



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Unconventional fabrication of 2D nanostructures and graphene edges

Bellunato, A.

Citation

Bellunato, A. (2018, December 11). *Unconventional fabrication of 2D nanostructures and graphene edges*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/67524>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/67524>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/67524> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Bellunato, A.

Title: Unconventional fabrication of 2D nanostructures and graphene edges

Issue Date: 2018-12-11

Samenvatting

Ondanks een veelbelovende reeks eerste resultaten, zijn er een aantal punten die het wijdverbreid gebruik van grafeen belemmeren. Naast de problemen wat betreft de handelbaarheid en chemische synthese van dit materiaal, zorgen de nanofabricatie en beperkte controle over de chemie van het materiaal ook voor grote belemmeringen. De meest veelbelovende apparaten zijn afhankelijk van een extreem gecompliceerd productieproces, wat maakt dat productie op grote schaal moeilijk haalbaar is. Verder wordt de chemische functionalisering gezien als een belangrijke stap richting een nieuwe generatie sensoren en meetapparaten die zijn uitgerust met geavanceerde moleculaire selectiviteit. Desondanks is er nog maar weinig bereikt wat betreft de selectieve functionalisering van grafeenfilmen, vooral rondom de randen. Randfunctionaliteit zou de chemische eigenschappen van grafeen kunnen verbeteren, met name van nanostructuren, waarvan de hoeveelheid randen significant is ten opzichte van de koolstofatomen waaruit het raster van grafeen is opgesteld. Momenteel leveren chemisch ontworpen grafeen-nanostructuren alleen door middel van chemische synthese wat op, en dat staat integratie in meetapparatuur in de weg. Desondanks heeft een top-down aanpak laten zien dat grafeen chemisch te functionaliseren is, al is er weinig selectiviteit tussen het basaal vlak en de randen.

Dit onderzoek houdt zich bezig met de onconventionele nanofabricatie van nanostructuren die hun basis vinden in grafeen, en de chemie van de randen van grafeen. Door middel van microtomen in combinatie met reactief ionenetsen of cyclovoltammetrie hebben wij nanopores, nanogaps en nanoribbons gemaakt, en daarmee hebben wij conventionele lithografische procedures vermeden. Deze methodes zijn gebruikt vanwege een verbeterde controle over de chemie van de randen van grafeen. Daarom is deze scriptie in tweeën gedeeld. Eerst komen de grafeenranden samen met hun chemie en toepassingen aan bod in hoofdstukken 2, 3 en 4. Vervolgens komt de onconventionele vervaardiging van grafeen nanostructuren aan bod in hoofdstuk 5, en de 2D nanoarchitecturen in polymeer en metalen structuren in hoofdstukken 6 en 7. De resultaten laten zien dat de eerste stap richting het behalen van de schaalbare, onconventionele vervaardiging van grafeen nanostructuren en het vasthouden en controleren van randchemie, hiermee gemaakt is. Wij zijn van mening dat de realisatie van deze technologieën en hun integratie in meetapparatuur van groot belang zijn in de stap richting de

volgende generatie sensoren met grafeen als basis. In de toekomst zullen bijvoorbeeld nanogaps en nanopores samenkomen in een nanofluidisch systeem uitgerust met tunnelling elektroden, waar de chemie van de grafeenranden op maat gemaakt kunnen worden voor specifieke meetapparaten.

Hoofdstuk 2 vormt een literatuuroverzicht van de chemie van grafeenranden. Dit hoofdstuk laat aan de hand van de meest recente literatuur zien hoe het staat met onze kennis over grafeen. Daarnaast illustreert dit hoofdstuk het belang van de chemie van grafeenranden voor het nauwkeurig afstellen van elektrische eigenschappen van grafeen.

Aan de hand van dit literatuuronderzoek bekijken wij in hoofdstuk 3 de chemische functionalisering van de randen van een chemische dampdepositie, CVD, grafeen monolaag. De selectieve functionalisering van CVD grafeen blijft moeilijk haalbaar door de concurrerende reactieplaatsen van het basaal vlak, vooral op defecten en grain boundaries. Om specifieke reacties op de randen te krijgen, hebben wij grafeen omhuld in een polymeer matrix, die vervolgens door middel van microtomie is gesplitst waardoor de randen zichtbaar worden. Vervolgens hebben wij een elektrochemische cel gebouwd voor de natte functionalisering van de rand. De grafeenrand is bewerkt met cyclovoltammetrie, waarbij grafeen werkt als de elektrode tegen een Ag/AgCl referentie-elektrode. Dit onderzoek laat zien dat het mogelijk is om te werken met de chemie van de grafeenranden zonder conventionele nanofabricatie of atomaire karakterisatie. Iets wat een significante innovatie is ten opzichte van de huidige literatuur.

De gecontroleerde vervaardiging van grafeenranden door middel van bulk methoden is verder onderzocht met gebruik van reactief ionenetsen. In hoofdstuk 4 komt het etsen van een opgeschorte CVD-film van grafeen aan bod. wij hebben met succes een tunnelling junction gebouwd tussen de randen van twee grafeen elektroden met een precieze interface op sub-nanometrische afstand. Deze aanpak leverde de eerste dynamische tunnelling junction tussen twee enkele koolstofatomen aan de randen van ondersteunde grafeenmonolagen. Onze architectuur bestaat uit een nanogap van twee onafhankelijk ondersteunde grafeenfilms die gekoppeld zijn door middel van piezoelectric actuators. De randen zijn gekoppeld aan een gedraaide configuratie die samenkomt en een tunnelling junction over twee enkele koolstofatomen vormt. Middels deze verstelbare

tunnelling junction kunnen wij de dynamieken bekijken van wat vermoedelijk een elektrische vingerafdruk is van koolstof-koolstofbindingen die vormen over twee uiteinden van de tunnelling junction bij contact.

