

## **Programma: Short Term Mobility 2011**

**Nome dell'Usufruitore:** Franco Dinelli (INO, UOS di Pisa)

### **Titolo del Programma**

Mappatura sulla nanoscala delle proprietà elastiche di grafene per mezzo di microscopia  
scansione di sonda a ultrasuoni

### **Obiettivi**

E' difficile sottostimare l'importanza di proprietà come quelle meccaniche di materiali bidimensionali, soprattutto riguardo i dispositivi su di essi basati. Il grafene in particolare attrae una sempre più crescente attenzione [1]. Le proprietà elettroniche sono studiate mentre quelle meccaniche sono al momento trascurate, nonostante la rilevanza per stabilità strutturale e proprietà elettriche dei dispositivi. Il nostro obiettivo è introdurre nuovi approcci di microscopia a sonda a questo fine.

La sensibilità della microscopia a scansione di sonda alle proprietà meccaniche di superficie è limitata a moduli elastici bassi (i.e. polimeri). Intendiamo perciò utilizzare l'innovativa microscopia a ultrasuoni (UFM) [2]. Il campione viene fatto vibrare alla frequenza di alcuni MHz così che può essere indentato da una punta montata su una leva irrigidita dinamicamente (Figura 1). L'indentazione viene misurata dalla leva grazie alla non-linearità intrinseca del sistema punta/campione.

In precedenza, abbiamo osservato corrugazioni nanometriche caratteristiche del grafene (alte 1-2 nm) che presentavano un contrasto più scuro in UFM (Figura 2). Un colore più scuro indica una zona con costante elastica inferiore, per cui è necessaria un'ampiezza di oscillazione più grande per osservare la non-linearità intrinseca [3-4]. Queste corrugazioni sono dovute a scollamenti del foglio di grafene dal substrato sottostante. Con l'UFM si possono quindi individuare aree di minore o maggiore adesione fra grafene e il supporto. Nel presente progetto, l'UFM è stato utilizzato per lo studio delle interfacce nascoste di fogli di grafene di vario spessore su substrati polimerici strutturati.

### **Preparazione campioni**

I campioni analizzati sono fogli di grafene di vario spessore, esfoliati e depositati su substrati di polimero strutturato per hot embossing. In Figura 3 è possibile vedere la struttura del substrato. La struttura da riprodurre è stata realizzata in negativo su di un master in Silicio. Un film di

polimero (in questo caso COC) viene depositato per mezzo di 'spincoating' su un substrato rigido (in genere un pezzo di Silicio). Il master viene posto in contatto con il film polimerico mentre la temperatura ( $T$ ) viene mantenuta sopra il valore di transizione vetrosa (nel caso del COC,  $T_g = 150^\circ\text{C}$ ). Il polimero può così penetrare negli interstizi fino a conformarsi con le protrusioni del master. Una volta raggiunto l'equilibrio, il tutto viene riportato a  $T$  ambiente e infine il master rimosso. Il risultato finale sono delle protrusioni a forma di scalino alternate a depressioni. Nel nostro caso le protrusioni sono alte circa 300 nm rispetto alle depressioni; esse sono anche interrotte in modo random.

I fogli di grafene possono essere trasferiti tramite uno stampo piatto realizzato in PDMS. Si avvicina lo stampo ad un pezzo di grafite. Esercitando una leggera pressione, alcuni fogli rimangono attaccati allo stampo. Questi vengono a loro volta trasferiti sul film polimerico strutturato. Si avvicina lo stampo in PDMS con sopra i fogli al substrato strutturato. Si esercita di nuovo una piccola pressione e si rimuove lo stampo. In Figura 4 riportiamo l'immagine ottica di uno dei campioni realizzati. Il cerchio rosso indica uno dei fogli. In particolare quello analizzato con UFM, le cui immagini sono riportate in Figura 6.

## Risultati

In seguito presentiamo alcuni esempi che sono caratteristici di ciò che è stato osservato. Ciò che è riportato è stato ottenuto su di un numero significativo di fogli di grafene.

