

# METROLOGIA PRIMARIA

Alessandro Cultrera, Luca Callegaro

## Normativa per le proprietà elettriche del grafene

Il progetto GRACE

IL  
TEMA

### A STANDARD FOR THE ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAPHENE

GRACE, *Developing electrical characterisation methods for future graphene electronics*, is a Joint Research Project of the European Metrology Research Programme for Innovation and Research (EMPIR). Its objective is to research measurement methods of the electrical properties of graphene, and to develop and validate measurement protocols suitable to be included in international standards. The project, near its conclusion, has recently published two open access Good Practice Guides.

### RIASSUNTO

GRACE, *Developing electrical characterisation methods for future graphene electronics*, è un progetto di ricerca del European Metrology Research Programme for Innovation and Research (EMPIR), finalizzato allo studio di metodi di misura delle proprietà elettriche del grafene e all'inquadramento dei protocolli di misura sviluppati e validati nel contesto della normativa internazionale. Il progetto si avvia alla conclusione e ha recentemente pubblicato due Good Practice Guides in open access.

te, memorie, dispositivi elettronici meccanicamente flessibili, sensori ambientali, supercondensatori e batterie per l'*automotive*, applicazioni fotovoltaiche [3].

### LA NECESSITÀ DI NUOVA NORMATIVA

L'affidabilità, la stabilità delle proprietà elettriche e meccaniche nel tempo, l'uniformità di produzione sono precondizioni necessarie per consentire l'impiego di un nuovo materiale come il grafene nei prodotti dell'elettrotecnica e dell'elettronica.

La stabilità meccanica è inoltre precondizione per il rispetto delle regole ambientali, di salute, e di sicurezza. La determinazione delle proprietà elettriche e meccaniche di un materiale così fuori dal comune richiede lo sviluppo di metodi di misura dedicati, che devono essere standardizzati come prerequisito della specificazione del materiale da parte del produttore, dell'industria di trasformazione, e dell'utente finale.

Necessità di nuova normativa, dunque. La Comunità Europea ha raccolto questa esigenza di standardizzazione delle specifiche di materiali per le nanotecnologie, tra cui il grafene e altri materiali nanostrutturati da esso derivati: nel 2010 ha diramato il mandato "M/461 – *Standardization activities regarding nanotechnologies and nanomaterials*", [4] rivolto agli organi normativi europei, per incoraggiare lo sviluppo di progetti normativi specifici.

Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica,  
Torino  
[a.cultrera@inrim.it](mailto:a.cultrera@inrim.it)

### INTRODUZIONE

Il grafene è una forma bidimensionale del carbonio. È costituito da un singolo strato di atomi, organizzati in struttura esagonale: si può pensare alla comune grafite come a tanti strati di grafene sovrapposti uno all'altro. A partire dagli anni Quaranta diversi gruppi di ricerca avevano predetto l'esistenza di questo materiale, e si erano avvicinati a una sintesi, ma l'effettiva scoperta del grafene è datata 2004, quando Andre Geim e Konstantin Novoselov (poi Premi Nobel nel 2010) lo hanno isolato, caratterizzato e ne hanno evidenziato le sorprendenti proprietà [1]. Condizioni di produzione di facile implementazione consentono di ottenere un ottimo conduttore, con mobilità elettronica superiore a  $1.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  e densità di corrente massima comparabile con quella dei conduttori metallici.

Condizioni di sintesi più spinte, su substrati specifici, consentono di raggiungere mobilità elevatissime, dell'ordine di  $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , adatte alla realizzazione di dispositivi per onde millime-

triche, e densità di corrente massime superiori a  $10^6 \text{ A}/\text{mm}^2$ , 1.000 volte quella del rame. Il grafene è flessibile ma comunque estremamente resistente, è trasparente (assorbe solo il 2,7% della radiazione visibile), ed è chimicamente inerte (ma opportunamente funzionalizzato può diventare un sensore selettivo e sensibile di specie chimiche). In ambito metrologico, dispositivi per effetto Hall quantistico in grafene consentono la realizzazione dell'unità SI di resistenza elettrica, l'ohm, in condizioni di temperatura e campo magnetico più facilmente raggiungibili di quelle necessarie per i dispositivi a semiconduttore [2].

