





DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica

Transistor a film sottile in ossido di grafene: sviluppo e ottimizzazione della procedura di riduzione elettrochimica del semiconduttore

Relatore: Andrea Cester

Correlatori: Nicolò Lago, Stefano Casalini

Laureando: Davide Zappetti

14 aprile 2022

"Vuoi davvero lasciare ai tuoi occhi solo i sogni che non fanno svegliare?"

Sommario

SOMMARIO	2
1 INTRODUZIONE	3
1.1ATOMI E MOLECOLE1.2SEMICONDUTTORI A BASE DI CARBONIO	3 5
2 GRAFENE E OSSIDO DI GRAFENE (GO)	8
 2.1 PRODUZIONE E SINTESI DEL GRAFENE	10 12 <i>14</i> <i>15</i>
3 TFT (THIN FILM TRANSISTOR)	16
3.1 TRANSISTOR AMBIPOLARI	19 <i>21</i>
4 ATTIVITÀ SPERIMENTALE	23
 4.1 ARCHITETTURE	24 27 33
4.3.1 ISTERESI	33 35 42
4.4 CARATTERIZZAZIONE 4.4.1 V _{PN} E SCAN RATE VARIABILI 4.4.1.1 SCAN RATE VARIABILE	44 <i>44</i> 45
 4.4.1.2 V_{PN} VARIABILE 4.5 ESTRAZIONE PARAMETRI	46 50 51
 4.5.2 DERIVATA SECONDA	51 55 63
 4.6.1 CICLO-VOLTAMMETRIC REDUCTION (CVR) 4.6.2 RIDUZIONI IN CORRENTE	64 67 67
4.6.2.2 PULSED CURRENT REDUCTION (PCR) 4.6.3 VOLTAGE STAIRCASE REDUCTION (VSR) E VOLTAGE PULSED REDUCTION (VPR)	76 86
5 CONCLUSIONI	93
RIFERIMENTI	95

1 INTRODUZIONE

Il mondo dell'elettronica, da quando quest'ultima ha preso piede nell'era moderna, ha sempre basato la sua fortuna su un'ampia disponibilità ed efficienza dei materiali che sfrutta, cosa che spiega come i principi di base siano rimasti simili a quelli che c'erano agli albori, mentre l'interesse è sempre cresciuto nei confronti dei nuovi materiali o nuove architetture per i dispositivi che utilizza. L'obiettivo di questa tesi, appunto, è stato lo studio e la caratterizzazione di alcuni transistor, dispositivi trainanti dell'industria elettronica, fabbricati utilizzando come strato semiconduttivo la derivazione di uno dei materiali più innovativi, e allo stesso tempo sconosciuti degli ultimi anni, ovvero il grafene.

Prima di proseguire la trattazione del particolare studio effettuato, bisogna capire a che cosa ci stiamo riferendo, in particolare se questi dispositivi studiati possano essere comparabili o avere qualcosa in comune con altri dispositivi simili di cui si conoscono meglio i principi di funzionamento. Proprio da qui bisogna fare la prima distinzione per capire che tipo di comportamento in termini di operatività e prestazioni possiamo aspettarci. Infatti, la prima grande distinzione che esiste nel mondo dell'elettronica, è quella che coinvolge l'elettronica inorganica da quella organica, o meglio, a base di carbonio. L'elettronica inorganica ha e sta basando la sua fortuna recente sul silicio, materiale tra i più diffusi sulla Terra, e dalle proprietà perfette per le applicazioni richieste, dai microprocessori, agli amplificatori, fino a dei semplici interruttori. Uno degli altri elementi più diffusi nel nostro pianeta è invece il carbonio, che è proprio l'elemento di base per tutta l'elettronica organica, nonché elemento principale che forma il reticolo cristallino del grafene.

1.1 ATOMI E MOLECOLE

Le proprietà elettroniche di qualsiasi materiale non possono prescindere dall'elemento base, ovvero l'atomo. Infatti, non ha molto senso parlare di elettroni che vagano in uno spazio indefinito, essendo questi per forza di cose vincolati al nucleo dell'atomo dalla forza attrattiva. Come è noto, l'atomo è formato da un nucleo di protoni e neutroni, attorno al quale "orbitano" gli elettroni, e gli autovalori dell'*equazione di Schrödinger* riferita all'energia del sistema definiscono i cosiddetti "orbitali atomici", ovvero porzioni di spazio intorno al nucleo dell'atomo in cui diventa significativa la probabilità di trovare un elettrone. Risolvendo l'equazione in coordinate sferiche, si possono ricavare tre condizioni di quantizzazione, che si possono riassumere in:

- *Quantizzazione lungo la direzione r:* Definisce il numero quantico principale *N* che assume valori positivi e non nulli. Maggiore è *N*, più grande è la distanza dell'orbitale dal centro del nucleo e maggiore è l'energia dell'orbitale.
- Quantizzazione lungo l'angolo θ: Definisce il numero quantico angolare L che assume valori interi tra 0 e N-1, e definisce la forma dell'orbitale. Orbitali con N diverso, ma con lo stesso numero quantico angolare, hanno la stessa forma ma distanze diverse, e viene indicato da una lettera (s, p, d, f).
- Quantizzazione lungo ϕ : Definisce il numero quantico magnetico M che assume valori interi da -L a +L con passo I, e definisce l'orientamento dell'orbitale.

L'orbitale *s* ha simmetria sferica e, se L = 0, *N* può assumere qualsiasi valore, mentre *M* può assumere solo il valore 0. Invece, l'orbitale *p*, si forma con N > 1 e L = 1; in questo caso sono possibili tre orbitali isoenergetici con M = -1, 0, +1, che avranno tutti la stessa forma con simmetria cilindrica, ma orientati ortogonalmente. Un altro parametro molto importante è lo *spin*, ossia il vettore che identifica l'asse di rotazione dell'elettrone attorno al suo asse, derivante dalla combinazione tra il momento generato dalla rotazione della particella e il campo magnetico generato dalla stessa quando si trova all'interno dell'orbitale. Essendo anche lo *spin* un parametro quantistico, assume sempre valori interi o semi-interi, distinguendo le particelle in bosoni nel primo caso, e fermioni nel secondo. La presenza dello *spin* aggiunge alcune limitazioni alla distribuzione degli elettroni negli orbitali, oltre alla possibilità di occupare prima gli stati ad energia più bassa; infatti, secondo il *principio di esclusione di Pauli*, in un livello energetico ci possono essere al massimo due elettroni con *spin* opposti, e, se gli elettroni devono occupare degli orbitali isoenergetici, quindi con stesso *N* ed *L*, essi devono occupare il maggior numero di orbitali vuoti con *spin* paralleli tra loro.

Sia considerando le leggi della meccanica classica che quelle della meccanica quantistica, qualsiasi reazione tra più elementi avviene in maniera tale da minimizzare l'energia complessiva del sistema. Questo succede, ad esempio, a due atomi che si legano insieme; la distanza a cui si collocano reciprocamente è tale da eguagliare la forza repulsiva dei due nuclei alla forza attrattiva di uno dei due nuclei con gli elettroni dell'altro atomo. Una volta che questo legame è stato formato, gli elettroni non appartengono più ad un singolo atomo, ma si delocalizzano intorno ad entrambi i nuclei, formando quelli che vengono chiamati "orbitali molecolari". Essendo le funzioni d'onda a valori complessi, i due orbitali atomici si sommano sia in fase che fuori fase, dando origine non ad uno ma a due orbitali molecolari, un *orbitale di legame (OM)* ed un *orbitale di anti-legame (OM*)*. L'*OM*, nascendo dalla sovrapposizione in

fase delle funzioni d'onda, si stabilizza ad energie più basse rispetto all'*OM**, e, come vale per gli orbitali atomici, gli elettroni occupano gli orbitali molecolari a partire da quello a più bassa energia. Nel caso di legame tra due atomi identici, la carica dell'elettrone si distribuisce uniformemente su tutto l'*OM*, rendendo la molecola neutra, mentre, nel caso di due atomi diversi, viene mantenuta la neutralità complessiva della molecola, anche se la nuvola elettronica si concentra maggiormente attorno all'atomo più elettronegativo, caricando parzialmente l'altro atomo positivamente. Questa delocalizzazione della nuvola elettronica è molto importante, perché crea quello che viene definito un "dipolo", che risulta fondamentale nei fenomeni che riguardano l'interazione tra molecole. Infatti, due molecole con due dipoli permanenti, ovvero un atomo più elettronegativo dell'altro, possono essere attratte o respinte, come nel legame a idrogeno, oppure un dipolo istantaneo può polarizzare una molecola vicina solo per un breve periodo, creando un dipolo indotto. Questi tipi di interazioni e di comportamenti dei dipoli sono molto importanti perché costituiscono quelle che vengono chiamate *forze di Van der Waals*, ovvero deboli legami in cui, a grandi distanze dominano le forze repulsive dei nuclei.

1.2 SEMICONDUTTORI A BASE DI CARBONIO

Il carbonio possiede sei elettroni, due nell'orbitale *Is* più interno e quattro negli orbitali di valenza 2s, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, che ne possono contenere al massimo otto. Dal momento che ha solo due elettroni spaiati negli orbitali 2p, il carbonio dovrebbe poter formare solamente due legami, ma nella maggior parte dei casi ne forma quattro, data la piccola differenza di energia tra gli orbitali 2s e 2p. Ciò che succede è che uno degli elettroni nel 2s viene promosso al 2p con un modesto apporto energetico, portando l'atomo nello stato eccitato. L'atomo, in questa condizione, dovrebbe essere instabile, tuttavia, la formazione dei due ulteriori legami nei 2p compensa di gran lunga l'energia spesa per promuovere l'elettrone da 2s a 2p, e ciò avviene grazie al rilassamento degli orbitali in una nuova configurazione per, appunto, ridurre l'energia complessiva del sistema; questo processo prende il nome di *ibridazione*. Questo fenomeno è importantissimo, e permette agli orbitali, diversi ma energeticamente vicini, di mescolarsi e formare un numero di orbitali uguale a quello originale, ma isoenergetici. Tali orbitali prendono il nome di orbitali ibridi, e possedendo solo orbitali p ed s, nel carbonio i tipi di ibridazione sono tre:

- *Ibridazione sp*³: L'orbitale s e i tre orbitali p si combinano in modo da formare quattro orbitali equivalenti tra loro. Ciascun orbitale ibrido sp³ ha una struttura simile all'orbitale p con due lobi, ma di dimensioni asimmetriche. Questa ibridazione è tipica di composti a legame singolo.
- *Ibridazione sp*²: Si ha quando gli orbitali *s*, $p_x e p_y$ si combinano e formano tre orbitali isoenergetici, detti sp^2 . I quattro elettroni di valenza si dispongono tre sugli orbitali ibridi sp^2 e uno sull'orbitale p_z non ibrido. I tre orbitali sp^2 giacciono su un piano formando un angolo di 120° , mentre l'orbitale non ibrido è disposto perpendicolarmente al piano sul quale giacciono gli orbitali ibridi. Questo tipo di ibridazione è tipica dei composti contenenti un doppio legame.
- *Ibridazione sp*: Consiste nella sovrapposizione degli orbitali *s* e *px* che dà luogo a due nuovi orbitali *sp* isoenergetici orientati lungo una linea retta, ma in direzioni opposte. I due rimanenti orbitali si dispongono ortogonalmente l'uno rispetto all'altro e rispetto all'asse degli orbitali ibridi *sp*. Questa tipo di ibridazione è tipico dei tripli legami.

Una volta capito come funziona l'ibridazione, si può intuire in quanti tipi di configurazione il carbonio possa legarsi ad altri atomi, in modo da formare molecole, polimeri, o sistemi coniugati, ovvero quelli che, nel mondo dell'elettronica a base di carbonio, si comportano da semiconduttori. Infatti, questi sono spesso sottoforma di sistema coniugato, ovvero un insieme di atomi uniti da legami doppi e singoli alternati, che si dispongono a catena o ad anello. In queste strutture, gli orbitali p non ibridi si estendono su tutta la struttura della molecola, formando un sistema di orbitali molecolari con svariati livelli energetici. Di conseguenza, anche gli elettroni contenuti in questi orbitali sono delocalizzati nella catena o anello, e quindi non appartengono ad un atomo in particolare, ma a tutto il gruppo. A ciascun legame C - C corrispondono due orbitali molecolari σ e σ * fortemente localizzati tra i due atomi del legame. A ciascuno dei legami C = C sono associati una coppia di orbitali σ e σ * localizzati e una coppia di orbitali π e π * delocalizzati in tutto l'anello. Questi ultimi avranno tutti energie simili, ma ce ne sono due di particolare rilevanza, ovvero:

- HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital): l'orbitale molecolare a più alta energia che contiene almeno un elettrone a 0 K. Esso coincide con l'orbitale π a più alta energia.
- LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital): l'orbitale molecolare a più bassa energia che a 0 K non contiene nessun elettrone. Coincide con l'orbitale π^* a più bassa energia.

Detto questo, quando due molecole coniugate vengono messe in contatto, gli orbitali molecolari interagiscono mediante le *forze di Van der Waals*, e il legame è tanto più forte quanto maggiore è la sovrapposizione tra gli orbitali. Come avviene per gli atomi, anche mettendo vicine due molecole si crea una perturbazione sui reticoli che però, essendo la disposizione delle molecole coniugate casuale nello spazio, risulta casuale anch'essa. Infatti, *HOMO* e *LUMO* risentono delle perturbazioni indotte dall'avvicinamento o allontanamento di due o più molecole, ma il tutto è reso casuale dalla disposizione delle molecole stesse, permettendo di identificare due bande di *N* stati localizzati, distinguendo una banda *HOMO* piena di elettroni a bassa energia e una banda *LUMO* vuota ad energia alta. L'elettrone è ben delocalizzato nella molecola, ma la bassa energia del legame intermolecolare, rende l'elettrone principalmente vincolato alla molecola di appartenenza. Non si può, quindi, parlare di vere e proprie bande estese come in un reticolo cristallino, ma di stati localizzati attorno ad una molecola, o parzialmente estesi nell'intorno di qualche molecola.

Per quanto riguarda il drogaggio, esso nel carbonio è riferito a qualsiasi processo che induce il trasferimento di carica durante il quale una molecola si carica positivamente (drogaggio p) o negativamente (drogaggio n). Per drogare un materiale di *tipo p* bisogna inserire molecole accettori; quindi, con il *LUMO* uguale o inferiore all'*HOMO* del materiale drogato, rendendo così facile il trasferimento dell'elettrone dall'*HOMO* del drogato al *LUMO* del drogante, formando nel drogato una lacuna. Il drogaggio di *tipo p* nel carbonio è una reazione di ossido-riduzione nella quale il drogante acquista un elettrone riducendosi, ossidando il semiconduttore. Per drogare invece il film di *tipo n* bisogna introdurre molecole donatori, in cui l'*HOMO* del drogante è uguale o superiore al *LUMO* del semiconduttore. Il *drogaggio n* è sempre un ossido-riduzione nella quale il drogante si ossida, cedendo un elettrone al semiconduttore che si riduce.

In un semiconduttore il *livello di Fermi* si definisce, invece, come il livello che garantisce la neutralità della carica, e infatti all'equilibrio coincide con il *livello di carica neutra* (*CNL*), mentre vale l'assunzione che la carica libera sia trascurabile fino a che il *livello di Fermi* è abbastanza distante da entrambe le bande di trasporto. In questa condizione, con il *livello di Fermi* abbastanza centrato nell'*Energy Gap*, il comportamento del semiconduttore è dominato da quello che viene chiamato *drogaggio intrinseco*, ovvero i difetti chimici e conformali. I portatori liberi iniziano a diventare rilevanti con valori di drogaggio molto elevati, il che fa avvicinare *il livello di Fermi* ad una delle due bande di trasporto, con conseguente innalzamento del numero di portatori liberi rispetto a quelli intrappolati nei difetti.

2 GRAFENE E OSSIDO DI GRAFENE (GO)

Alcuni materiali presentano delle caratteristiche elettroniche in comune sia al mondo organico che a quello inorganico, e il grafene è uno di questi. Infatti, nonostante questo materiale sia costituito interamente da atomi di carbonio, non è prettamente considerabile come un materiale organico. Il grafene è un cristallo bidimensionale di atomi di carbonio, che è stato isolato per la prima volta nel 2004 da Andrej Gejm e Konstantin Novosëlov dell'Università di Manchester, e grazie a cui sono stati insigniti del premio Nobel nel 2010. Il grafene possiede proprietà fisiche e chimiche molto promettenti, quali un'elevata resistenza chimica e meccanica e un'eccellente conducibilità termica ed elettrica, a cui si aggiungono una grande leggerezza e trasparenza ottica. Essendo bidimensionale, quindi, il grafene ha lo spessore di un atomo, e i cristalli si dispongono a nido d'ape, come in Figura 1.



Figura 1: Struttura chimica del grafene

Decenni fa si pensava che una struttura cristallina su vasta scala non potesse esistere a causa delle forti vibrazioni termiche, e fu solo nel 1968 che si ottennero delle simulazioni promettenti per derivati dal carbonio in due dimensioni, mentre i lavori prima di quell'anno si concentravano solo sulla grafite. Infatti, dall'articolo del 1947 di Philipp Russell Wallace "*The Band Theory of Graphite*" si iniziò a parlare di struttura elettronica a bande, conduzione elettrica e anisotropia della grafite, anche considerandone un solo strato. Proprio da questa pubblicazione venne coniato da S. Mouras, nel 1987, il termine "grafene"; infatti, la grafite si

può vedere come più fogli di grafene impilati uno sopra l'altro e tenuti insieme da deboli *forze* di Van der Waals. È già stata discussa la natura allotropica del carbonio, insieme a tutta l'analisi dei vari tipi di ibridazione, che permette al carbonio di prendere configurazioni completamente diverse l'una dall'altra. Nel grafene il tipo di ibridizzazione è quello sp^2 , come nella grafite e nel diamante, ma esistono anche i fullereni, in cui uno degli esagoni viene sostituito da un pentagono, dando una struttura sferica e chiusa, oppure i nanotubi, ovvero strati di grafene ripiegati a formare dei cilindri che si possono considerare come strutture unidimensionali.

Per capire a fondo come si comporti il grafene e i suoi relativi diagrammi a bande, bisogna fare un passo indietro e definire che cos'è una cella primitiva in un reticolo cristallino. Quest'ultimo, anche detto reticolo di Bravais, è semplicemente un array infinito di punti discreti con una disposizione e un'orientazione che rimane sempre la stessa, da cui si può dedurre che esistono dei vettori linearmente indipendenti, detti vettori primitivi, che ne formano la base. Una cella primitiva, quindi, è il volume di spazio che, traslato attraverso i vettori di Bravais, copre tutto lo spazio senza buchi o sovrapposizioni. Il caso del grafene, con la sua struttura a nido d'ape, non rientra nelle varie tipologie di celle primitive per un reticolo di Bravais; quindi, il suo reticolo cristallino può essere visto come un reticolo di Bravais applicato però non ad un solo atomo di carbonio, ma a due legati insieme, come se ce ne fossero due concatenati, ciascuno generato da due vettori, essendo lo spazio bidimensionale. Anche per questo tipo di reticolo si può definire l'equivalente della cella primitiva nel reticolo di Bravais, denominata in questo caso prima zona di Brillouin, la cui forma, per il grafene, è quella esagonale. Avendo già analizzato la struttura e il significato dei diagrammi a bande, si può dire che le proprietà elettroniche del grafene possono essere determinate dalla natura dello spettro di energia in prossimità del massimo della banda di valenza e del minimo della banda di conduzione. Si deduce che i cosiddetti punti di carica neutra corrispondano ai sei vertici dell'esagono che forma la zona di Brillouin, punti in cui le bande di valenza e conduzione sono in contatto in condizioni neutre, ovvero in assenza di drogaggio. Il livello di Fermi coincide proprio con il livello in cui le bande si toccano, e quindi il grafene si può vedere come un materiale semiconduttore, ma con Energy Gap nullo. Questi sei punti, vengono chiamati punti di Dirac, poiché in prossimità di essi le bande assumono una forma conica, e infatti, l'andamento dell'energia degli elettroni nel grafene contrasta con quello che solitamente avviene in metalli o semiconduttori in prossimità dei massimi o minimi delle bande, come si può vedere in Figura 2. Ciò significa che, nel grafene, l'interazione tra gli elettroni ed il reticolo cristallino è equivalente al considerarli come elettroni liberi che si muovono balisticamente. Inoltre, e questo è un punto fondamentale anche per l'analisi svolta in questo elaborato, a causa della simmetria delle bande di conduzione e valenza attorno ai *punti di Dirac*, la carica elettrica può essere trasportata sia dagli elettroni che dalle lacune, rendendo il trasporto bipolare. Dal punto di vista optoelettronico, pur possedendo lo spessore di un atomo, il grafene risulta visibile anche con un microscopio ottico, e il suo coefficiente di trasmissione è di circa il 98% della luce incidente, indipendentemente dalla lunghezza d'onda nell'intervallo tra 200 nm e 2.3 μ m, cosa che lo rende praticamente trasparente. Questa trasparenza, oltre alle buonissime proprietà elettriche e meccaniche, rendono il grafene un ipotetico ottimo materiale per poter rimpiazzare l'ossido di indio stagno (ITO) nella produzione di dispositivi optoelettronici, ad esempio i LED organici (OLED).