In Figura 5 cominciamo col riportare immagini AFM e UFM di un foglio depositato sulla parte piatta non strutturata di un substrato di COC (la zona chiara in Figura 4). In alto a sinistra è possibile vedere la topografia del foglio (spessore dai 40 ai 120 nm) ottenuta in modalità di contatto. A fianco la misura di forza laterale mostra che il contrasto dovuto all'attrito sulle varie terrazze del foglio è pressoché nullo. In basso vengono riportate di nuovo la topografia e accanto una misura UFM dello stesso foglio. Anche in questo caso il contrasto è pressoché nullo. Ciò indica una sostanziale omogeneità in termini di risposta meccanica del foglio investigato.

In Figura 6 riportiamo adesso un foglio depositato sulla zona strutturata del film polimerico. In questo caso lo spessore varia da 40 a circa 150 nm. In alto abbiamo nuovamente la topografia con accanto la misura di attrito. Il contrasto è pressoché nullo come in Figura 5. Nulla di strano in quanto questa modalità di analisi è sensibile solo alla superficie del campione. Nella parte centrale della figura, si riportano la topografia e la misura di fase ottenute lavorando in modalità di contatto intermittente (la leva viene fatta vibrare e la punta tocca per una porzione del ciclo la superficie). Anche in questo caso il contrasto è nullo; ciò è indice dell'omogeneità

viscoelastica delle superfici analizzate. In basso riportiamo la topografia e infine l'immagine UFM del foglio medesimo. Possiamo notare che l'interfaccia fra il foglio di grafene e il polimero sottostante diventa "visibile". In particolare si possono distinguere in bianco le zone dove il grafene poggia sul polimero, mentre le aree in nero sono le zone dove il grafene non poggia. L'interfaccia è sempre visibile anche per uno spessore di circa 120 nm. In Figura 7 si nota che la risoluzione laterale appare molto buona. Si possono infatti distinguere dettagli della superficie del film polimerico.

Il fenomeno osservato non è ancora del tutto chiaro ed è in fase di ulteriore investigazione. Le possibili ipotesi sul meccanismo di contrasto sono al momento ristrette a due: la ampiezza degli ultrasuoni varia sulla superficie del foglio in corrispondenza della presenza di polimero o di vuoto; l'elasticità locale è influenzata dalla presenza sottostante di polimero o di vuoto. La prima ipotesi è in fase di simulazione. La seconda ipotesi è considerata meno probabile (anche se non del tutto scartata), visto che questo dovrebbe anche influenzare le misure in modalità di forza laterale e contatto intermittente. Inoltre secondo i modelli di meccanica del contatto, il volume interessato dal contatto è dato dal diametro dell'area di contatto e da una profondità pari a circa 3 volte il diametro suddetto. Nel regime di forza applicata il diametro è valutabile in alcuni nm al massimo. Lo spessore minimo del foglio è di 40 nm, perciò ben al di sopra della profondità interessata dal contatto.

In Figura 8 riportiamo un altro foglio di dimensioni più ridotte, sempre adagiato sul substrato strutturato di COC. In nero si osservano sempre le zone dove il grafene non poggia sul polimero. Nella parte bassa riportiamo l'ingrandimento di una porzione del foglio. In questa zona lo spessore è intorno ai 20 nm. Notiamo che in questo caso appaiono anche delle righe scure mentre la topografia non presenta nessun rilievo se escludiamo una leggera curvatura verso il basso [5]. In Figura 9 riportiamo immagini UFM ottenute variando la forza applicata ( $F_N$ ) nell'area indicata da un quadrato rosso di Figura 8. Alcune righe scure si spostano relativamente l'una all'altra con l'aumentare del valore di  $F_N$ , mentre altre righe non si spostano affatto. Infine riportando il valore di  $F_N$  a quello iniziale le righe si riportano nelle posizioni iniziali. Questo indica che il processo è reversibile e che nessuna deformazione plastica è avvenuta come del resto testimoniato dalle immagini di topografia.

