



SCUOLA
NORMALE
SUPERIORE

RELAZIONE ATTIVITA' ANNUALE DEI PERFEZIONANDI/DOTTORANDI – TERZO/QUARTO ANNO
REPORT ON THE PHD ACTIVITY – THIRD/FORTH YEAR

NOME E COGNOME NAME AND SURNAME	Luca Basta
DISCIPLINA PHD COURSE	NANOSCIENZE

CORSI FREQUENTATI CON SOSTENIMENTO DI ESAME FINALE ATTENDED COURSES (WITH FINAL EXAM)	VOTAZIONE RIPORTATA MARK	NUMERO DI ORE HOURS

CORSI FREQUENTATI SENZA SOSTENIMENTO DI ESAME FINALE ATTENDED COURSES (ATTENDANCE ONLY)	NUMERO DI ORE HOURS

ALTRE ATTIVITÀ FORMATIVE (SEMINARI, WORKSHOP, SCUOLE ESTIVE, ECC.) – DESCRIZIONE OTHER PHD ORIENTED ACTIVITIES (SEMINARS, WORKSHOPS, SUMMER SCHOOLS, ETC) – DESCRIPTION	NUMERO DI ORE HOURS
Seminario: <i>“Synthetic Design of Chromophore/Metal Oxide Semiconductor Interfaces for Solar Energy Applications”</i> , Elena Galoppini (03/02/2020)	1
Seminario: <i>“Graphene-integrated optoelectronic structures for terahertz applications”</i> , Alessandra di Gaspare (16/04/2020)	1
Seminario: <i>“Stacking and Twisting 2D Materials for quantum nano-optoelectronics”</i> , Frank Koppens - 10 th symposium on two-dimensional materials CARBONHAGEN (23/04/2020)	1
Seminario: <i>“Atomic imaging enabling 2D heterostructure development: studies of bend, twist and point defects”</i> , Sarah Haigh - 10 th symposium on two-dimensional materials CARBONHAGEN (07/05/2020)	1
Seminario: <i>“Atomically thin neuromorphic computing materials and devices”</i> , Mark Hersam - 10 th symposium on two-dimensional materials CARBONHAGEN (14/05/2020)	1
Training: Processi avanzati di sintesi chimica ed analisi (HPLC/massa, NMR, distillazione, purificazione, spettroscopia IR)	10
Tutorship: Tutor SNS, classe di Scienze, presso il corso di orientamento universitario di Pavia (seminario online – 07/07/2020)	2



ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTA (MAX. 8.000 CARATTERI)

RESEARCH ACTIVITY (MAX. 8000 CHARACTERS)

L'attività di ricerca è finalizzata alla funzionalizzazione covalente di grafene con molecole organiche. Il principale interesse riguarda lo sviluppo di sensori che sfruttino la funzionalizzazione organica come sito attivo per il riconoscimento di molecole target, oppure l'implementazione di materiali per nano-catalisi, o infine la fabbricazione di eterostrutture "grafene/molecole/grafene" verso materiali tridimensionali basati sul grafene e le sue uniche ed eccellenti proprietà.

Durante il primo anno il lavoro si è concentrato su due aspetti. Per prima cosa è stata effettuata una caratterizzazione del sistema di partenza "pristine", ovvero grafene epitassiale (EG) buffer e/o monolayer cresciuto su SiC. Contemporaneamente è stata identificata la reazione di **cicloaddizione 1,3 dipolare**, idonea per funzionalizzare i campioni di EG su SiC con *azomethine ylide*, in soluzione (*wet chemistry*). Infine un primo campione di EG è stato sottoposto al processo di funzionalizzazione ed è stato successivamente analizzato e caratterizzato.

Durante il secondo anno la ricerca si è concentrata nel migliorare e ottimizzare i parametri della sintesi chimica, e la successiva funzionalizzazione. In particolare, ho iniziato ad effettuare la funzionalizzazione personalmente nel laboratorio di sintesi chimica, imparando a migliorare la dinamica della reazione e testando nuovi protocolli di sintesi. L'analisi e la caratterizzazione dei campioni pristine e funzionalizzati è stata effettuata con microscopia a forza atomica (AFM), spettroscopia Raman e microscopia ad effetto tunnel (STM) in ultra-alto vuoto (UHV). Come ulteriore controllo, un campione di grafene CVD (cresciuto tramite Chemical Vapor Deposition) è stato sottoposto al processo di funzionalizzazione e analizzato tramite spettroscopia Raman. Dallo studio è risultato che la funzionalizzazione di grafene di alta qualità (nello specifico EG o grafene CVD senza difetti) non è raggiungibile a causa dell'elevata delocalizzazione del doppietto elettronico nel reticolo del grafene. Per rendere quindi possibile il processo di funzionalizzazione e al tempo stesso conservarne il controllo, si è deciso di introdurre difetti nella struttura del grafene, in maniera controllata.

