

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

**Fabbricazione e Caratterizzazione di
Transistor Organici a Effetto
di Campo come Rivelatori di Radiazione X**

Relatore:
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:
Ettore Angeli

Correlatore:
Dott.ssa Laura Basiricò

Correlatore:
Dott.ssa Ilaria Fratelli

Anno Accademico 2021/2022

Alla mia Famiglia

Sommario

I semiconduttori organici presentano un enorme potenziale nella realizzazione di dispositivi scalabili su larga area su substrati flessibili, e depositabili da soluzione con tecniche a basso costo, adatti alla rivelazione diretta di radiazione ionizzante.

Nella seguente tesi sono descritti i processi di fabbricazione e analisi delle prestazioni di transistor organici a effetto di campo per la rivelazione diretta di raggi X. Questi sono stati realizzati utilizzando due diversi semiconduttori organici come materiali attivi, bis-(triisopropylsilylethynyl)-pentacene, in breve TIPS-pn, e un suo derivato, bis-(triisopropylgermylethynyl)-pentacene, in breve TIPG-pn.

Sono in particolare descritte la deposizione del semiconduttore organico, la caratterizzazione elettrica dei transistor fabbricati, con estrapolazione dei parametri di trasporto caratteristici, e la loro risposta quando sottoposti a radiazione X. Sono infine confrontate le performance dei rivelatori, suddivise per materiale attivo.

Indice

1	Rivelatori diretti di Raggi X basati su Semiconduttori Organici	3
1.1	Materiali organici	3
1.2	Struttura e funzionamento di un OFET	6
1.3	OFETs come rivelatori di radiazione X	10
2	Materiali e Metodi	12
2.1	Materiali	12
2.2	Fabbricazione	15
2.3	Tecniche di caratterizzazione	18
2.3.1	Caratterizzazione elettrica	18
2.3.2	Rivelazione diretta di radiazione X	19
3	Risultati	23
4	Conclusioni	37
A	Caratteristiche di Output	39
B	Transcaratteristiche	43

Introduzione

Gli ultimi decenni hanno assistito ad un enorme sviluppo dei transistor organici ad effetto di campo (OFET) dato il loro vasto potenziale e i loro numerosi ambiti applicativi; i principali vantaggi dati dall'uso di semiconduttori organici risiedono nella fabbricazione, che richiede condizioni meno stringenti della controparte inorganica, e quindi costi più ridotti, così come nell'integrabilità a larga scala e nella loro capacità di flettersi e piegarsi.

Siccome i legami fra le molecole organiche risultano spesso deboli, costituiti da legami di Van der Waals, questi materiali organici possono essere manipolati e organizzati attraverso piccoli impulsi esterni, senza dover rompere e ricomporre i legami. Inoltre possono essere facilmente depositati da soluzione, attraverso tecniche a bassa temperatura, e quindi compatibili con una vasta gamma di substrati, come plastica o carta.

Questi vantaggi sono accompagnati da una penalizzazione nella performance, che negli anni è diminuita in misura sempre maggiore per soddisfare le richieste applicative.

Uno dei campi di interesse degli OFETs, su cui questa tesi si focalizza, è quello dei sistemi biocompatibili per la dosimetria, ovvero come rivelatori di radiazione X per uso medico[1].

La seguente tesi si sviluppa su tre capitoli; nel primo capitolo si descrive il funzionamento di un OFET, e il suo ruolo nella dosimetria, nel secondo capitolo si riportano i materiali utilizzati, il metodo di fabbricazione e le tecniche di caratterizzazione, infine nel terzo capitolo si discutono i risultati ottenuti, e si espongono le conclusioni.

Capitolo 1

Rivelatori diretti di Raggi X basati su Semiconduttori Organici

1.1 Materiali organici

La distinzione fra materiali organici ed inorganici riguarda la presenza o meno di atomi di Carbonio nella struttura molecolare. Questo atomo ha un comportamento chimico peculiare, dovuto alla sua massa relativamente piccola, ad un'elettronegatività tale da permettere la creazione di legami covalenti con una grande varietà di elementi, così come alla sua capacità di ibridizzazione degli orbitali elettronici, che permette la formazione di legami singoli, doppi, tripli e di forme di risonanza.

Attraverso la teoria VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) è possibile definire tre differenti ibridazioni degli orbitali del Carbonio: sp , sp^2 e sp^3 , dove i nuovi orbitali risultano sovrapposizioni pesate degli orbitali s e p . Il secondo tipo è riportato in Fig. 1.1.

Un esempio utile alla trattazione riguarda la molecola di Etilene (C_2H_4), riportata in Fig. 1.2a, che presenta una coppia di atomi di Carbonio doppiamente legati, entrambi ibridati sp^2 . Uno dei due legami è attribuibile all'orbitale ibridato sp^2 , il restante è formato dalla condivisione dell'orbitale non ibridato p_z ; convenzionalmente si denomina σ il legame fra orbitali coassiali, in questo caso sp^2 , e π quello fra orbitali paralleli, in questo caso p_z . Una schematizzazione dei legami è visibile in Fig. 1.2b.

Tendenzialmente un legame singolo fra molecole ibridate sp^2 è formato usando un orbitale σ , mentre un legame doppio da un orbitale σ e uno π .

Esistono casi di ambiguità nella struttura di legame di molecole a dimensione maggiore dell'Etilene, in cui sono presenti legami σ e π ; un classico esempio risulta essere quello del Benzene (C_6H_6) che presenta due forme di risonanza isoenergetiche, in Fig. 1.3. In entrambe le forme sono presenti 3 legami singoli (σ) fra gli atomi di Carbonio; in

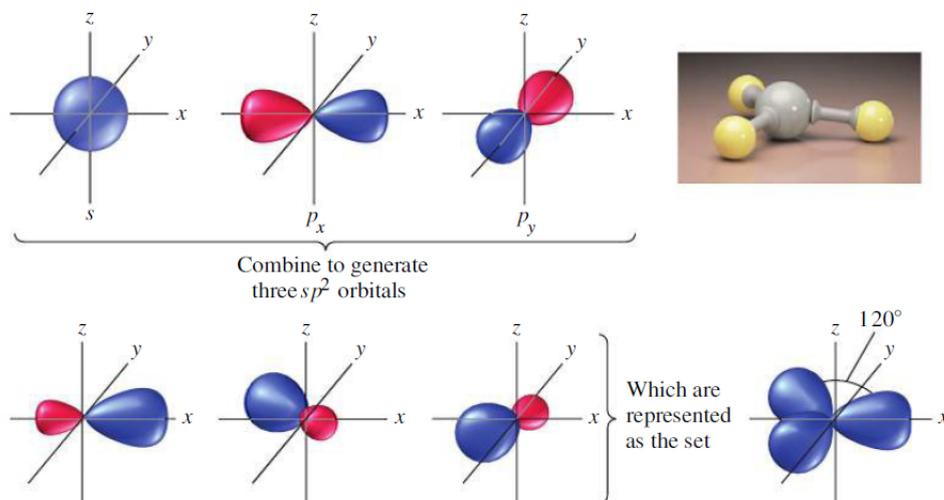


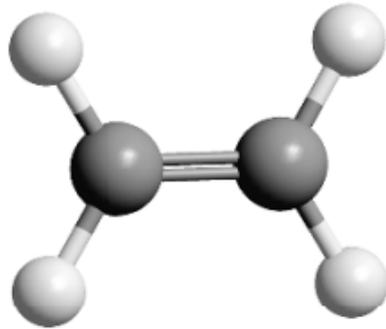
Figura 1.1: Set degli orbitali ibridi sp^2 [2]

tal modo, i restanti 3 legami π , risultano delocalizzati fra gli atomi, e possono muoversi di sito in sito.

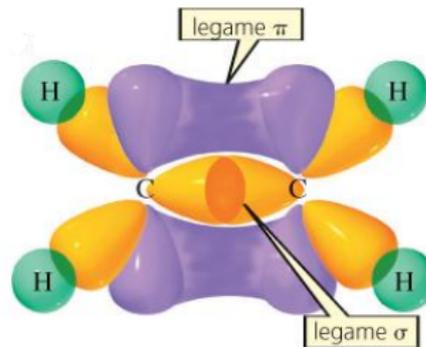
Si può considerare la risonanza come un fenomeno che descrive la sovrapposizione di due, o più, strutture di legame, che corrisponde quindi ad un minore confinamento elettronico.

I materiali semiconduttori sono alla base dell'elettronica per la disposizione delle bande energetiche, di valenza e di conduzione, che permette l'eccitazione di elettroni, e la conseguente creazione di corrente elettrica nel reticolo cristallino che definisce la geometria del materiale. Nei semiconduttori organici, ossia contenenti atomi di carbonio, la struttura a bande nasce dalla delocalizzazione degli orbitali π sull'intera molecola. Vengono a definirsi due importanti livelli elettronici: un orbitale di legame π detto *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO), corrispondente alla banda di valenza di un semiconduttore inorganico, e un orbitale di antilegame π^* detto *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO), corrispondente invece alla banda di conduzione. I due livelli elettronici sono tipicamente separati da energie dell'ordine dell' eV .

Considerando le strutture molecolari formate dai semiconduttori inorganici e organici, si evince un diverso meccanismo di trasporto della carica elettrica; il minor impacchettamento delle molecole in questi ultimi definisce un metodo di trasporto detto *hopping-like*[4], ed è descritto attraverso modelli per sistemi con un alto grado di disordine. La lunga permanenza dei portatori genera una polarizzazione delle molecole, e la conseguente formazione di stati di trappola fra i livelli energetici HOMO e LUMO. Si hanno allora transizioni da uno stato all'altro per mezzo di salti energetici. Il parametro principale che descrive la capacità dei portatori di muoversi nel materiale è chiamato



(a) Schematizzazione della molecola



(b) Formazione dei legami σ e π

Figura 1.2: Molecola Etilene [3]

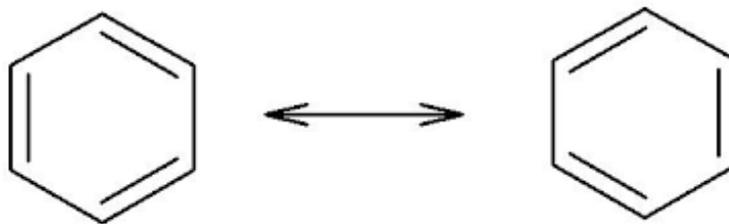


Figura 1.3: Forme di risonanza isoenergetiche del Benzene

mobilità elettrica, μ . Se nei semiconduttori inorganici si raggiungono valori di mobilità dell'ordine di $10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$, nei semiconduttori organici, dato il diverso metodo di trasporto e il minor impacchettamento delle molecole, si hanno valori di μ compresi fra $10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ e $10^2 \text{cm}^2/\text{Vs}$.

1.2 Struttura e funzionamento di un OFET

Un Transistor Organico ad Effetto di Campo è definito da cinque diverse componenti: il semiconduttore organico (OSC), il dielettrico di Gate e gli elettrodi o contatti, denominati Gate, Source e Drain. A seconda della disposizione reciproca delle componenti, si possono definire quattro diverse geometrie: *Bottom Gate Bottom Contacts* (BGBC), *Bottom Gate Top Contacts* (BGTC), *Top Gate Bottom Contacts* (TGBC) e *Top Gate Top Contacts* (TGTC). Le quattro configurazioni sono riportate per chiarezza in Fig. 1.4.

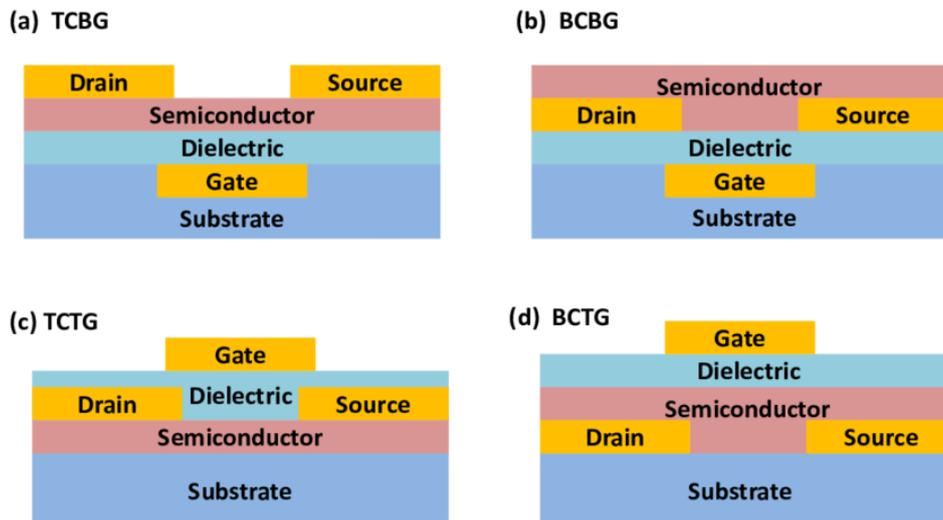


Figura 1.4: Configurazioni possibili di un OFET[5]

Le singole configurazioni sono raggruppate in due categorie[6]: coplanare (BGBC, TGTC) e *stacked* (BGTC, TGBC), considerando la posizione relativa fra gli elettrodi di Drain e Source e l'elettrodo di Gate.

Ognuna delle 4 configurazioni presenta vantaggi e svantaggi. La BGBC, ad esempio, avendo elettrodi e dielettrico in un'unica struttura pre-fabbricata, permette un veloce studio delle tecniche di deposizione e del materiale semiconduttore, essendo quest'ultimo la componente finale del dispositivo. In tal modo però la configurazione risulta maggiormente soggetta agli agenti esterni.

Il funzionamento di un OFET necessita dell'applicazione di due potenziali; uno all'elettrodo di Gate e uno a quello di Drain, supponendo di fissare l'elettrodo di Source a massa. Le differenze di potenziale definibili sono allora V_{GS} , fra Gate e Source, e V_{DS} , fra Drain e Source.

L'effetto del potenziale V_{GS} è quello di un accumulo di carica elettrica sull'interfaccia fra dielettrico e semiconduttore, ossia la creazione di un canale di conduzione; se $V_{GS} = 0$

il transistor è, idealmente, spento. A tensioni non nulle si ha quindi l'accumulo, e il transistor è considerato acceso. La conseguente applicazione di una tensione non nulla V_{DS} genera un campo elettrico fra Drain e Source, inducendo quindi una corrente elettrica I_D fra questi elettrodi. Si distinguono due tipi di semiconduttori: *p-like* se l'accensione avviene per tensioni negative ($V_{GS} < 0$), e *n-like* se l'accensione avviene per tensioni positive ($V_{GS} > 0$).

La densità di carica all'interfaccia dielettrico-semiconduttore, e quindi la corrente, è modulata dal campo elettrico generato attraverso il contatto di Gate e lo strato dielettrico, da qui il termine "Effetto di Campo".

Nei dispositivi reali l'accensione del transistor non coincide semplicemente con una tensione V_{GS} non nulla; la presenza di stati di trappola, all'interfaccia dielettrico-semiconduttore, varia la tensione alla quale la carica può accumularsi nel canale di conduzione. Questa tensione è definita *Tensione di Soglia*, V_{th} , e proviene dalla formazione di vacanze o difetti nel reticolo.

Per analizzare le proprietà elettriche del transistor si è soliti usare l'approssimazione di canale graduale; supponendo un campo elettrico fra Source e Gate di intensità molto maggiore rispetto a quello fra Source e Drain, la tensione V_{GS} definisce l'accumulo di carica sull'interfaccia dielettrico-semiconduttore, e il potenziale è approssimabile come mono-dimensionale lungo il canale. Applicando allora una tensione $|V_{GS}| > V_{th}$ fra Gate e Source, per formare il canale, e V_{DS} per mobilitare le cariche, la corrente seguirà l'andamento dell'Eq. 1.1[7]:

$$I_{D,lin} = \frac{W}{L} \mu C_{diel} [(V_{GS} - V_{th})V_{DS} - V_{DS}^2] \quad (1.1)$$

dove W e L sono la larghezza e la lunghezza del canale, C_{diel} la capacità per unità di superficie del dielettrico e μ la mobilità elettrica dei portatori di carica maggioritari. L'Eq. 1.1 è valida solo per un range di tensioni detto regime lineare, quando $V_{DS} < (V_{GS} - V_{th})$; in questo regime la corrente I_D varia linearmente con la tensione V_{DS} , e il transistor agisce come una resistenza variabile. Al crescere del potenziale V_{DS} la forma del canale cambia, a causa dell'interazione fra i due potenziali, come riportato in Fig. 1.5. Al valore critico $V_{DS} = (V_{GS} - V_{th})$, nel regime di strozzamento, o di *pinch-off*, la zona vicino all'elettrodo di Drain è privata di cariche libere. Un ulteriore aumento della tensione V_{DS} genera una saturazione della corrente I_D , definendo quindi il regime di saturazione. Uscendo dal regime lineare la dipendenza della corrente dalle tensioni applicate risulta quindi essere:

$$I_{D,sat} = \frac{W}{2L} \mu C_{diel} (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (1.2)$$

Conoscendo semplicemente questi andamenti è possibile studiare i parametri che caratterizzano un OFET; i principali quattro sono appunto la mobilità elettrica μ , la tensione di soglia V_{th} , il rapporto I_{ON}/I_{OFF} e la sub-threshold swing slope S .

