svolta con l'aiuto del software. Dopodiché si procede con la sistemazione del campione nell'apposito spazio, con il computer si mettono a contatto la punta e il campione e, dopo aver settato i parametri secondo le necessità, si può iniziare la scansione.

Le scansioni effettuate sono state configurate per ottenere immagini di 512 x 512 punti, andando a scansionare aree di massimo $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ decrescendo (cioè focalizzando) fino a un minimo di $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$; sono state ottenute 3 immagini per ogni scansione (una dell'altimetria e due della Lateral Force). Impostando una frequenza di 0.6 Hz (cioè 0.6 righe di scansione al secondo) il tempo impiegato per ogni scansione è di circa 15 minuti. Al fine di confrontare i risultati di attrito delle superfici dei campioni in esame è importante registrare i valori di LF prima e dopo ogni scansione.

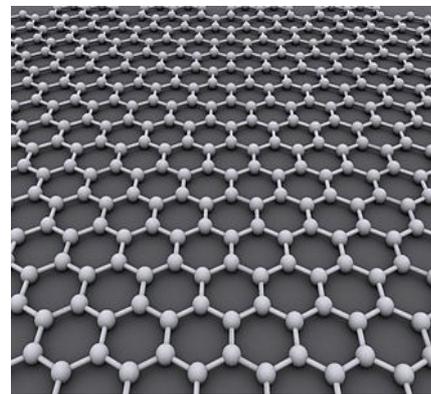
Le prime scansioni sono state effettuate su un campione di HOPG. L'HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite, grafite pirolitica altamente ordinata) è un materiale costituito da strati di grafene (è quindi composto da atomi di carbonio) sovrapposti casualmente a formare un solido simile alla comune grafite. Il campione da osservare è posto su una base circolare dal diametro di circa 1cm e si presenta con una forma irregolare, ma comunque prevalentemente bidimensionale e fisso al substrato.



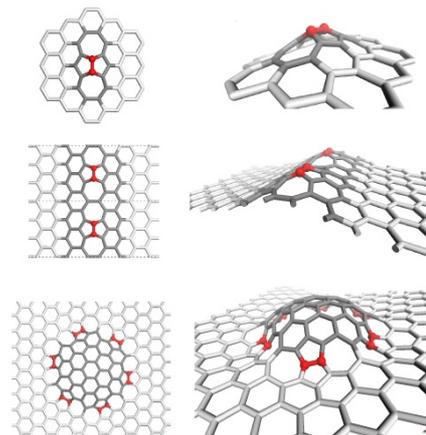
HOPG

Queste osservazioni sono durate circa due giorni e sono valse a imparare ad interpretare le immagini ottenute con l'AFM. Successivamente si è passati all'analisi di un campione di grafene.

Il grafene è un materiale bidimensionale costituito da uno strato monoatomico di atomi di carbonio disposti a formare strutture esagonali (figura a destra), anche dette celle a nido d'ape. Date le sue notevoli caratteristiche tecniche si presta a diversi utilizzi; infatti è un superconduttore e ha elevatissime resistenza e flessibilità. Si presenta visivamente come un materiale sottile e trasparente (figura a sinistra).



Non sempre però la sua struttura è impeccabile, infatti solitamente sulla sua superficie sono presenti impurità e deformazioni dovute a difetti nei processi di produzione, come ad esempio le pieghe, che saranno oggetto di studio in questa esperienza. L'immagine a lato mostra alcune situazioni a livello atomico che possono portare alla formazione delle pieghe.



Il campione di grafene in esame è stato posto su un quadrante di cerchio metallico di raggio $r \approx 1.5\text{cm}$ di colore grigio scuro metallizzato sul quale sono delineate delle griglie numerate, ognuna di dimensioni di circa $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$; tali griglie servono per la localizzazione delle zone del campione che si prendono in esame e perciò arrivano ad avere finestrelle di poche decine di micrometri di lato. Il foglio di grafene fornito è grande circa $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ e lascia trasparire le griglie sottostanti.

Per l'osservazione del grafene e delle sue pieghe è stata necessario un tempo di più di una settimana.

