

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Studio di fotoconducibilità di cristalli di
TIPS-pentacene

Relatore:
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:
Andrea Vezzani

Correlatore:
Dott. Andrea Ciavatti

Sessione III
Anno Accademico 2014/2015

Alla mia famiglia

Sommario

I semiconduttori organici presentano proprietà che consentono la produzione di dispositivi impensabili fino a pochi anni fa: sono flessibili, leggeri e robusti, ed inoltre facili ed economici da depositare.

La loro capacità di rivelare direttamente la radiazione ionizzante, convertendola in segnale elettrico, li pone come ottimi candidati per una nuova generazione di rivelatori a stato solido per raggi X, utilizzabili in situazioni e luoghi prima inaccessibili a quelli inorganici, o addirittura comodamente indossabili.

Tuttavia i fenomeni di fotogenerazione e raccolta di carica in questi materiali non sono ancora completamente compresi. Ottimali per lo studio di queste ed altre proprietà intrinseche sono le forme di impacchettamento a cristallo singolo.

Questa tesi analizza e confronta i segnali elettrici di campioni di cristalli singoli di TIPS-pentacene quando esposti a flussi crescenti di radiazione visibile e di raggi X a diversi voltaggi, proponendo dei modelli per la loro interpretazione. Viene inoltre riportato un confronto con le stesse misure effettuate su un campione dello stesso materiale in forma di film sottile.

Indice

Introduzione	3
1 Semiconduttori organici	5
1.1 Molecole organiche e semiconduttori organici	5
1.2 Trasporto di carica	7
1.3 Fotogenerazione di carica	10
1.4 TIPS-pentacene	13
1.5 Fotosensibilità non lineare nei semiconduttori organici	15
1.5.1 Modello di interazione multi-particella	15
1.5.2 Modello con stretched exponential	17
2 Apparato sperimentale	19
2.1 Strumenti per la caratterizzazione elettrica	19
2.2 Irraggiamento con luce visibile ($\lambda = 430 \text{ nm}$)	20
2.2.1 Lampada QTH	21
2.3 Irraggiamento con raggi X	24
2.3.1 Tubo radiogeno al molibdeno	25
2.4 Campioni studiati	27
2.4.1 Free-standing single crystal (SC)	27
2.4.2 Thin film (DC)	28
3 Fotoconducibilità in TIPS-pentacene	30
3.1 Protocolli per l'analisi del campione	30
3.2 Luce visibile ($\lambda = 430 \text{ nm}$)	33
3.3 Raggi X	36
4 Analisi dei dati	40
4.1 Injected Charge Density	41
4.2 Internal Quantum Efficiency	47
Bibliografia	53

Introduzione

Negli ultimi 15 anni si è osservato un crescente interesse verso l'elettronica organica, sia a livello accademico che industriale[1]: tali dispositivi sono prodotti con processi tecnologici a basso fabbisogno energetico, e possono essere trasparenti, flessibili e depositati su grandi superfici.

Alla base di queste tecnologie ci sono i semiconduttori organici, materiali basati sulla coniugazione degli atomi di carbonio, le cui proprietà fisiche risultano complesse e tuttora non ancora completamente comprese. Grande interesse rivestono, per il loro studio, i semiconduttori organici in forma di cristalli singoli[2], ossia le strutture che presentano il maggior ordine molecolare e quindi più adatte per lo studio di proprietà intrinseche.

I materiali organici, infatti, tenuti insieme da deboli forze di Van der Waals, hanno generalmente conformazioni molto meno ordinate dei semiconduttori inorganici, legati questi da legami covalenti o metallici, e ciò rende i sistemi organici molto più complessi da studiare.

I semiconduttori organici sono utilizzati in celle solari (OPV), dispositivi emettitori di luce (OLED) e come transistor per un'elettronica flessibile (OTFT). Recentemente, è stata osservata anche la loro capacità di rivelare direttamente la radiazione ionizzante convertendola in segnale elettrico: i recenti lavori su questi materiali indicano che i semiconduttori organici sono degli ottimi candidati per una nuova generazione di rivelatori a stato solido per raggi X di grandi superfici, flessibili, robusti e in grado di operare a temperatura ambiente, che possono essere prodotti a basso costo tramite processi di stampa su substrati.

Questo lavoro di tesi consiste di uno studio dei fenomeni di fotoconducibilità sotto luce visibile e sotto raggi X, in campioni di cristalli singoli di TIPS-pentacene (6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene), per la cui descrizione e interpretazione sono proposti due modelli, adatti a descrivere situazioni differenti.

Nel primo capitolo sono illustrate in maniera sintetica le caratteristiche fondamentali dei semiconduttori organici e delle loro proprietà: particolare attenzione viene data ai fenomeni di fotogenerazione e trasporto di carica. Viene poi introdotto il materiale che compone i campioni studiati, il TIPS-pentacene. Il capitolo si conclude con la descrizione dei modelli proposti per l'interpretazione dei fenomeni di fotoconducibilità.

Nel secondo capitolo sono descritti gli strumenti utilizzati e le procedure sperimentali impiegate negli esperimenti di irraggiamento dei campioni con radiazione visibile e raggi X. Infine, sono esposte le caratteristiche fisiche dei campioni di TIPS-pentacene utilizzati.

Nel terzo capitolo sono riportate le misure acquisite durante gli esperimenti e i protocolli per l'acquisizione delle stesse. Sono riportate le caratteristiche corrente-tensione dei campioni e le correnti misurate durante gli esperimenti di irraggiamento.

Il quarto capitolo contiene l'analisi dei dati sperimentali, l'introduzione degli importanti parametri *ICD* (*Injected Charge Density*) e *IQE* (*Internal Quantum Efficiency*) e una discussione in cui vengono confrontati i risultati dell'analisi.

Capitolo 1

Semiconduttori organici

In questo capitolo verrà fornita una breve panoramica sui semiconduttori organici ed alcune delle loro principali proprietà, concentrandosi soprattutto sull'introdurre il materiale studiato in questo lavoro, il TIPS-pentacene, e le sue proprietà fotoelettriche.

1.1 Molecole organiche e semiconduttori organici

In generale, possiamo definire una molecola organica come un composto chimico contenente atomi di carbonio (un elemento tetravalente appartenente al IV gruppo della tavola periodica) con legami covalenti ibridizzati, legati ad altri composti leggeri come idrogeno, ossigeno, azoto od altri elementi.

La configurazione elettronica del carbonio, $1s^2 2s^2 2p^2$, si presta, secondo la teoria degli orbitali ibridi, a tre diverse ibridizzazioni: sp , sp^2 e sp^3 .

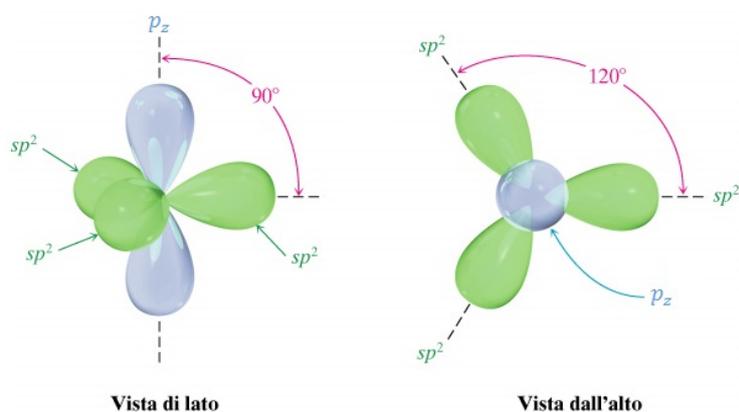


Figura 1.1: Schema dell'atomo di carbonio con ibridizzazione sp^2

A questa versatilità, che ha come conseguenza la possibilità di formare legami doppi o tripli con altrettanti atomi, è da attribuire l'enorme varietà di forme dei composti organici.

L'ibridizzazione sp^2 in particolare è di grande importanza: è la combinazione di un orbitale di tipo s con due di tipo p , il cui risultato sono tre orbitali ibridi detti appunto orbitali sp^2 , i quali si dispongono con geometria planare, con angoli di 120° l'uno dall'altro. *Figura 1.1*.

L'orbitale p non coinvolto nell'ibridizzazione, che si dispone perpendicolarmente al piano formato dagli orbitali ibridi, è chiamato orbitale p_z .

Nell'ibridazione sp^2 tre dei quattro elettroni di valenza del carbonio sono localizzati negli orbitali ibridi, e vengono utilizzati per formare dei legami σ (sovrapposizione di due orbitali sp^2) con altri tre atomi, mentre il quarto, localizzato nell'orbitale p_z , forma un legame covalente con un elettrone di un atomo di carbonio vicino tramite un legame orbitale π . In *Figura 1.2* vediamo questi legami per una molecola di etilene (C_2H_4).

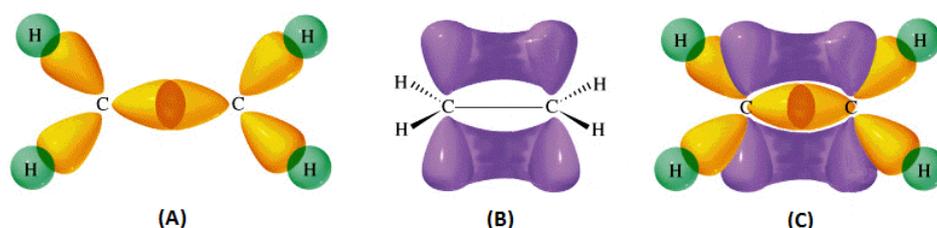


Figura 1.2: Legami orbitali: A) legami σ , B) legami π , C) Molecola complessiva

Il fatto che il legame π si possa formare in due posti diversi fa sì che esistano due disposizioni egualmente probabili per i doppi legami, dette forme di risonanza.

Questa ibridazione consente la formazione di una struttura esagonale, chiamata anello benzenico, in cui sei atomi di carbonio si legano assieme a sei atomi di idrogeno. Gli anelli benzenici, a loro volta, si possono unire a formare catene dette aceni.

