

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

**RILEVATORI DI RAGGI X BASATI SU
CRISTALLI ORGANICI SEMICONDUCTORI**

Relatore:
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:
Ilaria Fratelli

Correlatore:
Dott. Laura Basiricó

Sessione II
Anno Accademico 2013/2014

Abstract

Negli ultimi anni, i progressi della ricerca scientifica nell'ambito dell'elettronica organica hanno messo in luce le proprietà dei cristalli organici che rendono possibile un loro potenziale utilizzo nel campo della rivelazione di radiazioni ionizzanti.

All'interno di questa tesi, analizzeremo le prestazioni di rivelazione di raggi X da parte di due cristalli che si distinguono tra loro per proprietà chimiche e fisiche: l'NTI e il Rubrene. Questi due materiali verranno sottoposti a misure elettriche, svolte in diverse condizioni di irraggiamento, e dai dati ottenuti sarà possibile analizzare la risposta alla radiazione da parte di ciascun dispositivo. Verranno valutate le capacità di rivelazione da parte dei due materiali studiati, in base ai parametri che caratterizzano i rivelatori di radiazione a stato solido, e sarà inoltre possibile mettere a confronto i risultati ottenuti dai due diversi cristalli e osservare eventuali comportamenti differenti.

Indice

1		5
1.1	L'atomo di carbonio	5
1.2	Semiconduttori organici: polimeri coniugati e singoli cristalli	9
1.3	Meccanismi di trasporto	12
1.4	Metodi di fabbricazione dei semiconduttori organici a singolo cristallo	16
2		18
2.1	Interazione radiazione-materia	18
2.2	Rivelatori di radiazione	22
2.3	Rivelatori a stato solido	23
2.4	Rivelatori a stato solido basati su materiali organici a film sottile	25
2.5	Rivelatori a stato solido basati su cristalli organici	27
3		30
3.1	Cristalli studiati	30
3.1.1	NTI	30
3.1.2	Rubrene	32
3.2	Apparato sperimentale	33
3.2.1	Misure elettriche	33
3.2.2	Irraggiamento	34
3.2.3	Campioni	35
3.3	Misure	35
3.3.1	NTI (elettrodi d'argento)	37
3.3.2	NTI (elettrodi d'oro)	45
3.3.3	Rubrene	47
	Bibliografia	58

Introduzione

Negli ultimi anni, la ricerca per la realizzazione di dispositivi elettronici basati su materiali organici semiconduttori ha avuto un grande sviluppo. All'interno del progetto i-Flexis, é stata studiata la possibilitá di utilizzare questo tipo di materiali per la realizzazione di rivelatori a stato solido di raggi X. Attraverso diversi test sperimentali é stato possibile osservare la capacitá, da parte di questi materiali, di convertire la radiazione ionizzante in segnale elettrico in modo diretto. I cristalli organici presentano alcuni importanti vantaggi che li rendono candidati promettenti per una nuova generazione di rivelatori di radiazione ionizzante: il basso costo di produzione, l'esistenza di diversi metodi di fabbricazione di cristalli ad alto grado di purezza e ordine reticolare, il buon funzionamento in aria, a temperatura ambiente e sotto l'esposizione alla luce bianca ed infine alcune proprietá meccaniche come la flessibilitá. In questa tesi verranno presentati i risultati sperimentali ottenuti testando due diversi cristalli organici: il Rubrene e l'NTI.

Nel primo capitolo vengono introdotti alcuni concetti di base, necessari per la comprensione degli argomenti trattati nel corso della tesi. Dopo una breve introduzione sulla configurazione elettronica dell'atomo di carbonio e sui diversi tipi di legami ibridi che esso puó formare, si passa ad una descrizione delle principali caratteristiche che identificano un materiale semiconduttore. Ci si concentra principalmente sulla categoria dei materiali organici e, nello specifico, si evidenzia la differenza tra policristalli e cristalli singoli. In seguito, si mostrano diversi modelli di trasporto della carica elettrica all'interno dei semiconduttori, concentrandosi nuovamente sui semiconduttori organici a singolo cristallo. Alla fine di questo capitolo sono elencate e descritte tre fra le tecniche piú diffuse per la crescita dei cristalli organici.

Nel secondo capitolo vengono trattati gli aspetti principali che coinvolgono la rivelazione di radiazione da parte di dispositivi elettronici. All'inizio del capitolo, é presente un'introduzione sui meccanismi di interazione radiazione-materia con una breve parentesi sulle caratteristiche principali dei raggi X. Il paragrafo che segue descrive gli aspetti generali di un rivelatore di radiazione e le sue tre possibili modalitá di funzionamento. A seguire vengono illustrate le proprietá fondamentali di un buon rivelatore a stato solido per poi concentrarsi in modo piú specifico, prima sui rivelatori a film sottile policristallino e, in seguito, su quelli basati su singoli cristalli organici.

Nel terzo capitolo, vengono illustrati i dati sperimentali relativi alle prestazioni di

rivelazione mostrati dai due cristalli analizzati nel corso di questa tesi: NTI e Rubrene. Nel primo paragrafo vengono illustrate le proprietà fisiche e chimiche dei due materiali mentre, nel secondo, viene descritto l'apparato sperimentale utilizzato. In seguito vengono elencate e descritte le proprietà e le grandezze di interesse durante la fase di acquisizione dati e, per concludere, vengono riportati i grafici e i risultati ottenuti dallo svolgimento dei test di laboratorio.

Nella sezione conclusiva, vengono discussi i dati riportati nel terzo capitolo con un'analisi delle performance di ciascun dispositivo e con un confronto tra le prestazioni ottenute dai due diversi materiali.

Capitolo 1

1.1 L'atomo di carbonio

L'*elettronica organica* é una branca dell'elettronica che si basa sull'utilizzo di materiali organici per la costruzione dei dispositivi. La distinzione tra materiali organici ed inorganici non é rigida; in maniera generica si definisce *molecola organica* un composto chimico contenente carbonio. Per questo motivo, per comprendere le proprietá elettriche di questi materiali, é bene aver chiara la configurazione elettronica dell'atomo di carbonio e i possibili legami che questo puó formare con altri atomi.

Il carbonio appartiene al gruppo XIV della tavola periodica, é quindi un atomo tetravalente il che significa che possiede quattro elettroni nel livello energetico piú esterno. Per comprendere le proprietá elettriche di questo elemento chimico concentriamoci sugli orbitali atomici e di ibridazione.

In accordo con la meccanica quantistica, il comportamento ondulatorio di un elettrone é codificato da una funzione d'onda complessa $\psi(\mathbf{r}, t)$. Il modulo quadro di questa funzione $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ indica la densitá di probabilitá e quindi $\int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau$ rappresenta la probabilitá di trovare l'elettrone nel volume V all'istante t . Possiamo quindi definire *orbitale* una regione di spazio nella quale la probabilitá di trovare l'elettrone é almeno il 90% in ogni punto. Ciascun orbitale é descritto da set differenti di numeri quantici e puó contenere al massimo due elettroni con spin opposto a causa del principio di esclusione di Pauli. La forma di ciascun orbitale dipende da come é definita matematicamente la funzione d'onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ ed in particolare dal valore assunto dal numero quantico angolare l . Nel nostro caso é utile concentrarsi sui primi due valori possibili per l (mostrati in Figura 1.1): quando $l=0$ l'orbitale assume forma sferica centrata sul nucleo atomico (s) mentre in corrispondenza di $l=1$ esistono tre orbitali, ortogonali tra di loro, ciascuno di forma bilobata (p_x, p_y, p_z).

Riportiamo ora la nostra attenzione sull'atomo di carbonio. Questo elemento presenta $Z = 6$ il che significa che la configurazione elettronica puó essere espressa, utilizzando la notazione IUPAC, nel seguente modo: $1s^2 2s^2 2p^2$. [4]

Per comprendere i meccanismi di trasporto di carica all'interno di questi materiali, é necessario introdurre il concetto di *orbitale ibrido*. Linus Pauling, nel 1931, fu il primo

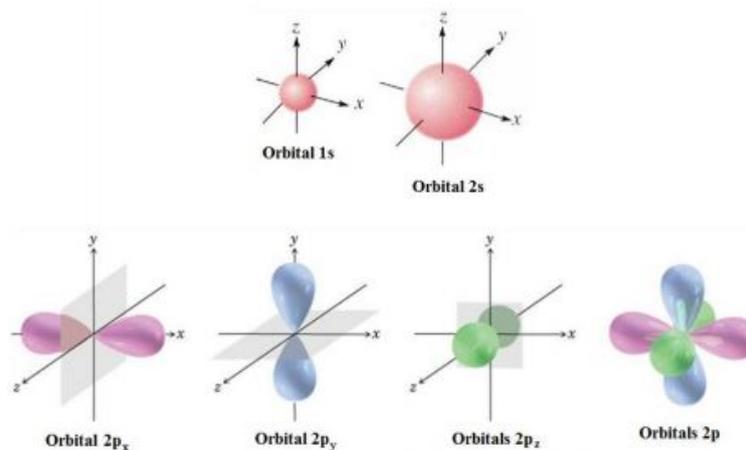


Figura 1.1: Forma degli orbitali 1s, 2s e 2p. [4]

a ipotizzare l'ibridazione degli orbitali atomici e questo processo può essere spiegato nel seguente modo. Prendiamo n diversi orbitali ognuno dei quali è descritto dalla funzione d'onda $\psi_i(\mathbf{r}, t)$. Quando interviene l'ibridazione, questi n orbitali si combinano linearmente tra di loro dando origine ad n nuovi orbitali ibridi $\phi_j(\mathbf{r}, t)$:

$$\phi_j(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=0}^n c_{ij} \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

dove i coefficienti c_{ij} devono soddisfare le seguenti proprietà:

- $\phi_j(\mathbf{r}, t)$ devono essere normalizzate
- tutti gli orbitali ibridi devono essere isoenergetici (possiedono la stessa energia)

In definitiva questi nuovi orbitali, ottenuti dalla combinazione lineare di quelli descritti in precedenza, risultano più adatti per descrivere la struttura di specifiche molecole.

L'atomo di carbonio, può presentare tre tipi differenti di ibridazione a seconda dei legami che forma con altri atomi: ibridazione sp^3 , ibridazione sp^2 , ibridazione sp .

Quando un atomo di carbonio presenta quattro legami singoli, l'orbitale 2s e i tre orbitali 2p si combinano tra di loro dando origine a quattro orbitali isoenergetici sp^3 orientati in modo tale da formare una struttura tetraedrica (vedi Figura 1.2). Tutti i legami tra orbitali s e orbitali ibridi sp^3 sono detti *legami σ* (vedi Figura 1.3).

Quando un orbitale 2s dell'atomo di carbonio si combina con due dei tre orbitali 2p (supponiamo p_x e p_y) si formano tre nuovi orbitali ibridi ed isoenergetici sp^2 . Come risultato si avranno tre orbitali sp^2 giacenti sullo stesso piano e un orbitale non ibrido ($2p_z$) perpendicolare a questi (vedi Figura 1.4 e 1.5). Quando due atomi di carbonio ibridi- sp^2 vengono a contatto, si generano legami σ tra gli orbitali ibridi dei due atomi

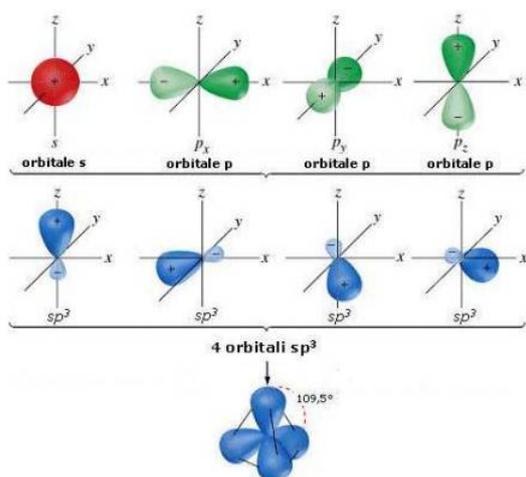


Figura 1.2: La combinazione dell'orbitale s con i tre orbitali p origina quattro orbitali ibridi sp^3 . [4]

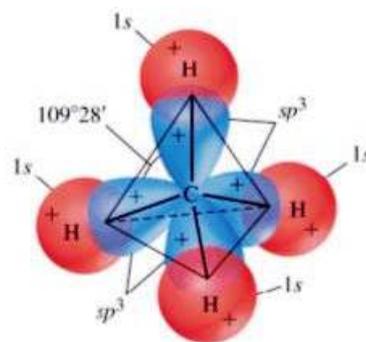


Figura 1.3: La molecola di metano (CH_4) presenta ibridazione sp^3 .

e, la parziale sovrapposizione degli orbitali non ibridizzati ($2p_z$ nel nostro caso), porta invece alla formazione di un nuovo tipo di legame chiamato *legame π* . Un esempio di questa struttura molecolare é mostrata in Figura 1.6 ed é una caratteristica di tutti i composti che contengono un doppio legame tra gli atomi di carbonio.

Quando un orbitale $2s$ dell'atomo di carbonio si combina con uno dei tre orbitali $2p$ (supponiamo p_x) si formano due nuovi orbitali ibridi ed isoenergetici sp che si dispongono formando una struttura lineare (vedi Figura 1.7). Quando due atomi di carbonio ibridi- sp vengono a contatto, tutti i legami che si creano tra orbitali ibridi e orbitali $1s$ sono del tipo σ mentre, la parziale sovrapposizione degli orbitali non ibridizzati ($2p_z$ e $2p_y$ nel nostro caso) porta alla formazione di legami π . Un esempio di questa struttura molecolare é mostrata in Figura 1.8 ed é una caratteristica di tutti i composti che contengono un triplo legame tra gli atomi di carbonio.

Possiamo facilmente intuire che il legame σ , derivando da una maggior sovrapposizione degli orbitali, é molto piú energetico rispetto al legame π .

Questo fenomeno di ibridazione ha conseguenze molto importanti sul comportamento elettrico delle molecole organiche: gli elettroni coinvolti nei legami σ sono fortemente confinati nella regione compresa tra i due nuclei, al contrario, gli elettroni dei legami π interagiscono piú debolmente con i nuclei degli atomi e sono quindi maggiormente liberi di muoversi. [3]

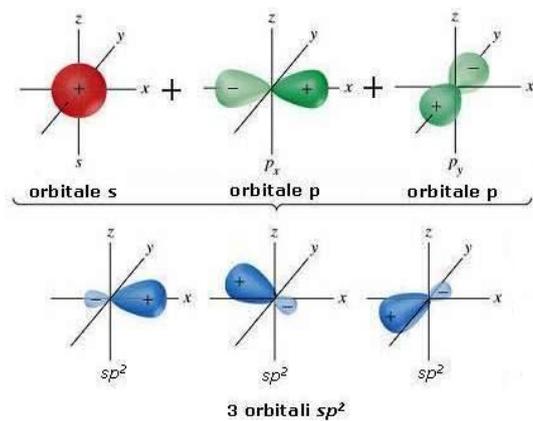


Figura 1.4: La combinazione dell'orbitale s con due degli orbitali p origina tre orbitali ibridi sp^2 . [4]

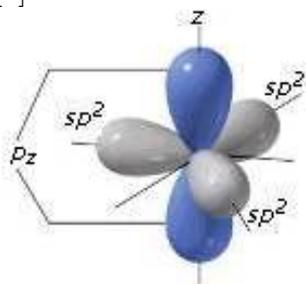


Figura 1.5: Gli orbitali ibridi sp^2 si dispongono nella forma triangolare planare mentre il terzo orbitale p, non coinvolto nell'ibridazione, si pone ortogonalmente ad essi.

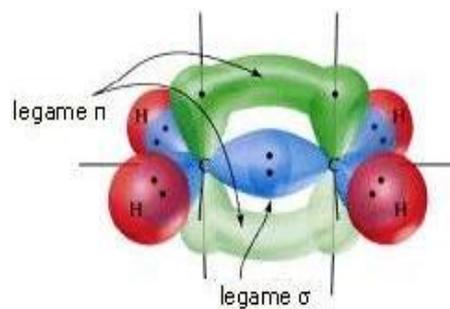


Figura 1.6: La molecola di etilene ($CH_2 = CH_2$) presenta ibridazione sp^2 .

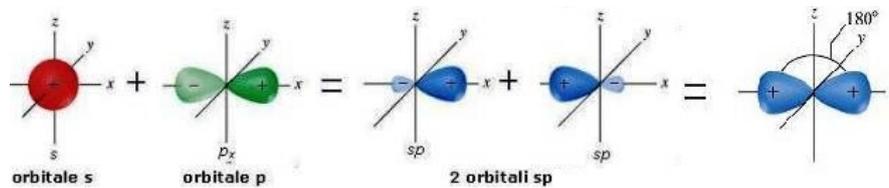


Figura 1.7: La combinazione dell'orbitale s con uno degli orbitali p genera due orbitali ibridi sp i quali si dispongono in modo da formare una struttura lineare.

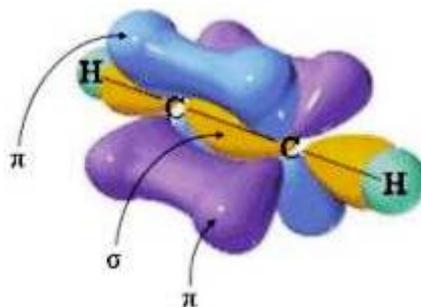


Figura 1.8: La molecola di etino ($CH \equiv CH$) presenta ibridazione sp.

1.2 Semiconduttori organici: polimeri coniugati e singoli cristalli

La maggior parte dei semiconduttori presentano una struttura cristallina. Un cristallo é caratterizzato da una disposizione spaziale ordinata di atomi o di molecole (piú propriamente ioni) ottenuta mediante la ripetizione nelle tre dimensioni di un'unitá strutturale di base. I livelli energetici degli elettroni di un atomo allo stato libero non si mantengono inalterati quando lo stesso atomo si trova in un cristallo. Infatti, come mostrato in Figura 1.9, il potenziale a cui é sottoposto l'elettrone dipende dal numero di ioni e dalla loro disposizione nello spazio. [5]

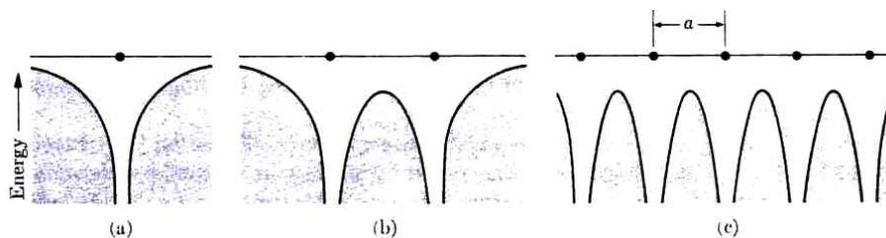


Figura 1.9: Energia potenziale percepita da un elettrone che si muove vicino ad uno ione (a), a due ioni (b) oppure ad N ioni che presentano distanza reticolare a (c).