Figura 2: Diagramma a bande del grafene

2.1 PRODUZIONE E SINTESI DEL GRAFENE

Nonostante gli studi fatti sul grafene siano molto promettenti, purtroppo rimane da sbrogliare il nodo della produzione su larga scala, soprattutto per quanto riguarda il *SLG (Single Layer Graphene)*, sia a livello di impurità che di riproducibilità. Innanzitutto, storicamente vi è stato il passaggio dall'esfoliazione meccanica, grazie alla quale i due ricercatori di Manchester hanno vinto il premio Nobel nel 2010, all'esfoliazione chimica, che si usa al giorno d'oggi. Per quanto riguarda la prima, prende anche il nome di esfoliazione *Scotch Tape*, dal momento che i due studiosi hanno letteralmente strappato i vari strati da un pezzo di grafite pirolitica con del nastro adesivo. Dopo aver strappato i primi strati solitamente ossidati dalle contaminazioni dell'ambiente, hanno ripetuto il procedimento una ventina di volte fino ad arrivare ad un singolo layer di grafene. Tutto ciò è reso possibile dalla debole forza di legame tra un piano di grafene e l'altro nella grafite, della tipologia *Van der Waals*, che rende la grafite facilmente sfaldabile nella direzione parallela al piano cristallino. Si ottengono, quindi, dei veri e propri "fiocchi" di grafene, con buonissime proprietà elettriche e meccaniche, molto utili per uno studio

sperimentale e in laboratorio, ma frutto di un metodo non implementabile su scala industriale, dal momento che le dimensioni di questi fiocchi sono nell'ordine dei *micrometri*.

Il problema dello sviluppo su scala industriale viene ovviato da un altro metodo, quello dell'esfoliazione chimica. Questa avviene la maggior parte delle volte in un ambiente liquido, e si svolge sostanzialmente in tre fasi: dispersione in solvente, esfoliazione e purificazione. Di base, il procedimento consiste nella dispersione della grafite in una soluzione, la quale deve necessariamente avere un'energia superficiale simile a quella della grafite (circa 53 mJ/m^2), dal momento che in tal caso si renderebbe più facile l'esfoliazione e più difficile il processo di ricombinazione in grafite, lasciando così isolati i flake in sospensione. Il liquido potrà andare ad intercalarsi tra i diversi piani di grafene grazie alla sonicazione della grafite, una tecnica che utilizza onde ultrasoniche prodotte da vibrazioni meccaniche ad alta frequenza opportunamente amplificate. Gli ultrasuoni permettono il distacco dei singoli fogli di grafene, che, trovandosi in un solvente nelle condizioni sopracitate, tendono a rimanere sospesi piuttosto che riagganciarsi. Al termine del processo, che può durare anche diverse ore, i frammenti residui di grafite e il materiale di scarto vengono eliminati tramite centrifugazione. Invece di diluire la grafite in soluzioni acquose, si possono usare anche degli intercalanti, ovvero delle specie molecolari che vanno ad inserirsi tra i diversi piani della grafite, senza il bisogno di ultrasuoni, ma più che questo metodo, è interessante parlare dell'esfoliazione a partire dall'ossido di grafite. In questo caso la grafite viene sostituita con, appunto, l'ossido di grafite, un materiale con la stessa struttura lamellare nel quale, però, alcuni atomi di carbonio presentano legami con ossigeno sottoforma di idrossili o carbonili generalmente, ottenendo in fase finale l'ossido di grafene, che da qui in avanti chiameremo GO. La presenza di questi composti a base di ossigeno fa sì che la distanza inter-lamellare aumenti a causa dell'ingombro sterico, facendola quasi raddoppiare dopo 24 ore di ossidazione. Nel processo di ossidazione si possono formare anche dei gruppi carbossilici ed epossidi, che rendono la superficie del GO idrofilica, a differenza di quella idrofobica del grafene, il che permette all'ossido di "sciogliersi" più facilmente, grazie anche alla grande distanza tra i piani. Si è infatti scoperto che anche nell'ossido di grafite la struttura della cella unitaria rimane quella a nido d'ape, nonostante ci sia la presenza di alcune regioni ibridizzate sp^2 e altre sp^3 , e quindi la struttura si può riassumere come una distribuzione casuale di aree ossidate che contengono i gruppi funzionali sopraelencati, alternate a regioni che mantengono le caratteristiche del grafene.

Ovviamente, dalla fase in soluzione, il materiale andrà depositato su un supporto rigido per essere poi sfruttato al meglio per la costruzione di svariati dispositivi. Per substrati molto piccoli, come nel caso di questa tesi, per depositare il materiale c'è un metodo molto semplice e governabile, che prende il nome di *Drop Casting*. Questo consiste nel depositare una goccia di materiale sul substrato e lasciarlo asciugare sotto pressione e temperatura controllate. Il film che si viene a creare dipende dalla qualità del solvente e dal suo tasso di evaporazione, dal momento che risulta preferibile usare solventi volatili e poco suscettibili alle instabilità del film. L'acqua, infatti, tende ad essere un cattivo solvente a causa della grande tensione superficiale, e quindi vengono preferiti alcoli o solventi organici. Un punto a sfavore di questo metodo è che, anche in condizioni quasi ideali, vi è una differenza evidente nei tassi di evaporazione sul substrato, il che porta a delle discontinuità sullo spessore del film, ma questo resta comunque uno dei metodi migliori per una deposizione rapida su substrati relativamente ridotti.

2.2 RIDUZIONE DEL GO

Ovviamente ci si aspetta che il GO, essendo un ossido, si comporti in maniera molto più isolante del grafene, e quindi è lecito aspettarsi una drastica diminuzione della conduttività del materiale, che influenza le proprietà elettriche del sistema in cui verrà impiegato. La conduttività del grafene deriva principalmente dalla lunghezza di coniugazione, che però viene interrotta dalla presenza dei gruppi funzionali nel GO, che quindi localizzano gli elettroni presenti negli orbitali π , riducendone quindi mobilità e concentrazione. Da questo punto di vista, la riduzione del GO non serve solo a rimuovere i gruppi funzionali legati al carbonio con i conseguenti difetti strutturali, ma anche ripristinare la struttura coniugata della molecola.

Ci sono vari metodi per ridurre l'ossido di grafene, anche se in questa tesi ne verrà adottato soltanto uno, seppur con le dovute accortezze e modifiche. Un primo metodo che può essere analizzato è quello della riduzione termica, che agli albori coincideva con l'esfoliazione termica dell'ossido di grafite. Infatti, si è notato che, riscaldando velocemente quest'ultimo, i gruppi funzionali attaccati al carbonio si decompongono in gas che producono un'alta pressione tra gli strati impilati, e in questo caso i fiocchi risultanti sembrano essere già sottoforma di "grafene", avendo quindi un effetto duale, sia di esfoliazione che di riduzione. Comunque, questo metodo si è rivelato produrre fogli di grafene minuscoli e increspati, dal momento che la decomposizione dei gruppi funzionali ad elevate temperature rimuove anche degli atomi di carbonio sulla struttura principale, il che letteralmente spezza i fogli di grafene in piccole parti.

Un altro metodo sicuramente meno critico dal punto di vista strumentale e ambientale della riduzione termica è sicuramente quello della riduzione chimica, capace anche di adattarsi allo

sviluppo su vasta scala. Come reagenti chimici si è usato per anni l'idrazina o dei suoi derivati, mentre ultimamente sta venendo sostituita dall'acido ascorbico (Vitamina C), e il processo di riduzione si ottiene aggiungendo il reagente liquido ad una soluzione acquosa di *GO*, che avrà come risultato dei nanofogli a base di grafene grazie all'aumento dell'idrofobicità della soluzione. Una volta asciugato, si andrà a creare una polvere nera conduttiva con rapporto *C/O* di circa *10*, mentre è possibile mantenere la struttura colloidale del *GO* durante la riduzione aggiungendo polimeri solubili o ammoniaca.

Un ultimo metodo utilizzato per ridurre il grafene ossido, che è anche quello che più interessa per questa tesi, è il metodo della riduzione elettrochimica. Innanzitutto, in elettrochimica una reazione di ossido-riduzione avviene quando vi è il trasferimento di elettroni da un elemento all'altro, e in particolare si dice che il materiale che cede elettroni si ossida, mentre quello che li riceve si riduce. Quindi, l'ossidazione di un elemento è sempre accompagnata dalla riduzione dell'altro, e in una reazione bilanciata il rapporto molare in cui le due specie reagiscono è tale che il numero di elettroni ceduti da una specie sia uguale al numero di elettroni acquistati dall'altra. Ad esempio, se si immerge una lamina metallica in acqua, alcuni ioni della lamina la abbandonano passando alla soluzione, caricando quest'ultima positivamente e la prima negativamente, dal momento che sono rimasti su di essa degli elettroni in più. Tra lamina e acqua, quindi, si stabilisce una differenza di potenziale, che dipende dal tipo di metallo e dalle condizioni operative dell'intero sistema. Se invece si immerge la stessa lamina in una soluzione contenente ioni della stessa specie, il numero di ioni che abbandonano la lamina sarà ostacolato e regolato da quelli già presenti nella soluzione, il che produce una situazione di equilibrio in cui la differenza di potenziale tra lamina e soluzione risulta costante per una certa concentrazione di ioni e temperatura.

Questi elementi ci riportano al problema di questa tesi, ovvero al metodo ottimale per ridurre il film di *GO*, quindi all'eliminazione dei gruppi funzionali a base di ossigeno attaccati al carbonio della struttura del grafene. Questo processo può essere svolto, come già detto per il caso generale, in una normale cella elettrochimica e utilizzando una soluzione acquosa a temperatura ambiente come buffer. Questo è già un punto a favore, dal momento che non serve usare particolari reagenti pericolosi, che potrebbero innescare la formazione di altri co-prodotti. In pratica, dopo aver depositato un film sottile di *GO* su un substrato, un elettrodo inerte viene messo oppostamente al film rispetto alla cella elettrochimica, e la riduzione avviene caricando quest'ultima. La riduzione può essere raggiunta anche dopo un solo ciclo, anche se nel nostro caso non sarà sempre così, ed è un processo elettrochimico irreversibile.



Figura 3: Fasi che portano alla formazione del grafene a partire dalla grafite

Nonostante ci siano vari modi per ridurre il *GO*, sostanzialmente tutto il processo deve avere come scopo il raggiungimento di due obiettivi, cioè l'eliminazione dei gruppi funzionali, quindi la deossigenazione, e il ripristino dei difetti strutturali del grafene.

2.2.1 ELIMINAZIONE DEI GRUPPI FUNZIONALI

Per quanto riguarda l'eliminazione dei gruppi funzionali bisogna subito fare due precisazioni riguardo agli effetti a cui il processo può portare, ovvero se i gruppi contenenti ossigeno possono effettivamente essere eliminati, e se le aree dopo la rimozione possono tornare alla struttura coniugata di partenza, così da permettere all'rGO (Reduced Graphene Oxide) di avere percorsi efficienti per il trasporto dei portatori. La conduttività di un monostrato di grafene è affidata principalmente al trasporto dei portatori all'interno della struttura planare del carbonio, e quindi, i gruppi attaccati a quest'ultima saranno i maggiori responsabili della diminuzione della conduttività, mentre i gruppi attaccati ai bordi hanno molta meno influenza. Vista la debole energia di legame, un singolo gruppo idrossile attaccato alla struttura aromatica del grafene non è stabile, e a temperatura ambiente può anche dissociarsi, mentre lo stesso gruppo legato ai bordi della struttura risulta più stabile, e quindi più difficile da rimuovere. Questo ha portato agli studi sulla riduzione termica, anche se i gruppi diversi dagli idrossili necessitano temperature molto più grandi di quella necessaria per decomporre un idrossile. La rimozione di questi gruppi idrossili non altera la struttura planare, a differenza dei gruppi epossidi isolati che invece la modificano, mentre vi è proprio la rimozione del carbonio nel caso di gruppi idrossili ed epossidi molto vicini.



Figura 4: Eliminazione dei gruppi funzionali dal GO per ricavare l'rGO

Per quanto riguarda il ripristino della struttura coniugata, questa è quella che permette il trasporto balistico dei portatori nel grafene, ostacolato nel GO dai gruppi funzionali e dai difetti introdotti. Le aree in cui sono ancora presenti legami sp^2 sono quindi isolate, e man mano che il materiale viene ridotto, le interazioni, quindi *hopping* ed *effetto tunnel*, aumentano tra le diverse aree. In un altro studio è stato dimostrato che il GO diventa conduttivo quando le aree ricoperte dai gruppi funzionali coprono il 25% dell'area totale. Quindi, un processo di riduzione che riesce a creare un rapporto C/O più grande di 4, può trasformare un film isolante in uno conduttivo, anche se con conduttività molto bassa.

2.2.2 RIPRISTINO DEI DIFETTI

Una questione che è stata sollevata dai ricercatori in questi anni di studi sulle proprietà del grafene e del GO è quella relativa alla differenza sostanziale che persiste tra il grafene e il GO ridotto con uno dei metodi descritti sopra. Infatti, idealmente si potrebbe pensare che passare dal grafene al GO ossidandolo, e poi passare all'rGO riducendolo, porti allo stesso materiale di partenza come si vede in *Figura* 3, ma non è così. Perciò, nonostante i gruppi funzionali possano essere rimossi efficientemente attraverso un processo di riduzione tra quelli appena descritti, il GO ridotto presenta una conduttività nettamente più bassa di quella del grafene. In un altro studio, la struttura dell'rGO sembra comprendere aree di grafene puro, quindi senza difetti, mescolate ad aree difettive che prendono spesso forma pentagonale o ettagonale. Se questi

difetti nel reticolo si potessero eliminare durante la riduzione, allora il *GO* si potrebbe ridurre fino ad ottenere di nuovo del grafene puro, ma purtroppo non si è ancora arrivati alla scoperta di un trattamento da fare dopo la riduzione. In poche parole, gli studi futuri saranno incentrati sull'eliminazione dei difetti e dei gruppi funzionali legati ai bordi del reticolo del *GO*, mentre quelli più interni risultano molto più facili da eliminare.

3 TFT (THIN FILM TRANSISTOR)

L'ossido di grafene ridotto (rGO) è il materiale che andrà a formare lo strato semiconduttivo dei transistor analizzati per questo elaborato. Oramai, i transistor da decenni sono al centro di tutte le applicazioni elettroniche, e hanno subito uno sviluppo incredibile negli anni, atto a migliorarne qualità ed efficienza sia di costi che di performance. In particolare, la tipologia che più ci interessa, è quella dei *FET*, ovvero i *Field-Effect Transistors*, la cui architettura di base è spessissimo quella del *TFT*, ovvero del *Thin Film Transistors*, in cui il materiale semiconduttivo si presenta sottoforma di una sottile pellicola, nell'ordine di grandezza dei nanometri. Nel caso inorganico, un *FET* è un dispositivo a tre terminali (quattro comprendendo il substrato), in cui uno di questi controlla e modula la corrente che scorre tra gli altri due. Il più famoso e utilizzato di questa tipologia è sicuramente il *MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)*, in cui il terminale di controllo, il Gate, è isolato dal semiconduttore da un sottile strato di biossido di silicio (*SiO*₂). Come caratteristiche generali si può dire che i *MOSFET* hanno una corrente che dipende dal flusso dei portatori maggioritari, il che rende i dispositivi principalmente unipolari, hanno un'impedenza di ingresso molto alta, nell'ordine dei *MegaOhm*, e possono funzionare bene come interruttori.

La sostanziale differenza che intercorre tra i *MOSFET* e i *TFT* è che questi ultimi non hanno un substrato che agisce anche da terminale elettrico, ma è semplicemente un supporto fisico per il dispositivo. Infatti, in un *MOSFET* a *canale n* il substrato deve essere di *tipo p*, per permettere al *canale n* di formarsi, nel caso di *MOSFET* ad accumulazione, o svuotarsi, come nel caso dei *MOSFET* a svuotamento.

Più che di struttura *Metallo-Ossido-Semiconduttore (MOS)*, nei dispositivi di questa tesi si parla di strutture *Metallo-Isolante-Semiconduttore (MIS)*, considerando che gli elettrodi di Drain e Source vengono creati direttamente sopra o sotto il film, a seconda dell'architettura utilizzata. Infatti, perpendicolarmente al sistema *MIS*, si può vedere la giunzione *Drain-Semiconduttore-Source* come un sistema *Metallo-Isolante-Metallo (MIM)*, che, nell'ipotesi di *V*_{DS} nulla,

permette di ricavare il *livello di Fermi* del film, che varrà poi come *livello di Fermi* nel sistema *MIS*. Possiamo definire come tensione di bande piatte V_{FB} la differenza tra la funzione lavoro del Gate e del film, come accade anche nei *MOS* tradizionali, che avrà quindi come espressione:

$$V_{FB} = \Phi_M - \left(\chi + \frac{E_C - E_F}{q}\right)$$

in cui Φ_M è la funzione lavoro del metallo, mentre χ è l'affinità elettronica del semiconduttore. In questi sistemi ha poco senso parlare di inversione nei MIS, dal momento che è il tipo di semiconduttore a determinare il tipo di portatori che verrà trasportato nel canale, mentre si verificherà un accumulo di elettroni o lacune, o nel caso di film con comportamento ambipolare, di entrambi. Ad esempio, prendendo sempre come esempio il caso di semiconduttore di tipo n, se si applica una tensione pari a $V_G > V_{FB}$, si genera una caduta di potenziale che andrà a piegare le bande sia del semiconduttore che dell'isolante, il quale avrà caduta di potenziale lineare, data l'assenza di carica al suo interno. Il piegamento delle bande nel film semiconduttivo, invece, porta il livello neutralità di carica all'interfaccia film-isolante ad essere sotto il livello di Fermi, il che crea un accumulo di carica negativa, che viene catturata dai difetti accettori di elettroni presenti all'interfaccia. All'aumentare della tensione al Gate, i difetti accumuleranno sempre più carica negativa fissa, che risulterà però sempre molto maggiore della carica libera. Quindi, sostanzialmente, nel sistema MIS si ha un accumulo di elettroni, mentre nel MOS si ha più uno svuotamento di lacune che permette la formazione del canale, con conseguente spostamento e diffusione della carica libera. Questo accumulo di elettroni nei difetti, quindi sempre riferendoci ad un film di *tipo n*, si arresta quando la caduta di tensione all'interfaccia col dielettrico è tale da far avvicinare il livello di Fermi alla banda LUMO, il che arresta l'accumulo nei difetti, prediligendo l'accumulo tramite elettroni liberi. Sostanzialmente, quello che succede è che, con questo piegamento di bande, il numero di elettroni catturati dai difetti resta costante e, equivalentemente all'inversione nei MOS, si favorisce la creazione di un sottile strato di elettroni liberi all'interfaccia con il dielettrico, che corrisponde proprio alla saturazione dei difetti. Questo livello di tensione da applicare è proprio il corrispettivo della tensione di soglia, ovvero quella tensione che eguaglia la carica libera a quella catturata dai difetti, e che risulta ben diversa dalla definizione di tensione di bande piatte. Queste sono quindi le caratteristiche di un sistema MIS, che costituisce la base per lo sviluppo degli TFT, con l'aggiunta degli elettrodi di Source e Drain, sui quali vanno fatte alcune precisazioni. Infatti, nei MOSFET si prediligono contatti rettificanti, a causa dell'elevato numero di portatori liberi nel silicio amorfo, al fine di evitare passaggio di corrente anche in condizioni di dispositivo spento. Nell'altro caso, invece, non sono necessari questi tipi di contatti, dal momento che i materiali a base di carbonio sembrano più dei semi-isolanti che dei semi-conduttori, visto l'esiguo numero di portatori. I contatti, quindi, sono di gran lunga preferibili di tipo ohmico, ossia con le funzioni lavoro il più allineate possibile con le bande di trasporto, così da rendere più facile l'iniezione di portatori dal contatto. Uno dei parametri fondamentali quando si analizzano i transistor è certamente la tensione di soglia, già definita nello studio del *MIS*, e infatti lo stesso ragionamento si estende qui.

