

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Fotoconduttori organici come rivelatori di raggi X

Relatore:
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:
Leonardo Rossi

Correlatore:
Prof. Tobias Cramer

Sessione II
Anno Accademico 2014/2015

«Tra le molte virtù di Zhuāngzǐ c'era l'abilità del disegno. Il re gli chiese il disegno d'un granchio. Zhuāngzǐ disse che aveva bisogno di cinque anni e d'una villa con dodici servitori. Dopo cinque anni il disegno non era ancora cominciato. “Ho bisogno di altri cinque anni” disse Zhuāngzǐ. Il re glieli accordò. Allo scadere dei dieci anni, Zhuāngzǐ prese il pennello e in un istante, con un solo gesto, disegnò un granchio, il più perfetto granchio che si fosse mai visto.»

ZHUĀNGZǏ

SOMMARIO

Rispetto alle loro controparti inorganiche, i semiconduttori organici presentano proprietà che consentono di usarli in modi fino a qualche anno fa impensabili: sono facili ed economici da depositare, flessibili, leggeri e robusti. Queste caratteristiche li rendono tra le altre cose ottimi candidati come rilevatori a stato solido di raggi X che possono persino essere comodamente indossati o utilizzati in situazioni e luoghi prima inaccessibili a quelli inorganici.

I semiconduttori organici sono tuttavia fundamentalmente diversi da quelli inorganici e i fenomeni che regolano il trasporto e la generazione di cariche sono più complessi e non ancora compiutamente compresi.

Allo scopo di migliorare la loro comprensione, questa tesi mette a confronto alcuni modelli teorici di generazione e ricombinazione di eccitoni, così da individuare quello più rispondente alle misure sperimentali effettuate relativamente alla risposta fotoconduttiva di cristalli singoli di TIPS-pentacene irradiati con raggi X.

Indice

Introduzione	1
1 Caratteristiche dei semiconduttori organici	3
1.1 Carbonio e anelli benzenici	3
1.2 Band gap e trasporto di carica	4
1.3 Pentacene e TIPS-pentacene	10
1.4 Crescita da soluzioni con i metodi <i>dropcast</i> e <i>inkjet</i>	12
1.5 Impiego come rilevatori di raggi X	13
2 Apparatì sperimentali	15
2.1 Dispositivi studiati	15
2.2 Elettrometro	16
2.3 Misura della caratteristica tensione-corrente	16
2.4 Tubo radiogeno al molibdeno	16
2.5 Misura ai raggi X	17
3 Risultati delle due serie di dispositivi	19
3.1 Dispositivo di riferimento - LREF	19
3.1.1 Caratteristica tensione-corrente	19
3.1.2 Risposta ai raggi X	20
3.2 Dispositivi L4, L11, L14	21
3.2.1 Caratteristica tensione-corrente	21
3.2.2 Risposta ai raggi X	23
3.3 Dispositivi A1, B2 e D2	27
3.3.1 Caratteristica tensione-corrente	27
3.3.2 Risposta ai raggi X	28
4 Modello di generazione e ricombinazione	31
4.1 Modelli di interazione cristallo-radiazione	31

4.1.1	1° modello: modello standard per un semiconduttore rivelatore inorganico	32
4.1.2	2° modello: modello “a doping”	33
5	Applicazione del modello	37
5.1	Confronto con il modello	37
5.1.1	Deduzione della corrente dalla densità di carica	37
5.1.2	Software per il confronto e la stima dei parametri	38
5.2	Risultati del fit	40
5.3	Significato fisico dei parametri k_1 e k_2	42
	Conclusioni	47
A	Appendice: cinetica della ricombinazione	51
A.1	Aggiunta degli effetti di ricombinazione	51
A.2	Soluzione della forma di primo ordine	52
A.3	Soluzione della forma di secondo ordine	53
	Bibliografia	57

Introduzione

Negli ultimi anni l'interesse nei confronti dell'elettronica organica è enormemente cresciuto sia a livello di ricerca accademica che industriale^[15]. Con l'elettronica organica si aprono le porte per tutta una serie di dispositivi e sensori completamente nuovi. Una di queste nuove possibilità è la realizzazione di rivelatori a stato solido per raggi X di grandi superfici, flessibili, robusti, in grado di operare a temperatura ambiente, e che si possono produrre con tecniche a basso costo su larga scala attraverso processi di stampa su substrati flessibili quali plastica e carta. Un altro aspetto fondamentale evidenziato dagli studi recenti è la sostenibilità di queste tecnologie: i processi di produzione sono a basso fabbisogno energetico e i materiali sono biodegradabili.

Le proprietà fisiche dei semiconduttori organici sono complesse e tuttora diversi aspetti come il trasporto, la generazione e la ricombinazione di cariche non sono ancora compiutamente compresi. Ciò è dovuto al fatto che i materiali organici tendono ad avere conformazioni molto più disordinate di quelle dei semiconduttori inorganici, a causa della particolare forza che li tiene uniti, ovvero quella di Van der Waals, molto più debole dei legami covalenti o metallici. Occorre dunque ridurre al minimo il disordine e massimizzare la semplicità della struttura. A tale scopo, si è rivelato molto promettente lo studio delle proprietà elettriche dei semiconduttori organici organizzati in *cristalli singoli di grandi dimensioni*^[11]. Questi dispositivi non soltanto rivestono un indubbio interesse teorico, ma possiedono anche una significativa importanza pratica, in quanto le loro proprietà conduttive e di mobilità si sono dimostrate migliori di quelle ottenute con semiconduttori di precedente generazione^[14].

Questo lavoro di tesi si pone l'obiettivo di mettere a confronto diversi modelli di fotogenerazione e ricombinazione di eccitoni, così da individuare il modello che più si adatta ai risultati ottenuti sperimentalmente come risposta ai raggi X di dispositivi fotoconduttori costituiti da cristalli singoli di

TIPS-pentacene (6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene) depositati con il metodo *dropcast*.

Il primo capitolo illustra in maniera sintetica le caratteristiche fondamentali dei semiconduttori organici: i) le strutture molecolari (in particolare gli oligomeri) fondate sull'atomo di carbonio; ii) l'emergere delle loro proprietà semiconduttive (ovvero in che modo si forma una struttura a bande con un preciso *band gap*); iii) i due principali processi attraverso cui avviene il trasporto di carica. Successivamente si presentano le caratteristiche del pentacene e del TIPS-pentacene nel loro impiego come semiconduttori e si accenna agli effetti dell'impacchettamento sulle loro caratteristiche elettriche, così come al metodo di deposizione utilizzato per approntare gli specifici cristalli analizzati per questa tesi. Infine, si descrive l'impiego di questi materiali come rilevatori di raggi X.

Nel secondo capitolo si descrive l'apparato sperimentale: i dispositivi fotoconduttori ottenuti dai cristalli singoli, l'apparecchiatura utilizzata per stabilire la caratteristica tensione-corrente dei dispositivi in condizione di buio, il tubo radiogeno a molibdeno usato come sorgente di raggi X e l'apparecchiatura impiegata per determinare la risposta dei dispositivi conduttori ai raggi X.

Il terzo capitolo riporta le caratteristiche tensione-corrente e le risposte ai raggi X ottenute sperimentalmente sulle due serie di dispositivi a cristallo singolo di TIPS-pentacene impiegati.

Nel quarto capitolo si introducono due diversi modelli di fotogenerazione di eccitoni: i) il modello "standard" tipico dei semiconduttori inorganici – in cui il semiconduttore organico si comporta come un fotodiode) – ii) il modello "a doping" – dove la radiazione "inietta" cariche nel semiconduttore modificando le sue capacità conduttive. Per entrambi i casi viene stimato il valore massimo raggiungibile dalla corrente nel caso in cui tutta l'energia del fotone venga utilizzata per produrre portatori di carica e si stabilisce quale modello fornisce risultati compatibili con quelli sperimentali.

Nel quinto capitolo, il modello di fotogenerazione individuato come ottimale è considerato insieme a due distinti meccanismi di ricombinazione – del primo e del secondo ordine – considerando i rispettivi andamenti delle cariche. L'approssimazione ai risultati empirici, attraverso l'ottimizzazione dei parametri legati ai tassi di ricombinazione e generazione di cariche, indicherà quale tra i due modelli finali meglio si adatta ai dati sperimentali. Infine, si attribuirà significato fisico ai parametri ottimizzati così determinati.

Caratteristiche dei semiconduttori organici

1.1 Carbonio e anelli benzenici

I semiconduttori e fotoconduttori organici sono definiti tali in quanto sono costituiti da molecole o polimeri con uno scheletro di carbonio. Ad esso è dovuta la varietà delle forme di questi materiali: il carbonio, infatti, possiede quattro elettroni di valenza (IV gruppo della tavola periodica) nella configurazione $2s^2 2p^2$. Una configurazione siffatta ha tre tipi di ibridizzazione differenti (sp , sp^2 e sp^3) che permettono a un atomo di carbonio di legare con altri 4 atomi o di formare legami doppi o tripli.

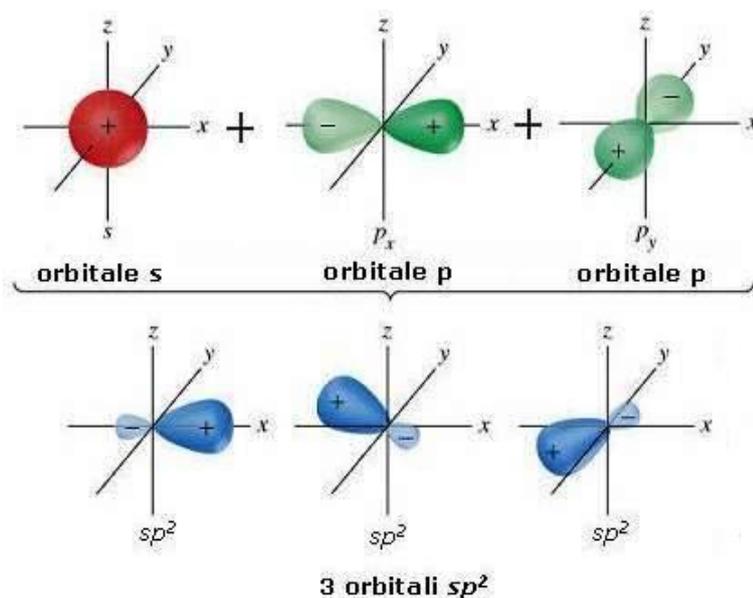


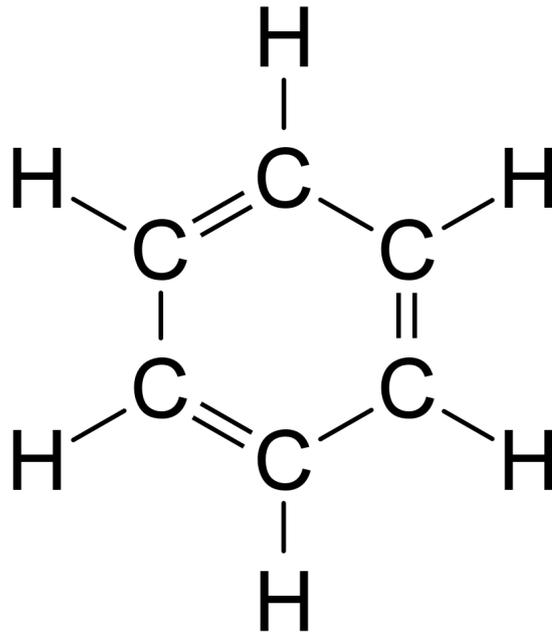
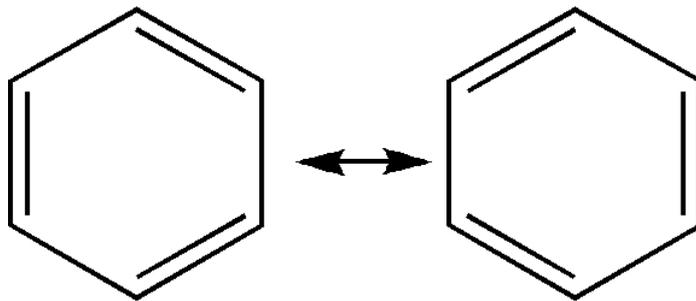
Figura 1.1. Ibridizzazione sp^2

Un esempio è l'ibridazione sp^2 , mostrata in figura 1.1 nella pagina precedente, che permette al carbonio di legarsi ad altri 3 atomi mediante legami σ . In particolare, diversi atomi di carbonio possono legarsi assieme all'idrogeno in strutture esagonali dette *anelli benzenici*, che a loro volta possono formare catene dette *aceni*. L'acene più semplice è il benzene, costituito da un singolo anello benzenico (figura 1.2(a) nella pagina successiva). Nel caso che il semiconduttore sia composto da catene lunghe una decina o più di anelli benzenici, si parla di semiconduttori *polimerici*, con proprietà strutturali simili alla plastica. Nel caso invece che la molecola del semiconduttore sia strutturata attorno a catene più brevi si parla di semiconduttori *oligomerici*.

Nell'anello benzenico ogni atomo di carbonio si ibridizza sp^2 . Gli orbitali ibridizzati si dispongono ad angoli di 120° (per questo l'anello è esagonale) e formano dei legami σ con gli orbitali ibridizzati dei due atomi di carbonio vicini, mentre l'ultimo forma lo stesso legame con l'orbitale s di un atomo di idrogeno. L'orbitale p che rimane libero (detto p_z , in quanto perpendicolare al piano dell'anello) forma un legame π con uno dei due atomi di carbonio. Il fatto che il legame si possa formare in due posti diversi fa sì che esistano due disposizioni egualmente probabili per i doppi legami, dette *forme di risonanza*. Un esempio di queste due forme è riportato in figura 1.2(b) per il benzene. Gli elettroni in questo orbitale sono legati più debolmente di quelli negli orbitali σ e possono più facilmente eccitarsi agli orbitali di antilegame. I tre legami di questo tipo presenti nell'anello benzenico tendono a delocalizzarsi lungo tutto l'anello a formare un orbitale unico. Questi orbitali delocalizzati possono estendersi all'intera catena, e danno alle cariche mobilità all'interno della molecola.

1.2 Band gap e trasporto di carica

In analogia con gli atomi multielettronici, è possibile per questa trattazione considerare solo gli orbitali π come se fossero gli elettroni otticamente attivi, in quanto le energie di legame a cui sono associati sono nettamente più basse di quelle dei legami σ , che risultano quindi analoghi agli elettroni delle shell interne. Se le coppie di elettroni nei singoli orbitali π degli anelli benzenici non interagissero fra loro, all'interno di una singola molecola si avrebbero diversi elettroni allo stesso livello energetico e con lo stesso spin. Ciò non è ammissibile per il principio di esclusione di Pauli (due elettroni in un sistema non possono avere gli stessi numeri quantici, ovvero non possono avere la stessa energia e lo stesso spin). Questo significa che N orbitali interagiscono

(a) *Molecola di benzene*(b) *Rappresentazione simbolica di una molecola di benzene nelle sue due forme equivalenti. La stessa rappresentazione viene usata per gli anelli bezenici***Figura 1.2.** *Molecola di benzene*

e formano una struttura con N diversi orbitali di legame e N di antilegame, di modo che i $2N$ elettroni possano occupare tutti quelli di legame, ognuno con il suo livello energetico. Possiamo considerare queste due collezioni di orbitali di legame e antilegame come due bande “primitive”, rispettivamente di valenza e conduzione. Un elettrone eccitato infatti passa da un orbitale di legame a uno di antilegame. L’energy gap è il salto energetico più piccolo per questo passaggio, cioè quello tra l’orbitale di legame più energetico (Highest Occupied Molecular Orbital, o HOMO) e quello di antilegame meno energetico

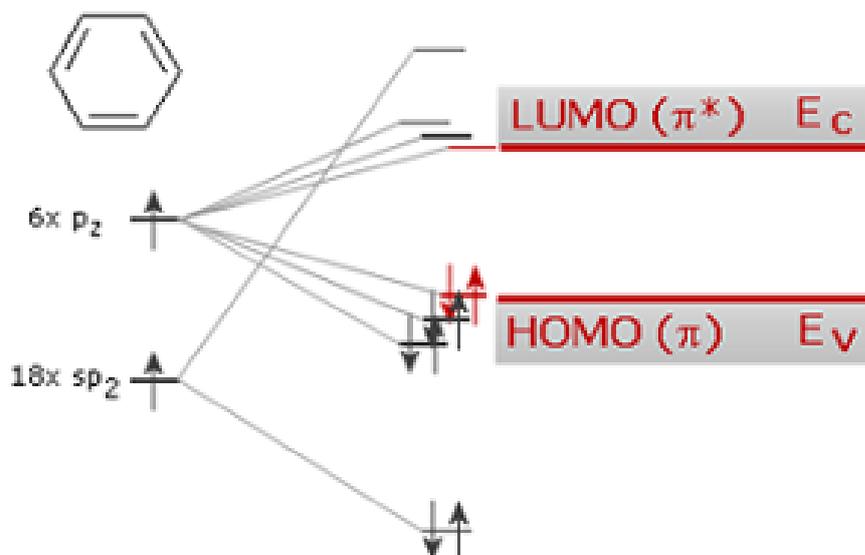


Figura 1.3. Livelli energetici degli orbitali π nella molecola di benzene

(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, o LUMO). Un esempio di questa organizzazione dei livelli energetici è riportato in figura 1.3.