Quando gli atomi si uniscono per formare un cristallo, i livelli energetici degli strati piú interni non vengono apprezzabilmente alterati dagli atomi vicini. Al contrario, i livelli degli elettroni piú esterni risultano notevolmente cambiati in quanto, gli elettroni di questi livelli sono condivisi da piú atomi del reticolo. L'accoppiamento degli elettroni dello strato esterno porta come conseguenza ad una *banda* di livelli energetici molto poco distanziati tra di loro, al posto dei singoli livelli energetici fortemente spazati presenti nel caso dell'atomo isolato. Osservando la Figura 1.10, possiamo vedere come gli elettroni piú esterni risultino fortemente delocalizzati al contrario di quelli delle shell piú interne. [5]

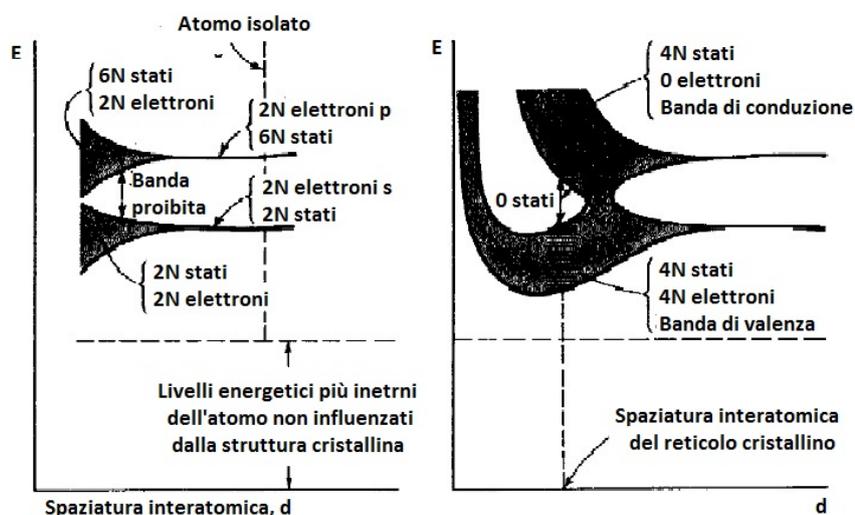


Figura 1.10: Quando gli atomi vengono portati a stretto contatto tra di loro per formare un reticolo cristallino, i livelli energetici dei singoli si sparpagliano dando origine a bande. [5]

Le proprietà elettriche del materiale dipendono dall'occupazione della banda corrispondente alla shell atomica piú elevata. Quando questa banda non é completamente riempita viene detta *banda di conduzione*, nel caso invece essa risulti completa viene chiamata *banda di valenza* e quella vuota al di sopra é la corrispondente banda di conduzione. La conduzione elettrica e termica dei materiali é dovuta alla presenza o meno di elettroni nella banda di conduzione in quanto, come abbiamo visto, questi risultano meno localizzati e quindi in grado di muoversi all'interno del cristallo. La banda di valenza e quella di conduzione sono separate da un gap energetico (E_G) chiamato *banda delle energie proibite*. A seconda dello stato di occupazione della banda di conduzione e della grandezza del gap energetico, é possibile dividere i materiali in tre diverse categorie: *isolanti*, *conduttori* e *semiconduttori*. Le principali differenze tra i tre gruppi sono mostrate in Figura 1.11. [5]

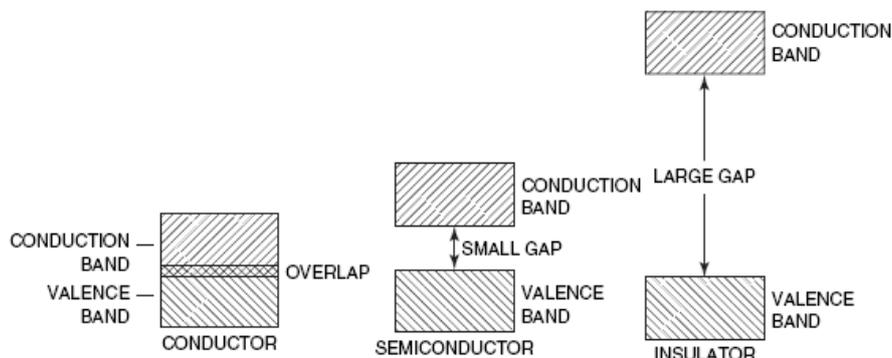


Figura 1.11: Conduttori, semiconduttori e isolanti.

Nei conduttori, la banda di valenza e quella di conduzione sono contigue e quindi un elettrone può passare dalla prima alla seconda con l'apporto di pochissima energia. Al contrario, il grande gap energetico che caratterizza gli isolanti ($E_G > 1eV$) non favorisce il passaggio degli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione. I materiali semiconduttori ($E_G < 1eV$) presentano caratteristiche intermedie in quanto il gap energetico è relativamente piccolo e quindi, se la temperatura è maggiore dello zero assoluto oppure sono presenti, all'interno del cristallo, delle impurità, questo permette la conduzione elettrica e termica, altrimenti si comporta come un isolante.

In natura esistono diversi tipi di semiconduttori, alcuni inorganici (Si, Ge, GaAs) e altri organici (ovvero strutture molecolari contenenti carbonio).

Concentriamoci ora sui semiconduttori organici. Quando una molecola organica presenta catene o anelli di carbonio nelle quali si alternano legami semplici e doppi, si parla di *molecole coniugate*. In queste strutture, gli orbitali π si fondono producendo un orbitale π che si estende sull'intera molecola. Questo fenomeno fa sì che gli elettroni appartenenti a questo orbitale siano fortemente delocalizzati e responsabili, quindi, della conduttività elettrica. Il trasporto di carica, possibile grazie alla delocalizzazione di questi stati elettronici, si può dividere in tre livelli: all'interno della stessa molecola (*intra-molecolare*), tra due molecole vicine (*inter-molecolare*) e, nel caso di polimeri coniugati, tra due grani vicini (*inter-grain*). La sovrapposizione degli orbitali π produce un cambiamento dei livelli di energia del sistema coniugato: si genera infatti un *orbitale di legame* π detto *HOMO* (highest occupied molecular orbital), che corrisponde alla banda di valenza nei semiconduttori inorganici, e un *orbitale di antilegame* π^* detto *LUMO* (lowest unoccupied molecular orbital), analogo alla banda di conduzione. HOMO e LUMO sono separate da un gap di energie proibite che per i semiconduttori organici va tipicamente da circa 1,5 eV a 3 eV. Vediamo che il gap energetico corrispondente ai materiali organici semiconduttori è maggiore di quello relativo agli inorganici. Questa differenza si rispecchia in un diverso meccanismo di trasporto della carica elettrica (che sarà mostrata

nel paragrafo successivo) e, mediamente, in una minor conducibilità elettrica. [3]

Nell'elettronica organica vengono utilizzati semiconduttori policristallini oppure a singolo cristallo. Nel primo caso, si ha la presenza di diversi grani circondati da bordi amorfi che presentano un alto grado di disordine strutturale e limitano per questo la conducibilità del materiale. I semiconduttori a singolo cristallo, al contrario, presentano un maggior grado di purezza che elimina in buona parte le trappole e fa sí che questi si prestino meglio allo studio delle proprietà intrinseche di conduzione dei materiali organici.[6] Alcuni esempi di monocristalli sono riportati in Figura 1.12.

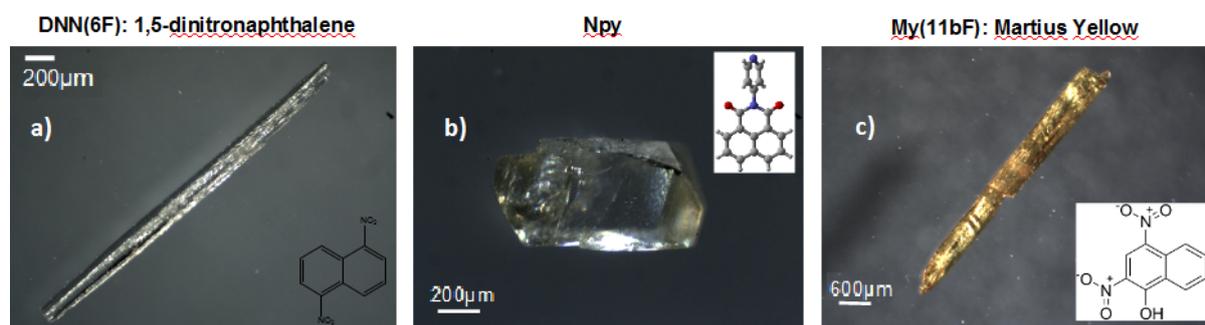


Figura 1.12: Immagini di tre diversi cristalli acquisite con un microscopio ottico in luce riflessa e le relative strutture molecolari. a) DNN, b) Npy, c) My.

1.3 Meccanismi di trasporto

Per studiare le proprietà intrinseche del trasporto di carica nei semiconduttori organici concentriamoci ora sulla *mobilità*. La mobilità μ di una particella carica è una grandezza fisica che indica la capacità di questa di muoversi all'interno del cristallo quando ad esso viene applicato un campo elettrico. Il valore assunto da μ è indicativo della buona o della cattiva conducibilità da parte del materiale in esame. La mobilità dei semiconduttori organici varia fra 10^{-5} e $10 \text{ cm}^2/Vs$ mentre quella dei semiconduttori inorganici cristallini può raggiungere valori dell'ordine di $10^3 \text{ cm}^2/Vs$. La minor conduttività elettrica dei materiali organici è dovuta al minor impacchettamento delle molecole e la conseguente minor sovrapposizione degli orbitali intermolecolari. Infatti, mentre nei materiali inorganici si instaurano legami covalenti, i cristalli organici sono sottoposti alle deboli *forze di Van der Waals* che comportano un minor impacchettamento e quindi una minor delocalizzazione degli stati elettronici. Questo fa sí che la massima mobilità raggiunta dai cristalli organici sia confrontabile al più con quella del silicio amorfo.

Questa differenza sostanziale tra i due tipi di materiali non permette di applicare la stessa trattazione per lo studio del trasporto elettrico nei due casi.

Nei semiconduttori inorganici, la forza dei legami intermolecolari assicura un buon impacchettamento delle molecole e di conseguenza i portatori si muovono come onde piane delocalizzate in bande energetiche anche a temperatura ambiente ($T \simeq 300$ K). La mobilità all'interno di questi materiali é limitata unicamente dalle vibrazioni termiche del reticolo, il quale é assimilabile ad un insieme di oscillatori legati tra loro in maniera cosí forte da non permettere la perturbazione di un solo elemento senza che tutto il solido venga modificato. Con l'aumento della temperatura, aumenta la probabilità di scattering con un *fonone*, ovvero la quasi-particella associata alla vibrazione reticolare creatasi per effetto termico. Questo fenomeno diminuisce il libero cammino medio dei portatori e di conseguenza produce una riduzione della mobilità elettronica. Quindi, questo meccanismo di trasporto (detto *band-like transport*) descrive il movimento dei portatori di carica all'interno dei semiconduttori inorganici, ed in generale di tutte le strutture altamente ordinate e fortemente impacchettate, nelle quali il libero cammino medio risulta maggiore della costante reticolare. [7]

Per quanto riguarda i semiconduttori organici, sono diversi i modelli che sono stati sviluppati per cercare di spiegare il meccanismo di trasporto all'interno di questi materiali ma non esiste ancora una teoria universale che descriva in modo adeguato tale fenomeno. A causa del minor impacchettamento delle molecole, il libero cammino medio dei portatori di carica risulta, in questo caso, minore della costante reticolare. Questo fatto fa sí che il tempo di permanenza dei portatori all'interno delle molecole sia sufficientemente lungo da provocare la deformazione del reticolo e quindi la sua polarizzazione. Se consideriamo quindi il passaggio della carica attraverso il reticolo e la polarizzazione che essa provoca all'interno della catena coniugata, possiamo definire *polarone* la quasi-particella associata all'accoppiamento elettrone-fonone che risulta dalla deformazione strutturale del cristallo. Questa deformazione ha come effetto quello di creare stati localizzati nel gap energetico che si trova tra HOMO e LUMO inducendo un meccanismo di trasporto chiamato *hopping transport*. Questo consiste dunque nel "salto" dei portatori da uno stato localizzato all'altro permesso, in caso di basse temperature dall'effetto tunnel, in caso di alte temperature dall'effetto termico. Questo meccanismo di trasporto é tipico dei semiconduttori organici a film sottile i quali si distinguono dai cristalli molecolari a causa del loro minor impacchettamento e minor ordine strutturale. [7]

Notiamo che la differenza sostanziale tra il *band-like transport* e l'*hopping-transport* é data dalla dipendenza dalla temperatura. Il primo é ostacolato dalle vibrazioni reticolari e quindi, un aumento di T provoca in questo caso un calo della mobilità [7]:

$$\mu \propto T^{-\alpha}, \alpha > 0 \quad (1.2)$$

Al contrario l'*hopping transport* é assistito dai fononi e quindi l'andamento di μ , al crescere di T, é esattamente opposto [7]:

$$\mu \propto \exp(-T^{-\frac{1}{\alpha}}), \alpha > 0 \quad (1.3)$$

Questa diversa dipendenza della mobilità dalla temperatura é uno degli strumenti d'indagine piú utilizzati per studiare i meccanismi di trasporto che regolano la conducibilitá elettrica nei semiconduttori organici. Per lo studio delle proprietá intrinseche di questi materiali é necessario ricondursi a meccanismi di trasporto, quali il band-like transport, che rivelano un buon grado di ordine strutturale e purezza chimica. Queste condizioni sono necessarie per limitare il numero di trappole elettroniche che impediscono alla carica di fluire liberamente lungo il solido cristallino. Da questa considerazione possiamo intuire che la ricerca sui singoli cristalli organici offre una buona possibilitá per l'indagine delle caratteristiche di conduzione elettrica intrinseche di questi materiali. [8] Infatti, é possibile verificare sperimentalmente che i cristalli molecolari organici, a causa del loro ordine strutturale, presentano un comportamento intermedio: da pochi gradi Kelvin fino a circa 250 K possiamo applicare il meccanismo di trasporto a bande, che spiega il calo di μ al crescere di T (come viene mostrato in Figura 1.13), mentre, dopo una zona di transizione, l'aumento di mobilità e l'inversione di andamento in funzione della temperatura suggerisce l'insorgere del trasporto hopping. [6]

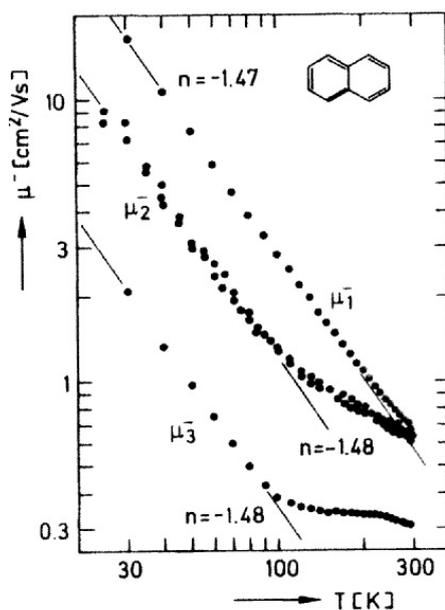


Figura 1.13: Il grafico mostra, in un cristallo di Naftalene, il calo della mobilità all'aumentare della temperatura il che suggerisce l'insorgere del band-like transport. [8]

Negli anni '70 é stato sviluppato un meccanismo di trasporto chiamato *MTR* (*Multiple trapping and release model*) che formalizza e cerca di modellizzare il trasporto hopping. Questo meccanismo di trasporto si basa sull'esistenza di una sottile banda delocalizzata, corrispondente ad una regione con elevata densitá di stati localizzati compresi tra HOMO e LUMO, che agiscono come trappole (vedi Figura 1.14 e 1.15). I portatori, durante il loro

moto, interagiscono con gli stati localizzati attraverso un meccanismo di intrappolamento e successivo rilascio per attivazione termica. Anche in questo caso la mobilità aumenta al crescere della temperatura seguendo un andamento del tipo:

$$\mu \propto \exp\left(\frac{-1}{T}\right) \quad (1.4)$$

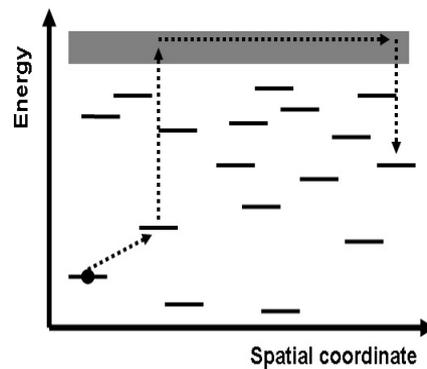


Figura 1.14: Sottile banda delocalizzata che permette il trasporto secondo il meccanismo MTR. [8]

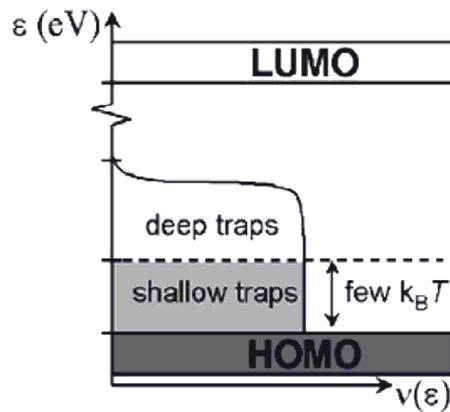


Figura 1.15: Classificazione degli stati di trappola: nelle *trappole profonde* l'energia di intrappolamento é maggiore di kT , mentre, nelle *trappole superficiali* l'energia di intrappolamento é dell'ordine di kT e quindi il rilascio dei portatori puó avvenire per effetto termico.

1.4 Metodi di fabbricazione dei semiconduttori organici a singolo cristallo

I semiconduttori organici sono alla base dell'elettronica organica. Questo campo di ricerca ha aperto la strada allo sviluppo di nuovi dispositivi elettronici che hanno il pregio di essere altamente flessibili, bio-compatibili e a basso costo. Recentemente, lo sviluppo di dispositivi basati su semiconduttori organici a singolo cristallo (materiali con un maggior ordine strutturale a lungo raggio e maggiore purezza chimica rispetto ai *thin films policristallini*) ha permesso la progettazione di esperimenti per l'indagine sulle proprietà intrinseche di conduzione di questi materiali. [1]

L'importanza della ricerca sui singoli cristalli organici è dovuta a diversi fattori: l'alto grado di ordine strutturale dovuto all'assenza di bordi di grano, l'alto grado di purezza chimica e l'esistenza di diversi metodi di fabbricazione di interfacce semiconduttore-dielettrico di alta qualità. Lo studio di queste proprietà ha portato allo sviluppo di diversi dispositivi basati appunto su questa nuova generazione di materiali semiconduttori. Due esempi importanti di questi dispositivi sono gli *OFETs* (*Organic Field Effect Transistors*), ovvero transistori a effetto di campo basati su molecole o polimeri coniugati, e rivelatori di raggi X. Questa ultima applicazione costituirà proprio l'oggetto di indagine all'interno di questa tesi.

In questo paragrafo elencheremo brevemente tre diversi metodi di crescita di cristalli organici ad alto tasso di purezza chimica.