Un'ultima breve digressione è quella sulle architetture di base in cui si possono trovare queste tipologie di dispositivi, visibili in *Figura* 5. Si possono formare quattro combinazioni di architetture, a seconda della posizione dell'elettrodo di Gate e di Drain e Source rispetto al semiconduttore e all'isolante:

- <u>Top Gate Bottom Contacts (a)</u>: ha il vantaggio che, essendo i contatti sotto il film, la loro creazione non andrà a danneggiare quest'ultimo, ma allo stesso tempo il film andrà cresciuto a contatto sia con i contatti che con il substrato, quindi due materiali diversi, il che porta ad avere un'alta resistenza di contatto. Inoltre, il canale che si andrà a formare sarà nella parte alta del film, quindi sugli ultimi strati depositati, che spesso sono quelli più ricchi di impurità, e quindi di difetti.
- <u>Top Gate Top Contacts (b</u>): in questo caso il film viene cresciuto solo sul substrato, quindi su una superficie teoricamente planare, e questo è considerabile un vantaggio. Un problema è che, essendo il primo materiale ad essere depositato, il film organico si può surriscaldare durante i processi di deposizione degli altri materiali, il che potrebbe andare ad intaccare le proprietà elettroniche di materiali che già intrinsecamente non sono molto stabili.
- <u>Bottom Gate Top Contacts (c)</u>: i vantaggi di quest'architettura sono che, come nel caso precedente, il film viene cresciuto su una superficie piana e che il canale si forma sugli strati più profondi del film, mentre un problema può essere causato dai contatti che vengono cresciuti direttamente sopra il film, con il rischio che quest'ultimo possa essere rovinato.
- <u>Bottom Gate Bottom Contacts (d)</u>: il film organico è l'ultimo materiale depositato, però su due superfici diverse, mentre i contatti si riescono a rendere a bassa resistenza, nonostante questo richieda comunque un incapsulamento.



Figura 5: Tipologie di architetture dei TFT

3.1 TRANSISTOR AMBIPOLARI

Uno dei grandi ambiti in cui i dispositivi MOS sono utilizzati è certamente lo sviluppo della tecnologia CMOS, con cui si producono ad esempio gli invertitori. Sarebbe possibile fabbricare questo tipo di dispositivo anche con transistor a base di carbonio, il che richiederebbe la deposizione sia di un materiale di *tipo n* che di uno di *tipo p*, aumentandone la complessità, e di conseguenza i costi di produzione. Vi è però la presenza di alcuni materiali che si comportano sia come tipo p che come tipo n, accumulando quindi sia elettroni che lacune, e che vengono definiti come "ambipolari". La realizzazione di questi dispositivi risulta meno complessa e costosa, anche se una delle sfide che si presenta è l'efficienza nell'iniettare entrambi i tipi di portatore. L'iniezione ottimale delle lacune si ottiene se la funzione lavoro dell'elettrodo risulta circa allineata al livello HOMO del semiconduttore, mentre un'iniezione di elettroni efficiente avviene se la funzione lavoro del metallo si trova vicina al livello LUMO del semiconduttore. Una cosa che si potrebbe pensare è, quindi, di utilizzare metalli diversi per i due contatti, il che però complicherebbe di nuovo tutto il processo di fabbricazione, rendendo così inutile l'aver utilizzato un materiale ambipolare. Idealmente, nei transistor ambipolari si vorrebbe raggiungere un bilanciamento per quanto riguarda l'iniezione dei due portatori, che si traduce anche nell'avere simili resistenze di contatto agli elettrodi. Questo significa che il semiconduttore deve avere delle altezze di barriera il più simili possibile, e quindi la scelta ottimale sarebbe quella di avere la funzione lavoro dell'elettrodo a metà dell'*Energy Gap* del semiconduttore. Quindi, allo stesso tempo si vuole avere una bassa altezza di barriera e la funzione lavoro più centrata possibile rispetto a *HOMO* e *LUMO*, e perciò l'unica soluzione possibile sarebbe quella di avere una piccola differenza di energia tra i livelli di trasporto degli elettroni e delle lacune, quindi un *Energy Gap* molto ridotto.

A seconda delle tensioni applicate si possono distinguere diverse regioni in un transistor ambipolare. Riferendoci al comportamento di tipo n, per piccole tensioni al Drain e al Gate il transistor mostra un comportamento unipolare dominato dagli elettroni, mentre, aumentandole, si entra nella regione ambipolare, in cui contribuiscono al flusso di corrente entrambi i portatori. Quando il transistor opera in questa modalità si formano delle regioni di accumulazione nel canale sia di elettroni che di lacune, che avranno un punto d'incontro all'interno del canale stesso. Lo stesso discorso, con tensioni negative vale per il tipo p, e già qui nascono le prime distinzioni con la controparte unipolare. Infatti, un transistor unipolare opera sostanzialmente in tre regimi: lineare, saturazione e zona OFF a seconda delle tensioni applicate al Drain e al Gate, e anche i transistor ambipolari sembrano operare in tre regimi, che sarebbero quello lineare, quello di saturazione e una zona intermedia in cui si può essere in regime bipolare oppure OFF. Essendo però bipolare, appunto, le zone lineari e di saturazione unipolari sono definibili sia per il *tipo n* che per il *tipo p*, e quindi le regioni di funzionamento risultano non 3, bensì 5. La caratteristica ambipolare ci permette di determinare l'esistenza non di un solo valore di mobilità e tensione di soglia, bensì dei valori che caratterizzano entrambi i tipi di conduzione, con quindi la definizione delle tensioni di soglia V_{tN} e V_{tP} , e delle mobilità μ_N e μ_P .

Essendoci questa ambivalenza, anche gli elettrodi di Source e Drain risulteranno invertiti nei due casi. Infatti, come accade per i *MOSFET*, il Source per un dispositivo di *tipo n* è l'elettrodo al potenziale più basso, mentre per il *tipo p* è quello a potenziale più alto. Quello che prima abbiamo definito Source, quindi, sarà il Source per il *tipo n* ma sarà il Drain per il *tipo p*, e viceversa per quello che abbiamo definito Drain. In particolare, la trans-caratteristica dovrebbe essere non in funzione della tensione al Gate, ma in funzione della differenza tra le tensioni di Gate e di Source, quindi, nel nostro caso si dovrebbero separare i due casi, dal momento che il Source non corrisponde allo stesso elettrodo per i due tipi di conduzione. Questo comporterebbe uno studio differenziato su due curve diverse per quanto riguarda *tipo p* e *tipo n*, e quindi l'idea è stata quella di rinominare gli elettrodi, definendo come *N* il terminale che risulta il Source del *tipo n*, e *P* quello che risulta il Source del *tipo p*, imponendo la condizione che la tensione al

terminale *P* sia sempre maggiore di quella al terminale *N*. Questo permette di fare meno confusione nel momento dell'estrapolazione dei parametri, ma anche di mantenere una certa omogeneità nel mostrare le curve che rappresentano le correnti; infatti, utilizzando questa convenzione di $V_{PN} > 0$ è possibile mostrare sempre la corrente I_P positiva, così da non fare riferimento ad un elettrodo o ad un altro a seconda della polarizzazione.

3.1.1 REGIONI DI FUNZIONAMENTO

Non essendo possibile un principio di accumulazione sia di lacune che di elettroni nello stesso punto del canale, l'ambipolarità del dispositivo si verifica solo in condizioni di saturazione, il che determinerà anche una condizione sulle soglie del *tipo p* e del *tipo n*, oltre a quella imposta da noi sulle tensioni dei terminali *P* ed *N*, che risulta solo una condizione che semplifica lo studio del dispositivo. Infatti, dal momento che gli elettroni si accumulano per *tensioni di Overdrive* positive ($V_{GN} - V_{tN} > 0$) e le lacune per *tensioni di Overdrive* negative ($V_{GP} - V_{tP} < 0$), risulta chiaro come la soglia degli elettroni debba per forza essere maggiore di quella delle lacune. Le condizioni si possono quindi riassumere come:

$$V_N \le V_P$$
$$V_{tP} \le V_{tN}$$

Per le misure fatte, dal momento che vogliamo vedere il comportamento ambipolare, e sapendo che la conduzione favorita sia quella delle lacune, invece di tenere il terminale N a 0 Volt e il terminale P ad una tensione positiva, per avere una V_{GN} più grande che favorisca la conduzione di *tipo n*, abbiamo lasciato sempre il terminale P a 0 Volt e il terminale N a tensioni negative. Una volta comprese queste due condizioni, una che semplifica eventuali controversie di segno, e una che deriva dalla fisica del sistema, si può provare a schematizzare come cambiano le regioni di funzionamento al variare della tensione di Gate. Questo deriva dal fatto che la larghezza della regione bipolare dipende dalla V_{PN} , che, aumentando, allarga la regione bipolare, e, diminuendo, dovrebbe restringerla, anche se dalle misure fatte non siamo riusciti mai a forzare il dispositivo a spegnersi.



Figura 6: Regioni di funzionamento dei transistor ambipolari

Si nota come il limite della tensione V_{PN} , che fa passare il funzionamento da *OFF* a *bipolare*, non è nient'altro che la differenza tra le due tensioni di soglia. Infatti, se $V_{PN} < V_{tN} - V_{tP}$ allora il transistor funzionerà nelle due modalità unipolari, mentre nella regione centrale risulterà spento, nel caso contrario avrà una regione con comportamento bipolare invece che una regione di *OFF*, come si nota in *Figura* 6. Questa è una situazione equivalente all'avere un transistor di *tipo p* in serie ad uno di *tipo n*, anche se, purtroppo, dalle misure fatte non siamo mai riusciti a forzare il dispositivo a spegnersi, seppur imponendo V_{PN} piccolissime.

Tenendo conto del fattore di modulazione della mobilità di cui abbiamo già discusso a riguardo del funzionamento generale dei *TFT* a base di carbonio, esso è ricavabile sperimentalmente, e ovviamente risulta essere presente sia per quanto riguarda gli elettroni, sia per le lacune, definiti come α_N e α_P . Da qui possiamo finalmente giungere ad un'espressione completa della corrente in base alle regioni di funzionamento, che abbiamo utilizzato per fare i *Fit* delle misure per ricavare i parametri del transistor. Possiamo scrivere:

$$I_{PN} = \begin{cases} \frac{W}{L} C_{top} \frac{\mu_{0P}}{2 + \alpha_{P}} \left[\left(\frac{V_{G} - V_{tP} - V_{P}}{V_{0P}} \right)^{2 + \alpha_{P}} - \left(\frac{V_{G} - V_{tP} - V_{N}}{V_{0P}} \right)^{2 + \alpha_{P}} \right] & \text{Lineare P} \\ \frac{W}{L} C_{top} \frac{\mu_{0P}}{2 + \alpha_{P}} \left(\frac{V_{G} - V_{tP} - V_{P}}{V_{0P}} \right)^{2 + \alpha_{P}} \\ \frac{W}{L} C_{top} \left[\frac{\mu_{0P}}{2 + \alpha_{P}} \left(\frac{V_{G} - V_{tP} - V_{P}}{V_{0P}} \right)^{2 + \alpha_{P}} + \frac{\mu_{0N}}{2 + \alpha_{N}} \left(\frac{V_{G} - V_{tN} - V_{N}}{V_{0N}} \right)^{2 + \alpha_{N}} \right] & \text{Bipolare} \\ \frac{W}{L} C_{top} \frac{\mu_{0P}}{2 + \alpha_{N}} \left(\frac{V_{G} - V_{tN} - V_{N}}{V_{0N}} \right)^{2 + \alpha_{N}} - \left(\frac{V_{G} - V_{tN} - V_{P}}{V_{0N}} \right)^{2 + \alpha_{N}} \right] & \text{Lineare N} \end{cases}$$

Equazione 1: Espressioni delle correnti in base alla regione di funzionamento

I parametri α e V_0 sono parametri sperimentali che corrispondono rispettivamente al fattore di modulazione della mobilità e alla *tensione di Overdrive* a cui corrisponde la mobilità μ_0 . Quest'ultima, anche verificando le unità di misura, non corrisponde esattamente ad un valore di mobilità, proprio a causa del fattore di modulazione che ne varia il valore a seconda della tensione V_G . Si può quindi ricavare un valore di mobilità per una determinata tensione applicata, o a parità di *tensioni di Overdrive*, secondo le equazioni:

$$\mu_{FET,P} = \mu_{0P} \left(\frac{V_G - V_{tP} - V_P}{V_{0P}} \right)^{\alpha_P}$$
$$\mu_{FET,N} = \mu_{0N} \left(\frac{V_G - V_{tN} - V_N}{V_{0N}} \right)^{\alpha_N}$$

Queste equazioni fanno riferimento al comportamento *Field-Effect* del transistor, e sono le equazioni che abbiamo usato come modello per fare i *Fit* delle curve ottenute dalle misure, col fine di estrarre tutti i parametri caratteristici del transistor.

4 ATTIVITÀ SPERIMENTALE

L'attività di questa tesi, quindi, sostanzialmente si può dividere in una parte di misura di dispositivi che ci sono stati forniti già ridotti, una parte di riduzione dei dispositivi in *GO*, e una parte di caratterizzazione, con conseguente estrapolazione dei parametri fondamentali del transistor.

4.1 ARCHITETTURE

I campioni fornitici sono ricavati dai substrati della *fondazione Bruno Kessler (FBK, Trento, Italia)*, su cui poi sono stati fatti tutti i trattamenti del caso e la deposizione del *GO*. I campioni hanno area di circa $l \ cm^2$ e hanno struttura come si può vedere dalla *Figura* 7:



Small Devices (L = 20 μm; W = 11200 μm) Big Devices (L = 40 μm; W = 22400 μm)

Figura 7: Sezione del campione contenente i 4 transistor

Nel campione sono presenti 4 transistor in rGO, che si accoppiano tramite l'elettrodo N che si trova in alto e in basso. La numerazione procede in senso orario partendo in alto a sinistra, così da far accoppiare quelli in alto tramite il terminale N in alto, e quelli in basso tramite il terminale N in basso, mentre gli altri 4 elettrodi corrispondono ai terminali P dei dispositivi. Gli interdigitati al centro compongono l'effettivo transistor, e si nota la differenza di grandezza tra quelli in alto e quelli in basso. Infatti, la W e la L di quelli in basso risultano raddoppiate rispetto a quelli sopra, lasciando invariato il *fattore di forma (560)*, ma con notevoli differenze dal punto di vista elettrochimico, dal momento che il processo di riduzione sembra essere dipendente dall'area del dispositivo, quindi dal prodotto di W per L, e non dal loro rapporto. I transistor in silicio fortemente drogato (n++), separato dal film di rGO da uno strato di SiO₂ di 200 nm di spessore, mentre l'altro (Top Gate) corrisponde ad un elettrodo messo dall'utilizzatore, che interagisce elettricamente col film di rGO tramite la presenza di una o un paio di gocce di acqua distillata (milliQ), formando la struttura che si vede in *Figura* 8. Essendoci due Gate, ci sono praticamente due sistemi simmetrici, a ognuno dei quali è ovviamente associata una capacità per unità di area, che chiameremo per l'ossido C_{OX} e per la *milliQ* C_{TOP} , dai valori:

•
$$C_{OX} = 17.3 \frac{nF}{cm^2}$$

• $C_{TOP} = 5 \frac{\mu F}{cm^2}$



Figura 8: Set-up per le misure in Top Gate in cui è presente l'O-Ring per contenere la goccia di milliQ

Ovviamente, i casi sono del *Top Gate* e del *Bottom Gate* sono da separare, visto che, mentre al *Bottom Gate* la struttura è assimilabile a quella di un *MOS*, essendo di fatto un ossido a fungere da dielettrico, al *Top Gate* si ha la presenza di un elettrodo metallico, che viene posto ad una certa tensione, in contatto con acqua distillata, il che forma quella che si chiama *capacità di double layer*. Quando la superficie di un elettrodo a contatto con un liquido viene caricata, le cariche opposte all'interno vengono attratte da essa, andando a creare il primo layer capacitivo, ed essendo attaccato alla superficie, risulta semipermanente. Se il primo layer si forma sulla superficie dell'elettrodo, il secondo si forma sulla superficie del liquido, o elettrolita, ovviamente con carica opposta. Si forma, quindi, uno strato di elettroni sull'elettrodo e uno strato di ioni positivi sulla *milliQ*, separati da uno strato di molecole della soluzione, che,

aderendo alla superficie carica dell'elettrodo, agisce da dielettrico come in un normale condensatore.

Il GO è abbastanza idrofilico, ma per depositare la milliO sopra gli interdigitati è stato ritenuto necessario l'ausilio di O-Ring fabbricati in laboratorio, a base di polidimetilsilossano (PDMS), un polimero della classe dei siliconi, che come catena laterale legata al gruppo silossano (Si -O) ha dei gruppi metilici CH₃. Il PDMS è un polimero inerte e molto resistente all'ossidazione, che risulta molto utile per il nostro scopo, dal momento che riesce a mantenere la soluzione all'interno della cavità, facendole assumere la forma di una goccia molto grande, così da facilitare l'inserimento della micropunta (o placchetta) che funge da terminale di Top Gate. Il GO è stato depositato non su tutto il campione, ma solo nella parte centrale, ovvero cercando di ricoprire solamente gli interdigitati, per non creare problemi una volta connessi gli elettrodi. Prima di depositare il materiale, i substrati subiscono un rapido lavaggio con, in ordine, acetone, isopropanolo e acqua distillata, al fine di eliminare il photoresist. Non tutti i campioni che ci sono stati formati però hanno la stessa struttura, e infatti il GO non è semplicemente depositato sopra il substrato e gli elettrodi, ma in alcuni campioni erano presenti degli strati aggiuntivi avevano subito dei trattamenti particolari. Tutti i campioni presentano tra il substrato e il GO uno strato composto da una soluzione di PDDA (cloruro di polidialldimetilammonio), un omopolimero solubile in acqua con grandi proprietà di coesione e di assorbimento. Quindi, l'assunzione che è stata fatta è che, essendo il substrato drogato n++ ed essedo il GO carico negativamente, il rischio di repulsione è alto, e per questo motivo viene messo questo strato di PDDA carico positivamente. Le dosi per la soluzione sono di 100 µl di PDDA, 600 mg di NaCl per 20 ml di acqua, e successivamente viene messa sotto ultrasuoni per 15 minuti. Mentre il PDDA è presente in tutti i campioni misurati, alcuni sono anche stati trattati con un lavaggio in una miscela di acido solforico (H_2SO_4) e perossido di idrogeno (H_2O_2), denominata soluzione piranha. Questa miscela, abbastanza pericolosa, viene solitamente usata per rimuovere composti organici dalle superfici, soprattutto in vetro, e soprattutto viene utilizzata per rendere le stesse più idrofiliche. Per quanto riguarda il GO, si utilizzano 100 µl per ogni millilitro di acqua utilizzata, e anche questo composto va messo sotto ultrasuoni per non far depositare il GO sul fondo, per poi essere depositato dopo aver lasciato il PDDA per almeno 15 minuti, in una quantità che varia intorno ai $15 \mu l$ per ogni campione.