Il parametro I_{ON}/I_{OFF} è definito come il rapporto fra la corrente I_D massima e il valore medio della stessa quando il transistor è spento; risulta utile per quantificare la distinzione fra lo stato *on* e lo stato *off*.

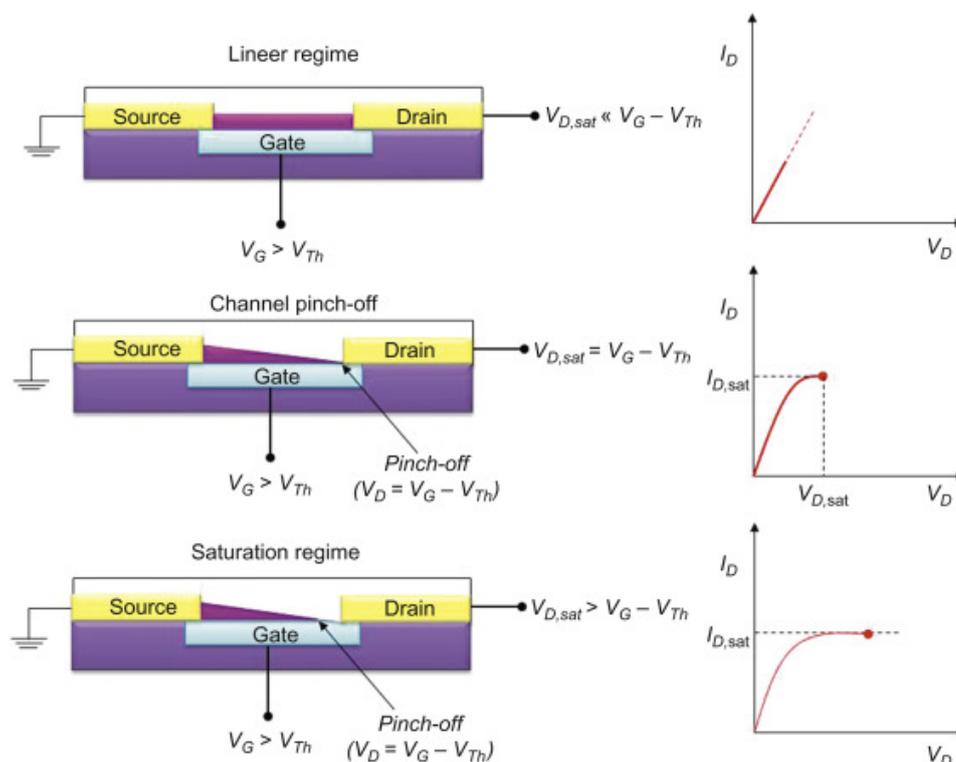


Figura 1.5: Regime lineare, pinch-off e di saturazione dell'OFET[8]

La sub-threshold swing slope definisce quanto velocemente il dispositivo riesce a cambiare il suo stato, accendendosi o spegnendosi. È calcolabile considerando l'inverso della variazione massima di I_D con V_{GS} , a V_{DS} fissato:

$$S = \frac{\partial V_{GS}}{\partial(\log_{10} I_D)} \quad (1.3)$$

ed è misurato in V/decadi. Un piccolo valore di S è simbolo di una risposta rapida del transistor, e di una scarsa presenza di stati di trappola all'interfaccia.

La mobilità elettrica dei portatori di carica nei due regimi di funzionamento del transistor ha i seguenti andamenti:

$$\begin{aligned}\mu_{lin} &= \frac{L}{C_{diel} W V_{DS}} \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \\ \mu_{sat} &= \frac{2L}{C_{diel} W} \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_{GS}} \right)^2\end{aligned}\tag{1.4}$$

Idealmente le due mobilità sono uguali, ma in dispositivi reali, con resistenze di contatto significative, il valore in regime lineare è minore di quello in saturazione. Ciò accade perchè in regime lineare si utilizzano tensioni piccole fra Drain e Source, che rendono le resistenze di contatto non trascurabili. In questa tesi la mobilità elettrica misurata sarà quella in regime di saturazione, μ_{sat} .

Un quinto parametro che descrive il comportamento del transistor, e la presenza di stati di trappola, è l'isteresi, ΔI , ossia la differenza fra la corrente misurata in una specifica condizione di polarizzazione, applicando una differenza di potenziale V_{GS} o V_{DS} , prima e dopo l'applicazione di una rampa di tensione.

Un OFET performante richiede quindi l'ottimizzazione di ognuno dei parametri elettrici appena descritti. In particolare:

- La mobilità elettrica μ , che deve essere compresa fra $10^{-2} cm^2/Vs$ e $10^2 cm^2/Vs$
- Il rapporto I_{ON}/I_{OFF} , il quale deve permettere di distinguere gli stati acceso e spento, con un valore ottimale di 10^6
- La tensione di soglia, che deve essere quanto più possibile vicina a $V_{th} = 0$
- La sub-threshold swing slope, la quale deve essere minimizzata, agendo sugli stati di trappola nel dispositivo; un buon valore per un OFET è nell'ordine di $1V/dec$
- L'isteresi ΔI , che deve poter essere trascurabile nelle misure in Double Sweep

1.3 OFETs come rivelatori di radiazione X

I rivelatori di radiazione X sono spesso usati come sistemi di *imaging* ad alta risoluzione in svariati campi, come l'astrofisica, la sicurezza o la diagnostica medica.

I rivelatori più moderni utilizzano semiconduttori inorganici quali Si amorfo, Se amorfo o cristalli di CdZnTe, una lega di Tellururo di Cadmio e Tellururo di Zinco. Tali materiali risultano però inadatti per la costruzione di detector flessibili, o curvi. La richiesta di rivelatori a basso costo, scalabilità a larga scala e a bassa quantità di dose assorbita ha portato allo sviluppo di semiconduttori adeguati. In questo modo i detector sfruttano la generazione di coppie elettrone-lacuna, che può essere quindi misurata come una corrente elettrica. L'uso di semiconduttori organici permette allora di risolvere queste necessità, attraverso la costruzione di detector leggeri, non tossici e flessibili[9].

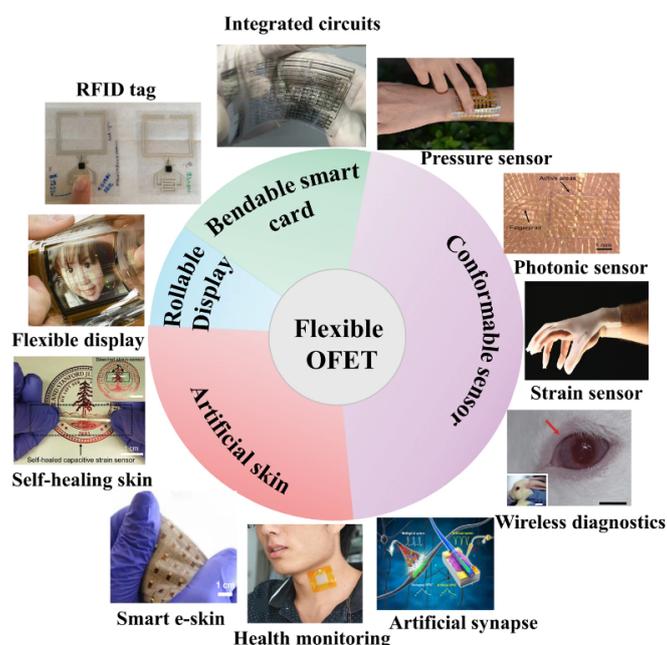


Figura 1.6: Possibili campi applicativi dei Transistor Organici a Effetto di Campo[10]

I semiconduttori organici, avendo un basso numero atomico Z , riproducono fedelmente la risposta alla radiazione del tessuto umano, e sono quindi strumenti adatti alla dosimetria. D'altro canto la scarsa capacità di assorbimento di fotoni ad alta energia ne limita l'efficienza; per ovviare a questo problema spesso gli OSC sono implementati con semiconduttori inorganici, a numero atomico maggiore, come Silicio o Germanio.

La rivelazione di radiazione ionizzante da parte di semiconduttori organici policristallini si basa su un meccanismo chiamato *Guadagno Fotoconduttivo G*. Definendo I_{CC} la fotocorrente primaria generata nello strato attivo dalla creazione delle coppie elettrone-

lacuna, la fotocorrente totale risulta essere $\Delta I = GI_{CC}$. Il guadagno fotoconduttivo è definito come il rapporto adimensionale fra il tempo di ricombinazione dei portatori di carica minoritari, confinati in stati di trappola intrinsecamente presenti nel dispositivo, τ_r , e il tempo di transito dei portatori maggioritari, $\tau_t = \frac{L^2}{\mu V}$. Per massimizzare le prestazioni di questi rivelatori è possibile agire su G diminuendo il tempo di transito, o aumentando il tempo di ricombinazione dei portatori minoritari.

La natura del guadagno di corrente riguarda la dinamica dei singoli portatori di carica fotogenerati attraverso irraggiamento del semiconduttore; considerando la generazione di una coppia elettrone-lacuna, se quest'ultima è forzata dal campo elettrico nel materiale verso l'elettrodo corrispondente, l'elettrone può rimanere intrappolato in un livello energetico compreso fra LUMO e HOMO, agendo da centro dopante e non partecipando direttamente nella fotocorrente generata. Quando la lacuna raggiunge l'elettrodo, a causa della neutralità della carica elettrica, si ha una reimmissione di una lacuna dall'elettrodo opposto. In tal modo, per ogni elettrone eccitato, più lacune concorrono alla corrente che scorre fra gli elettrodi. Una schematizzazione del meccanismo di guadagno di corrente è mostrata in Fig. 1.7. In letteratura un buon valore di guadagno di corrente è nell'ordine di 10^5 .

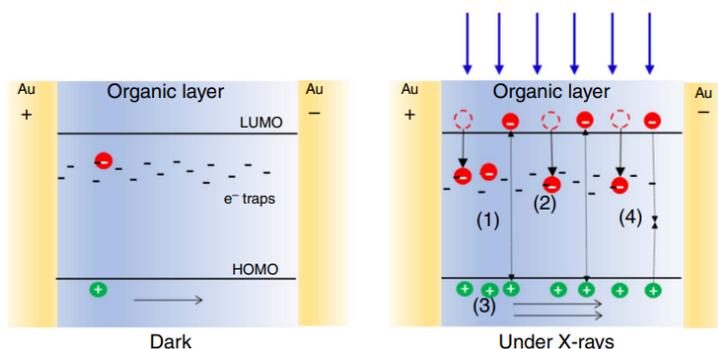


Figura 1.7: Schema del guadagno di corrente sotto irraggiamento X[11]

Una delle figure di merito principali per valutare le prestazioni di rivelazione da parte di un dispositivo è la *Sensitivity* S , definita come la variazione di corrente generata nel dispositivo in funzione del rateo di dose assorbita, o *Dose Rate*. La dose si definisce come l'energia assorbita da un corpo per unità di massa, e si misura in Gy . S ha quindi dimensione C/Gy .

Un ultimo parametro chiave per un rivelatore di radiazione ionizzante è la *Limit of Detection* (LoD); questo valore indica la dose minima rivelabile dal dispositivo, in modo che essa sia chiaramente distinguibile dal rumore, e anch'essa si misura in Gy .

Capitolo 2

Materiali e Metodi

2.1 Materiali

Per la fabbricazione dei transistor sono stati usati due semiconduttori organici; bis-(triisopropylsilylethynyl)-pentacene, (TIPS-pn), e bis-(triisopropylgermylethynyl)-pentacene (TIPG-pn), schematizzati in Fig. 2.1 e Fig. 2.2.

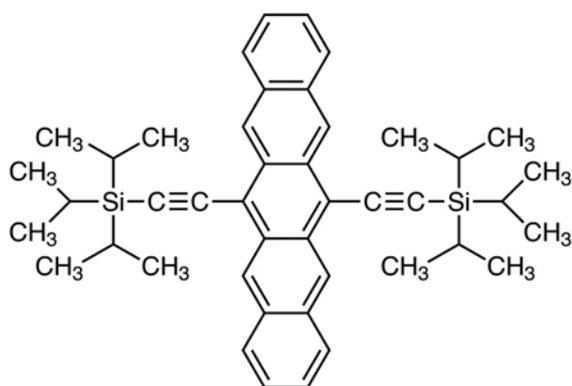


Figura 2.1: TIPS-pn

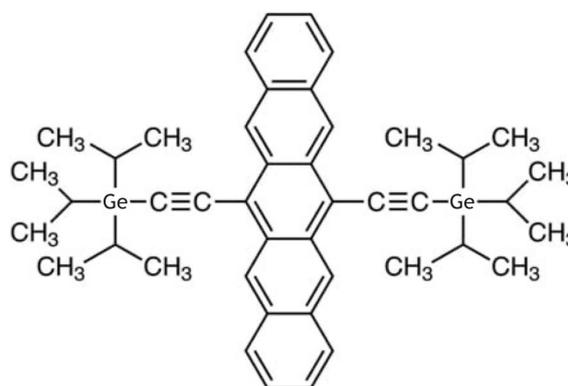


Figura 2.2: TIPG-pn

Il TIPG-pn[12] è una molecola derivata dal TIPS-pn; sostituendo infatti gli atomi di Silicio con atomi di Germanio è possibile incrementare il numero atomico Z , e così la sezione d'urto di interazione della molecola con i raggi X. L'aumento di assorbimento che ne consegue, è responsabile del miglioramento dell'efficienza di rivelazione della radiazione ionizzante[13, 14].

Entrambe le molecole sono formate quindi da cinque anelli Benzenici (C_6H_6), legati a due formazioni speculari contenenti come atomi centrali una coppia di Silicio, o di Germanio. Le due formule chimiche sono $C_{44}H_{54}Si_2$ (TIPS-pn) e $C_{44}H_{54}Ge_2$ (TIPG-pn).

Il dielettrico presente fra gli elettrodi è invece Parylene-C ($\epsilon_r = 3$), polimero composto da anelli para-benzenici (C_6H_4), dove un H viene sostituito da un atomo di Cloro, connessi da ponti $-CH_2-$, schematizzato in Fig. 2.3.

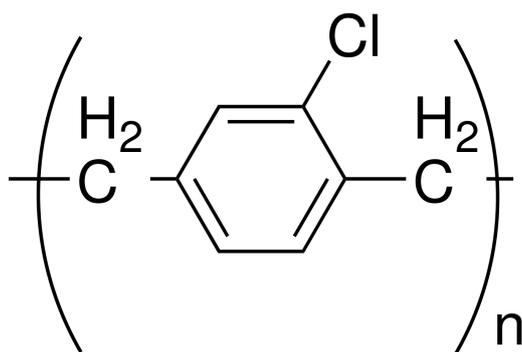


Figura 2.3: Struttura unitaria del Parylene-C

Il Parylene-C è il derivato più famoso della molecola Parylene, dato il suo basso costo di produzione, la facilità di deposizione e la sua capacità di creare un'efficiente barriera alla corrente di perdita di Gate.

I transistor sono fabbricati su un substrato, di spessore $125\mu m$, di Polietilene Naftalato (poly(ethylene 2,6-naphthalate)), o PEN. Questo è un polimero poliester analogo del PET, ma con maggiore resistenza al calore e alle sollecitazioni meccaniche. In Fig. 2.4 è mostrato uno schema della molecola.

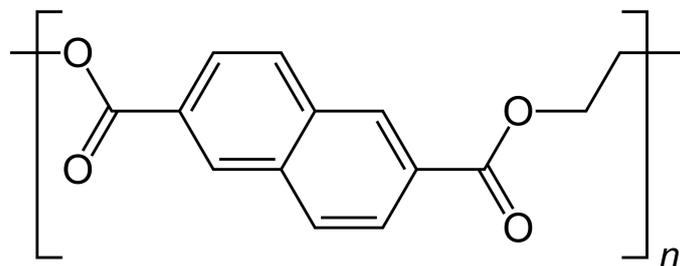


Figura 2.4: Struttura unitaria del Polietilene Naftalato

Infine, la struttura interdigitata degli elettrodi di Source e Drain, così come l'elettrodo di Gate è in Oro. I tre elettodi sono stati evaporati termicamente, e presentano uno spessore di $30nm$.

2.2 Fabbricazione

I transistor, privi dello strato di materiale organico, sono stati fabbricati all'interno del progetto FIRE (INFN-CSN5)[15], e spediti dall'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT), in particolare dal gruppo *Printed and Molecular Electronics*, sotto la guida del Prof. Caironi[16].

Gli OFETs sono in configurazione Bottom Gate Bottom Contacts; sul substrato di PEN sono depositati, in ordine, l'elettrodo di Gate, il dielettrico e gli elettrodi di Source e Drain, Fig. 2.5. Il dielettrico ha uno spessore di $600nm$, risulta quindi associata ad esso una capacità per unità di superficie di $C_{diel} = 4.45 \cdot 10^{-5} F/m^2$.

Gli elettrodi di Source e Drain sono stati depositati in configurazione interdigitata per aumentare l'area attiva dei transistor e incrementare la lunghezza del canale di conduzione. In Fig. 2.6 è riportata una foto al microscopio ottico di un pixel interdigitato.