La *PVT* (physical vapor transport) è una tecnica di sintesi che consiste nella crescita di un cristallo molecolare a partire dalla fase di vapore. Dapprima avviene la sublimazione, ovvero il processo in cui un componente solido, quando riscaldato, passa direttamente alla fase di vapore. In seguito questo viene portato, da un gas di trasporto, su un adeguato substrato sul quale cristallizza per effetto della temperatura (vedi Figura 1.16). Con questa tecnica si riescono ad ottenere cristalli ad alto grado di purezza se le molecole di interesse hanno pressione di vapore più alta rispetto alle impurità. [1] [2]

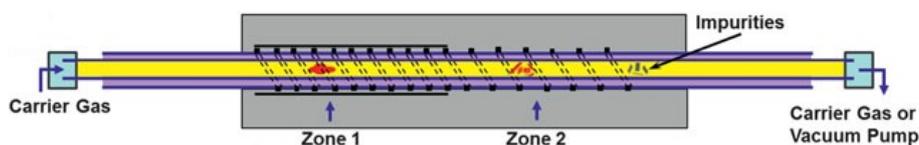


Figura 1.16: Physical vapor transport. Nella zona 1, il materiale viene riscaldato e avviene la sublimazione. Nella zona 2, il sistema viene raffreddato e ha inizio il processo di cristallizzazione. Qui il cristallo viene separato dalle impurità grazie al gradiente di temperatura e al gas di trasporto. [1]

La *cristallizzazione da soluzione* si riferisce alla cristallizzazione di un componente organico disciolto in un solvente inerte (Figura 1.17). Proprietà chiave di questo processo

di sintesi é la solubilit  del composto all'interno del solvente, ovvero la concentrazione massima che si pu  disciogliere all'interno della soluzione. Quando questa quantit  limite viene superata si ottiene una soluzione sovrassatura e ha inizio il processo di cristallizzazione. Grazie ai diversi valori di solubilit  dei singoli composti,   possibile eliminare in parte le impurit . [1] [2]

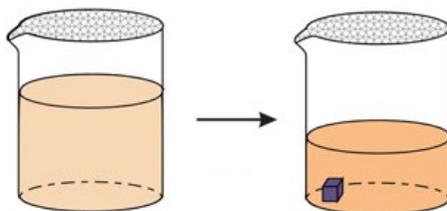


Figura 1.17: Cristallizzazione da soluzione. In questo caso la cristallizzazione   dovuta all'aumento della concentrazione del soluto, oltre al limite di saturazione, a causa dell'evaporazione del solvente. [1]

La *cristallizzazione da fuso* differisce da quello precedente in quanto, in questo caso, il solvente non   estraneo al prodotto finale e il cristallo si ottiene direttamente da un processo di solidificazione. Anche in questo caso   possibile eliminare le impurit  esistenti sfruttando la non miscibilit  delle sostanze allo stato solido. [1] [2]

Capitolo 2

2.1 Interazione radiazione-materia

Con il termine *radiazione* si intende la propagazione di energia nello spazio o anche il fenomeno stesso di emissione e irradiazione di tale energia. Le radiazioni sono originate da processi atomici o nucleari e possono essere suddivise in quattro categorie:

- elettroni veloci
 - particelle pesanti cariche
 - radiazione elettromagnetica
 - neutroni
- } radiazione particolata carica
- } radiazione neutra

L'effetto principale che si riscontra dall'interazione della radiazione con la materia é il trasferimento, totale o parziale, dell'energia dalla prima alla seconda, con possibile assorbimento della radiazione. L'assorbimento si traduce, nel caso delle particelle con massa (per esempio α o β) nella riduzione ad uno stato di quiete all'interno del materiale, nel caso di fotoni (radiazione elettromagnetica) nella loro scomparsa. Risulta utile introdurre una nuova grandezza fisica: il *potere frenante*. Il potere frenante (S) di una radiazione indica la perdita di energia per unità di lunghezza nell'attraversamento di un materiale:

$$S = -\frac{dE}{dx}$$

A seguito dell'interazione con la materia, é possibile classificare le radiazioni secondo diversi parametri. In primo luogo, abbiamo già sottolineato che le radiazioni possono trasportare o meno carica elettrica. Elettroni veloci, particelle β (a cui é associata una carica negativa) e particelle α (con carica positiva) risentono del campo coulombiano degli atomi "bersaglio" e interagiscono quindi con il materiale in modo continuo. Al contrario, la radiazione elettromagnetica e i neutroni, essendo privi di carica elettrica, non risentono in alcun modo della forza coulombiana esercitata dagli atomi del materiale e quindi trasferiscono loro l'energia trasportata in maniera brusca e discontinua. Una seconda classificazione divide le radiazioni in *ionizzanti* e *non ionizzanti*. Le *radiazioni*

ionizzanti sono quelle che trasportano energia sufficiente per produrre la ionizzazione degli atomi o delle molecole del mezzo che attraversano. Al contrario, il trasferimento di energia provocato dalle *radiazioni non ionizzanti* provoca solo effetti di tipo termico. [16]

Concentriamoci ora sulla radiazione elettromagnetica. La perdita di energia dei fotoni nella materia avviene principalmente attraverso tre meccanismi, mostrati in Figura 2.1: *assorbimento fotoelettrico, scattering Compton e creazione di coppie*.

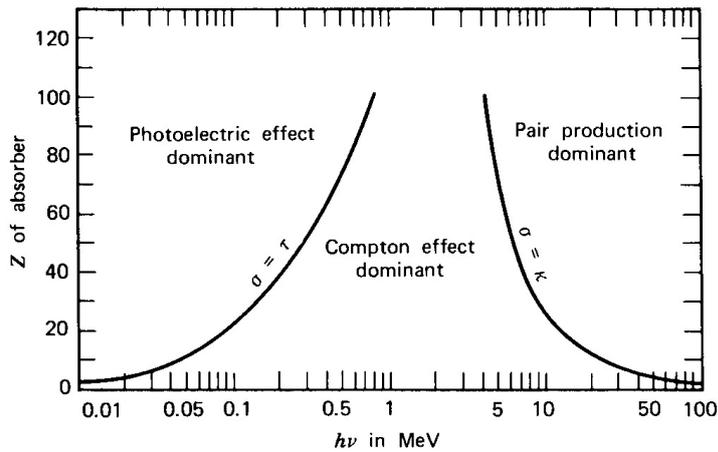


Figura 2.1: Meccanismo più probabile di assorbimento della radiazione elettromagnetica in funzione dell'energia del fotone e del numero atomico dell'assorbitore. [16]

Assorbimento fotoelettrico

In questo fenomeno, un fotone con energia E_γ interagisce con un sistema atomico cedendo ad uno degli elettroni più legati tutta la sua energia. Questo elettrone, chiamato *fotoelettrone*, viene quindi espulso dall'atomo con energia cinetica pari alla differenza tra l'energia iniziale del fotone e la sua energia di legame con il nucleo atomico.

$$E_{e^-} = E_\gamma - E_b = h\nu - E_b$$

dove E_{e^-} rappresenta l'energia del foto-elettrone, h è la costante di Planck, ν è la frequenza del fotone incidente e E_b rappresenta l'energia di legame dell'elettrone nella sua shell originaria. In aggiunta al foto-elettrone, l'interazione genera anche un atomo assorbitore ionizzato con una lacuna in uno dei suoi orbitali. Questa lacuna è velocemente colmata attraverso la cattura di un elettrone libero del materiale oppure attraverso la riconfigurazione elettronica dell'atomo stesso. Questo ultimo processo è alla base della produzione di raggi-X i quali, a loro volta generano fenomeni di assorbimento fotoelettrico negli atomi vicini. Il processo fotoelettrico è il modo predominante di interazione per la radiazione elettromagnetica (raggi-X o raggi- γ) a bassa energia e per materiali assorbitori ad alto numero atomico. [16]

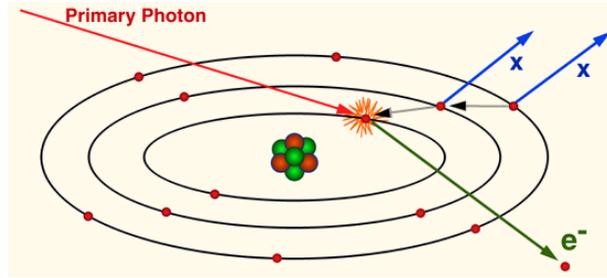


Figura 2.2: Assorbimento fotoelettrico.

Scattering Compton

Questo fenomeno sta ad indicare un urto elastico tra il fotone ed un elettrone la cui energia di legame é molto inferiore rispetto a E_γ . L'energia del fotone incidente ($E_\gamma = h\nu$, dove ν rappresenta la frequenza del fotone incidente) viene trasferita in parte all'elettrone, che viene espulso dall'atomo con elevata velocità, e in parte dá origine ad un fotone secondario che ha frequenza (ν') e lunghezza d'onda diversi rispetto a quello primario in accordo con i principi di conservazione dell'energia e dell'impulso totale del sistema. L'angolo di scattering θ rispetto alla direzione incidente e la nuova energia del fotone secondario sono legati dalla seguente espressione

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)}$$

dove m_0c^2 rappresenta la massa a riposo dell'elettrone (0.511 MeV). La probabilità di osservare lo scattering Compton cresce linearmente con il numero atomico degli atomi assorbitori. [16]

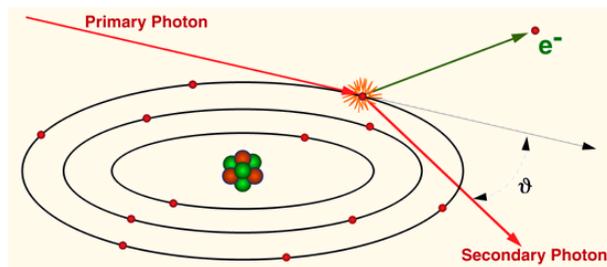


Figura 2.3: Scattering Compton.

Creazione di coppie

Se l'energia della radiazione elettromagnetica risulta maggiore del doppio della massa a riposo dell'elettrone (1.02 MeV), può aver luogo il processo di creazione di coppie.

Questa interazione é quindi predominante quando i raggi X o raggi γ presi in esame hanno energie sufficientemente elevate. In questo processo (che deve aver luogo nel campo coulombiano di un nucleo), il fotone della radiazione scompare per dare origine ad una coppia elettrone-positrone. Tutta l'energia, trasportata dal fotone, in eccesso rispetto a 1.02 MeV (energia necessaria per la creazione della coppia) viene convertita in energia cinetica ed equipartita tra elettrone e positrone. Siccome il positrone tende ad annichilirsi, i prodotti secondari tipici di questa interazione sono due nuovi fotoni. [16]

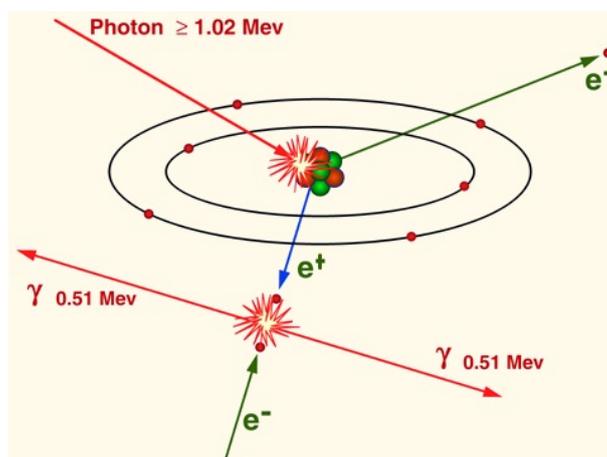


Figura 2.4: Creazione di coppie.

Raggi X

In questa tesi ci concentreremo in particolar modo sui raggi X in quanto i cristalli organici utilizzati in laboratorio vengono utilizzati come dispositivi di rilevazione di questo tipo di radiazione.

I raggi X si identificano come quella porzione dello spettro elettromagnetico con lunghezza d'onda λ compresa tra 1 nm (10^{-9} m) e 1 pm (10^{-12} m). I raggi X si distinguono dai raggi γ (piú energetici) in base alle differenti origini; mentre questi ultimi derivano direttamente da transizioni e decadimenti all'interno di un nucleo atomico o da fenomeni di annichilazione di un positrone ed un elettrone, i primi sono generati dalla conversione in radiazione elettromagnetica di una variazione di energia cinetica di elettroni accelerati.

Vediamo, per esempio, la generazione di raggi X all'interno di un tubo a raggi catodici. All'interno di un tubo, nel quale é stato realizzato il vuoto, viene applicata una differenza di potenziale dell'ordine di 50-150 kV tra anodo e catodo posti ad una distanza di 1-2 cm. Il catodo viene riscaldato per effetto Joule, con l'utilizzo di un filamento incandescente, e per effetto termoionico comincia ad emettere elettroni. Questi vengono accelerati dalla differenza di potenziale e collidono sull'anodo (tipicamente di

tungsteno). A causa dell'interazione elettrica con gli atomi del materiale, gli elettroni vengono fortemente decelerati e la variazione di energia cinetica viene riconvertita sotto forma di radiazione elettromagnetica. Questi raggi X sono conosciuti come radiazione di "bremsstrahlung" ovvero di "frenamento". Un altro processo che può generare raggi X è quello dell'assorbimento fotoelettrico. Come abbiamo mostrato nel paragrafo precedente, questa emissione di radiazione dipende dalla separazione dei livelli energetici dell'atomo assorbitore e quindi la frequenza del fotone emesso (comunque nel range dei raggi X) varierà a seconda del materiale utilizzato come bersaglio (per questo motivo questi raggi X sono detti "caratteristici").

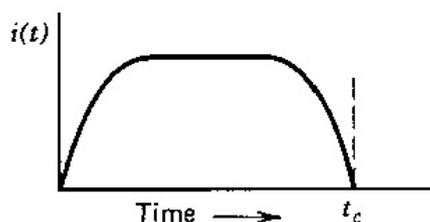
2.2 Rivelatori di radiazione

Prima di esaminare nello specifico le caratteristiche dei rivelatori basati su cristalli organici semiconduttori, cominciamo introducendo le proprietà generali di un rivelatore di radiazione ionizzante. Immaginiamo l'interazione di un singolo quanto di radiazione elettromagnetica. Affinché il rivelatore riconosca la presenza di radiazione, questa deve interagire con il dispositivo attraverso uno dei meccanismi descritti nel paragrafo precedente. L'interazione con un fotone ad alta energia induce una prima eccitazione e un primo processo di ionizzazione (ioni ed elettroni) che, a seguire, provoca un secondo processo all'interno del rivelatore che produce eccitoni secondari (coppie elettrone/lacuna). Sia la prima che la seconda eccitazione creano coppie elettrone/lacuna che possono essere facilmente tradotte in segnale elettrico di output. Il tempo di interazione e di estinzione della radiazione è dell'ordine di 10^{-9} s. [10] [16]

Nella maggior parte dei rivelatori, quindi, il risultato dell'interazione con la radiazione è la comparsa di carica elettrica all'interno del volume attivo del dispositivo. Allora, nel nostro modello semplificato, assumiamo che una carica Q sia generata all'istante $t = 0$ all'interno del rivelatore a causa dell'interazione con il quanto di radiazione. Successivamente questa carica Q deve essere collezionata per formare il segnale elettrico d'uscita. Tipicamente, il collezionamento della carica si ottiene applicando un campo elettrico all'interno del dispositivo che impone alle cariche negative e positive generate dalla radiazione di fluire in direzione opposta. Il tempo necessario per collezionare la carica varia da un dispositivo all'altro: questo tempo è determinato dalla mobilità dei portatori all'interno del rivelatore e dalla distanza che questi devono percorrere per arrivare all'elettrodo di collezionamento.

Nel nostro modello semplificato, che rileva la presenza di un unico fotone, sarà presente un flusso di corrente elettrica per un tempo equivalente al *tempo di collezionamento*. La Figura 2.5 mostra la dipendenza temporale della corrente presente nel rivelatore, dove t_c rappresenta appunto il tempo di collezionamento. [16]

Come si può vedere dall'espressione 2.1, integrando la corrente durante tutto il periodo di collezionamento, si ottiene la carica Q , ovvero la carica generata durante il processo



$$\int_0^{t_c} i(t)dt = Q \quad (2.1)$$

Figura 2.5: Andamento della corrente in funzione del tempo all'interno di un rivelatore. [16]

di interazione.

É possibile introdurre una distinzione fondamentale tra tre modi differenti di funzionamento dei rivelatori di radiazione: *pulse mode*, *current mode* e *mean square voltage mode*.

I rivelatori in *pulse mode* registrano ogni singolo quanto di radiazione che interagisce nel rivelatore. Siccome la carica collezionata é direttamente legata all'energia depositata nel rivelatore, questa modalitá di utilizzo viene applicata nel campo della spettroscopia. Diventa difficoltoso utilizzare il rivelatore in questa configurazione quando gli impulsi di corrente generati dalla radiazione sono troppo ravvicinati nel tempo. [16]

I rivelatori in *current mode*, al contrario dei precedenti, si adattano bene alla misura di impulsi frequenti nel tempo. Un dispositivo capace di misurare la corrente viene collegato ai terminali di output del rivelatore e, se assumiamo che il tempo di risposta di questo dispositivo sia un valore costante T molto maggiore del tempo tra due impulsi successivi del rivelatore, allora il segnale registrato da una sequenza di eventi sará dato da:

$$I(t) = \frac{1}{T} \int_{t-T}^t i(t')dt' \quad (2.2)$$

Come é facile intuire, il risultato di questa operazione consiste in una media della corrente generata. Questa é legata al prodotto tra la carica collezionata ad ogni impulso e la frequenza a cui questi sono registrati. [16]

I rivelatori in *mean square voltage mode* sono utilizzati negli ambienti nei quali bisogna registrare diversi tipi di radiazione i quali danno contributi di carica differenti. [16]

2.3 Rivelatori a stato solido

Esistono diversi tipi di dispositivi per la rivelazione delle radiazioni. In molte applicazioni é conveniente utilizzare rilevatori che sfruttino materiali allo stato solido. Infatti, rispetto ai rivelatori a gas, i vantaggi di questi ultimi sono dati dalle dimensioni piú ridotte e dalla minor energia di ionizzazione necessaria per generare i portatori di carica.

Una prima risposta a queste necessità può essere data dall'utilizzo degli *scintillatori*. Questi dispositivi sono in grado di generare radiazione elettromagnetica nello spettro del visibile quando vengono attraversati da fotoni energetici. La luce emessa viene prodotta grazie ad un processo di eccitazione/diseccitazione degli elettroni appartenenti agli atomi del materiale. Questo segnale luminoso viene poi rivelato ed amplificato da appositi sensori, ad esempio fotomoltiplicatori o fotodiodi. Una delle più grandi limitazioni degli scintillatori è però la scarsa risoluzione energetica. La catena di eventi che devono aver luogo per convertire la radiazione incidente, prima in luce e poi, successivamente, in segnale elettrico, è costituita da diversi processi poco efficienti che, da una parte, allungano il tempo di collezionamento e, dall'altra, riducono il rapporto segnale/rumore. [10] [16]

L'unico modo per ridurre i limiti statistici sulla risoluzione energetica è quello di aumentare il numero di portatori per impulso di radiazione. Lo strumento che ci permette quindi di migliorare la risoluzione di energia è un altro tipo di rivelatore detto *rivelatore a stato solido* o *rivelatore a semiconduttore*. In questo tipo di rivelatori i portatori di carica sono le coppie elettrone/lacuna generate all'interno del materiale a causa della radiazione incidente. Questi sono l'analogo delle coppie ione/elettrone generate all'interno di un rivelatore a gas e il loro moto all'interno di un campo elettrico forma il segnale di output del rivelatore. [16]

I primi materiali che furono utilizzati per la realizzazione di rivelatori a stato solido furono il Germanio e il Silicio ad alto grado di purezza. Questi materiali sono tuttora largamente diffusi nel settore in quanto possiedono una risoluzione energetica molto alta che può però essere raggiunta solo a temperature criogeniche. Questo limite ha portato allo sviluppo di dispositivi basati su un altro tipo di semiconduttori (come il CdTe, SiC e CdZnTe) che riescono ad offrire prestazioni eccellenti anche a temperatura ambiente. Il limite nell'utilizzo di questi nuovi materiali è dovuto però al fatto che risulta difficile crescere cristalli di grandi dimensioni ad alto grado di purezza mantenendo un costo basso e quindi, il loro utilizzo è limitato ai settori di high-tech. Queste limitazioni portano alla necessità di trovare nuovi materiali semiconduttori alternativi.