La figura 1.4 nella pagina successiva mostra come i livelli energetici si organizzano via via che molecole individuali si autoassemblano in un cristallo. Quando due molecole sono abbastanza vicine da entrare in interazione coulombiana formano un sistema unico. Analogamente al caso degli elettroni nell'anello benzenico, anche qui i 18 livelli energetici per gli elettroni negli orbitali π delle singole molecole di pentacene si combinano in 36 livelli per il sistema bimolecolare. Aggiungendo ulteriori molecole, l'interazione reciproca crea $18N$ stati diversi delocalizzati su N molecole. Se N è molto grande, i livelli energetici sono così vicini fra loro da formare una banda continua di stati non occupati, analoga a quella di conduzione dei semiconduttori inorganici e una di stati occupati, analoga alla banda di valenza.

In una tale situazione si può immaginare la funzione d'onda degli elettroni eccitati come diffusa uniformemente sull'intero volume del cristallo con un andamento periodico guidato dal potenziale di ogni singola molecola. Questa è la situazione che si incontra anche nei semiconduttori inorganici ed è detta trasporto *band-like*, i cui portatori sono gli elettroni e le lacune.

I cristalli composti da molecole organiche sono però diversi da quelli ad esempio di silicio. Le molecole organiche sono legate dalle forze di Van der

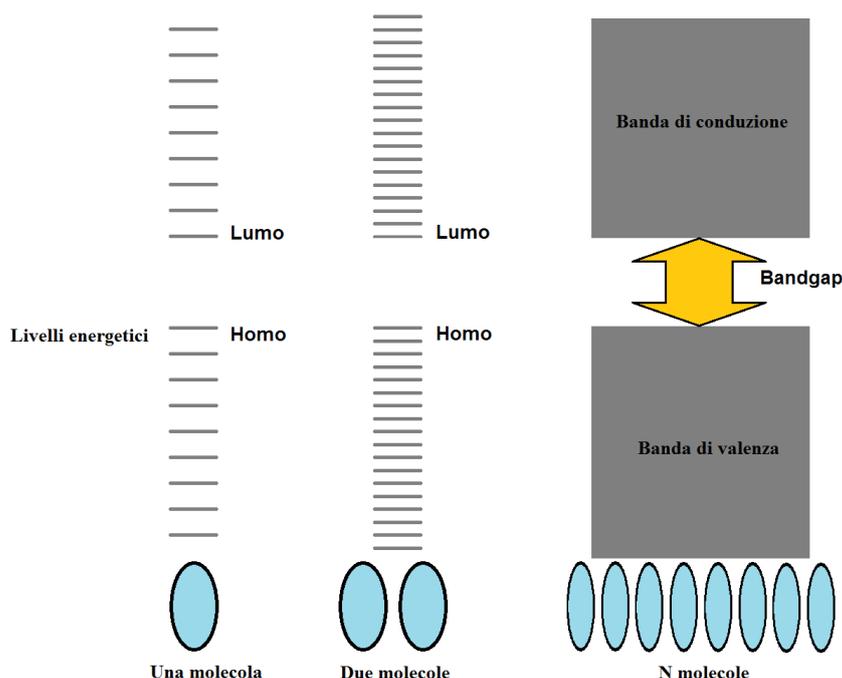
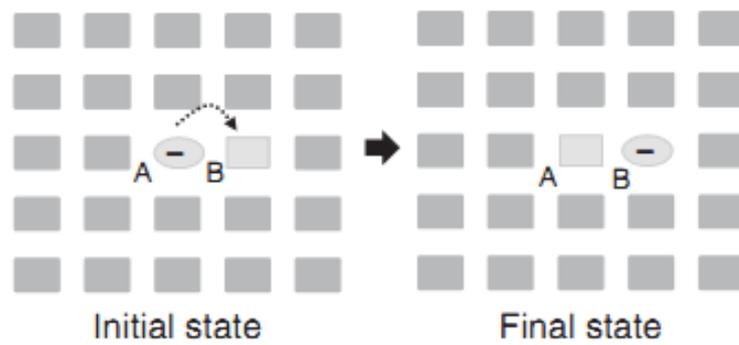
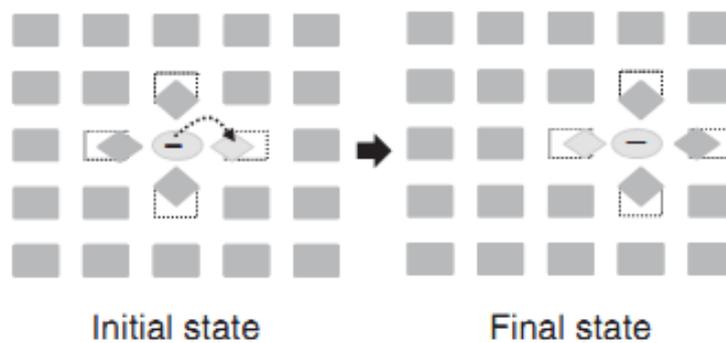


Figura 1.4. *Formazione della struttura a bande con l'aumentare del numero di molecole in interazione reciproca*

Waals, molto più deboli dei legami covalenti del silicio. Questo significa che le molecole possono compiere movimenti vibrazionali che nel silicio sono trascurabili. Oltre a ciò, i cristalli organici tendono più di quelli inorganici ad avere imperfezioni all'interno del loro reticolo.

Nel caso delle molecole organiche l'importanza dei movimenti vibrazionali e delle imperfezioni può interferire con la mobilità del trasporto band-like (la cui mobilità è proporzionale a una potenza negativa della temperatura, in quanto provoca un aumento delle vibrazioni molecolari). Se l'energia vibrazionale delle singole molecole è tale da superare quella delle interazioni intermolecolari, la struttura a bande risulta disgregata^[8]. Il risultato è che i portatori di carica cominciano a localizzarsi su aree più o meno estese. Questo causa una polarizzazione dielettrica attorno all'area su cui si trova la carica, che agisce da confinamento e localizza ulteriormente la carica stessa. Si crea così un circolo vizioso che vincola il portatore di carica a una singola molecola.

In questa situazione, prima gli elettroni e poi i nuclei degli atomi della molecola si riorganizzano per minimizzare l'energia del sistema. In altre parole, la molecola viene deformata dalla carica (vedi figura 1.5 nella pagina seguente). Si forma così un *polarone*, ovvero un portatore di carica accoppiato a una deformazione del reticolo (o quanto di vibrazione, detto anche *fonone*), a sua

(a) *Deformazione della molecola su cui si trova la carica*(b) *Deformazione del reticolo circostante***Figura 1.5.** *Variatione della deformazione del reticolo in seguito a un trasferimento via hopping*

volta composta dalla deformazione della molecola e dalla deformazione del dielettrico circostante. In una tale situazione, il trasporto di carica da una molecola all'altra non è più band-like, ma avviene per un altro fenomeno noto come *hopping*: i dipoli indotti nelle molecole attorno a quella carica non sono statici, ma vibrano grazie all'agitazione termica. Nel caso che si verifichi una dislocazione dei dipoli tale da rendere favorevole la dislocazione della carica su un'altra molecola, essa verrà spinta a “saltare” su essa (questo processo è mostrato in figura 1.6 nella pagina successiva). La mobilità per questo secondo tipo di trasporto, di conseguenza, è favorita da una temperatura più alta.

L'effetto fotoelettrico (figura 1.7 a pagina 10) funziona in modo analogo

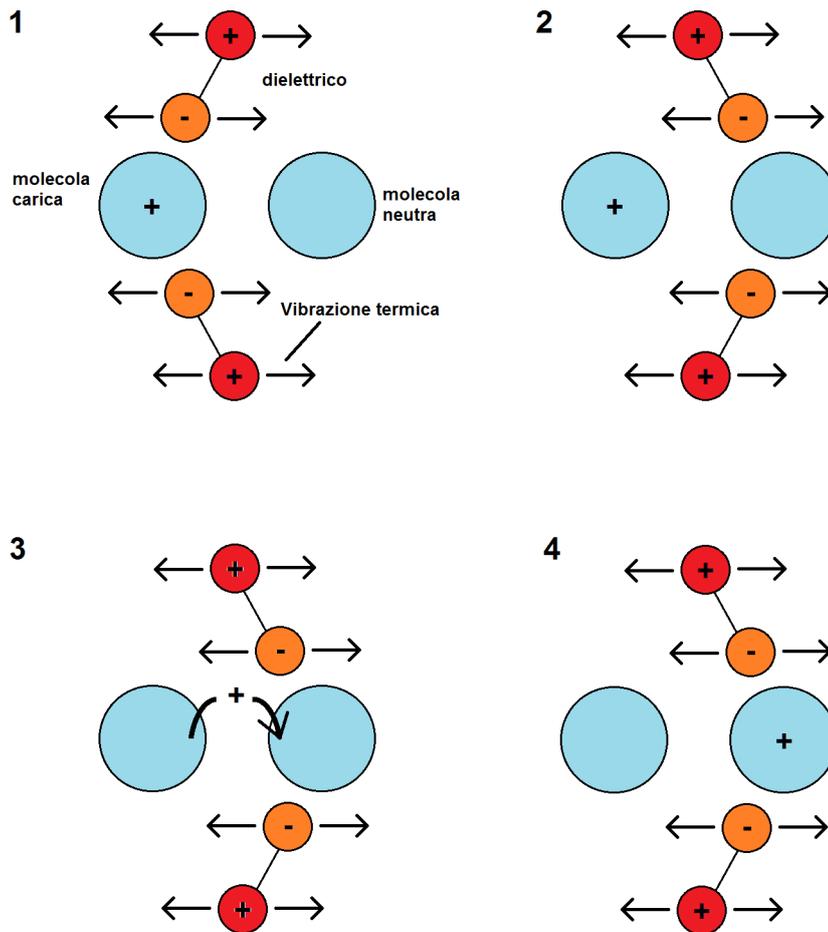


Figura 1.6. *Processo di hopping di un polarone positivo tra due molecole*

ai semiconduttori inorganici: un fotone sufficientemente energetico può dare origine a un *eccitone*, che è costituito da due portatori di carica di segno opposto accoppiati da un'interazione coulombiana. In una situazione di trasporto band-like l'eccitone è costituito da una coppia elettrone-lacuna, mentre nel caso del trasporto a hopping è costituito da una coppia polarone positivo-polarone negativo. Se l'energia del fotone è sufficientemente alta, come nel caso dei raggi X, l'elettrone stimolato tende a essere un elettrone di una shell interna di un atomo. In tal caso, l'elettrone viene liberato e tutti gli elettroni superiori scendono di un livello energetico, emettendo ulteriori fotoni che causano effetti simili negli atomi circostanti. Grazie a questo meccanismo,

ogni singolo fotone può produrre diversi eccitoni.

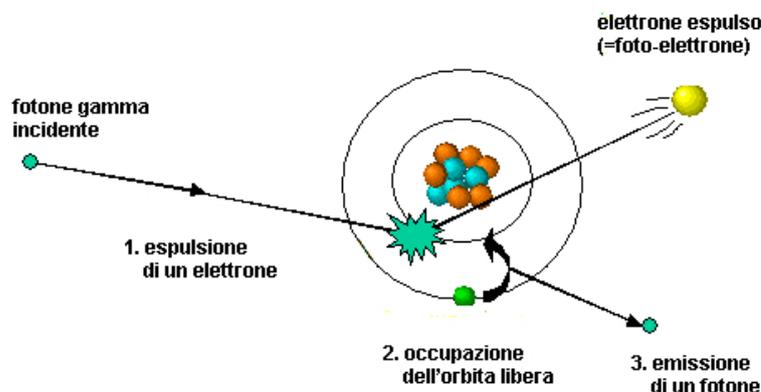


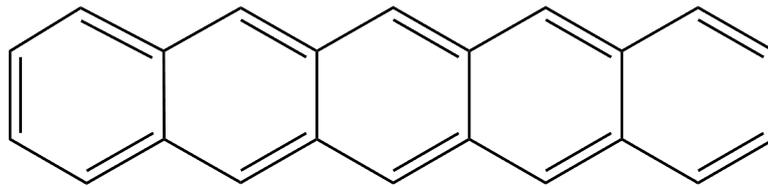
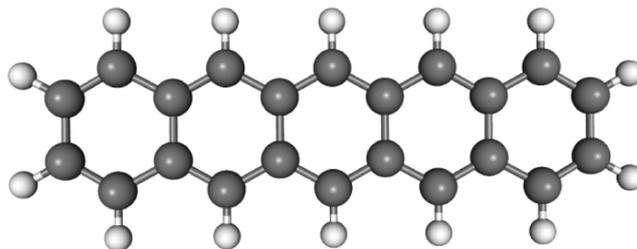
Figura 1.7. *Produzione di cariche libere mediante effetto fotoelettrico*

1.3 Pentacene e TIPS-pentacene

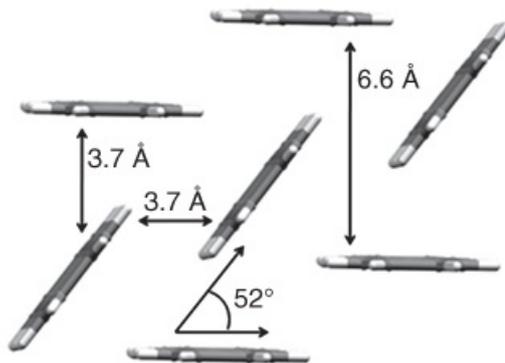
Un esempio di semiconduttore organico oligomerico è il pentacene (mostrato in figura 1.8 nella pagina successiva), una molecola formata da 5 anelli benzenici.

Come gli altri oligomeri è un semiconduttore di tipo p (il trasporto di carica avviene attraverso portatori positivi). Il pentacene è composto solo da carbonio e idrogeno. Lo “scheletro” in carbonio, infatti, è più elettronegativo degli atomi di idrogeno circostanti, per cui gli orbitali degli elettroni saranno più concentrati sugli anelli benzenici, che quindi con difficoltà possono accettare un portatore di carica negativa proveniente da un'altra molecola, mentre tendono a perdere un elettrone con facilità, favorendo quindi il passaggio di lacune rispetto agli elettroni ^[10].

In quanto oligomerico, perché un portatore di carica possa attraversare un tratto di pentacene deve saltare da una molecola all'altra. Per ottimizzare il trasporto di carica, è necessario massimizzare l'accoppiamento fra gli orbitali. Per ottenere questo risultato bisogna massimizzare l'interazione tra gli orbitali π degli anelli benzenici riducendo la distanza reciproca. Questo significa che, per avere una mobilità efficace, le molecole devono organizzarsi in modo che gli anelli benzenici siano sovrapposti.

(a) *Rappresentazione simbolica*(b) *Struttura atomica***Figura 1.8.** *Molecola di pentacene*

Da questo punto di vista, il pentacene non è un materiale ottimale: l'impacchettamento delle molecole che minimizza il potenziale di Van der Waals è a “lisca di pesce” (vedi figura 1.9): a causa di ciò la sovrapposizione degli anelli benzenici è ridotta e di conseguenza anche la mobilità^[16]. Questa disposizione è favorita dal fatto che gli atomi di idrogeno nella parte esterna dell'atomo tendono a essere carichi positivamente, a causa della maggiore affinità elettronica del carbonio, e ad attrarre lo scheletro di un'altra molecola, carico negativamente per lo stesso motivo.

**Figura 1.9.** *Impacchettamento cristallino del pentacene, da [13]*

Oltre a ciò, il pentacene è insolubile in molti solventi organici comuni e tende a ossidarsi nella forma solida.