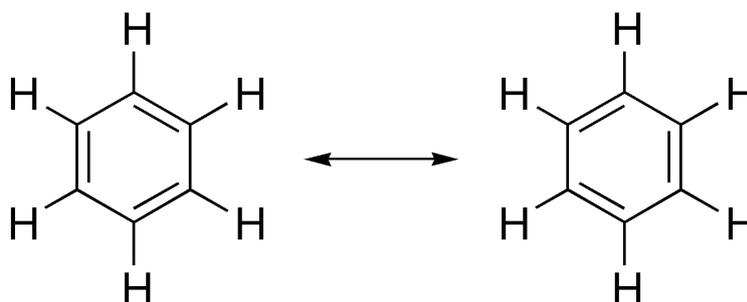


Figura 1.3: Anello benzenico con le sue forme di risonanza

Se la catena è composta da una decina o più di anelli benzenici, si parla di acene polimerico, viceversa di acene oligomerico.

I semiconduttori organici sono materiali organici con proprietà semiconduttive, composti da particolari molecole dette *coniugate*, di cui gli aceni sono un esempio.

Il particolare tipo di legame molecolare degli anelli benzenici (e di tutte le molecole coniugate), costituito dall'alternarsi di legami singoli (σ) e doppi (σ e π) alternati, prende il nome di π -coniugazione.

1.2 Trasporto di carica

All'interno di un acene, N coppie di elettroni negli orbitali π degli anelli benzenici, interagendo tra di loro, formano un'unica struttura con N orbitali di legame π ed N orbitali di antilegame π^* , in cui i $2N$ elettroni occupano gli orbitali di legame.

Osservando che un'elettrone eccitato passa da un orbitale di legame ad uno di antilegame, possiamo considerare i due insiemi di orbitali come due bande, rispettivamente di valenza e conduzione.

Chiamiamo *energy gap* il salto energetico più piccolo, quello tra l'orbitale di legame più energetico (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) e quello di antilegame meno energetico (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital). *Figura 1.4*.

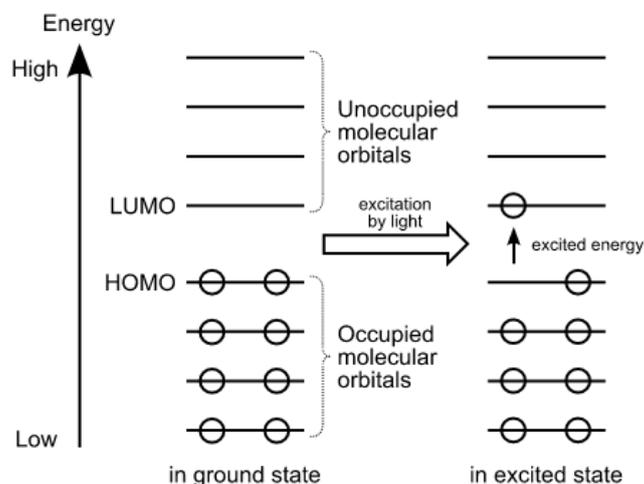


Figura 1.4: Gli orbitali HOMO e LUMO

In modo del tutto analogo possiamo considerare l'interazione dei livelli energetici degli elettroni negli orbitali π di M molecole interagenti, come nel caso dei cristalli: gli N orbitali di ogni acene si combinano a formare una struttura con $M \cdot N$ stati diversi delocalizzati sulle molecole.

Se M è molto grande, i livelli energetici si avvicinano fra loro a formare una banda continua di stati occupati e una di stati non occupati, analoghe a quelle di conduzione e di valenza dei semiconduttori inorganici.

La struttura a bande descritta è rappresentata in *Figura 1.5*.

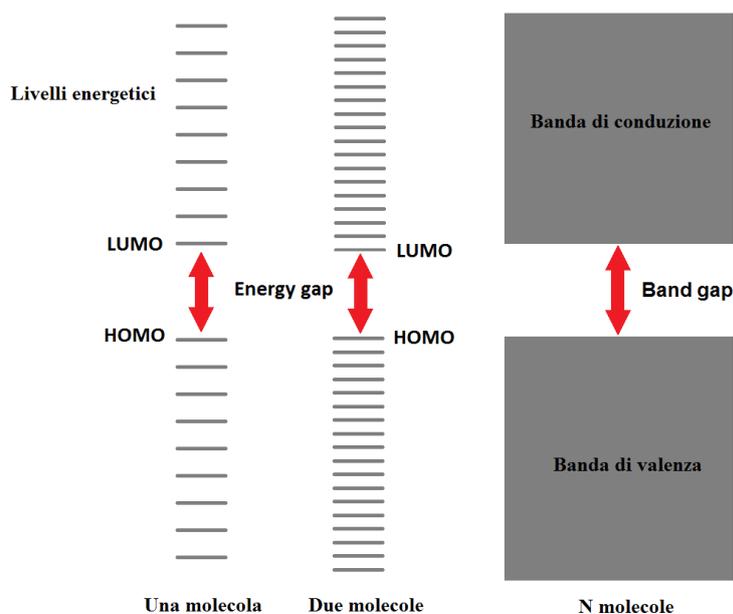


Figura 1.5: Struttura a bande

È principalmente questo il motivo per cui la coniugazione è fondamentale per le proprietà conduttrici del materiale: molecole con singoli legami σ o con soli legami doppi formano cristalli con gap energetici molto ampi, i quali risultano degli isolanti.

In molti semiconduttori organici il band gap è dell'ordine di 2-3 eV, molto più grande di quello delle loro controparti inorganiche (silicio, germanio e arsenurio di gallio), che presentano gap di circa 1 eV.

Questa larga differenza energetica permette però la presenza di livelli molto profondi, che rendono i processi elettronici molto più lenti. Questo suggerisce che i semiconduttori organici non siano adatti ad un impiego nell'elettronica veloce.

Dunque, per un cristallo contenente un grande numero di molecole interagenti, possiamo descrivere la funzione d'onda degli elettroni eccitati come diffusa uniformemente su tutto il cristallo stesso con un andamento periodico, funzione del potenziale di ogni molecola. Questa situazione è analoga a quella dei semiconduttori inorganici, ed è detta trasporto band-like (per bande). I portatori di carica in questo modello sono gli elettroni e le lacune.

Nei composti organici, legati da deboli forze di Van der Waals, i movimenti vibrazionali delle molecole nel cristallo non sono tuttavia trascurabili, al contrario di quelli degli atomi nei reticoli cristallini dei semiconduttori inorganici, legati da forti legami covalenti.

Recenti studi sul trasporto nei cristalli altamente ordinati mostrano che il convenzionale modello di trasporto per bande non rappresenta una adeguata descrizione del trasporto di carica nei semiconduttori organici ad alte temperature: la mobilità del trasporto band-like risulta proporzionale ad una potenza negativa della temperatura, che, crescendo, provoca un aumento delle vibrazioni molecolari.

Oltre a questi movimenti, i semiconduttori organici differiscono da quelli inorganici per una minor regolarità del reticolo cristallino e per una maggiore incidenza di imperfezioni.

Queste caratteristiche possono interferire con la mobilità del trasporto per bande, rompendo la struttura a bande e provocando una localizzazione dei portatori di carica su diverse aree del cristallo[3].

Un secondo modello può essere utilizzato per descrivere questa situazione, chiamato modello di trasporto per *hopping*: la molecola viene deformata dalla presenza del portatore di carica, riorganizzandosi per minimizzare l'energia del sistema.

Il risultato di questo processo è un *polarone*, una carica con la sua deformazione del reticolo, o quanto di vibrazione, che prende il nome di *fonone*. *Figura 1.6*.

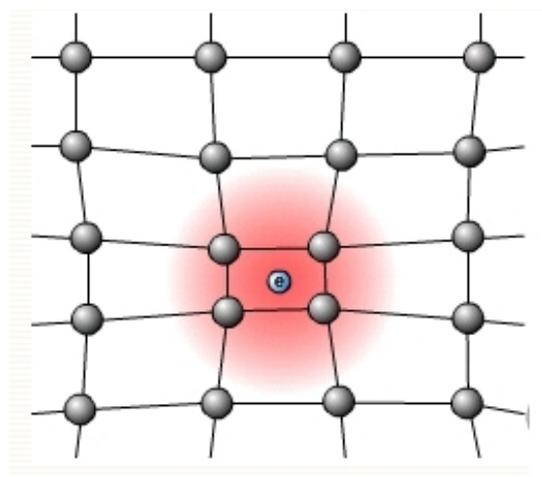


Figura 1.6: Un polarone

I dipoli indotti nelle molecole attorno al portatore carica vibrano per mezzo dell'agitazione termica, e nel caso che si verifichi una disposizione tale da favorire la dislocazione del portatore su un'altra molecola, esso verrà spinto a "saltare" su di essa.

Questo tipo di trasporto, tipico dei semiconduttori organici disordinati e policristallini, è favorito da una temperatura più alta, mentre a basse temperature la mobilità è principalmente dovuta all'effetto tunnel.

1.3 Fotogenerazione di carica

Nei semiconduttori organici è possibile considerare come elettroni otticamente attivi soltanto quelli orbitali π , avendo questi un'energia di legame nettamente inferiore a quelli localizzati negli orbitali σ .

In questi materiali, in seguito all'assorbimento di un fotone, viene generato uno stato eccitato neutro, chiamato *eccitone*: una coppia elettrone-lacuna con un'energia di legame di pochi centinaia di meV. Questi eccitoni fotogenerati sono uno stato eccitato senza spin, ossia un *singoletto*.

Tuttavia bisogna ricordare che l'orientamento relativo degli spin della coppia elettrone-lacuna è di grande importanza nei materiali organici, per via della forte correlazione della coppia: dunque, in aggiunta al singoletto, possono essere generati anche *tripletti di eccitoni* (anche se non tramite assorbimento di fotoni).

Gli eccitoni hanno un'energia di legame relativamente forte, conseguenza della bassa costante dielettrica, della correlazione elettrone-elettrone e dell'accoppiamento elettrone-fonone, peculiare dei composti π -coniugati. La debole energia di legame inibisce la dissociazione spontanea dell'eccitone in un elettrone e in una lacuna liberi, come invece succede nei semiconduttori inorganici. Nei semiconduttori organici, inoltre, la fotogenerazione deve competere con altri fenomeni che ostacolano la produzione di carica: il decadimento radiativo, con scale temporali dell'ordine dei ns, la diffusione degli eccitoni, con lunghezze dell'ordine dei 10 nm, ed il quenching degli stessi.

Un metodo ampiamente usato nelle celle solari organiche per migliorare il rendimento della fotogenerazione è quello di sfruttare il fenomeno della separazione di carica fotoindotta, il quale si verifica all'interfaccia donatore-accettore (D-A). *Figura 1.7*.