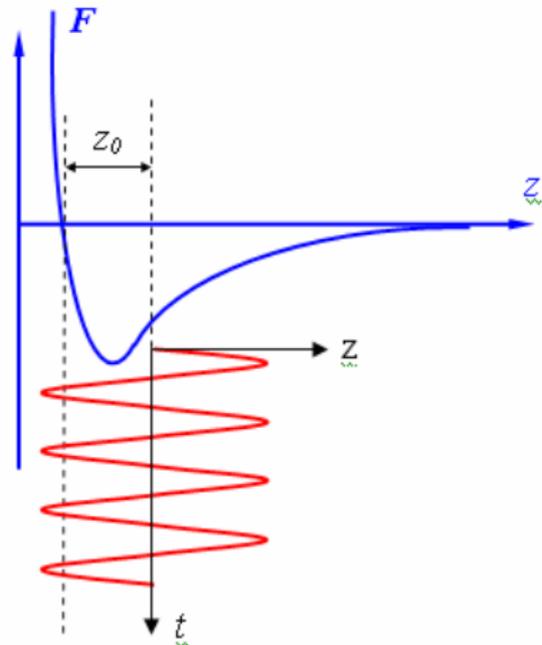
Come ultima parte dell'esperienza, sul campione analizzato di grafene sono state depositate le nanoparticelle di oro e la loro sistemazione sulla superficie sarebbe dovuta essere studiata sulla medesima zona precedentemente osservata senza nanoparticelle.

Le nanoparticelle consistono in aggregati atomici o molecolari con diametro che varia da 2 a 200 nm; non si considerano nanoparticelle le singole molecole aventi comunque le suddette dimensioni. Le nanoparticelle possono avere forme diverse a seconda del metodo con cui sono state prodotte; in particolare quelle d'oro possono essere sferiche, a bastoncino o a stella e possono essere piene o cave. Tali proprietà incidono su colore e intensità della luce da loro riflessa, che viene utilizzata per decorare le superfici.



Nanoparticelle d'oro come quelle depositate sul campione di grafene

Si è quindi passati all'osservazione delle nanoparticelle sul grafene mediante l'AFM. Siccome però la *Contact-Mode*, utilizzata in tutte le scansioni finora svolte, causa spesso il danneggiamento delle parti sporgenti sulla superficie del campione (come in questo caso accadrebbe con le nanoparticelle) è stato necessario ricorrere alla modalità *semi-contact* (o *tapping mode*), nella quale la superficie in esame viene scandaglia mediante oscillazioni forzate della leva di grande ampiezza (10-100nm) e frequenza (intorno ai 100.000Hz), che entra così in contatto con la superficie, ovvero entra nella regione delle forze repulsive (parte sinistra della linea rossa in figura). Le variazioni di ampiezza e di fase delle oscillazioni della leva che avvengono a causa delle irregolarità della superficie vengono poi convertite nell'immagine topografica. Dovendo la leva oscillare molto, è preferibile utilizzare un cantilever più morbido rispetto a quello usato nel *Contact-Mode*.



La lunghezza Z_0 è la distanza tra la posizione di equilibrio e quella di contatto

Le migliori immagini AFM ottenute con e senza nanoparticelle alla fine sarebbero dovute essere confrontate con le corrispondenti immagini SEM (Microscopio Elettronico a Scansione), confronto mancato per carenza di tempo.

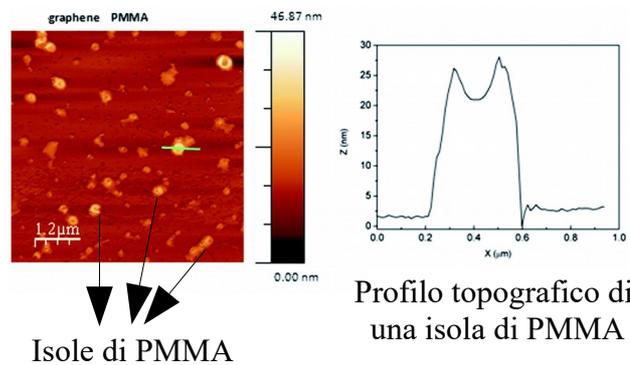
Per concludere è cosa buona confrontare i risultati ottenuti con quelli di altre esperienze simili il più possibile alla nostra, svolte da altri, in modo da valutare il lavoro da noi svolto. A tal proposito è necessario disporre dell'accesso a una biblioteca fisica o digitale di riviste scientifiche, sulle quali i ricercatori espongono le loro esperienze.