I requisiti principali per un buon rivelatore a semiconduttore sono elencati di seguito [10]:

- alta resistività e bassa corrente di fondo (*leakage current*, corrente che scorre nel materiale anche in assenza di ionizzazione dovuta alla radiazione). La bassa corrente di fondo è necessaria per limitare il rumore. L'alta resistività è assicurata dall'utilizzo di un materiale con un gap energetico grande ($E_G > 1.5$ eV) e con una bassa concentrazione intrinseca di portatori di carica.
- gap energetico sufficientemente piccolo per poter garantire che l'energia di ionizzazione elettrone/lacuna sia piccola a sua volta (< 5 eV). Questo assicura che il numero di elettroni/lacune generate sia sufficientemente elevato e che quindi ci sia un alto rapporto segnale/rumore.

- un alto numero atomico (Z) e/o un grande volume di interazione per una efficiente interazione radiazione/materia. La sezione trasversale per l'assorbimento fotoelettrico in un materiale con numero atomico Z varia come Z^n , dove $4 < n < 5$. Per un'alta *sensitivity* (grandezza che determina la buona o cattiva risposta alla radiazione da parte di un materiale rivelatore) e una buona efficienza, é quindi necessario che il volume del rivelatore sia grande in modo tale da assicurare che piú fotoni possibili interagiscano all'interno di questo. Inoltre, il materiale del rivelatore deve avere un'alta densitá e questa caratteristica é già assicurata dal fatto che venga utilizzato un rivelatore a stato solido e non a gas.
- un alto prodotto intrinseco $\mu\tau$. Infatti la lunghezza di deriva é data da $\mu\tau E$, dove μ é la mobilitá dei portatori, τ é il loro tempo di vita medio e E é il campo elettrico applicato. Il collezionamento di carica é determinato dalla frazione di foto-elettroni e foto-lacune che effettivamente riescono ad attraversare il rivelatore e a raggiungere gli elettrodi.
- alto grado di purezza, omogeneitá e assenza di difetti nel materiale per assicurare buone proprietá del trasporto di carica, bassa corrente di fondo e l'assenza di piccoli circuiti conduttori tra i contatti del rivelatore.
- elettrodi che non producano difetti, impuritá o barriere al processo di collezionamento di carica e che possano essere utilizzati in maniera efficiente per applicare un campo elettrico uniforme attraverso il dispositivo. Questa condizione é legata anche alla necessitá di impedire effetti di polarizzazione del materiale che possono determinare modifiche nei tempi di risposta del rivelatore.
- le superfici devono essere altamente resistive e stabili nel tempo per prevenire un aumento della corrente di fondo di superficie durante il tempo di vita del rivelatore.

Ovviamente é difficile ritrovare tutte queste proprietá in un unico materiale ma, i grandi progressi nella ricerca sui semiconduttori organici hanno reso note, in questi anni, le buone potenzialitá di questi materiali per quello che concerne la loro applicazione come rivelatori allo stato solido.

2.4 Rivelatori a stato solido basati su materiali organici a film sottile

Spostiamo allora la nostra attenzione sui semiconduttori organici e al loro possibile impiego nel mondo della rivelazione di radiazioni ionizzanti.

I primi studi furono svolti irradiando film sottili di poliacetilene e politiofene con fasci di neutroni e inducendo quindi un aumento della conducibilitá dei dispositivi. Questo

processo risultava lineare con la crescita della dose di irraggiamento ma sembrava essere irreversibile. [11] Fino ad ora, sono stati realizzati solo pochi esempi di rivelatori diretti basati su semiconduttori organici e tutti questi utilizzano film sottili di composti polimerici o piccole molecole. Se proviamo a mettere a confronto questa nuova generazione di rivelatori con quella che si basa sull'utilizzo di wafer di silicio, da una parte possiamo osservare la minor mobilità dei portatori e la minor tolleranza alle radiazioni, dall'altra però, queste catene coniugate mostrano il pregio di poter essere cresciute su ampie superfici e di poter così aumentare la superficie attiva del rivelatore mantenendo bassi i costi di produzione.

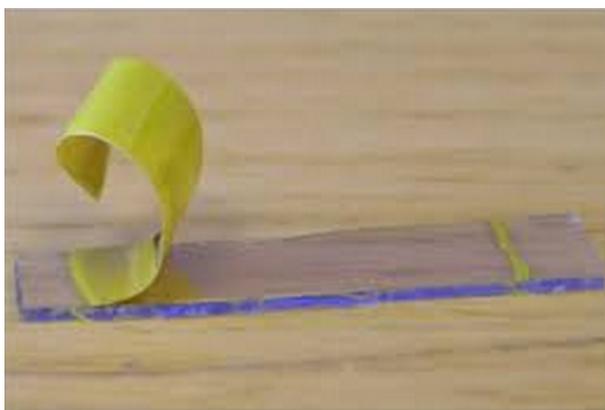


Figura 2.6: Fotografia di un PTAA-Bi₂O₃ film (Bi60) dopo essere stato “sbucciato” da un substrato di ITO/vetro. Il polimero mostra le sue proprietà di flessibilità meccanica. [13]

Il problema della degradazione dei semiconduttori polimerici sottoposti alla radiazione rappresenta uno dei limiti più grandi per quanto riguarda il loro utilizzo come rivelatori. Infatti, la maggior parte di questi basano la loro funzionalità sulla misura della resistività (conducibilità) del semiconduttore polimerico, che però cresce (decresce) quando il dispositivo viene sottoposto alla radiazione a causa della degradazione del materiale. Questo fa sì che questi dispositivi non siano in grado di operare in modo corretto per un tempo prolungato e che non possano essere utilizzati ripetutamente ottenendo performances riproducibili. [10]

Un primo passo verso la risoluzione di questi problemi è stato compiuto di recente quando un film sottile di un semiconduttore polimerico ha mostrato un andamento lineare al crescere della dose di irraggiamento fino ad un valore di 60 mGy/s.[12][13] La sensitivity di questi dispositivi ha raggiunto valori di 100-400 nC/mGy/cm³ che sono compatibili con quelli ottenuti con il silicio. Il tempo di risposta della fotocorrente indotta dai raggi X in questi dispositivi a film sottile risulta minore di 150 ms e nessun segno di danneggiamento è stato osservato per dosi di radiazione fino a 10 Gy. In questi dispositivi, i film sottili di semiconduttori polimerici sono sempre accoppiati a elettrodi metallici o substrati che sono a loro volta sottoposti alla radiazione ionizzante. L'importanza

degli elettrodi metallici e/o del substrato nelle performance di questi dispositivi é stata argomento di indagine in molte ricerche dedicate, in quanto essi giocano il ruolo dei primi foto-convertitori producendo gli elettroni secondari che sono poi iniettati nel film sottile organico e producono il segnale elettrico in uscita. [10] [12] [13]

2.5 Rivelatori a stato solido basati su cristalli organici

Abbiamo già detto che la conversione diretta di radiazione ionizzante in segnale elettrico all'interno dello stesso dispositivo é un procedimento molto piú efficiente, rispetto a quello indiretto, sia in termini di rapporto segnale/rumore sia in termini di tempi di risposta. Come é stato mostrato nel paragrafo precedente, i pochi esempi riportati in letteratura si riferiscono tutti a film sottili di materiali semiconduttori o conduttori polimerici che mostrano però due grandi limiti: problemi di stabilità durante l'irraggiamento e forte dipendenza della conducibilità dagli elettrodi metallici applicati al dispositivo e sottoposti a loro volta alla radiazione. [9] Come mostreremo in questa tesi, i cristalli organici semiconduttori (*OSSCs*, *Organic Semiconducting Single Crystals*) sono candidati ideali per la rivelazione diretta di raggi X in quanto, grazie a loro specifiche proprietà, già discusse nel capitolo precedente, riescono a superare molti dei problemi posti dall'utilizzo di film sottili. Il loro buon impacchettamento molecolare a lungo raggio e l'assenza di bordi di grano fa sí che gli OSSCs abbiano proprietà di trasporto uniche quali: la massima mobilità dei portatori di carica nei materiali organici (fino a $40 \text{ cm}^2/\text{V s}$ [14]), trasporto anisotropo e una grande lunghezza di diffusione da parte degli eccitoni (fino a $8 \mu\text{m}$ confrontati con i pochi nm nei film sottili [15]). Queste caratteristiche, unite con l'alta resistività e la bassa *corrente di buio* (ovvero la corrente presente all'interno del cristallo quando questo non é irraggiato ma solo sottoposto ad una ddp) dovuta alla relativa larghezza della banda delle energie proibite, sono ulteriormente potenziate, nel caso di crescita da soluzione, dalla possibilità di realizzare cristalli di dimensioni fino al mm^3 . [10]

Abbiamo già mostrato nel capitolo precedente che esistono diversi modi di fabbricazione per i cristalli organici. I cristalli che danno luogo alle performance migliori, solitamente, sono cresciuti attraverso la PVT ma, proprio a causa della natura stessa di questo processo di crescita, risulta difficoltoso ottenere cristalli grandi in termini di superficie. Un'interessante alternativa a questa tecnica potrebbe essere la crescita da fuso ma questa, a volte, porta a problemi di stabilità che limita l'utilizzo di questa tecnica di cristallizzazione. Tutti questi problemi possono essere superati utilizzando la crescita da soluzione. Attraverso questo meccanismo di cristallizzazione si possono sintetizzare composti di grandi dimensioni (fino a qualche cm^3) e ad alto grado di purezza chimica utilizzando processi a bassa energia (e quindi a basso costo) e di facile realizzazione. [10]

Il fatto di poter crescere cristalli di grandi dimensioni si traduce nella possibilità di ottenere rivelatori che presentano un volume attivo maggiore (e quindi maggiormente assorbenti) e che siano molto resistenti alla manipolazione fisica e alle condizioni dell'ambiente esterno (aria, luce, temperatura ambiente). [10]

Un altro aspetto da mettere in luce per quanto riguarda i semiconduttori organici monocristallini è il loro basso grado di simmetria che porta ad un impacchettamento anisotropo della struttura cristallina, dove la direzione in cui è presente la maggior sovrapposizione degli orbitali π coincide con la direzione di maggior mobilità dei portatori di carica. Quindi, questa asimmetria, da una parte introduce una difficoltà nello studio del trasporto di carica all'interno dei cristalli organici, dall'altra offre la possibilità di investigare la correlazione esistente tra l'impacchettamento tridimensionale degli OSSCs e le loro proprietà di trasporto elettrico anisotropo. [10]

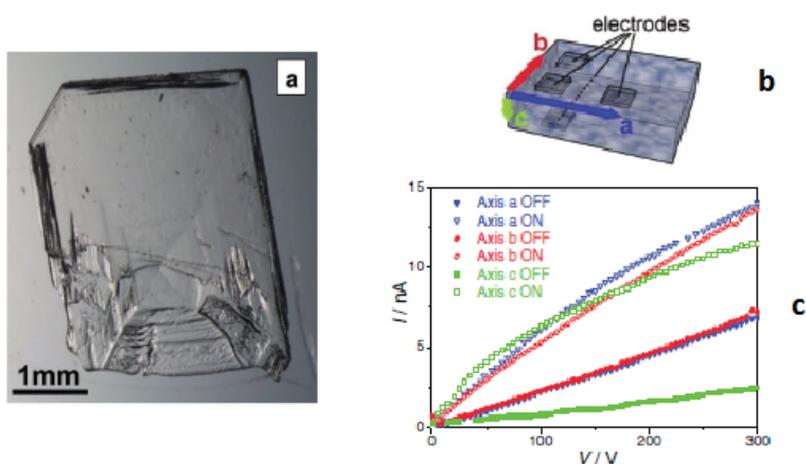


Figura 2.7: **a)** Immagine al microscopio ottico di un cristallo di 4HCB. **b)** Schema dei contatti ohmici lungo le tre direzioni cristallografiche. **c)** I/V lungo i tre assi con irraggiamento ON/OFF a 35 keV [9]

Nel paragrafo precedente, parlando di materiali policristallini, abbiamo visto che la risposta del rivelatore alla radiazione può essere fortemente influenzata dall'emissione di elettroni secondari da parte degli elettrodi o del substrato (elementi con grande numero atomico Z). Questo contributo è stato a lungo testato e analizzato svolgendo molte misure su dispositivi costruiti combinando in modo differente elettrodi e substrati. Tutte queste prove mostrano che, indubbiamente, il segnale elettrico registrato risulta maggiore quando gli elettrodi (formati da elementi metallici) sono sottoposti a loro volta alla radiazione e contribuiscono così all'iniezione di portatori di carica all'interno del reticolo. Sono poi state svolte però delle ulteriori prove utilizzando dispositivi completamente organici, cercando di eliminare il contributo alla conduzione dei componenti ad alto numero atomico. Questi dispositivi risultano biocompatibili e otticamente trasparenti

(Figura 2.8). Il segnale che si ottiene é compatibile con quello registrato per i dispositivi con gli elettrodi metallici e questo sta a significare che gli OSSCs sottoposti a radiazione possono essere utilizzato come rivelatori diretti senza l'aggiunta di componenti ad alto numero atomico. [9]

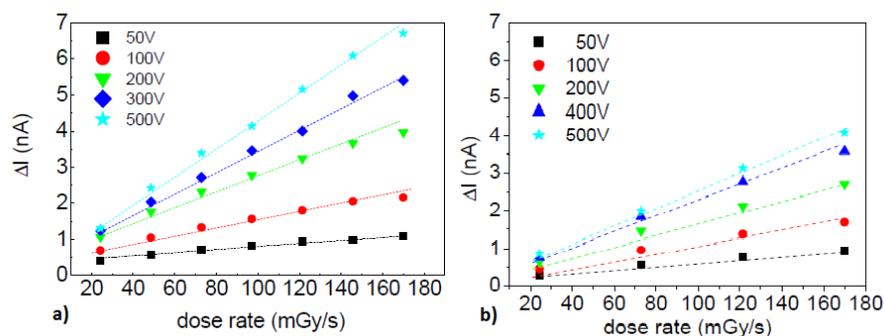


Figura 2.8: Fotocorrente generata all'interno di un cristallo di 4HCB in funzione della dose di radiazione, per diverse tensioni applicate. **a)** Risposta di un dispositivo fabbricato su un substrato di quarzo e con elettrodi di Ag. **b)** Risposta di un dispositivo interamente organico, costruito su un substrato di PDMS e con elettrodi di PEDOT:PSS. [9]

Riassumendo, abbiamo visto che i materiali organici si prestano a diventare rilevatori allo stato solido, alternativi a quelli basati sui tradizionali semiconduttori inorganici, grazie al loro basso costo, alla loro accessibilità e alle nuove possibili proprietà quali per esempio la flessibilità e la trasparenza. Gli OSSCs inoltre, hanno migliori potenzialità rispetto ai dispositivi a film sottile in quanto: hanno una corrente di buio molto bassa grazie alla notevole larghezza della banda delle energie proibite, hanno un alto grado di ordine reticolare, i portatori di carica presentano una grande lunghezza di diffusione, hanno una buona mobilità elettrica, é possibile sintetizzare composti con un volume che raggiunge mm^3 ed hanno una buona stabilità in aria. É stato inoltre osservato che la forma e la geometria del cristallo non determinano in alcun modo le performance del rivelatore, infatti, anche se l'impacchettamento anisotropo influenza il trasporto elettrico, tutti e tre gli assi del reticolo possono essere utilizzati per la rivelazione della radiazione. [10]

Capitolo 3

3.1 Cristalli studiati

In questa tesi, sono state testate le capacità di rivelazione della radiazione da parte di due diversi cristalli organici che si distinguono tra loro per differenti proprietà fisiche e chimiche. In questo paragrafo mostreremo la composizione chimica e la struttura molecolare dei due composti utilizzati: *NTI* (*1,8-naftaleneimide*) e *Rubrene*.

3.1.1 NTI

L'*NTI* è un composto organico polare che presenta la struttura molecolare mostrata in Figura 3.1. In Figura 3.2 è riportata l'immagine di un cristallo di *NTI* acquisita con un microscopio ottico in luce riflessa.

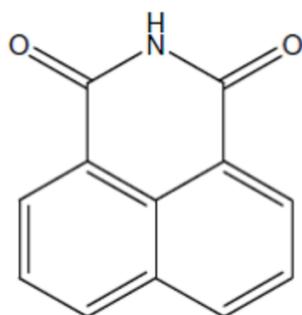


Figura 3.1: Struttura molecolare del cristallo di *NTI*.



Figura 3.2: Il cristallo di *NTI*.

Nelle tre dimensioni le molecole si dispongono come mostrato in Figura 3.3 e queste si legano tra di loro attraverso *legami ad idrogeno* (Figura 3.4).

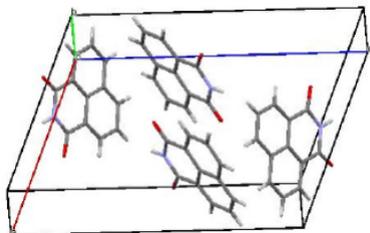


Figura 3.3: Disposizione del cristallo di NTI nelle tre dimensioni spaziali.

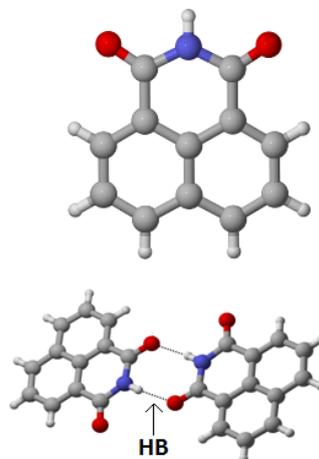


Figura 3.4: Le singole molecole, all'interno del cristallo di NTI, si legano tra di loro attraverso legami idrogeno di lunghezza $HB = 2.3(2) \text{ \AA}$

Osserviamo la Figura 3.5, che riporta la *struttura Herringbone* o *a lisca di pesce*, e prendiamo in considerazione due molecole vicine con piani molecolari paralleli. A questo punto possiamo definire la distanza Inter Planare DIP (lunghezza del segmento ortogonale ai piani molecolari e passante per uno dei due centri di massa) e la distanza Inter Centroide DIC (lunghezza del segmento congiungente i due centri di massa delle molecole). Nel cristallo di NTI, la distanza Inter Planare assume il valore tipico di $DIP = 3.4(1) \text{ \AA}$ mentre la distanza Inter Centroide vale $DIC = 5.5(3) \text{ \AA}$. I due centri di massa sono inoltre sfasati di $S = 4.2 \text{ \AA}$.

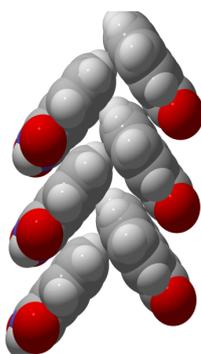


Figura 3.5: Impacchettamento delle molecole in un cristallo di NTI.

I cristalli di NTI sono sintetizzati attraverso la crescita da soluzione.