Una soluzione a questi problemi è quella di modificare la molecola sostituendo l'idrogeno legato all'anello centrale con dei gruppi funzionali. Un esempio è il TIPS-pentacene ($C_{44}H_{54}Si_2$), ottenuto dall'aggiunta di triisopropilsileletinil acetilene al pentacene (figura 1.10). Il gruppo acetilene rende la disposizione a spina di pesce meno conveniente, in quanto la distanza tra molecole aumenta, favorendo quindi quella parallela che migliora la sovrapposizione di HOMO e la mobilità. Il TIPS-pentacene ha inoltre una solubilità in diversi solventi organici migliori di quella del pentacene, anche perché il suo peso atomico rimane contenuto.

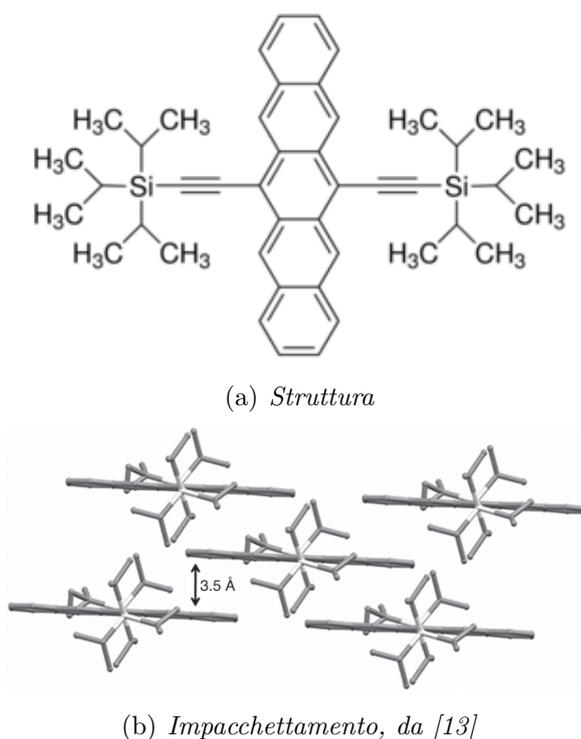


Figura 1.10. *Struttura della molecola di TIPS-pentacene e impacchettamento cristallino*

1.4 Crescita da soluzioni con i metodi *dropcast* e *inkjet*

Il metodo dropcast mostrato in figura 1.11 a fronte è il più semplice, usato ed efficace metodo per la crescita di cristalli singoli. Si utilizzano solventi organici come diclorometano, cloroformio, toluene, benzene e clorobenzene. Quando una goccia di uno di questi solventi con in soluzione le molecole del cristallo viene depositata su una superficie, il solvente comincia a evaporare.

Riducendosi la componente di solvente nella goccia, la concentrazione del soluto aumenta fino alla saturazione. I cristalli si formano dalla precipitazione del soluto.

Uno dei vantaggi presentati da questo metodo è la capacità di controllarne la velocità cambiando le condizioni di temperatura e pressione attorno alla goccia oppure la concentrazione del soluto. Minore è la velocità maggiori sono le dimensioni dei cristalli che si formano. Nel caso di deposizioni molto veloci si forma una grande quantità di cristalli microscopici, detta film microcristallino ^[6].

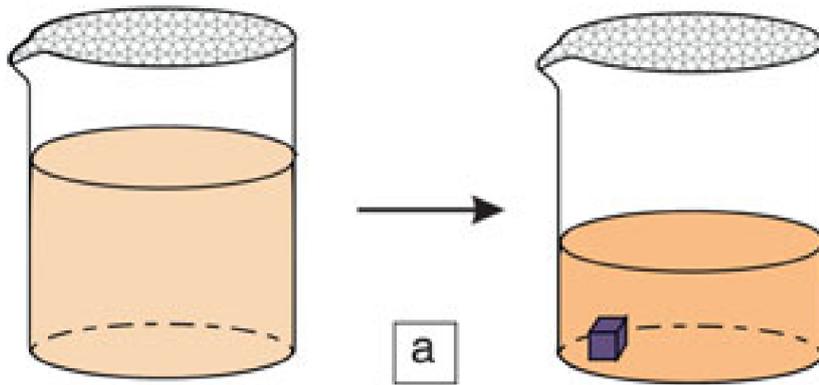


Figura 1.11. Deposito di materiale cristallino tramite dropcast

Il metodo inkjet è analogo al dropcast, con la differenza che la deposizione viene controllata depositando prima un antisolvente, ovvero una sostanza in cui il materiale da depositare non può disciogliersi. In questo modo si forma un "recinto" che confina la deposizione del materiale impedendone la diffusione su tutta la superficie ^[14].

1.5 Impiego come rilevatori di raggi X

Un rivelatore a raggi X deve soddisfare due requisiti: i) deve avere un componente capace di reagire alla luce con un segnale elettrico e ii) deve essere costruito su una vasta gamma di estensioni — per esempio, se l'obiettivo è raccogliere un'immagine delle ossa del braccio è necessario un rivelatore più esteso del braccio. Per questo motivo, un rivelatore dovrebbe essere flessibile: rivelatori rigidi troppo estesi sarebbero fragili. Oltre a ciò, un rivelatore di radiazioni flessibile può essere indossato con agio e coprire parti più estese del corpo —utile per creare dosimetri più grandi e più accurati. Il materiale deve

inoltre essere tanto poco costoso da rendere tali rilevatori economicamente sostenibili.

I semiconduttori organici costituiscono un candidato ideale: sono flessibili in quanto legati solo dalle forze di Van der Waals (più deboli dei legami covalenti e di quelli metallici dei semiconduttori inorganici), più leggeri e più facili da depositare (si possono ottenere strutture cristalline molto facilmente e a condizioni di temperatura e pressione standard grazie a metodi come quello del dropcast).

Per convertire la luce in segnale elettrico, si possono utilizzare due metodi diversi. Il primo è quello di realizzare un rilevatore indiretto, in cui la radiazione incidente viene convertita in luce, mediante l'uso di uno scintillatore, che viene poi rilevata da fotodiodi e convertita in segnale elettrico. Il secondo metodo è quello di creare un rilevatore diretto, in cui la radiazione incidente viene convertita direttamente in segnale elettrico. Il rilevatore diretto è più efficiente dal punto di vista del tempo e della qualità della ricezione, ma i semiconduttori inorganici utilizzabili in questo modo per creare rilevatori portatili a temperatura ambiente sono costosi. Diversi semiconduttori organici organizzati come cristalli singoli si sono rivelati efficaci per questo scopo^[4].

Nei prossimi capitoli verranno mostrate le risposte di corrente ai raggi X di rilevatori a cristallo singolo di TIPS-pentacene. Una delle caratteristiche più importanti da valutare per stabilirne la validità sarà la sensibilità, definita come il rapporto $\Delta I/D$, dove D è l'intensità della radiazione incidente e ΔI è la variazione tra la corrente che attraversa il circuito, formato da un generatore di tensione e dal rilevatore, quando questo riceve una radiazione di intensità D . Maggiore è la sensibilità, più è netta la forza della risposta del sensore alla radiazione di una data frequenza all'aumentare dell'intensità.

Apparati sperimentali

2.1 Dispositivi studiati

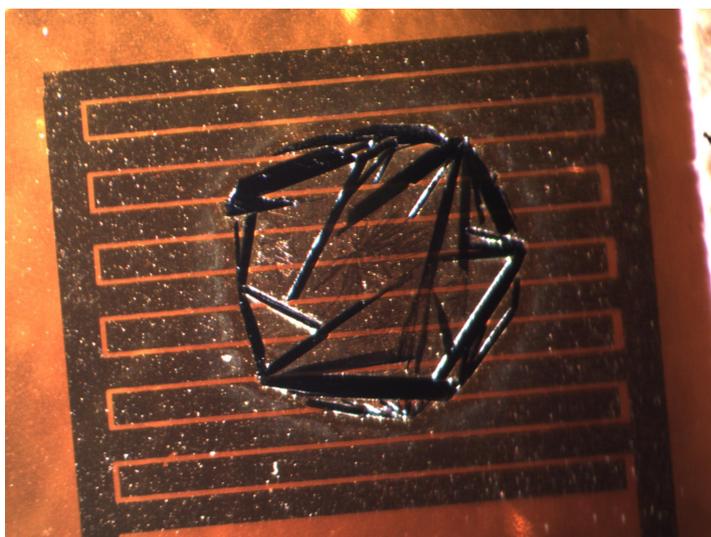


Figura 2.1. *Immagine al microscopio ottico di un dispositivo fotoconduttore*

I dispositivi consistono in un isolante plastico —PEN, caratterizzato dal colore bianco o Kapton, tendente al giallo — su cui sono stati depositati due contatti in oro a forma di pettine spessi 50 nm , in modo che siano separati da una distanza di $30\text{ }\mu\text{m}$. Su di essi è stato depositato del TIPS-pentacene via dropcast o inkjet usando soluzioni con diverse concentrazioni in toluene o Xylene per variare la morfologia. Si formano così cristalli sparsi a forma di ago, alcuni dei quali connettono i due elettrodi fra loro e permettono il passaggio di

corrente (figura 3.1 a pagina 19). L'entità della corrente dipende unicamente dalla caratteristica tensione-corrente del TIPS-pentacene che, pur essendo isolante, ha una resistenza al buio di diversi ordini di grandezza inferiore rispetto al dispositivo di riferimento, su cui non sono stati depositati cristalli e la cui corrente è quindi determinata dal sostrato. Si noti che i dispositivi hanno solo due contatti, non tre come gli OFET.

2.2 Elettrometro

L'elettrometro usato è un source measure unit capace di inviare e ricevere segnali in tensione e corrente. Negli esperimenti di questa tesi è stato utilizzato per misurare correnti tra i pA e i μA e inviare segnali tra $-20 V$ e $20 V$.

2.3 Misura della caratteristica tensione-corrente

I due elettrodi in oro sono messi in contatto con le sonde, che a loro volta sono collegate all'elettrometro: una corrisponde al terminale "source" ed è collegata al ground, l'altra corrisponde al terminale "drain" ed è collegata all'elettrometro che invia una tensione stabilita dal software di controllo e misura la corrente di drain. Il software registra quella di drain come output.

Per determinare la caratteristica si è effettuato uno sweep di tensione: partendo da $0 V$, ogni secondo si registrava la corrente nell'arco di un tempo di apertura di $20 ms$ e si aumentava la tensione di $1 V$, fino ad arrivare a $20 V$. Da questo valore si scendeva fino a $-20 V$, per poi tornare a $20 V$. In questo modo è stato possibile valutare eventuali dipendenze dai precedenti valori di tensione-corrente. All'inizio della sessione di misura il software attende un secondo prima di cominciare l'operazione per imporre la tensione di partenza e dissipare eventuali correnti e tensioni residue causate da effetti induttivi o capacitivi.

2.4 Tubo radiogeno al molibdeno

Il dispositivo funziona accelerando gli elettroni, prodotti per effetto termoionico dal riscaldamento di un catodo, attraverso un potenziale regolabile dell'ordine delle decine di kV (nelle sessioni sperimentali sarà mantenuto stabile a $35 kV$). Il livello di riscaldamento e quindi il tasso di emissione degli elettroni sono regolabili. È possibile interrompere l'uscita dei raggi X facendo calare uno shutter. Presso l'anodo è posto un disco di molibdeno su

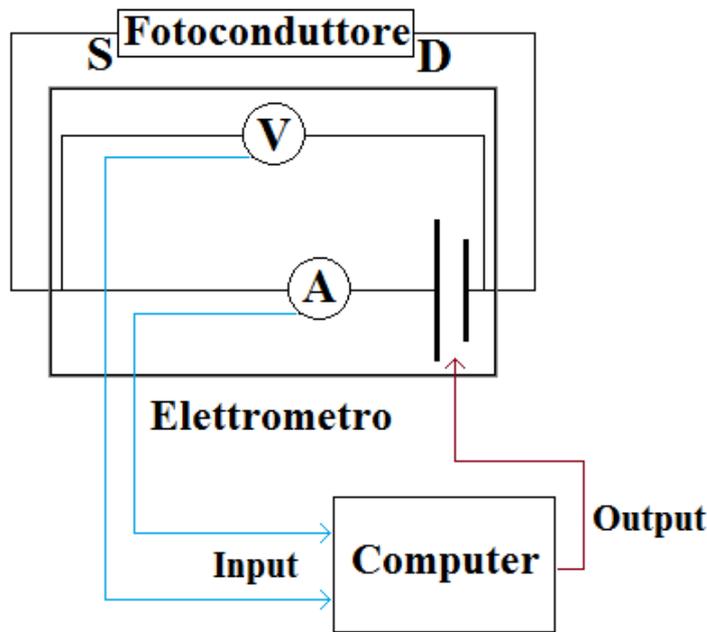


Figura 2.2. *Rappresentazione schematica del circuito utilizzato per le caratterizzazioni elettroniche e di risposta ai raggi X*

cui sono diretti gli elettroni ad alta energia. Gli elettroni liberi impattano con gli elettroni dell'atomo di molibdeno eccitandoli. La diseccitazione è radiativa e porta all'emissione di raggi X. In particolare, le due eccitazioni che si verificano sono quelle dalla shell L alla shell K e dalla shell M alla shell K, le quali hanno rispettivamente energie di 17,9 e 19,5 keV. Si assume che la radiazione di bremsstrahlung sia trascurabile rispetto ai picchi dovuti alle transizioni.

2.5 Misura ai raggi X

Per mantenere il dispositivo fisso sotto il raggio e per evitare che i collegamenti all'elettrometro producano a loro volta una fotocorrente, il dispositivo va posto in un'apposita scatola nera con un unico foro in concomitanza del dispositivo (vedi figura 2.3 nella pagina seguente).

La scatola collega il source a terra e il drain a un elettrometro che misura la corrente in uscita dal drain e lo mantiene a un potenziale stabilito dal software, che registra la corrente in funzione del tempo per periodi prolungati di tempo.

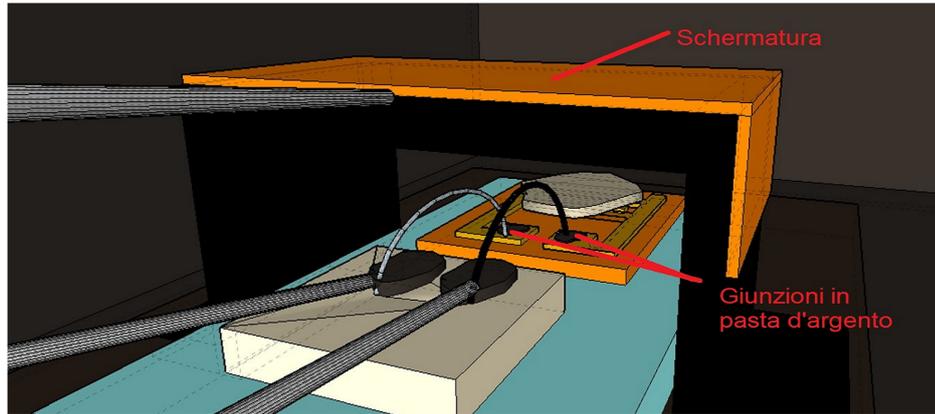


Figura 2.3. *Interno della scatola usata per schermare il dispositivo*

Il software permette di stabilire una serie di intervalli, durante ciascuno dei quali viene applicata al drain una tensione diversa.

Risultati delle due serie di dispositivi

3.1 Dispositivo di riferimento - LREF

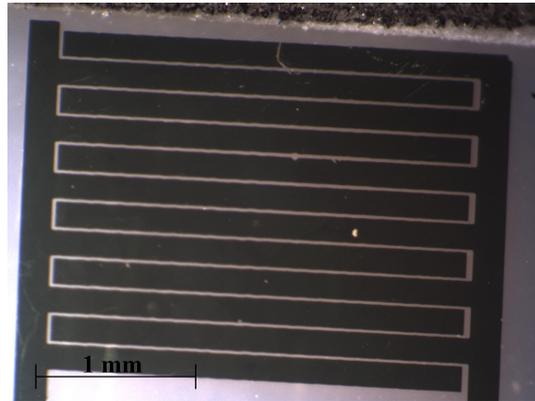


Figura 3.1. *Immagine al microscopio ottico del dispositivo di riferimento*

Sul dispositivo di riferimento non è stato depositato alcun tipo di cristallo (figura 3.1); sulla superficie è presente solo il recinto usato per vincolare la diffusione del TIPS-pentacene nel metodo *inkjet* (vedi tabella 3.1 nella pagina seguente). Il suo studio permette di capire l'entità di tutti gli effetti conduttivi e fotoconduttivi dovuti alle componenti del dispositivo diverse dai cristalli.