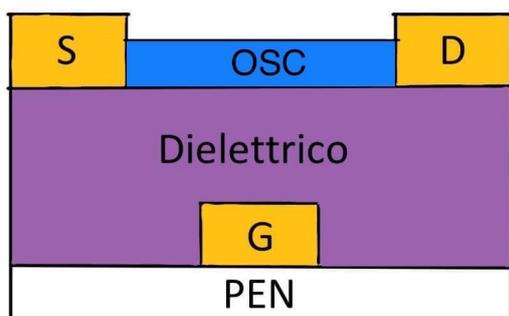


Figura 2.5: Schema del Transistor in BGBC

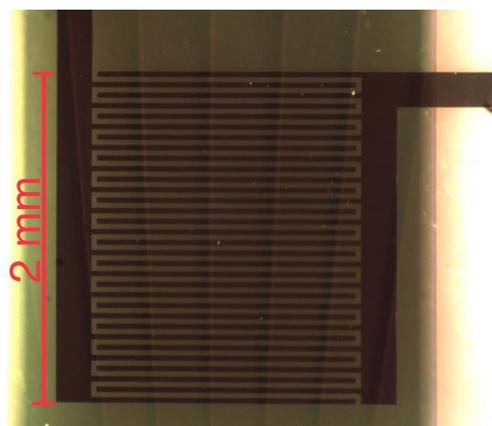


Figura 2.6: Configurazione interdigitata degli elettrodi di Source e Drain

La lunghezza e la larghezza del canale sono rispettivamente $L = 25\mu m$ e $W = 48mm$, l'area attiva di ogni OFET risulta inoltre $A = 2 \times 2mm^2$.

Sono stati caratterizzati in totale 16 OFETs, suddivisi in 4 matrici da 4 transistor ciascuna. Si è scelta una configurazione dei transistor a Source comune. In Fig. 2.7 è mostrato uno schema di una matrice, dove gli OFETs sono numerati da 1 a 4, con i relativi contatti degli elettrodi.

Il semiconduttore organico è stato depositato da soluzione. In particolare si è usata una soluzione di TIPS-pn, o TIPG-pn, in Toluene, a 0.5 % wt. La soluzione è stata depositata manualmente per *Drop Casting* direttamente sugli interdigitati, quindi le matrici sono state lasciate in *Annealing* per un'ora, a $T = 80^\circ$.

L'*Annealing* è una procedura che, per mezzo dell'applicazione di calore, permette di variare le proprietà fisiche e chimiche di un materiale; riscaldando e successiva-

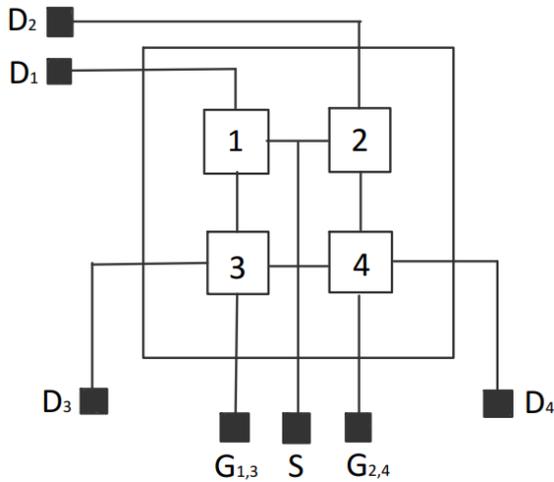


Figura 2.7: Schema di una matrice

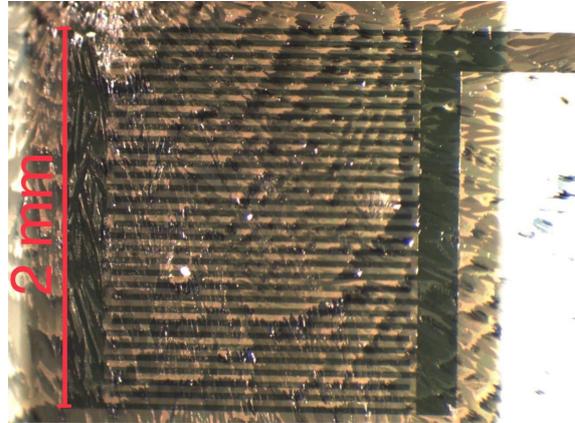


Figura 2.8: Transistor con strato attivo (TIPS-pn) depositato e cristallizzato

mente raffreddando le matrici e la soluzione, si fa evaporare il solvente e si facilita la cristallizzazione del semiconduttore organico.

In Fig. 2.8 è riportata una foto al microscopio ottico del pixel interdigitato dopo la deposizione e cristallizzazione del semiconduttore organico.

I campioni sono stati conservati al buio per impedire la foto-ossidazione del materiale organico e la conseguente degradazione delle proprietà opto-elettroniche dei dispositivi.

Per studiare le diverse caratteristiche dei due semiconduttori si è scelto di depositare il TIPS-pn su 8 dei 16 OFETs, e il TIPG-pn sui restanti 8. I nominativi dei campioni, il materiale attivo depositato e le relative dimensioni sono riportate in Tab. 2.1. Il nome di ogni OFET è relativo al suo materiale, al numero della matrice di appartenenza e infine al numero del transistor nella matrice.

La resa di fabbricazione risulta essere, del 75%, poiché alcuni transistor presentano imperfezioni nel materiale dielettrico o nella struttura interdigitata, e non riportano un corretto comportamento quando sollecitati da tensioni fra gli elettrodi.

Il set di transistor effettivamente caratterizzabile come rivelatore di radiazione X è composto da 12 unità; in Tab. 2.1 i transistor funzionanti sono riportati in grassetto, per maggiore chiarezza.

Si riporta infine un accorgimento usato sui terminali degli elettrodi dei singoli OFET: per aumentare la conduttività, e quindi migliorare il segnale, e proteggere l'oro dal deterioramento, si è scelto di graffiare i terminali e di bagnarli con una pasta di Argento.

In Fig. 2.9 è riportata un'immagine di due matrici, dopo aver depositato lo strato attivo e bagnato i terminali.

Nome	Materiale attivo	Spessore dielettrico	Larghezza	Lunghezza
G2-1	TIPG-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
G2-2	TIPG-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
G2-3	TIPG-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
G2-4	TIPG-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
G3-1	TIPG-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
G3-2	TIPG-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
G3-3	TIPG-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
G3-4	TIPG-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
S6-1	TIPS-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
S6-2	TIPS-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
S6-3	TIPS-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
S6-4	TIPS-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
S9-1	TIPS-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
S9-2	TIPS-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
S9-3	TIPS-pn	600 nm	48 mm	25 μ m
S9-4	TIPS-pn	600 nm	48 mm	25 μ m

Tabella 2.1: Set di campioni fabbricati



Figura 2.9: Matrici 2 e 3 a processo di fabbricazione completato

2.3 Tecniche di caratterizzazione

I 12 OFETs sono stati caratterizzati elettricamente e come rivelatori di raggi X. Successivamente la creazione dei grafici e l'analisi dei dati ottenuti è stata fatta utilizzando il programma OriginPro8.5. Nei paragrafi seguenti si descrivono le tecniche utilizzate.

2.3.1 Caratterizzazione elettrica

L'apparato sperimentale è composto da un Keysight B2912A Source Meter, in Fig. 2.10, e da una gabbia di Faraday, per schermare possibili campi parassiti e bloccare la luce visibile incidente sui transistor. Le specifiche dello strumento sono consultabili direttamente sul sito della casa produttrice Keysight[17, 18]



Figura 2.10: Keysight B2912A

Inserendo una matrice nella gabbia di Faraday, e collegando i terminali di un singolo transistor, è possibile misurare le correnti di Drain I_D e di Gate I_G al variare delle tensioni fra Gate e Source, V_{GS} , e fra Drain e Source, V_{DS} .

La caratteristica di Output riguarda la misura della corrente di Drain al variare della tensione sul Drain, a V_{GS} fissato; si è eseguito uno *sweep* su V_{DS} , da 0V a -10V, con step di 0.5V, per 11 diversi valori di V_{GS} , da 10V a -10V, con step di 2V. Questa caratteristica permette di verificare il corretto funzionamento del transistor e l'efficacia dell'effetto di campo.

La caratteristica di Transfer riguarda invece la misura della corrente di Drain al variare della tensione sul Gate, a V_{DS} fissato; si è eseguito uno *sweep* su V_{GS} , da -10V a 10V, con step di 0.2V, per 2 differenti valori di V_{DS} , -0.5V e -10V. Per caratterizzare l'OFET in regime lineare, è stato applicato $V_{DS} = -0.5V$, mentre per porre il transistor in regime di saturazione è stato applicato $V_{DS} = -10V$. La Transcaratteristica è necessaria per ricavare i parametri caratteristici del transistor, studiando l'andamento di $\sqrt{I_D}$

presenta inoltre alcuni picchi distinti, generati da un altro fenomeno: se un elettrone emesso dal catodo, incidendo su un atomo anodico, rimuove un elettrone interno, si avrà una serie di transizioni energetiche a cascata per riempire la vacanza nel livello energetico liberato. In tal modo si genera l'emissione di fotoni a frequenze definite, proprie del materiale considerato, chiamata appunto *Radiazione caratteristica*. Uno schema del tubo è riportato in Fig. 2.13.

Il tubo radiogeno emette quindi un fascio di fotoni X, con spettro variabile con la tensione e la corrente applicata, composto da uno spettro di frenamento e uno spettro caratteristico, come visibile in Fig. 2.14.

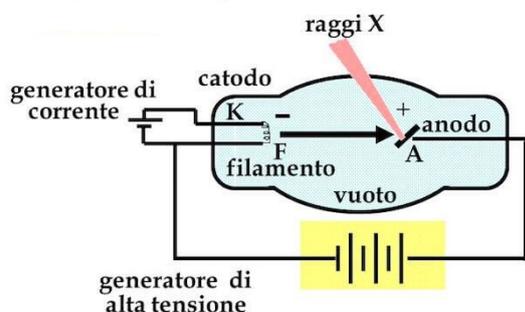


Figura 2.13: Schema del tubo radiogeno

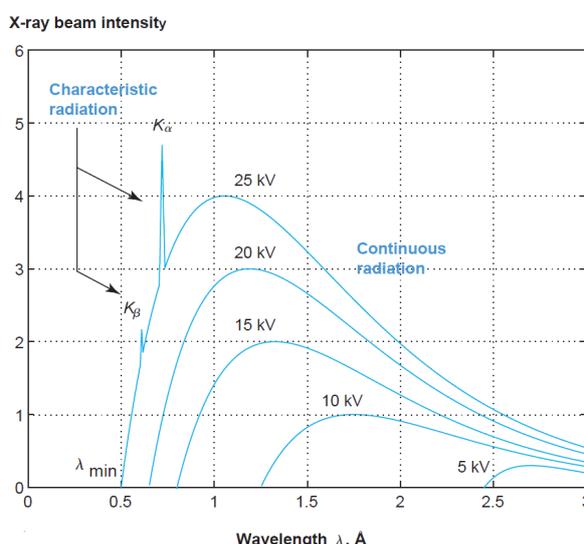


Figura 2.14: Spettro di un tubo radiogeno con target al Molibdeno[20]

I campioni sono stati irraggiati fissando la tensione del tubo a $40kV$, per quattro diversi valori di corrente anodica, $500\mu A$, $350\mu A$, $200\mu A$ e $100\mu A$. Il tubo è stato precedentemente calibrato grazie ad un Barracuda Multi-Purpose Detector (MPD)[21], calibrazione riportata in Fig. 2.15.

La distanza dei campioni dal tubo è di circa $20cm$, e in Tab. 2.2 sono riportati i valori di Dose Rate, in *Air kerma*[22], corrispondenti a ciascuna corrente anodica utilizzata.

Le misure sotto irraggiamento sono state fatte a tensioni fra gli elettrodi fisse a $V_{DS} = -0.5V$ e $V_{GS} = -4V$.

Per evidenziare l'effetto della radiazione si è utilizzato uno shutter di Piombo; durante la presa dati si sono alternati $60s$ di buio, dove la radiazione non incide sul campione, a $60s$ di esposizione, dove la radiazione incide, ripetendo il procedimento per quattro volte, per ogni transistor analizzato.

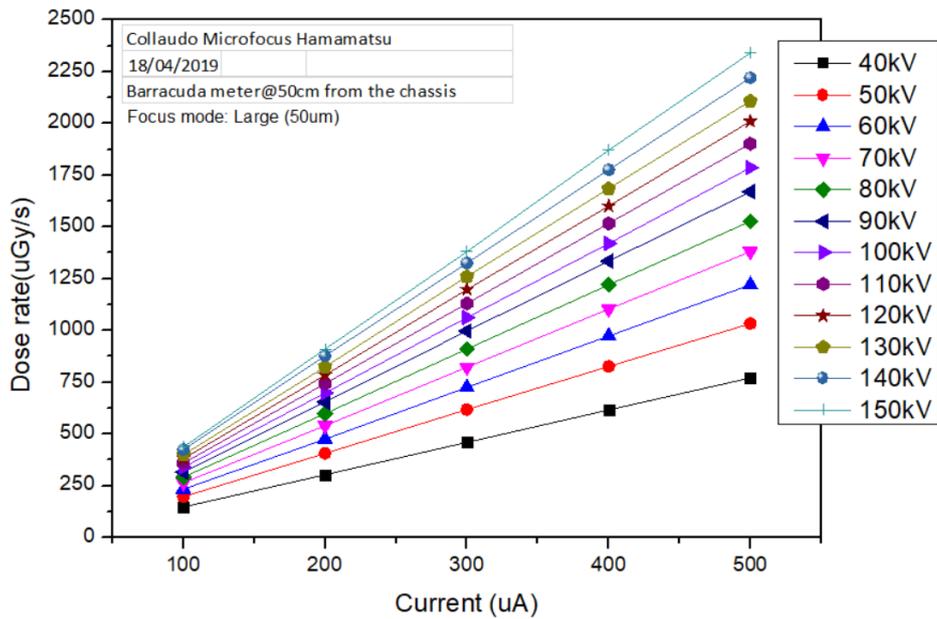


Figura 2.15: Curve di calibrazione

Corrente (μA)	Dose Rate ($\mu Gy/s$)
500	$5 \cdot 10^3$
350	$3 \cdot 10^3$
200	$2 \cdot 10^3$
100	$1 \cdot 10^3$

Tabella 2.2: Dose Rate corrispondenti alle correnti del tubo con target al W, campione a 20cm

L'intervallo di 60s di buio e radiazione è stato scelto per permettere un rilassamento adeguato del rivelatore, compatibile con le possibili condizioni operative dei dispositivi.

Per valutare inoltre l'effetto della radiazione si sono misurate la caratteristica di output e la transcaratteristica prima e dopo la sessione di irraggiamento.

Misurando la fotocorrente generata dall'esposizione ai raggi X si è calcolata la Sensitivity dei campioni. In Fig. 2.16 è presente un grafico esemplificativo dell'andamento delle fotocorrenti in funzione del tempo, per i quattro valori di Dose Rate associati.

Un rivelatore di radiazione ionizzante può andare incontro a degradazione, per questo motivo si è acquisita la transcaratteristica di ognuno dei dispositivi irraggiati prima e dopo l'esposizione X. In tal modo è stato possibile quantificare, laddove presente, la variazione dei parametri caratteristici dei transistor.

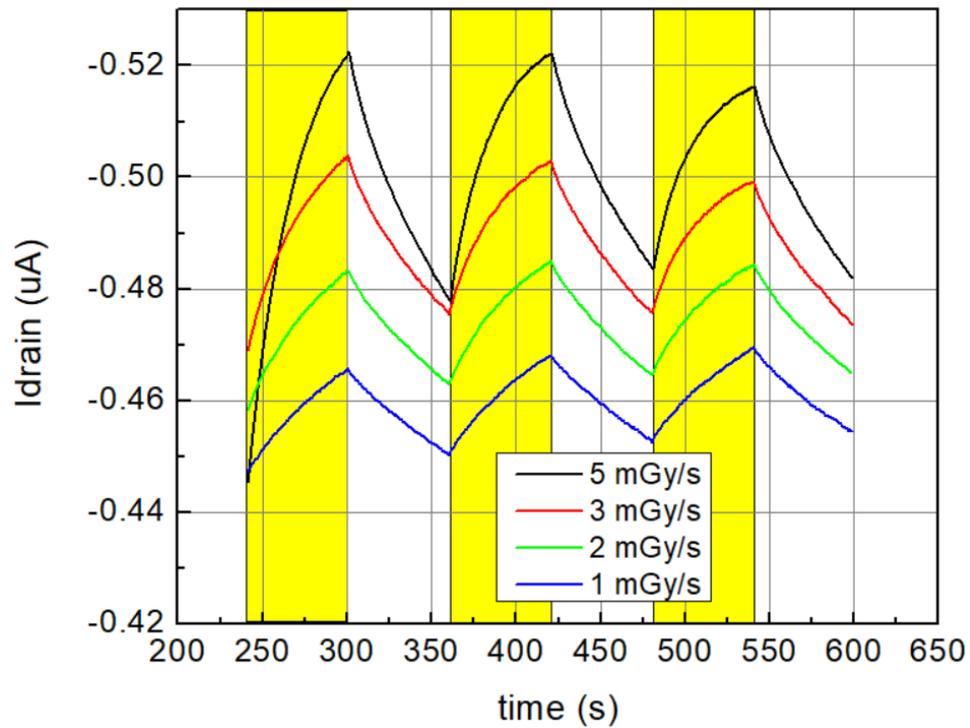


Figura 2.16: Fotocorrente generata dall'esposizione a raggi X

Si è scelto inoltre di misurare la dose minima rilevabile dagli OFETs, o *Limit of Detection*, (LoD), ripetendo le misure per valori decrescenti di corrente, ossia di Dose Rate, e allontanando il supporto del campione fino a 60cm. In Tab. 2.3 sono riportate le dosi assorbite e le relative correnti utilizzate per questa misura.