3.1.2 Rubrene

Il Rubrene é un tetrafene derivato di tetracene, é un composto organico apolare e presenta una struttura molecolare riportata in Figura 3.6. In Figura 3.7 é riportata l'immagine di un cristallo di rubrene acquisita con un microscopio ottico in luce riflessa.

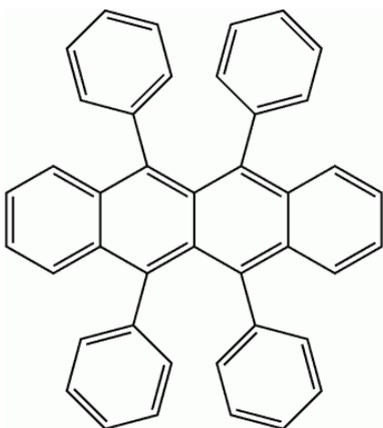


Figura 3.6: struttura molecolare del cristallo di Rubrene.

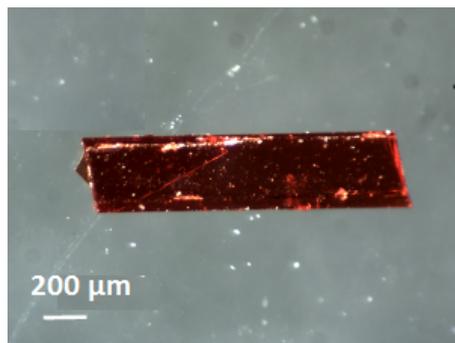


Figura 3.7: Il cristallo di Rubrene.

Una rappresentazione spaziale della molecola di rubrene é descritta in Figura 3.8, mentre il reticolo cristallino presenta una struttura ortorombica e si dispone nello spazio tridimensionale come é mostrato in Figura 3.9.

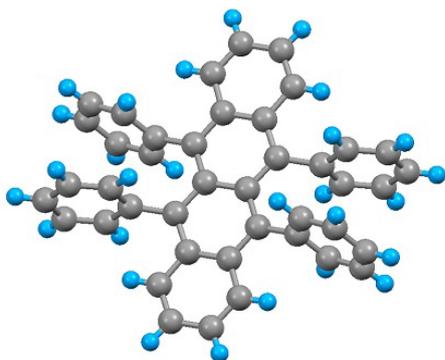


Figura 3.8: Disposizione spaziale della molecola di rubrene.

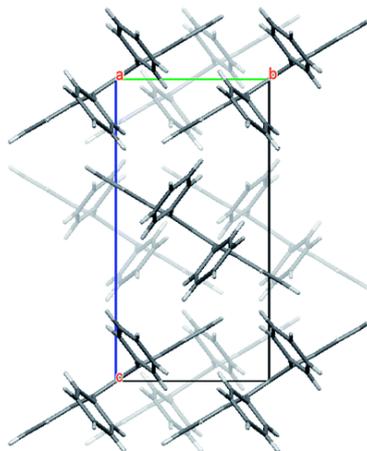


Figura 3.9: Disposizione del cristallo di rubrene nelle tre dimensioni spaziali.

Le dimensioni tipiche di un cristallo di rubrene, lungo i tre assi sono le seguenti:
 $a = 26.86 \text{ \AA}$, $b = 7.19 \text{ \AA}$, $c = 14.43 \text{ \AA}$.

I cristalli di rubrene sono sintetizzati attraverso la tecnica PVT.

3.2 Apparato sperimentale

3.2.1 Misure elettriche

Tutte le misure elettriche effettuate sui campioni sono state svolte a temperatura ambiente, con esposizione alla luce bianca e in aria. È stato utilizzato un *Keithley 2614B Source Meter*; le specifiche dello strumento sono riportate in Figura 3.10, mentre i collegamenti dell'apparato sperimentale sono mostrati in Figura 3.11.

VOLTAGE SOURCE SPECIFICATIONS

VOLTAGE PROGRAMMING ACCURACY¹

Range	Programming Resolution	Accuracy (1 Year) 23°C ±5°C ±(% rdg. + volts)	Typical Noise (Peak-Peak) 0.1Hz–10Hz
200 mV	5 μV	0.02% + 375 μV	20 μV
2 V	50 μV	0.02% + 600 μV	50 μV
20 V	500 μV	0.02% + 5 mV	300 μV
200 V	5 mV	0.02% + 50 mV	2 mV

CURRENT MEASUREMENT ACCURACY^{18, 21}

Range	Default Display Resolution ²²	Voltage Burden ²³	Accuracy (1 Year) 23°C ±5°C ±(% rdg. + amps)
100 nA	100 fA	<1 mV	0.06% + 100 pA
1 μA	1 pA	<1 mV	0.025% + 500 pA
10 μA	10 pA	<1 mV	0.025% + 1.5 nA
100 μA	100 pA	<1 mV	0.02% + 25 nA
1 mA	1 nA	<1 mV	0.02% + 200 nA
10 mA	10 nA	<1 mV	0.02% + 2.5 μA
100 mA	100 nA	<1 mV	0.02% + 20 μA
1 A	1 μA	<1 mV	0.03% + 1.5 mA
1.5 A	1 μA	<1 mV	0.05% + 3.5 mA
10 A ²⁴	10 μA	<1 mV	0.4% + 25 mA (typical)



CURRENT SOURCE OUTPUT SETTLING TIME: Time required to reach within 0.1% of final value after source level command is processed on a fixed range. Values below for $I_{out} - R_{load} = 2V$ unless noted.

Current Range	Settling Time
1.5 A – 1 A	<120 μs (typical) ($R_{load} > 6\Omega$)
100 mA – 10 mA	<80 μs (typical)
1 mA	<100 μs (typical)
100 μA	<150 μs (typical)
10 μA	<500 μs (typical)
1 μA	<2 ms (typical)
100 nA	<20 ms (typical)

Figura 3.10: Keithley 2614B e relative specifiche di funzionamento. [18]

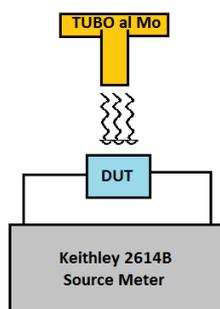


Figura 3.11: Disposizione e collegamenti dell'apparato sperimentale: il Keithley fornisce tensione ai capi del campione e misura la corrente all'interno del cristallo.

3.2.2 Irraggiamento

Per l'irraggiamento dei campioni é stato utilizzato un tubo a raggi X al Molibdeno (mostrato schematicamente in Figura 3.12) mantenuto ad una tensione di 35 kV e una corrente variabile nel range tra 5 mA e 30 mA. I cristalli, posti a circa 21 cm dalla sorgente di radiazione, sono cosí stati sottoposti ad una dose di radiazione per unitá di tempo compresa tra 19 e 117 mGy/s. In Tabella 3.1 riportiamo la corrispondenza tra la corrente del tubo al Mo e la dose di radiazione per unitá di tempo alla distanza L dalla sorgente di irraggiamento. In Figura 3.13 é riportato lo spettro di emissione relativo ad un tubo a raggi X al Molibdeno.

CORRENTE (mA)	DOSE RATE (mGy/s)
30	117
25	99
20	78
15	57
10	40
5	19

Tabella 3.1: Corrispondenza tra la corrente nel tubo al Molibdeno e la dose di radiazione per unitá di tempo a $L \sim 21$ cm dalla sorgente.

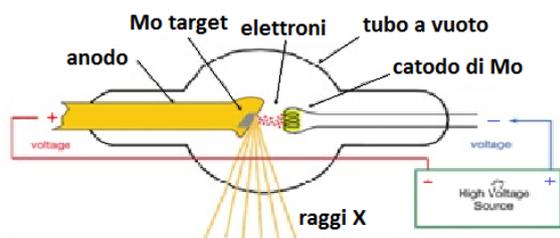


Figura 3.12: Rappresentazione schematica di un tubo a raggi X al Molibdeno.

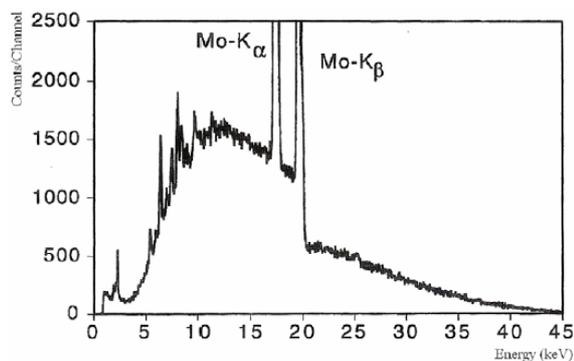


Figura 3.13: Spettro di emissione relativo ad un tubo a raggi X al Molibdeno.

3.2.3 Campioni

Come é stato illustrato nei due capitoli precedenti, i cristalli organici semiconduttori hanno le potenzialit  per diventare una nuova generazione di rivelatori di radiazione ionizzante. Nello svolgimento di questa tesi, per testare questa capacit  di rivelazione sui cristalli di rubrene e NTI, sono stati utilizzati dei campioni montati come mostrato in Figura 3.14. I cristalli (utilizzati quindi come resistori) sono stati contattati con elettrodi evaporati: nel caso dell'NTI sono stati testati campioni contattati prima con elettrodi d'argento e poi d'oro, il rubrene invece   stato analizzato unicamente con elettrodi d'oro. La lunghezza del canale in entrambi i cristalli   di circa $45 \mu\text{m}$. Attraverso gli elettrodi si genera, ai capi del cristallo, una differenza di potenziale. Il campione viene irradiato ortogonalmente e i raggi X incidenti generano un aumento di corrente attraverso il canale dovuta alle coppie elettrone/lacuna che vengono create.

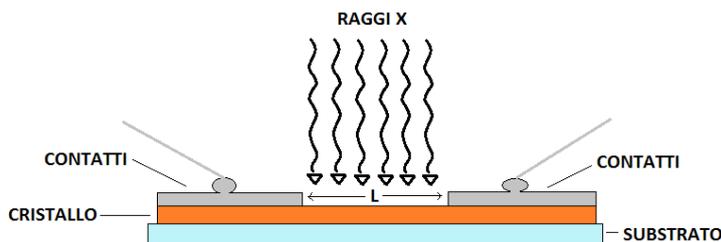


Figura 3.14: I cristalli sono stati montati su un substrato di vetro e contattati con diversi tipi di metalli con due elettrodi posti ad una distanza di canale $L \sim 45 \mu\text{m}$.

3.3 Misure

Le caratteristiche che definiscono la buona capacit  di rivelazione di radiazioni ionizzanti da parte di un materiale semiconduttore sono gi  state elencate nel capitolo precedente. Prima di riportare i risultati sperimentali ottenuti con i campioni appena descritti, riprendiamo in modo puntuale le propriet  e le grandezze di interesse nello svolgimento di questo test di laboratorio.

Sensitivity

Abbiamo gi  illustrato in quale modo la radiazione agisce sul dispositivo di rivelazione: il materiale, una volta irradiato e sottoposto ad una differenza di potenziale, presenta un aumento di corrente dovuto alle coppie elettrone/lacuna fotogenerate. L'aumento di corrente (ΔI) si calcola nel seguente modo:

$$\Delta I = I - I_{OFF} \quad (3.1)$$

dove I rappresenta la corrente presente nel cristallo, quando questo viene irradiato, mentre I_{OFF} indica la corrente di buio. La sensitivity é espressa nel seguente modo:

$$S = \frac{\Delta I}{Dose\ rate} \quad (3.2)$$

dove il *dose rate* indica la dose di radiazione assorbita dal materiale per unitá di tempo. La sensitivity indica quantitativamente la buona o la cattiva risposta del materiale alla radiazione incidente. Quindi, un'elevata sensitivity può essere considerata indice di una buona prestazione da parte del rivelatore.

Rapporto segnale/rumore (SNR)

In generale il rapporto segnale/rumore indica la grandezza del segnale utile rispetto a quello di fondo, nel sistema considerato. Nel nostro caso sará allora espresso dalla relazione:

$$SNR = \frac{\Delta I}{I_{OFF}} \quad (3.3)$$

Corrente di buio

Come abbiamo già detto piú volte, la corrente di buio indica la corrente presente all'interno del materiale quando esso non é sottoposto alla radiazione. Questa corrente é dovuta ai portatori che si generano nel cristallo per effetto termico ed é legata quindi alla mobilità intrinseca del materiale. Una bassa corrente di buio é necessaria per limitare il rumore ed ottenere cosí un rivelatore con una buona risoluzione energetica.

Degradazione e stress del campione

L'irraggiamento prolungato su un campione di materiale cristallino può provocare la distorsione strutturale del reticolo e la conseguente modifica di proprietá e grandezze intrinseche del materiale. Risulta dunque importante testare periodicamente la stabilitá dei dispositivi utilizzati per ottenere misure compatibili nel tempo e performance riproducibili da parte del dispositivo.

Tempo di risposta

Il tempo di risposta, o tempo di collezionamento, indica il tempo necessario al dispositivo per raggiungere il nuovo regime di funzionamento e un nuovo stato di equilibrio. Nel nostro caso, per esempio, é possibile misurare l'intervallo di tempo impiegato per il passaggio della corrente dal valore I_{OFF} al valore $I_{OFF} + \Delta I$ nel momento di accensione dell'irraggiamento.

Quindi riassumendo, possiamo supporre che un materiale che si presti bene alla rivelazione di raggi X dovrá avere una buona sensitivity e un buon rapporto segnale/rumore; al contrario dovrá presentare una bassa corrente di buio, un basso livello di degradazione

e di stress anche per un tempo prolungato di irraggiamento e dovrà avere un tempo di risposta relativamente breve.

Per testare il funzionamento dei due campioni analizzati, sono state svolte diverse prove sottoponendo i cristalli a differenti condizioni di misura.

3.3.1 NTI (elettrodi d'argento)

Il primo set di misure elettriche é stato svolto a dose di irraggiamento fissata (nel range tra 19 mGy/s e 117 mGy/s), misurando la corrente di buio prima (OFF_{PRE}) e dopo (OFF_{POST}) la presa dati. I dati raccolti sono riportati in Figura 3.15.

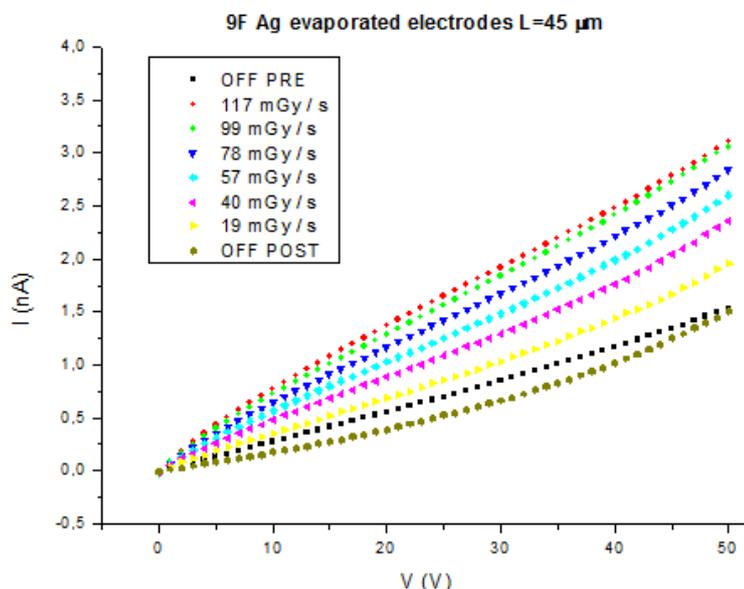


Figura 3.15: I vs V con dose fissata.

Dal grafico riportato in Figura 3.16 é possibile notare che le correnti di buio misurate prima e dopo la presa dati non coincidono (a 20 V la corrente di buio cala del 30%). Questo fenomeno é legato al parziale stress del campione sottoposto ad irraggiamento.

Una prima stima approssimata della sensitivity di questo cristallo é stata svolta “normalizzando” le curve riportate in Figura 3.15 esprimendo, in funzione della tensione, la differenza di corrente calcolata nel seguente modo:

$$\Delta I = I - I_{OFF_{post}}$$

Dal grafico riportato in Figura 3.17 é possibile osservare che il dispositivo irradiato, a bias elevati, sembra raggiungere un regime di saturazione in quanto la pendenza

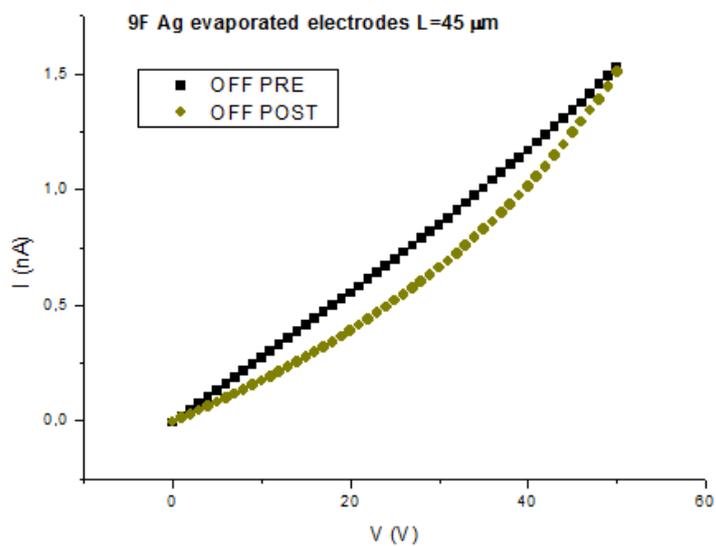


Figura 3.16: Correnti di buio prima (PRE) e dopo (POST) l'irraggiamento in funzione della tensione applicata.

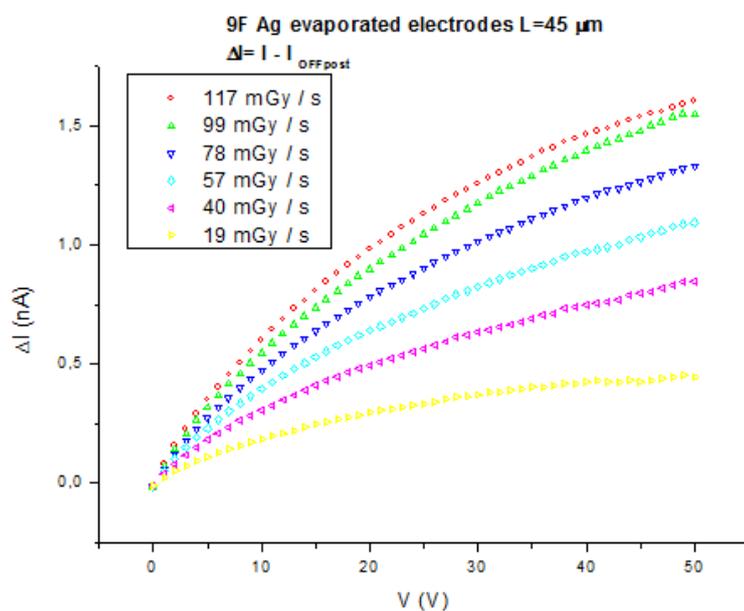


Figura 3.17: ΔI vs V con dose fissata.

delle curve diminuisce al crescere della tensione. Possiamo spiegare questo andamento immaginando che, ad alte differenze di potenziale, si generi, tra i due elettrodi, un campo elettrico sufficientemente elevato da “raccolgere” interamente la carica fotogenerata. Dai dati mostrati in Figura 3.17, è stato successivamente possibile costruire un grafico che riportasse la variazione di corrente all’interno del cristallo in funzione della dose di irraggiamento del campione (per cinque valori diversi di tensione). Questo grafico è riportato in Figura 3.18.