Figura 9: Immagini al microscopio dei campioni. A sinistra il GO non ridotto, al centro il GO è ridotto troppo e a destra il GO è ridotto bene

Le misure fatte sono sostanzialmente di tre tipi:

- 1. *Misure di resistenza*: sono praticamente delle $I_P V_N$ ma fatte nell'intorno dell'origine, con il *Bottom Gate* fissato a *0 Volt* e il *Top Gate* flottante.
- 2. $I_P V_N$: si misura la corrente I_P facendo variare la tensione V_N per valori fissati di V_{TG} o V_{BG} .
- 3. $I_P V_G$: trans-caratteristica del dispositivo facendo variare uno dei due Gate e tenendo fissati a certi valori gli elettrodi $N \in P$.
- 4. *I-Time*: misura in cui si fissano tutte le tensioni e si osserva come varia quindi la corrente nel tempo con i valori impostati di tensione.

4.2 ANALISI BOTTOM GATE

Questo tipo di misura viene fatta lasciando disattivato l'elettrodo di Top Gate e facendo variare il *Bottom Gate*. Non essendoci di mezzo l'acqua, si possono applicare tensioni molto maggiori, che applicate al *Top Gate* genererebbero quasi sicuramente fenomeni di elettrolisi o bolle nell'acqua in grado di rompere il dispositivo o alzare gli strati di *GO*. Per quanto riguarda la misura di resistenza, comunque, che sia fatta abilitando il *Bottom* o il *Top Gate* non fa molta differenza, dal momento che viene comunque fissato a zero, e viene misurata semplicemente la resistenza che incontra tra gli elettrodi *N* e *P*. Infatti, i valori che si trovano dall'analisi *Top Gate* sono simili, dal momento che tra i due elettrodi si vede la resistenza del film messa in parallelo con la resistenza della *milliQ*, che è molto grande, e quindi influisce poco sull'effettiva resistenza calcolata.



Figura 10: Retta rappresentante la misura di resistenza

Nei dispositivi con il *GO* non ridotto questo tipo di misura ritorna un andamento sostanzialmente solo rumoroso, equivalente alla misura di un circuito aperto, mentre nelle misure dei dispositivi con l'*rGO*, essendo fatti nell'intorno dell'origine, l'andamento è quello di una retta, come in figura. Per ricavarne un valore, quindi, abbiamo fatto un *Fit linare* e ricavato il valore di resistenza, che chiameremo R_{BULK} , dalla pendenza della curva di *Fit*. Quello della resistenza tra $N \in P$ è un concetto utile dal punto di vista sperimentale, ma è stato importante più che altro per organizzare e monitorare i livelli di riduzione del *GO*; infatti, man mano che si procede a ridurre, il materiale diventa sempre più conduttivo, e la resistenza dovrebbe perciò calare sempre di più. Oltre a questo, quello che interessava di più era capire quale fosse la natura di questa resistenza, ovvero se fosse esattamente la resistenza del canale, quindi in serie con esso, oppure più simile alla R_{BULK} dei diodi, ovvero una resistenza dinamica, cioè che dipende dalla tensione applicata e dalle proprietà del materiale.

Per quanto riguarda le $I_P - V_N$, sono state performate provando ad andare prima da valori bassi sia di V_{PN} e V_{TG} , e sia per valori alti. In un *MOSFET* normale ci aspetterebbe un fascio di rette passanti per l'origine, presenti per tensioni al Gate superiori alla soglia. In questo caso, provando valori al Gate positivi, negativi e nulli, il transistor ha sempre una corrente non nulla, il che potrebbe far pensare che questi dispositivi in effetti non si spengano mai. Queste $I_P - V_N$ sono state fatte:

- Con V_N da -1 a +1 Volt
- Con V_N da -10 a +10 Volt
- Con V_N da -20 a +20 Volt
- Con V_N da -30 a +30 Volt

In tutti questi casi, il *Bottom Gate* è sempre stato parametrizzato, facendogli assumere 5 valori: -20, -10, 0, +10, +20 Volt.



Figura 11: IP - VN con VPN positive

Come si può ben notare in Figura 11, la modulazione della corrente da parte del *Bottom Gate* è quasi nulla, e infatti le curve sembrano essere molto simili tra loro nonostante tra la curva rossa e quella azzurra ci sia una differenza di tensione al *Bottom Gate* di 40 Volt. In Figura 11 è riportata solo la parte positiva della curva, che assume valori esattamente speculari nel semiasse negativo, e non sembra dare molte informazioni sul comportamento del dispositivo, ma ci consente di fare qualche precisazione. Infatti, in un *MOSFET* di *tipo p* o *n*, se al Gate è imposta una tensione nulla, il canale non dovrebbe avere la possibilità di formarsi, mentre in questo caso, non solo vi è passaggio di corrente, ma i valori di questa corrente sembrano essere molto prossimi al caso in cui venga applicata una tensione molto positiva o molto negativa. Questo sicuramente è dovuto alla natura ambipolare del grafene, che permette il trasporto di uno dei due portatori per qualsiasi valore di tensione applicata al Gate, ovviamente in regime

di saturazione, e già ci dà un indizio sulla difficoltà di questi dispositivi di spegnersi. È proprio il concetto di saturazione che, per questo tipo di misura, risulta sempre soddisfatto, e infatti le $I_P - V_N$ non sono altro che delle $I_P - V_G$ con connessione a diodo. Questo significa che la misura è fatta come in figura:



Figura 12: Configurazione equivalente durante le I_P - V_N

Fare le misure facendo variare V_{PN} permette al transistor di essere sempre in regione di saturazione, dal momento che in questa configurazione $V_P e V_{BG}$ coincidono, e quindi, avendo il terminale *N* a massa, ammesso che le soglie siano positive per il *tipo n* e negative per il *tipo p*, per forza di cose si avrà sempre che $V_{PN} > V_{BG} - V_{tN}$ per la parte *n* e l'opposto per la parte *p*.

Oltre alle $I_P - V_N$ abbiamo fatto anche delle $I_P - V_G$ sostanzialmente per capire se ci fosse un tipo di conduzione prediletta nel transistor, di *tipo p* o di *tipo n*. Le misure sono state fatte, quindi, per valori di V_{PN} di 10 Volt e di 100 mV, mantenendo sempre la condizione che V_P sia maggiore di V_N . Dalle misure simmetriche rispetto all'origine in *Figura 13*, le curve hanno un aspetto simile a delle rette, in cui sembra però essere prediletta la conduzione di *tipo p*, mostrando un livello di isteresi accettabile.



Figura 13: IP - VG in Bottom Gate con VPN = 100 mV e 10 Volt

Il *Bottom Gate* è stato fatto arrivare addirittura fino ad una tensione di +40 *Volt* per vedere se ad un certo punto la corrente tornava a salire mostrando anche una componente di *tipo n*, come in *Figura 14*.



Figura 14: IP - VG con il Bottom Gate fino a 40 Volt

Anche in questo caso risulta prevalente la conduzione di *tipo p*, ma con tensioni più alte si fa più evidente l'isteresi, che però in questo caso non sembra dovuto a fenomeni di intrappolamento di carica. Infatti, mentre all'andata la corrente sembra assumere una forma parabolica, al ritorno assume una forma sostanzialmente retta, e soprattutto risulta essere maggiore della corrente di andata. Questo diverso comportamento è dovuto alla formazione all'intrappolamento di carica nell'ossido di silicio all'aumentare della tensione di Gate, che viene liberata al ritorno facendo aumentare il contributo della corrente.

Un metodo per indagare sull'origine dell'isteresi è quello delle *I-Time*, ovvero delle misure che non sono in funzione di una delle due grandezze applicate dallo strumento, quindi corrente o tensione, bensì sull'asse delle ascisse è presente il tempo. Quindi, si imposta un gradino di tensione sia per il terminale *P* che per il *Bottom Gate* facendo variare il primo da 0 a +30 *Volt* ed il secondo da 0 a -20 *Volt*. Per avere un'informazione completa abbiamo fatto durare la misura 30 minuti perché misure di pochi secondi mostravano una corrente ancora in fase crescente. In *Figura 15* si vede l'andamento della corrente del terminale *P*, che risulta salire fino a raggiungere il massimo di 35 μ A dopo circa 4 minuti di misura, per poi scendere linearmente.



Figura 15: I-Time per verificare la velocità di risposta del sistema (sopra) e zoom dei primi 4 secondi (sotto)

Dalla *I-Time* in *Figura 15* sembra evidente come il valore a regime della corrente non si presenti in breve tempo, il che giustifica il discorso appena fatto sull'origine dell'isteresi. Infatti, con tensioni grandi vi è un'accumulazione di carica nell'isolante che non è trascurabile, e quindi, durando la misura decisamente meno di *4 minuti*, il sistema non reagisce velocemente agli stimoli dettati dai gradini di tensione, determinando questa differenza evidente tra curve di andata e di ritorno.

4.3 ANALISI TOP GATE

Nel caso di misure in cui viene abilitato il *Top Gate*, si è sempre tenuto abilitato comunque anche il *Bottom Gate*, in particolare forzato a massa, mentre per le misure in *Bottom Gate* il *Top Gate* era stato disabilitato.

4.3.1 ISTERESI

Dal punto di vista pratico, il problema maggiore riscontrato da queste misure è, come ci aspettavamo, la questione dell'isteresi, ovvero della sostanziale differenza che intercorre tra le curve di andata e quelle di ritorno. L'obiettivo è stato, per parte dell'attività di tesi, quello di trovare i parametri ottimali per le misure, al fine di ottenere una curva pressoché simile all'andata e al ritorno, che agevola l'estrazione dei parametri del transistor. Assumendo che l'isteresi presente nelle misure sia dovuta almeno in parte a come effettivamente effettua la misura lo strumento, ci sono sostanzialmente quattro fattori che si possono modificare prima di ogni misura:

- <u>Hold time</u>: è il tempo per cui viene mantenuto il primo valore impostato prima di iniziare la misura, e serve ad evitare che i primi punti della misura risultino falsati a causa della lentezza di risposta del sistema.
- <u>Delay time</u>: è quello che maggiormente determina lo scan rate della misura e rappresenta il tempo che intercorre tra un campione e l'altro; quindi, ad un *delay time* grande corrisponde una misura lenta.
- <u>Modalità di integrazione</u>: si tratta della modalità con cui lo strumento elabora i dati acquisiti, e può essere impostato manualmente o seguire i cicli di rete a 50 Hz tramite un PLC.
- 4. <u>ADC</u>: si possono disabilitare i filtri in uscita al convertitore analogico-digitale e scegliere tra il funzionamento ad alta velocità o alta risoluzione.

Sostanzialmente, durante le misure abbiamo mantenuto *hold time* sempre di *5 secondi*, modalità d'integrazione sempre impostata sul *PLC* con *2 cicli di rete*, e i filtri *ADC* sempre attivi, tranne nel caso delle misure velocissime per forzare il transistor a spegnersi. Ci sarebbero altri due parametri che influiscono sulla durata della misura, anche se in modo indiretto, ovvero la *compliance* e il *range*. Infatti, con *compliance* si intende il valore massimo che lo strumento misura, oltre ai quali mantiene il valore fisso impostato come *compliance*, mentre i *range* sono degli intervalli che si inseriscono per velocizzare la misura. Infatti, l'*Agilent B1500* imposta di default un valore di *compliance* e i *range* possono essere settati automaticamente, ma, come si può intuire, questo genera un rallentamento dovuto al fatto che lo strumento deve "cercare" da solo il *range* ottimale con cui effettuare la misura. Per quanto riguarda la *compliance*, invece, impostare un valore di svariati ordini di grandezza superiore a quelli che poi andranno ad essere i valori misurati spesso non permette proprio di fare la misura.

L'*hold time* non influenza direttamente la presenza o meno dell'isteresi, dal momento che determina solo il tempo per cui viene mantenuto il primo valore di misura, ma va comunque sempre impostato diverso da 0, per evitare che la misura mostri nei primi punti un andamento simile alla carica di un condensatore.

Per quanto riguarda come influisce il *delay time* sulle misure, esso ha effetto sull'isteresi e soprattutto, trasla leggermente le curve, come si può vedere in *Figura 16*. Infatti, per qualsiasi V_{PN} impostata, la curva con *delay time* di *160 ms* (misura più lenta) ha il minimo della curva traslato di circa *100 mV*. Inoltre, nella misura più lenta, soprattutto per la parte *p*, la corrente sembra decisamente più grande rispetto alla misura veloce, e questo è dovuto sempre alla lentezza di risposta del dispositivo, frutto molto probabilmente della *capacità di double layer* che viene caricata dalla grande resistenza della *milliQ*. La misura più veloce, quindi, sembra essere più simmetrica, con il minimo circa centrato intorno a *0 Volt*, e con un'isteresi che resta più o meno piccola, mentre nella misura lenta sembra aumentare al crescere di V_{PN} , come si può vedere in *Figura 16*.



Figura 16: IP - VG a varie VPN con due valori di delay time

4.3.1.1 MISURE IMPULSATE

Oltre al far variare questi parametri, c'è un altro metodo che abbiamo utilizzato al fine di limitare l'isteresi, ovvero quello delle misure impulsate. La differenza in questo tipo di misura è che, mentre nelle misure normali vi è un intervallo di campionamento per cui viene mantenuto un determinato valore (che risulta continuo in tutto l'intervallo tra un campione e l'altro), in questo caso, durante l'intervallo tra un campione e l'altro, la tensione viene fatta variare per un periodo più breve.


Figura 17: Forma dell'impulso per le misure impulsate

Quello che avviene è che il valore impostato di tensione viene mantenuto ad un valore di base, nel nostro caso sempre 0 Volt, per un tempo denominato Base Time, e al termine di questo viene applicato l'impulso corrispondente, che viene mantenuto per un tempo W. La somma di Base Time e W definisce il periodo T, e i parametri che abbiamo fatto variare nelle misure sono stati T e, più influente nelle misure, W.

Abbiamo creato un protocollo di misura per evidenziare le differenze tra le misure normali e quelle impulsate, con dei valori inizialmente standard di W e T. Il protocollo si può riassumere nelle misure riportate in *Figura 18*.



Figura 18: Protocollo di misura automatico

Le ultime due tipologie di misura sono state fatte per "forzare" il funzionamento di *tipo p* ed *n* rispettivamente, mantenendo invariata la convenzione di $V_{PN} > 0$, quindi forzandolo a comportarsi da *p* imponendo tensioni negative al terminale *N*, e forzandolo a *tipo n* con tensioni positive al terminale *P*.

Sulle misure di resistenza non vi è isteresi, essendo fatte solo nell'intorno dell'origine, mentre è molto interessante vedere come influisce la durata dell'impulso W sia sull'isteresi che sul valore misurato, e infatti, il periodo T non influenza molto la misura, a differenza della scelta di W. In Figura 19 sono riportate le misure del protocollo in cui il periodo T è stato mantenuto per tutte le misure fisso a 200 ms, mentre in figura si possono vedere le $I_P - V_N$ misurate senza impulso, e con W = 20, 50 e 100 ms.



Figura 19: IP - VN a varie tensioni di Top Gate. Misure senza impulso e con W = 20, 50 e 100 ms

Era intuibile che i problemi di isteresi si verificassero maggiormente e in maniera più evidente per tensioni più grandi, e infatti nelle prime due misure praticamente è assente, e l'effetto delle misure impulsate è solamente quello di abbassare leggermente i valori di corrente. Molto più interessanti sono invece le ultime due misure, in cui l'isteresi è molto più pronunciata. Anche qui, più la durata dell'impulso è breve e più si abbassa la corrente, con il quasi annullamento dell'isteresi, in particolare nel caso con W = 50 ms. Un'altra cosa interessante, nell'ultima misura, è che nella misura impulsata con W = 20 ms si ha l'inversione dell'isteresi, che passa da verso orario ad antiorario. Questo può essere un segno del fatto che applicare la tensione per un periodo così breve non permetta al sistema di rispondere in tempo, accumulando carica capacitiva che viene poi liberata nel percorso di ritorno, mostrando quindi una corrente più grande che all'andata. Per quanto riguarda le trans-caratteristiche, ovviamente la grandezza da impulsare è quella riferita alla tensione che varia, e quindi V_{TG} , a differenza di prima in cui l'impulso era applicato a V_N . Ad esempio, per quanto riguarda le $I_P - V_G - P$, si possono vedere in Figura 20 i casi senza impulso e con impulso di 100 ms.



Figura 20: IP - VG - P senza impulso e con impulso da 100 ms con VPN = 50 mV (sinistra) e 500 mV (destra)

Questo è tipicamente un esempio di quello che è successo spesso nelle misure; infatti, scegliendo un W ottimo per un valore di V_{PN} , come nella prima figura in cui la poca isteresi presente nella misura originale viene completamente annullata, non va però bene per una V_{PN} 10 volte più grande. Infatti, in *Figura 20*, la misura impulsata con $V_{PN} = 500 \text{ mV}$ risulta molto rumorosa, nonostante l'isteresi cali sensibilmente. Questo è giustificato dal fatto che in questo caso le tensioni operative sono più alte, essendo il terminale N a -500 mV, e il dispositivo non riesce a rispondere repentinamente a sollecitazioni così brevi, mentre nel caso a -50 mV la curva è senza isteresi e si discosta pochissimo dalla misura non impulsata.

Interessanti sono anche le $I_P - V_G - N$, sia perché si ritrova più isteresi con tensioni V_{PN} più grandi, sia per l'entità del rumore nelle misure impulsate. Queste ultime sono state fatte, però, con W = 50 ms, e per il caso con $V_{PN} = 50 mV$ è stata fatta l'impulsata anche con W = 100 ms.



Figura 21: IP - VG - N senza impulso e con impulso da 50 e 100 ms con VPN = 50 mV (sinistra) e 500 mV (destra)

Nella misura a 50 mV, con W = 50 ms l'isteresi si annulla e la corrente cala leggermente, come ormai ci aspettiamo, ma viene completamente attenuato il comportamento a *tipo n*, che invece viene rilevato dalla misura con W = 100 ms, nonostante la corrente cali ulteriormente. Interessante è, invece, vedere nella misura a 500 mV come la misura impulsata sia molto più simile a quella senza impulso, e soprattutto senza rumore, a differenza della misura speculare nelle $I_P - V_G - P$, nonostante ci si aspetti una misura più rumorosa riducendo la durata dell'impulso.

Questo ci ha fatto pensare ad una tecnica per trovare la durata dell'impulso ottimale, avendo appurato che il periodo totale non influisce molto. Già abbiamo visto che esiste una tipologia di misura che mostra come variano le grandezze non in funzione di un'altra grandezza imposta, bensì nel tempo, e queste misure sono le *I-Time*. Quindi è stata fatta la *I-Time* facendo variare il *Top Gate* da 0 a -500 mV e con il terminale N impostato a -500 mV. Impostati questi parametri si osserva quanto ci mette il sistema ad andare a regime, e abbiamo ipotizzato che il tempo impiegato sia circa il W ottimo per la misura impulsata.



Figura 22: I-Time per trovare la durata ottimale dell'impulso

Dalla *Figura 22* si può capire perché con *W* troppo piccoli la corrente nella misura impulsata si abbassi tanto, e infatti abbiamo preso come valore di *W* ottimo *1 secondo*, tempo in cui la corrente ha raggiunto il valore di regime. Ovviamente, con W = 1 s bisogna avere per forza il periodo almeno del doppio, e infatti abbiamo scelto T = 2 s.



Figura 23: IP - VG - P e : IP - VG - N utilizzando come durata dell'impulso 1 secondo, valore trovato dalla I-Time

Si nota in *Figura 23* che, anche in questo caso, la corrente della misura impulsata diminuisce, e soprattutto l'isteresi presente nella misura "normale" non viene eliminata, e mentre nel caso della le $I_P - V_G - N$ (a destra) la curva impulsata è identica a quella originale ma traslata verso il basso, nella le $I_P - V_G - P$ la differenza è molto più marcata.