Chiamiamo *donatori* quelle molecole caratterizzate da un basso potenziale di ionizzazione, mentre *accettori* quelle con un'alta affinità elettronica.

Un eccitone, generato tramite fotoeccitazione di una molecola D (o A), raggiungendo l'interfaccia D-A decade in uno *stato di trasferimento di carica* (CT), con l'elettrone che si colloca nel più basso orbitale molecolare non occupato (LUMO) di A e la lacuna nel più alto orbitale molecolare occupato (HOMO) di D, purché lo stato CT rappresenti la configurazione con energia minore.

Il principale vantaggio dello stato CT è che la coppia elettrone-lacuna è meno coulombianamente legata e dunque più incline alla dissociazione, ed inoltre l'intero processo si svolge su una scala temporale inferiore ai 100 fs, rendendolo molto competitivo con i fenomeni di disattivazione dell'eccitone menzionati in precedenza.

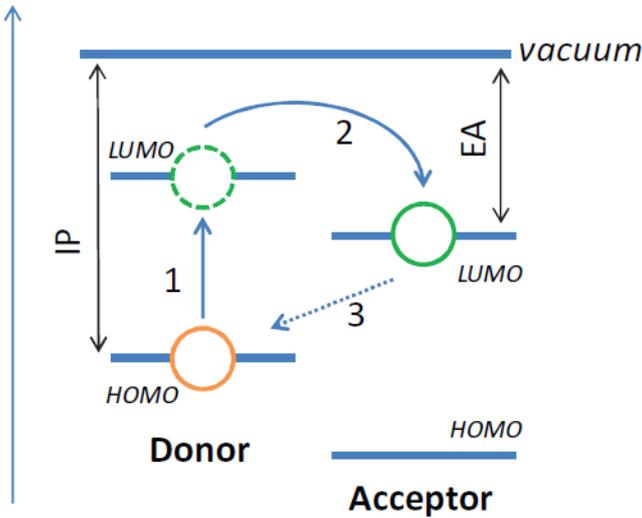


Figura 1.7: Schema semplificato dell'interfaccia D/A: il processo 1 è la creazione di un eccitone, il processo 2 la separazione di carica nell'interfaccia, il 3 la possibile, ma inefficace, ricombinazione elettrone-lacuna.

Un meccanismo differente è invece responsabile della fotocorrente nei fotoconduttori organici.

A causa dell'energia di legame, tra l'eccitone e la coppia di cariche libere si frappone una barriera di potenziale non trascurabile, che può essere ridotta tramite l'applicazione di un campo elettrico esterno, sotto l'effetto del quale le cariche si separano, migrando verso i rispettivi elettrodi e dando origine ad una *fotocorrente*.

La fotocorrente di un simile processo è descritta dall'equazione

$$I_{cc} = \Psi nq \quad (1.1)$$

dove q è la carica elementare, Ψ il tasso di assorbimento fotonico ed n il numero di coppie elettrone-lacuna generate da ogni fotone.

Questo semplice modello risulta però inefficace per la previsione della fotocorrente dei fotoconduttori organici, prevedendo una corrente massima di due ordini di grandezza inferiore a quelle misurate.

La presenza di una fotocorrente così grande è da ricondurre ad un incremento di conduttività dovuto al *guadagno fotoconduttivo* (G) che si manifesta quando i portatori di carica liberi fotogenerati si accumulano all'interno del semiconduttore organico, attraversando il materiale tra gli elettrodi molte volte prima che si verifichi una ricombinazione.

Questo meccanismo conduce ad una fotocorrente amplificata:

$$\Delta I_{PG} = GI_{cc} \quad (1.2)$$

Tuttavia, per garantire la neutralità di carica, per ogni portatore raccolto, un altro verrà iniettato fino al verificarsi di una ricombinazione elettrone-lacuna: dunque, mentre le cariche fotogenerate si accumulano nel semiconduttore, cariche libere di segno opposto devono essere iniettate dall'elettrodo, accumulandosi progressivamente.

Un incremento della concentrazione dei portatori fotogenerati ρ risulta in un aumento della corrente ΔI_{PG} secondo l'equazione

$$\Delta I_{PG} = Wh\rho\mu E \quad (1.3)$$

Dove W è la larghezza del canale semiconduttore, h il suo spessore, $E = V/L$ il campo elettrico (rapporto tra la differenza di potenziale V e la distanza tra gli elettrodi L) e μ è la mobilità dei portatori.

Nei materiali organici ottenere un trasporto di carica efficiente per entrambi i portatori di carica è un problema non triviale: dunque, proseguendo nella descrizione del fenomeno, occorre distinguere tra elettroni e lacune.

Questa differenza di trasporto tra i portatori può essere dovuta sia ad una differente mobilità che alla presenza di trappole per una delle due specie. In particolare, per le misure a condizioni ambientali, è importante considerare la presenza dell'ossigeno che agisce da trappola per gli elettroni.

L'ipotesi è dunque che gli elettroni e le lacune fotogenerate subiscano due destini differenti: le lacune seguono il campo elettrico fino all'elettrodo, dove vengono raccolte, mentre gli elettroni rimangono intrappolati nel cristallo, provocando l'accumulo di carica descritto.

Dunque sono le lacune, di segno positivo, a essere continuamente iniettate nel materiale. Di conseguenza, per ogni coppia elettrone-lacuna fotogenerata, più di una lacuna contribuisce alla fotocorrente, causando il guadagno fotoconduttivo.

Cruciale per l'amplificazione descritta da questo modello è il lento tempo di ricombinazione elettrone-lacuna τ , causato dalla presenza di trappole di carica che rimuovono gli elettroni dai processi di ricombinazione.

1.4 TIPS-pentacene

Il *pentacene* è un semiconduttore organico oligomero con formula organica $C_{22}H_{14}$, formato da una catena di cinque anelli benzenici.

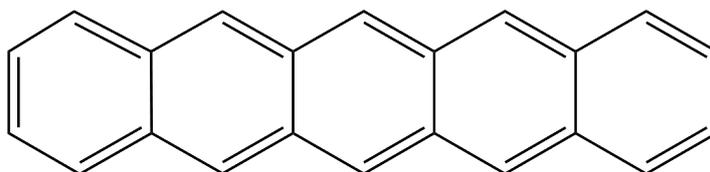


Figura 1.8: Molecola di pentacene

Per ottenere una conduzione di corrente all'interno del materiale, occorre che un portatore di carica salti da una molecola all'altra. Dunque, per ottimizzare il trasporto di carica, è necessario massimizzare l'accoppiamento fra gli orbitali π degli anelli benzenici, riducendo la distanza reciproca tra le molecole.

Il pentacene, pur avendo un buon ordine cristallino, mostra una struttura cristallina a "spina di pesce", dove ogni molecola è posizionata perpendicolarmente ai suoi primi vicini, minimizzando la sovrapposizione degli orbitali HOMO[4]. *Figura 1.9.*

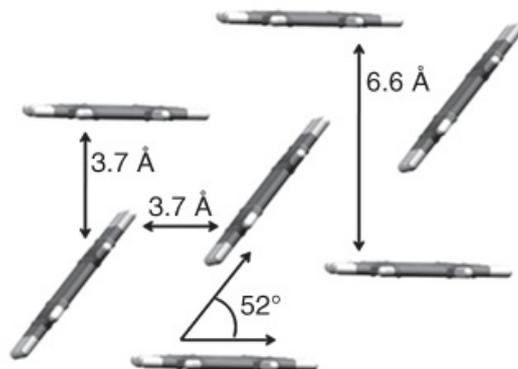


Figura 1.9: Impacchettamento cristallino del pentacene(da [5])

Il pentacene è inoltre insolubile nella maggior parte dei solventi organici, ed essendo facilmente ossidabile necessita di processi di deposizione a vuoto. Per risolvere questi problemi, uno dei metodi utilizzati è quello di produrre molecole derivate dal pentacene.

Il *TIPS-pentacene* è appunto uno di questi derivati, ottenuto sostituendo all'atomo di idrogeno legato all'anello centrale il *gruppo funzionale* triisopropilsilylethynyl. Il nome

completo della molecola, *6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene*, suggerisce la struttura mostrata in *Figura 1.10*, con i gruppi funzionali legati al pentacene nelle posizioni 6 e 13.

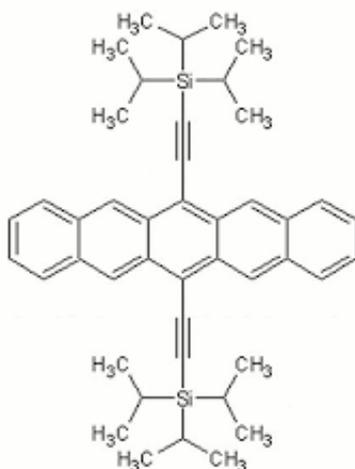


Figura 1.10: Struttura del TIPS-pentacene

Il TIPS-pentacene (formula chimica $C_{44}H_{54}Si_2$) è solubile nei solventi organici più comuni, e inoltre i gruppi funzionali modificano disposizione delle molecole nel cristallo, favorendo una struttura a molecole parallele rispetto a quella a spina di pesce, e migliorando la sovrapposizione degli orbitali HOMO (*Figura 1.11*).

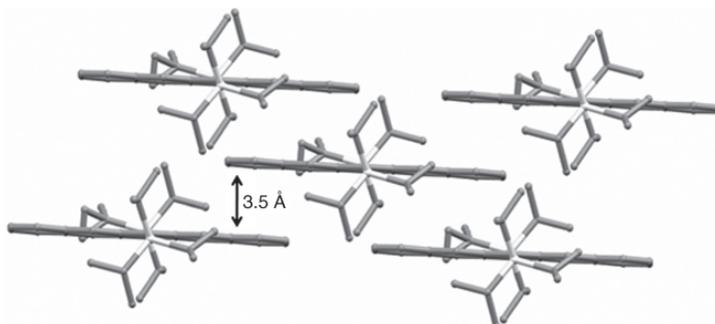


Figura 1.11: Impacchettamento cristallino del TIPS-pentacene (da [5])

Per queste sue proprietà, il TIPS-pentacene sta aprendo la strada verso la realizzazione di fotorivelatori flessibili, di ampie dimensioni e a basso costo, sfruttando tecniche di crescita da soluzione, quali l'inkjet printing.