Risultati e discussioni

Lavorare con l'AFM è dispendioso in termini di tempo, infatti per ottenere le desiderate immagini bisogna aspettare una decina di minuti per ognuna e spesso l'immagine trovata è da scartare a causa di difetti che ne abbassano la qualità; inoltre il settaggio delle impostazioni di scansione non è semplice e incide molto sulla qualità delle immagini, per cui spesso si è dovuti andare a tentativi prima di raggiungere la configurazione ottimale.

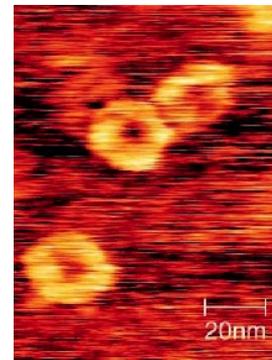
In particolare i fattori che hanno compromesso la qualità del lavoro svolto sono stati:

- Presenza delle cosiddette isole, ovvero macchie chiare sull'immagine dovute alla presenza fisica sulla superficie del campione di PMMA, ovvero un polimero coinvolto nella produzione del grafene. Queste sporgenze entrando a contatto con la punta la sporcano, cioè alcune loro piccole parti rimangono attaccate alla sonda rovinando l'immagine. Spesso accade che a causa del contatto punta-campione la punta libera il campione dal PMMA lasciando pulita la superficie; è questo il fenomeno del *nanoshaving* (“nano rasatura”).

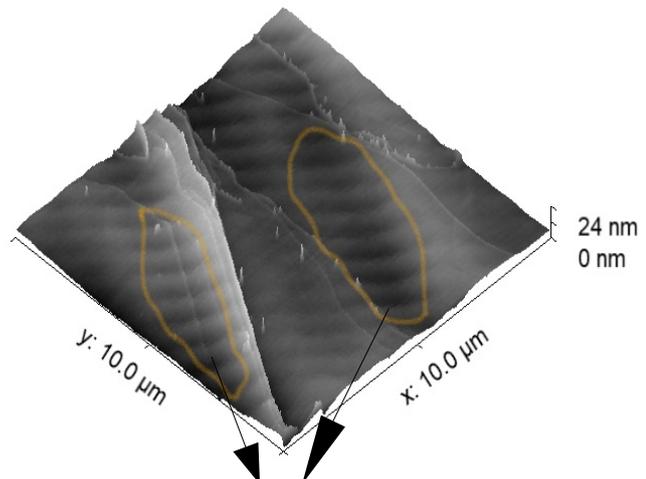


Profilo topografico di una isola di PMMA

- Effetti del cosiddetto trascinamento, ossia strisce parallele alla direzione di scansione create dal contatto tra punta e campione. Infatti quando la forza di interazione della punta (cioè la forza impressa dalla punta sulla superficie) è alta, la punta raschia il campione; per ovviare a questo problema è necessario diminuire tale forza mediante il software (impostazione del *Set-Point*) o diminuire la velocità di scansione (impostazione della *frequenza*). Una alta forza di interazione può inoltre provocare la rottura della punta.



- Presenza di rumore più o meno evidente dovuto a vibrazioni meccaniche o cariche elettriche. Il rumore consiste nell'alternanza regolare di strisce chiare e scure parallele tra loro, che topograficamente si osserva sotto forma di onde. Un rumore leggero è tollerabile ma spesso esso arriva a impedire