4.3.2 DIFFERENZE TRA METALLI

Un'ultima cosa che può influire sulla misura, e su cui sono state fatte alcune prove sempre con il fine di ridurre l'isteresi, è il metallo che viene utilizzato come elettrodo di *Top Gate*. Infatti, nel sistema *MIS* la funzione lavoro dell'elettrodo metallico influenza ovviamente il piegamento delle bande, e di conseguenza l'accumulo di carica superficiale nel semiconduttore. Sono state fatte prove con tre diversi metalli: oro (Au), platino (Pt) e una lega di argento e cloruro d'argento (Ag-AgCl). Mentre gli elettrodi di platino e di argento sono delle piccole punte metalliche, quello di oro è la placchetta che abbiamo utilizzato per fare le riduzioni, dato che il processo di riduzione dipende dall'area coperta dall'elettrodo. Dalla letteratura possiamo considerare le funzioni lavoro dei metalli:





Figura 24: Ip-Vg di 4 dispositivi diversi utilizzando 3 metalli per l'elettrodo di Top Gate

42

Mentre abbiamo già detto che il processo di riduzione è dipendente dall'area dell'elettrodo, per caratterizzare i transistor questo non dovrebbe essere influente, anche se in Figura 24 si nota la netta differenza tra le caratteristiche fatte con l'elettrodo d'oro e quelle fatte con gli altri due metalli, molto più simili tra loro. Infatti, nei 4 grafici in Figura 24 quello che si nota subito è la differenza netta nei valori di corrente misurata nei tre casi, soprattutto la differenza tra l'oro e gli altri due conduttori. In comune tra platino e argento vi è la caratteristica che non riesce a mostrare il comportamento di tipo p, mentre la parte n si vede abbastanza, addirittura risulta maggiore dell'oro nel caso in basso a destra. Interessante è il comportamento della misura fatta con l'argento, che nel primo dispositivo mostra solo il comportamento di tipo p e nel secondo solo quello di tipo n, ma abbiamo usato questo conduttore solo per fare il confronto con gli altri due, che anche dalla letteratura ci sembravano più congrui ai nostri scopi. Questo comunque non spiega l'enorme differenza di correnti misurate, che per la parte p risultano anche quattro volte maggiori con l'oro rispetto al platino. Un motivo di tutto ciò potrebbe risiedere nella pulizia degli elettrodi, dal momento che quelli in platino e argento non sono stati soggetti a particolari processi di lavaggio dalle impurità, che, soprattutto nell'argento molto reattivo, potrebbe averne determinato il deterioramento. La placchetta d'oro, invece, è stata soggetta a due lavaggi al giorno durante tutto il periodo in cui sono state fatte le riduzioni, dal momento che si volevano ottenere dei risultati il più riproducibili possibile, e questo può essere un motivo che spieghi la differenza tra le curve. Quello che non si riesce a spiegare è come mai il platino, seppur senza i risciacqui di cui sopra, mostri così poco il comportamento di tipo p, nonostante una funzione lavoro di circa 1.2 eV più grande dell'oro. Infatti, dal diagramma a bande si può desumere che con una funzione lavoro dell'elettrodo di Gate più grande, le bande all'equilibrio si pieghino maggiormente verso l'alto, dando maggiore possibilità di accumulo di lacune, con il conseguente contributo della conduzione di tipo p, anche se questo è quello che si verificherebbe con un diagramma a bande di un semiconduttore classico. In ogni caso, l'unico metallo che praticamente in tutti i casi mostra il comportamento bipolare del dispositivo è il platino, e questo è principalmente dovuto allo spostamento delle soglie, che si verifica non solo al variare dell'elettrodo di Gate, ma anche tra dispositivi su cui viene usato lo stesso metallo. La misura con l'oro, infatti, sembra avere il minimo, e conseguentemente le soglie, spostato verso le tensioni positive, cosa che riduce considerevolmente il contributo del tipo n, a meno che non si faccia variare il Top Gate fino a tensioni ancora più positive. Il platino, invece, tralasciando la differenza tra curve di andata e ritorno dovute all'isteresi, sembra avere una caratteristica più centrata, mostrando la conduzione sia di *tipo p* che di *tipo n*.

4.4 CARATTERIZZAZIONE

4.4.1 V_{PN} E SCAN RATE VARIABILI

Da tutte le misure appena mostrate è chiara una cosa: che le leggi che dominano il comportamento del *TFT* non sono esattamente quelle descritte dal modello ricavato nel capitolo sui *TFT* ambipolari, ma vi è un ulteriore contributo che fa traslare la curva verso l'alto. Questo riteniamo essere dovuto alla R_{BULK} , che risulta in parallelo con il transistor, e che quindi fornisce un contributo di corrente variabile a seconda della V_{PN} applicata. In pratica, la definizione della corrente I_{PN} assume la forma:

$$I_{PN} = I_{FET} + \frac{V_P - V_N}{R_{BULK}}$$

Resta da capire l'origine e trovare il valore di questa R_{BULK} , dal momento che assumiamo che le equazioni trovate nel Capitolo 3.1.1 siano un buon modello per descrivere il comportamento della corrente I_{FET} .



Figura 25: Confronto tra IP - VG misurata e IP - VG ideale

In *Figura 25* è mostrata la situazione che si presenta con le misure, ovvero un offset presente tra la curva che misuriamo, e quella caratteristica solo del transistor, che ci serve per estrarre i parametri fondamentali del dispositivo. Infatti, assumendo per un momento che questo offset non ci sia e che la curva verde sia esattamente la trans-caratteristica del nostro *TFT*, ne risulterebbe un paradosso, perché, come si vede graficamente, le soglie V_{tP} e V_{tN} risulterebbero lontanissime, oltre a cambiare i valori di mobilità, e la corrente non potrebbe avere questa forma, dal momento che sarebbe praticamente sempre spento. Allo stesso tempo, eliminare completamente lo spostamento verso l'alto, quindi studiare la caratteristica con il minimo appartenente all'asse delle ascisse non può avere senso, dal momento che, in quel caso, dovrebbe esserci per forza una regione in cui il transistor è spento, almeno secondo il nostro modello, cosa che abbiamo già detto non essere vera. Abbiamo provato, quindi, a ricavare un valore univoco per questo contributo forzando il transistor a spegnersi, da togliere poi alle misure a varie V_{PN} per fare la caratterizzazione, così da verificare e misurare solo il contributo di questa resistenza. Per fare ciò abbiamo optato per due metodi:

- 1. Misure con Scan Rate variabile
 - 2. <u>Misure con V_{PN} variabile</u>

4.4.1.1 SCAN RATE VARIABILE

Annullare il contributo del transistor attraverso lo Scan Rate variabile significa fare la misura in maniera talmente rapida da non permettere al transistor di rispondere in tempo alle variazioni di grandezze impresse. Abbiamo già definito quali sono tutti i parametri o componenti da poter manipolare per variare lo Scan Rate, ovvero il *delay time*, i filtri dell'*ADC* e la risoluzione. Abbiamo provato, quindi, a fare una misura lenta, cioè con i filtri dell'*ADC* attivati, *delay time* a *600 ms*, l'*ADC* impostato in alta risoluzione, e *compliance* automatica, a cui abbiamo poi sovrapposto la misura più veloce possibile, con i filtri dell'*ADC* disattivati, *delay time* nullo e *ADC* impostato la *compliance* e i *range* il più vicino possibile ai valori mostrati dalla misura lenta, così da evitare che lo strumento cercasse in automatico a quali valori impostarsi.



Figura 26: Confronto tra misura lenta e misura veloce

Purtroppo, la misura più veloce non è sufficiente a far smettere di funzionare il TFT, ma serve soltanto a ridurre leggermente l'isteresi, come già visto. Inoltre, come avevamo visto anche nelle misure impulsate con W piccolissimo, nella misura più veloce si inverte il verso dell'isteresi; infatti, nella misura lenta la curva di andata è più alta di quella di ritorno, mentre nella misura veloce accade il contrario.

4.4.1.2 V_{PN} VARIABILE

Forzare il transistor a spegnersi con le V_{PN} variabili significa applicare tensioni tra i due elettrodi il più piccole possibile così da allontanare talmente tanto le soglie da far spegnere il dispositivo, e in questo caso dovremmo misurare solamente questo contributo resistivo dato dalla R_{BULK} . Quindi, quello che vorremmo vedere è una misura di R_{BULK} per tensioni piccolissime tra gli elettrodi che rimanga sempre costante, mentre per V_{PN} più grandi mi aspetto che decresca.



Figura 27: IP - VG con VPN da 1 a 500 mV

In *Figura 27* sono rappresentate le $I_P - V_G$ con le V_{PN} variabili, e una cosa che abbiamo voluto notare subito, e che sarà uno dei parametri più importanti che osserveremo nel processo di riduzione, è il rapporto I_{ON} / I_{OFF} . Questo, soprattutto per quanto concerne le applicazioni digitali, vogliamo che sia il più grande possibile, cioè vogliamo in qualche modo massimizzare la differenza tra la corrente di accensione (in quasi tutti i casi presa per V_{TG} negative, essendo maggiormente di *tipo p*), e quella di spegnimento, che sappiamo corrispondere al minimo della curva. Questo, quindi, esula dal discorso sulla R_{BULK} dal momento che, una volta trovato un valore per essa, comporterebbe solo uno slittamento delle curve verso il basso, facendo quindi restare il rapporto I_{ON} / I_{OFF} identico. Anche questo, però, resta un parametro indicativo e basato solamente sulla misura, dal momento che, anche ammettendo che I_{OFF} resti sempre la stessa, applicando tensioni ancora più alte al *Top Gate*, ovviamente I_{ON} crescerà, e con essa il rapporto I_{ON} / I_{OFF} .



Figura 28: Rapporto Ion / IOFF al variare di VPN

Le $I_P - V_G$ della *Figura 27* non hanno molta isteresi, quindi non è stato necessario dividere i casi di andata e ritorno per calcolare il rapporto I_{ON} / I_{OFF} in *Figura 28*. L'andamento è molto interessante, dal momento che, tranne per la misura con $V_{PN} = 1 \ mV$ che mostra un rapporto di 4, al crescere della tensione applicata, il rapporto sembra decrescere praticamente linearmente, passando da 3.3 per $V_{PN} = 10 \ mV$ a 1.7 per $V_{PN} = 500 \ mV$. dalla letteratura sappiamo di dispositivi simili con un rapporto I_{ON} / I_{OFF} oscillante tra 2 e 3, quindi anche questo dispositivo sembra perfettamente in linea, ma comunque sembra dare l'idea di esaltare maggiormente la corrente di accensione per tensioni V_{PN} piccole.



Figura 29: Valore di R_{BULK} al variare di V_{PN}

Comunque, quello che volevamo cercare con le misure a varie V_{PN} era un valore univoco per R_{BULK} , della quale abbiamo graficato l'andamento in *Figura 29*. Quello che sostanzialmente ci aspettavamo si verifica per V_{PN} grandi, ossia una continua decrescita di R_{BULK} al crescere della tensione, mentre immaginavamo che, per V_{PN} piccolissime, il transistor si spegnesse lasciandoci vedere solo il contributo di corrente dato dalla resistenza, che quindi avrebbe dovuto essere costante per tutte queste misure a V_{PN} piccole. Il grafico ideale che ci immaginavamo era quindi formato da una prima parte costante per tensioni piccole, e poi una decrescita per tensioni più grandi. In *Figura 29* questo non avviene, dal momento che si ha per V_{PN} piccolissime un valore di resistenza che sale per poi abbassarsi in corrispondenza più o meno di $V_{PN} = 50 \ mV$. questo si poteva già intuire ad occhio nudo, dal momento che, se fossimo riusciti a spegnere il

transistor, avremmo visto nella zona centrale della curva una parte piatta, che sarebbe corrisposta al contributo di R_{BULK} , ma anche per V_{PN} minuscole la forma caratteristica resta la stessa.

Il fatto che per tensioni piccole la R_{BULK} calasse così considerevolmente ci ha fatto sorgere qualche dubbio, dal momento che, nonostante volessimo trovare per tensioni piccole un andamento costante, in caso contrario ci aspettavamo l'andamento visto per tensioni grandi, e quindi una R_{BULK} che aumenta al diminuire di V_{PN} . Abbiamo verificato, infatti, la presenza di un offset nello strumento di misura che influenzava pesantemente le misure a V_{PN} piccole, mostrando una corrente più alta di quella prevista, e conseguentemente una R_{BULK} più piccola.



Figura 30: Andamento di RBULK confrontato con la sua interpolazione

Il *Fit* dell'andamento, infatti, restituisce esattamente quello che ricercavamo, ovvero l'appiattimento di R_{BULK} per V_{PN} piccole. Nel caso in *Figura 30* il valore di assesta a 114 k Ω , valore di cui tener conto nel momento in cui vanno a ricercare i parametri del dispositivo.

4.5 ESTRAZIONE PARAMETRI

Dall'analisi fatta sulle soglie, quando abbiamo ricavato il modello nel Capitolo 3.1.1 avevamo ammesso che, nella regione centrale della trans-caratteristica, o si è in zona OFF o si è in regione *bipolare*. Avendo appena verificato che effettivamente il transistor non si trovi mai in OFF, per forza ci sarà una regione in cui la modalità di conduzione sarà bipolare. Per fare i *Fit*, quindi, risulta più comodo e facile estrarre i parametri dalla misura con V_{PN} più grande possibile, che però allo stesso tempo risulta la misura in cui è più evidente l'isteresi. Oltre al valore dello spostamento in alto della curva, dato da quella che abbiamo chiamato R_{BULK} , i parametri del transistor che estraiamo sono le tensioni di soglia e le mobilità con i relativi fattori di modulazione



Figura 31: Tipica forma delle IP - VG da cui estraiamo i parametri

Sostanzialmente le curve con cui abbiamo a che fare sono come quelle in *Figura 31*, e i parametri sono stati estrapolati dalle zone di saturazione unipolari con un'interpolazione lineare. Non essendo la curva lineare ci siamo affidati sostanzialmente a due metodi: uno utilizzando la derivata prima e uno utilizzando la derivata seconda.

4.5.1 DERIVATA PRIMA

Dal momento che il *Fit* non viene utilizzando la misura direttamente, dal momento che nel nostro modello non è previsto il contributo di R_{BULK} , in questo metodo ci siamo rifatti alla misura con il minimo della curva appartenente all'asse delle ascisse, come in *Figura 32*.



Figura 32: Traslazione della curva per estrarre i parametri col metodo della derivata prima

Dalle equazioni del modello nel Capitolo *3.1.1* possiamo riscrivere le formule per le correnti nelle zone di saturazione ambipolari nel seguente modo:

$$I_{sat,P} = \frac{1}{\alpha_P + 2} C_{top} \frac{W}{L} \mu_P^* \cdot (V_G - V_{tP} - V_P)^{\alpha_P + 2} \quad in \ cui \qquad \mu_P^* = \frac{\mu_{0P}}{V_0^{2 + \alpha_P}}$$
$$I_{sat,N} = \frac{1}{\alpha_N + 2} C_{top} \frac{W}{L} \mu_N^* \cdot (V_G - V_{tN} - V_N)^{\alpha_N + 2} \quad in \ cui \qquad \mu_N^* = \frac{\mu_{0N}}{V_0^{2 + \alpha_N}}$$

Da queste, facendone la derivata rispetto alla tensione V_G , si ottengono le espressioni:

$$I'_{sat,P} = C_{top} \frac{W}{L} \mu_P^* \cdot (V_G - V_{tP} - V_P)^{\alpha_P + 1}$$

$$I'_{sat,N} = C_{top} \frac{W}{L} \mu_N^* \cdot (V_G - V_{tN} - V_N)^{\alpha_N + 1}$$

L'obiettivo, come già detto, è quello di ottenere una funzione dipendente linearmente dalla tensione di Gate, cosa non vera per quanto riguarda la derivata, a causa dei fattori di modulazione, ma la soluzione è quella di fare il rapporto tra la corrente e la sua derivata, che possiamo scrivere:

$$H_{P} = \frac{I_{sat,P}}{I'_{sat,P}} = \frac{\frac{1}{\alpha_{P} + 2} C_{top} \frac{W}{L} \mu_{P}^{*} \cdot (V_{G} - V_{tP} - V_{P})^{\alpha_{P} + 2}}{C_{top} \frac{W}{L} \mu_{P}^{*} \cdot (V_{G} - V_{tP} - V_{P})^{\alpha_{P} + 1}} = \frac{V_{G} - V_{tP} - V_{P}}{\alpha_{P} + 2}$$
$$H_{N} = \frac{I_{sat,N}}{I'_{sat,N}} = \frac{\frac{1}{\alpha_{N} + 2} C_{top} \frac{W}{L} \mu_{N}^{*} \cdot (V_{G} - V_{tN} - V_{N})^{\alpha_{N} + 2}}{C_{top} \frac{W}{L} \mu_{N}^{*} \cdot (V_{G} - V_{tN} - V_{N})^{\alpha_{N} + 1}} = \frac{V_{G} - V_{tN} - V_{N}}{\alpha_{N} + 2}$$

Queste sono espressioni che dipendono linearmente da V_G ; infatti, si possono vedere come equazioni della retta $H = mV_G + q$, da cui si possono ottenere le espressioni:

$$m_P = \frac{1}{\alpha_P + 2} \implies \alpha_P = \frac{1}{m_P} - 2$$

$$m_N = \frac{1}{\alpha_N + 2} \implies \alpha_N = \frac{1}{m_N} - 2$$

$$q_P = \frac{-V_{tP} - V_P}{\alpha_P + 2} \implies V_{tP} = -q_P \cdot (\alpha_P + 2) - V_P = -\frac{q_P}{m_P} - V_P$$

$$q_N = \frac{-V_{tN} - V_N}{\alpha_N + 2} \implies V_{tN} = -q_N \cdot (\alpha_N + 2) - V_N = -\frac{q_N}{m_N} - V_N$$



Figura 33: Andamento della funzione H

Naturalmente, i valori della tensione di *Top Gate* in cui facciamo l'interpolazione lineare non possono essere scelti casualmente, ma devono rientrare nell'intervallo dettato dalle condizioni poste per fare il *Fit*, ovvero quello di essere in zona di saturazione unipolare. Questo si traduce in tre condizioni per la tensione V_G , che sono:

	CONDUZIONE P	CONDUZIONE N
ACCENSIONE	$V_G - V_{tP} < V_P$	$V_G - V_{tN} > V_N$
SATURAZIONE	$V_G - V_{tP} > V_N$	$V_G - V_{tN} < V_P$
UNIPOLARITÀ	$V_G - V_{tN} < V_N$	$V_G - V_{tP} > V_P$

Tabella 1: Condizioni da verificare per fare il Fit nelle regioni giuste

Quindi, avendo le espressioni da cui ricavare i parametri, e dopo avere verificato le condizioni nella *Tabella 1*, troviamo dei valori, che, sostituiti nelle equazioni del modello dovrebbero seguire più o meno la curva originale.