Corrente (μA)	Dose Rate ($\mu Gy/s$)
100	$1 \cdot 10^2$
80	$0.8 \cdot 10^2$
60	$0.6 \cdot 10^2$
40	$0.4 \cdot 10^2$
20	$0.15 \cdot 10^2$
10	$0.5 \cdot 10$

Tabella 2.3: Dose Rate corrispondenti alle correnti del tubo con target al W, campione a 60cm

Capitolo 3

Risultati

La verifica dell'efficacia dell'effetto di campo nei 16 OFETs, come già detto, è avvenuta grazie all'acquisizione delle caratteristiche di output dei singoli campioni; in Fig. 3.1 e Fig. 3.2 sono riportate due caratteristiche di output, una per materiale attivo.

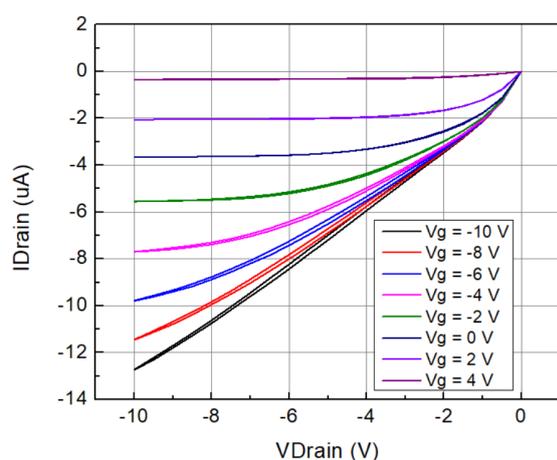


Figura 3.1: Caratteristica di Output del campione G3-3

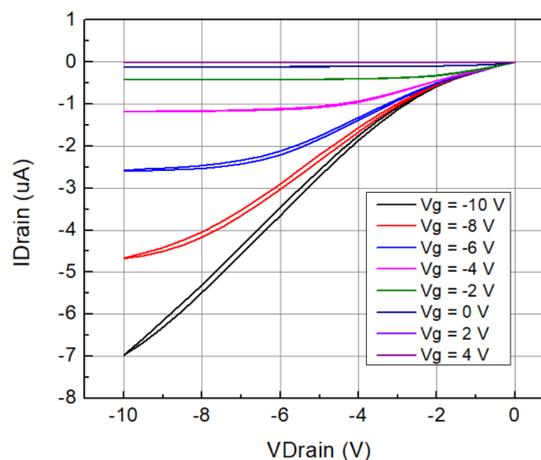


Figura 3.2: Caratteristica di Output del campione S6-3

Fin da subito è possibile notare una principale differenza fra gli OFETs; i due materiali attivi generano correnti di magnitudine differente nei transistor. Generalmente gli OFETs a base di TIPG-pn risultano più performanti nella caratterizzazione elettrica rispetto a quelli a base di TIPS-pn. Si nota infatti una migliore iniezione e raccolta di carica nel campione basato su TIPG-pn, dove la resistenza di contatto tra semiconduttore e contatti elettrici è meno evidente.

L'isteresi delle curve risulta inoltre più pronunciata negli OFETs a base di TIPS-pn, segno di una interfaccia semiconduttore-dielettrico con maggiori stati di trappola.

Due esempi di OFETs non funzionanti sono riportati in Fig. 3.3 e Fig. 3.4, dove, dalla caratteristica di output, si evince che i transistor non sono efficacemente governati dall'effetto di campo indotto dall'elettrodo di gate attraverso lo strato isolante.

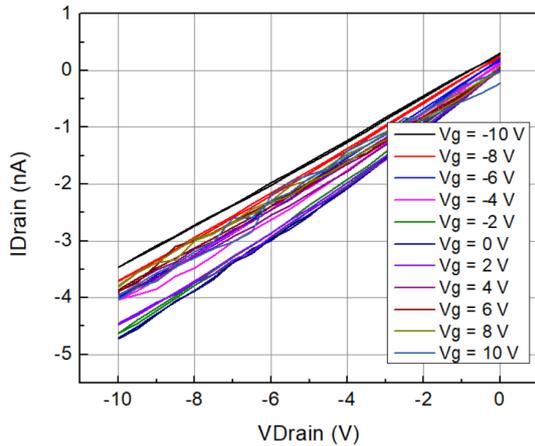


Figura 3.3: Caratteristica di Output del campione S6-1

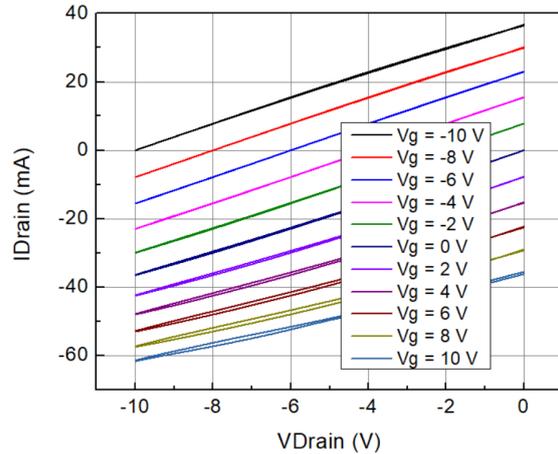


Figura 3.4: Caratteristica di Output del campione S6-4

Nel campione S6-1, all'applicazione di una tensione negativa V_{DS} , si genera una corrente di 3 ordini di grandezza minore rispetto al resto dei campioni, e con un andamento lineare con la tensione; da questo andamento si suppone un'inefficace azione del campo elettrico generato attraverso l'elettrodo di gate e una assenza del riempimento del canale.

Analogamente, nel campione S6-4, la corrente di Drain non segue l'andamento teorico atteso, con valori di I_D dell'ordine dei mA ; in questo caso invece si può supporre una perdita nel materiale dielettrico, fra l'interdigitato e l'elettrodo di Gate, che porta ad un cortocircuito del dispositivo.

Essendo gli esempi di malfunzionamento riportati non dovuti al materiale attivo depositato sull'OFET, ma a difetti degli elettrodi o del dielettrico, non si deve considerare responsabile il semiconduttore organico, ma appunto la pre-fabbricazione del transistor.

Dopo aver identificato il set di campioni effettivamente funzionanti, si sono potute acquisire le transcaratteristiche degli OFETs; in Fig. 3.5 e Fig. 3.6 sono riportate le transcaratteristiche in regime lineare di due campioni a materiale attivo differente. Come riportato nella sezione 2.3.1, per definire il regime lineare si è fissata la tensione fra gli elettrodi a $V_{DS} = -0.5V$.

Anche in questo caso è possibile apprezzare la differente intensità della corrente I_D generata nei due tipi di OFETs; nel campione G2-3 il valore di corrente fra Drain e Source raggiunge un massimo di circa $0.32\mu A$, circa 4 volte il rispettivo massimo appartenente al campione S6-3.

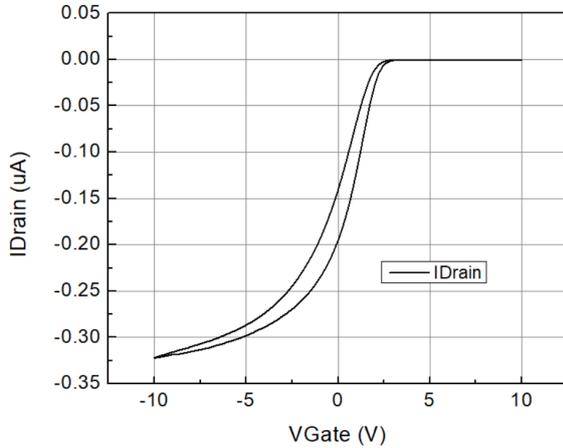


Figura 3.5: Transcaratteristica in regime lineare del campione G2-3

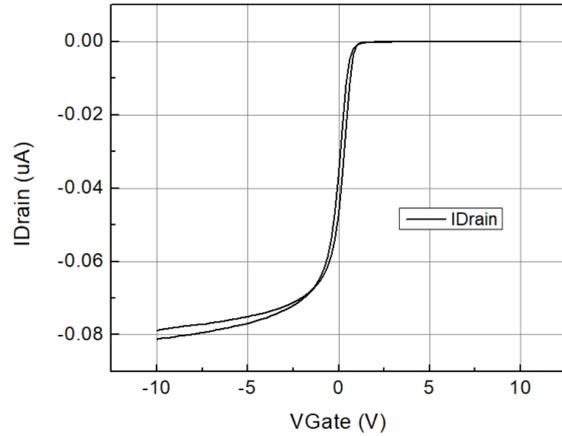


Figura 3.6: Transcaratteristica in regime lineare del campione S6-3

Dagli andamenti delle due transcaratteristiche, in regime lineare e di saturazione, è possibile dedurre i difetti di struttura, e in generale il grado di non idealità del transistor ad effetto di campo[23].

Entrambe le curve presentano una crescita chiaramente non lineare al crescere della tensione V_{GS} ; la variazione di corrente, ossia la sua derivata, decresce all'aumentare del modulo della tensione applicata $|V_{GS}|$.

Il piegamento della curva è principalmente dovuto al fenomeno della resistenza di contatto[24]. L'effetto della resistenza di contatto si apprezza quando l'allineamento delle bande del contatto elettrico e del semiconduttore non è ottimale e si generano barriere di potenziale.

Le transcaratteristiche lineari del set di campioni analizzati presentano tutte un evidente grado di non idealità, principalmente dovuto al fenomeno sopracitato.

Generalmente la tensione di soglia V_{th} rimane vicina a 0. Inoltre lo stato di accensione del transistor, a tensioni $V_{GS} < 0V$, è ben distinguibile da quello di spegnimento, a tensioni $V_{GS} > 0V$.

Portando la tensione V_{DS} al valore fisso di $-10V$ si è acquisita la transcaratteristica in regime di saturazione del set di OFETs; in Fig. 3.7 e Fig. 3.8 sono riportate le due curve per OFET a materiale attivo differente.

Anche in questo caso è apprezzabile la differente risposta dei due semiconduttori organici; nel campione G2-4 la corrente raggiunge un massimo di circa $16\mu A$, di oltre 4 volte superiore a quello raggiunto dal campione S9-2.

Nei due OFETs l'isteresi continua ad essere sostanzialmente trascurabile, così come risultano ben distinguibili gli stati acceso e spento dei transistor.

L'estrapolazione dei primi due parametri fondamentali avviene graficando la radice

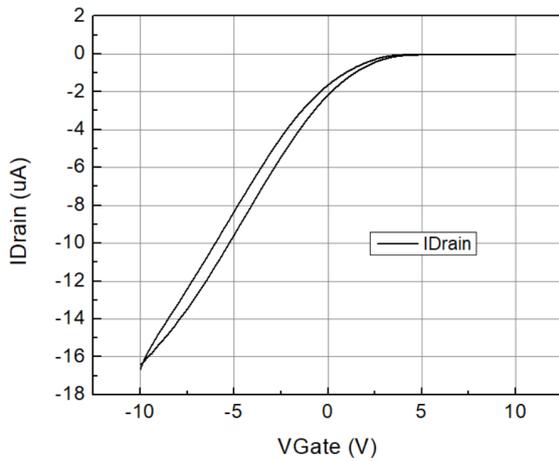


Figura 3.7: Transcaratteristica in regime di saturazione del campione G2-4

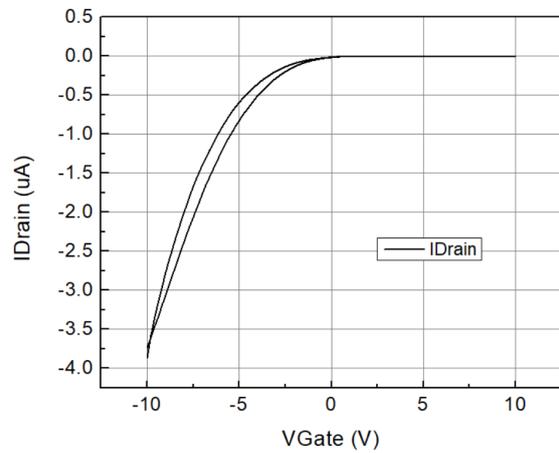


Figura 3.8: Transcaratteristica in regime di saturazione del campione S9-2

quadrata della corrente di Drain in funzione della tensione fra Gate e Source; eseguendo un fit lineare sulla curva, dalla pendenza e dall'intercetta, si calcolano mobilità elettrica e tensione di soglia.

Al fine di fittare efficacemente gli andamenti delle correnti, si è scelto di considerare solamente le curve di andata. In Fig. 3.9 e Fig. 3.10 sono quindi riportati i grafici con relativo fit lineare.

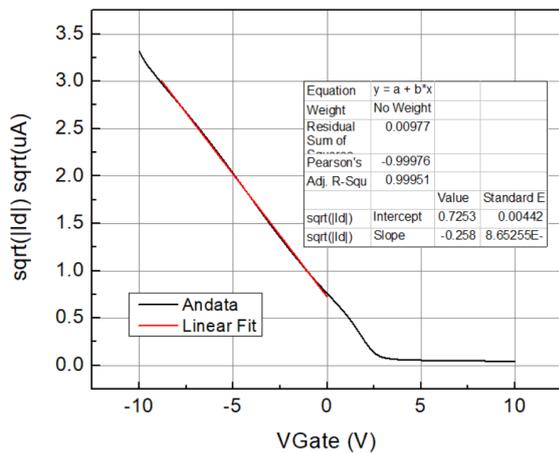


Figura 3.9: Transcaratteristica in regime di saturazione con fit lineare del campione G2-1

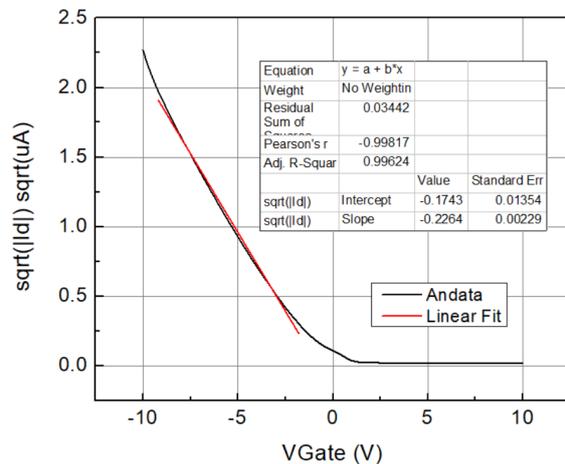


Figura 3.10: Transcaratteristica in regime di saturazione con fit lineare del campione S9-4

In ogni grafico è riportata la matrice contenente i parametri del fit, fra cui il coeffi-

ciente di determinazione R , che risulta adeguatamente simile ad 1, come teoricamente atteso.

Dalle transcaratteristiche in regime di saturazione fittate linearmente, è possibile calcolare i primi due parametri dei singoli OFET, e mediarli per materiale attivo; la mobilità elettrica μ e la tensione di soglia V_{th} .

Come riportato nella sezione 1.2, sia μ che V_{th} sono calcolate, rispettivamente, attraverso la pendenza e l'intercetta della regione lineare delle curve graficate. Per ricavare i valori esatti si sono usate le seguenti relazioni:

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu C_{diel} (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (3.1)$$

$$\sqrt{I_D} = a + bV_{GS} \quad \text{dove} \quad a = -V_{th} \sqrt{\frac{W}{2L} \mu C_{diel}} \quad e \quad b = \sqrt{\frac{W}{2L} \mu C_{diel}} \quad (3.2)$$

Invertendo le relazioni, i due parametri, con relativi errori, sono calcolabili come segue:

$$\mu = \frac{2L}{WC_{diel}} b^2 \quad \delta\mu = \mu \sqrt{4 \left(\frac{\delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\delta W}{W}\right)^2 + \left(\frac{\delta C}{C}\right)^2} \quad (3.3)$$

$$V_{th} = -\frac{a}{b} \quad \delta V_{th} = \sqrt{\left(\frac{1}{b} \delta a\right)^2 + \left(\frac{a}{b^2} \delta b\right)^2} \quad (3.4)$$

I risultati ottenuti sono riportati per chiarezza in Tab 3.1. Le mobilità elettriche e le tensioni di soglia dei dispositivi a base di TIPS-pn risultano generalmente più basse di quelli a base di TIPG-pn.

Dalle transcaratteristiche in regime di saturazione in scala semi-logaritmica è invece possibile ricavare i valori del rapporto I_{ON}/I_{OFF} e della sub-threshold swing slope S , e mediarli per materiale attivo.