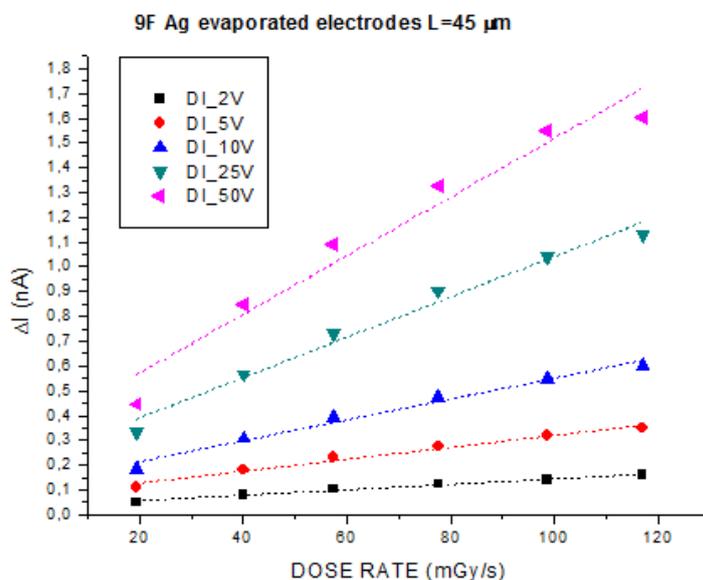


Figura 3.18: ΔI vs Dose Rate con tensione fissata. Misure statiche.

È possibile calcolare il coefficiente di correlazione lineare per ognuno dei campioni di dati riportati nel grafico di Figura 3.18. Questi valori, riportati in Tabella 3.2, mostrano che i risultati ottenuti dalle misure sperimentali presentano una buona risposta lineare.

Inoltre, svolgendo un fit lineare sui dati riportati in Figura 3.18, è possibile ricavare una stima della sensitivity calcolando la pendenza delle rette ottenute. Riportiamo in Tabella 3.3 i valori così ottenuti con le relative incertezze sperimentali. L’incertezza associata alla pendenza di ciascuna retta è calcolata con l’utilizzo del metodo dei minimi quadrati.

Un secondo set di misure è stato svolto in condizioni dinamiche, cioè accendendo e spegnendo periodicamente in funzione del tempo la sorgente di radiazione. Questo tipo di misure elettriche è adatto all’analisi dei tempi di risposta del dispositivo e ad uno studio dei comportamenti del reticolo cristallino dopo un irraggiamento prolungato.

BIAS (V)	R
2	0,99248
5	0,99084
10	0,9907
25	0,98985
50	0,97791

Tabella 3.2: Coefficienti di correlazione lineare per i cinque campioni di dati riportati in Figura 3.18.

BIAS (V)	SENSITIVITY (nC/Gy)
2	1.1 ± 0.1
5	2.4 ± 0.2
10	4.2 ± 0.3
25	8.1 ± 0.6
50	12 ± 1

Tabella 3.3: Stime della sensitivity ricavate dalla pendenza delle rette di fit riportate in Figura 3.18.

Riportiamo in Figura 3.19 i dati che mostrano la variazione di corrente in funzione del tempo, per due tensioni differenti, accendendo (ON) e spegnendo (OFF) il tubo al Molibdeno ogni 30 s.

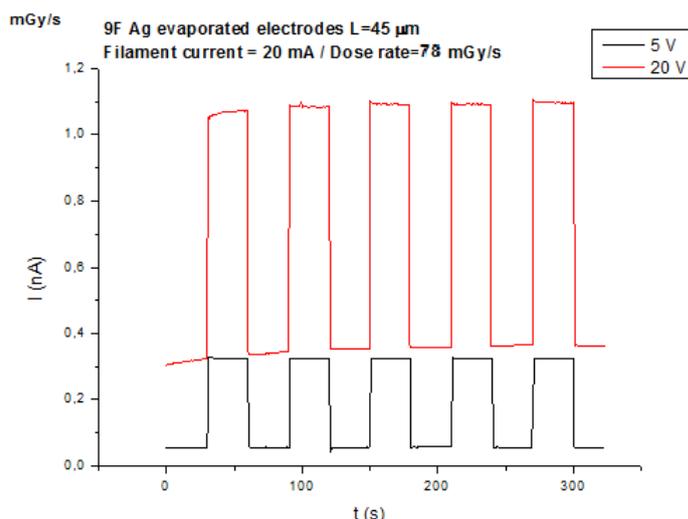


Figura 3.19: I vs t con tensione fissata. Risposta dinamica per due bias diversi

Come prima cosa possiamo notare che la differenza di corrente che si registra tra il periodo di irraggiamento e quello di spegnimento del tubo al Mo rivela una notevole capacità di risposta del dispositivo alla radiazione incidente. Inoltre, possiamo evidenziare che il cristallo di NTI reagisce in modo rapido all'irraggiamento stabilizzandosi sul nuovo regime di corrente in brevissimo tempo. Questo fatto fa sí che, in questo caso specifico, risulti impossibile calcolare il tempo di risposta del dispositivo, in quanto per farlo avremmo bisogno di una miglior risoluzione temporale da parte dello strumento. Pos-

siamo dunque concludere che il tempo di risposta del cristallo sarà sicuramente inferiore all'intervallo di acquisizione dello strumento di misura, ovvero 200 ms.

Svolgendo un altro tipo di misure elettriche, risulta possibile calcolare la sensitivity in maniera più accurata. I prossimi grafici presentano la risposta del cristallo di NTI ad una dose di radiazione costante che viene però spenta e riaccesa ogni 10 s. Inoltre, ad ogni ciclo di ON/OFF, viene modificata la tensione applicata ai capi del dispositivo. (Figura 3.20)

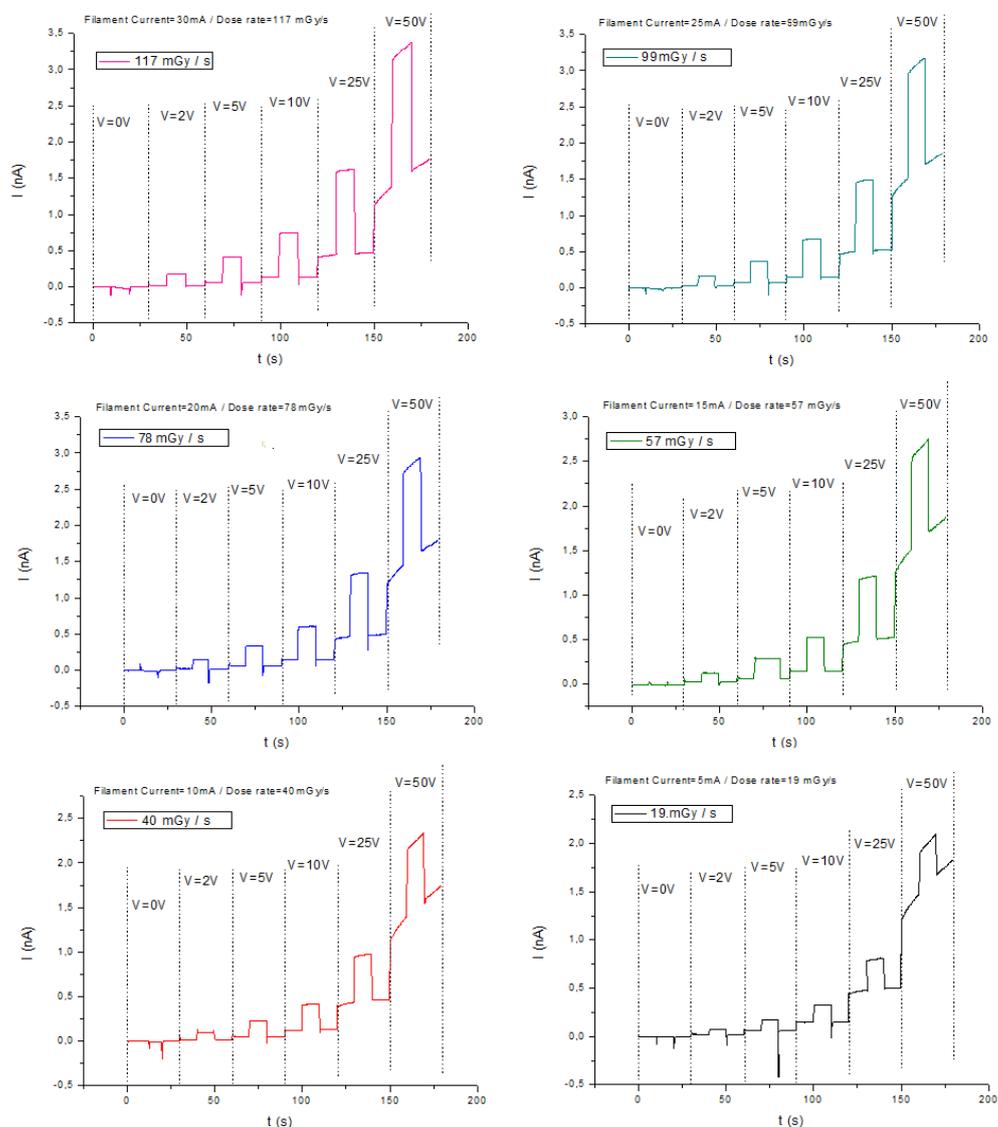


Figura 3.20: I vs t con tensione variabile e dose fissata. Risposta dinamica del campione.

Grazie a questo set di dati risulta possibile svolgere un calcolo piú accurato della sensitivity in quanto si riesce a ricavare la variazione di corrente in modo piú preciso. Infatti, dai grafici riportati in Figura 3.20 é possibile estrapolare i valori di corrente ON/OFF subito dopo e subito prima dell'accensione del fascio di raggi X per ogni singolo valore di tensione e per ogni dose di radiazione assorbita dal campione. In questo modo si puó calcolare la variazione di corrente come mostrato in Figura 3.21. Il valore di ΔI risulta piú preciso in quanto la differenza di corrente viene calcolata rispetto alla corrente di buio relativa ad ogni singola acquisizione.

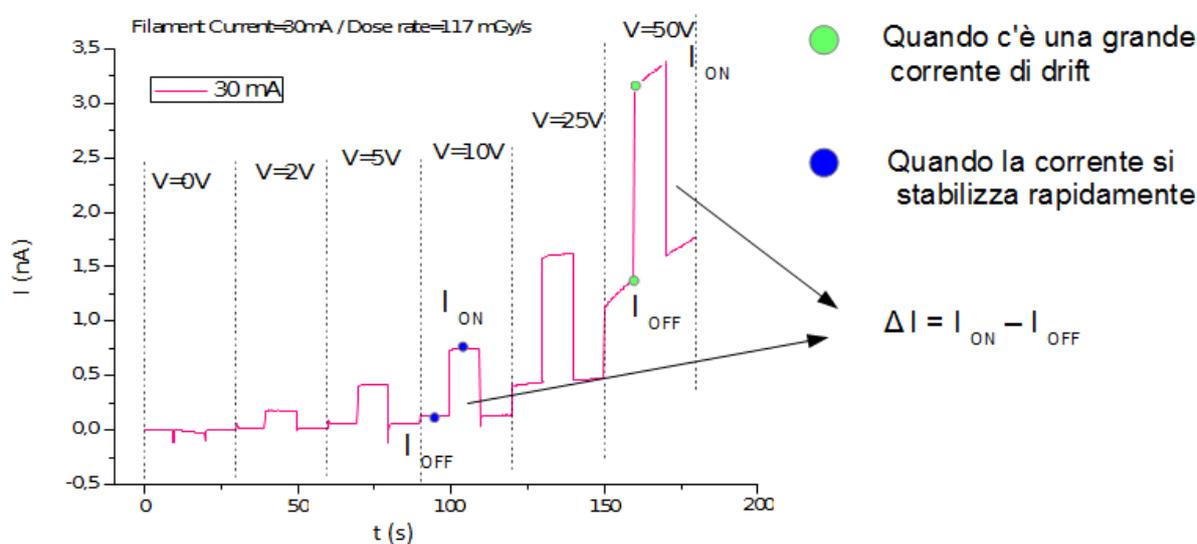


Figura 3.21: Calcolo della variazione di corrente dovuta all'irraggiamento e modalitá di estrapolazione dei dati nel caso di presenza o meno della corrente di drift.

Questi nuovi valori di variazione di corrente sono stati poi espressi in funzione della dose di radiazione per diversi valori di tensione (Figura 3.22) e, svolgendo nuovamente un fit lineare sul grafico costruito, é stato possibile ricavare i nuovi valori di sensitivity attraverso il calcolo della pendenza delle rette ottenute. I valori dei coefficienti di correlazione lineare sono riportati in Tabella 3.4 mentre i nuovi valori di sensitivity, con le relative incertezze sperimentali, sono mostrati in Tabella 3.5. Anche in questo caso, l'incertezza associata alla pendenza di ciascuna retta é calcolata con l'utilizzo del metodo dei minimi quadrati.

Dai valori dei coefficienti di correlazione é possibile notare che i risultati ottenuti dalle misure sperimentali presentano una buona risposta lineare, piú accurata rispetto ai dati mostrati in precedenza.

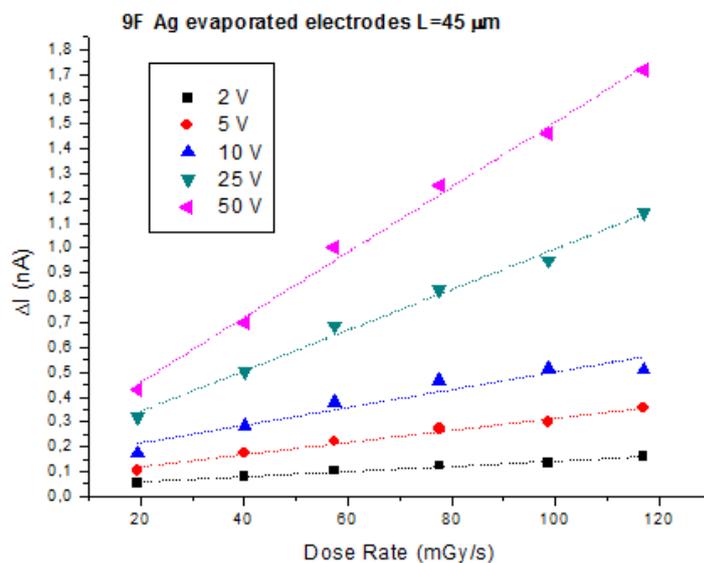


Figura 3.22: ΔI vs Dose Rate con tensione fissata. Misure dinamiche.

BIAS (V)	R
2	0,99216
5	0,99307
10	0,95875
25	0,99628
50	0,99749

Tabella 3.4: Coefficienti di correlazione lineare per i cinque campioni di dati riportati in Figura 3.22.

BIAS (V)	SENSITIVITY (nC/Gy)
2	1.0 ± 0.1
5	2.4 ± 0.1
10	3.6 ± 0.5
25	8.2 ± 0.4
50	13.1 ± 0.5

Tabella 3.5: Stime della sensitivity ricavate dalla pendenza delle rette di fit riportate in Figura 3.22.

Con i dati acquisiti, é stato possibile esprimere l'andamento della variazione di corrente e della sensitivity in funzione della tensione applicata ai capi del campione (Figura 3.23).

Si vede dai grafici in Figura 3.23 che la differenza di corrente e la sensitivity aumentano al crescere della tensione. Anche in questo caso si osserva come, a tensioni elevate, il dispositivo si avvicina ad un regime di saturazione. Al contrario, é stato possibile verificare il calo del rapporto segnale/rumore all'aumentare della tensione applicata ai capi del dispositivo (vedi Figura 3.24). L'aumento del SNR é dovuto al crescere della corrente di buio (ovvero del segnale di rumore) in funzione della tensione.

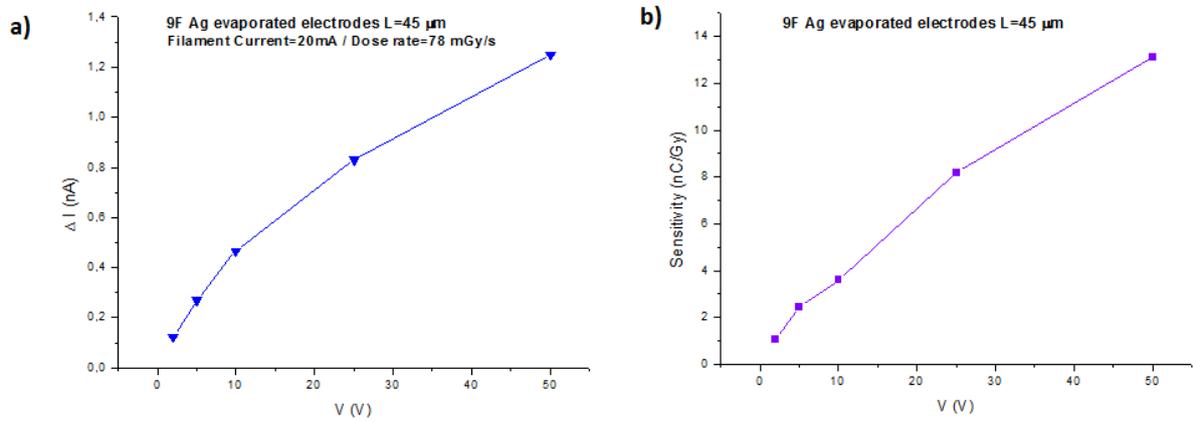


Figura 3.23: **a)** Esempio di grafico ΔI vs V con dose di irraggiamento fissata a 78 mGy/s. **b)** Sensitivity vs V.

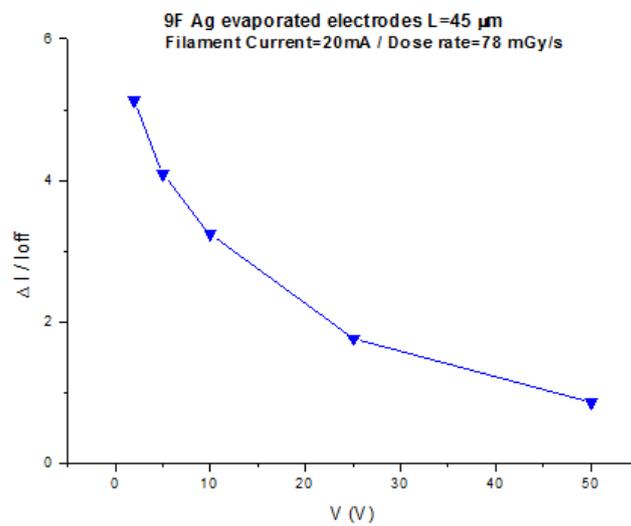


Figura 3.24: Esempio di grafico rapporto segnale/rumore vs V con dose di irraggiamento fissata a 78 mGy/s.

3.3.2 NTI (elettrodi d'oro)

Riportiamo brevemente i dati raccolti da un'acquisizione analoga a quella appena descritta ma svolta, in questo caso, con un campione di NTI contattato con elettrodi d'oro. Vedremo che i risultati ottenuti sono compatibili a quelli riportati nel paragrafo precedente.

Il grafico in Figura 3.25 riporta le misure elettriche svolte a dose di irraggiamento fissata (nel range tra 19 mGy/s e 117 mGy/s).