L'interpretazione di questo tipo di contrasto è anche essa in fase di ulteriore investigazione. L'ipotesi più accreditata al momento è che queste righe scure siano dovute alla presenza di difetti presenti nel foglio. Le righe non compaiono su fogli depositati sulle zone piatte di COC (vedi Figura 5). Dovendo seguire la superficie sottostante il foglio a causa della forza attrattiva esercitata dal substrato, subisce delle deformazioni. In topografia si nota infatti che la

superficie è concava. Questo può determinare che i vari strati di grafene che compongono il foglio si pieghino. E' così possibile che i vari strati di grafene si stacchino l'uno rispetto all'altro. In alcuni punti si formano così delle delaminazioni. La dipendenza da  $F_N$  è una ulteriore indicazione che l'ipotesi è valida. La presenza di una delaminazione nel volume interessato dal contatto determina una diminuzione della costante elastica dell'area del campione investigata. Questo si manifesta in un colore più scuro nell'immagine UFM. La punta AFM in contatto può modificare la posizione di queste delaminazioni quando  $F_N$  è sufficientemente elevata da interessare un volume entro il quale almeno una delaminazione è presente. Quando ciò non avviene la delaminazione rimane sempre nella medesima posizione.

### Sommario

- a. L'Ultrasonic Force Microscopy permette di "vedere" attraverso fogli di grafene spessi da alcune decine ad alcune centinaia di nanometri. A nostra conoscenza l'UFM è l'unica tecnica a scansione di sonda che permetta di analizzare interfacce sommerse. Questo è importante per la visualizzazione e lo studio dell'interfaccia che il grafene stesso crea con la superficie del substrato sottostante in dispositivi multi-strato. E' infine pensabile di estendere l'UFM come strumento di analisi e caratterizzazione di interfacce sommerse in altri tipi di strutture e dispositivi.
- b. L'Ultrasonic Force Microscopy permette anche di ottenere mappe di difetti presenti in profondità. A nostra conoscenza anche questo tipo di visualizzazione non era mai stato ottenuta prima con altre tecniche di scansione a sonda. Si prevede così di potere caratterizzare lo stato di accoppiamento meccanico di strutture a multi-strato.
- c. I risultati ottenuti una volta completata l'analisi saranno oggetto di due pubblicazioni con i seguenti titoli: "Subsurface detection of buried interfaces" e "Subsurface detection of buried defects in graphene".

1. Novoselov K. S. et al. *Science* **306**, 666 (2004).
2. Kolosov O. et al. K. *Japan J. Appl. Phys. Part 2 – Letters* **32**(8A): L1095 (1993).
3. Dinelli F. et al. *Surf. Interface Anal.* **27**, 562 (1999)
4. Dinelli F. et al. *Phys. Rev. B* **61**,13995 (2000).
5. Yamanaka K. et al. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 178 (1994).