Durante il terzo anno, quindi, un nuovo modo per facilitare una funzionalizzazione selettiva e controllata è stato esplorato, tramite l'introduzione di difetti nella struttura ordinata del grafene. Inoltre l'attività di ricerca si è estesa, comprendendo diverse collaborazioni.

Inizialmente il grafene epitassiale (EG) pristine è stato difettato in ultra-alto vuoto tramite nitrogen ion bombardment. L'effettiva introduzione di difetti (sia di tipo sostitutivo, che di tipo "hole") è stata analizzata e verificata tramite AFM, STM e spettroscopia Raman. Questo tipo di difetti genera sia un drogaggio di tipo n del grafene che una localizzazione del doppio legame C=C (normalmente delocalizzato nel grafene pristine)^[1,2], facilitando così la creazione dei legami



molecolari con l'azomethine ylide, tramite cicloaddizione. Dopo la funzionalizzazione *via wet chemistry*, la spettroscopia Raman ha mostrato una variazione dei picchi caratteristici del grafene (**D**, **G** e **2D**) e una nuova attività Raman sopra i 2800 cm^{-1} , entrambe indice di una modifica della superficie, ma non è stato ancora possibile identificare in modo definitivo un picco vibrazionale caratteristico della ylide. Anche le immagini STM mostrano una chiara modifica del EG, con una ricopertura superficiale fino al 50% (Fig. 1). Non essendo ancora possibile ottenere risoluzione atomica, né identificare negli spettri Raman un picco vibrazionale della ylide stessa, questo non è sufficiente a dimostrare l'effettiva funzionalizzazione.

Parallelamente, in collaborazione con Federica Bianco del laboratorio NEST, è iniziato lo studio su grafene esfoliato (flakes). Tramite electron bombardment *via EBL* è possibile, infatti, introdurre difetti nella struttura ordinata del flake pristine. La precisione con cui è possibile manipolare il fascio elettronico dell'EBL permette un design estremamente controllato dei difetti, e conseguentemente una precisa distribuzione della funzionalizzazione. I campioni utilizzati sono flakes di grafene esfoliati e depositati su silica (silicio termicamente ossidato). I flakes monolayer così ottenuti sono stati caratterizzati tramite spettroscopia Raman e AFM. Successivamente una zona centrale o laterale dei flakes è stata esposta al fascio elettronico dell'EBL, con fasci tra i 10 e i 30 kV, e una spaziatura di 100 nm. La successiva analisi Raman mostra chiaramente una distribuzione omogenea dei difetti e il picco caratteristico dei difetti nel grafene (picco D, 1350 cm^{-1}) circoscritto alla zona esposta al fascio elettronico. Anche tramite AFM è stato risolto chiaramente il pattern dei difetti disegnato dal fascio, confermando così che non sono stati introdotti difetti in altre zone dei flakes o del substrato. Dopo la successiva funzionalizzazione, l'analisi Raman mostra sia un nuovo picco a 1500 cm^{-1} , caratteristico del legame C-N, e derivante dalla presenza della ylide legata al grafene, che lo *splitting* del picco G del grafene, causato dagli atomi di carbonio del reticolo del grafene che si legano e sono quindi inclusi nell'anello a 5 della ylide. Il successo della funzionalizzazione selettiva è stato verificato tramite la mappatura del picco C-N del grafene funzionalizzato, in perfetta corrispondenza con la mappatura del picco D del grafene difettato (Fig. 2). Questa è la prima volta che tramite la reazione di cicloaddizione 1,3-dipolare si dimostra possibile funzionalizzare un flake di grafene di alta qualità, invece che sistemi *graphene-like* come la graphene oxide o grafene disperso. In collaborazione con Luca Bellucci (NEST), è stata anche completata una simulazione *ab-initio* (DFT) dello spettro vibrazionale della ylide legata al grafene, per confermare la frequenza del picco C-N misurato sperimentalmente. In questo momento è in corso la ripetizione dell'esperimento per finalizzare la pubblicazione di questo risultato. Inoltre un articolo sullo studio dei difetti indotti nel grafene tramite esposizione EBL, tramite analisi Raman, AFM, simulazioni MonteCarlo e simulazioni semi-empiriche, in collaborazione con Federica Bianco e Luca Bellucci, è attualmente in stesura.