1.5 Fotosensibilità non lineare nei semiconduttori organici

Riportiamo ora due modelli che descrivono i processi di fotogenerazione nei semiconduttori organici: il primo, chiamato *modello di interazione multi-particella* è stato sviluppato e verificato per cristalli altamente ordinati, come i single crystal, sottoposti a luce visibile[6]. Il secondo, chiamato *modello a stretched exponential*, è più appropriato per descrivere le strutture disordinate come i film sottili, sottoposti ad illuminazione con raggi X[8].

1.5.1 Modello di interazione multi-particella

È stato osservato[6] che nei semiconduttori organici altamente ordinati la fotoconduttività, come funzione intensità di eccitazione, può essere descritta da una legge di potenza con esponenti decrescenti all'aumentare dell'intensità di eccitazione.

Il modello proposto per descrivere questo comportamento si basa sul fatto che nei semiconduttori organici la maggior parte della fotocorrente scorre sulla superficie, dove è più facile avvenga la dissociazione degli eccitoni: l'assorbimento di un fotone porta alla generazione di specie eccitoniche con un tempo di vita medio sufficientemente lungo da consentire loro di raggiungere la superficie del cristallo, dove si dissociano, con una certa efficienza quantica, in una coppia di cariche libere, che contribuiscono alla fotocorrente.

La fotoeccitazione iniziale, nei semiconduttori organici, genera un eccitone con spin 0, ossia un singoletto, che ha un tempo di vita medio molto breve: questo singoletto eccitonico può rilassare emettendo radiazione oppure scindersi in tripletti (spin 1) eccitonici tramite fissione: i due tripletti eccitonici possono ricombinarsi tramite fusione in un singoletto emissivo (con le stesse caratteristiche del singoletto fotogenerato) o "spegnersi" (*triplet quenching*).

La ricombinazione radiativa tra tripletti è tuttavia un fenomeno quantisticamente proibito, ciò determina per questi un tempo di vita media per molto più lungo di quello dei singoletti, rendendo i tripletti eccitonici i candidati ideali per raggiungere i luoghi di dissociazione come la superficie e le interfacce.

La dinamica della densità di portatori di carica (n) e di quella dei singoletti (S) e tripletti (T) eccitonici soggetti ai fenomeni descritti è contenuta del sistema di equazioni 1.4, 1.5 e 1.8:

$$\frac{dS}{dt} = k_G - \frac{S}{\tau_S} + \frac{1}{2}f_T\gamma_T T^2 \quad (1.4)$$

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{T}{\tau_T} + 2f_S\frac{S}{\tau_S} - \gamma_T T^2 - \beta T - \gamma_a T n \quad (1.5)$$

$$\frac{dn}{dt} = \beta T - \gamma_n(n_0 + n)n \quad (1.6)$$

Dove k_G è il termine di generazione di un singoletto eccitonico tramite fotoassorbimento, τ_S e τ_T i tempi di vita media dei singoletti e dei tripletti, f_S la probabilità che un singoletto decada tramite fissione in due tripletti ed f_T la probabilità che due tripletti si fondano in un singoletto. n_0 è la concentrazione di portatori di carica di buio.

γ_T e γ_n sono i coefficienti di ricombinazione bimolecolare per i tripletti e per i portatori di carica. I fattori 2 e $\frac{1}{2}$ tengono conto del fatto che per ogni fissione di un singoletto vengono generati due tripletti e viceversa.

Il termine γ_a rappresenta la probabilità che i tripletti eccitonici collidano con i portatori di carica, risultando in un'annichilazione.

Infine, β è la probabilità che i tripletti si dissocino, generando la popolazione di portatori di carica n , i quali, avendo un tempo di vita medio maggiore anche di quello dei tripletti, sono i principali responsabili della fotoconduttività.

All'equilibrio, le densità delle specie coinvolte devono essere costanti:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dT}{dt} = \frac{dn}{dt} = 0 \quad (1.7)$$

Nel limite di fotoeccitazione debole i termini di interazione tra particelle possono essere trascurati ($T^2, T \cdot n \approx 0$) per la bassa densità di queste specie, mentre la densità di portatori fotogenerati è molto bassa ($n \ll n_0$): in questo regime troviamo $S, T \propto k_G$, e l'equazione che descrive la variazione della densità di portatori è

$$\frac{dn}{dt} = \gamma \cdot k_G - \frac{n}{\tau_{tr}} \quad (1.8)$$

con τ_{tr} , tempo di vita medio dei portatori di carica e γ efficienza quantica della fotogenerazione.

L'equazione 1.8 in 1.7 porta all'equazione 1.9

$$n = \gamma \cdot \tau_{tr} \cdot k_G \quad (1.9)$$

che corrisponde al primo regime, con esponente $\alpha = 1$.

Aumentando di poco la fotoeccitazione, i termini tripletto-tripletto e tripletto-carica sono ancora molto piccoli e la generazione di singoletti e tripletti eccitonici ancora lineari ($S, T \propto k_G$), la densità di portatori può essere sufficientemente elevata da rendere dominante la ricombinazione bimolecolare elettrone-lacuna, risultando in un andamento $n \propto k_G^{\frac{1}{2}}$, $\alpha = \frac{1}{2}$.

Quando la fotoeccitazione diventa elevata la fusione tra tripletti (T^2) diventa dominante, determinando gli andamenti $T \propto S^{\frac{1}{2}}$ e $n \propto k_G^{\frac{1}{4}}$, $\alpha = \frac{1}{4}$.

A livelli sufficienti di fotoeccitazione, la densità dei tripletti e delle cariche nei pressi della superficie del cristallo rende dominante il quenching dei tripletti, la ricombinazione di questi con le cariche libere, che avviene con tasso proporzionale al prodotto delle densità delle specie ($n \cdot T$), conducendo ad un andamento con $\alpha = \frac{1}{3}$.

È stato osservato che i valori di α sono dipendenti dalle condizioni del semiconduttore, essendo dipendenti dai difetti del cristallo e dalla presenza di trappole di carica che possono presentarsi, ad esempio, tramite ossidazione[7].

1.5.2 Modello con stretched exponential

Il modello cinetico a stretched exponential è un modello semplificato rispetto al precedente, che considera il processo di generazione e ricombinazione dipendente dal tempo di vita medio delle cariche[8].

Viene considerata una sola densità di portatori di carica fotogenerati ρ , e non è effettuata nessuna distinzione in base a dove avvengono le interazioni tra le particelle, mentre il tempo di vita medio τ delle particelle dipende in modo non lineare dalla densità dei portatori: $\tau = \tau(\rho)$.

Le trappole per le cariche come livelli energetici posizionati in profondità nel band gap che catturano gli elettroni. A causa di ciò, il trasporto elettronico è inibito ed è osservato soltanto il trasporto di lacune, come descritto nel paragrafo 1.3.

Il sistema di equazioni differenziali 1.4, 1.5, 1.8 si riduce dunque alla sola variazione temporale della concentrazione dei portatori quando il semiconduttore è sottoposto a irraggiamento:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = k_G - \frac{\rho(t)}{\tau(\rho)} = 0 \quad (1.10)$$

con

$$k_G = \frac{\Psi n q}{A h} \quad (1.11)$$

dove A e h sono l'area attiva e lo spessore del semiconduttore.

La concentrazione di portatori intrinseci ρ_i , generati termicamente o per impurità, è da considerarsi all'origine di una corrente di fondo costante.

I termini dell'equazione 1.10 sono rispettivamente, come nel modello precedente, un termine di fotogenerazione ed uno di ricombinazione dei portatori di carica: $\tau_r(\rho)$ rappresenta il tempo di vita medio dei portatori come cariche libere, ed è esprimibile attraverso l'equazione 1.12:

$$\tau(\rho) = \frac{\alpha}{\gamma} \left[\alpha \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) \right]^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (1.12)$$

dove α , ρ e γ sono costanti specifiche del materiale.

Possiamo a questo punto dare una definizione del guadagno fotoconduttivo introdotto nell'equazione 1.2:

$$G = \frac{\tau(\rho)}{\tau_t} \quad (1.13)$$

dove $\tau_t = L^2/\mu V$ è il tempo di transito delle lacune.

È l'equazione 1.12 a dare origine ad un rilassamento a stretched exponential in seguito all'esposizione alla radiazione elettromagnetica.

Le equazioni 1.3, 1.10 e 1.12 descrivono completamente la dinamica di fotogenerazione dei portatori di carica.

Nel caso in cui la radiazione incidente sia nulla, la soluzione di 1.10 si riduce allo stretched exponential

$$\rho = \rho_0 e^{-t \frac{\gamma}{\alpha}}$$

che descrive la decrescita della fotocorrente dovuta alle ricombinazioni di carica una volta spento il fascio luminoso.

Nel regime stazionario

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

l'equazione 1.10 si riduce alla

$$\frac{\rho}{\tau(\rho)} = \gamma \cdot k_G \quad (1.14)$$

L'equazione 1.14, data la non linearità di $\tau(\rho)$, mostra come questo modello preveda un esponente α costante, ma diverso da 1. Questa è una differenza sostanziale rispetto al modello precedente.

È stato dimostrato che lo stretched exponential si manifesta quando, invece di un singolo livello energetico di trappole, abbiamo una distribuzione di stati energetici, la cui ampiezza è descritta dal parametro γ [9].

Capitolo 2

Apparato sperimentale

In questo capitolo verranno descritti gli strumenti utilizzati per l'esperimento ed i campioni studiati.

2.1 Strumenti per la caratterizzazione elettrica

Le misure sperimentali sono state acquisite tramite l'elettrometro *Keithley 6517A*, un source measure unit capace di inviare e ricevere segnali in tensione e corrente.

Lo strumento è stato utilizzato con due programmi LabView per le acquisizioni delle caratteristiche corrente-tensione (I-V) dei campioni e per la misura dell'andamento temporale della corrente ($I - t$) durante gli esperimenti di irraggiamento.



Figura 2.1: Keithley 6517A

Per effettuare le misure di I-V si è scelto un range operativo tra -30 V e 30 V con un incremento del potenziale esterno di 0,5 V ogni $t_d = 500$ ms. Questo è il tempo di delay: il tempo di stabilizzazione del campione in seguito al cambiamento della tensione ai suoi capi, in cui lo strumento non acquisisce dati. È stata misurata anche la curva di ritorno, per verificare eventuali fenomeni di isteresi.