Met een vergelijkbare aanpak hebben wij in hoofdstuk 5 reactief ionenetsen gebruikt om de randchemie van een andere klasse van grafeen nanostructuren te bekijken, namelijk grafeen nanoribbons. Allereerst hebben wij met microtomie metalen nanostaafjes gemaakt om als inerte maskers voor de lithografie van grafeen nanoribbons te gebruiken. Door de nauwkeurig opgestelde nanostaafjes is een polymeer afdeklaag niet nodig, iets wat bij conventionele lithografie wel het geval is. In eerste instantie voorkomt dit dat er polymeercontaminatie plaatsvindt op de oppervlakte van het grafeen. Daarnaast zijn deze metalen maskers, in tegenstelling tot polymeer afdeklagen, bestand tegen agressieve chemicaliën. Iets wat een significante verbetering is voor processen zoals graveren of chemische functionalisatie in organische oplosmiddelen. Ook hebben wij verschillende graveeromstandigheden geprobeerd om de randchemie van grafeen te kunnen reguleren. Ondanks dat wij weinig controle hadden over de kristalstructuur van de randen van de grafeen nanoribbons, hebben wij de modificatie van de Raman fingerprintvingerafdruk kunnen zien, wat een kenmerk is van doping, geïnduceerd door de chemische functionalisering van de randen.

De microtomie van nanostaafjes van metalen films is een belangrijk hulpmiddel voor nanotechnologie. Naast de lithografie van grafeen nanoribbons, kan microtomie een reeks metalen nanostaafjes produceren die parallel en regelmatig gespreid zijn. Het koppelen van paren nanostaafjes op nanometrische afstand geeft nanogaps tussen twee metalen elektroden, namelijk de tweetal nanostaafjes. Hoofdstuk 6 betreft meerlagige films van polyelektrolyten, gemaakt door middel van Layer-by-Layer depositie, en gebruikt polymeer afstandhouders tussen gouden films die verder omgezet zijn in nanogaps met microtomie. Met microtomie zijn de gouden films op nanometrische afstand van elkaar gescheiden, wat een nanogap gaf tussen nanostaafjes. De elasticiteit van de Layer-by-Layer depositie en het gemak van de bereiding geeft dunne lagen polyelektrolyten, met een regelbare tussenlaagafstand tot en met 1.5 nm, tussen elektroden samen te stellen.

In de voorgaande hoofdstukken hebben wij uitvoerig gewerkt aan de nanostructurering van grafeen en de chemische functionalisering daarvan. Eerder onderzoek heeft gewerkt aan het vervaardigen van een grafeen-apparaat wat geïntegreerd is in een fluidisch systeem dat in staat is analyses in staat is om analyses aan het sensing element van grafeen toe te voegen. Daarom stellen wij in hoofdstuk 7 een innovatieve nanopore/nanocapillary fluidisch systeem voor, samengesteld uit gelaagde polymere platen, wat het in de toekomst mogelijk zou maken om een nanopore apparaat en een tweetal tunnelling elektroden te integreren. Vergelijkbaar met inerte maskers voor lithografie hebben wij dunne metalen films ingesloten in polymeer matrices met microtomie, wat metalen nanostaafjes ondersteund door polymeerplaten opleverde. Twee nanostaafjes zijn gekruist bovenop elkaar gezet, waarna wij ze kruislings graveren door middel van een insnijding van de polymeer ondersteuning. De ontstane gleuven vormen twee nanofluidische kanalen die een opening delen: een nanopore. Noemenswaardig is dat de twee insnijdingen een zero-depth nanopore vormen. Deze capillair heeft de geometrische voordelen van atomisch dunne materialen zoals grafeen, maar zonder een gecompliceerd productieproces.

In het kort: dit onderzoek richt zich op het onconventioneel ontwerpen van nanostructuren en de chemische functionalisering van grafeenranden. Dit onderzoek komt voort uit een analyse van de factoren die knelpunten vormen in de huidige nanofabricatie en chemische functionalisering van grafeen, wat vooralsnog vaak niet verder komt dan de prototypefase. Aan de hand van onze bevindingen kunnen wij een nieuwe aanpak aanbieden op dit gebied, en trachten wij de huidige standaarden van vervaardiging, functionalisering en karakterisering te simplificeren.

Wij hebben aangetoond dat innovatieve en onconventionele processen om de meest gangbare nanostructuren te ontwikkelen, zoals nanopores, nanoribbons en nanogaps, succesvol zijn. Daarnaast hebben wij een simpele, maar effectieve, manier aangetoond om de chemie van de randen van een grafeen CVD-film te controleren. Wij zijn van mening dat deze resultaten van belang zijn voor de vooruitgang van de nanotechnologie, en voornamelijk de ontdekking van niet-standaard oplossingen voor het gebruik van grafeen in apparaten en de regelbaarheid van de chemie van dit materiaal op grote schaal.