I due parametri sono calcolabili come riportato nella sezione 1.2. Per il calcolo del rapporto fra corrente a transistor acceso e a transistor spento si è scelto di considerare come I_{ON} il valore massimo di corrente raggiunto, ossia a $V_{GS} = -10$, mentre come I_{OFF} il valore di corrente relativo a una tensione V_{GS} quanto più vicina possibile alla tensione di soglia. La sub-threshold swing slope S è stata invece calcolata fittando linearmente il grafico in scala semi-logaritmica, nella regione di accensione del transistor, e considerando l'inverso della pendenza massima.

In Fig. 3.11 e 3.12 sono riportati due grafici con relativi fit lineari.

Di nuovo, per fittare efficacemente le curve, si è considerata solo l'andata. In Tab. 3.2 sono riportati i valori dei due parametri. Mentre si è associato un errore alla sub-threshold swing slope, si è scelto di non associare un errore al rapporto I_{ON}/I_{OFF} , siccome

Nome	Mobilità elettrica (cm^2/Vs)	Tensione di soglia (V)
G2-1	$(1.56 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$	(2.81 ± 0.03)
G2-3	$(1.269 \pm 0.008) \cdot 10^{-2}$	(3.01 ± 0.01)
G2-4	$(2.18 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$	(4.30 ± 0.04)
G3-1	$(1.85 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$	(4.44 ± 0.03)
G3-2	$(1.71 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$	(4.37 ± 0.02)
G3-3	$(0.916 \pm 0.006) \cdot 10^{-2}$	(7.05 ± 0.03)
G3-4	$(1.71 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$	(4.85 ± 0.07)
S6-3	$(1.17 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$	(0.43 ± 0.08)
S9-1	$(0.32 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	(1.5 ± 0.1)
S9-2	$(0.82 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$	(0.6 ± 0.1)
S9-4	$(1.20 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	(0.77 ± 0.06)

Tabella 3.1: Mobilità Elettrica e Tensione di Soglia dei dispositivi

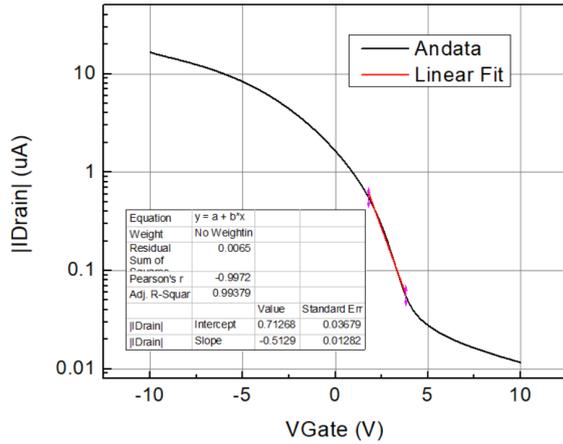


Figura 3.11: Transcaratteristica in scala semi-logaritmica in regime di saturazione del campione G2-4

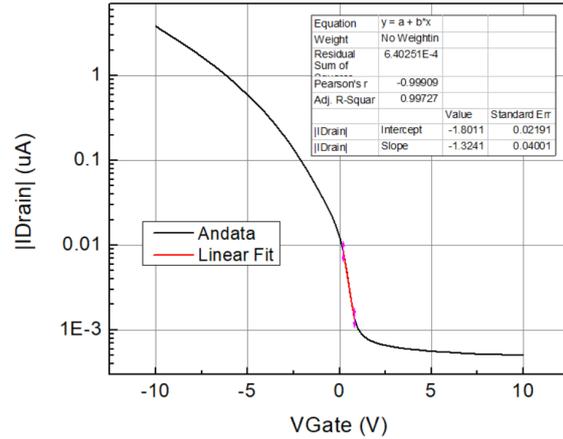


Figura 3.12: Transcaratteristica in scala semi-logaritmica in regime di saturazione del campione S9-2

non è stato scelto un valore di tensione V_{GS} comune a tutti i transistor al quale calcolare le correnti.

I valori dei quattro parametri, mediati per materiale attivo depositato, sono riportati in Tab. 3.3 per chiarezza. I quattro valori sono stati calcolati tramite una media pesata dagli errori dei parametri citati nelle precedenti tabelle.

In accordo con precedenti studi, le prestazioni elettriche dei dispositivi a base di TIPG-pn risultano generalmente migliori rispetto a quelle di dispositivi a base di TIPS-pn. In particolare, dato il miglior impacchettamento delle molecole di TIPG-pn, e

il conseguente miglior trasporto dei portatori di carica, la mobilità elettrica risulta maggiore.

Nome	Rapporto I_{ON}/I_{OFF}	Sub-Threshold Swing Slope (V/dec)
G2-1	$2.3 \cdot 10^3$	(0.99 ± 0.04)
G2-3	$1.9 \cdot 10^3$	(0.86 ± 0.02)
G2-4	$5.2 \cdot 10^2$	(1.80 ± 0.02)
G3-1	$9.7 \cdot 10^3$	(0.70 ± 0.01)
G3-2	$1.1 \cdot 10^3$	(1.12 ± 0.02)
G3-3	$3.3 \cdot 10^4$	(0.521 ± 0.009)
G3-4	$1.2 \cdot 10^3$	(1.12 ± 0.02)
S6-3	$8.4 \cdot 10^4$	(0.35 ± 0.02)
S9-1	$2.2 \cdot 10^3$	(0.84 ± 0.03)
S9-2	$3.7 \cdot 10^3$	(0.76 ± 0.02)
S9-4	$5.8 \cdot 10^3$	(0.87 ± 0.03)

Tabella 3.2: Rapporto I_{ON}/I_{OFF} e Sub-Threshold Swing Slope dei dispositivi

Nome	μ (cm^2/Vs)	V_{th} (V)	I_{ON}/I_{OFF}	S (V/dec)
TIPG-pn	$(1.33 \pm 0.003) \cdot 10^{-2}$	(3.899 ± 0.007)	$7.1 \cdot 10^3$	(0.798 ± 0.006)
TIPS-pn	$(0.83 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$	(0.77 ± 0.04)	$23.9 \cdot 10^3$	(0.65 ± 0.01)

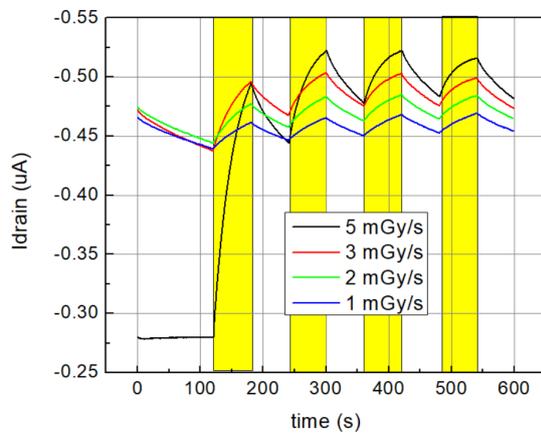
Tabella 3.3: Parametri di trasporto caratteristici mediati per materiale attivo

Terminata la caratterizzazione elettrica del set di OFETs si è analizzata la rivelazione diretta di raggi X da parte dei dispositivi. Si è scelto, come riportato nella sezione 1.3, di misurare la Sensitivity e la Limit of Detection dei campioni; questa misura ha riguardato quattro OFETs, due per materiale attivo, in particolare i dispositivi **G2-3**, **G3-3**, **S6-3** e **S9-4**.

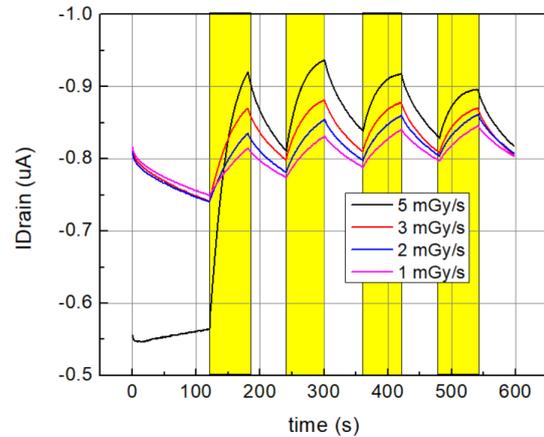
I parametri sono stati calcolati grazie alla misura della fotocorrente generata dalla radiazione X in funzione del tempo e per diversi Dose Rate; in Fig. 3.13 sono riportati i quattro grafici realizzati.

In particolare, in ogni grafico sono riportate quattro curve, relative a diversi valori di Dose Rate. Gli intervalli di esposizione alla radiazione sono evidenziati in giallo.

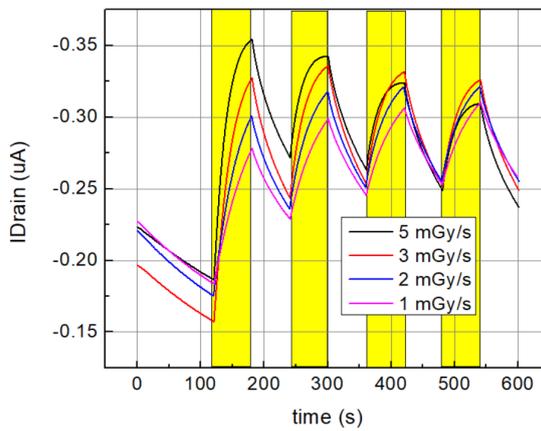
In ogni grafico è inoltre riportato un intervallo iniziale di 60 secondi dove il campione non è irraggiato; in alcuni di questi campioni, il primo irraggiamento provoca un aumento di corrente molto maggiore e non confrontabile ai successivi. Si può supporre che, al primo ciclo di irraggiamento del campione, siano riempiti gli stati trappola profondi presenti nel materiale, e che successivamente questi concorrano alla corrente anche nell'intervallo di buio.



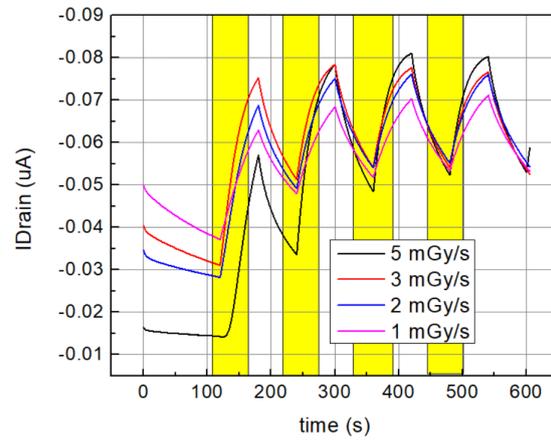
(a) Campione **G2-3**



(b) Campione **G3-3**



(c) Campione **S6-3**



(d) Campione **S9-4**

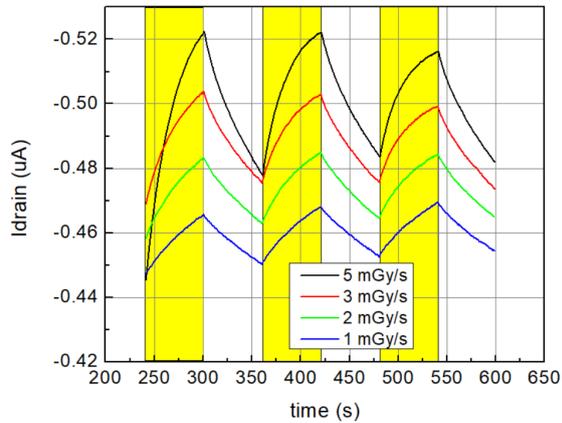
Figura 3.13: Fotocorrenti in funzione del tempo sotto irraggiamento X

L'effetto di questi stati trappola profondi rimane costante dopo la prima esposizione; per calcolare efficacemente le fotocorrenti si sono presi in considerazione solo gli ultimi tre picchi, riportati per chiarezza in Fig. 3.14.

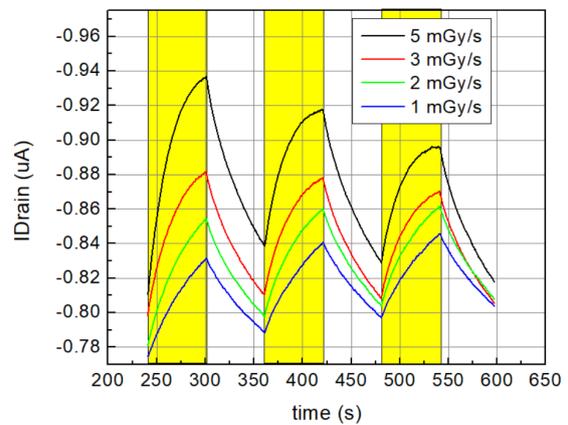
In tal modo ad ogni ciclo di irraggiamento X è stata associata una fotocorrente, misurando la differenza fra la corrente massima raggiunta dopo 60 secondi di esposizione e la corrente minima registrata appena prima dell'esposizione.

Si acquisiscono così tre valori di corrente per ogni Dose Rate, e si definisce la fotocorrente come la media di tali valori. Per ogni OFET si grafica quindi la fotocorrente in funzione del Dose Rate e si esegue un fit lineare sui quattro punti misurati.

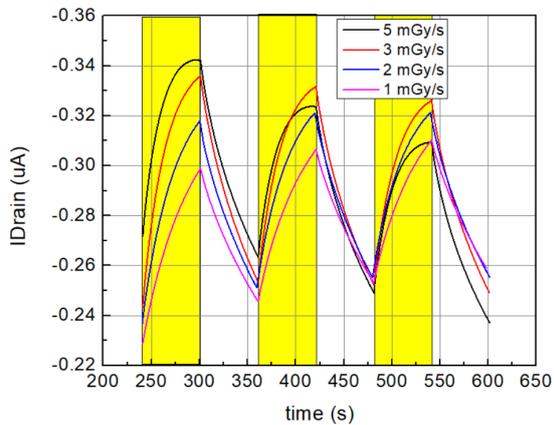
La Sensitivity associata ad un dispositivo è la pendenza del fit lineare. In Fig. 3.15 sono riportati i quattro grafici delle fotocorrenti in funzione del Dose Rate, con relativi fit lineari e parametri associati. In Tab. 3.4 sono quindi riportati i quattro valori con



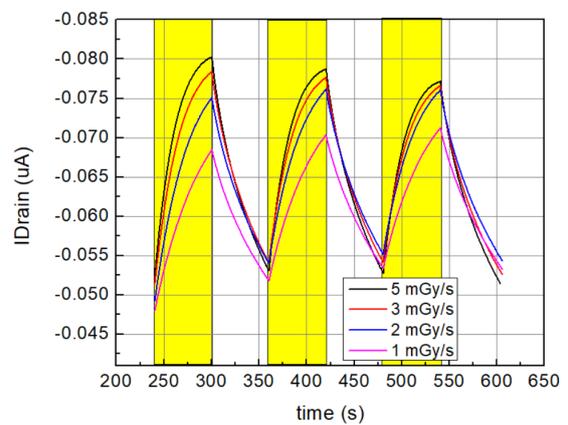
(a) Campione **G2-3**



(b) Campione **G3-3**



(c) Campione **S6-3**



(d) Campione **S9-4**

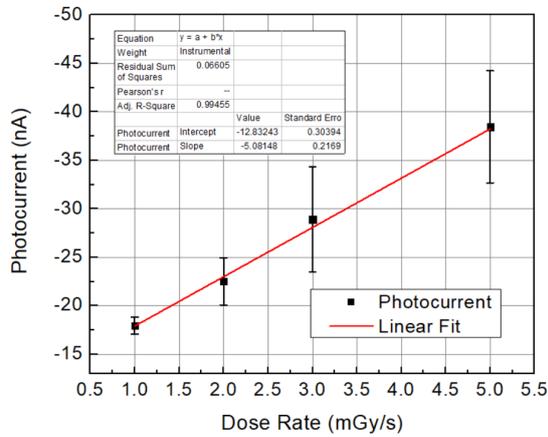
Figura 3.14: Fotocorrenti in funzione del tempo sotto irraggiamento X (picchi finali)

errori associati.

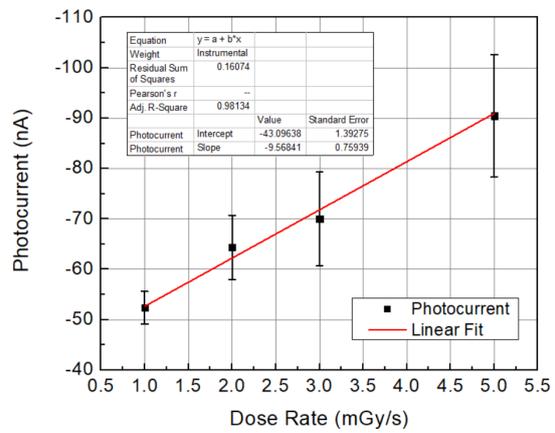
I quattro rivelatori analizzati presentano un buon comportamento sotto radiazione X; l'accensione e lo spegnimento del fascio incidente sono chiaramente individuabili nei grafici, e le fotocorrenti indotte nei dispositivi, a parità di Dose Rate, sono ripetibili e confrontabili per irraggiamenti successivi. Gli intervalli di esposizione e di buio sono stati scelti in modo tale da non saturare completamente la fotocorrente e da scaricare il transistor. Infatti i picchi non presentano *plateau* evidenti alla fine degli intervalli di irraggiamento.

L'andamento delle fotocorrenti in funzione del Dose Rate è inoltre ben approssimabile linearmente.