Il grafene è considerato una tra le tecnologie per l'elettronica che diverranno determinanti nei prossimi anni, ed è previsto abbia un impatto sostanziale su molte applicazioni.

Queste includono i dispositivi integrati di nuova generazione, in grado di superare i limiti di miniaturizzazione imposti alla tecnologia CMOS. Per citarne alcune d'interesse particolarmente rilevante: dispositivi in grado di operare a frequenze sempre più eleva-

**EURAMET E GLI ORGANISMI DI NORMAZIONE**

Il Comité Européen de Normalisation (CEN), in particolare il suo comitato tecnico CEN/TC 352 *nanotechnology*, si è attivato per l'identificazione di *New Work Item Proposals* (NWIP) nell'ambito del mandato M/461. Gli NWIP dichiarano la necessità di un nuovo standard internazionale; i comitati tecnici degli enti normativi quali International Standards Organization (ISO) e International Electrotechnical Commission (IEC) definiscono i NWIP e fanno procedere il processo di redazione dei documenti.

In ambito metrologico, nel 2010 le organizzazioni metrologiche europee CEN e CENELEC (Comité Européen de Normalisation Électrotechnique) hanno siglato un Cooperation Agreement con l'European Association of National Metrology Institutes (EURAMET) per integrare le necessità metrologiche di standardizzazione nel contesto dei progetti di ricerca EURAMET. Nel 2014 è stato creato un gruppo dedicato, STAIR-EMPIR (STAndardisation, Innovation and Research-EMPIR). Il gruppo identifica, con workshop periodici, le opportunità di cooperazione nel contesto dell'European Metrology Programme for Innovation and Research (EMPIR), il programma di coordinamento dei progetti metrologici europei gestito da EURAMET. Il programma EMPIR include un Targeted Program *Metrology for Pre- and Co-normative Research*, con chiamate annuali per il finanziamento di progetti specifici.

L'indagine STAIR-EMPIR 2016 ha identificato il *need* "Measurement methods for key control characteristics of graphene, especially stability and reliability testing of graphene materials" da parte di:  
 - CENELEC Reporting Secretariat;  
 - IEC, Technical Committee 113 *Nanotechnology for electrotechnical products and systems*;  
 - GFSC, *Graphene Flagship Standardization Committee*.

Il progetto che ha risposto al *need*, presentato nella chiamata 2016 e poi approvato, è GRACE: *Developing characterisation methods for future graphene electronics*.

**IL PROGETTO GRACE: DEVELOPING ELECTRICAL STANDARDS FOR FUTURE GRAPHENE ELECTRONICS**



Figura 1 - Il logo del progetto GRACE

Il progetto GRACE (Fig. 1) è cofinanziato da EMPIR (per 640 k€) e dagli enti partecipanti. È partito nel luglio 2017 con un *kick-off meeting* presso l'INRiM, per la durata di un triennio. GRACE vede come partner gruppi di ricerca di tre istituti metrologici europei (INRiM; il National Physical Laboratory inglese; il Centro Español de Metrología), l'Università di Manchester e il Politecnico di Torino. Sono partner del consorzio anche Graphenea e dasNano, aziende spagnole attive nella produzione e la caratterizzazione del grafene; VDE (Verband der Elektrotechnik, Elektronik und Informationstechnik), l'associazione che gestisce la normativa tedesca in ambito elettrico ed elettronico; l'azienda di consulenza tedesca ISC (International Standard Consulting).

L'obiettivo generale di GRACE è lo sviluppo di protocolli di misura per la caratterizzazione delle proprietà elettriche del grafene, che costituiscano una base scientificamente solida per la definizione di

nuovi standard IEC specifici per il grafene a uso industriale.

I metodi di misura esplorati dal consorzio GRACE sono riportati in Fig. 2. La ricerca ha interessato sia metodi che prevedono di contattare elettricamente il campione da caratterizzare (si pensi, ad esempio, al metodo van der Pauw) che metodi che operano senza contatto, come le misure in cavità risonante. L'applicazione dei metodi al grafene ha richiesto lo sviluppo di sistemi di misura dedicati a un materiale di spessore atomico. I metodi forniscono una molteplicità di proprietà elettriche del materiale quali conducibilità, concentrazione dei portatori di carica, mobilità, sia mediate sull'intera area del campione che con risoluzione spaziale.