Figura 34: Confronto tra misura e modello ricavato col metodo della derivata prima

In *Figura 34* si vedono la misura e il modello sovrapposti, con evidenziate le regioni di funzionamento sia per p che per n, e si nota come in questo caso il *Fit* venga molto bene, dal momento che le due curve quasi combaciano. La regione ambipolare è abbastanza stretta (60 mV circa), e si nota anche come il funzionamento a *tipo n* non riesca mai a raggiungere la zona lineare, e anche per la parte p la zona lineare è molto ridotta, mentre per la maggior parte delle tensioni al Gate il dispositivo funziona in saturazione. I parametri ricavati sono:

• $R_{BULK} = 39.2 \ k\Omega$ • $\alpha_P = 0.888$ • $\alpha_N = 0.072$ • $V_{tP} = 126 \ mV$ • $V_{tN} = 575 \ mV$ • $\mu_P^* = 0.077 \ \frac{cm^2}{V^{\alpha_P+1}s}$ • $\mu_N^* = 0.022 \ \frac{cm^2}{V^{\alpha_N+1}s}$ Precisiamo che R_{BULK} è il valore corrispondente all'Offset sottratto alla misura originale per ricavare i parametri, e che gli ultimi due parametri non sono le effettive mobilità del transistor, proprio per la presenza dei fattori di mobilità non nulli. Infatti, per la presenza di questi fattori, la mobilità sarà legata alla tensione del *Top Gate*, senza avere un valore univoco; perciò, noi abbiamo deciso di calcolare le mobilità a parità di modulo di *tensione di Overdrive*, ad esempio con $|V_{OV}| = 500 \text{ mV}$. Si ricavano dei valori pari a:

- $\mu_{FET,P} = \mu_P^* \cdot |V_{OV}|^{\alpha_P} = 0.042 \ \frac{cm^2}{Vs}$
- $\mu_{FET,N} = \mu_N^* \cdot |V_{OV}|^{\alpha_N} = 0.021 \ \frac{cm^2}{v_S}$

In questo caso si trova una mobilità doppia per la parte p rispetto alla parte n, ma sono stati trovati anche dei casi con mobilità simili, e in casi rarissimi una mobilità degli elettroni maggiore di quella delle lacune, ma comunque l'ordine di grandezza è comparabile con la letteratura degli studi effettuati sull'rGO.

4.5.2 DERIVATA SECONDA

Nel metodo della derivata prima avevamo tolto tutto il contributo costante nella misura, e, anche se nella derivata questo contributo viene comunque cancellato, nel momento in cui noi andiamo a ricavare i parametri dalla funzione linearizzata H, il contributo di R_{BULK} torna a farsi presente, dal momento che H è il rapporto tra la corrente I_P e la sua derivata. Quindi, questo metodo, nonostante si utilizzi la derivata, continua a dipendere da questo contributo, che viene tolto completamente nel nostro caso, ma potrebbe non essere da eliminare completamente. Da questo interrogativo abbiamo trovato un metodo alternativo per riuscire ad esulare il calcolo dei parametri e renderlo indipendente da questo contributo. Infatti, abbiamo provato ad utilizzare come funzione linearizzata non il rapporto tra la corrente e la sua derivata, bensì il rapporto tra la derivata e la derivata seconda. Riprendendo in mano le equazioni abbiamo quindi:

$$I'_{sat,P} = C_{top} \frac{W}{L} \mu_P^* \cdot (V_G - V_{tP} - V_P)^{\alpha_P + 1}$$

$$I'_{sat,N} = C_{top} \frac{W}{L} \mu_N^* \cdot (V_G - V_{tN} - V_N)^{\alpha_N + 1}$$
$$I''_{sat,P} = (\alpha_P + 1) \cdot C_{top} \frac{W}{L} \mu_P^* \cdot (V_G - V_{tP} - V_P)^{\alpha_P}$$
$$I''_{sat,N} = (\alpha_N + 1) \cdot C_{top} \frac{W}{L} \mu_N^* \cdot (V_G - V_{tN} - V_N)^{\alpha_N}$$

Dal momento che la derivata prima annulla il contributo costante dell'Offset, anche nella derivata seconda questo contributo sarà assente, e di conseguenza anche nel rapporto tra i due. Possiamo quindi scrivere le espressioni dei rapporti, denominati Z_P e Z_N come:

$$Z_{P} = \frac{I'_{sat,P}}{I''_{sat,P}} = \frac{C_{top} \frac{W}{L} \mu_{P}^{*} \cdot (V_{G} - V_{tP} - V_{P})^{\alpha_{P}+1}}{(\alpha_{P} + 1) \cdot C_{top} \frac{W}{L} \mu_{P}^{*} \cdot (V_{G} - V_{tP} - V_{P})^{\alpha_{P}}} = \frac{V_{G} - V_{tP} - V_{P}}{\alpha_{P} + 1}$$
$$Z_{N} = \frac{I'_{sat,N}}{I''_{sat,N}} = \frac{C_{top} \frac{W}{L} \mu_{N}^{*} \cdot (V_{G} - V_{tN} - V_{N})^{\alpha_{N}+1}}{(\alpha_{N} + 1) \cdot C_{top} \frac{W}{L} \mu_{N}^{*} \cdot (V_{G} - V_{tN} - V_{N})^{\alpha_{N}}} = \frac{V_{G} - V_{tN} - V_{N}}{\alpha_{N} + 1}$$

Le espressioni sono molto simili al caso con la derivata prima, ma in questo caso stiamo togliendo qualsiasi tipo di dipendenza del *Fit* dal contributo costante dato da R_{BULK} , e quindi i parametri estratti dovrebbero dipendere teoricamente solo dalle caratteristiche del transistor. Possiamo quindi scrivere:

$$m_P = \frac{1}{\alpha_P + 1} \implies \alpha_P = \frac{1}{m_P} - 1$$
$$m_N = \frac{1}{\alpha_N + 1} \implies \alpha_N = \frac{1}{m_N} - 1$$
$$q_P = \frac{-V_{tP} - V_P}{\alpha_P + 1} \implies V_{tP} = -q_P \cdot (\alpha_P + 1) - V_P = -\frac{q_P}{m_P} - V_P$$

$$q_N = \frac{-V_{tN} - V_N}{\alpha_N + 1} \implies V_{tN} = -q_N \cdot (\alpha_N + 1) - V_N = -\frac{q_N}{m_N} - V_N$$

Mentre per i coefficienti angolari m_P e m_N si trovano delle espressioni molto simili al caso in cui abbiamo usato la derivata prima, per quanto riguarda i termini noti q_P e q_N troviamo delle espressioni identiche; la cosa che cambia è la funzione Z che risulta diversa da H.



Figura 35: Andamento della funzione Z

La funzione H, a seconda che sottraessimo tutto il contributo di R_{BULK} oppure solo una parte, poteva avere degli andamenti completamente diversi, mentre la funzione Z non ne risente per nulla. Da qui, però, l'approccio che abbiamo utilizzato è un po' diverso. Infatti, dalle espressioni sopra noi possiamo ricavare le soglie e i coefficienti di modulazione α , che abbiamo già discusso essere indipendenti da R_{BULK} con questo metodo. Quello che rimane da trovare sono, però, i valori di mobilità, il cui valore dipende purtroppo da quanto effettivamente influisce l'offset, e conseguentemente R_{BULK} . Soprattutto, avendo già visto come R_{BULK} dipenda dalla tensione V_{PN} , per quanto appena detto anche le mobilità dovrebbero esserne dipendenti, e quindi ci siamo chiesti se fosse più giusto calcolare sempre tutti i parametri dalle misure a V_{PN} variabili, oppure se ricavare soglie e α da una misura, ritenerla valida per qualsiasi V_{PN} , e calcolare successivamente solo le mobilità e R_{BULK} .

Per questa verifica abbiamo ricavato dalle equazioni precedenti α_P , α_N , $V_{tP} e V_{tN}$ dalla misura in cui era più facile farlo, ovvero quella con $V_{PN} = 500 \text{ mV}$, verificato le condizioni della *Tabella* I, e poi abbiamo usato gli stessi parametri ricavati da questa misura nelle equazioni del modello per fare il *Fit* della misura con $V_{PN} = 400 \text{ mV}$. Però, nel modello vanno inseriti anche i valori di mobilità, che abbiamo ricavato tramite un ciclo *for* per trovare l' R_{BULK} ottimale che minimizzasse la differenza tra la misura e il *Fit*. A questa R_{BULK} trovata, che non è detto essere corrispondente a tutto il contributo di Offset, corrisponderanno dei valori di mobilità ottimali, che andranno inseriti nel modello. Il *Fit* risultante siamo andati a confrontarlo direttamente con il *Fit* ricavato estraendo tutti i parametri dalla misura con $V_{PN} = 400 \text{ mV}$.



Figura 36: Differenze tra i due procedimenti con la derivata seconda

Questo metodo dei confronti si può riassumere in *Figura 36*, e quindi in ogni caso si può assumere che almeno il calcolo delle soglie sia preciso, dal momento che considera solo la caratteristica del transistor, mentre per gli altri parametri si nota una certa differenza, sempre partendo dal presupposto che eliminare totalmente il contributo dell'Offset non dovrebbe essere giusto dal punto di vista teorico.



Figura 37: Confronto tra misura e modello utilizzando il metodo diretto nella misura con V_{PN} = 500 mV

In *Figura 37* è rappresentato il confronto tra la misura con $V_{PN} = 500 \text{ mV}$ e il rispettivo modello, i cui parametri sono stati calcolati col metodo della derivata seconda. Vediamo come anche in questo caso il modello approssimi molto bene la misura, almeno nella parte di funzionamento in saturazione, vale per cui la pena confrontare i parametri estratti con i due metodi:

DERIVATA PRIMA

- $R_{BULK} = 39.2 \ k\Omega$
 - $\alpha_P = 0.888$
 - $\alpha_N = 0.072$
 - $V_{tP} = 126 \, mV$
- $V_{tN} = 575 \, mV$
- $\mu_P^* = 0.077 \frac{cm^2}{v^{\alpha_P + 1}s}$ • $\mu_P^* = 0.058 \frac{cm^2}{v^{\alpha_P+1}c}$
- $\mu_N^* = 0.022 \frac{cm^2}{v^{\alpha_N+1}s}$
- $\mu_{FET,P} = 0.042 \frac{cm^2}{Vs}$
- $\mu_{FET,N} = 0.021 \frac{cm^2}{Vs}$

• $R_{BULK} = 39.6 k\Omega$

DERIVATA SECONDA

- $\alpha_P = 0.481$
- $\alpha_N = 0.184$
- $V_{tP} = 96 \, mV$
- $V_{tN} = 536 \, mV$

•
$$\mu_N^* = 0.021 \ \frac{cm^2}{V^{\alpha_N + 1}s}$$

- $\mu_{FET,P} = 0.042 \ \frac{cm^2}{Vs}$
- $\mu_{FET,N} = 0.018 \frac{cm^2}{Vs}$

I valori trovati differiscono leggermente, ma sono differenze accettabili, e questo giustifica sia il fatto che nella misura con la derivata prima abbiamo sottratto tutto il contributo di R_{BULK} , sia il fatto che poi i due valori di R_{BULK} trovati sono praticamente uguali. Utilizzare il metodo con la derivata prima sottraendo tutto l'Offset o utilizzare il metodo della derivata seconda abbiamo capito essere sostanzialmente equivalenti, anche se abbiamo già dimostrato la maggior robustezza del secondo. L'ultima cosa che resta da capire è se il modello riesce a rimanere fedele alle misure a diverse V_{PN} utilizzando le soglie e gli α ricavati da una sola misura. In *Figura 38*, quindi, sono mostrate le misure con i relativi *Fit* delle $I_P - V_G \operatorname{con} V_{PN} = 400 \text{ mV}$, in un caso facendo tutto il procedimento con la derivata seconda direttamente sulla misura, e nell'altro caso calcolando α e soglie dalla misura con $V_{PN} = 500 mV$.



Figura 38: Confronto tra metodo diretto (sopra) e metodo indiretto (sotto) nella misura con V_{PN} = 400 mV

In questo caso la differenza è molto più evidente anche a livello visivo; infatti, nel caso del calcolo diretto si ha il modello che approssima perfettamente la curva nella zona centrale in saturazione, mentre non riesce a seguirne l'andamento nella zona lineare. Nel caso in cui abbiamo mantenuto le soglie uguali si ha, invece, che anche in zona lineare l'andamento della curva viene mantenuto abbastanza simile, anche se sembra approssimare meglio la parte p della parte n. Cosa molto interessante è che, in questo ultimo caso, seguendo il modello dovremmo trovare una piccola zona in cui il transistor è *OFF*, cosa che dalla misura non risulta. Un ulteriore verifica sulle differenze dei due metodi la si può vedere dai parametri estratti:

METODO DIRETTO

METODO INDIRETTO

• $\alpha_P = 0.481$

• $\alpha_N = 0.184$

• $V_{tP} = 96 \, mV$

• $V_{tN} = 536 \, mV$

 $P+1_{c}$

- $R_{BULK} = 38 \ k\Omega$ $R_{BULK} = 35.1 \ k\Omega$
- $\alpha_P = 0.602$
- $\alpha_N = 0.512$
- $V_{tP} = 267 \ mV$
- $V_{tN} = 562 \ mV$

•
$$\mu_P^* = 0.033 \frac{cm^2}{V^{\alpha_P + 1}s}$$
 • $\mu_P^* = 0.091 \frac{c}{V^{\alpha_P}}$

•
$$\mu_N^* = 0.037 \ \frac{cm^2}{V^{\alpha_N + 1}s}$$
 • $\mu_N^* = 0.009 \ \frac{cm^2}{V^{\alpha_N + 1}s}$

•
$$\mu_{FET,P} = 0.022 \frac{cm^2}{Vs}$$
 • $\mu_{FET,P} = 0.065 \frac{cm^2}{Vs}$

•
$$\mu_{FET,N} = 0.026 \ \frac{cm^2}{Vs}$$
 • $\mu_{FET,N} = 0.008 \ \frac{cm^2}{Vs}$

Dai parametri è più evidente come cambi molto usando uno dei due metodi rispetto all'altro. Infatti, con il metodo indiretto si trova una mobilità delle lacune quasi dieci volte quella degli elettroni, mentre nel metodo diretto erano quasi comparabili, cosa che si poteva notare anche semplicemente dai grafici. Quindi, il metodo diretto sembrerebbe approssimare meglio anche alla luce dei parametri estratti, nonostante sarebbe teoricamente più corretto l'approccio del metodo indiretto, dal momento che le soglie del transistor non dovrebbero dipendere dalla tensione V_{PN} . Infatti, entrambi i metodi evidenziano che ci sia qualcosa che manca nel modello, oltre al problema riscontrato dell'Offset, che però abbiamo risolto col metodo della derivata seconda.

4.6 RIDUZIONE ELETTROCHIMICA DEL GO

Oltre alle misure di caratterizzazione dei dispositivi, la maggior parte del lavoro di questa tesi è stato incentrato sulla ricerca di un metodo ottimale per la riduzione del GO, in particolare sono stati sempre utilizzati metodi di riduzione elettrochimica, anche se con delle sostanziali differenze. Innanzitutto, volendo iniettare elettroni all'interno del GO, facciamo passare la corrente tra un elettrodo, il *Top Gate*, e un altro elettrodo, che corrisponde ai terminali P ed N cortocircuitati. Si fa questo perché il GO è depositato sopra i contatti, e volendo formare un canale tra di essi, devono per forza essere cortocircuitati, altrimenti le linee del campo elettrico andrebbero solo verso uno dei due terminali, non permettendo la formazione del canale. Una cosa in comune tra tutti i metodi utilizzati è che la riduzione è stata effettuata con la placchetta d'oro, per il discorso già affrontato del processo dipendente dall'area ricoperta dall'elettrodo, che viene posta sempre ad un potenziale costante fisso a 0 Volt. Anche il *Bottom Gate* viene sempre lasciato allo stesso potenziale di 0 Volt perché lasciandolo flottante rischierebbe di porsi sempre ad un potenziale, il che non permetterebbe una buona riproducibilità.



Figura 39: Sezione verticale del transistor e set-up durante le riduzioni elettrochimiche

In *Figura* 39 si vede in che modo sono stati fatti i collegamenti per le riduzioni, mentre quello che manca è una definizione delle grandezze impresse al terminale P/N a seconda dei vari metodi utilizzati, che possiamo riassumere in:

- *Ciclo-Voltammetric Reduction (CVR):* questo è il metodo classico, in cui la tensione al terminale *P/N* viene fatta variare da 0 a -3 *Volt* e viceversa, mentre viene misurata la corrente, che va sostanzialmente tutta sul *Top Gate*.
- Staircase Current Reduction (SCR): viene impressa al terminale P/N una corrente negativa per un determinato tempo (solitamente 10 secondi), e ai passi successivi si ripete imprimendo una corrente sempre crescente in modulo.
- *Pulsed Current Reduction (PCR)*: viene impressa al terminale *P/N* una determinata corrente negativa per un determinato tempo breve (*1* o *2 secondi*), e viene ripetuto il procedimento svariate volte.
- *Staircase Voltage Reduction (SVR)*: viene impressa al terminale *P/N* una tensione negativa per un determinato tempo (solitamente *10 secondi*), e ai passi successivi si ripete imprimendo una tensione sempre crescente in modulo.
- **Pulsed Voltage Reduction (PVR)**: viene impressa al terminale *P/N* una determinata tensione negativa per un determinato tempo breve (1 o 2 secondi), e viene ripetuto il procedimento svariate volte.

Le tensioni e le correnti negative applicate al terminale P/N sono coerenti col processo elettrochimico che vogliamo attuare. Nelle riduzioni in tensione, infatti, se il terminale P/N è sempre posto ad un potenziale minore o uguale della placchetta d'oro, si viene a generare un campo elettrico dall'oro agli elettrodi, che equivale al passaggio di elettroni dagli elettrodi all'oro, passando per il GO, dal momento che l'acqua permea all'interno del materiale. Per le riduzioni in corrente, coerentemente con la notazione utilizzata in elettrotecnica, forzare una corrente negativa a terminale P/N porta quest'ultimo a portarsi ad un potenziale negativo, e quindi inferiore a quello della placchetta d'oro, come nel caso delle riduzioni in tensione.

4.6.1 CICLO-VOLTAMMETRIC REDUCTION (CVR)

Il metodo classico di riduzione elettrochimica non prevedeva inizialmente un'automatizzazione del processo, mentre per gli altri casi è stato fatto un protocollo di misura che alternasse le misure di riduzione a quelle di caratterizzazione. Comunque, manualmente è stato fatto lo stesso questo procedimento, un po' per monitorare i livelli di riduzione (attraverso il calcolo di R_{BULK} dalle misure), e un po' per controllare che il dispositivo non si rompesse. Infatti, troppi cicli o

tensioni troppo elevate rischiano di ridurre talmente tanto il *GO* da distruggerne la struttura, e per questo si è cercato di non andare mai oltre i *-3 Volt*, almeno in questo caso.



Figura 40: Corrente CVR (sinistra) e misure di resistenza dopo ogni ciclo (destra)

Nel grafico a sinistra si può notare la classica forma della *corrente di riduzione ciclovoltammetrica*, e si nota come per tutti i cicli i picchi di corrente siano sempre compresi tra -6 e -15 μ A. A destra invece sono le misure da cui ricaviamo la resistenza, e in cui è abbastanza evidente l'effetto della riduzione. Infatti, nonostante fossero già stati fatti dei cicli di riduzione sul transistor accoppiato a questo, la riduzione del GO non è avvenuta, e infatti la curva rossa rappresenta un circuito aperto, mentre già dopo il terzo ciclo si ottiene una resistenza molto bassa, di 81 k Ω (curva blu). Andando avanti con le riduzioni, si ottiene dopo il quinto ciclo una resistenza di 53 k Ω (curva verde), e dopo otto cicli 48 k Ω (curva rosa). Questi valori, intorno ai 50 k Ω , sono quelli che abbiamo trovato essere il limite del livello di riduzione raggiungibile con questo metodo, ovvero non siamo mai riusciti ad ottenere valori minori senza la rottura del dispositivo. Infatti, in questo caso abbiamo provato ad andare oltre, e il risultato che si vede nella curva azzurra dimostra la rottura del dispositivo.



Figura 41: Corrente CVR dei tre cicli fatti su un altro dispositivo

In *Figura 41*, invece, sono rappresentati i tre cicli di riduzione effettuati su un altro dispositivo, in cui si notano dei valori per i picchi di corrente leggermente inferiori a quelli mostrati sopra. Nelle correnti di riduzione non abbiamo mai notato valori di picco inferiori in modulo a $5 \mu A$, che rappresenta una sorta di limite inferiore per i valori di corrente di riduzione che si troveranno con questo metodo. Anche per i valori di tensione si può fare lo stesso ragionamento; infatti, entrambe le figure si possono vedere sostanzialmente come delle rette a tre pendenze in funzione della tensione: da 0 a circa -1 *Volt* si ha corrente pressoché nulla, da -1 a -2.5 *Volt* circa si ha una leggera pendenza, che però non fa raggiungere i desiderati valori di corrente, e da -2.5 a -3 *Volt* la pendenza aumenta ulteriormente, giungendo ai valori di corrente necessari per la riduzione. Questo ci ha fatto supporre che le tensioni operative da raggiungere anche nelle riduzioni in corrente fossero quelle comprese in questo intervallo, cercando di non andare troppo oltre i -3 *Volt*, per evitare di rompere il transistor.