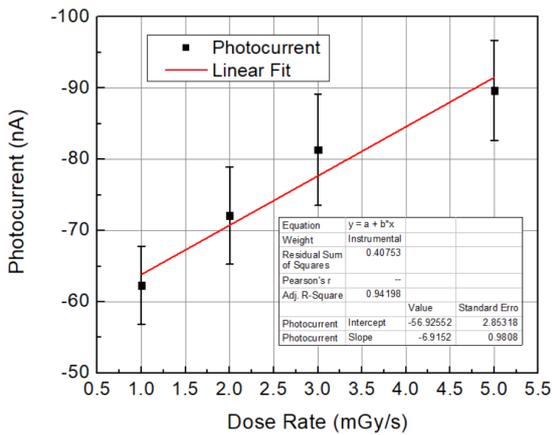
I valori di Sensitivity risultano compatibili ai valori riportati in letteratura per campioni analoghi[25], e minori rispetto ad altri rivelatori basati sullo stesso materiale



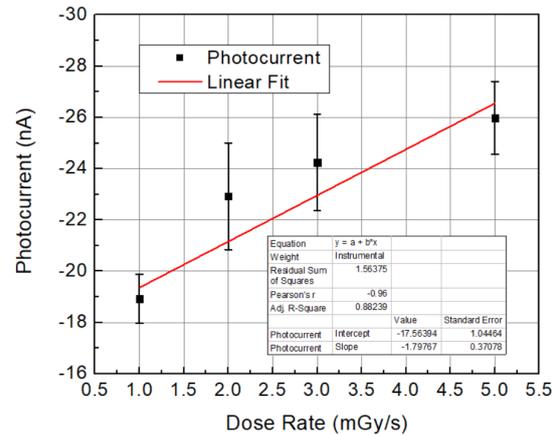
(a) Campione **G2-3**



(b) Campione **G3-3**



(c) Campione **S6-3**



(d) Campione **S9-4**

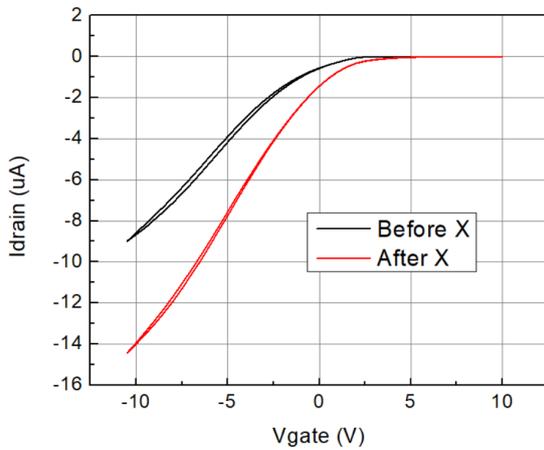
Figura 3.15: Fotocorrenti in funzione del Dose Rate con fit lineare

Nome	Sensitivity ($\mu C / Gy \cdot mm^2$)
G2-3	1.27 ± 0.05
G3-3	2.4 ± 0.2
S6-3	1.7 ± 0.2
S9-4	0.45 ± 0.09

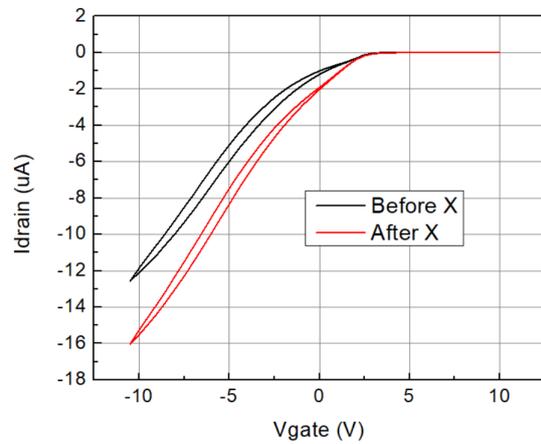
Tabella 3.4: Sensitivity dei dispositivi analizzati

semiconduttivo, ma depositato con tecniche differenti[26].

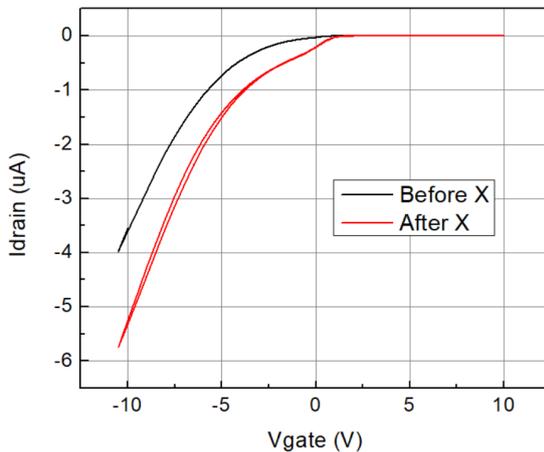
Come riportato nella sezione 2.3.2, sono state misurate le transcaratteristiche in regime di saturazione dei quattro rivelatori prima e dopo l'esposizione alla radiazione X, per



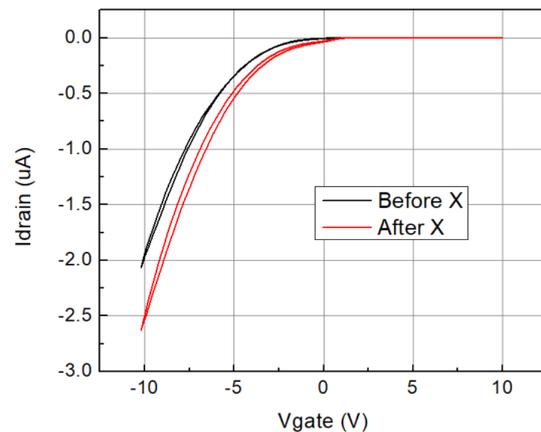
(a) Campione **G2-3**



(b) Campione **G3-3**



(c) Campione **S6-3**



(d) Campione **S9-4**

Figura 3.16: Transcaratteristiche in regime di saturazione prima e dopo l'esposizione ai raggi X

quantificare la degradazione dei campioni. La transcaratteristica post-irraggiamento è stata acquisita dopo circa 60 secondi dall'ultimo ciclo di esposizione, ed è quindi ancora visibile l'aumento di corrente dato dalla radiazione X. Ogni dispositivo è stato irraggiato con una dose complessiva di circa 2640mGy .

Dai grafici in Fig. 3.16 si nota come l'effetto della radiazione sui dispositivi sia quello di aumentare la corrente massima I_D , e di spostare la tensione di soglia V_{th} a tensioni V_{GS} maggiori. In Tab. 3.5 sono presenti le variazioni percentuali dei parametri di trasporto dei quattro OFETs irraggiati, calcolate come il rapporto fra la differenza fra valore finale e iniziale, e il valore iniziale, moltiplicato per un fattore 100.

In conclusione sono stati scelti due rivelatori fra il set di OFETs, uno per materiale

attivo, e si è calcolata la Limit of Detection tramite una serie di cicli di irraggiamento a correnti del tubo radiogeno decrescenti. I dispositivi scelti sono **G2-4** e **S9-2**.

In particolare posizionando il supporto del rivelatore a 60cm dal tubo radiogeno si è ripetuto il procedimento precedente, per calcolare la Sensitivity, ma a intensità più basse, come riportato nella sezione 2.3.2.

In Fig. 3.17 sono riportate le fotocorrenti in funzione del tempo, relative ai due rivelatori analizzati.

Nome	$\frac{\Delta\mu}{\mu}$	ΔV_{th}
G2-3	54%	0.84V
G3-3	18%	0.78V
S6-3	16%	1.63V
S9-4	18%	0.55V

Tabella 3.5: Variazione percentuale della mobilità e della tensione di soglia dopo l'esposizione alla radiazione X

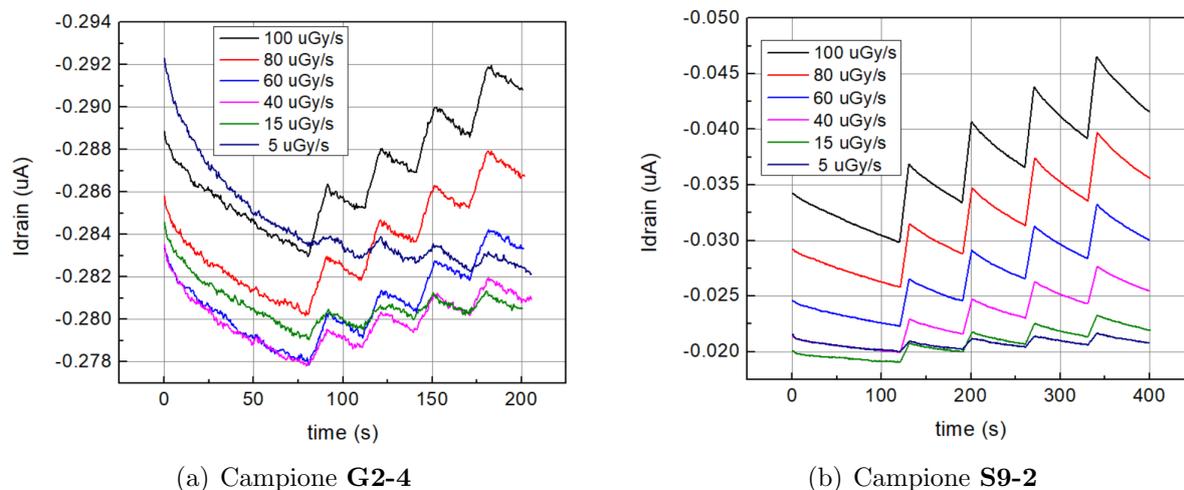


Figura 3.17: Fotocorrenti in funzione del tempo sotto irraggiamento X

Nelle legende dei due grafici sono riportati i Dose Rate calcolati in Tab. 2.3.

Si è scelto di calcolare il valore di dose minimo rivelabile come la dose per la quale il rapporto segnale su rumore S/N coincide con il valore numerico 3. In questo caso il segnale S è inteso come la fotocorrente generata in funzione del Dose Rate, mentre il rumore N è stato calcolato come lo scarto quadratico medio del drift iniziale rispetto ad un fit esponenziale decrescente. In tal modo ad ogni fotocorrente, calcolata come in precedenza dalla media degli ultimi tre picchi dati dall'irraggiamento del campione,

è associato un preciso valore di rumore. L'errore associato ad un valore del rapporto segnale rumore S/N coincide con l'errore associato alla fotocorrente diviso per il valore di rumore.

In Fig. 3.18. sono riportati i due grafici dell'andamento del rapporto S/N in funzione del Dose Rate, con relativo fit lineare.

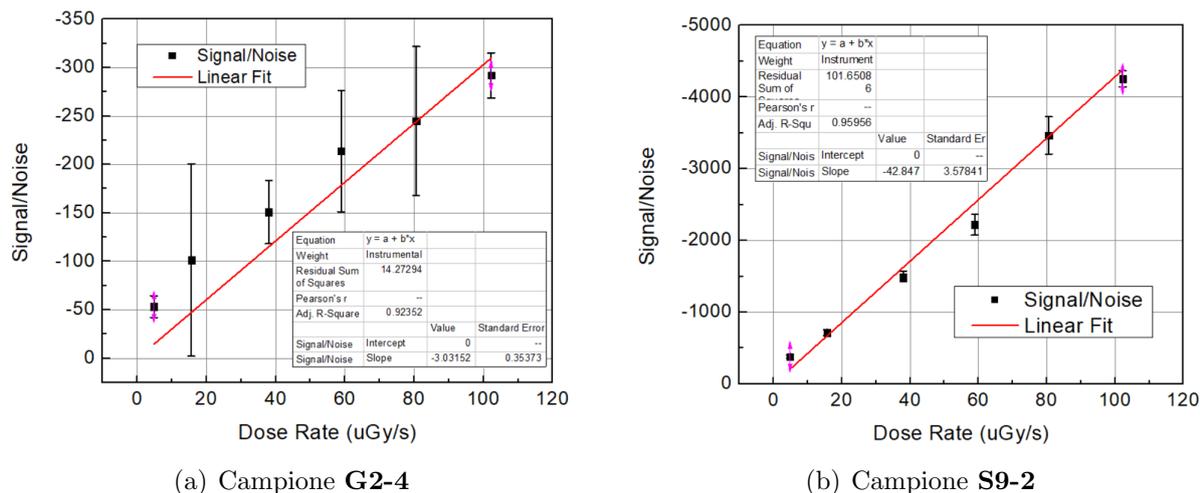


Figura 3.18: Rapporto Segnale/Rumore in funzione del Dose Rate con Fit Lineare

Dai due fit è possibile ricavare il valore di Dose Rate tale per cui S/N coincide con 3, ossia la Limit of Detection dei due rivelatori, riportata per chiarezza, insieme alla Sensitivity, in Tab. 3.6.

Nome	Limit of Detection ($\mu Gy/s$)	Sensitivity ($\mu C/Gy \cdot mm^2$)
G2-4	(0.99 ± 0.04)	(6.5 ± 0.3)
S9-2	(0.071 ± 0.002)	(15.3 ± 0.3)

Tabella 3.6: Sensitivity e Limit of Detection dei rivelatori analizzati

I valori di Sensitivity risultano maggiori dei precedenti dato il diverso intervallo di Dose Rate utilizzato.

Grazie al maggior numero atomico del Ge ($Z = 32$) rispetto al Si ($Z = 14$), il TIPG-pn ha una sezione di cattura di radiazione X più grande del TIPS-pn. In linea teorica questa differenza dovrebbe comportare una Sensitivity maggiore per gli OFETs a base di TIPG-pn; dai valori riportati in Tab. 3.4 questa differenza non risulta lampante.

Questo comportamento è attribuibile al fatto che le trappole responsabili dell'attivazione del guadagno di corrente sono molto più efficaci nel TIPS-pn piuttosto che nel

TIPG-pn; la profondità maggiore delle trappole compensa quindi la minore sezione di cattura.

In questo modo sono così spiegabili i valori ottenuti di Sensitivity e Lod dei campioni a base dei due semiconduttori organici diversi.

Tutti i grafici derivanti dalle misure effettuate per i sedici OFETs sono riportati, per completezza, in appendice A e B.

Capitolo 4

Conclusioni

Sono stati realizzati sedici OFETs (Organic Field-Effect Transistor), a base di due semiconduttori organici diversi, bis-(triisopropylsilylethynyl)-pentacene (TIPS-pn) e bis-(triisopropylgermylethynyl)-pentacene (TIPG-pn), depositati da soluzione per drop cast. Questi sono poi stati caratterizzati elettricamente e come rivelatori diretti di radiazione ionizzante.

In particolare sono state acquisite le caratteristiche di output e le transcaratteristiche di ogni dispositivo, per verificare l'effetto di campo nel transistor e misurare i parametri di trasporto caratteristici; la mobilità elettrica, la tensione di soglia, il rapporto I_{ON}/I_{OFF} e la sub-threshold swing slope. Sono state quindi ricavate la Sensitivity e la Limit of Detection dei dispositivi, per valutare la prestazione di rivelazione diretta di radiazione X.

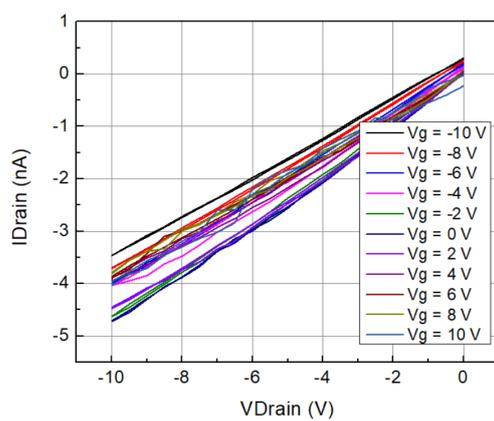
I risultati ottenuti sono espressi in seguito:

- Gli OFETs a base di TIPG-pn hanno generalmente parametri di trasporto migliori degli OFETs a base di TIPS-pn
 - Le mobilità dei dispositivi dove il TIPG-pn è il materiale attivo sono fino a due volte superiori a quelle a base di TIPS-pn
 - Le tensioni di soglia degli OFETs a base di TIPG-pn risultano però molto maggiori, fino a quattro volte superiori, rispetto agli OFETs a base di TIPS-pn
 - Le caratteristiche di Output dei dispositivi a base di TIPS-pn sono indicative di un funzionamento generalmente peggiore come transistor ad effetto di campo, rispetto agli OFETs a base di TIPG-pn a causa della resistenza di contatto presente
- I dispositivi analizzati come rivelatori di radiazione X risultano efficaci, mostrando Sensitivity e Limit of Detection confrontabili con i valori riportati in letteratura per dispositivi analoghi.