Durante l'acquisizione della corrente in funzione del tempo, invece, lo strumento eroga una tensione costante ai capi del campione, mentre contemporaneamente misura la

corrente che lo attraversa, a intervalli di 500 ms. Uno schema del setup per le misurazioni è riportato in *Figura 2.2*.

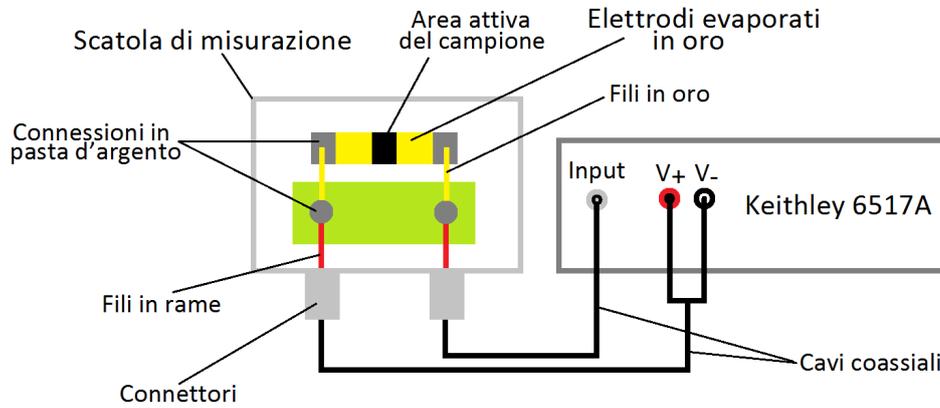


Figura 2.2: Schema dei collegamenti

2.2 Irraggiamento con luce visibile ($\lambda = 430 \text{ nm}$)

Per analizzare i diversi meccanismi di fotogenerazione e fotoconducibilità, i campioni sono stati sottoposti ad irraggiamento con due diversi fasci luminosi, uno nella frequenza del visibile e uno di raggi X.

Il fascio monocromatico di radiazione visibile è stato generato selezionando con un monocromatore solo la lunghezza d'onda di 430 nm nello spettro di emissione di una lampada QTH.

L'apparato sperimentale è rappresentato nella *Figura 2.3*.



Figura 2.3: Apparato sperimentale

2.2.1 Lampada QTH

La lampada QTH (*Quartz Thungsten Halogen*) è costituita da un filamento di quarzo immerso in una miscela di gas nobili, con una piccola percentuale di gas alogeno, racchiusi in un bulbo di quarzo.

L'andamento del suo spettro è concentrato principalmente nel visibile, ed è rassomigliante a quello di un corpo nero alla temperatura di 3000 K (anche se chiaramente il corpo nero avrà intensità maggiore), come si può vedere da un confronto tra gli spettri in *Figura 2.4*.

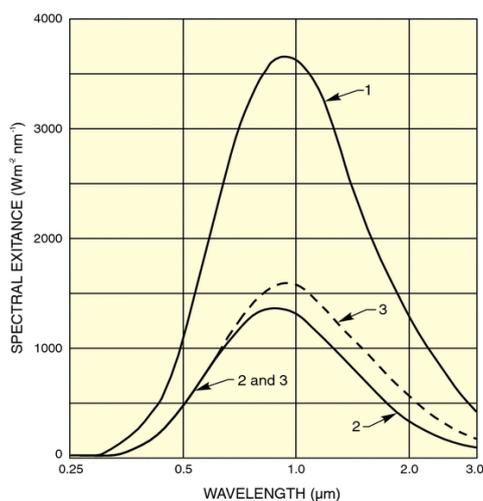


Figura 2.4: Confronto tra gli spettri di emissione a 3100 K. (1) un corpo nero, (2) una superficie di tungsteno e (3) corpo rigido di emissività 0.425

Per selezionare solo la radiazione di lunghezza d'onda 430 nm del suo spettro, la lampada è stata utilizzata accoppiata ad un monocromatore, un dispositivo che scompone un singolo fascio di luce policromatica in più fasci di luce monocromatica, permettendo di scegliere la lunghezza d'onda desiderata.

Nel monocromatore la luce policromatica che entra da una fessura viene inviata tramite un sistema ottico su un reticolo di diffrazione che scompone il fascio selezionando una determinata lunghezza d'onda, la radiazione monocromatica così prodotta viene mandata verso un secondo specchio che la direziona infine verso la fenditura di uscita. Uno schema di funzionamento è rappresentato in *Figura 2.5*.

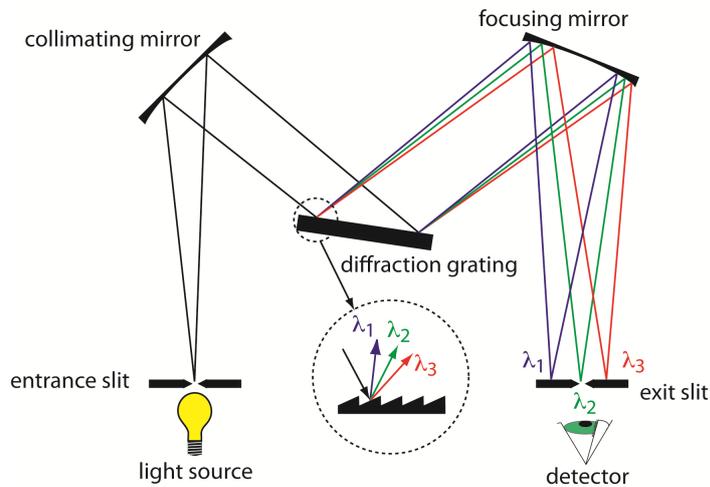


Figura 2.5: Schema di funzionamento di un monocromatore

Il campione è stato collegato tramite connessioni in pasta d'argento a due connettori, collegati a loro volta tramite cavi coassiali agli ingressi del source meter unit.

Ai fini dell'esperimento si è reso necessario trovare il *flusso di fotoni* emesso dal monocromatore, operazione effettuata tramite un fotodiodo al silicio TEFD4300, polarizzato inversamente a -5 V tramite il source meter, al quale è stato affidato anche il compito di misurare la corrente ai suoi capi.

La corrente inversa misurata è stata normalizzata tramite il fattore di normalizzazione ricavato dal grafico della sensibilità spettrale (*Figura 2.6*) relativa alla funzione d'onda del fotodiodo, che presenta il picco a $\lambda = 950 \text{ nm}$.

Nel nostro caso $S(430 \text{ nm}) = 0,33$.

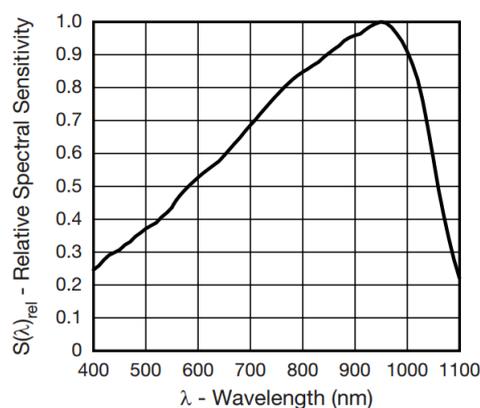


Figura 2.6: Sensibilità spettrale relativa come funzione della lunghezza d'onda

Tramite la *Figura 2.7*, presa dai datasheet dello strumento, è stato possibile ricavare l'equazione della curva che descrive l'andamento dell'intensità di radiazione incidente E_a con la corrente inversa I_{ra} :

$$E_a = I_{ra}^{\frac{1}{B}} \cdot 10^{-\frac{A}{B}}$$

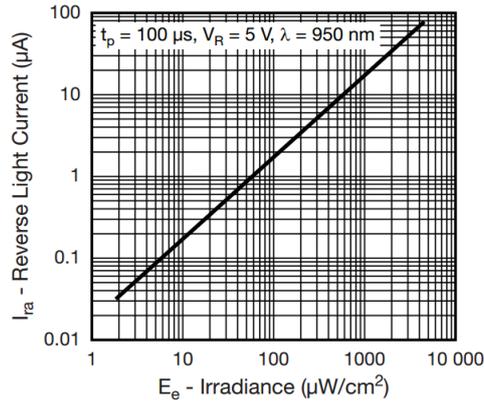


Figura 2.7: Fotocorrente inversa come funzione dell'intensità di radiazione

in cui i parametri A e B sono stati estrapolati dal grafico tramite l'uso del programma PlotDigitizer: $A = -1,760$ e $B = 0,985$.

Il flusso di fotoni al secondo per unità di area si trova dividendo E_a per l'energia di un singolo fotone $a = 430\text{nm}$, ossia $2,89 \text{ eV}$.

La calibrazione del flusso erogato dallo strumento è riportata in *Figura 2.8* e i valori numerici in tabella 2.1:

Potenza (%)	Flusso Φ ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
1%	$(5,63 \pm 0,06) \cdot 10^{11}$
10%	$(5,67 \pm 0,06) \cdot 10^{11}$
20%	$(9,14 \pm 0,09) \cdot 10^{11}$
30%	$(4,55 \pm 0,05) \cdot 10^{12}$
40%	$(2,32 \pm 0,02) \cdot 10^{13}$
50%	$(6,89 \pm 0,07) \cdot 10^{13}$
60%	$(1,77 \pm 0,02) \cdot 10^{14}$
70%	$(3,27 \pm 0,03) \cdot 10^{14}$
80%	$(6,15 \pm 0,06) \cdot 10^{14}$
90%	$(9,6 \pm 0,1) \cdot 10^{14}$
100%	$(1,50 \pm 0,01) \cdot 10^{15}$

Tabella 2.1: Flussi erogati dalla lampada QTH accoppiata al monocromatore

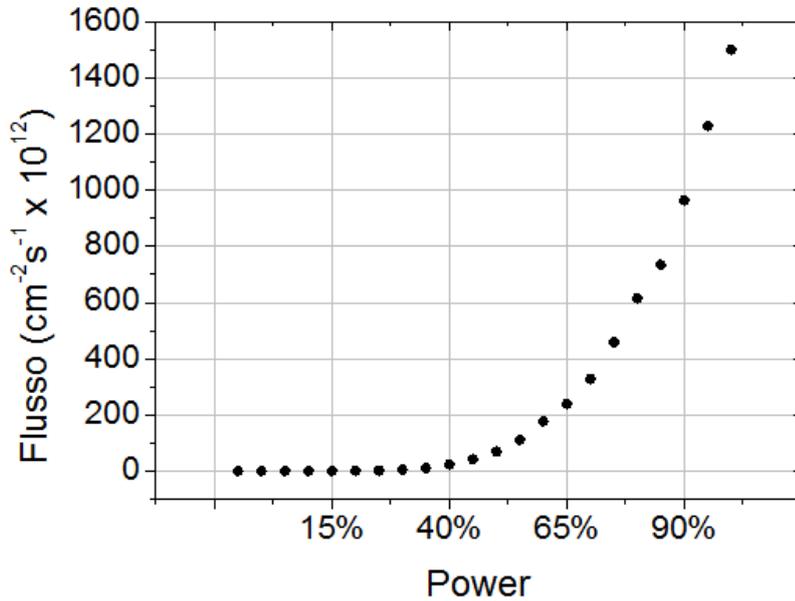


Figura 2.8: Flusso emesso dal monocromatore

2.3 Irraggiamento con raggi X

I raggi X sono quella porzione di spettro elettromagnetico con lunghezza d'onda dell'ordine di 1 \AA . La loro produzione avviene tramite uno strumento chiamato tubo radiogeno, il quale accelera un fascio di elettroni verso un bersaglio, attraverso una differenza di potenziale dell'ordine di 10^4 V , ottenendo la generazione di raggi X per Bremsstrahlung (radiazione di frenamento) e per radiazione caratteristica.