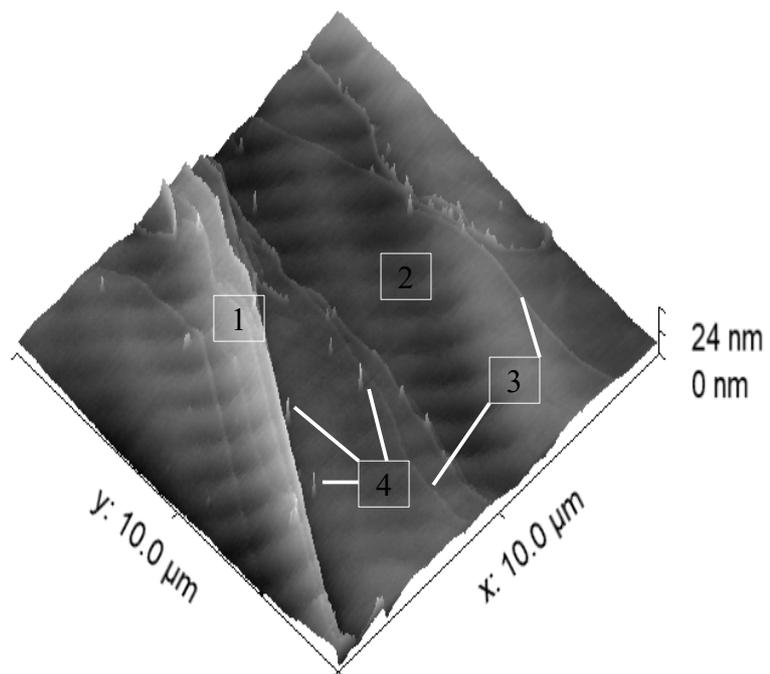
Due aree con un leggero rumore in una immagine di un campione di HOPG

totalmente l'osservazione della superficie. Per rimediare alle vibrazioni meccaniche l'AFM è dotata di un sistema antivibrazionale per cui l'apparato di scansione e il campione sono posti su un piano appeso a quattro molle; per diminuire invece il rumore acustico, il dispositivo di scansione è alloggiato all'interno di un box di metallo e vetro (circa $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ m}^3$). Per quanto riguarda la presenza di cariche elettriche è importante ricordare il potere disperdente delle punte, che consiste nell'accumulo di carica sulla superficie di un conduttore appuntito come in questo caso è la sonda.

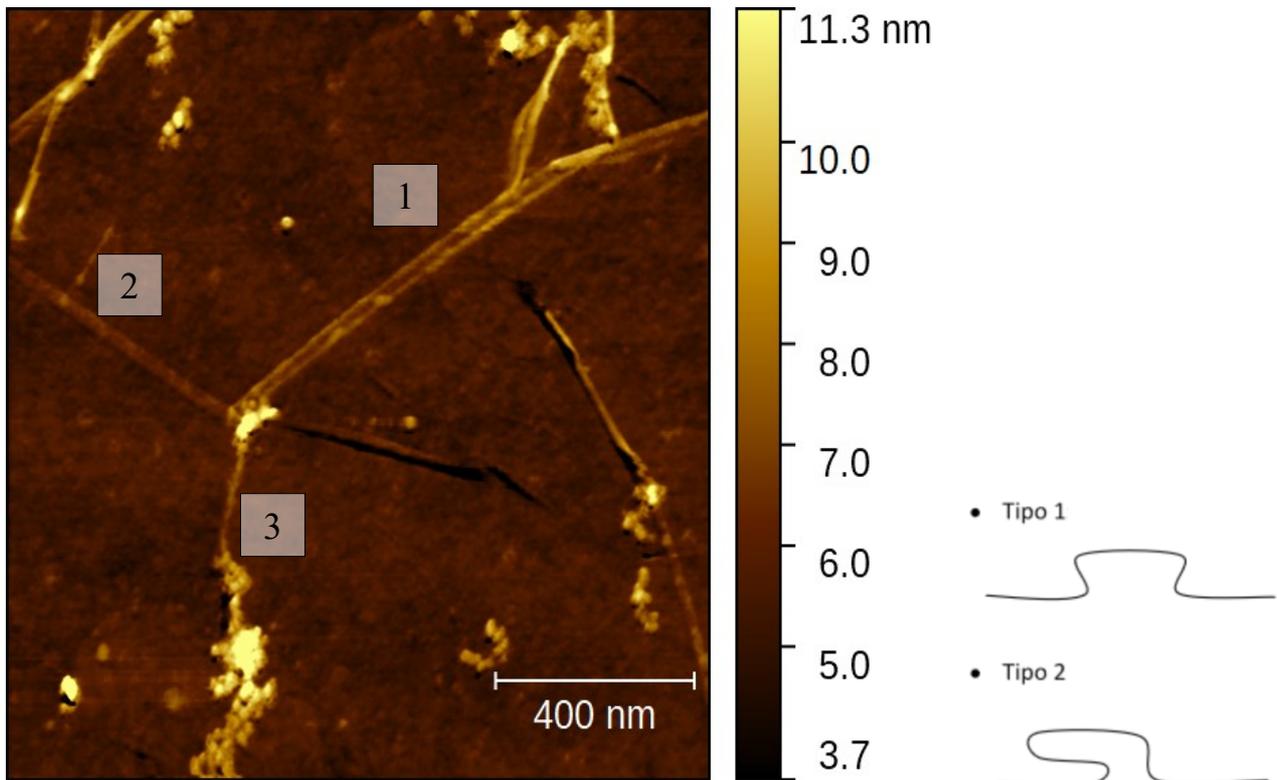
- Se l'immagine risulta eccessivamente distorta è probabile che la configurazione sia gravemente sbagliata o non siano stati messi a contatto la punta e il campione oppure che la punta si sia danneggiata.
- Una volta trovata un'area pulita adatta all'osservazione e alla deposizione delle nanoparticelle non si è più stati in grado di rintracciarla in seguito perché l'apposita griglia non era leggibile oppure era ad ogni modo difficile riposizionarsi su un'area così piccola ($70 \times 70 \text{ }\mu\text{m}^2$) utilizzando solamente la telecamera connessa all'AFM.