3.1.1 Caratteristica tensione-corrente

Dalla pendenza della linea rossa (fit lineare) è possibile ricavare la resistenza, che risulta molto elevata, come ci si aspetta, visto che in linea di principio senza cristalli il dispositivo non dovrebbe condurre corrente. La corrente che passa

Tabella 3.1. *Caratteristiche strutturali dei dispositivi fotoconduttori: metodo di crescita dei cristalli di TIPS-pentacene, tipologia e concentrazione del solvente, massa del materiale depositato, materiale del substrato e sua funzionalizzazione*

	Crescita	Solvente	Massa	Substrato	Funzionalizzazione
LREF	Inkjet	Nessuno	0 μg	PEN	Recinto (DFT 4%)
L4	Inkjet	Toluene (10mg/ml)	3,6 μg	PEN	Recinto (DFT 4%)
L11	Inkjet	Toluene (10mg/ml)	18 μg	PEN	Recinto (DFT 4%)
L14	Inkjet	Tetralina (10mg/ml)	18 μg	Kapton	Recinto (DFT 4%)
A1	Dropcast	Toluene (20mg/ml)	100 μg	PEN	Nessuna
B2	Dropcast	Toluene (20mg/ml)	100 μg	PEN	SAM di tiofenolo
D2	Dropcast	Tetralina (20mg/ml)	100 μg	PEN	SAM di tiofenolo

può essere dovuta non solo al dispositivo, ma anche a effetti secondari interni all'elettrometro. Lo stesso per gli effetti capacitivi, resi evidenti in figura 3.2 nella pagina successiva, per l'andamento incurvato della caratteristica. Da una parte, essi sono prevedibili in quanto il reference sample è effettivamente un condensatore (due elementi conduttivi messi in comunicazione da un dielettrico), dall'altra, non si può escludere che siano in parte dovuti agli effetti capacitivi degli elementi circuitali dell'elettrometro.

3.1.2 Risposta ai raggi X

Il dispositivo è stato sottoposto a un raggio di *dose rate* rispettivamente di 60 mGy/s , 50 mGy/s , 40 mGy/s , 30 mGy/s , 20 mGy/s e 10 mGy/s . Per ogni valore d'intensità l'otturatore è stato aperto manualmente per 10 s, a 30 s dall'inizio della misura la prima volta e successivamente a intervalli di 60 s. Il software è stato impostato in modo che la tensione ai capi del dispositivo fosse pari a 0 V da 0 a 60 s dalla partenza, pari a 5 V da 60 a 120 s, a 10 V da 120 a 180 s e a 20 V da 180 a 240 s.

Dalle misure riportate in figura 3.3 a pagina 22 si vede che anche in assenza di cristalli organici il dispositivo ha una risposta all'irraggiamento. Il meccanismo che causa questo fenomeno è sconosciuto, quindi ci si limiterà a fare due ipotesi su fenomeni che possano contribuire alla fotocorrente. Per esempio, può esistere un contributo dato dal fatto che anche il metallo, grazie all'effetto fotoelettrico, libera coppie lacune-elettrone che contribuiscono alla fotocorrente. In generale, la corrente in questo caso dovrebbe aumentare con la radice quadrata della tensione. Non ci sono dati sufficienti per stabilire se

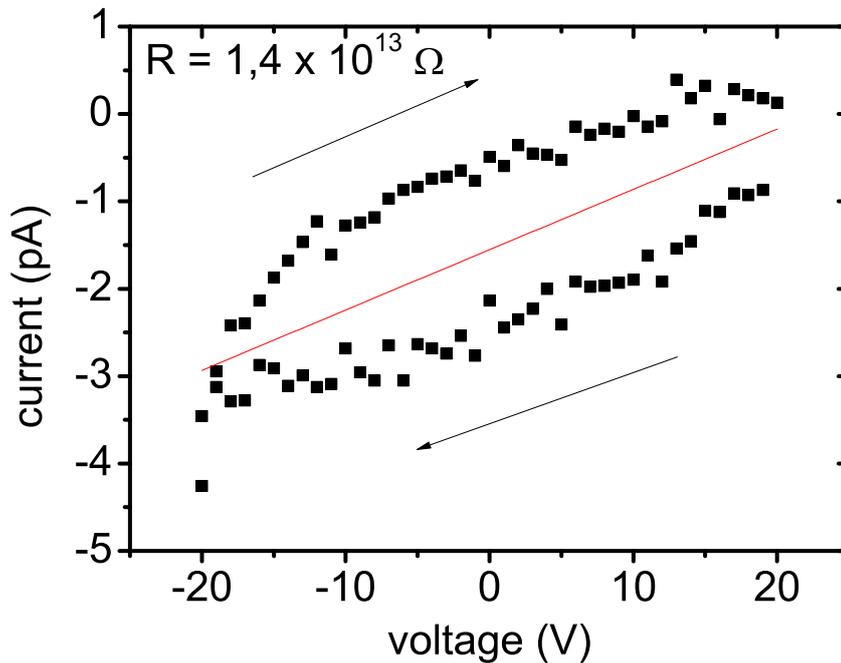


Figura 3.2. *Caratteristica tensione-corrente al buio del dispositivo di riferimento. Le frecce indicano la variazione del potenziale, ascendente in alto e discendente in basso*

la relazione si applichi in modo soddisfacente ai risultati empirici, ma il fatto che la corrente in generale aumenti con la tensione non contraddice l'ipotesi. Un altro possibile contributo è quello delle molecole gassose in vicinanza del dispositivo che possono essere ionizzate dai raggi X.

3.2 Dispositivi L4, L11, L14

3.2.1 Caratteristica tensione-corrente

Come si può vedere dalla figura 3.5 a pagina 24, le resistenze dei vari dispositivi variano notevolmente, come è possibile aspettarsi assumendo che dipenda dalla quantità di cristalli che sono depositati su entrambi gli elettrodi. In particolare, maggiore è la quantità di cristallo che fa da ponte, minore dovrebbe essere la resistenza.

A un primo esame delle foto riportate in figura 3.4 a pagina 23, quest'assunzione potrebbe risultare corretta, visto che il dispositivo con la resistenza minore risulta essere L4 (in cui i cristalli ricoprono l'area più larga), mentre

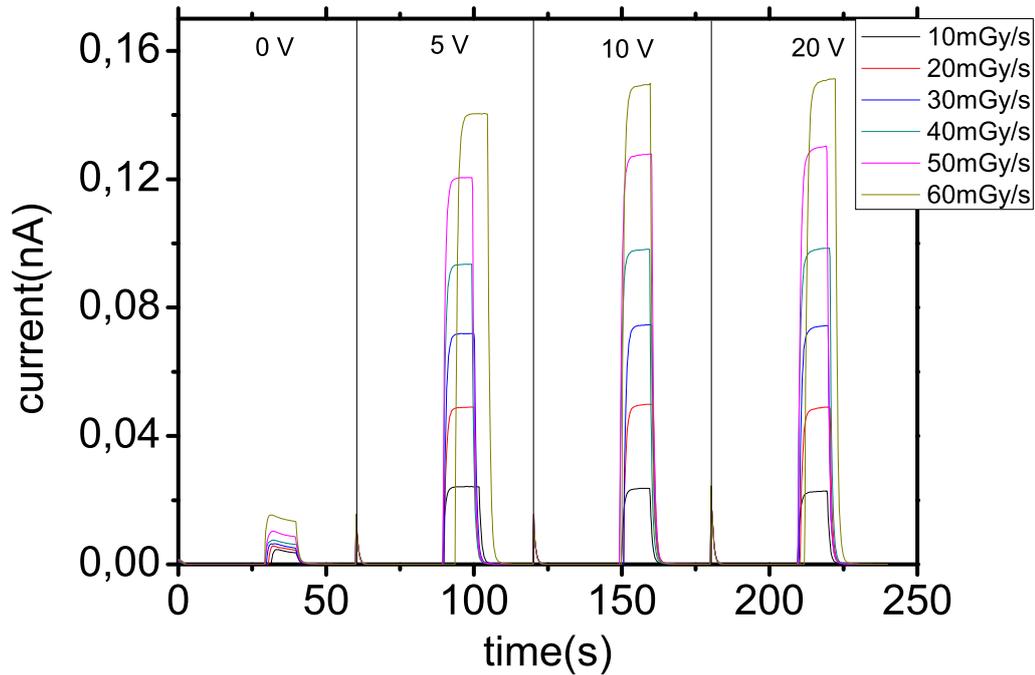


Figura 3.3. *Risposta ai raggi X come corrente in funzione del tempo di LREF*

L14 e L11 hanno valori più simili (L14 sembra avere meno cristalli ma in maggior misura depositati tra i due elettrodi, mentre quelli di L11 giacciono in larga parte solo su uno dei due).

Un altro possibile motivo per la minore resistenza di L14 è il maggior spessore dei cristalli (nell'immagine di L11 si può intravedere la struttura sottostante, in L14 no). In tutti e tre i casi, comunque, la resistenza dei dispositivi è minore di quella del dispositivo di riferimento di almeno due ordini di grandezza.

La curva della caratteristica tende ad avere forme diverse da dispositivo a dispositivo e c'è una certa variabilità da misura a misura dello stesso dispositivo, anche se i risultati sono consistenti per quanto riguarda l'ordine di grandezza della resistenza. Osservando la forma delle caratteristiche, sembra che i dispositivi si comportino come conduttori ohmici con una certa resistenza al di sotto di un certo valore di tensione e con un'altra resistenza al di sopra di tale valore. In questo caso, il fit lineare restituisce come risultato una media fra le due resistenze.

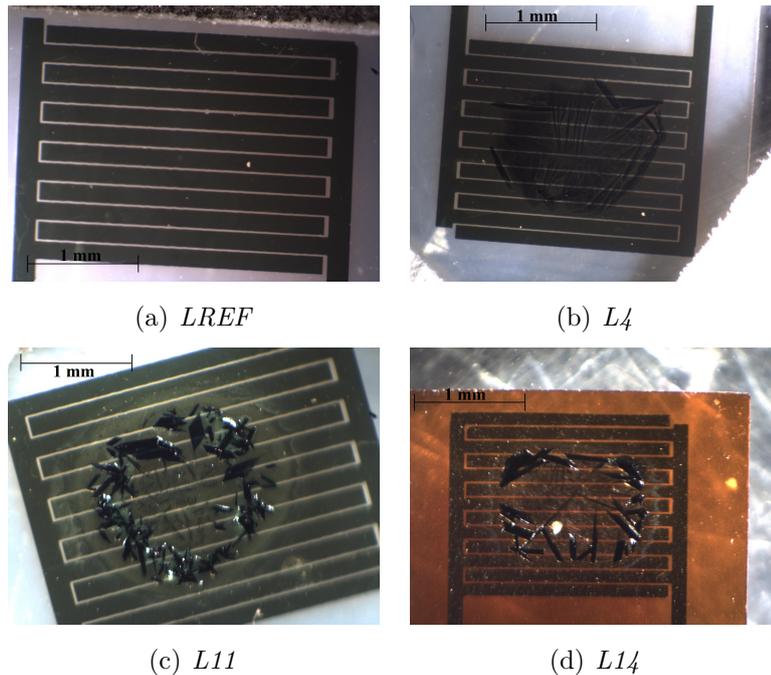


Figura 3.4. Immagini al microscopio ottico dei dispositivi *LREF*, *L4*, *L11* e *L14*

3.2.2 Risposta ai raggi X

I dispositivi sono stati sottoposti a un raggio di dose rate pari a 60 mGy/s , 40 mGy/s e 20 mGy/s . Per ogni valore d'intensità l'otturatore è stato aperto manualmente per 10 s a 30 s dall'inizio della misura la prima volta e successivamente a intervalli di 60 s . Il software è stato impostato in modo che la tensione ai capi del dispositivo fosse pari a 0 V da 0 a 60 s dalla partenza, pari a 5 V da 60 a 120 s , a 10 V da 120 a 180 s e a 20 V da 180 a 240 s . Gli andamenti della tensione in funzione del tempo sono riportati in figura 3.6 a pagina 25.

Nella tabella 3.2 a pagina 27 sono riportate le caratteristiche misurate per i dispositivi: resistenza e sensibilità a 20 V di tensione sul drain.

La sensibilità è il rapporto tra l'aumento di corrente causato dalla radiazione e dal dose rate della radiazione stessa. La variazione può essere ottenuta con la differenza tra la corrente sotto la radiazione (ottenuta facendo una media dei valori di corrente registrati negli 8 secondi successivi all'irraggiamento e alla stabilizzazione della corrente) e la corrente di buio (ottenuta facendo una media dei valori di corrente registrati tra i 10 e i 26 secondi dal cambio della tensione di drain del dispositivo). Per ottenere la sensibilità, per ogni valore di tensione si graficano i valori della variazione di tensione in funzione del

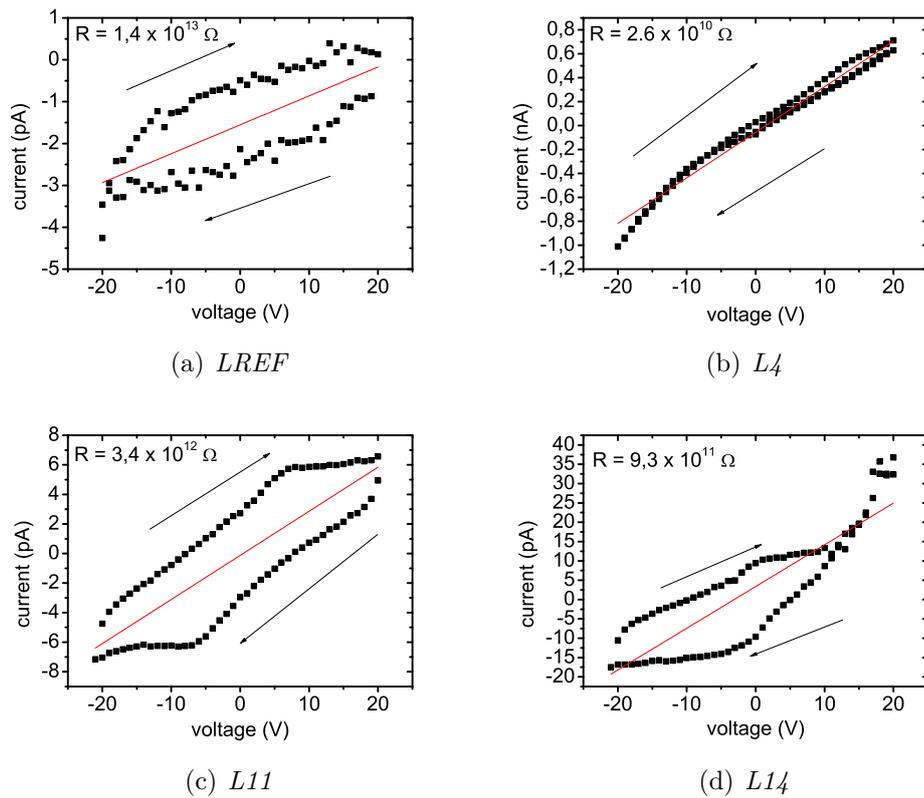


Figura 3.5. Caratteristiche tensione-corrente dei dispositivi *LREF*, *L4*, *L11* e *L14*

dose rate e si effettua il fit lineare. La pendenza della retta di regressione è la sensibilità.