La radiazione di frenamento è la radiazione emessa dagli elettroni quando subiscono una decelerazione urtando il disco metallico dell'anodo, conseguenza dello scattering ad opera del campo coulombiano dei nuclei atomici, producendo un fotone la cui energia e momento provengono dagli elettroni o nuclei collidenti.

La radiazione di frenamento è caratterizzata da una distribuzione continua di radiazione, che diviene più intensa e si sposta verso le frequenze maggiori con l'aumentare dell'energia degli elettroni bombardanti.

La radiazione caratteristica è invece la radiazione prodotta quando un elettrone accelerato urta un elettrone dell'atomo dell'anodo. L'elettrone anodico viene rimosso dal suo livello energetico, che viene occupato da un elettrone di un livello superiore: la radiazione X emessa corrisponde alla differenza di energia tra i 2 livelli, che quindi risulta essere caratteristica dell'atomo e dei livelli energetici stessi.

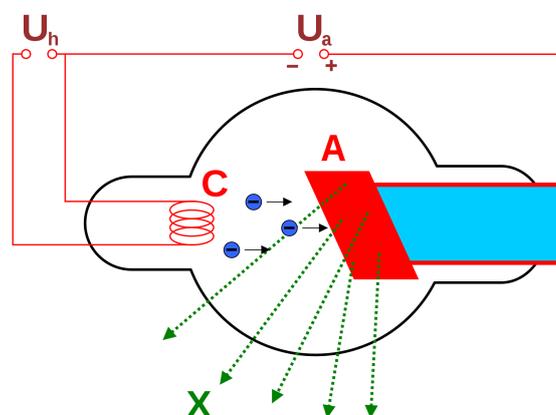


Figura 2.9: Schema di un tubo a raggi X, gli elettroni vengono emessi dal catodo C e accelerati dal potenziale U_a verso l'anodo A

Un tubo radiogeno è strutturato come in *Figura 2.9*: il catodo C è composto dal filamento riscaldatore, che emette elettroni per effetto termoionico, e dal catodo vero e proprio, collegato al circuito ad alta tensione. L'anodo invece è costituito da un disco di metallo pesante.

2.3.1 Tubo radiogeno al molibdeno

Il tubo radiogeno utilizzato per irraggiare i campioni è un tubo al molibdeno, con tensione di lavoro che va da 20 kV a 150 kV. È composto da un ampolla di vetro, in cui è praticato del vuoto spinto, contenente un anodo formato da un disco pesante di molibdeno e un catodo formato da un filamento riscaldante. Il tutto è inserito all'interno di una guaina metallica che fa uscire la radiazione ionizzante solo attraverso un'apposita fessura comandata manualmente dall'esterno. Lo spettro caratteristico del tubo è riportato in *Figura 2.10*.

Nelle misure eseguite la tensione è stata impostata a 35 kV e la corrente che riscalda il catodo varia da un minimo di 5 mA ad un massimo di 40 mA.

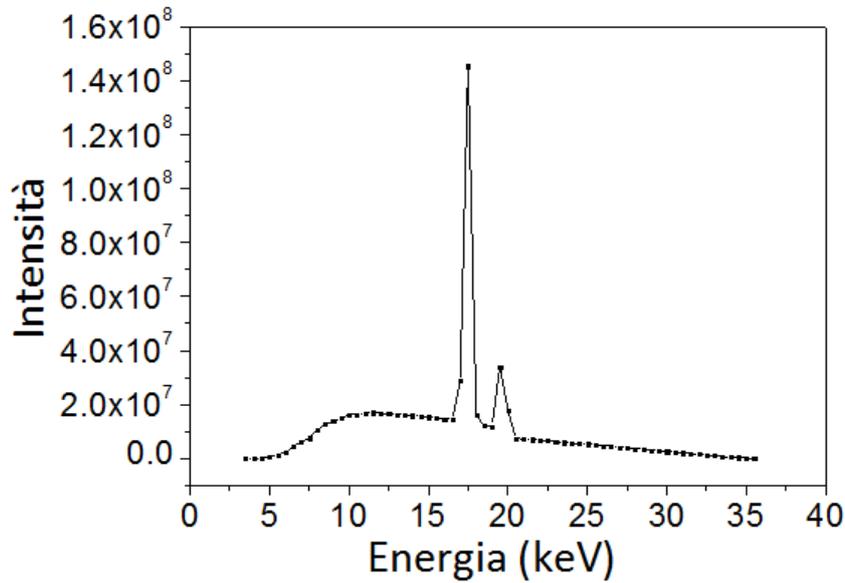


Figura 2.10: Spettro del tubo al molibdeno

Il flusso Φ è stato calcolato tramite il fotodiodo TEFD4300, a sua volta calibrato a partire dal dose rate D , misurato con un dosimetro, tramite la formula

$$\Phi = \frac{D}{\frac{\mu}{\rho} \cdot E}$$

dove $\frac{\mu}{\rho}$ è il coefficiente di attenuazione di massa dell'aria, ed E l'energia di picco del fascio dei fotoni, pari a 16,5 keV.

È stato dunque possibile ricavare i valori del flusso in funzione della corrente del catodo, rappresentati in *Figura 2.11* e riportati in tabella 2.2.

Corrente I (mA)	Flusso Φ ($cm^{-2}s^{-1}$)
5	$(4,99 \pm 0,05) \cdot 10^9$
10	$(8,70 \pm 0,09) \cdot 10^9$
15	$(1,13 \pm 0,01) \cdot 10^{10}$
20	$(1,51 \pm 0,02) \cdot 10^{10}$
25	$(1,88 \pm 0,02) \cdot 10^{10}$
30	$(2,20 \pm 0,02) \cdot 10^{10}$
35	$(2,54 \pm 0,03) \cdot 10^{10}$
40	$(2,87 \pm 0,03) \cdot 10^{10}$

Tabella 2.2: Flussi erogati dal tubo al molibdeno

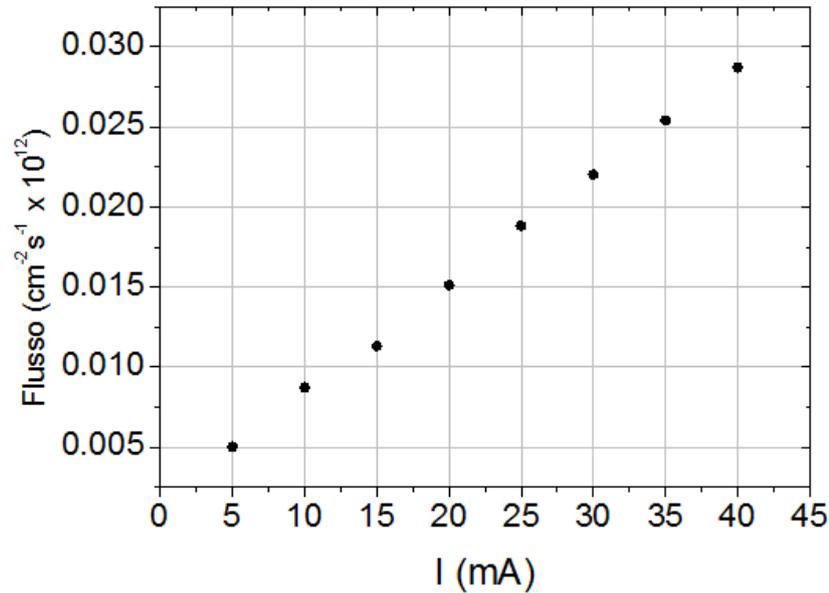


Figura 2.11: Flusso in funzione della corrente

2.4 Campioni studiati

I campioni studiati in questo lavoro sono una forma cristallina del TIPS-pentacene chiamata *free-standing single crystal* (SC), ossia cristalli singoli macroscopici.

Tre di questi campioni, identici per struttura e metodo di crescita, sono stati oggetto delle misure riportate, a cui verranno aggiunte, per confronto, le stesse misure effettuate su un campione di TIPS-pentacene in una forma chiamata *thin film* (DC), ossia microcristalli depositati su un elettrodo che vanno a formare una struttura a film sottile.

I campioni di single crystal studiati sono realizzati al dipartimento di Ingegneria ed Architettura dell'università di Trieste, mentre il film sottile è stato realizzato direttamente presso il dipartimento di Fisica ed Astronomia dell'università di Bologna.

2.4.1 Free-standing single crystal (SC)

I cristalli singoli organici rappresentano un campo emergente dell'optoelettronica poiché la loro struttura ordinata fornisce lo strumento ideale per lo studio delle proprietà fisiche dei semiconduttori organici.