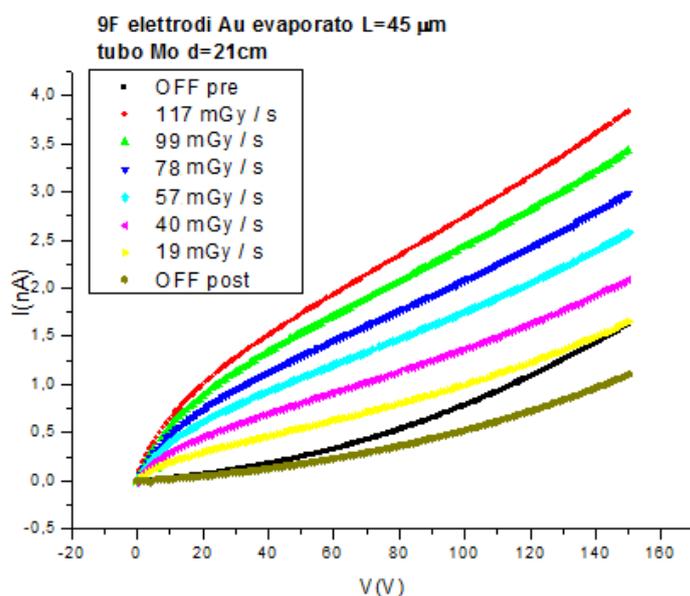


Figura 3.25: I vs V con dose fissata.

Riportiamo in Figura 3.26 i dati che mostrano la variazione di corrente in funzione del tempo, per tre tensioni differenti, accendendo (ON) e spegnendo (OFF) il tubo al Molibdeno ogni 30 s. Anche in questo caso é possibile notare che il campione risponde in modo repentino all'irraggiamento, con un tempo di risposta inferiore al tempo di acquisizione utilizzato (200 ms).

Con lo stesso procedimento usato con il campione contattato con elettrodi di argento, é stato disegnato il grafico riportato in Figura 3.27 e, grazie ad un fit lineare sui dati riportati, é stato possibile stimare i valori di sensitivity e le relative incertezze con l'utilizzo del metodo dei minimi quadrati (riportati in Tabella 3.6). Confrontando questi risultati con quelli del campione analizzato precedentemente (riportati in Tabella 3.5), possiamo concludere che i due mostrano risultati compatibili in termini di risposta all'irraggiamento. Per questo motivo, nell'analisi dei dati e nelle considerazioni finali, ci soffermeremo sul confronto tra i dispositivi costituiti da cristalli differenti prendendo co-

me riferimento per l'NTI il campione contattato con elettrodi d'argento (scelta arbitraria ma del tutto compatibile con i risultati ottenuti).

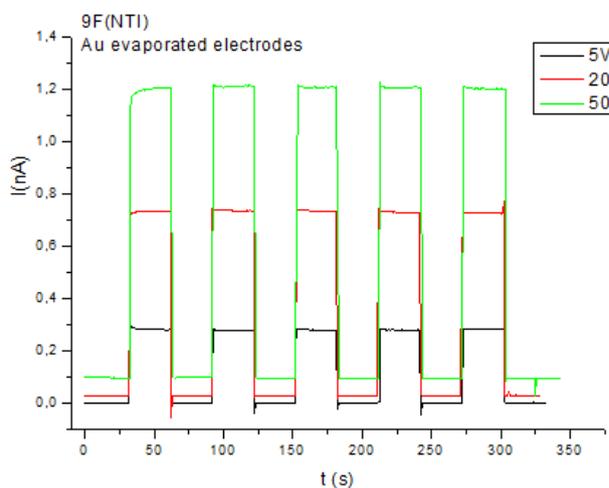


Figura 3.26: I vs t con tensione fissata. Risposta dinamica del campione per tre bias diversi.

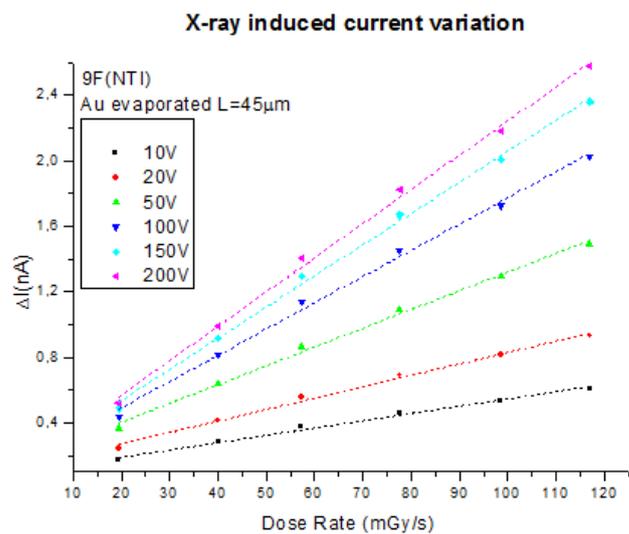


Figura 3.27: ΔI vs Dose Rate con tensione fissata. Misure dinamiche.

BIAS (V)	SENSITIVITY (nC/Gy)
10	4.4 ± 0.2
20	7.0 ± 0.2
50	11.4 ± 0.4
100	16.0 ± 0.5
150	19.0 ± 0.5
200	20.9 ± 0.5

Tabella 3.6: Stime della sensitivity ricavate dalla pendenza delle rette di fit riportate in Figura 3.27.

3.3.3 Rubrene

Il campione di Rubrene é stato sottoposto alle stesse misure dell'NTI con l'aggiunta di un'analisi piú dettagliata dell'andamento della corrente di buio.

Anche in questo caso, il primo set di misure elettriche é stato svolto a dose di irraggiamento fissata (nel range tra 19 mGy/s e 117 mGy/s). I dati raccolti sono riportati in Figura 3.28.

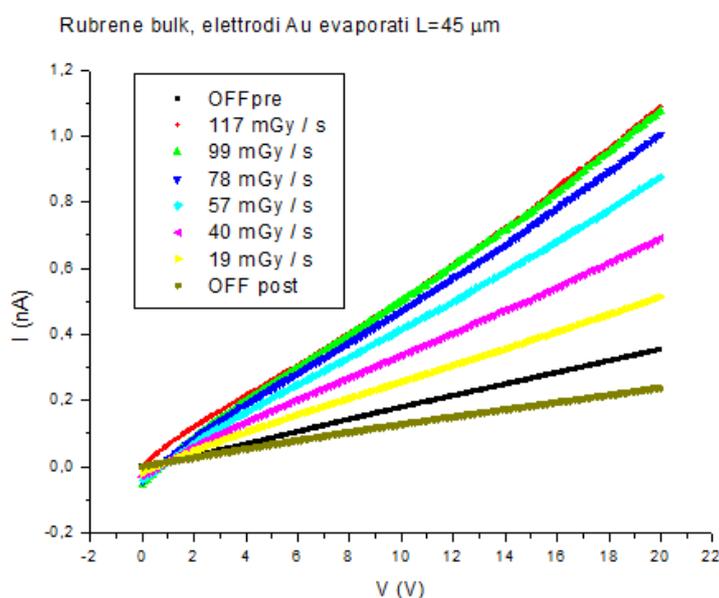


Figura 3.28: I vs V con dose fissata.

A differenza del caso precedente, durante questa acquisizione, sono state misurate le correnti di buio dopo ogni dose di irraggiamento. Dal grafico riportato in Figura 3.29, si nota che la corrente di OFF prima dell'inizio dell'irraggiamento del campione (OFF PRE) é sensibilmente la piú alta. Inoltre, é possibile vedere che i valori di corrente di buio, successivi al primo (OFF PRE), sono simili anche se presentano una lieve differenza che evidenzia lo stress subito dal cristallo durante i processi di misura. In particolare tra il valore piú alto (OFF 20) e quello piú basso (OFF 30), a 20 V, c'è un calo di corrente del 30%.

Anche in questo caso si é proceduto calcolando una prima stima della sensitivity "normalizzando" le curve riportate in Figura 3.28 ed esprimendo, in funzione della tensione, la differenza di corrente calcolata nel seguente modo:

$$\Delta I = I - I_{OFF}$$

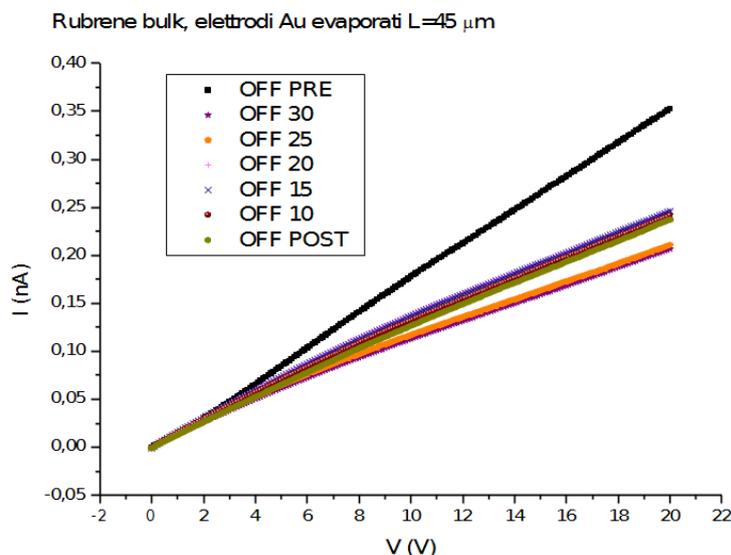


Figura 3.29: I_{OFF} vs V .

dove, questa volta, le correnti di buio utilizzate per la normalizzazione si riferiscono alla corrispondente acquisizione.

Al contrario del caso dell'NTI, nel grafico in Figura 3.30 non é possibile notare un andamento delle curve che suggeriscano un raggiungimento, da parte del dispositivo, di un regime di saturazione. Non si puó però escludere un comportamento analogo in quanto, nel caso del Rubrene, l'acquisizione dei dati si ferma a tensioni molto piú basse rispetto al caso precedente. Dai dati mostrati in Figura 3.30 é stato possibile costruire un grafico che riportasse la variazione di corrente all'interno del cristallo in funzione della dose di irraggiamento del campione (per quattro valori diversi di tensione). Questo grafico é riportato in Figura 3.31.

É possibile calcolare il coefficiente di correlazione lineare per ognuno dei campioni di dati riportati nel grafico di Figura 3.31. Questi valori, riportati in Tabella 3.7, mostrano che i risultati ottenuti dalle misure sperimentali presentano una buona risposta lineare.

Inoltre, svolgendo anche in questo caso un fit lineare sui dati riportati in Figura 3.31, é possibile ricavare una stima della sensitivity calcolando la pendenza delle rette ottenute. Riportiamo in Tabella 3.8 i valori cosí ottenuti e le relative incertezze sperimentali. Anche in questo caso, l'incertezza associata alla pendenza di ciascuna retta si ottiene con l'utilizzo del metodo dei minimi quadrati.

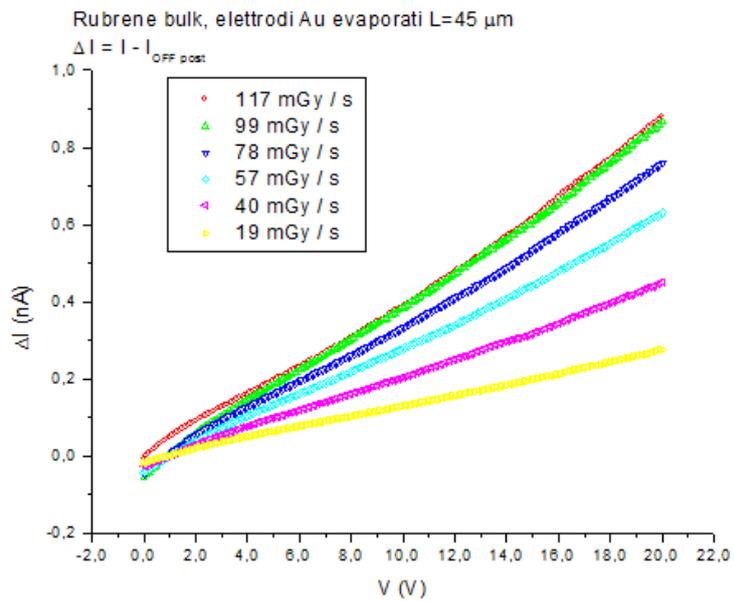


Figura 3.30: ΔI vs V con dose fissata.

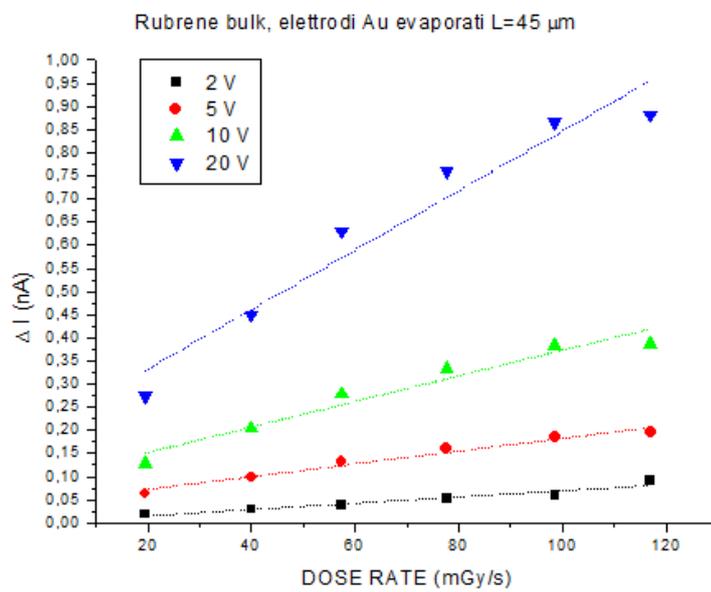


Figura 3.31: ΔI vs Dose Rate con tensione fissata. Misure statiche.

BIAS (V)	R
2	0,96472
5	0,98626
10	0,97427
20	0,97255

Tabella 3.7: Coefficienti di correlazione lineare per i quattro campioni di dati riportati in Figura 3.31.

BIAS (V)	SENSITIVITY (nC/Gy)
2	0.7 ± 0.1
5	1.4 ± 0.1
10	2.8 ± 0.3
20	6.4 ± 0.8

Tabella 3.8: Stime della sensitivity ricavate dalla pendenza delle rette di fit riportate in Figura 3.31.

Anche nel caso del Rubrene, si é proceduto con l'acquisizione dei dati in condizioni dinamiche, cioé accendendo e spegnendo periodicamente in funzione del tempo la sorgente di radiazione.

Riportiamo in Figura 3.32 i dati che mostrano la variazione di corrente in funzione del tempo, per quattro tensioni differenti, accendendo (ON) e spegnendo (OFF) il tubo al Molibdeno ogni 30 s.

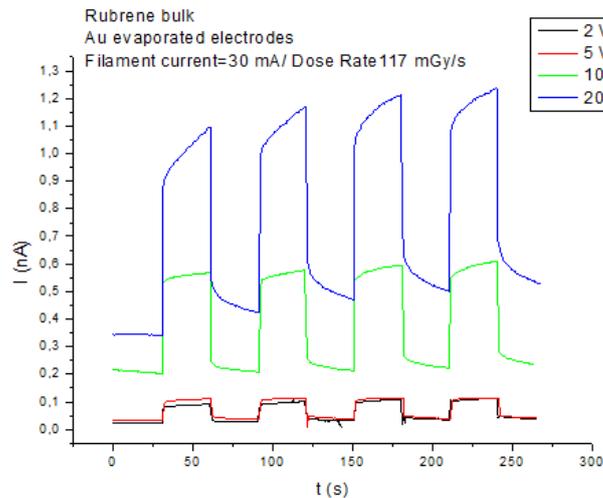


Figura 3.32: I vs t con tensione fissata. Risposta dinamica per quattro bias diversi.

Anche in questo caso, la differenza tra la corrente in OFF e quella in condizioni di irraggiamento é osservabile e quindi, per prima cosa, é possibile notare la buona risposta alla radiazione da parte del cristallo. Con questo campione però, a differenza di quanto avvenuto con il cristallo di NTI, si osserva un transiente di carica piú lento: il dispositivo impiega un intervallo di tempo maggiore per raggiungere il massimo della corrente fotogenerata e quindi il nuovo stato di equilibrio. Questo lungo tempo di collezionamen-

to si evince dall'andamento della corrente nei picchi, corrispondenti all'accensione del fascio di raggi X, riportati nel grafico in Figura 3.32. Per mettere a confronto il tempo di risposta dei due cristalli, nel caso del Rubrene dobbiamo considerare due fasi di collezionamento differenti: dal grafico 3.32 possiamo osservare che anche questo cristallo risponde in maniera repentina all'irraggiamento con un tempo di risposta non calcolabile analiticamente in quanto inferiore all'intervallo di acquisizione utilizzato (200 ms); in seguito, é possibile osservare un transiente di carica (evidenziato in Figura 3.33) sul quale puó essere eseguito un fit esponenziale (della forma $y = Ae^{-\frac{x}{t}} + y_0$), calcolando cosí il tempo caratteristico di questo processo (t). Riportiamo in Tabella 3.9 i tempi caratteristici calcolati per la dose massima di radiazione (117 mGy/s), a diversi valori di tensione, e le relative incertezze sperimentali. L'incertezza associata a ciascun valore si ottiene utilizzando il metodo dei minimi quadrati adattato a funzioni esponenziali.

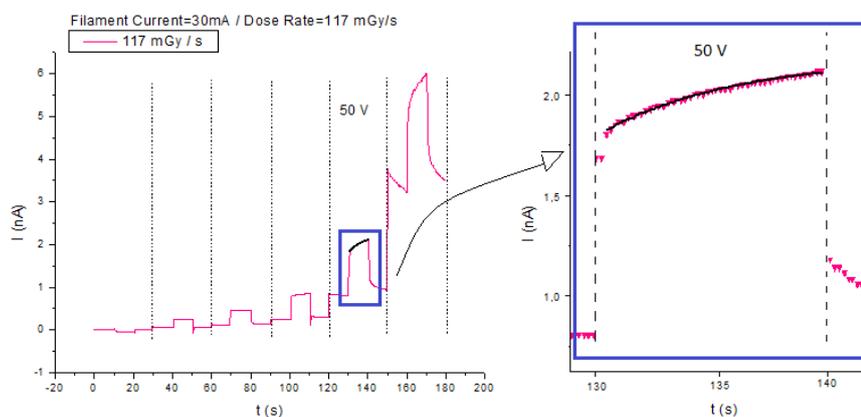


Figura 3.33: I vs t con tensione variabile (in questo caso é stato ingrandito il tratto di curva corrispondente a 50 V) e dose fissata (117 mGy/s). Il fit esponenziale é stato svolto sui dati corrispondenti all'intervallo di tempo in cui il dispositivo é sottoposto all'irraggiamento.

Dai dati riportati in Tabella 3.9, é possibile osservare un aumento del tempo caratteristico di questo processo al crescere della tensione applicata ai capi del dispositivo.