Le prime immagini AFM ottenute, riguardanti l'HOPG sono servite per imparare a leggere nei dettagli le informazioni dateci su una superficie.

Nell'immagine a fianco si osserva una rappresentazione 3D di un campione analizzato di HOPG. Le aree più chiare indicano la presenza di alture (1), mentre quelle scure sono avvallamenti (2). Si notano bene anche i limiti degli strati di grafene in corrispondenza delle linee bianche (3) e alcune particelle estranee (4), oltre che le ondulazioni orizzontali che indicano l'indesiderata presenza di rumore, come descritto in precedenza.

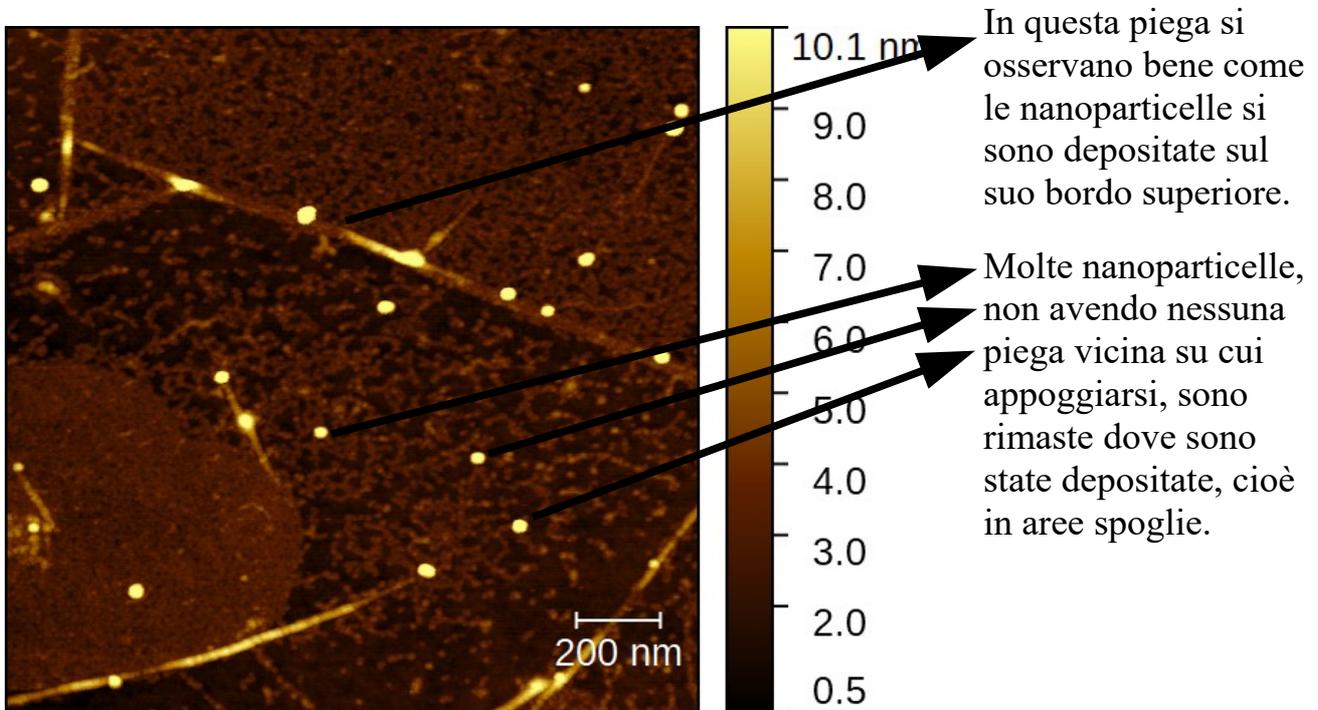


Dalle immagini ottenute sul grafene senza nanoparticelle è stato possibile osservare i vari tipi di pieghe che si formano sulla sua superficie e classificarle.



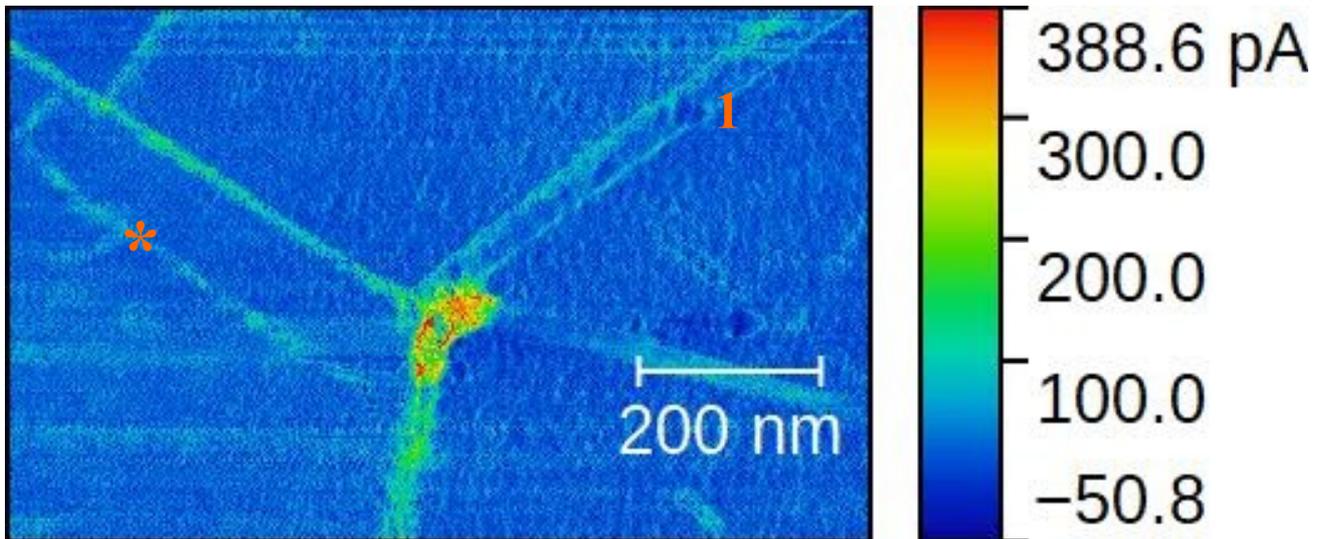
Nell'immagine AFM sovrastante si notano bene tutti i tre tipi di pieghe che si possono formare sulla superficie del grafene, con le relative descrizioni nello schema a destra.