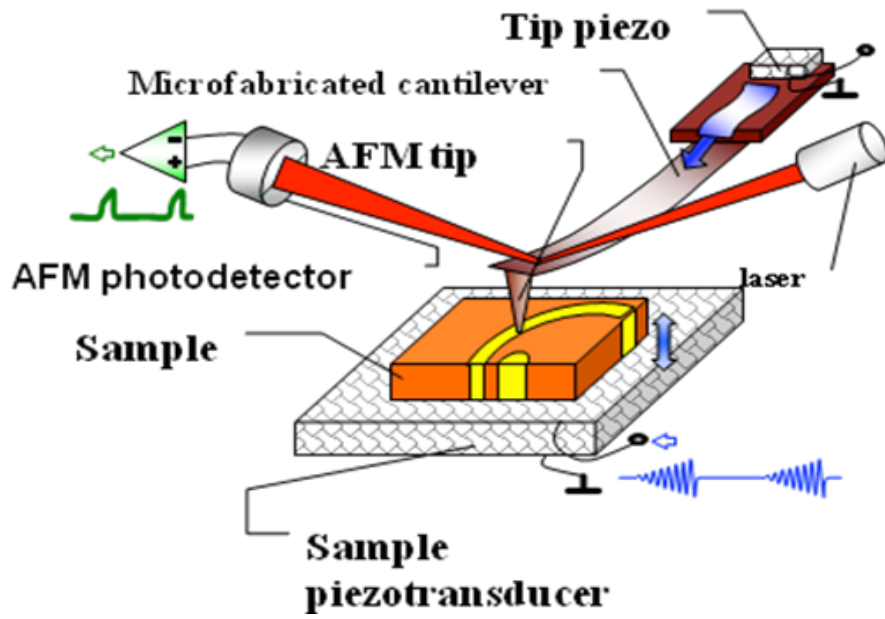


Figura 1

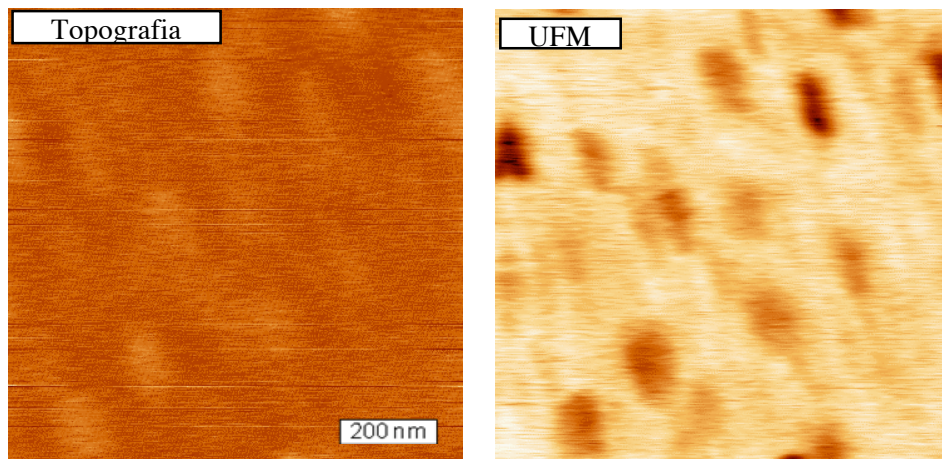