Un lotto di campioni di grafene industriale di larga area (1x1 cm<sup>2</sup>), prodotti per deposizione da fase vapore (*chemical vapor deposition*) da Graphenea, è stato caratterizzato impiegando i metodi sopraelencati, che sono stati così ottimizzati. I primi *deliverables* di GRACE a essere completati sono stati due protocolli di misura ("contact" e "non-contact") per la caratterizzazione elettrica del grafene appunto con i metodi di Fig. 2. I protocolli, validati tramite confronti interlaboratorio, sono stati messi a disposizione degli esperti del IEC TC/113 come input per il processo di definizione, discussione e redazione di nuove *Technical Specification* per la caratterizzazione elettrica del grafene in campo industriale.

16NRM EMPIR GRACE electrical characterization methods	
contact	non-contact
Four in-line Point Probe (4PP)	Scanning Kelvin Probe Microscopy (SKPM)
van der Pauw (vdP)	Microwave Resonator (MW)
Electrical Resistance Tomography (ERT)	Time-Domain THz Spectroscopy (TDS)
Coplanar Waveguide (CPW)	

Figura 2 - Elenco dei metodi di misura indagati da GRACE. I metodi si dividono in due gruppi, quelli che richiedono di posizionare dei contatti sul campione (sinistra), e quelli che non prevedono contatto diretto col campione (destra)



**CONFRONTI  
DI METODI DI MISURA**

Un esempio dell'attività di GRACE è un confronto tra due metodi di misura della conducibilità dotati di risoluzione spaziale, che generano mappe di conducibilità elettrica del campione indagato: uno per contatto, Electrical Resistance Tomography (ERT), e uno senza contatto, la Time-Domain terahertz spectroscopy (TDS).

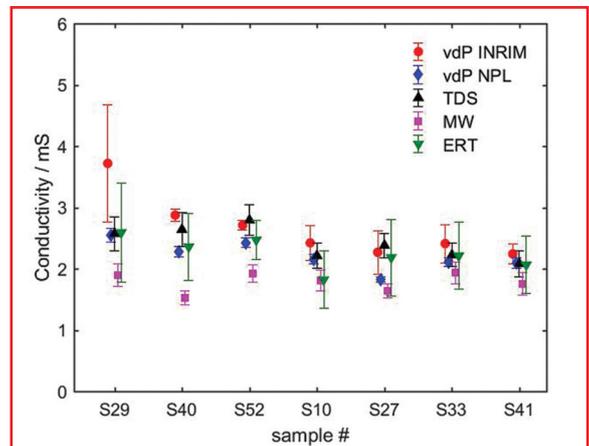
L'ERT si basa su una serie ridondante di misure a quattro terminali, del tipo van der Pauw, tra un numero elevato (nel setup impiegato 16) di contatti disposti sul bordo del campione. Metodi numerici consentono di ricostruire la distribuzione spaziale della conducibilità sulla superficie del campione. Tipici impieghi dell'ERT sono per misure biologiche o prospezioni del terreno; l'impiego della tecnica su campioni del grafene è una delle innovazioni di GRACE. La TDS misura la riflessione d'impulsi di radiazione elettromagnetica di durata dell'ordine del picosecondo.

Ricostruito numericamente lo spettro di assorbimento nella regione di frequenza dei THz, viene determinato (tramite modelli di tipo Drude-Smith) il valore di conducibilità equivalente a bassa frequenza. Una scansione meccanica dello spot di radiazione sul campione permette di ottenere mappe di conducibilità.

La Fig. 3 mostra un esempio di confronto delle due tecniche ERT e TDS, due

mappe di conducibilità ottenute da INRiM e dasNano sullo stesso campione. Si può osservare la somiglianza qualitativa tra le due mappe, che mostrano però anche differenze quantitative per i valori di conducibilità più bassi, causate dalla diversa risposta dinamica delle due tecniche [5].