L'incertezza relativa particolarmente elevata (attorno al 20-25%) è dovuta principalmente al fatto che le rette da cui le pendenze sono ricavate hanno solo 3 punti. Proprio a causa dell'incertezza così alta si è scelto di mostrare i risultati con una sola cifra significativa. Fra i tre dispositivi, l'unico con una sensibilità nettamente superiore a quello di riferimento (ovvero in cui i cristalli hanno un effetto apprezzabile sulla reazione del dispositivo alle radiazioni) è *L14*. *L11* ha addirittura una sensibilità di un ordine di grandezza inferiore. *L11* ha inoltre una resistività maggiore di *L4* e *L14*, ma non di *LREF* (come si nota da figura 3.5(c)). La differenza principale fra *LREF* e *L4* è la presenza dei cristalli di TIPS-pentacene, che riducono la resistenza del dispositivo. La minore sensibilità può essere dovuta a una peggiore interfaccia tra i cristalli e gli elettrodi: il contatto tra i due non è perfetto e l'iniezione di cariche dagli elettrodi non è più efficiente. A causa di ciò l'irraggiamento ha un effetto ridotto sui cristalli, che si limitano a coprire gli elettrodi riducendo la loro

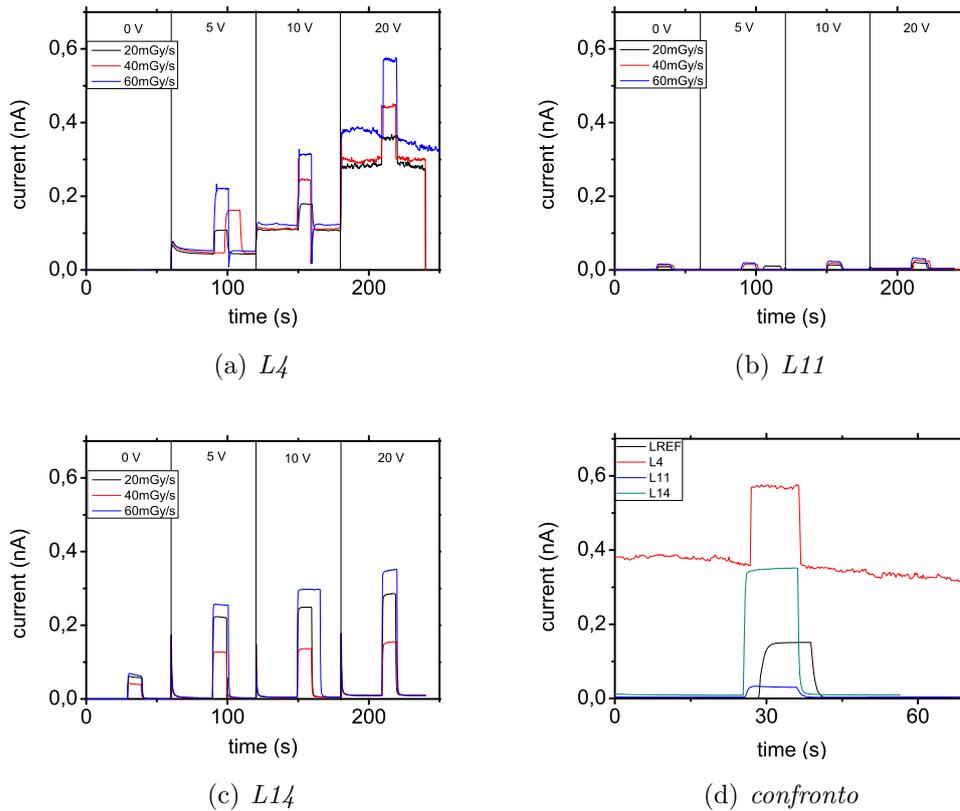


Figura 3.6. Risposte ai raggi X dei dispositivi *L4*, *L11*, *L14* e un confronto fra le risposte dei dispositivi e *LREF* a 20 V e 60 mGy/s

capacità di reagire alla radiazione. Un'altra possibilità è che i cristalli di *L11* abbiano un eccesso di impurità rispetto a quelli degli altri dispositivi. Queste impurità possono essersi formate al momento della deposizione e in questo caso sono distribuite uniformemente nel *bulk*, oppure possono essersi depositate sulla superficie in un secondo momento a causa del contatto con l'aria. Una maggiore concentrazione di queste ultime potrebbe spiegare una sensibilità molto bassa, in quanto i cristalli non riescono ad assorbire la radiazione, mantenendo una resistività non molto diversa da quella di *L14*: fra i due tipi di impurità, infatti, il primo dovrebbe essere quello principalmente responsabile per un aumento di resistività (le impurità, infatti, ostacolano la delocalizzazione degli elettroni rendendo il trasporto band-like più difficile).

Come già detto prima, fra i tre dispositivi studiati, quello con la sensibilità più alta è *L14*. Riferendosi alla tabella 3.1 a pagina 20, si nota che le due principali differenze rispetto agli altri dispositivi sono l'uso della tetralina

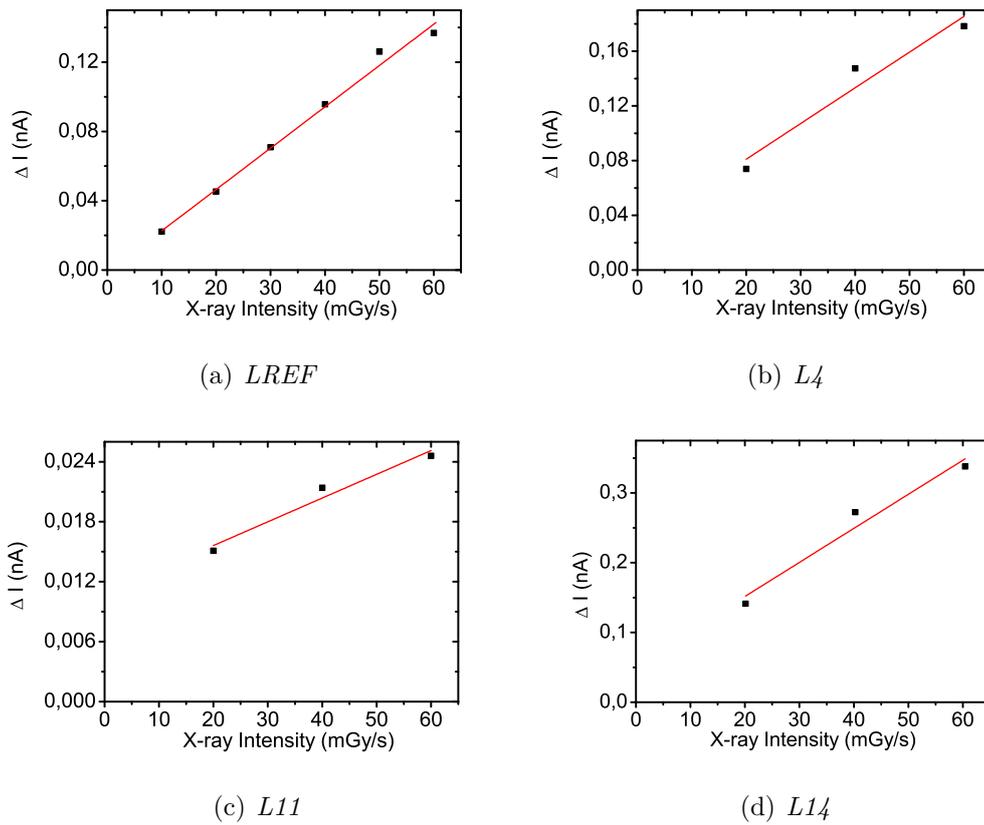


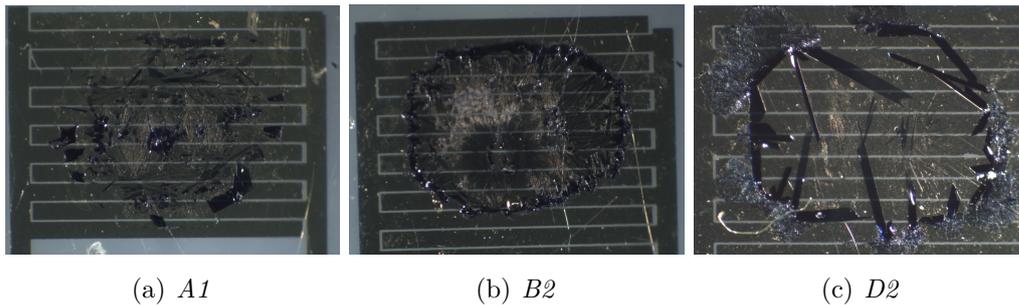
Figura 3.7. *Fit lineari da cui sono stati ricavati i valori della sensibilità, presa a 20 V*

al posto del toluene come solvente e del kapton come substrato al posto del PEN. L'uso di un solvente diverso, in particolare, influenza la qualità dei cristalli in formazione e la loro capacità di aderire al substrato. È possibile che quest'ultimo sia l'effetto più importante, in quanto la resistenza di L14 è più alta di quella di L4.

La sensibilità dei dispositivi L4, L11 e L14 è dello stesso ordine di grandezza della sensibilità del dispositivo di riferimento (si veda la figura 3.6(d) nella pagina precedente per rendersene conto). Questo significa che il contributo degli elettrodi ai fenomeni di fotoconduzione del dispositivo (che si può immaginare come sommato a quello del TIPS-pentacene) non è trascurabile. Questo fatto risulta evidente nei grafici: la curva di risposta ai raggi X per L4, L11 e L14 ha la stessa forma di quella di L3 (la corrente aumentava quasi istantaneamente con l'accensione del raggio e diminuiva altrettanto rapidamente con il suo spegnimento).

Tabella 3.2. Valori delle resistenze al buio e delle sensibilità dei dispositivi

Nome	Resistenza al buio (Ω)	Sensibilità $\left(\frac{pC}{mGy}\right)$
<i>LREF</i>	$1,4 \cdot 10^{13}$	$2,4 \pm 0,1$
<i>L4</i>	$2,6 \cdot 10^{10}$	$2,6 \pm 0,6$
<i>L11</i>	$3,4 \cdot 10^{12}$	$0,24 \pm 0,04$
<i>L14</i>	$9,3 \cdot 10^{11}$	$4,9 \pm 0,9$

**Figura 3.8.** Immagini al microscopio ottico per A1, B2 e D2

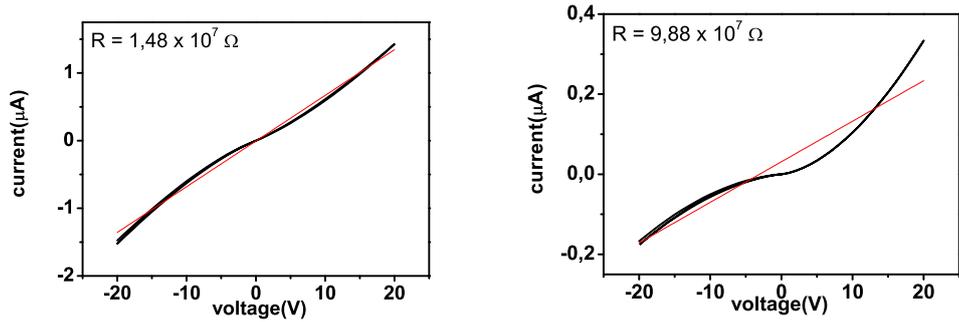
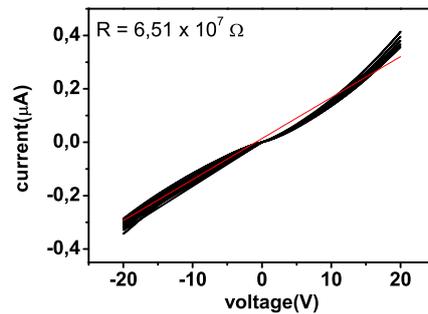
3.3 Dispositivi A1, B2 e D2

Sono state quindi analizzate le risposte a raggi X di un'altra serie di dispositivi al TIPS-pentacene (figura 3.8) che hanno mostrato una conduttività migliore e una risposta forte ai raggi X anche a tensioni di 1 V. Avendo già visto che la fotoconduzione del dispositivo di riferimento LREF aumenta con la tensione, ci si aspetta che, soprattutto in regimi a tensione ridotta come questi, il contributo fotoconduttivo degli elettrodi (che si può considerare come additivo a quello dei cristalli) non dovrebbe più essere rilevato.

Questi dispositivi sono stati realizzati con il metodo dropcast, utilizzando una soluzione 20 mg/ml in toluene (nel caso di A1 e B2) o Tetralin (nel caso di D2). Nel caso di B2 e D2 il substrato è stato funzionalizzato con un SAM (*Self-Assembled Monolayer*) di tiofenolo, ovvero uno strato monomolecolare formato da una molecola composta da un anello benzenico collegato a un gruppo SH.

3.3.1 Caratteristica tensione-corrente

Dai valori di corrente ottenuti (vedi i valori delle ordinate nella figura 3.9 nella pagina seguente) si vede subito come la resistenza dei dispositivi sia

(a) *Caratteristica tensione-corrente A1* (b) *Caratteristica tensione-corrente B2*(c) *Caratteristica tensione-corrente D2***Figura 3.9.** *Caratteristiche tensione-corrente per i dispositivi A1, B2 e D2*

di tre-quattro ordini di grandezza inferiore rispetto ai dispositivi precedenti. Questo è dovuto in grandissima parte a una massa molto più grande di TIPS-pentacene depositata sui dispositivi rispetto alla serie precedente (si veda la tabella 3.1). Oltre a ciò, l'assenza di un recinto come nel metodo *inkjet* permette alla goccia di solvente di diffondersi su un'area più grande. Quando il solvente evapora, si ottengono dei cristalli che ricoprono un'area di elettrodi maggiore. La maggiore conduttività rende trascurabile l'effetto capacitivo degli elettrodi, che infatti non è più visibile nelle curve le quali assumono forme lineari a tratti.

3.3.2 Risposta ai raggi X

Le reazioni dei dispositivi sono state valutate con un protocollo simile a quello usato per L3, L4, L11 e L14, ma la tensione di drain è stata mantenuta costante a 1 V. I risultati sono riportati in figura 3.10 nella pagina successiva. Si può ora stabilire che l'ipotesi della trascurabilità del contributo degli

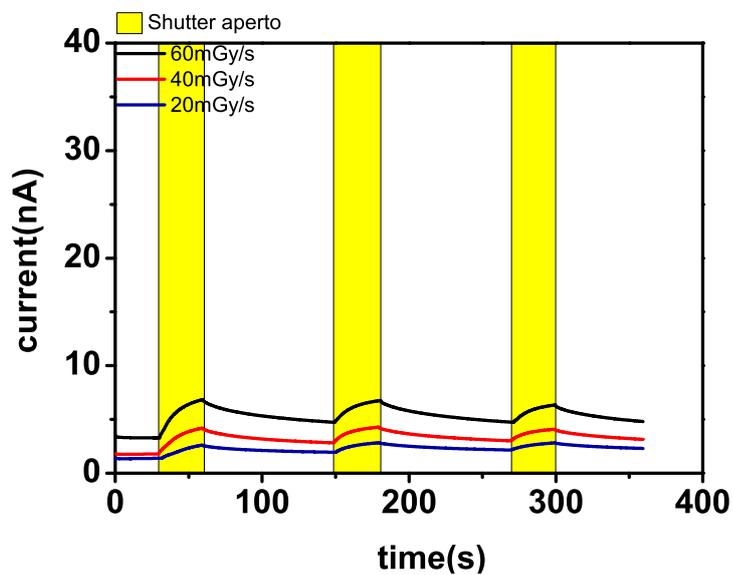
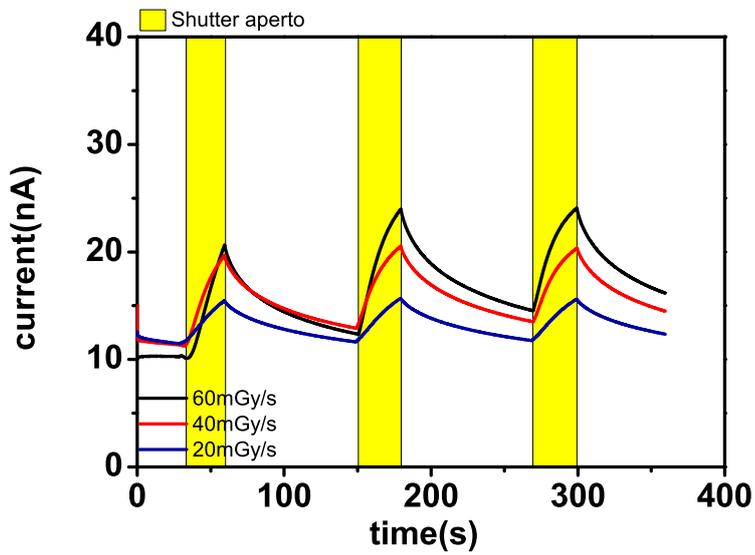
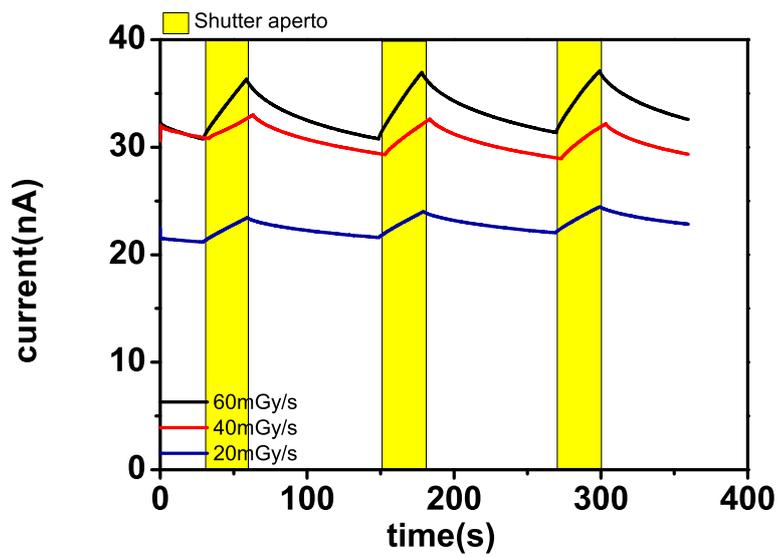


Figura 3.10. Risposte ai raggi X rispettivamente dei dispositivi A1, B2, D2

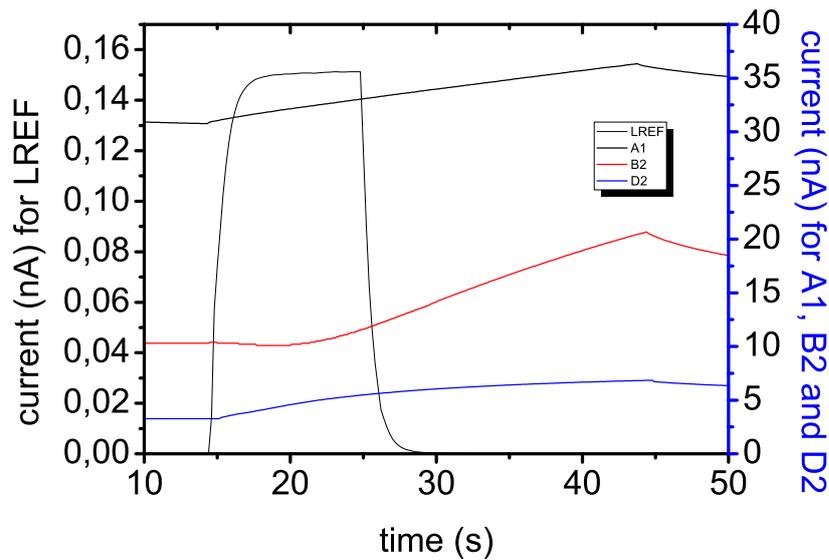


Figura 3.11. Confronto tra le risposte ai raggi X a 60mGy/s di A1, B2 e D2 (a 1V) con quella di LREF (a 20V)

elettrodi viene confermata in figura 3.11 dove sono confrontati i valori di corrente dei dispositivi con quelli del dispositivo di riferimento, mostrati con una scala diversa per essere resi visibili. Guardando i valori delle due ordinate si nota subito come le variazioni di corrente dei dispositivi A1, B2 e D2 siano due ordini di grandezza maggiori di quella di LREF.