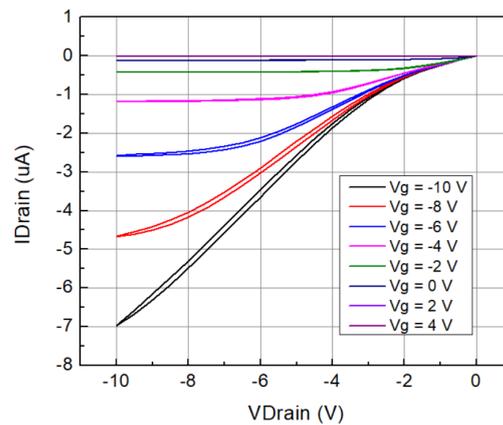
- La maggiore sezione di cattura di radiazione X del TIPG-pn è compensata dalla maggiore profondità degli stati trappola presenti nel TIPS-pn, e le Sensitivity dei campioni analizzati risultano comparabili
- L'esposizione dei rivelatori alla radiazione X ne varia i parametri di trasporto caratteristici, con una variazione percentuale media di mobilità elettrica μ del 23%, e una variazione media della tensione di soglia V_{th} di 0.95V

Appendice A

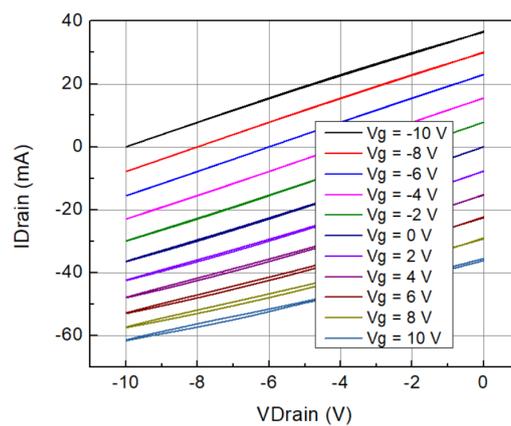
Caratteristiche di Output



(a) Campione **S6-1**

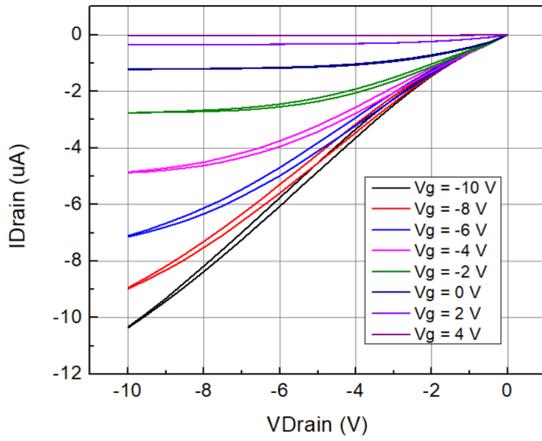


(b) Campione **S6-3**

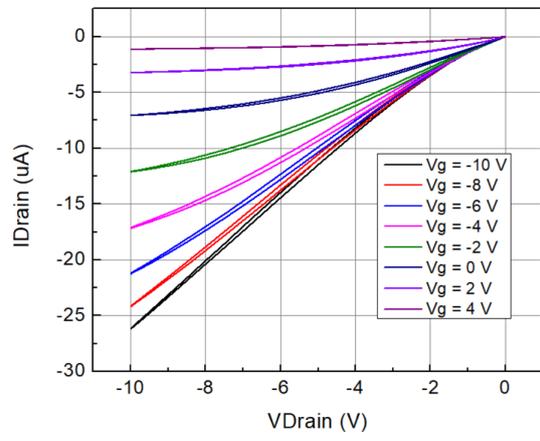


(c) Campione **S6-4**

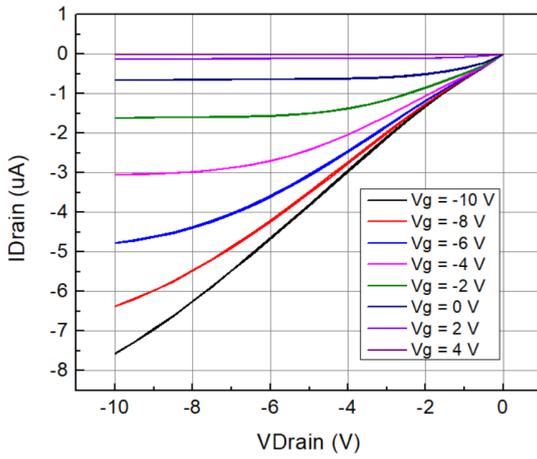
Figura A.1: Caratteristiche di Output della matrice S6



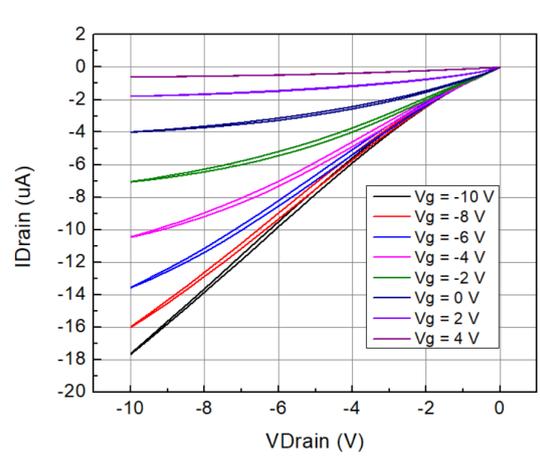
(a) Campione **G2-1**



(b) Campione **G2-2**

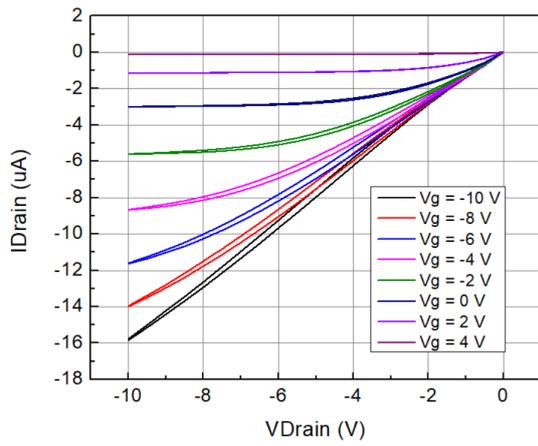


(c) Campione **G2-3**

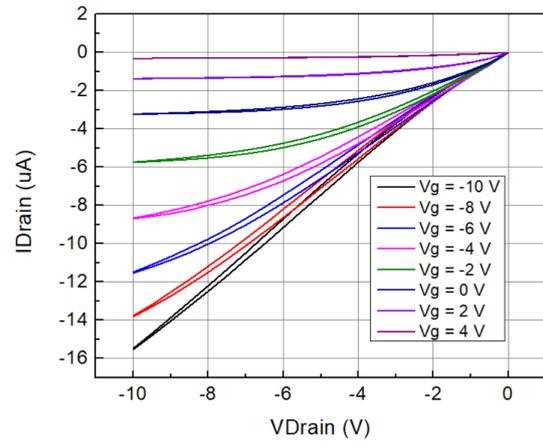


(d) Campione **G2-4**

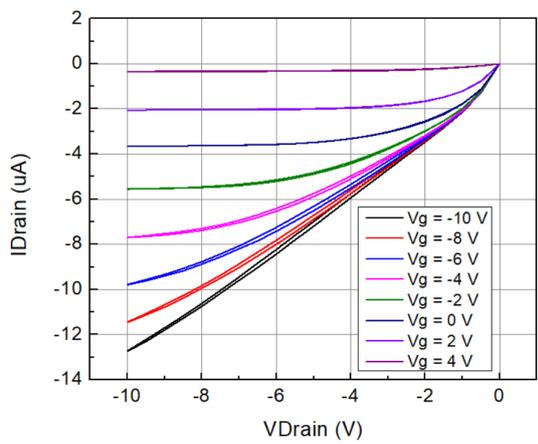
Figura A.2: Caratteristiche di Output della matrice G2



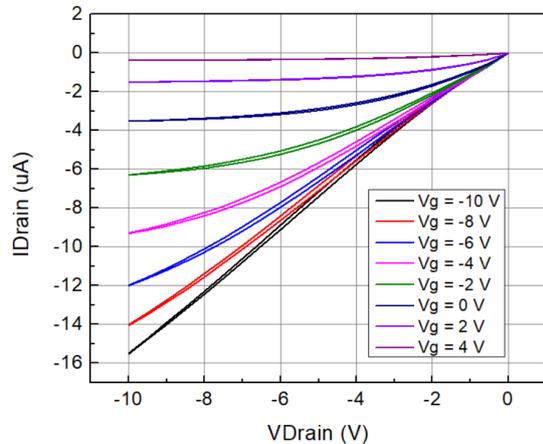
(a) Campione **G3-1**



(b) Campione **G3-2**

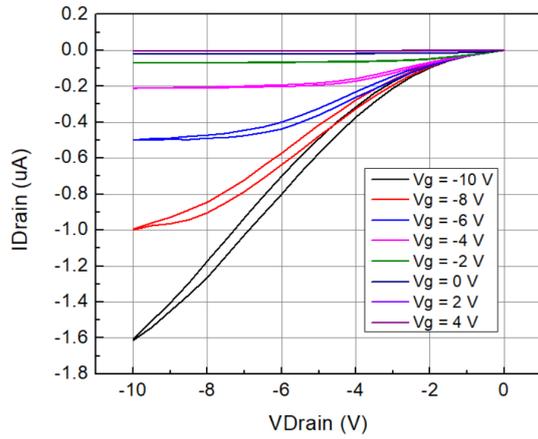


(c) Campione **G3-3**

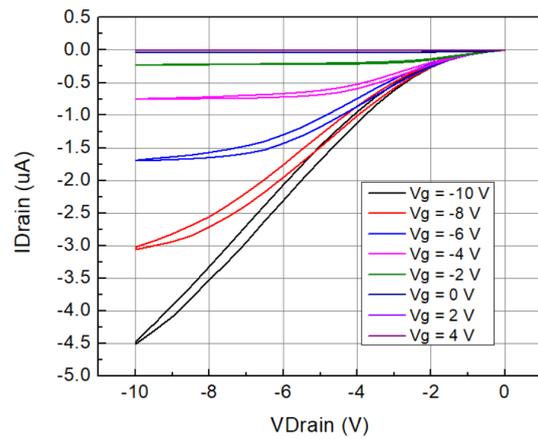


(d) Campione **G3-4**

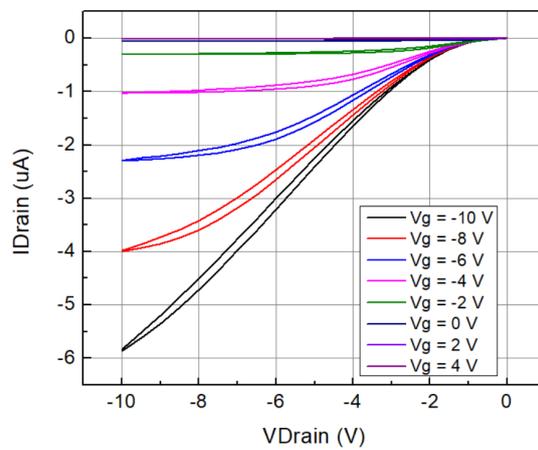
Figura A.3: Caratteristiche di Output della matrice G3



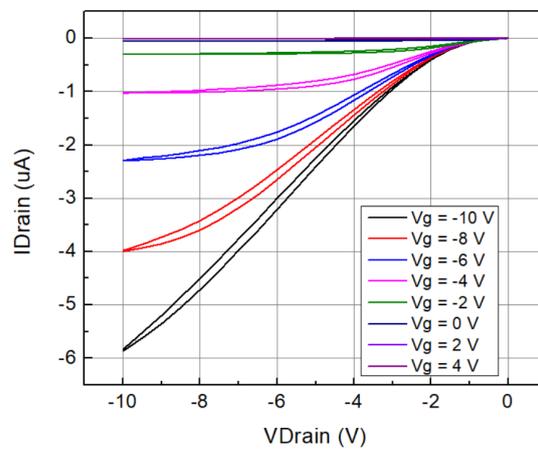
(a) Campione **S9-1**



(b) Campione **S9-2**



(c) Campione **S9-3**

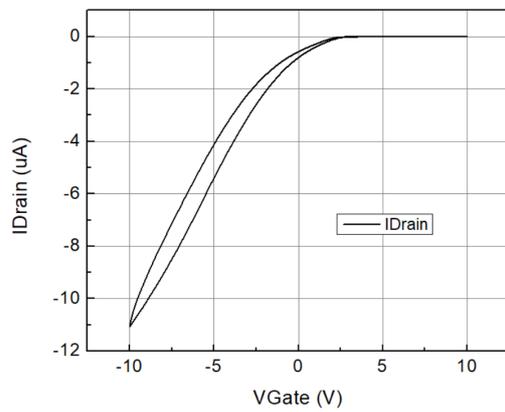


(d) Campione **S9-4**

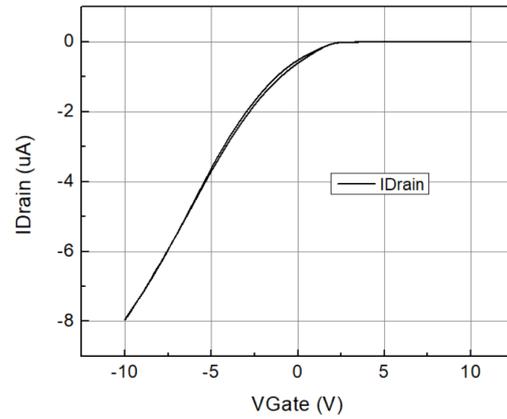
Figura A.4: Caratteristiche di Output della matrice S9

Appendice B

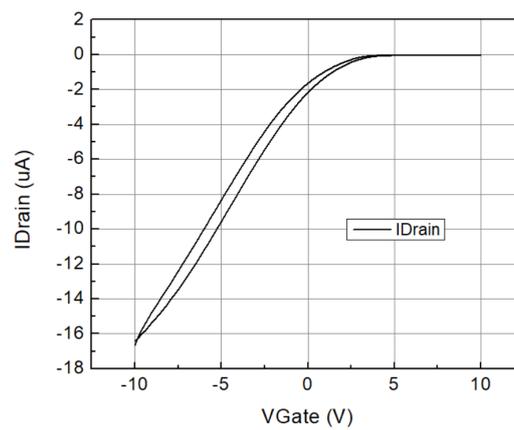
Transcaratteristiche



(a) Campione **G2-1**

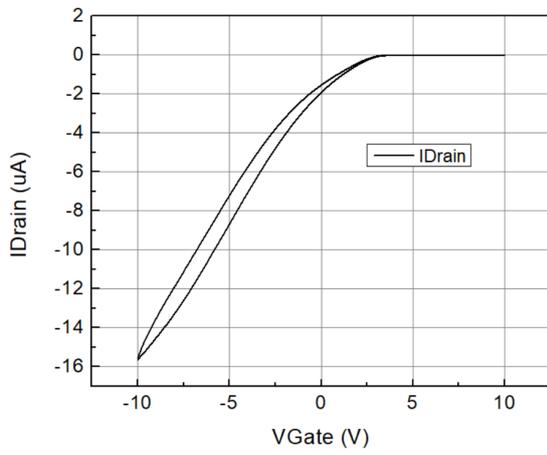


(b) Campione **G2-3**

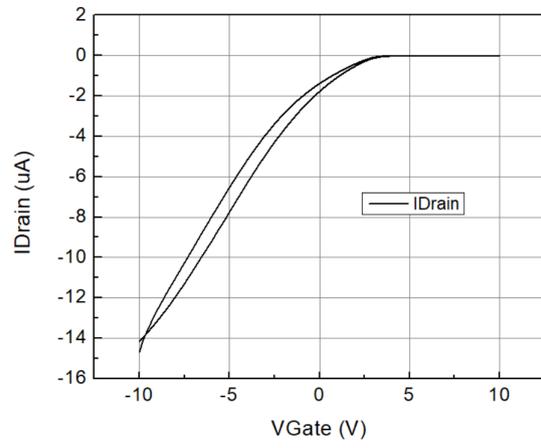


(c) Campione **G2-4**

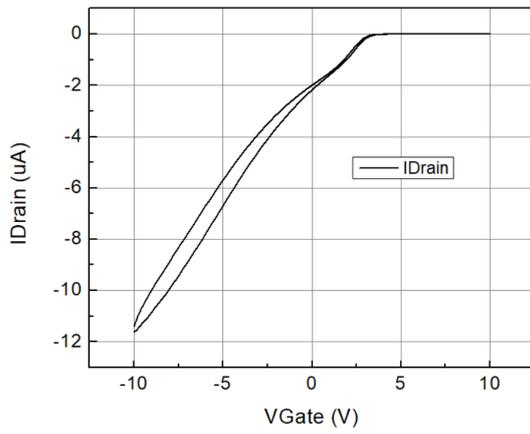
Figura B.1: Transcaratteristiche in regime di saturazione della matrice G2