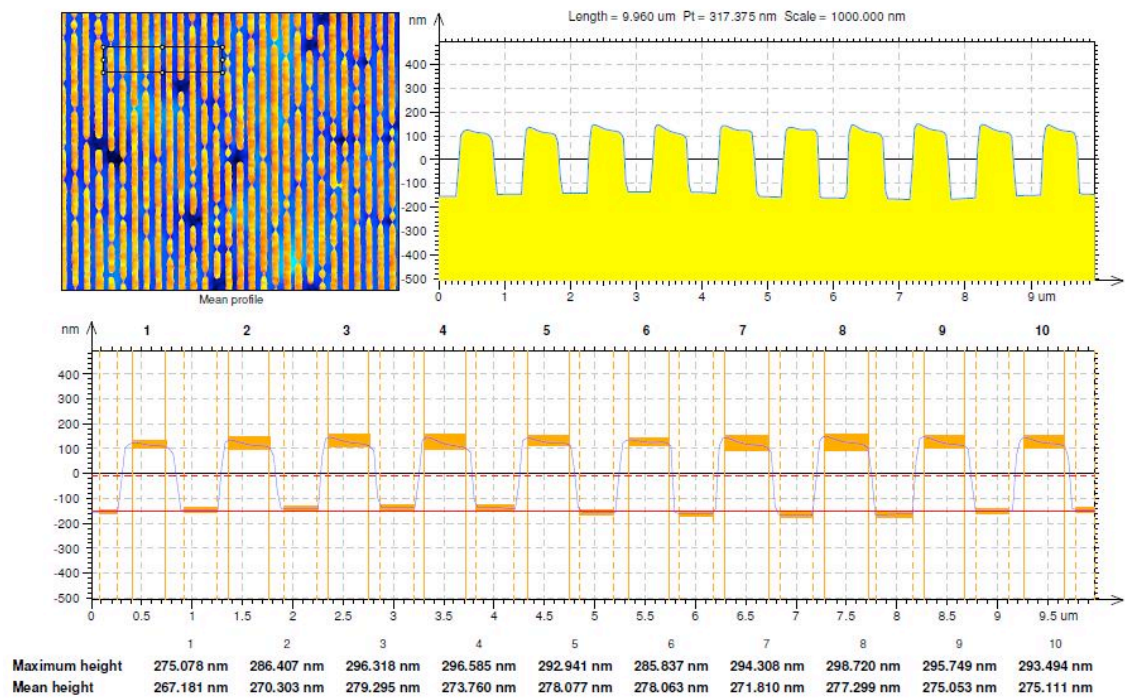
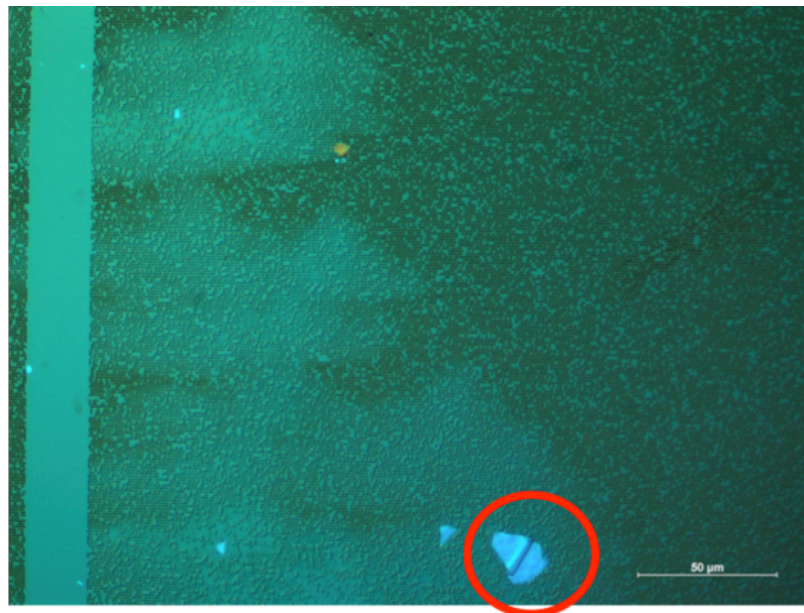