Si nota inoltre una differenza sostanziale rispetto ai dispositivi L4, L11 e L14: la curva di corrente del dispositivo sotto irraggiamento non è più squadrata ma a dente di sega. Ricordando che ora il contributo degli elettrodi è trascurabile e che la quantità di cristalli depositati è nettamente maggiore, si può assumere che l'andamento della corrente sia dovuto unicamente alle proprietà fotoconduttive del TIPS-pentacene.

Modello di generazione e ricombinazione

I due fenomeni principali che determinano l'entità della fotoconduzione sono i seguenti: la generazione di cariche causata dalla radiazione, che favorisce la fotoconduzione, e la loro ricombinazione, che invece la limita. In questo capitolo si confronteranno due modelli di interazione fra cristalli semiconduttori e raggi X per vedere quale dei due rende conto dei valori ottenuti sperimentalmente.

4.1 Modelli di interazione cristallo-radiazione

Una prima analisi teorica effettuabile consiste nello stabilire quale fenomeno determina l'aumento di corrente sotto radiazioni. Trattandosi di interazioni fra molecole e fotoni, si può fin da subito assumere che l'aumento di corrente sia legato alla generazione di eccitoni (coppie elettrone-lacuna accoppiate).

Esistono due tipologie di fenomeni che possono portare a un aumento di corrente dovuto all'irraggiamento. Nella prima, la corrente è determinata dalla produzione di eccitoni interni al cristallo che vengono immessi nel circuito. Nella seconda, gli eccitoni aumentano la densità di carica, che a sua volta aumenta la conducibilità del cristallo, facilitando il passaggio di cariche dall'esterno.

Con le informazioni disponibili sulle caratteristiche del TIPS-pentacene, del raggio X e del circuito, è possibile confrontare i valori di fotocorrente con quelli ammessi dai due modelli, così da stabilire quale tra i due fornisce risultati che più si avvicinano ai valori reali.

4.1.1 1° modello: modello standard per un semiconduttore rivelatore inorganico

Questo modello si basa sull'assunzione che il semiconduttore, quando esposto a radiazione, si comporti come un generatore di corrente, dove la corrente è pari agli eccitoni prodotti ogni secondo, come avviene per i semiconduttori inorganici.

I fotoni del raggio con energia superiore al band-gap causano la formazione di doppietti di carica. Si ipotizza che entrambe le cariche siano libere di muoversi.

Il raggio ha $60,4 \text{ mGy/s}$ di dose rate e i fotoni hanno un'energia di 18 keV , mentre il TIPS-pentacene ha un band-gap di 3 eV , quindi si può assumere che ogni fotone assorbito possa generare un numero massimo di eccitoni pari a:

$$n = \frac{E_{ph}}{E_g} = \frac{18 \frac{\text{keV}}{\text{fotone}}}{3 \frac{\text{eV}}{\text{eccitone}}} = 6000 \frac{\text{eccitoni}}{\text{fotone}}$$

dove E_{ph} è l'energia dei fotoni e E_g è il band-gap del TIPS-pentacene

Partendo dal dose rate del raggio si può ricavare il flusso di fotoni con la relazione

$$\Phi_0 = \frac{I_0}{E_{ph}} = \frac{D}{c_m} \frac{1}{E_{ph}}$$

dove D è il dose rate, c_m è il coefficiente di attenuazione di massa dell'aria (usata come riferimento per il raggio) pari a $0,54 \text{ cm}^2/\text{g}$ e E è l'energia dei fotoni espressa in J .

Introducendo i valori numerici, si ottiene:

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \frac{D}{c_m} \frac{1}{E_{ph}} = \frac{60,4 \cdot 10^{-3} \frac{J}{\text{kg} \cdot \text{s}}}{0,54 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot 18 \cdot 10^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} J} \\ &= \frac{60,4 \cdot 10^{-3} \frac{J}{\text{kg} \cdot \text{s}}}{0,054 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \cdot 18 \cdot 10^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{J}{\text{fotone}}} \\ &= 3,9 \cdot 10^{13} \frac{\text{fotoni}}{\text{sm}^2} \end{aligned}$$

che equivale al flusso netto di fotoni incidenti.

Le dimensioni totali dell'insieme dei cristalli che ricoprono gli elettrodi sono $5mm \times 5mm$ di superficie per $100nm$ di spessore.

I fotoni effettivamente assorbiti si ricavano con la legge di Lambert-Beer:

$$\Phi = \Phi_0 [1 - \exp(-c_{mTIPS}\delta_A)] = \Phi_0 [1 - \exp(-c_{mTIPS}\rho h)]$$

dove c_{mTIPS} è il coefficiente di attenuazione di massa del TIPS-pentacene (pari a $0,87 \text{ cm}^2/g$) e l'altro coefficiente è la densità areale del TIPS, pari a ρh dove ρ è la densità (pari a $1,1 \text{ g/cm}^3$) e h è lo spessore (pari a 100 nm).

Si ottiene quindi

$$\begin{aligned} \Phi &= 3,9 \cdot 10^{10} \frac{\text{fotoni}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \left[1 - \exp\left(-0,87 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot 1,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 100 \cdot 10^{-7} \text{cm}\right) \right] \\ &= 3,7 \cdot 10^9 \frac{\text{fotoni}}{\text{sm}^2} \end{aligned}$$

Assumendo che ogni fotone assorbito produca un numero n di coppie eccitone negativo-eccitone positivo e che entrambi vengano poi emessi sotto forma di corrente, si ha:

$$\begin{aligned} I &= A\Phi e2n \\ &= 0,005^2 \text{m}^2 \cdot 3,7 \cdot 10^9 \frac{\text{fotoni}}{\text{sm}^2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{portatore}} \cdot 2 \cdot 6000 \frac{\text{portatori}}{\text{fotone}} \\ &= 180 \text{pA} \end{aligned}$$

Se i cristalli si comportassero come un generatore di corrente quindi, la corrente massima possibile — cioè la corrente raggiungibile in assenza di ricombinazione, dissipazione di calore, ecc. — sarebbe dell'ordine delle centinaia di picoAmpere, mentre nelle misurazioni sperimentali si raggiungono correnti nell'ordine dei nanoAmpere, ossia superiori di 1 o 2 ordini di grandezza. Il valore ottenuto da quest'analisi è un massimo teorico limitato unicamente dalla conservazione dell'energia. Il fatto che sia inferiore ai valori misurati, anche solo di un ordine di grandezza, significa che è impossibile che un tale fenomeno sia alla base della generazione di cariche nel cristallo semiconduttore.

4.1.2 2° modello: modello "a doping"

Questo secondo modello parte dall'assunzione che ogni cristallo di TIPS-pentacene modifichi le sue capacità conduttive quando irradiato. La radiazione inietta di continuo cariche nel cristallo aumentando la sua densità di carica e riducendo la sua resistenza al passaggio di corrente. Anche qui, si sviluppa

il calcolo fissando il dose rate del raggio incidente a 60 mGy/s e l'energia dei fotoni a 18 keV e si assume che ogni fotone assorbito generi n coppie di eccitoni. In questo caso, però, solo gli eccitoni positivi prendono parte al fenomeno di trasporto e raccolta di carica in quanto non vincolati all'interno dei cristalli. Invece le cariche negative sono vincolate all'interno del semiconduttore organico. Per motivi di neutralità di carica, ogni carica positiva, che esce al contatto drain, viene sostituita da una nuova carica positiva che entra al source. Il flusso di fotoni è lo stesso del caso mostrato nel paragrafo precedente:

$$\begin{aligned}\Phi &= 3,9 \cdot 10^{14} \frac{\text{fotoni}}{\text{sm}^2} \left[1 - \exp \left(-0,87 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \cdot 1,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 100 \cdot 10^{-7} \text{cm} \right) \right] \\ &= 3,7 \cdot 10^9 \frac{\text{fotoni}}{\text{sm}^2}\end{aligned}$$

e causa un aumento della densità superficiale di carica pari a

$$\begin{aligned}\frac{\delta\sigma}{\delta t} &= \Phi e n \\ &= 3,7 \cdot 10^9 \frac{\text{fotoni}}{\text{sm}^2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{elettrone}} \cdot 6000 \frac{\text{elettroni}}{\text{fotone}} \\ &= 3,57 \cdot 10^{-6} \frac{\text{C}}{\text{sm}^2}\end{aligned} \quad (4.1)$$

ignorando gli effetti delle cariche negative già accumulate e della ricombinazione, così che questo aumento risulti costante.

A differenza del caso precedente, ora l'unica componente rilevante dei cristalli è quella che fa da ponte tra i due elettrodi d'oro, mentre la parte che li ricopre non lo è, in quanto viene cortocircuitata dall'oro. Se questo "ponte cristallino" è largo $48000 \mu\text{m}$ e lungo $30 \mu\text{m}$ e a esso viene applicata una differenza di potenziale pari a 1V , la corrente dopo un secondo di irraggiamento può essere scritta come:

$$I = \sigma \frac{W}{L} \mu V \quad (4.2)$$

dove W è la larghezza, L è la lunghezza, μ è la mobilità del TIPS-pentacene (pari a $0,01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) e V è la differenza di potenziale. Dalle formule (4.1) e (4.2) si può dedurre che, in assenza di qualunque tipo di perdita, il modello prevede una corrente che aumenta in maniera proporzionale al tempo.

Inserendo i valori numerici si ha:

$$\frac{I}{t} = 3,57 \cdot 10^{-6} \frac{C}{sm^2} \cdot \frac{48000 \mu m}{30 \mu m} \cdot 0,01 \frac{cm^2}{Vs} \cdot 1V = 5,71 \frac{nA}{s}$$

che è un valore in buon accordo con i dati sperimentali che sono nell'ordine dei nanoampere con esposizioni di 10-30 secondi. In quel periodo di tempo il valore previsto dal modello raggiungerebbe picchi di decine o centinaia di nanoampere, ma si tratta di un massimo teorico che assume che tutti i fotoni generino il massimo numero possibile di eccitoni e non avvengano fenomeni di dispersione come la ricombinazione istantanea. Il fatto che sia maggiore dei valori ottenuti sperimentalmente è una prova di compatibilità.

Queste considerazioni possono portare a ipotizzare che il TIPS-pentacene, a differenza dei conduttori inorganici, reagisca alla radiazione passando da isolante a conduttore e non diventando un generatore di corrente.

Applicazione del modello

Il modello di creazione di cariche sopra illustrato e quello di ricombinazione descritto nell'appendice A non possono essere applicati all'andamento della corrente sotto i raggi X dei dispositivi L4, L11 e L14 per via del non trascurabile contributo degli elettrodi ai fenomeni di fotoconduzione del dispositivo. Nei dispositivi A1, B2 e D2, invece, il contributo degli elettrodi è trascurabile e l'andamento della corrente può essere previsto da un modello che tiene in considerazione unicamente il contributo dei cristalli semiconduttori.

5.1 Confronto con il modello

5.1.1 Deduzione della corrente dalla densità di carica

Riprendendo le conclusioni precedenti, ci sono due diverse equazioni dell'andamento della densità superficiale in base al tipo di ricombinazione:

a) in particolare, si ha una ricombinazione del primo ordine quando l'andamento è

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = k_1 D - k_2 \sigma(t) \quad \text{dove } \sigma(0) = \sigma_0 \quad (5.1)$$

che ha come soluzione (dose rate diverso da 0)

$$\sigma(t) = \frac{k_1 D}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}) + \sigma_0 \quad (5.2)$$

Quando la radiazione si interrompe, D diventa 0. Sia t_{stop} l'istante di spegnimento del raggio, e sia $\sigma(t_{\text{stop}}) = \sigma_{\text{stop}}$. L'andamento di scarica che risolve l'equazione è

$$\sigma(t) = \sigma_{\text{stop}} e^{-k_2(t-t_{\text{stop}})} + \sigma_0 \quad (5.3)$$

b) Se la ricombinazione è del secondo ordine, la densità di carica varia nel tempo come

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = aD - k\sigma^2(t) \quad \text{dove } \sigma(0) = \sigma_0 \quad (5.4)$$

che ha come soluzione (dose rate diverso da 0)

$$\sigma(t) = \sqrt{\frac{k_1 D}{k_2}} \tanh\left(t\sqrt{k_1 k_2}\right) + \sigma_0 \quad (5.5)$$

Quando la radiazione si interrompe, D diventa 0. Sia t_{stop} l'istante di spegnimento del raggio, e sia $\sigma(t_{\text{stop}}) = \sigma_{\text{stop}}$. L'andamento di scarica che risolve l'equazione è

$$\sigma(t) = \frac{1}{\frac{1}{\sigma_{\text{stop}}} + k_2(t - t_{\text{stop}})} + \sigma_0 \quad (5.6)$$

Queste formule possono essere usate per simulare le fasi di carica (raggio acceso) e le fasi di scarica (raggio spento). Confrontandole con i valori ottenuti sperimentalmente è possibile stimare i valori dei parametri k_1 , k_2 e σ_0 .

5.1.2 Software per il confronto e la stima dei parametri

Per effettuare le operazioni necessarie è stato utilizzato un programma MATLAB

Costanti e parametri

Per far funzionare il programma, è necessario fornire i valori dei fattori che sono già noti dalle caratteristiche dell'apparato sperimentale o dalla letteratura e che rimangono costanti durante l'esecuzione del programma:

- D , che rappresenta il dose rate della radiazione espressa in mGy/s (approssimato a 60, 40 e 20)
- V , che rappresenta il voltaggio e rimane a 1 V
- W , che corrisponde alla larghezza del cristallo in μm , assunta pari a 48000.
- L , che corrisponde alla lunghezza del cristallo in μm , assunta pari a 30.
- μ , che corrisponde alla mobilità del TIPS pentacene in cm^2/Vs , assunta pari a 0,01.

Parametri che vengono modificati dal programma e verranno ottimizzati in modo da adattare i valori simulati a quelli misurati. Questi parametri partono con un valore originale che fornisce una prima stima.

- $k1$, ovvero il parametro k_1 in Cs/cm^2mGy .
- $k2$, ovvero il parametro k_2 in $1/s$ nel caso del primo ordine o cm^2/Cs nel caso del secondo ordine.
- $s0$, ovvero il parametro σ_0 in C/cm^2 .