Un recente traguardo del progetto è il completamento di un confronto di misura di conducibilità che ha impiegato i metodi di caratterizzazione studiati da GRACE sugli stessi campioni di grafene. I risultati del confronto sono riportati in Fig. 4. L'analisi dei risultati ha dovuto tener conto delle intrinseche differenze nella definizione del misurando dei vari metodi, gli effetti ambientali e di evoluzione temporale del campione nell'arco di mesi. Per fare un esempio: se consideriamo campioni con conducibilità locale non spazialmente omogenea, la "conducibilità media" misurata con il metodo di van der Pauw (che ha un modello di misura fortemente non lineare) è definita in modo intrinsecamente differente dalla "conducibilità media" misurata mediando i valori numerici della mappa di conducibilità misurata con il metodo a scansione TDS.



**Figura 4 – Conducibilità elettrica di sette campioni di grafene misurata con cinque set-up e quattro metodi diversi per ciascun campione: vdP, ERT, MW (Microwave resonant cavity) e TDS**

**GOOD PRACTICE GUIDES**

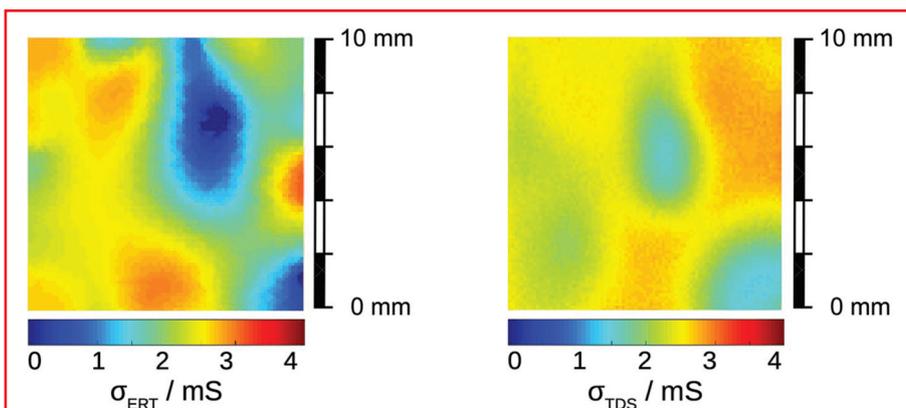
L'esperienza maturata nell'ambito del progetto GRACE ha permesso la pubblicazione di due Good Practice Guides (GPG), disponibili in open access sulla pagina web del progetto [6], intitolate *Good Practice Guide on the electrical characterisation of graphene using contact methods* e *Good Practice Guide on the electrical characterisation of graphene using non-contact and high-throughput methods*.

Scopo delle Guide è l'applicazione pratica dei metodi di misura delle proprietà elettriche di campioni di grafene industriale di larga area, su supporto isolante.

Dedicano un capitolo a ognuno dei metodi riportati in Fig. 2: descrivono il principio di misurazione, un protocollo di misura ottimale per il grafene per la determinazione (a seconda del metodo) della conducibilità elettrica (globale o locale), mobilità e concentrazione dei portatori di carica, e forniscono indicazioni per l'espressione dell'incertezza di misura.

**INTERAZIONE CON LA  
COMUNITÀ SCIENTIFICA  
E INDUSTRIALE**

Il progetto GRACE ha un bilancio, ormai consolidato, molto positivo sia in



**Figura 3 – Mappe di conducibilità elettrica, ERT (sinistra), e TDS (destra) di uno dei campioni di grafene. La scala di colore rappresenta la conducibilità elettrica in mS. (Riprodotta da [5], Fig. 5, licenza CC 4.0 Open Access)**

termini di produzione scientifica che d'impatto sul mondo della ricerca e industriale, nel caso del grafene particolarmente connessi. GRACE ha organizzato due Joint Workshop: il primo, in collaborazione con IEC, nel maggio 2019 presso l'Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, rivolto agli stakeholders del progetto (IEC in primis) e finalizzato alla produzione normativa. Il secondo, un *Industry friendly workshop* dal titolo *GRACE-Methods for the Electrical Characterization of Graphene*, si è svolto durante la Graphene Week a Helsinki nel settembre 2019, ed è stato dedicato a informare esperti e tecnici degli sviluppi scientifici del progetto, con un *panel format* che ha permesso di aprire la discussione a tutto il pubblico presente.

## LA PRODUZIONE NORMATIVA

Il progetto GRACE sta avendo un impatto diretto sulla normativa relativa al grafene attraverso l'attività del comitato tecnico IEC/TC 113.