4.6.2 RIDUZIONI IN CORRENTE

Dalle CVR abbiamo trovato quali sono i range di corrente e tensione per ridurre il materiale, e partendo da questi valori ci è venuta in mente di fare le riduzioni in corrente. Infatti, se nelle CVR la misura di riduzione mostra la corrente di riduzione in funzione della tensione applicata agli elettrodi, per la riduzione in corrente noi applichiamo un determinato valore di corrente per un certo tempo, monitorando la tensione che cade tra gli elettrodi durante questo tempo. Infatti, durante le CVR, il tempo per cui vengono mantenute le tensioni applicate dura il tempo tra un campionamento e l'altro, determinato dal delay time, quindi un periodo abbastanza breve. Da qui abbiamo pensato di provare ad applicare non una tensione variabile, ma una corrente fissa, e vedere come, non tanto i valori, quanto i tempi per cui vengono mantenuti, influenzino il livello di riduzione. L'approccio si è diviso sostanzialmente in due strade, una più graduale, applicando correnti sempre più grandi per un tempo abbastanza lungo, e una più "brute force", cioè applicando correnti più grandi ma uguali, per tempi più brevi. L'obiettivo è quello di capire se una riduzione lenta possa essere meglio di una più impulsiva e rapida, dal momento che non ci è chiaro esattamente se la riduzione avvenga solo nello strato superficiale del GO, o quanto vada effettivamente in profondità nel materiale. Ad esempio, una riduzione graduale potrebbe "preparare" il GO a ridursi anche negli strati più profondi, aumentando conseguentemente le prestazioni in termini di conducibilità del TFT. Abbiamo fatto due protocolli per fare le misure automaticamente, alternando i passi di riduzione con le $I_P - V_G$, e in alcuni casi anche le misure di resistenza, così da monitorare in tempo reale i livelli di riduzione, l'eventuale rottura del dispositivo, o il malfunzionamento del processo. Infatti, oltre ad avere un monitoraggio della resistenza, che continuiamo a chiamare R_{BULK} , tramite le $I_P - V_G$ abbiamo fatto una stima del rapporto ION | IOFF, che idealmente vorremmo massimizzare, e non è detto che questo risulti massimo in corrispondenza della R_{BULK} più piccola. Perciò quest'ultima da qui in avanti sarà solamente un riferimento per capire il livello di riduzione raggiunto, usato come riferimento per calcolare quanti elettroni iniettare per raggiungere un certo livello, ma il vero parametro su cui basiamo l'efficacia del processo è senza dubbio il rapporto $I_{ON} \setminus I_{OFF}$.

4.6.2.1 STAIRCASE CURRENT REDUCTION (SCR)

La *SCR* consiste nell'applicare una corrente costante per *dieci secondi*, facendo crescere la corrente ad ogni ciclo di un passo di corrente definito precedentemente. Abbiamo già detto che vi è una relazione lineare tra gli elettroni iniettati, e quindi la corrente che imponiamo, e l'area degli elettrodi coperta dal *GO*, e quindi inizialmente avevamo ipotizzato di imporre correnti

doppie per i transistor più grandi. In realtà, se dovessimo fare questo tipo di ragionamento dovremmo applicare il quadruplo della corrente, avendo i dispositivi grandi sia *L* che *W* doppia rispetto a quelli piccoli, ma così facendo si sarebbero applicate correnti troppo grandi per il numero di cicli che volevamo fare, ovvero più di venti. Per questo motivo non è stato mantenuto un criterio stabile sia come valori di partenza, che chiameremo I_{START} , sia come passo ΔI , né come numero di passi *N*.



Figura 42: Andamento degli impulsi nella SCR

Il protocollo esegue i cicli come in *Figura 42*, alternando gli impulsi di riduzione alle transcaratteristiche, o inizialmente alle misure di resistenza. Qui mostriamo i risultati della *SCR* su un dispositivo, utilizzando come parametri $I_{START} = -500 nA$ e $\Delta I = -500nA$ e N = 20. Abbiamo ricavato un valore approssimativo di R_{BULK} sia dalla $I_P - V_G$ (dividendo la tensione V_{PN} per il valore minimo di I_P), sia dalla misura di resistenza (facendo un *Fit lineare* e ricavando la pendenza della retta), per ogni ciclo, osservandone l'andamento. Inoltre, abbiamo monitorato il picco di tensione raggiunto da $V_{P/N}$ al termine dei dieci secondi dell'impulso, e come ultima cosa, ma forse la più importante, il rapporto I_{ON}/I_{OFF} , sia per le curve di andata che per quella di ritorno, dal momento che dobbiamo tenere conto che in praticamente tutte le misure vi è un contributo di leakage che è spesso basso, ma non così trascurabile.



Figura 43: Picco di tensione durante il ciclo n. 4 (sinistra) e andamento di tutti i picchi dei cicli SCR

In *Figura 43* si vede il classico andamento della tensione V_{PN} durante l'impulso di *10 secondi*, da cui abbiamo estrapolato il valore corrispondente all'ultimo punto del campionamento, e a destra si vedono tutti i picchi misurati durante i *20 cicli*. Si noti che il conteggio parte dal *quarto ciclo*, dal momento che è il ciclo in cui si ha la riduzione del *GO*, ovvero il punto in cui il dispositivo inizia a comportarsi da transistor. Il valore di corrente corrispondente a questo ciclo è -2 μ A, che è un valore relativamente basso, rispetto ai valori che trovavamo per le *CVR*, ma è dato dal fatto che il valore viene mantenuto per *10 secondi*, che è considerabile come un tempo abbastanza lungo. Invece, per quanto riguarda la tensione, essa risulta essere uguale a -*2.92 Volt* in corrispondenza del quarto ciclo, assolutamente nell'intervallo di tensioni necessario per la riduzione. Da questo valore di tensione si inizia ad avere picchi sempre più negativi, arrivando fino a -*4 Volt*, per poi tornare a salire intorno al *dodicesimo ciclo*. Dal *tredicesimo ciclo*, poi, il picco torna a scendere, e questo strano andamento può essere dovuto al fatto che durante la misura abbiamo avvicinato la placchetta d'oro per non perdere il contatto con il *GO*, ma quello più interessante resta il fatto che la tensione a cui si è ridotto rientra nell'intervallo ipotizzato precedentemente.



Figura 44: I_P - V_G dopo ogni ciclo SCR

In *Figura 44* sono riportate alcune delle venti $I_P - V_G$ misurate tra un ciclo e l'altro, da cui si nota facilmente come si verifichi uno spostamento verso l'alto delle curve, e in cui la prima misura (curva rossa) risulta impercettibile sulla scala delle altre. Sono riportati i versi di corrente di andata e ritorno solamente di una curva, dal momento che risulta uguale per tutte le misure. Le cose che si notano sono sostanzialmente che le maggiori variazioni avvengano nei primi cicli, mentre negli ultimi le curve restano abbastanza simili, e che andando avanti con le riduzioni si manifesta il comportamento di *tipo n*, che nei primi 7 *cicli* risulta assente. Le misure, essendo state fatte tutte con la stessa V_{PN} , evidenziano con il loro traslare verso l'alto un cambiamento di quella che noi abbiamo definito come R_{BULK} .



Figura 45: Andamento di R_{BULK} durante i cicli SCR

In *Figura 45* si spiega quello che si diceva precedentemente, ovvero che la misura di resistenza veniva fatta solo per tenere conto del livello di riduzione, anche se i valori di R_{BULK} estratti mantengono praticamente lo stesso andamento di quelli ricavati direttamente dalle $I_P - V_G$. Il grafico ha l'asse delle ordinate in scala logaritmica, per mostrare meglio quanto vari il valore ricavato; infatti, dopo il quarto ciclo troviamo un valore di circa 200 M Ω , mentre al ciclo successivo si misurano 240 k Ω , fino a stabilizzarsi intorno ai 15 k Ω più o meno al nono ciclo. Questo significa che il maggior contributo di riduzione si ha durante i primi cicli, mentre dopo resta più o meno stabile, nonostante l'imposizione di correnti più grandi, anche se resta da capire se ulteriori cicli potrebbero migliorare o peggiorare altre caratteristiche del dispositivo.


Figura 46: Andamento del rapporto Ion / IoFF durante i cicli SCR

Un valore estrapolato su cui abbiamo prestato maggiore attenzione è sicuramente quello del rapporto I_{ON} / I_{OFF} , che dà maggiori informazioni anche su un eventuale sviluppo di questi dispositivi in qualche ambito specifico. In *Figura 46* sono mostrati i valori estratti dalla curva di andata e da quella di ritorno, ricavati semplicemente dividendo il valore massimo assunto dalla corrente, spesso in corrispondenza di $V_{TG} = -0.5$ *Volt*, e il valore minimo (lo stesso utilizzato per il calcolo di R_{BULK}). Si può osservare come in corrispondenza del *quarto ciclo*, in cui si riduce il *GO*, si ha un rapporto di gran lunga superiore ai valori successivi, sia per l'andata che per il ritorno. Infatti, rapporti I_{ON} / I_{OFF} tra 8 e 9 sarebbero da considerare alti per questi tipi di dispositivi, ma riteniamo che questi valori risultino un po' falsati dalla preponderanza della corrente di leakage, che è più impattante nei primi cicli, essendoci un livello di riduzione più basso. Il livello in cui si assesta, ovvero intorno ad un rapporto tra il 2 e il 3, è un valore che si può riscontrare anche dalla letteratura, e una volta raggiunto questo valore sembra rimanere costante.

Dalle misure su questo dispositivo, soprattutto controllando l'andamento di $V_{P/N}$ durante i cicli di riduzione, abbiamo ipotizzato che una durata dell'impulso di *dieci secondi* fosse esagerata, anche perché si nota dalla *Figura 43* che il modulo della tensione inizia a calare ben prima di terminare i *dieci secondi* di misura. Così, anche per vedere quanto se influisse di più il valore di corrente imposta o la durata dell'impulso, abbiamo provato ad attuare il protocollo anche su un altro campione con $I_{START} = -500 nA$ e $\Delta I = -500nA$, ma questa volta con N = 40, quindi il doppio dei cicli. Questa scelta è stata fatta sia perché l'impulso è più breve, e quindi verosimilmente ci vorranno più cicli per ridurre il materiale, e sia perché questo è un dispositivo grande, che idealmente dovrebbe richiedere il doppio della corrente per arrivare allo stesso livello di riduzione.



Figura 47: Picco di tensione durante il ciclo n. 20 (sinistra) e andamento di tutti i picchi dei cicli SCR

Si può vedere immediatamente dalla *Figura 47* quello che in qualche modo ci aspettavamo, ovvero che il numero di cicli necessari per ridurre il *GO* sarebbe stato maggiore, e infatti i cicli necessari sono 20 in questo caso. La durata dell'impulso di 2 secondi non permette al modulo di $V_{P/N}$ di raggiungere un picco per poi calare, e notiamo già una differenza con le misure di riduzione fatte sull'altro dispositivo. Infatti, il picco di tensione in corrispondenza del ventesimo ciclo è di -2.41 Volt, leggermente al di sotto del range di tensioni che avevamo individuato essere l'obiettivo per ridurre il materiale. Questo può essere dovuto al fatto che in questo caso noi abbiamo sollecitato di più il materiale prima di ridurlo effettivamente; infatti, può essere che nei 19 cicli precedenti alla riduzione il materiale si fosse già posto in una condizione in cui il processo sarebbe avvenuta con un picco di tensioni più piccolo. Dopo il primo punto, la tensione $V_{P/N}$ continua a decrescere più o meno linearmente, fino ad arrivare, al quarantesimo ciclo, a -3.07 Volt.



Figura 48: IP - VG dopo ogni ciclo SCR

In *Figura 48*, inizialmente siamo in una situazione analoga alla precedente, in cui abbiamo delle curve che continuano a traslarsi verso l'alto, con però un incremento molto visibile sia del comportamento di *tipo p* che di quello di *tipo n*. Nell'esempio precedente la conduzione *p* manteneva più o meno lo stesso andamento, mentre qui si vede anche ad occhio nudo un netto cambiamento di pendenza sia per tensioni molto negative che molto positive, il che potrebbe farci già supporre un andamento in salita del rapporto I_{ON} / I_{OFF} . Un'altra cosa molto interessante, invece, è la differenza in figura tra le linee continue e quelle tratteggiate; infatti, il *GO* inizia a ridursi al *ventesimo ciclo*, imponendo una corrente di *-10 µA*, e nei cicli successivi si ha la solita traslazione verso l'alto, ma questo fino al *trentaduesimo ciclo* (linea gialla), corrispondente all'imposizione di una corrente di *-16 µA*. Da questo punto in poi, invece di avere una traslazione verso l'alto, si ha una traslazione verso il basso, e questo può essere il segno che stiamo riducendo "troppo", con il rischio che, andando avanti con i cicli, si rompa il dispositivo.



Figura 49: Andamento di RBULK durante i cicli SCR

Per quanto riguarda R_{BULK} , in questo caso l'andamento è abbastanza simile, solo che appena ridotto qui abbiamo una resistenza di 3.8 M Ω , mentre nel dispositivo precedente il primo valore era di 200 M Ω , però anche qui si stabilizza intorno ad un valore di circa 90 k Ω , decisamente più alto dei 15 k Ω del caso precedente. Questo significa che in questo caso, nonostante siano stati fatti più cicli, ossia nonostante siano state iniettate correnti più alte, abbiamo ridotto meno di prima, il che ci fa pensare che la durata dell'impulso giochi un ruolo fondamentale per la riduzione.



Figura 50: Andamento del rapporto Ion / IoFF durante i cicli SCR

Anche in questo caso il rapporto I_{ON}/I_{OFF} parte da un valore più alto per poi scendere e più o meno stabilizzarsi. Qui, per quanto riguarda la curva di ritorno si ritrovano valori compresi tra 2 e 3 come rapporto, che torna sia con la letteratura, e sia con l'altro dispositivo, ma la differenza sostanziale si ritrova nei valori estratti dall'andata, che risultano almeno il doppio rispetto a quelli del ritorno. Questo sicuramente è dovuto al contributo di leakage, che compromette un po' le misure, dal momento che l'unica sostanziale differenza tra i due casi studiati è che il primo è tra i dispositivi piccoli, mentre il secondo è uno di quelli grandi, il che può riflettersi sull'effetto del leakage sulla misura.

4.6.2.2 PULSED CURRENT REDUCTION (PCR)

Dalle *SCR* abbiamo capito che, probabilmente, se il materiale viene prima sollecitato da correnti basse che col tempo crescono, si "prepara" meglio alla riduzione effettiva. Dare invece degli impulsi brevi ma con valori di corrente da subito alti è quello che abbiamo provato a fare con il *PCR*. Abbiamo provato, quindi, ad imprimere sempre la stessa corrente, i cui valori sono circa nell'intervallo ricavato precedentemente dalle *CVR*, per un tempo breve. Come riferimento per quella che chiameremo I_{PULSE} , avevamo individuato nelle *CVR* come intervallo di correnti di riduzione quello tra -6 e -15 μ A, e abbiamo provato alcuni valori in questo intervallo, anche se generalmente per i dispositivi piccoli abbiamo applicato -6 μ A e per quelli grandi -15 μ A.



Figura 51: Caratteristiche dell'impulso del PCR

Se il *SCR* risulta più simile anche alle misure classiche di *CVR*, dal momento che si ha un continuo variare di corrente e tensione nel tempo, questo è l'unico caso in cui la corrente rimane veramente sempre fissa allo stesso valore, rendendo questo metodo più invasivo dal punto di vista della resistenza chimica del *GO*, sia più facile da comprendere, essendo gli impulsi tutti uguali. Di fatto, è vero che con questo metodo il materiale viene sollecitato pesantemente da subito (ricordiamo che valori di -6 μ A sono abbastanza alti), ma è anche vero che fare 40 *cicli* con il metodo della rampa porta ad arrivare a correnti fino a -20 μ A. Delle prove con questo metodo sono state fatte su un campione dello stesso set dei due ridotti con il *SCR*, e come parametri abbiamo impostato $I_{PULSE} = -6 \mu A$ e N = 70.



Figura 52: Picco di tensione durante il ciclo n. 2 (sinistra) e andamento di tutti i picchi dei cicli PCR

In *Figura 52* si possono vedere l'andamento della tensione V_{P/N} relativo al *secondo ciclo* di riduzione, e l'andamento di tutti i picchi per i 70 *cicli* eseguiti, e salta subito all'occhio che il *GO* si è ridotto fin dal *primo ciclo*, cosa che ci si può aspettare, dal momento che la corrente applicata è già più o meno nel range di riduzione. Un'ulteriore cosa che è cambiata è il valore del picco di $V_{P/N}$, che durante il primo ciclo raggiunge *-4.39 Volt*, un valore molto alto rispetto a quelli raggiunti finora. Questo è spiegato dal fatto che al *primo ciclo*, il *GO* rappresenta una resistenza talmente grande che, per imprimere la corrente di *-6* μ *A*, era necessario portarsi ad un potenziale elevato. Nel *SCR*, nonostante la riduzione avvenisse dopo alcuni cicli, quelli antecedenti a questo avevano comunque apportato qualche modifica strutturale e chimica al materiale, in un modo che ci è sconosciuto. Infatti, noi decretiamo che il materiale si sia ridotto

ad un determinato ciclo nel momento in cui, applicando una tensione tra i terminali P ed N osserviamo un comportamento resistivo, oppure se le trans-caratteristiche sembrano quelle tipiche dei transistor ambipolari, in cui vi è una modulazione della da parte di V_{PN} , ma non è vero che nei cicli antecedenti all'interno del materiale non succeda nulla di rilevante. Infatti, man mano che la resistenza del materiale diminuisce, è sufficiente imporre sempre meno tensione a parità di corrente, e quindi il picco si abbassa in modulo, fino al *ventesimo ciclo* in cui, prima si stabilizza, e poi torna ad aumentare in modulo. Anche nelle *SCR* avevamo il picco che più o meno continuava ad aumentare, ma lì era dovuto al fatto che la corrente che imponevamo era sempre più grande, mentre qui la corrente rimane sempre la stessa, il che rende questo tipo di comportamento interessante, come se veramente stessimo svolgendo il processo opposto da un certo punto in poi.



Figura 53: IP - VG dopo ogni ciclo PCR in cui la corrente aumenta

In *Figura 53* sono mostrate le correnti dopo alcuni cicli di riduzione, fino al *decimo*, in cui si nota la ormai classica traslazione verso l'alto, mostrando un comportamento di *tipo n* praticamente assente, e un comportamento di *tipo p* sempre più accentuato, segnalando che il verso dell'isteresi è per tutte le curve antiorario, come indicano le frecce nella curva rossa. Si noti come la corrente I_P raggiunga anche 150 μ A, un valore abbastanza alto per questi tipi di dispositivi. Quello che, però, è ancora più interessante da notare è cosa accade nei cicli successivi al *decimo*.



Figura 54: IP - VG dopo ogni ciclo PCR in cui la corrente diminuisce

Infatti, in *Figura 54* si vede la differenza tra le trans-caratteristiche dopo il *decimo* e il *ventesimo* ciclo, dove la corrente cala notevolmente. In generale, nei passi successivi al *decimo* vi è uno slittamento delle misure non più verso l'alto, ma verso il basso. Deve quindi essere successo qualcosa a livello chimico nel *GO* tra il *decimo* e il *ventesimo ciclo*, che coincide esattamente

con l'area in cui l'andamento dei picchi di tensione dei cicli di riduzione si inverte. Quindi, sembra che fare troppi cicli faccia regredire il dispositivo da questo punto di vista, anche se non è detto che sia una cosa negativa, ma sicuramente è interessante vedere come, ad esempio, la I_P – V_G dopo il quarantesimo ciclo sia sostanzialmente identico alla $I_P - V_G$ dopo il *terzo ciclo*. L'unica differenza che si nota dai grafici è una leggera accentuazione del comportamento di *tipo n*, anche se è difficile interpretare bene queste misure, data l'isteresi pronunciata.