Parallelamente, in collaborazione con Aldo Moscardini (SNS), è stato approfondito e ottimizzato il protocollo di reazione, andando a confrontare la funzionalizzazione sia di grafene disperso che di



rGO (*reduced graphene oxide*), dispersi tramite sonicazione e omogenizzazione nei due solventi principali usati in letteratura, DMF e NMP. Le misure EDX sui campioni (di grafene disperso) funzionalizzati mostrano un picco N più intenso quando impiegata la omogenizzazione in DMF, a causa di una migliore dispersione e quindi una maggiore funzionalizzazione con la ylido (unica fonte del segnale dell'N). Dalle analisi Raman e AFM preliminari è inoltre possibile identificare un comportamento diverso in presenza di nano-flakes monolayer o multilayer, con una chiara modifica del picco D (caratteristico dei difetti nel grafene) e un andamento dello spettro Raman consistente con quanto osservato in letteratura^[3]. Un ultimo esperimento di funzionalizzazione (della rGO) e le ultime analisi corrispondenti sono in programma nel mese di Ottobre, mentre un'analisi XPS è in pianificazione, con la successiva preparazione di una pubblicazione.

Infine, in collaborazione con Aldo Moscardini (SNS), la sintesi chimica di una nuova azomethine ylido (il cui utilizzo non è stato ancora riportato in letteratura) è stata pianificata. Finora uno dei due reagenti è stato purificato ed analizzato tramite cromatografia HPLC, spettroscopia di massa e NMR. Il secondo è stato acquistato ed il protocollo di reazione è stato definito mettendo a frutto l'esperienza raccolta nello studio precedente. Questa seconda molecola, che si lega al grafene tramite la stessa reazione di cicloadizione 1,3-dipolare, rende più semplice sfruttare la presenza di gruppi funzionali liberi per un'ulteriore funzionalizzazione. Sarebbe possibile, ad esempio, legare dei fluorofori per effettuare misure di fluorescenza e analisi ottiche, oppure nanoparticelle/nanorod di oro per effettuare analisi Surface Enhanced Raman Scattering (SERS).

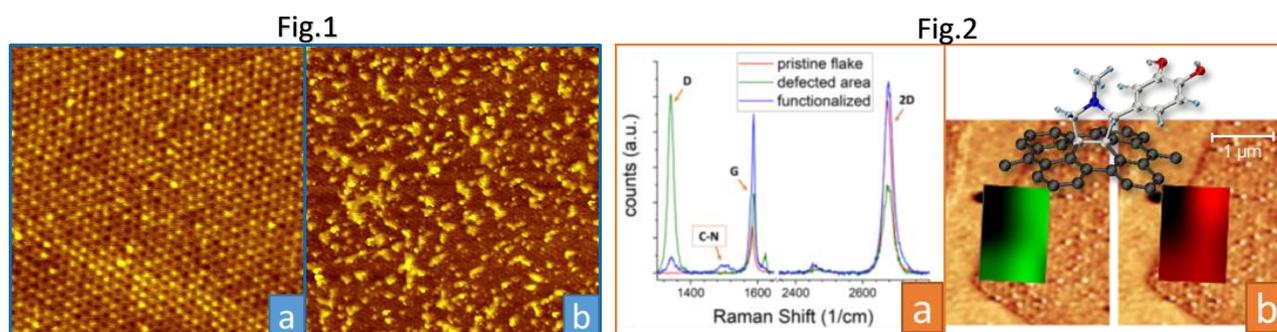


Fig.1: (a) Moiré pattern del EG pristine (5x5 nm²); (b) EG funzionalizzato (10x10 nm²) e copertura superficiale del 40% – Fig.2: (a) Picchi Raman caratteristici del grafene pristine, difettato e funzionalizzato; (b) schema del grafene funzionalizzato e distribuzione del picco D (in verde) e del picco C-N (in rosso).

[1] *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, 106, 083901; [2] *Scientific Rep.*, **2015**, 5, 14564; [3] *Scientific Rep.*, **2017**, 7, 3825



SCUOLA
NORMALE
SUPERIORE

NOME DEL RELATORE
THESIS ADVISOR

Dr. Stefano Veronesi

DATA DATE	16/10/2020	FIRMA SIGNATURE	<i>Luca Besio</i>
----------------------------	------------	----------------------------------	-------------------