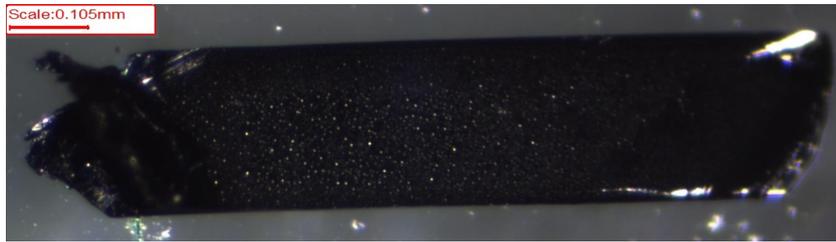


Figura 2.12: Un campione SC

Il TIPS-pencacene, essendo solubile in numerosi solventi, e caratterizzato da un basso punto di fusione, si presta bene a metodi di crescita da soluzione, ottenendo cristalli di alta purezza e bassa densità di difetti.

I cristalli studiati sono stati cresciuti con una tecnica chiamata drop-cast: una goccia di un solvente, con in soluzione le molecole del cristallo, viene depositata su una superficie, facendo evaporare il solvente e riducendone la presenza nella composizione nella goccia. La concentrazione del soluto aumenta fino alla saturazione, formando i cristalli tramite precipitazione del soluto.

Il solvente utilizzato è la tetralina, con concentrazione 5,75 mg/ml. Per poter raccogliere misure, ai campioni sono stati applicati elettrodi in oro con geometria planare, ottenuti tramite evaporazione termica, e sono stati contattati a dei sottili fili d'oro tramite pasta d'argento.

Una foto presa tramite microscopio di uno dei campioni di cristallo singolo è riportata in *Figura 2.13*.

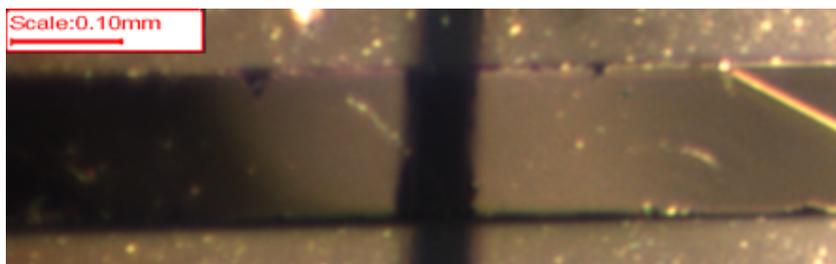


Figura 2.13: Fotografia di un campione SC con elettrodi: si notano le bande dorate e il canale scuro al centro

2.4.2 Thin film (DC)

I film sottili (thin film) organici sono usati in numerose applicazioni grazie al loro basso peso, alla loro flessibilità, solubilità, processabilità a basse temperature e basso costo.

Tuttavia i bordi di grano, ossia le interfacce tra i microcristalli, e impurità di varia natura rendono i film organici policristallini non adatti allo studio di proprietà intrinseche del semiconduttore organico.

Il campione di film sottile utilizzato è stato realizzato tramite drop-cast, ma spalmando la goccia su un elettrodo e formando un ricoprimento ampio ma estremamente sottile con una struttura simile ad un film-sottile. Il campione è depositato su una struttura planare interdigitata a pettine con elettrodi in oro e dotata di due terminali.

Una foto presa tramite microscopio del campioni di film sottile è riportata in *Figura 2.14*.

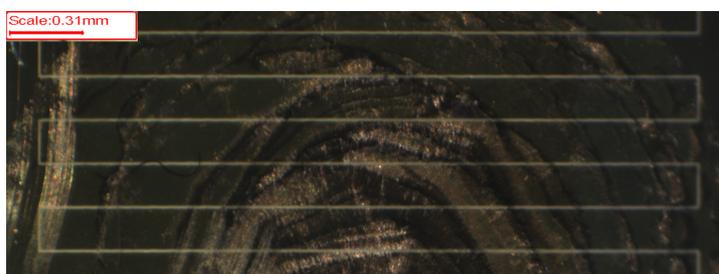


Figura 2.14: Fotografia del campione DC: si può notare la struttura a film sottile in trasparenza, e la struttura interdigitata dell'elettrodo sul fondo

Le dimensioni dei campioni, importanti ai fini dell'analisi dei dati, sono riportate in tabella 2.3:

Campione	Spessore (μm)	Area attiva (mm^2)
SC 01	190 ± 10	$0,020 \pm 0,002$
SC 02	160 ± 10	$0,010 \pm 0,001$
SC 04	70 ± 10	$0,010 \pm 0,001$
DC 01	$0,10 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$

Tabella 2.3: Spessore e area attiva dei campioni studiati

Capitolo 3

Fotoconducibilità in TIPS-pentacene

In questo capitolo verranno esposte le procedure dell'esperimento e le misure raccolte.

3.1 Protocolli per l'analisi del campione

I campioni sono stati sottoposti a due diversi esperimenti di irraggiamento, uno con il fascio monocromatico a 430 nm prodotto dalla lampada QTH accoppiata al monocromatore, ed uno con il fascio di raggi X prodotto dal tubo al molibdeno, avvenuti a 35 giorni di distanza l'uno dall'altro. Per motivi che verranno presto specificati, una delle misure dell'irraggiamento a raggi X è stata ripetuta una seconda volta, a diversi giorni di distanza.

Le $I - t$ sono state misurate in entrambi gli esperimenti con la medesima procedura: tre distinte serie di dati sono state acquisite per ogni campione e per ogni esperimento, variando la differenza di potenziale ΔV ai capi dei campioni. I valori di ΔV e l'ordine di grandezza dei relativi campi elettrici E nei campioni SC e DC sono riportati in tabella 3.1.

Potenziale V (V)	Campo elettrico E (V/cm)	
	SC	DC
1	$1 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$
10	$1 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
50	$5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$

Tabella 3.1: Ordini di grandezza dei campi elettrici nei campioni SC e DC per differenti voltaggi

Durante l'esperimento i campioni vengono illuminati da un fascio luminoso con flusso Φ che viene tenuto acceso per 60 s. Il fascio viene poi spento, e il campione fatto rilassare per 120 s, prima di essere di nuovo illuminato con un flusso luminoso maggiore.

I grafici delle misure acquisite hanno generalmente l'aspetto di *Figura 3.1*, in cui sono indicati i punti di inizio fotoeccitazione e rilassamento. Quando il fascio è spento, la rispettiva zona del grafico sarà caratterizzata da una banda scura.

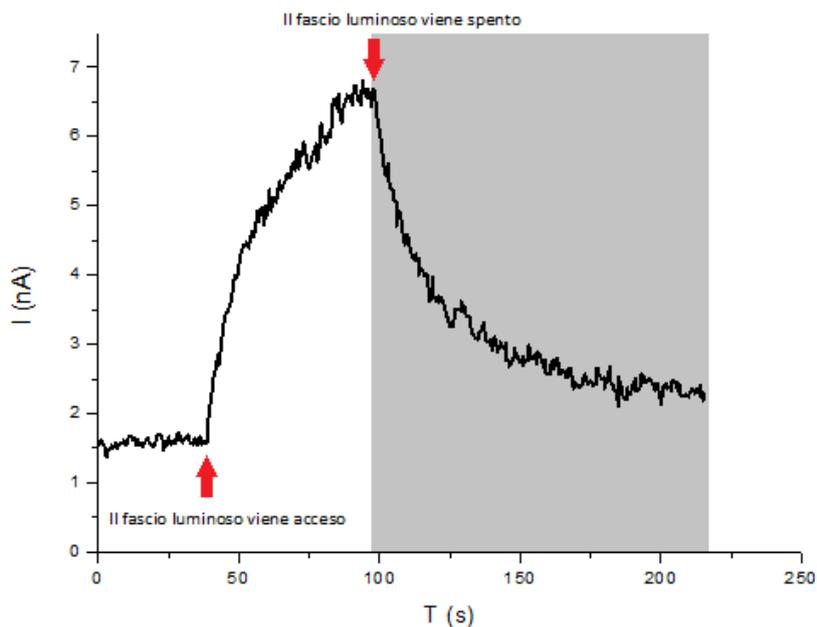


Figura 3.1: Esempio di fotoreazione

Per verificare eventuali cambiamenti avvenuti nel dispositivo le caratteristiche I-V sono state misurate prima di entrambi gli esperimenti.

Come possiamo vedere dalla *Figura 3.2*, per i campioni SC non sono avvenuti sostanziali mutamenti nel tempo che intercorre tra le due misurazioni, a conferma dell'ottima stabilità dei dispositivi a cristallo singolo. Per quanto riguarda il campione DC, al contrario, si nota una marcata differenza tra le due curve, che suggerirebbe un cambiamento nelle condizioni del campione, molto più sensibile alle piccole variazioni delle caratteristiche ambientali come pressione, temperatura, umidità, condizioni di luce e sostanze volatili, che possono legarsi con la sua superficie; tuttavia il campione è stabile durante tutta la durata di un singolo esperimento, mantenuto al buio ed in condizioni stabili, come osserviamo dalla perfetta sovrapposizione della caratteristica I-V nella scatola per misure sotto i raggi X in *Figura 3.3*.