Si può benissimo dire che tali pieghe sono paragonabili per forma e struttura alle pieghe che si possono creare con un foglio di carta o un lenzuolo. Utilizzando questo modello si comprendono molti risultati ottenuti, come ad esempio la collocazione più probabile delle nanoparticelle sui bordi delle pieghe piuttosto che sopra di esse, essendo difficile per loro “salirci” sopra.

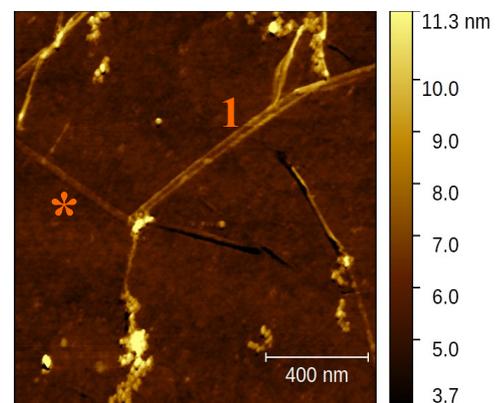


Confrontando le deduzioni ricavate riguardo le pieghe e la loro forma con articoli scientifici inerenti tale argomento, esse si sono rivelate veritiere.

L'immagine di seguito è data dalla combinazione delle due immagini LF ottenute e mostra l'attrito esercitato dalla superficie sulla punta durante la scansione.



Dall'immagine risulta evidente come la disposizione delle aree con uguale attrito sia quasi uguale a quella delle aree con uguale altitudine; quindi all'aumentare dell'altitudine della punta aumenta l'attrito punta-campione. Inoltre si osserva una piega (*) che nell'immagine topografica è assente, questo probabilmente perché essa non è abbastanza elevata per provocare una flessione verticale della leva, ma lo è sufficientemente per torcerla.



Il disegno a lato spiega perché la parte centrale della piega 1 ha uguali altezza e attrito delle aree senza piega.



Oltre alle pieghe, anche la ruvidezza della superficie e le sue altre irregolarità influenzano la deposizione delle nanoparticelle, infatti se l'attrito della superficie (LF) è alto, esse difficilmente si sposteranno dalla posizione iniziale in cui sono state poste; al contrario, se l'attrito è basso esse si sposteranno più facilmente verso i bordi delle pieghe. Inoltre le nanoparticelle si posizionano vicino alle irregolarità in generale, quindi anche intorno alle isole di PMMA (anche per questa ragione sono da evitare).

Il mancato confronto tra immagini AFM e immagini SEM non ha permesso di verificare ulteriormente le nostre congetture riguardo alle forme delle pieghe prese in esame e alle nanoparticelle depositatesi sopra. Il SEM fornisce immagini ad alta definizione in un tempo minore di quello impiegato con l'AFM, ma al contrario di quest'ultima non mostra le misure altimetriche; inoltre si ottengono immagini quasi tridimensionali e quindi più intuitive poiché simili alle tradizionali fotografie. Con le immagini SEM risulta quindi più immediata la classificazione delle pieghe e l'osservazione delle nanoparticelle rispetto a quelle AFM, le quali però danno più informazioni (LF e topografia).



Un esempio di grafene osservato al SEM

Conclusioni

Lo scopo del progetto di osservare e classificare le pieghe sul grafene e depositarci le nanoparticelle sopra osservandone la disposizione mediante l'utilizzo dell'AFM è stato raggiunto nonostante i problemi riscontrati nell'utilizzo del dispositivo, la ripetitività delle operazioni e i difetti del campione di grafene (PMMA e griglia non leggibile). In particolare è stata trovata la disposizione delle nanoparticelle nei confronti delle pieghe: circa la metà delle nanoparticelle si posiziona in corrispondenza delle pieghe e in genere sui loro bordi, l'altra metà rimane posizionata in aree senza pieghe (dove sono state poste).

Bibliografia

- Victor L. Mironov, *Fondamenti di microscopia a scansione di sonda*, 2004
- Nan Liu, Zhonghuai Pan, Lei Fu, *The origin of wrinkles on transferred graphene*, 2011