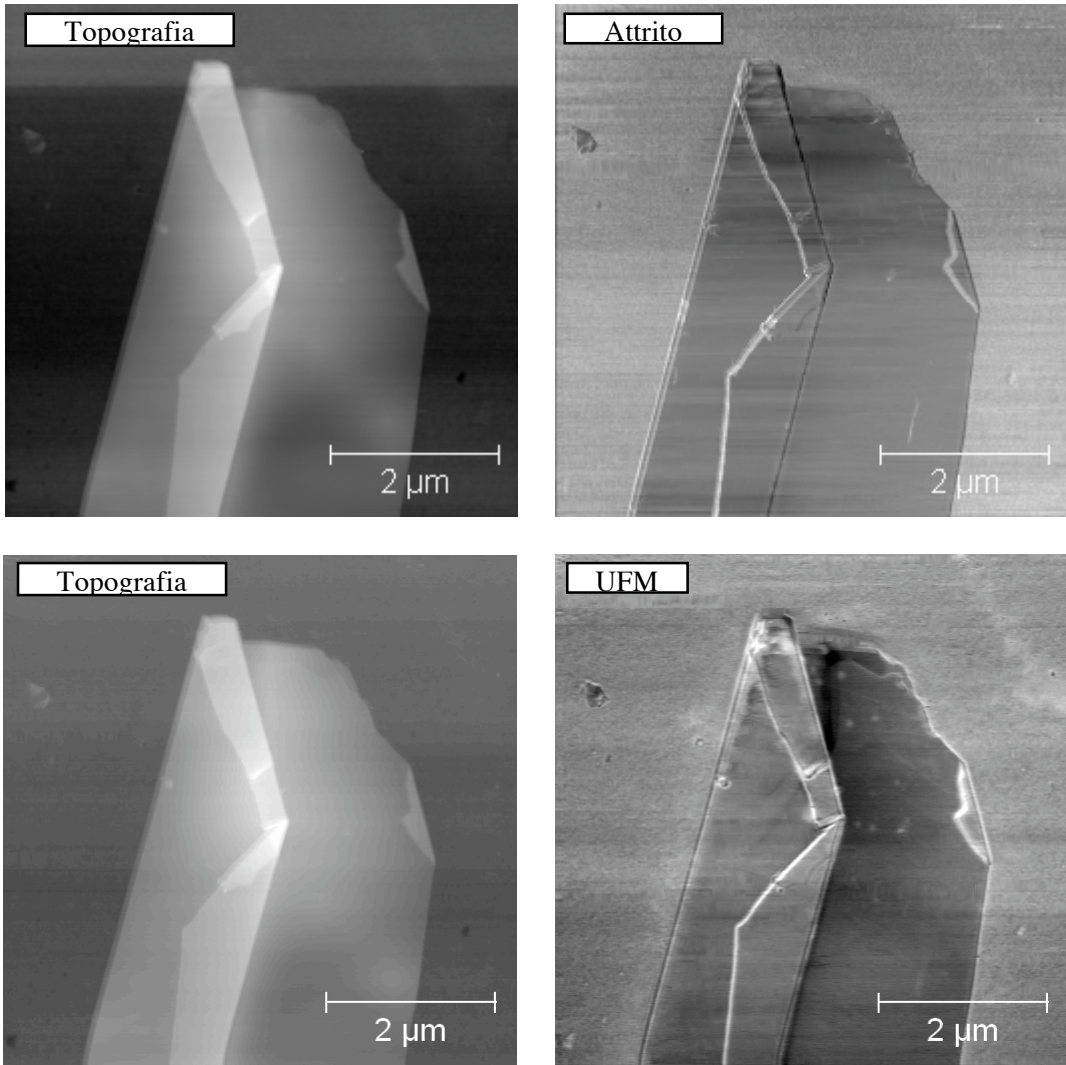
Figura 2



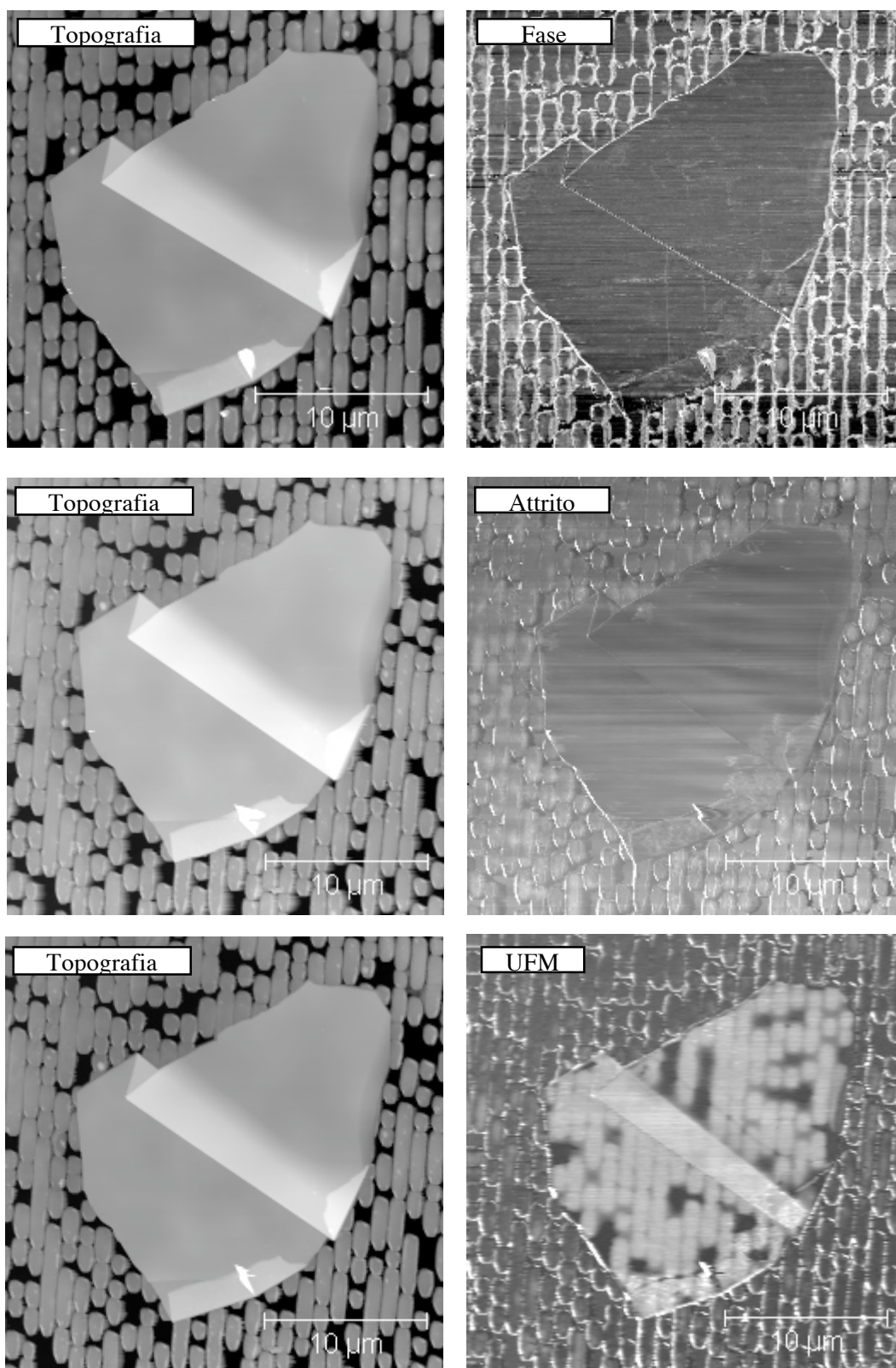