Input

Il fit è stato eseguito limitatamente all'intervallo compreso tra l'accensione del raggio e la successiva accensione (il primo "dente" del grafico). Gli istanti d'inizio, di spegnimento del raggio (t_{stop}) e di fine (accensione successiva) vengono individuati manualmente e inseriti come ultimi tre parametri nel codice. Il programma quindi legge le misure di tempo e corrente come due vettori e grafica i valori del primo "dente".

Il vettore del tempo viene utilizzato per creare un vettore con i valori di corrente calcolati. Questi valori vengono usati assieme a quelli delle misure per calcolare il MSE (Mean Square Error), che viene usato come indice di bontà del fit (minore è il valore, migliore è il fit). Attraverso il comando *fminsearch* il programma minimizza i parametri $k1$, $k2$ e $s0$ in modo da cercare l'array di valori fittati con il minimo MSE possibile. La procedura *fminsearch* continua a variare i parametri finché non trova un minimo oppure non raggiunge un certo numero di iterazioni (evenienza che può essere evitata con una scelta accurata dei valori di partenza dei parametri). Le formule teoriche indicano

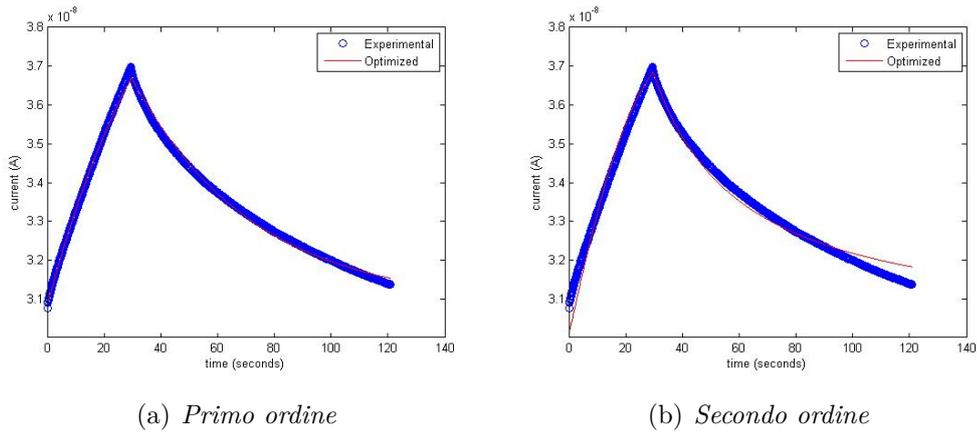


Figura 5.1. Fit con la ricombinazione di primo e secondo ordine per il dispositivo A1 sotto un raggio da 60,4 mGy/s

l'andamento della densità di carica in funzione del tempo. Per ottenere il valore della corrente si usa la formula

$$I = \frac{V}{\frac{L}{W\mu\sigma(t)}}$$

Output

Il programma restituisce il grafico dei valori misurati e del fit ottimizzato, oltre ai nuovi valori dei parametri. Un esempio di grafici ottenuti in questo modo è mostrato in figura 5.1.

5.2 Risultati del fit

I valori dei parametri ottimizzati sono riportati nelle tabelle 5.1 nella pagina successiva e 5.2 a pagina 42.

Per quantificare la qualità dei fit è possibile utilizzare i valori del MSE, riportati nella tabella 5.3 a pagina 43.

I due modelli costituiscono due situazioni estreme: nel modello con ricombinazione di primo grado, gli unici fenomeni di ricombinazione sono quelli monomolecolari, come quelli tra una lacuna e un elettrone intrappolato (ricombinazione di Shockley-Read-Hall, o SRH), mentre in quello con ricombinazione

Tabella 5.1. Parametri ottimizzati per i fit delle misure con ricombinazione di primo ordine

		$k1$	$k2$	$s0$
	$\left(\frac{mGy}{s}\right)$	$\left(\frac{Cs}{mGy\text{cm}^2}\right)$	$\left(\frac{1}{s}\right)$	$\left(\frac{C}{\text{cm}^2}\right)$
A1	60	$2,86 \cdot 10^{-13}$	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$1,93 \cdot 10^{-9}$
	40	$2,83 \cdot 10^{-13}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-9}$
	20	$3,07 \cdot 10^{-13}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-9}$
B2	60	$5,29 \cdot 10^{-13}$	$3,01 \cdot 10^{-2}$	$8,72 \cdot 10^{-10}$
	40	$5,82 \cdot 10^{-13}$	$3,32 \cdot 10^{-2}$	$8,40 \cdot 10^{-10}$
	20	$6,12 \cdot 10^{-13}$	$2,65 \cdot 10^{-2}$	$7,20 \cdot 10^{-10}$
D2	60	$1,19 \cdot 10^{-13}$	$4,29 \cdot 10^{-2}$	$3,06 \cdot 10^{-10}$
	40	$1,12 \cdot 10^{-13}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$	$1,93 \cdot 10^{-10}$
	20	$1,15 \cdot 10^{-13}$	$3,09 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-10}$

di secondo grado gli unici rilevanti sono quelli bimolecolari (ricombinazione di tipo Langevin) [8].

Se si esamina la tabella che riporta i valori di MSE, non si notano differenze particolarmente rilevanti: gli ordini di grandezza nei due modelli sono simili e corrispondono a una differenza media attorno al 10% tra i valori reali e quelli calcolati. (Il valore di MSE rappresenta la media del quadrato della differenza. Se il valore MSE è dell'ordine di $10^{-20} A^2$ la differenza sarà dell'ordine di $10^{-10} A^2$, che corrisponde a un decimo su una corrente dell'ordine di un nA .) I valori dell'approssimazione del primo ordine tendono comunque ad avere un MSE leggermente più basso per i dispositivi A1 e B2 (con l'esclusione dell'intensità di $60 mGy/s$), mentre è praticamente uguale (più basso di una quantità trascurabile) per il dispositivo D2.

In base a questi risultati, fra i due modelli si può scegliere quello con ricombinazione di primo ordine, il quale è anche compatibile con il modello di trasporto di carica utilizzato. In quest'ultimo, infatti, si assumeva che gli elettroni rimanessero vincolati a trappole all'interno del cristallo mentre le lacune erano libere di muoversi — ipotesi giustificata dal fatto che il TIPS-pentacene risulta un semiconduttore di tipo p . In una situazione del genere, è abbastanza ragionevole immaginare che la ricombinazione avvenga principalmente in seguito all'interazione fra una lacuna in movimento e un elettrone intrappolato, piuttosto che tra un elettrone e una lacuna entrambi in movimento.

Tabella 5.2. Parametri ottimizzati per i fit delle misure con ricombinazione di secondo ordine

		k_1	k_2	s_0
	$\left(\frac{mGy}{s}\right)$	$\left(\frac{Cs}{mGy\text{cm}^2}\right)$	$\left(\frac{\text{cm}^2}{Cs}\right)$	$\left(\frac{C}{\text{cm}^2}\right)$
A1	60	$3,36 \cdot 10^{-13}$	$7,66 \cdot 10^7$	$1,88 \cdot 10^{-9}$
	40	$3,37 \cdot 10^{-13}$	$1,65 \cdot 10^8$	$1,79 \cdot 10^{-9}$
	20	$3,47 \cdot 10^{-13}$	$1,60 \cdot 10^8$	$1,34 \cdot 10^{-9}$
B2	60	$6,48 \cdot 10^{-13}$	$5,65 \cdot 10^7$	$7,77 \cdot 10^{-10}$
	40	$7,11 \cdot 10^{-13}$	$8,62 \cdot 10^7$	$7,72 \cdot 10^{-10}$
	20	$7,27 \cdot 10^{-13}$	$1,23 \cdot 10^8$	$6,86 \cdot 10^{-10}$
D2	60	$1,49 \cdot 10^{-13}$	$4,26 \cdot 10^8$	$2,88 \cdot 10^{-10}$
	40	$1,40 \cdot 10^{-13}$	$6,26 \cdot 10^8$	$1,81 \cdot 10^{-10}$
	20	$1,40 \cdot 10^{-13}$	$8,18 \cdot 10^8$	$1,27 \cdot 10^{-10}$

5.3 Significato fisico dei parametri k_1 e k_2

Ci si può adesso chiedere cosa significhino i due parametri k_1 e k_2 in senso fisico.

Nel caso di k_1 , ci si può rifare alla trattazione relativa al modello di fotoconduzione utilizzato. In questo caso, infatti, si ha che in assenza di ricombinazione

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma}{dt} &= \Phi en \\
&= en\Phi_0 [1 - \exp(-c_{\text{mTIPS}}\rho h)] \\
&= en [1 - \exp(-c_{\text{mTIPS}}\rho h)] \frac{D}{c_m} \frac{1}{E_{ph}} \\
&= k_1 D
\end{aligned}$$

e si arriva alla conclusione che

$$k_1 = \frac{en [1 - \exp(-c_{\text{mTIPS}}\rho h)]}{c_m E_{ph}}$$

Questo valore è

$$k_1 = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \frac{C}{lacune} \cdot 6000 \frac{lacune}{fotone} \left[1 \cdot \exp \left(-0,87 \frac{cm^2}{g} 1,1 \frac{g}{cm^3} 10^{-5} cm \right) \right]}{540 \frac{cm^2}{kg} \cdot 18 \cdot 10^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \frac{J}{fotone}}$$

$$= 5,91 \cdot 10^{-12} \frac{C}{mGy cm^2}$$

Questo valore differisce da quelli di k_1 in tabella 5.1 di almeno un ordine di grandezza. Questo risultato in realtà non è sorprendente, in quanto il valore appena ricavato è valido solo nel caso ideale in cui tutta l'energia dei fotoni incidenti venga convertita in eccitoni. Nel caso reale di quell'energia ne verrà utilizzata solo una frazione r , detta *quantum yield*. I valori medi di k_1 e di r per i tre dispositivi sono riportati nella tabella 5.4. In questi tre casi, r varia tra il 2 e il 10%.

Tabella 5.3. Valori del MSE per i fit delle misure (minore è il valore di MSE, migliore è il fit)

		Primo ordine MSE	Secondo ordine MSE
	$\left(\frac{mGy}{s} \right)$	(A^2)	(A^2)
A1	60	$8,84 \cdot 10^{-21}$	$5,55 \cdot 10^{-20}$
	40	$1,87 \cdot 10^{-20}$	$6,84 \cdot 10^{-20}$
	20	$7,09 \cdot 10^{-22}$	$6,60 \cdot 10^{-21}$
B2	60	$1,51 \cdot 10^{-19}$	$3,01 \cdot 10^{-20}$
	40	$4,12 \cdot 10^{-20}$	$5,66 \cdot 10^{-20}$
	20	$5,17 \cdot 10^{-21}$	$2,95 \cdot 10^{-20}$
D2	60	$1,07 \cdot 10^{-20}$	$1,45 \cdot 10^{-20}$
	40	$3,87 \cdot 10^{-21}$	$4,94 \cdot 10^{-21}$
	20	$7,59 \cdot 10^{-22}$	$7,49 \cdot 10^{-22}$

Per k_2 , invece, bisogna comprendere o ipotizzare quale processo di ricombinazione sia quello preponderante. Mantenendo l'ipotesi che la ricombinazione sia guidata da trappole, il tasso di ricombinazione può essere espresso come

$$R_{SRH} = B_{SRH} (np - np_0)$$

Tabella 5.4. Valori medi di k_1 e r

	k_1	r
	$\left(\frac{C}{mGycm^2}\right)$	
A1	$2,92 \cdot 10^{-13}$	0,05
B2	$5,74 \cdot 10^{-13}$	0,10
D2	$1,15 \cdot 10^{-13}$	0,02

dove n e p sono rispettivamente le densità degli elettroni e delle lacune, n_0 e p_0 sono le densità intrinseche e per il valore di proporzionalità vale

$$B_{\text{SRH}} = \frac{C_n C_p N_t}{C_n (n + n_0) + C_p (p + p_0)}$$

dove N_t è la concentrazione di trappole nel materiale, C_n è la probabilità che un elettrone finisca in una trappola e C_p è la probabilità che una lacuna venga catturata da una trappola che ha già catturato un elettrone^[9]. Nel caso del modello a doping si assume che $C_n \gg C_p$ e nel caso del TIPS-pentacene $np \gg n_0 p_0$ (ovvero $n \gg n_0$ e $p \gg p_0$) e si ha quindi

$$\begin{aligned} R_{\text{SRH}} &= B_{\text{SRH}} (np - n_0 p_0) \\ &= \frac{C_n C_p N_t (np - n_0 p_0)}{C_n (n + n_0) + C_p (p + p_0)} \\ &\approx \frac{C_n C_p N_t np}{C_n n} \end{aligned}$$

ovvero

$$R_{\text{SRH}} = C_p N_t p$$

Per capire a che cosa equivale C_p , ci si può rifare al modello di ricombinazione molecolare detto di Langevin, secondo il quale la ricombinazione avviene

principalmente per l'impatto diretto tra gli elettroni e le lacune^[8]. Il tasso di ricombinazione in questo caso è pari a

$$R_L = \gamma np$$

In un semiconduttore organico in cui il trasporto è di tipo hopping la lunghezza di diffusione dei portatori di carica è paragonabile alla distanza intermolecolare. In questo caso, si può applicare il modello Smoluchowski secondo il quale, assumendo che le due cariche diffondano con diffusività D_p e D_n , la ricombinazione avviene se i due portatori sono a distanza R_{pn} l'uno dall'altro. In questo caso

$$\gamma = 4\pi R_{pn} (D_p + D_n)$$

Per stimare il raggio massimo per l'interazione, si può richiedere che il potenziale di interazione coulombiana sia superiore all'energia cinetica, pari a kT .

$$kT = \frac{e^2}{4\pi\epsilon R_{pn}}$$

$$R_{pn} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon kT}$$

Secondo la relazione di Einstein per la diffusività si ha

$$D = \mu \frac{kT}{e}$$

E quindi si ha

$$\begin{aligned} \gamma &= 4\pi R_{pn} (D_p + D_n) \\ &= 4\pi \frac{e^2}{4\pi\epsilon kT} \frac{kT}{e} (\mu_p + \mu_n) \end{aligned}$$

ovvero

$$\gamma = \frac{e}{\epsilon} (\mu_p + \mu_n)$$

Questo modello può essere applicato anche al modello Shockley-Read-Hall, se si ricorda che gli elettroni nella ricombinazioni sono vincolati a una trappola e quindi deve essere $\mu_n = 0$ [9].

Il rate di ricombinazione per il modello Shockley-Read-Hall diventa quindi

$$R_{\text{pn}} = \frac{e}{\epsilon} \mu_p N_t p$$

e k_2 è quindi pari a

$$k_2 = \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \mu_p N_t$$

dove ϵ_r è la costante dielettrica relativa del TIPS-pentacene.

Riferendosi alla letteratura, ϵ_r per il TIPS-pentacene in film sottile è pari a 4 [5]. Assumendo che il coefficiente non sia diverso per il TIPS-pentacene in cristallo singolo, è possibile ricavare la concentrazione di cariche, usando la formula

$$N_t = \frac{k_2 \epsilon_r \epsilon_0}{e \mu_p}$$

dove per k_2 si usa la media dei singoli valori di k_2 per le tre misure del dispositivo.

Tabella 5.5. Valori medi di k_2 e N_t

	k_2	N_t
	$\left(\frac{1}{s}\right)$	$\left(\frac{1}{\text{cm}^3}\right)$
A1	0,0241	$5,33 \cdot 10^6$
B2	0,0299	$6,62 \cdot 10^6$
D2	0,0382	$8,45 \cdot 10^6$

I valori medi di k_2 e quelli di N_t per ogni dispositivo sono riportati nella tabella 5.5.

Per comprendere la densità delle trappole è utile confrontarla con la densità di siti di hopping N_h all'interno del cristallo singolo, che in questo caso è equivalente al numero di molecole per cm^3 di TIPS-pentacene:

$$\begin{aligned}
 N_h &= N_A \frac{\rho}{44m_C + 54m_H + 2m_{Si}} \\
 &= \frac{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} \cdot 1,1 \frac{g}{cm^3}}{(44 \cdot 12 + 54 \cdot 1 + 2 \cdot 28) \frac{g}{mol}} \\
 &= 1,04 \times 10^{21} \frac{1}{cm^3}
 \end{aligned}$$

Dove N_A è il numero di Avogadro, ρ è la densità del TIPS-pentacene e m_C , m_H e m_{Si} sono le masse molari rispettivamente del carbonio, dell'idrogeno e del silicio.