I protocolli di misura validati dal consorzio GRACE sono attualmente a disposizione del IEC/TC 113 e usati per sviluppare progetti normativi volti a ridurre l'attuale gap tra ricerca e standardizzazione nell'ambito dei prodotti elettrotecnici a base di grafene. I progetti normativi IEC in corso che beneficiano dei risultati del progetto GRACE sono:

62607-06-04: *Nanomanufacturing – Key control characteristics – Part 6-4: Graphene – Surface conductance measurement using resonant cavity*; contributo allo sviluppo della seconda edizione;

62607-06-07: *Nanomanufacturing – Key control characteristics – Part 6-7: Graphene material – Sheet resistance: van der Pauw method*, avvio di un nuovo progetto normativo;

62607-06-08: *Nanomanufacturing – Key control characteristics – Part 6-8: Graphene material – Sheet resistance: In-line four-point probe*, avvio di un nuovo progetto normativo;

62607-06-10: *Nanomanufacturing – Key control characteristics – Part 10: Graphene film – Sheet resistance: Ter-*

*hertz time-domain spectroscopy: una Technical Specification* è in fase preparatoria alla pubblicazione;

62607-06-25: *Nanomanufacturing – Key control characteristics – Part 6-25: Two-dimensional materials – Doping concentration: Kelvin Probe Force Microscopy*; proposta di NWIP;

Verrà inoltre portato come argomento di discussione alla prossima riunione del Comitato, che si terrà a Milano, un NWIP sull'ERT.

Alcuni dei membri del consorzio GRACE erano già, o sono diventati nel corso del progetto, membri dei rispettivi comitati nazionali afferenti all'IEC, il che ha permesso uno scambio d'informazioni ancora più efficace tra il gruppo di ricerca e il principale stakeholder del progetto.

Il progetto GRACE volge al termine; l'impatto del progetto verrà presto valutato da EURAMET.

L'indagine STAIR EMPIR 2020 ha identificato un nuovo *need*, logicamente successivo a quello che ha giustificato GRACE, dal titolo *Measurement methods for key control characteristics of graphene, especially stability and reliability testing of graphene materials*: i partner del progetto GRACE intendono raccogliere la sfida di questa ulteriore necessità normativa, essenziale per rendere il grafene un materiale affidabile per l'industria elettrotecnica ed elettronica.

## RINGRAZIAMENTI

Il progetto GRACE: *Developing cha-*



**Alessandro Cultrera** è ricercatore post-doc presso l'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, settore QN02: Metrologia Elettrica Quantistica. La sua attività di ricerca presso INRiM, svolta in buona parte nell'ambito del progetto GRACE, è principalmente orientata allo sviluppo di metodi per la caratterizzazione elettrica di materiali nanostrutturati. È membro del comitato tecnico CEI/CT 113 e del mirror committee IEC/TC 113.



**Luca Callegaro** è dirigente di ricerca presso l'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica. È responsabile del settore QN02: Metrologia Elettrica Quantistica dell'INRiM, dei Campioni Nazionali italiani d'impedenza elettrica, dell'Unità di Ricerca INRiM del GMEE. È Coordinatore del progetto GRACE.

*racterisation methods for future graphene electronics* ha ricevuto fondi dall'European Metrology Programme for Innovation and Research (EMPIR), cofinanziato dagli stati partecipanti e dal programma di ricerca e innovazione dell'Unione europea Horizon 2020.

This project received funding from the European Metrology Programme for Innovation and Research (EMPIR) co-financed by the Participating States and from the European Unions' Horizon 2020.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

[1] A.K. Geim, "Graphene prehistory". *Physica Scripta* 2012.T146 (2012): 014003.

[2] K.S. Novoselov, "Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland". *Rev. Mod. Phys.* 83.3 (2011): 837.

[3] T. Reiss, K. Hjelt, and A. C. Ferrari. "Graphene is on track to deliver on its promises". *Nature nanotechnology* 14.10 (2019): 907-910.

[4] European commission enterprise and industry directorate-general, M/461 mandate addressed to CEN, CENELEC and ETSI for standardization activities regarding nanotechnologies and nanomaterials, Brussels, 2010.

[5] A. Cultrera *et al.* "Mapping the conductivity of graphene with Electrical Resistance Tomography". *Scientific reports* 9.1 (2019): 1-9.

[6] <http://empir.npl.co.uk/grace>.