**Figura 3**



**Figura 4**

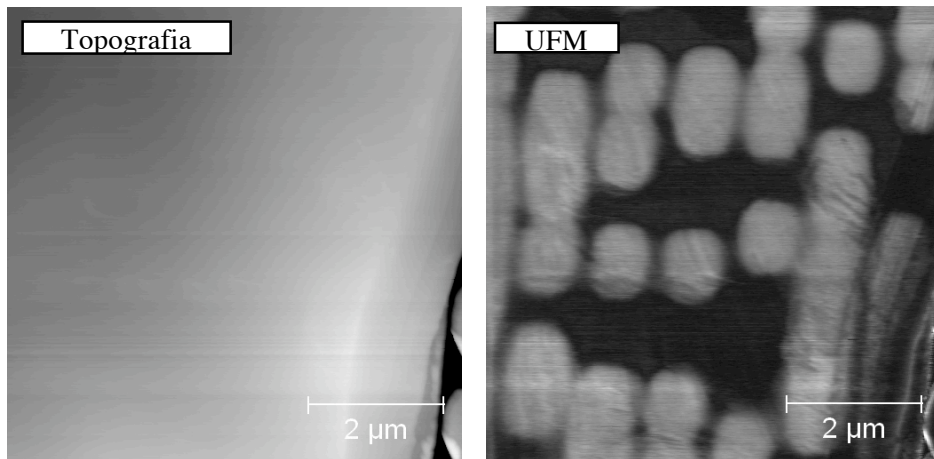


**Figura 5**

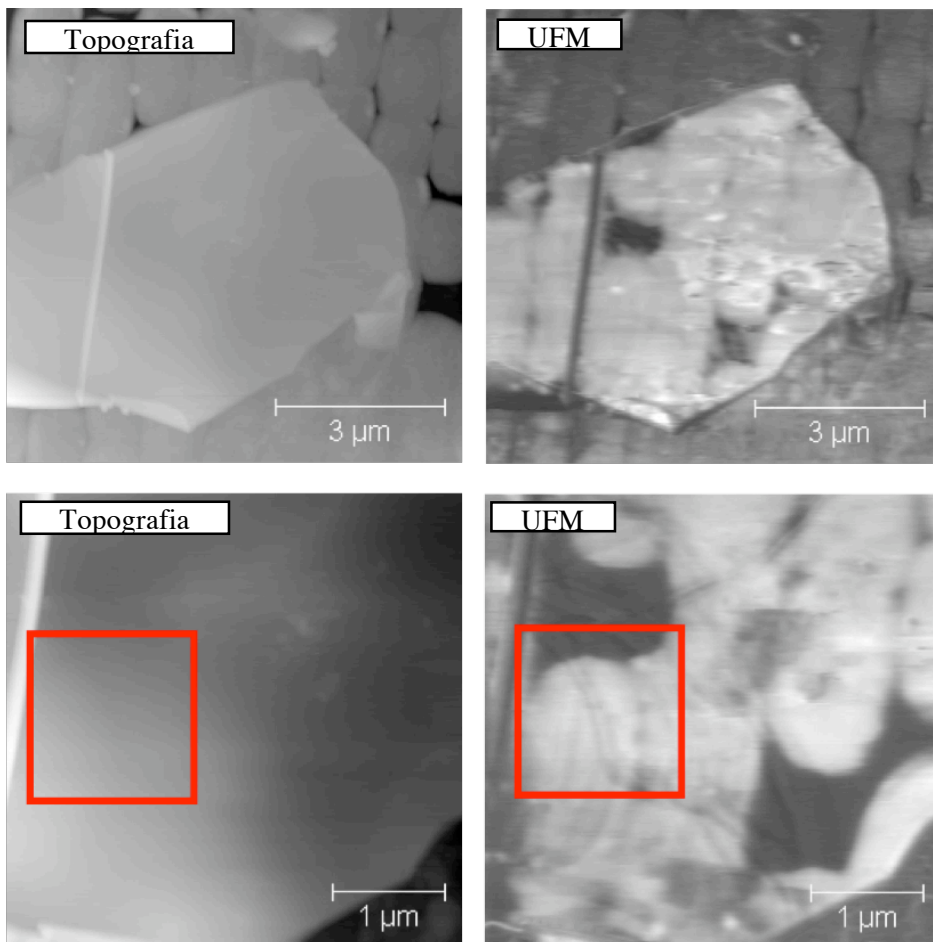