Si nota subito come tra questo valore e quello della densità di trappole ci sia una differenza di quindici ordini di grandezza (ovvero c'è una trappola ogni 10^{15} molecole di TIPS-pentacene). Una differenza tale è anomala, se si considera che solitamente la densità di trappole in bulk nei cristalli singoli è dell'ordine di $10^{15} 1/cm^3$ [7]. Si può supporre che le trappole siano vincolate a una regione di dimensionalità limitata. Una possibilità è che questi centri di ricombinazione siano il risultato dell'ossidazione del TIPS-pentacene e che quindi si trovino in prossimità della superficie del cristallo a contatto con l'aria, nei primi monolayers in uno spessore dell'ordine di $10 nm$.

Conclusioni

Tra le ricerche attuali nel campo dell'elettronica organica, un'importanza fondamentale rivestono quelle dedicate allo studio della natura del trasporto e della generazione di carica nel rivelatore per radiazione ionizzante a *cristalli singoli*, per cui non esiste ancora un modello teorico complessivo. Le principali direzioni di ricerca riguardano sia l'analisi delle potenzialità di questi dispositivi, sia le informazioni che potrebbero consentire di individuare nuovi e più efficienti materiali, sia, più in generale, di determinare le caratteristiche ideali per massimizzare la mobilità delle cariche e per ridurre la presenza di impurità^[2].

Come si è visto nel capitolo 2, la creazione di un dispositivo in cui il semiconduttore organico contribuisca alla sensibilità più degli elettrodi sottostanti non è una procedura né certa, né automatica: in condizioni simili gli esiti che si ottengono possono differire tra loro anche in modo significativo.

L'obiettivo principale posto a fondamento di questo lavoro di tesi è stato di determinare quale combinazione di modelli teorici — due di fotogenerazione e due di ricombinazione di portatori di carica — sia maggiormente compatibile con i dati empirici, ottenuti attraverso l'osservazione sperimentale della risposta ai raggi X di numerosi rilevatori costituiti da cristalli singoli di TIPS-pentacene.

Per quanto riguarda i due modelli di fotogenerazione, relativi cioè alla generazione di eccitoni in seguito a radiazioni, si è giunti alla provvisoria conclusione che l'interpretazione migliore del fenomeno è fornita dal modello cosiddetto a doping — in cui cioè la radiazione agisce “iniettando” cariche libere nel sistema e il semiconduttore si comporta come una resistenza variabile con l'intensità della radiazione — piuttosto che dal modello cosiddetto “standard” che considera il dispositivo semplicemente come un generatore di corrente e che il modello utilizzato per descrivere il comportamento di un semiconduttore inorganico sottoposto a radiazione ionizzante.

Per quanto riguarda i due modelli relativi ai processi di ricombinazione, si

è pervenuti alla provvisoria conclusione che il modello più adeguato sia quello che considera il funzionamento dei dispositivi come un processo esclusivamente di primo ordine, piuttosto che di secondo ordine. Il modello di primo ordine, infatti, predice i risultati sperimentali meglio del modello di secondo ordine, è inoltre compatibile con un modello di ricombinazione assistito da trappole e infine è in accordo con il fatto noto che il pentacene e i suoi derivati (fra cui il TIPS-pentacene) sono semiconduttori di tipo p .

La scelta fra i differenti modelli è stata effettuata utilizzando un programma informatico il cui scopo era quello di minimizzare la differenza fra i valori previsti dal modello e quelli sperimentali per ogni coppia dispositivo-intensità della radiazione. In questo modo, oltre a consentire di determinare il modello più predittivo, si è potuto anche stabilire che i valori ricavati dal modello coincidono con quelli sperimentali a meno di una variazione approssimativamente pari al 10%.

La procedura di selezione del migliore modello teorico richiedeva la determinazione dei valori dei parametri e la loro ottimizzazione. Si è ritenuto importante fornire un significato empirico a tali parametri. In questa direzione si sono avanzate alcune ipotesi relative al *quantum yield*, ovvero relative all'efficienza di assorbimento dei fotoni da parte del semiconduttore e alla concentrazione di trappole all'interno dei cristalli.

A

Appendice: cinetica della ricombinazione

Nel capitolo 5 sono state introdotte alcune formule relative agli andamenti della densità di carica: 5.2 e 5.3 a pagina 38 per il primo ordine, 5.5 e 5.6 a pagina 38 per il secondo ordine. In questa appendice si mostra come queste funzioni siano effettivamente soluzioni delle equazioni 5.1 a pagina 37 e 5.4 a pagina 38.

A.1 Aggiunta degli effetti di ricombinazione

Il modello a doping comporta che la corrente sia direttamente proporzionale alla densità di carica e che questa vari col tempo in modo proporzionale al dose rate in assenza di perdite di carica.

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = aD$$

La ricombinazione si può modellizzare aggiungendo un termine negativo, che può essere proporzionale a σ o a σ^2 a seconda che si scelga un'interpretazione mono o bimolecolare del processo:

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = aD - k\sigma(t)$$

oppure

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = aD - k\sigma^2(t)$$

se si aggiunge la condizione $\sigma(0) = 0 \frac{C}{m^2}$

Le relazioni equivalgono a problemi di Cauchy la cui risoluzione porta ad avere una prima approssimazione dell'andamento della densità di carica.

A.2 Soluzione della forma di primo ordine

Si tratta di un problema di Cauchy con un'equazione differenziale lineare ordinaria non omogenea della forma

$$\frac{dy(t)}{dt} = b(t) + a(t) y(t)$$

La cui soluzione è

$$y(t) = e^{A(t)} \left(y_0 + \int_{t_0}^t b(t') e^{-A(t')} dt' \right)$$

dove

$$A(t) = \int_{t_0}^t a(t') dt'$$

Nel caso in questione si ha:

$$y(t) = \sigma(t), \quad b(t) = aD, \quad y_0 = 0 \frac{C}{m^2}, \quad t_0 = 0 \text{ s}, \quad a(t) = -k$$

quindi

$$A(t) = -kt$$

La soluzione è la 5.2, ovvero

$$\sigma(t) = \frac{aD}{k} (1 - e^{kt}) + \sigma_0$$

Nella fase di scarica $t_0 = t_{stop}$ e $y_0 = \sigma_{stop} = \sigma(t_{stop})$. La soluzione in questo caso è la 5.3:

$$\sigma(t) = \sigma_{stop} e^{-k_2(t-t_{stop})} + \sigma_0$$

A.3 Soluzione della forma di secondo ordine

L'equazione è assimilabile a un'equazione differenziale a variabili separabili, contraddistinta dalla forma generale:

$$\frac{dy(t)}{dt} = f(t) g(y(t))$$

che in questo caso diventa:

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = 1 (aD - k\sigma^2(t))$$

$$\frac{\dot{\sigma}}{aD - k\sigma^2(t)} = 1$$

$$\int_0^t \frac{\dot{\sigma}(t') dt'}{aD - k\sigma^2(t')} = \int_0^t dt'$$

Per risolvere l'integrale del membro a sinistra, si può effettuare la sostituzione $\sigma(t) = s$

$$\begin{aligned} \int_0^t \frac{\dot{\sigma}(t') dt'}{aD - k\sigma^2(t')} &= \int_0^{\sigma(t)} \frac{ds}{aD - ks^2} \\ &= \int_0^{\sigma(t)} \frac{ds}{(\sqrt{aD} - s\sqrt{k})(\sqrt{aD} + s\sqrt{k})} \end{aligned}$$

Si possono separare i fattori del denominatore nel seguente modo:

$$\int_0^{\sigma(t)} \frac{ds}{(\sqrt{aD} - s\sqrt{k})(\sqrt{aD} + s\sqrt{k})} = \int_0^{\sigma(t)} \frac{X ds}{\sqrt{aD} - s\sqrt{k}} + \int_0^{\sigma(t)} \frac{Y ds}{\sqrt{aD} + s\sqrt{k}}$$

Con X e Y, tali che

$$(\sqrt{aD} + s\sqrt{k}) X + (\sqrt{aD} - s\sqrt{k}) Y = 1$$

ovvero

$$Xs\sqrt{k} - Ys\sqrt{k} = 0 \quad X\sqrt{aD} + Y\sqrt{aD} = 1$$

e se $X = Y$ allora $X = \frac{1}{2\sqrt{aD}}$

l'integrale diventa quindi

$$\int_0^{\sigma(t)} \frac{ds}{aD - ks^2} = \frac{1}{2\sqrt{aD}} \left[\int_0^{\sigma(t)} \frac{ds}{\sqrt{aD} + s\sqrt{k}} + \int_0^{\sigma(t)} \frac{ds}{\sqrt{aD} - s\sqrt{k}} \right]$$

$$\frac{1}{2\sqrt{aDk}} \left[\ln(\sqrt{aD} + \sqrt{k}\sigma(t)) - \ln(\sqrt{aD} - \sqrt{k}\sigma(t)) \right] =$$

$$\frac{1}{2\sqrt{aDk}} \ln\left(\frac{\sqrt{aD} + \sqrt{k}\sigma(t)}{\sqrt{aD} - \sqrt{k}\sigma(t)}\right)$$

Ovvero, tornando alla formula iniziale, si può ricavare $\sigma(t)$:

$$\frac{1}{2\sqrt{aDk}} \ln\left(\frac{\sqrt{aD} + \sqrt{k}\sigma(t)}{\sqrt{aD} - \sqrt{k}\sigma(t)}\right) = t$$

$$\ln\left(\frac{\sqrt{aD} + \sqrt{k}\sigma(t)}{\sqrt{aD} - \sqrt{k}\sigma(t)}\right) = 2t\sqrt{aDk}$$

$$\frac{\sqrt{aD} + \sqrt{k}\sigma(t)}{\sqrt{aD} - \sqrt{k}\sigma(t)} = e^{2t\sqrt{aDk}}$$

$$\sqrt{aD} + \sqrt{k}\sigma(t) = e^{2t\sqrt{aDk}}\sqrt{aD} - e^{2t\sqrt{aDk}}\sqrt{k}\sigma(t)$$

E infine

$$\sqrt{k}\sigma(t) + e^{2t\sqrt{aDk}}\sqrt{k}\sigma(t) = e^{2t\sqrt{aDk}}\sqrt{aD} - \sqrt{aD}$$

$$\sigma(t) = \frac{\sqrt{aD}(e^{2t\sqrt{aDk}} - 1)}{\sqrt{k}(e^{2t\sqrt{aDk}} + 1)}$$

Si può verificare il risultato inserendo la funzione appena ottenuta nell'equazione

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\sqrt{aD}(e^{2t\sqrt{aDk}} - 1)}{\sqrt{k}(e^{2t\sqrt{aDk}} + 1)} \right) = aD - k \left(\frac{\sqrt{aD}(e^{2t\sqrt{aDk}} - 1)}{\sqrt{k}(e^{2t\sqrt{aDk}} + 1)} \right)^2$$

dove

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \left(\frac{\sqrt{aD} (e^{2t\sqrt{aDk}} - 1)}{\sqrt{k} (e^{2t\sqrt{aDk}} + 1)} \right) \\ &= \sqrt{\frac{aD}{k}} \frac{2\sqrt{aDk} e^{2\sqrt{aDk}} (e^{2t\sqrt{aDk}} + 1) - 2\sqrt{aDk} e^{2\sqrt{aDk}} (e^{2t\sqrt{aDk}} - 1)}{(e^{2t\sqrt{aDk}} + 1)^2} \\ &= \frac{4aDe^{2t\sqrt{aDk}}}{(e^{2t\sqrt{aDk}} + 1)^2} \end{aligned}$$

Quindi si ha:

$$\begin{aligned} \frac{4aDe^{2t\sqrt{aDk}}}{(e^{2t\sqrt{aDk}} + 1)^2} &= aD - k \left(\frac{\sqrt{aD}e^{2t\sqrt{aDk}} - 1}{\sqrt{aD}e^{2t\sqrt{aDk}} + 1} \right)^2 \\ 4aDe^{2t\sqrt{aDk}} &= aD (e^{t\sqrt{aDk}} + 1)^2 - aD (e^{t\sqrt{aDk}} - 1)^2 \\ 4aDe^{2t\sqrt{aDk}} &= aDe^{4t\sqrt{aDk}} + 2aDe^{2t\sqrt{aDk}} + aD - e^{4t\sqrt{aDk}} + 2aDe^{2t\sqrt{aDk}} - aD \\ 4aDe^{2t\sqrt{aDk}} &= 4aDe^{2t\sqrt{aDk}} \end{aligned}$$

il che significa che

$$\sigma(t) = \frac{\sqrt{aD}e^{2t\sqrt{aDk}} - 1}{\sqrt{aD}e^{2t\sqrt{aDk}} + 1} = \frac{\sqrt{aD}}{\sqrt{k}} \tanh(t\sqrt{aDk})$$

e la soluzione corrisponde alla 5.5.

Anche qui, nella fase di scarica $t_0 = t_{stop}$ e $y_0 = \sigma_{stop} = \sigma(t_{stop})$. La soluzione è

$$\sigma(t) = \frac{1}{\frac{1}{\sigma_{stop}} + k_2(t - t_{stop})} + \sigma_0$$

e la soluzione coincide con la 5.6.

Bibliografia

1. Kang-Jun Baeg, Maddalena Binda, Dario Natali, Mario Caironi, and Yong-Young Noh. Organic light detectors: photodiodes and phototransistors. *Advanced Materials*, 25(31):4267–4295, 2013.
2. Christopher J Bardeen. Excitonic processes in molecular crystalline materials. *MRS bulletin*, 38(01):65–71, 2013.
3. Veaceslav Coropceanu, Yuan Li, Yuanping Yi, Lingyun Zhu, and Jean-Luc Brédas. Intrinsic charge transport in single crystals of organic molecular semiconductors: A theoretical perspective. *Mrs Bulletin*, 38(01):57–64, 2013.
4. Beatrice Fraboni, Andrea Ciavatti, Francesco Merlo, Luca Pasquini, Anna Cavallini, Alberto Quaranta, Annalisa Bonfiglio, and Alessandro Fraleoni-Morgera. Organic semiconducting single crystals as next generation of low-cost, room-temperature electrical x-ray detectors. *Advanced Materials*, 24(17):2289–2293, 2012.
5. Dipti Gupta, Namho Jeon, and Seunghyup Yoo. Modeling the electrical characteristics of tips-pentacene thin-film transistors: Effect of contact barrier, field-dependent mobility, and traps. *Organic electronics*, 9(6):1026–1031, 2008.
6. Hui Jiang and Christian Kloc. Single-crystal growth of organic semiconductors. *MRS bulletin*, 38(01):28–33, 2013.
7. Wolfgang L Kalb, Simon Haas, Cornelius Krellner, Thomas Mathis, and Bertram Batlogg. Trap density of states in small-molecule organic semiconductors: A quantitative comparison of thin-film transistors with single crystals. *Physical Review B*, 81(15):155315, 2010.
8. A Köhler and H Bässler. Electronic processes in organic semiconductors,

- j, 2015.
9. M Kuik, LJA Koster, GAH Wetzelaer, and PWM Blom. Trap-assisted recombination in disordered organic semiconductors. *Physical review letters*, 107(25):256805, 2011.
 10. Ioannis Kymissis. *Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization*. Springer Science & Business Media, 2008.
 11. Ignacio Gutiérrez Lezama and Alberto F Morpurgo. Progress in organic single-crystal field-effect transistors. *MRS bulletin*, 38(01):51–56, 2013.
 12. Hanying Li, Gaurav Giri, Jeffrey B-H Tok, and Zhenan Bao. Toward high-mobility organic field-effect transistors: Control of molecular packing and large-area fabrication of single-crystal-based devices. *MRS bulletin*, 38(01):34–42, 2013.
 13. Quan Li. *Self-Organized Organic Semiconductors: From Materials to Device Applications*. John Wiley & Sons, 2011.
 14. Hiromi Minemawari, Toshikazu Yamada, Hiroyuki Matsui, Jun'ya Tsutsumi, Simon Haas, Ryosuke Chiba, Reiji Kumai, and Tatsuo Hasegawa. Inkjet printing of single-crystal films. *Nature*, 475(7356):364–367, 2011.
 15. Vitaly Podzorov. Organic single crystals: Addressing the fundamentals of organic electronics. *MRS bulletin*, 38(01):15–24, 2013.
 16. Zachary Stewart. Organic thin-film transistors and tips-pentacene. 2013.

Ringraziamenti

Ringrazio la professoressa Beatrice Fraboni, per avermi dato la possibilità di mettermi alla prova in un campo così affascinante e per me sconosciuto come quello dei semiconduttori organici.

Ringrazio particolarmente il dottor Tobias Cramer che mi ha assistito durante le misure, l'elaborazione dei dati e la stesura della tesi, dandomi fiducia e permettendomi di confrontarmi con questioni che mi hanno insegnato più di un intero anno di corso, seguendomi sempre con una pazienza sconfinata.