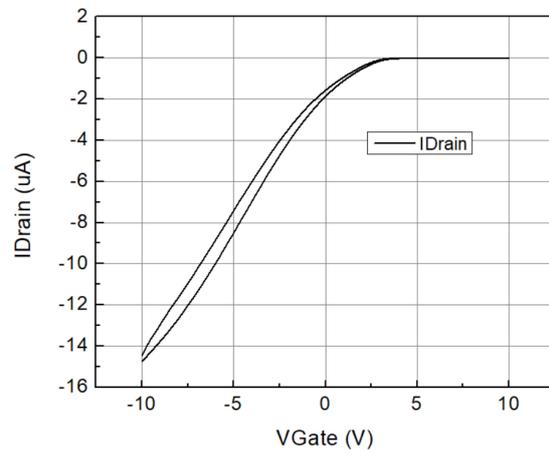
(a) Campione **G3-1**



(b) Campione **G3-2**

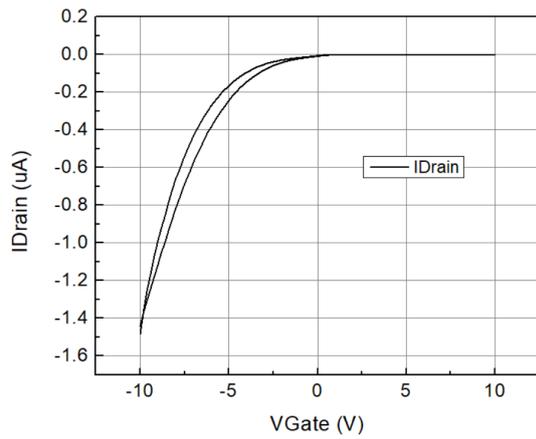


(c) Campione **G3-3**

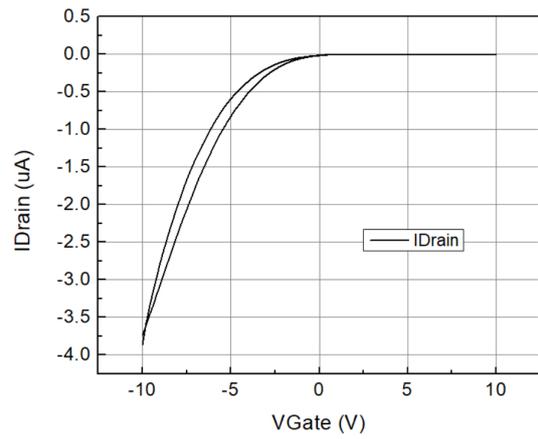


(d) Campione **G3-4**

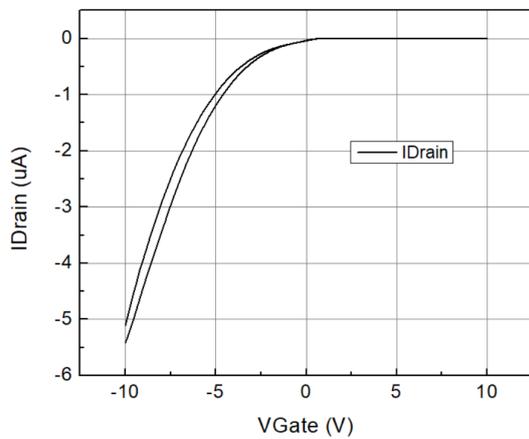
Figura B.2: Transcaratteristiche in regime di saturazione della matrice G3



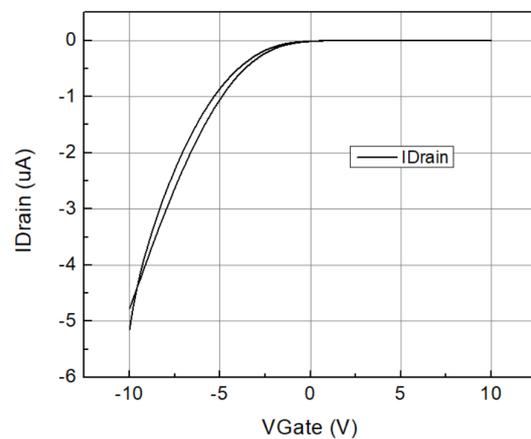
(a) Campione **S9-1**



(b) Campione **S9-2**

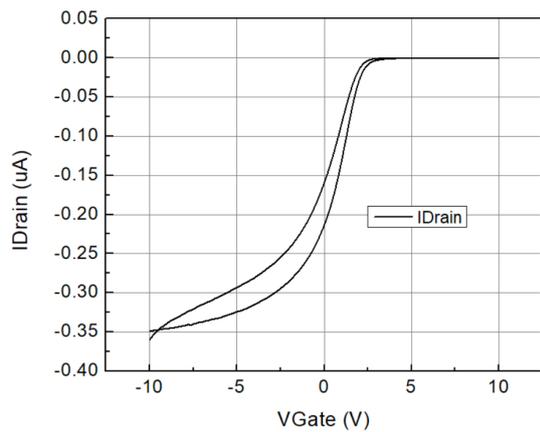


(c) Campione **S6-3**

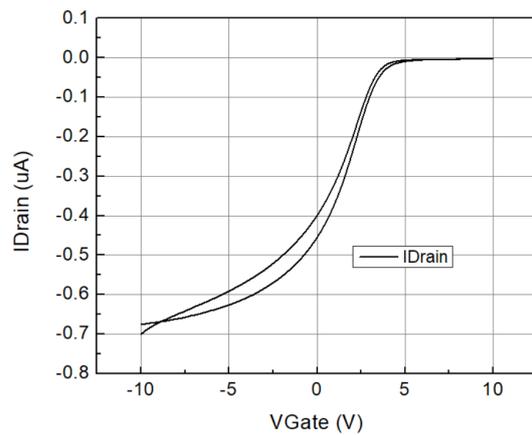


(d) Campione **S9-4**

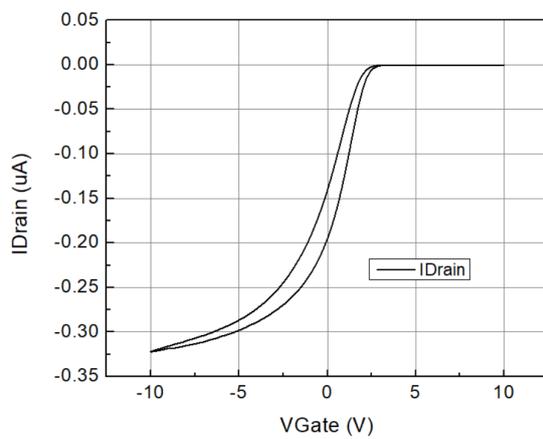
Figura B.3: Transcaratteristiche in regime di saturazione delle matrici S9 e S6



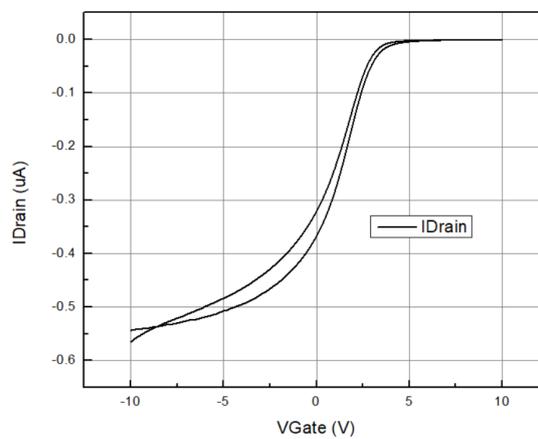
(a) Campione **G2-1**



(b) Campione **G2-2**

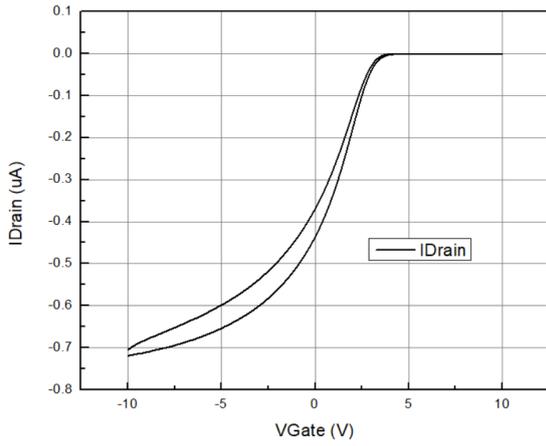


(c) Campione **G2-3**

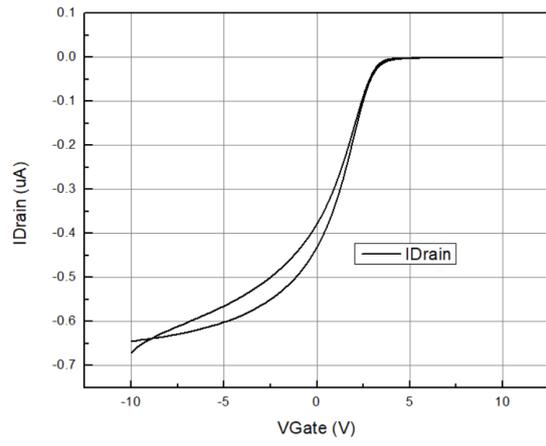


(d) Campione **G2-4**

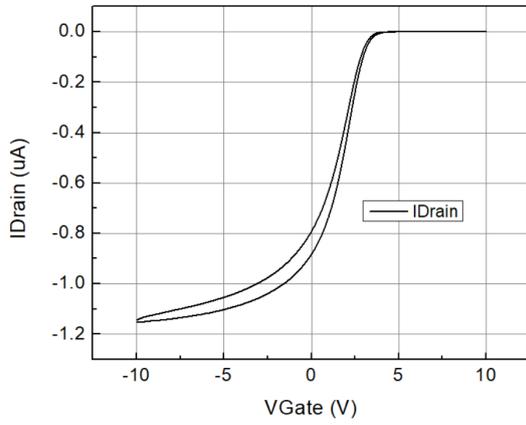
Figura B.4: Transcaratteristiche in regime lineare della matrice G2



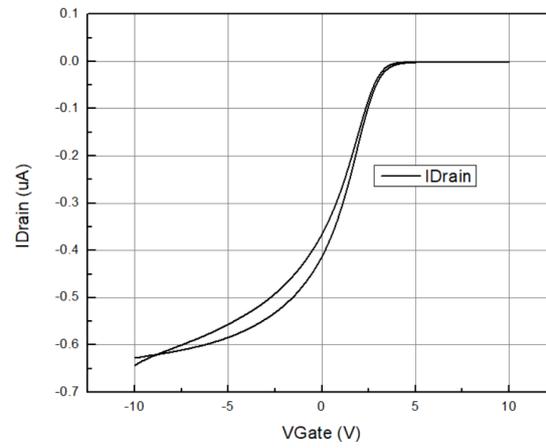
(a) Campione **G3-1**



(b) Campione **G3-2**

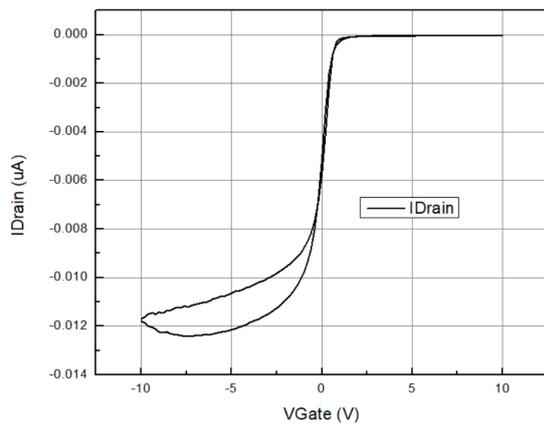


(c) Campione **G3-3**

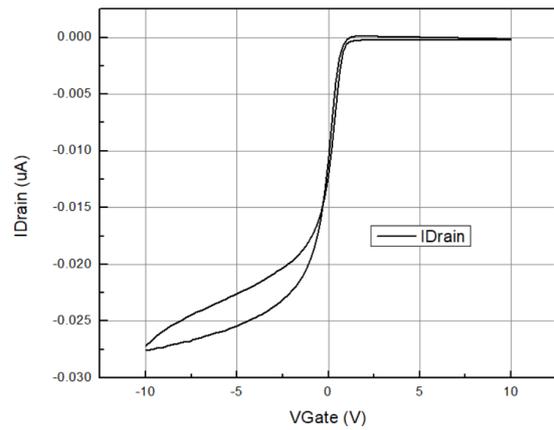


(d) Campione **G3-4**

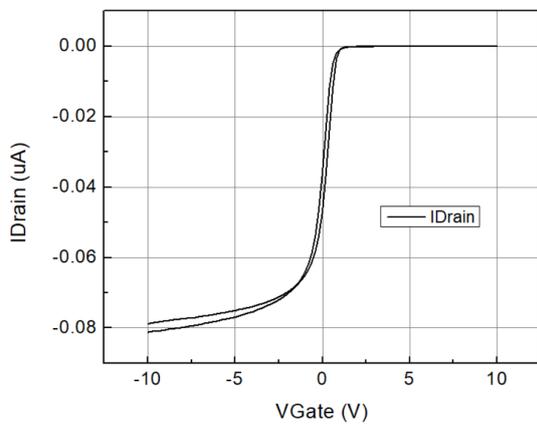
Figura B.5: Transcaratteristiche in regime lineare della matrice G3



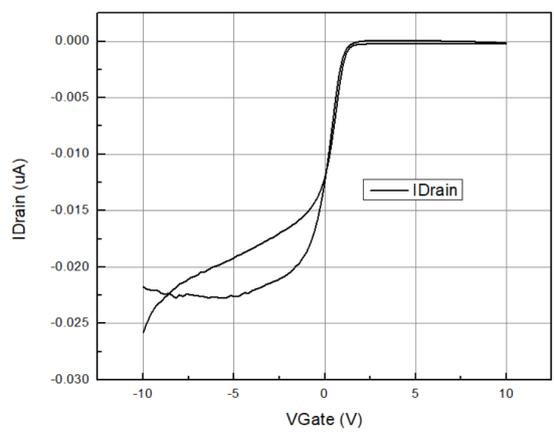
(a) Campione **S9-1**



(b) Campione **S9-2**



(c) Campione **S6-3**



(d) Campione **S9-4**

Figura B.6: Transcaratteristiche in regime lineare delle matrici S9 e S6

Bibliografia

- [1] Zeidell, Ren, Holland, *Advanced Science* **2020**, *7*, DOI 10.1002/aelm.202200293.
- [2] R. H. Petrucci, *General Chemical Principles and Modern Applications*, Pearson, **2011**.
- [3] L. G. Wade, *Organic Chemistry*, Pearson, **2013**.
- [4] Horowitz, Gilles, *Advanced Science* **1998**, *10*.
- [5] W.-Y. Lee, J. Mei, Z. Bao in **2016**, pp. 19–83.
- [6] Lamport, Haneed, Anand, *Journal of Applied Physics* **2018**, *124*, DOI 10.1063/1.5042255.
- [7] I. Kymissis, *Organic Field Effect Transistors Theory, Fabrication and Characterization*, Springer, **2009**.
- [8] M. K. et al in *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, (cur.: C. M. Hussain), Elsevier, **2018**.
- [9] Tamayo, Fraboni, *Advanced Science* **2022**, DOI 10.1002/aelm.202200293.
- [10] Liou, Guo, Ouyang, *Flexible Electronics* **2022**, *6*, DOI 10.1038/s41528-022-00133-3.
- [11] Basiricò, Cramer, Fraboni, *Nature Communications* **2016**, *7*, DOI 10.1038/ncomms13063.
- [12] S. et al., *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, DOI 10.1021/acs.chemmater.9b00546.
- [13] Intaniwet, Mills, Sellin, Kellie, *Nanotechnology* **2012**, *23*, DOI 235502.
- [14] Fraboni, Cosseddu, Anthony, *Advanced Functional Materials* **2018**, DOI 10.1002/adfm.201806119.
- [15] INFN, Flexible Organic Ionizing Radion Detector, <https://www.bo.infn.it/gruppo5/fire/>.
- [16] C. for Nano Science, Technology, Printed and Molecular Electronics, <https://www.iit.it/it/web/printed-and-molecular-electronics>.

- [17] Keysight, <https://www.keysight.com/us/en/home.html>.
- [18] Keysight, <https://www.keysight.com/us/en/assets/7018-02794/data-sheets/5990-7009.pdf>.
- [19] Keithley, https://download.tek.com/manual/SPEC-2612B_B_Feb_2014.pdf.
- [20] P. Suetens, *Fundamentals of Medical Imaging*, Cambridge University Press, **2009**.
- [21] M. C. Maschio, tesi di dott., Alma Mater Studiorum - University of Bologna, **2013**.
- [22] Huda, *American Journal of Roentgenology* **2014**, *203*, DOI 23550210.2214/AJR.14.12513.
- [23] Un, Wang, Pei, *Advanced Science* **2019**, DOI 10.1002/advs.201900375.
- [24] Pesavento, Frisbie, *Journal of Applied Physics* **2006**, *99*, DOI 10.1063/1.2197033.
- [25] L. et al, *Advanced Electronic Materials* **2017**, DOI 10.1002/aelm.201600409.
- [26] Fratelli, *Advanced Materials Technology* **2022**, DOI 10.1002/admt.202200769.

Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare la Professoressa Beatrice Fraboni e la Dottoressa Laura Basiricò, per quest'esperienza di tesi triennale, e per la loro disponibilità. Un particolare ringraziamento va alla Dottoressa Ilaria Fratelli, per avermi guidato nell'intero percorso, con pazienza e gentilezza.

Ringrazio la mia famiglia; mia madre Monica, mio padre Giovanni, mio fratello Emilio e mia sorella Emma. Sono grato di avere un importante legame con ciascuna di queste persone, ed è grazie a loro se oggi sono diventato la persona che sono.

Ringrazio Noa, per essere una preziosa compagna di vita e un'insostituibile punto di riferimento.

Ringrazio infine tutti quelli che in questi anni mi sono stati vicino, e mi hanno aiutato a crescere.