Figura 55: Andamento di R_{BULK} durante i cicli PCR

Per quanto riguarda l'andamento di R_{BULK} durante i diversi cicli, essa parte da un valore di 1.89 M Ω , per poi calare come di consueto fino a 9.89 $k\Omega$ in corrispondenza del decimo ciclo, che l'ultimo ciclo in cui le $I_P - V_G$ traslano verso l'alto, per poi aumentare fino a stabilizzarsi circa intorno ai 30 $k\Omega$. Questo non è nient'altro che la conseguenza del discorso fatto sopra, dal momento che questa resistenza noi la ricaviamo dai minimi delle $I_P - V_G$, però sicuramente questo comportamento non era così evidente nelle riduzioni a rampa, in cui R_{BULK} restava essenzialmente stabile dopo aver raggiunto un determinato livello.



Figura 56: Andamento del rapporto Ion / IoFF durante i cicli PCR

Per quanto concerne il rapporto I_{ON} / I_{OFF} , anche qui si ha un valore più alto per i primi cicli, anche se comunque si tratta di valori tra 3 e 4, per poi assestarsi nell'intervallo tra 2 e 3 nei successivi. Quindi, a livello di valori ottenuti, avendo considerato questo parametro come tra i più importanti, non sembra evidenziare grosse differenze tra un metodo e l'altro.

Fino a questo punto sono stati trattati per le riduzioni in corrente solo dispositivi facenti parte di un determinato set di campioni, e qualche differenza tra i vari metodi e modalità di applicazione del protocollo è stata trovata, ma abbiamo anche già trattato la maniera in cui influisce il processo di produzione e deposizione del *GO* sulla riduzione dello stesso. Infatti, abbiamo provato a ridurre un dispositivo facente parte di un altro set di campioni, con esattamente lo stesso protocollo usato per la riduzione appena trattata. Questo set di campioni aveva dato particolari problemi, nel senso che non siamo a riusciti a ridurre neanche un dispositivo, salvo questo.



Figura 57: Picco di tensione durante il ciclo n. 2 (sinistra) e andamento di tutti i picchi dei cicli PCR

Nonostante appartenga a dei dispositivi un po' problematici, incredibilmente questo si è ridotto al *quinto ciclo*, e questo ci ha dato la prova di come la riproducibilità di questi metodi di riduzione in corrente sia direttamente dipendente dalla riproducibilità dei campioni. Anche in questo caso, al *quinto ciclo* la tensione $V_{P/N}$ si porta a -2.92 Volt, perfettamente in linea con gli altri, e poi inizia a diminuire in modulo, come nell'altro esempio, fino a stabilizzarsi intorno a -2 Volt tra nono e undicesimo ciclo. Nell'altro esempio si era notata la stessa cosa, solo che $V_{P/N}$ tornava a crescere in modulo dopo tanti cicli, mentre qui ci siamo fermati a 16, dal momento che ulteriori cicli non riuscivano più a modificare le caratteristiche del dispositivo.

A differenza degli altri esempi, qui le $I_P - V_G$ sono state fatte sia per $V_{P/N}$ a 500 mV che a 50 mV, per notare qualche differenza sia nell'andamento di R_{BULK} , e sia del rapporto I_{ON} / I_{OFF} .



Figura 58: IP - VG con VPN = 50 mV dopo ogni ciclo PCR

Con $V_{P/N} = 50 \ mV$ si vede praticamente solo comportamento di *tipo p*, e l'isteresi è molto pronunciata, nonostante la misura sia fatta con tensioni più ridotte. Però si nota subito una certa fatica a traslare verso l'alto, tranne nei primi passi; infatti, tra l'*ottavo* e il *sedicesimo ciclo* la curva sembra variare veramente di poco, ed è per questo motivo che il protocollo automatico è stato interrotto così presto.



Figura 59: I_P - V_G con V_{PN} = 500 mV dopo ogni ciclo PCR

La stessa cosa si può notare con la misura con $V_{PN} = 500 \text{ mV}$, in cui, anche qui, i *cicli* tra l'*ottavo* e il *sedicesim*o sembrano influenzare poco il livello di riduzione. Da notare che qui c'è un leggero contributo della conduzione di *tipo n*, che cresce man mano che i cicli vanno avanti. Queste sono comunque indicazioni importanti, perché nei casi precedenti non si era mai verificato che le $I_P - V_G$ dopo un certo livello rimanessero uguali; infatti, o continuavano a salire oppure iniziavano a scendere una volta raggiunto un certo livello.



Figura 60: Andamento di R_{BULK} durante i cicli PCR

Innanzitutto, la differenza tra le R_{BULK} risulta minima, come ci si aspettava, ma salta subito all'occhio la conferma di quello che si diceva, ovvero che circa intorno al *nono ciclo*, il valore resta sempre costante a $82.2 \ k\Omega$, partendo da un valore al quinto ciclo di $1.12 \ M\Omega$. Se andiamo a vedere tutti gli altri casi, il valore di R_{BULK} raggiungeva anche valori di una *decina di k\Omega*, prima di tornare a salire, mentre questo è l'unico caso in cui si ferma ad un valore così grande, senza riuscire a diminuire ulteriormente.



Figura 61: Andamento del rapporto Ion / IoFF durante i cicli PCR

Come ultima cosa, ovviamente, il rapporto I_{ON} / I_{OFF} è stato calcolato per le curve di andata e ritorno, e per entrambi i valori di V_{PN} , come si vede in *Figura 61*. Qui è interessante vedere come ci sia un po' di differenza tra i due casi, anche se l'andamento è quello che abbiamo visto nei precedenti, quindi un valore alto di partenza e poi un assestamento intorno a valori compresi sempre tra 2 e 5. Come è successo per tutte le altre misure, il *ciclo* in cui si stabilizza anche il rapporto è intorno al *nono*, e, per il caso con $V_{PN} = 500 \text{ mV}$, i valori sono perfettamente coerenti con gli altri dispositivi. Per quanto riguarda la misura con $V_{PN} = 50 \text{ mV}$, come abbiamo già fatto notare, il leakage influisce maggiormente in questo caso in cui le correnti sono più basse, e questo può spiegare la sostanziale differenza di valori, dal momento che in questo caso il valore di assestamento è intorno a 4.5.

4.6.3 VOLTAGE STAIRCASE REDUCTION (VSR) E VOLTAGE PULSED REDUCTION (VPR)

Sono state fatte anche delle prove di riduzione in tensione, ma con i metodi utilizzati per le riduzioni in corrente. Quindi, definiamo per la *VSR* applicata al primo passo, ovvero V_{START} , il passo di tensione ΔV , e il numero di passi N, mentre per la *VPR*, oltre al numero di passi N definiamo il valore dell'impulso come V_{PULSE} , e in *Figura 62* si può vedere come i due protocolli siano esattamente identici alle controparti in corrente, solo con il cambio della grandezza impressa.



Figura 62: Caratteristiche degli impulsi della SVR (a sinistra) e della PVR (a destra)

L'unica sottile differenza riguarda la grandezza dei dispositivi. Infatti, da quanto apprendiamo dalla *legge di Faraday elettrochimica*, il livello di riduzione dovrebbe essere direttamente

proporzionale alla carica che attraversa la cella elettrolitica, quindi alla corrente. In questi metodi applichiamo una tensione, e quindi non è necessario raddoppiare o quadruplicare i valori per i dispositivi grandi, ma a seconda che sia grande o piccolo vi saranno correnti di riduzione diverse a parità di tensione. Nel caso particolare abbiamo scelto $V_{START} = -2$ Volt, $\Delta V = -100$ mV e N = 20, ragion per cui all'ultimo ciclo la tensione impressa risulterebbe pari a -3.9 Volt, teoricamente sufficiente per ridurre il GO. Quello che è accaduto è che il dispositivo si è ridotto dopo il nono ciclo, in corrispondenza di $V_{P/N} = -2.8$ Volt, perfettamente in linea con quanto aspettato, ma mantiene quello che abbiamo assunto essere il comportamento da transistor solo fino al *tredicesimo ciclo*, corrispondente a $V_{P/N} = -3.2$ Volt.



Figura 63: Andamento delle correnti duranti i cicli SVR

In *Figura 63* si vedono gli andamenti della corrente $I_{P/N}$ durante i cicli in cui il dispositivo aveva un comportamento da transistor, e si nota subito come, all'applicazione dell'impulso, la corrente raggiunga subito dei valori molto grandi in modulo, per poi riassestarsi a dei valori più bassi. Ad esempio, durante il *nono ciclo*, dopo cui riusciamo a ridurre (curva marrone), $I_{P/N}$ ha un picco di circa -10 μ A, per poi assestarsi intorno a -4 μ A, mentre nell'ultimo ciclo prima di rompersi (curva verde), passa da -13.8 μ A a -6.5 μ A. Come valori rientriamo perfettamente nell'intervallo trovato precedentemente, anche se risulta strano che il dispositivo si sia rotto applicando una tensione solo di *-3.3 Volt*, seppur per un tempo prolungato di *10 secondi*.



 $I_P - V_G \text{ con } V_{PN} = 500 \text{ mV}$

Figura 64: IP - VG dopo ogni ciclo SVR

Dalla *Figura 64* con le $I_P - V_G$ si notano delle cose interessanti; innanzitutto, l'andamento, prima di rompersi, assomiglia agli ultimi mostrati ridotti in corrente, con un iniziale traslazione verso l'alto fino al *decimo ciclo* (curva gialla), e il successivo slittamento verso il basso. Addirittura, la curva blu, corrispondente all'ultima $I_P - V_G$ prima di rompersi, risulta più bassa di quella rossa, corrispondente al ciclo in cui è avvenuta la riduzione. Osservando le curve dopo il *nono* e *dodicesimo ciclo*, si può notare che le due curve praticamente coincidono per tutta la parte a tensioni negative, ma la seconda mostra anche un'amplificazione del comportamento di *tipo n*, quindi una maggiore ambipolarità, sempre al netto della grande quantità di isteresi. Comunque, i valori di corrente sono molto più bassi dei casi precedenti, raggiungendo al massimo $1.5 \mu A$.



Figura 65: Andamento di R_{BULK} durante i cicli SVR

Anche l'andamento di R_{BULK} conferma quello che dicevamo; anche nelle riduzioni in corrente venute bene il primo valore di R_{BULK} dopo la riduzione era nell'ordine dei $M\Omega$, ma con i successivi cicli si raggiungevano anche le *decine di k* Ω , mentre qui il primo valore è intorno a $l M\Omega$, ma praticamente si abbassa leggermente solo al *decimo ciclo* per poi risalire addirittura fino a valori superiori al *primo ciclo*.



Figura 66: Andamento del rapporto Ion / IoFF durante i cicli SVR

Restando praticamente ad un livello di riduzione basso, cosa giustificata dalle R_{BULK} sempre molto grandi, il leakage diventa determinante, e influisce pesantemente soprattutto sulle $I_P - V_G$ con $V_{PN} = 50 \text{ mV}$. Questa cosa la si nota dal rapporto I_{ON} / I_{OFF} , che, nel caso della curva viola in *Figura 66* presenta valori altissimi, arrivando fino a 71 al *tredicesimo ciclo*. Nella misura con $V_{PN} = 500 \text{ mV}$, invece, i valori trovati sono costanti intorno a 3.4, perfettamente in accordo con i valori ricavati finora.

Per la *PVR* abbiamo utilizzato sempre un transistor dello stesso set e abbiamo fatto *20 impulsi* da *2 secondi*, imprimendo una tensione di -*3 Volt*, ovvero l'ultimo valore di tensione nella *CVR*. Ci aspettiamo, quindi, che il dispositivo si riduca abbastanza presto, essendo la tensione impressa così alta, seppur per breve durata.



Figura 67: Andamento delle correnti duranti i cicli PVR

Infatti, anche dalla *Figura 67* si vede che il *ciclo* in cui si riduce il *GO* è il *secondo*, e viene mostrata la caratteristica fino all'*ottavo ciclo*, dal momento che anche in questo caso si verifica la rottura del dispositivo. Durante il *secondo ciclo I*_{P/N} parte da -7.8 μ A per stabilizzarsi a -5.2 μ A, mentre dopo l'*ottavo ciclo* parte da -20.7 μ A fino a -7.8 μ A. Il valore di -20.7 μ A risulta fuori dall'intervallo di riduzione precedentemente ricavato, e questo può avere influenzato sulla rottura del transistor.



Figura 68: IP - VG dopo ogni ciclo PVR

Le $I_P - V_G$ presentano moltissima isteresi, il cui verso è indicato dalle frecce, e anche qui la caratteristica sale fino al quarto ciclo, per poi scendere anche al di sotto della prima. I valori di corrente sono più alti di quelli ridotti con la SVR, ma siamo comunque un ordine di grandezza più bassi dei valori trovati nei dispositivi ridotto all'inizio.



Figura 69: Andamento di R_{BULK} durante i cicli PVR

Anche dall'andamento di R_{BULK} si notano delle somiglianze con il caso precedente, e anche qui il valore parte da 500 k Ω , scende fino a 120 k Ω , per poi tornare a salire fino a oltre 1 M Ω . Questa è un ulteriore prova di come influisca la produzione del dispositivo sulla riduzione. Infatti, nei primi dispositivi ridotti, il valore di R_{BULK} in alcuni casi tornava a salire, ma solo dopo aver raggiunto valori molto più bassi di quelli trovati in questi dispositivi.



Figura 70: Andamento del rapporto ION / IOFF durante i cicli PVR

Come ultimo, il rapporto I_{ON} / I_{OFF} resta come sempre compreso tra i valori di 3 e 5 per le misure fatte con $V_{PN} = 500 \text{ mV}$, mentre per $V_{PN} = 50 \text{ mV}$ parte circa da 5 per arrivare all'ultimo ciclo prima di rompersi addirittura sopra i 100. Chiaramente in questo ciclo, come si vede anche dal valore di R_{BULK} , il dispositivo era già al limite della rottura, e quindi in questo caso la corrente di leakage era probabilmente tornata a farsi preponderante.

5 CONCLUSIONI

In sostanza, quello che si può trarre dalle caratterizzazioni dei dispositivi è che l'utilizzo di elettrodi diversi crea molte differenze nelle misure, traslando le caratteristiche anche di centinaia di mV, mentre l'isteresi varia molto a seconda dei campioni, e risulta minore utilizzando il platino come elettrodo di *Top Gate*. Le misure impulsate da questo punto di vista migliorano leggermente le caratteristiche, ma senza eliminare completamente l'isteresi, e la durata ottimale dell'impulso dipende molto dalle tensioni operative che si utilizzano.

Il modello generale sul funzionamento dei transistor ambipolari descrive bene il comportamento di questi dispositivi, anche se il *Fit* non viene bene in tutta la zona lineare, ma quello di cui non tiene conto è il contributo di offset dato dalla presenza di R_{BULK} . Questa resistenza, con il metodo della derivata prima viene completamente tolto per ricavare i parametri, mentre nel metodo della derivata seconda non influisce, ma comunque non vi è molta differenza nei parametri ricavati dai due metodi. Sulla scelta tra metodo diretto e metodo indiretto abbiamo che il primo descrive perfettamente il comportamento del transistor nelle zone centrali di saturazione unipolare e bipolare, mentre risulta sbagliato nelle zone lineari. Il secondo, invece, sembra produrre una curva con forma simile alla misura, ma con dei parametri estratti molto diversi da quelli del primo.

Proprio R_{BULK} è il parametro di cui abbiamo tenuto conto per monitorare i livelli di riduzione durante i vari metodi utilizzati, e avere un valore di R_{BULK} grande o piccolo non influisce sulla qualità di estrazione dei parametri, eccetto per un'amplificazione del comportamento di *tipo n*, che aumenta all'aumentare del livello di riduzione (quindi al diminuire di R_{BULK}). Quello che, invece, influisce molto sui processi di riduzione elettrochimica è la preparazione dei campioni, che riguarda sia i trattamenti prima della deposizione del materiale, sia i tempi per cui vengono mantenuti. Infatti, abbiamo notato delle grosse differenze tra campioni fatti a distanza di mesi da persone diverse, il che ha ovviamente determinato una mancanza di riproducibilità delle tecniche. Per quanto riguarda la differenza tra i vari metodi, possiamo sintetizzarli in questo modo:

- * *CVR*: Con questo metodo classico il materiale si riduce dopo pochi cicli, e R_{BULK} non raggiunge mai valori inferiori a 50 k Ω senza rompersi.
- * *SCR / SVR*: Sono i metodi cosiddetti "a cottura lenta", e la riduzione si ottiene per correnti o tensioni più piccole rispetto al metodo impulsato dal momento che i cicli a correnti/tensioni basse in qualche modo "preparano" il materiale a ridursi, ed è anche minore l'effetto di traslazione verso il basso delle $I_P V_G$.
- PCR / PVR: Sono i metodi più "brute force" dal momento che applicano le correnti o le tensioni abbastanza alte sin dal primo ciclo. Essendo il materiale sollecitato fino da subito, procedendo con i cicli sembra che si attui il processo inverso, con le caratteristiche che traslano verso il basso velocemente, cosa che non succede nei metodi più graduali.

Non esiste, quindi, un metodo migliore di altri, anche se quelli più graduali sembrano rallentare il procedimento di deteriorazione che viene provocato dagli eccessivi cicli di riduzione, ma dal punto di vista di parametri estratti non si sono notate grandi differenze. Questo lascia aperte ancora molte porte sia sulla scoperta di nuove metodologie di riduzione che sulla comprensione dell'effettivo funzionamento del transistor, nonostante la presenza di una corrente di spegnimento così grande ne rende difficile l'impiego in molto settori, soprattutto in ambito digitale. Però, sia l'ambipolarità che il controllo sui livelli di riduzione che abbiamo ottenuto potrebbero essere oggetto di ulteriori studi che porteranno certamente questi tipi di dispositivi ad essere utilizzati in futuro, per applicazioni in ambiti optoelettronici e di sensoristica principalmente.

RIFERIMENTI

- o Andrea Cester, "Appunti di Elettronica Organica e Molecolare"
- o Wonbong Choi, Jo-Won Lee. "Graphene: synthesis and applications", 2012
- o P.R. Wallace, "The Band Theory of Graphite", 1947
- o Novoselov, K. S. et al. "Electronic properties of graphene", 4106–4111, 2007
- o Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng, "The reduction of graphene oxide", 2011
- Sandra Vasilijevi'c, Giorgio Mattana, Guillaume Anquetin, Nicolas Battaglini, Benoît Piro, "Electrochemical tuning of reduced graphene oxide in printed electrolyte-gated transistors. Impact on charge transport properties", 2020
- Yan Shen, Songbo Yang, Peng Zhou, Qingqing Sun, Pengfei Wang, Li Wan, Jing Li, Liangyao Chen, Xianbao Wang, Shijin Ding, David Wei Zhang, "Evolution of the bandgap and optical properties of graphene oxide with controllable reduction level", 2013
- o Phaedon Avouris, Christos Dimitrakopoulos, "Graphene: Synthesis and applications", 2012
- C. Petit, D. Zander, K. Lmimouni, M. Ternisien, D. Tondelier, S. Lenfant, D. Vuillaume, "Gate pulse electrical method to characterize hysteresis phenomena in organic field effect transistors", 2008
- Alessandro Kovtun, Andrea Candini, Anna Vianelli, Alex Boschi, Simone Dell'Elce, Marco Gobbi, Kyung Ho Kim, Samuel Lara Avila, Paolo Samorì, Marco Affronte, Andrea Liscio, Vincenzo Palermo, "Multiscale Charge Transport in Van der Waals Thin Films: Reduced Graphene Oxide as a Case Study", 2021
- o Anita Risteska, Dietmar Knipp, "Organic Ambipolar Transistors and Circuits", 2014