Anche con il campione di Rubrene, si é proceduto svolgendo le misure elettriche che mostrano la risposta del cristallo ad una dose di radiazione costante, che viene però spenta e riaccesa ogni 10 s, e ad una tensione applicata che varia ad ogni ciclo di ON/OFF. (Figura 3.34)

Grazie a questo set di dati risulta possibile svolgere un calcolo piú accurato della sensitivity in quanto si ricava ΔI utilizzando la corrente di buio relativa ad ogni sin-

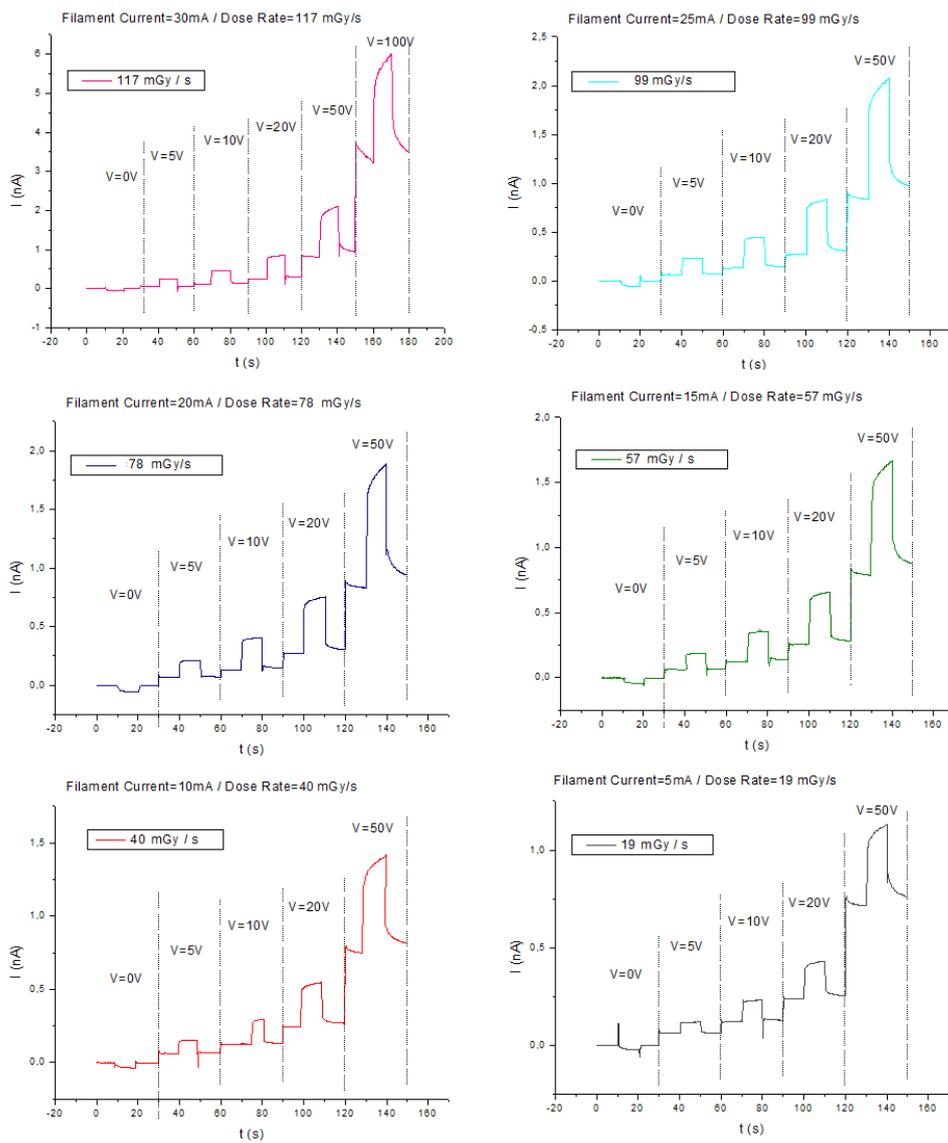


Figura 3.34: I vs t con tensione variabile e dose fissata. Risposta dinamica del campione.

BIAS (V)	TEMPO DI COLLEZIONAMENTO (s)
5	0.6 ± 0.1
10	2.1 ± 0.1
20	4.0 ± 0.3
50	6.0 ± 0.3

Tabella 3.9: Stime dei tempi di collezionamento da parte del dispositivo sottoposto alla dose massima di irraggiamento (117 mGy/s) per quattro valori differenti di tensione. Questi valori sono stati ricavati da fit esponenziali eseguiti come mostrato in Figura 3.33.

gola acquisizione. La variazione di corrente nel caso del Rubrene viene calcolato come mostrato in Figura 3.35.

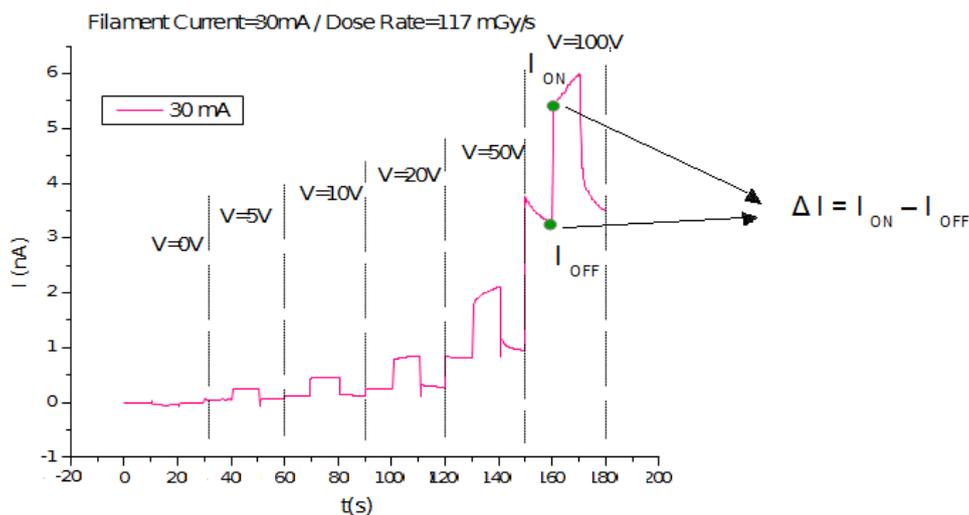


Figura 3.35: Calcolo della variazione di corrente dovuta all'irraggiamento e modalità di estrapolazione dei dati.

Anche in questo caso, si sono calcolati nuovamente i valori di sensitivity a partire dai fit lineari eseguiti sul grafico riportato in Figura 3.36 e ricavando la pendenza delle rette ottenute. I valori dei coefficienti di correlazione lineare sono riportati in Tabella 3.10 mentre i nuovi valori di sensitivity, con le relative incertezze sperimentali, sono mostrati in Tabella 3.11. Anche in questo caso, l'incertezza associata alla pendenza di ciascuna retta é calcolata con l'utilizzo del metodo dei minimi quadrati.

Dai valori dei coefficienti di correlazione é possibile notare che i risultati ottenuti dalle misure sperimentali presentano una buona risposta lineare, piú accurata rispetto ai dati relativi alle misure statiche.

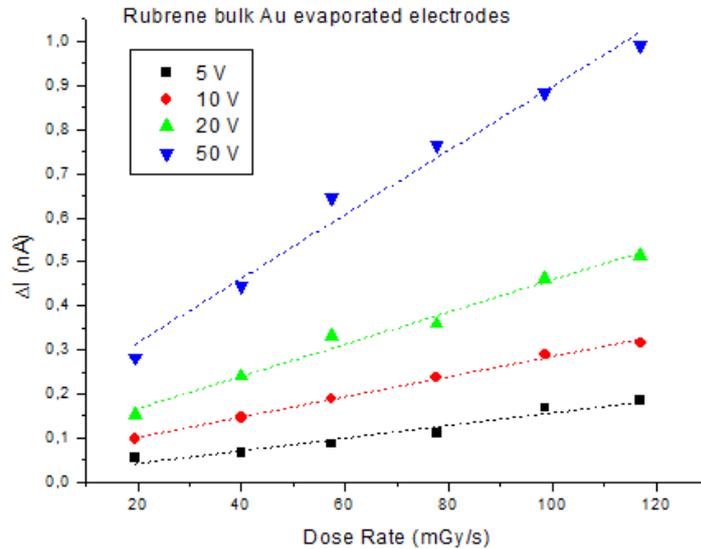


Figura 3.36: ΔI vs Dose Rate con tensione fissata. Misure dinamiche.

BIAS (V)	R
5	0,9741
10	0,998
20	0,99257
50	0,991

Tabella 3.10: Coefficienti di correlazione lineare per i quattro campioni di dati riportati in Figura 3.36.

BIAS (V)	SENSITIVITY (nC/Gy)
5	1.4 ± 0.2
10	2.3 ± 0.1
20	3.6 ± 0.2
50	7.3 ± 0.5

Tabella 3.11: Stime della sensitivity ricavate dalla pendenza delle rette di fit riportate in Figura 3.36.

Con i dati acquisiti, è stato possibile esprimere l'andamento della variazione di corrente e della sensitivity in funzione della tensione applicata ai capi del campione (Figura 3.37).

Anche con questo campione si vede, dai grafici in Figura 3.37, che la differenza di corrente e la sensitivity aumentano con la tensione ma non è possibile, neanche in questo caso, osservare un andamento delle curve che suggerisca un regime di saturazione a tensioni elevate. Al contrario, è stato possibile verificare il calo del rapporto segnale/rumore all'aumentare della tensione applicata (vedi Figura 3.38) dovuto al crescere della corrente di buio in funzione della differenza di potenziale.

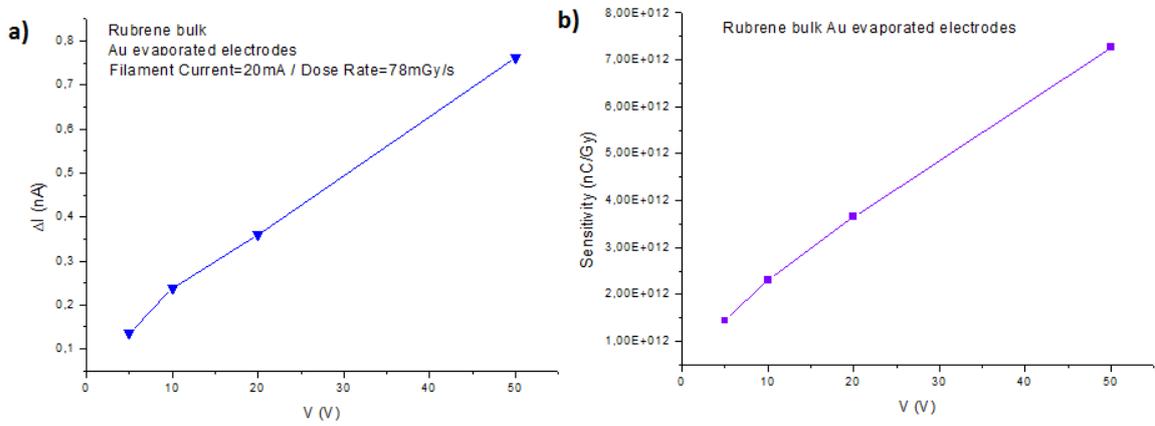


Figura 3.37: **a)** Esempio di grafico ΔI vs V con dose di irraggiamento fissata a 78 mGy/s. **b)** Sensitivity vs V .

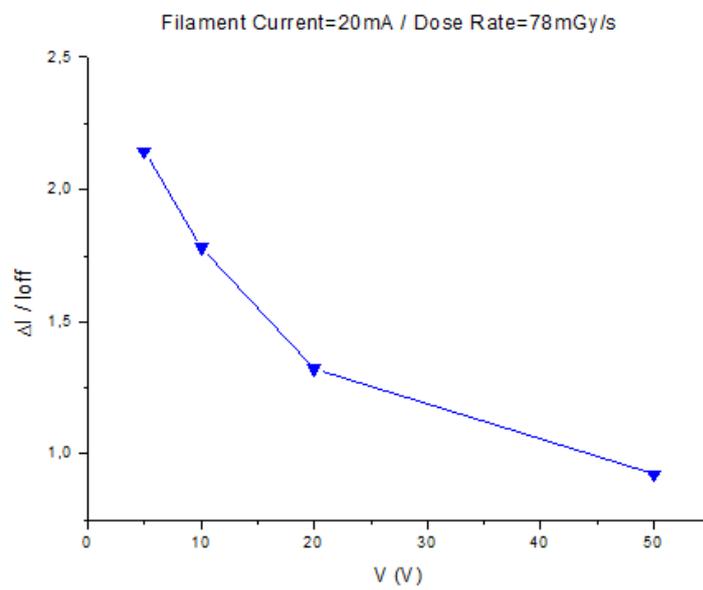


Figura 3.38: Esempio di grafico rapporto SEGNALE/RUMORE vs V con dose di irraggiamento fissata a 78 mGy/s.

Conclusioni

Dall'analisi delle misure riportate nei tre paragrafi precedenti é possibile fare alcune considerazioni e mettere a confronto i due cristalli analizzati. Come é già stato detto, verrà assunto come modello di riferimento dell'NTI il campione contattato con elettrodi d'argento.

Dal calcolo delle sensitivity é possibile concludere che entrambi i materiali utilizzati per la rivelazione di raggi X sono sensibili all'irraggiamento di radiazione ionizzante. I valori di sensitivity dell'NTI e del Rubrene sono riportati in Tabella 3.12.

NTI (elettrodi Ag)		RUBRENE	
BIAS (V)	SENSITIVITY (nC/Gy)	BIAS (V)	SENSITIVITY (nC/Gy)
2	1.0 ± 0.1	5	1.4 ± 0.2
5	2.4 ± 0.1	10	2.3 ± 0.1
10	3.6 ± 0.5	20	3.6 ± 0.2
25	8.2 ± 0.4	50	7.3 ± 0.5
50	13.1 ± 0.5		

Tabella 3.12: Sensitivity dell'NTI e del Rubrene calcolate rispettivamente dalle pendenze delle rette di fit dei grafici 3.22 e 3.36.

L'NTI é maggiormente sensibile all'irraggiamento e presenta infatti una sensitivity maggiore rispetto al cristallo di Rubrene.

Dalla misura delle correnti di buio, e da altre non riportate in questo lavoro, relative al cristallo di Rubrene, é possibile affermare che il campione utilizzato per i test di laboratorio ha una mobilità intrinseca stranamente bassa, molto inferiore rispetto alla risposta tipica fornita da questo tipo di cristallo quando ad esso vengono applicate tensioni analoghe.

É possibile notare che il rapporto segnale/rumore risulta maggiore per il campione di NTI ma comunque, in entrambi i casi, questo risulta sufficientemente grande per dar luogo a performance efficienti da parte di entrambi i dispositivi (a 5 V, il Rubrene presenta $SNR = 2.1$ mentre l'NTI ha $SNR = 4.1$).

Dai grafici di risposta dinamica e dalle correnti di buio registrate é possibile affermare che i due cristalli presentano un basso grado di degradazione dovuta alla radia-

zione incidente, riportando misure compatibili e coerenti anche dopo un irraggiamento prolungato.

Per quanto riguarda i tempi di risposta dei dispositivi é possibile mettere in luce un comportamento differente da parte dei due cristalli. Da un lato, é possibile osservare l'analoga rapiditá di risposta all'irraggiamento da parte di entrambi i campioni analizzati ($t < 200$ ms). Dall'altro lato, invece, si osservano prestazioni migliori da parte dell'NTI, in quanto il Rubrene (a differenza del primo) presenta un transiente di carica molto piú lento e, di conseguenza, il dispositivo impiegherá un tempo maggiore per raggiungere il massimo della corrente fotogenerata. Questo transiente di carica, mostrato da parte del Rubrene, puó essere spiegato supponendo l'insorgere, a causa dell'irraggiamento, di un accumulo di carica nei pressi dell'interfaccia metallo/semiconduttore. [19]

Possiamo concludere che entrambi i materiali analizzati rispondono in modo coerente alle aspettative elencate all'inizio di questo capitolo, mostrando risultati che mettono in luce le buone potenzialitá dei cristalli organici semiconduttori nel campo della rivelazione di radiazioni ionizzanti.

Alla luce dei risultati ottenuti, possiamo avanzare due ipotesi che provino a giustificare la differenza di performance registrata tra i due differenti campioni. Le due tipologie di cristalli studiati (NTI e Rubrene) si distinguono sostanzialmente per due proprietá strutturali che potrebbero avere conseguenze sul trasporto di carica e sulla fotogenerazione: la polaritá (il Rubrene é una molecola polare mentre l'NTI é apolare) e l'ingombro molecolare (il Rubrene presenta dimensioni molto maggiori rispetto all'NTI). Ulteriori indagini potrebbero testare sperimentalmente questa ipotesi e provare a comprendere quali proprietá chimiche e fisiche siano alla base di una buona risposta alla radiazione da parte dei cristalli organici.

Bibliografia

- [1] H. Jiang, C. Kloc, *MRS BULLETIN*, 2013, 38, 28-32.
- [2] G.R. Desiraju, J.J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal engineering: a textbook*, capitolo 4, edito da World Scientific Pub Co Inc, 2012.
- [3] P. Cosseddu, *Correlation between interface-dependent properties and electrical performances in OFETs*, PhD Thesis in Electronic and Computer Engineering, Università di Cagliari, 2006.
- [4] G. Mattana, *Realisation and Characterisation of Organic Electronic Devices for E-textiles applications*, PhT Thesis in Electronic and Computer Engineering, Università di Cagliari, 2011.
- [5] J. Millman, C.C. Halkias, *Micro elettronica*, capitolo 1, edito da Bollati Boringhieri, 1978.
- [6] V. Podzorov, Guest Edition, *MRS BULLETIN*, 2013, 38, 15-22.
- [7] C. Krellner, *Transport and Defects in Organic Single Crystals*, PhT Thesis in Fisica, Università di Dresda, 2004
- [8] R. Noriega, A. Salleo, *Charge transport theories in organic semiconductors. Organic Electronics vol. II: More Materials and applications*, H. Klauk Ed., Wiley-VCH Verlag, 2011.
- [9] B. Fraboni, A. Ciavatti, F. Merlo, L. Pasquini, A. Cavallini, A. Quaranta, A. Bonfiglio, A. Fraleoni-Morgera, *Adv. Materials*, 24, 17, 2289-2293, 2012.
- [10] B. Fraboni, A Ciavatti, L. Basiricó, A. Fraleoni-Morgera, *Organic semiconducting single crystals as solid-state sensors for ionizing radiation*, RSC Publishing Faraday Discussion, Advance Article, 2014.
- [11] M. A. Butler, D. S. Ginley and J. W. Bryson, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, 131, C327.

- [12] A. Intaniwet, J. Keddie, M. Shkunov and P. Sellin, *Org. Electron.*, 2011, 12, 1903; A. Intaniwet, C. A. Mills, M. Shkunov, H. Thiem, J. L. Keddie and P. J. Sellin, *J. Appl. Phys.*, 2009, 106, 064513.
- [13] A. Intaniwet, C. Mills, M. Shkunov, P. J. Sellin and J. L. Keddie, *Nanotechnology*, 2012, 23, 235502.
- [14] V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers and M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93, 086602.
- [15] H. Najafov, B. Lee, Q. Zhou, L. C. Feldman and V. Podzorov, *Nat. Mater.*, 2009, 10, 938.
- [16] Glenn F. Knoll, *Radiation detection and Measurement*, capitolo 2, 4 , 11, edito da John Wiley and Sons, Inc., terza edizione.
- [17] E.A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals. Their Electronic States*, paragrafo 1.5, edito da Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1980.
- [18] www.TestEquipmentDepot.com, *System SourceMeter SMU (Source-Measure Unit) Instruments*
- [19] A. Intaniwet, C. A. Mills, P. J. Sellin, M. Shkunov, J. L. Keddie, *Applied Materials and Interfaces* 2010, 2, 6, 1692-1699