**Figura 6**

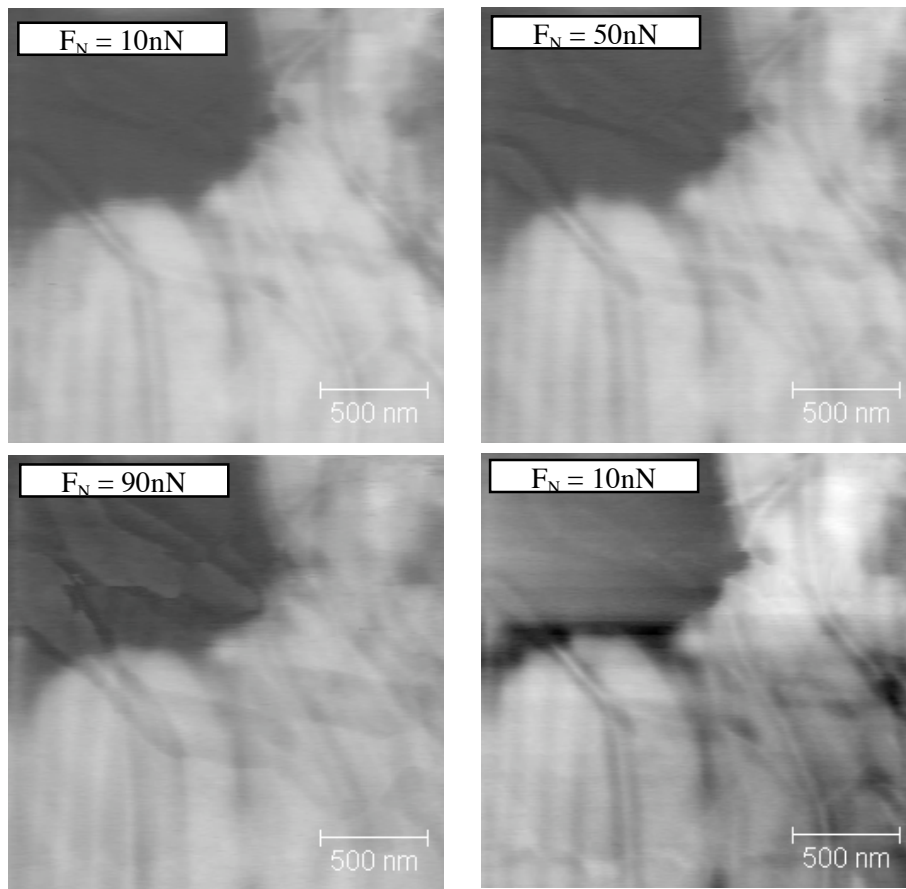




**Figura 7**



**Figura 8**



**Figura 9**