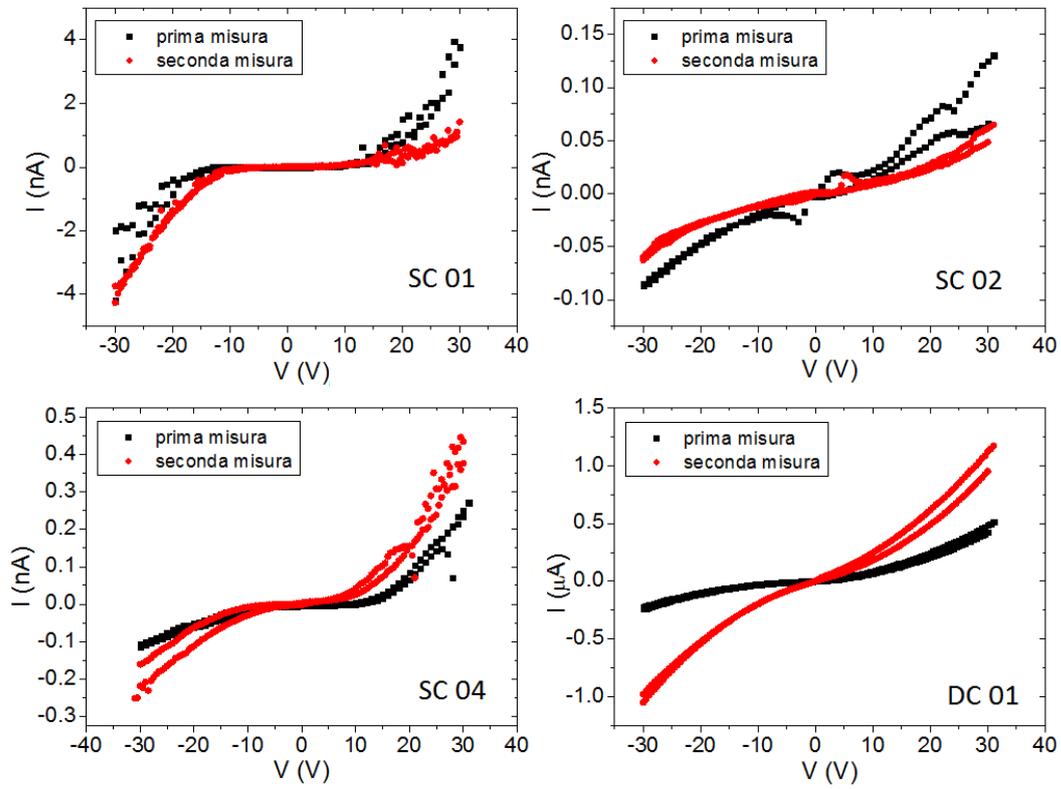


Figura 3.2: Caratteristiche I-V dei campioni

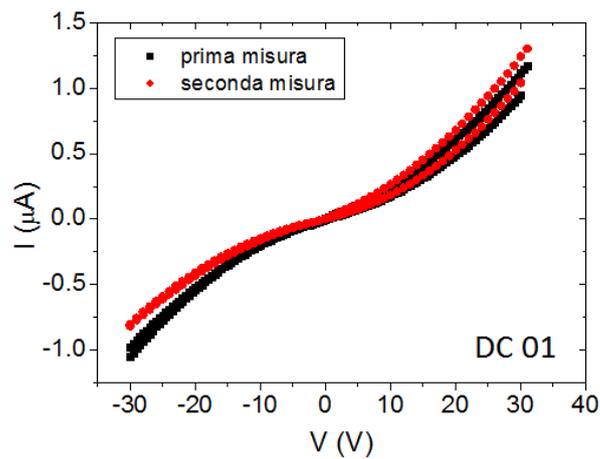


Figura 3.3: Le due curve I-V del campione DC prelevate nella scatola a raggi X

Un importante dato che ricaviamo da queste I-V è che, per bassi potenziali, la corrente

nei campioni è fortemente limitata dalla resistenza di contatto, mentre per campi elettrici più elevati ($E > 10^3 \text{ V/cm}$) si ha un'effettiva iniezione di carica.

3.2 Luce visibile ($\lambda = 430\text{nm}$)

Riportiamo i grafici di corrente in funzione del tempo ($I - t$) dei campioni quando irraggiati da una sorgente di luce visibile a 430 nm, polarizzati a $\Delta V = 1\text{V}$, 10V e 50V.

- $\Delta V = 1\text{V}$, radiazione visibile

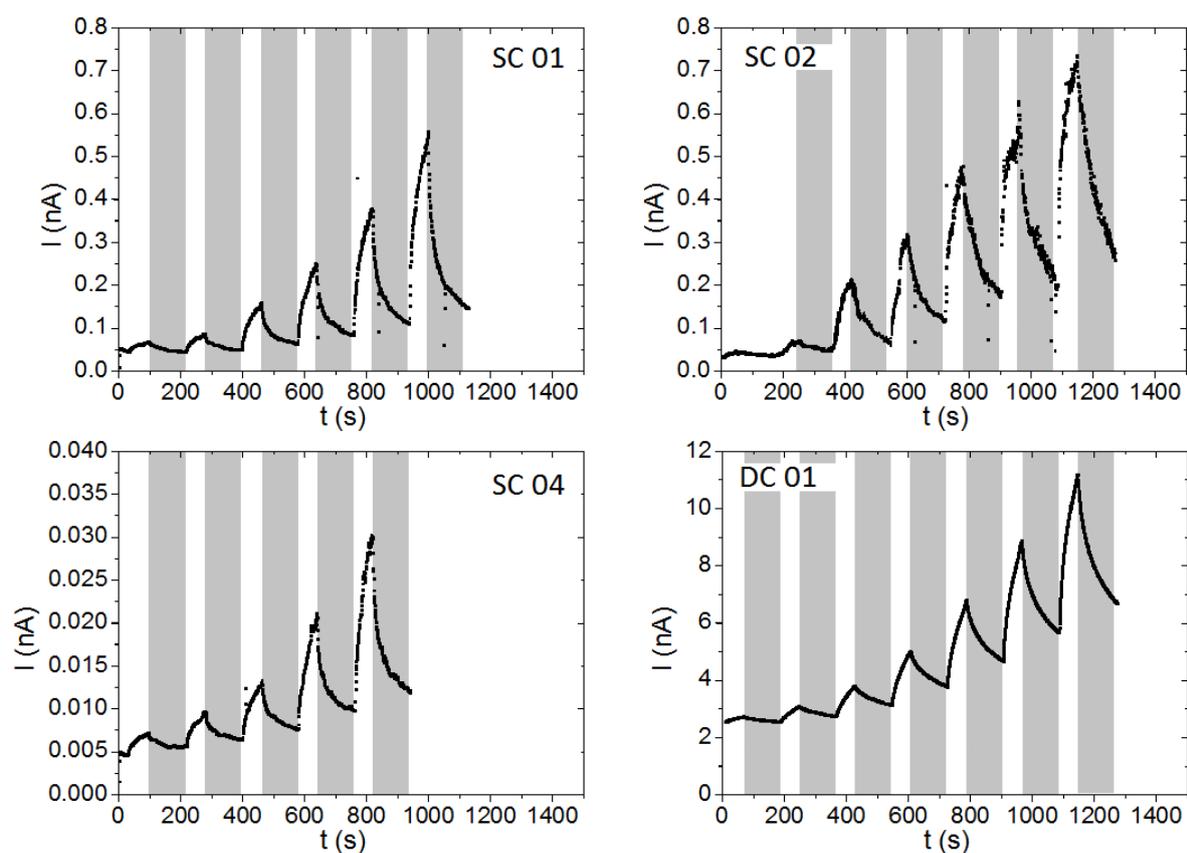


Figura 3.4: $I - t$ dei campioni a 1 V, sotto radiazione visibile a 430 nm

Tutti i campioni di single crystals presentano delle dinamiche simili: bassa corrente di buio e buon recupero della baseline dopo ogni irraggiamento: SC 04 mostra una corrente di buio e delle risposte di un ordine di grandezza più basse rispetto SC 01 e SC 02.

Il campione DC 01 ha sia la corrente di buio che la risposta di due ordini di grandezza più alti rispetto ai single crystals, ma presenta anche un marcato drift della corrente di buio dopo ogni irraggiamento. Osserviamo che all'aumentare del flusso incidente si manifesta un incremento della velocità di crescita, molto marcato nei campioni SC, modesto nel campione DC 01.

- $\Delta V = 10V$, radiazione visibile $\lambda = 430nm$

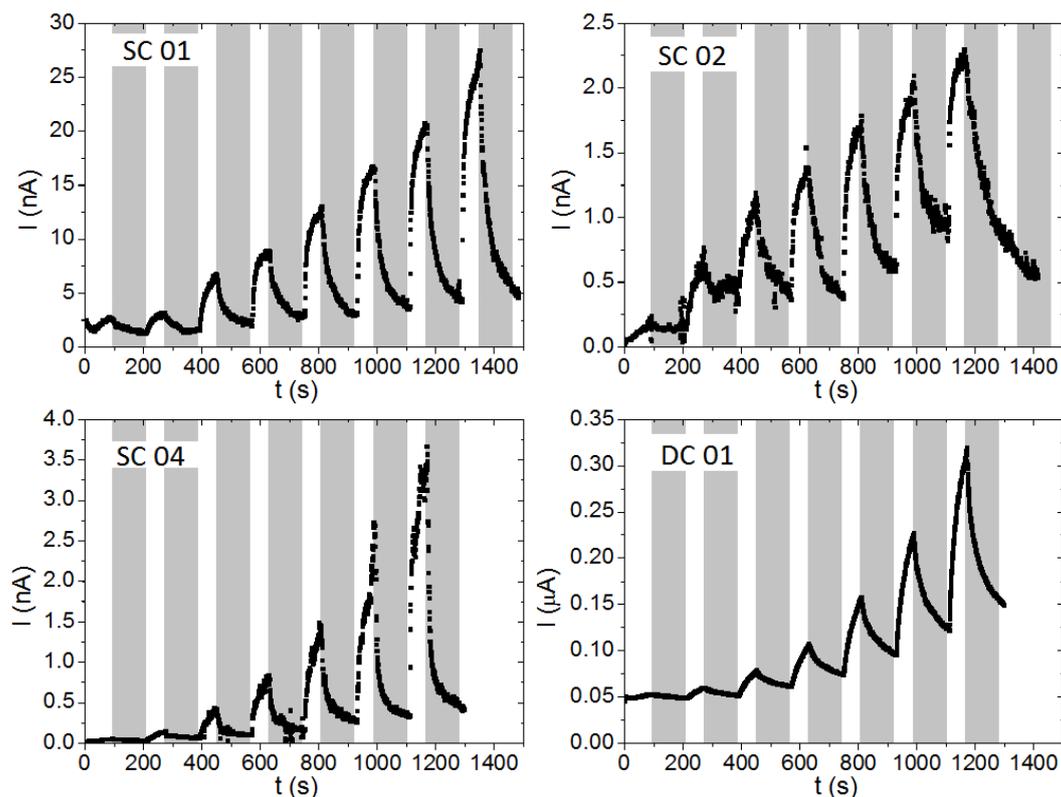


Figura 3.5: $I - t$ dei campioni a 10 V, sotto radiazione visibile a 430 nm

All'aumentare della differenza di potenziale, la dinamica di SC 04 rassomiglia quella di SC 02, mentre SC 01 comincia a distaccarsi, rivelando le grandi correnti che mostra anche nelle I-V (Figura 3.2). La velocità di reazione dei campioni SC diventa abbastanza alta da osservare fenomeni di saturazione, mentre DC 01 resta molto più lento.

- $\Delta V = 50V$, radiazione visibile

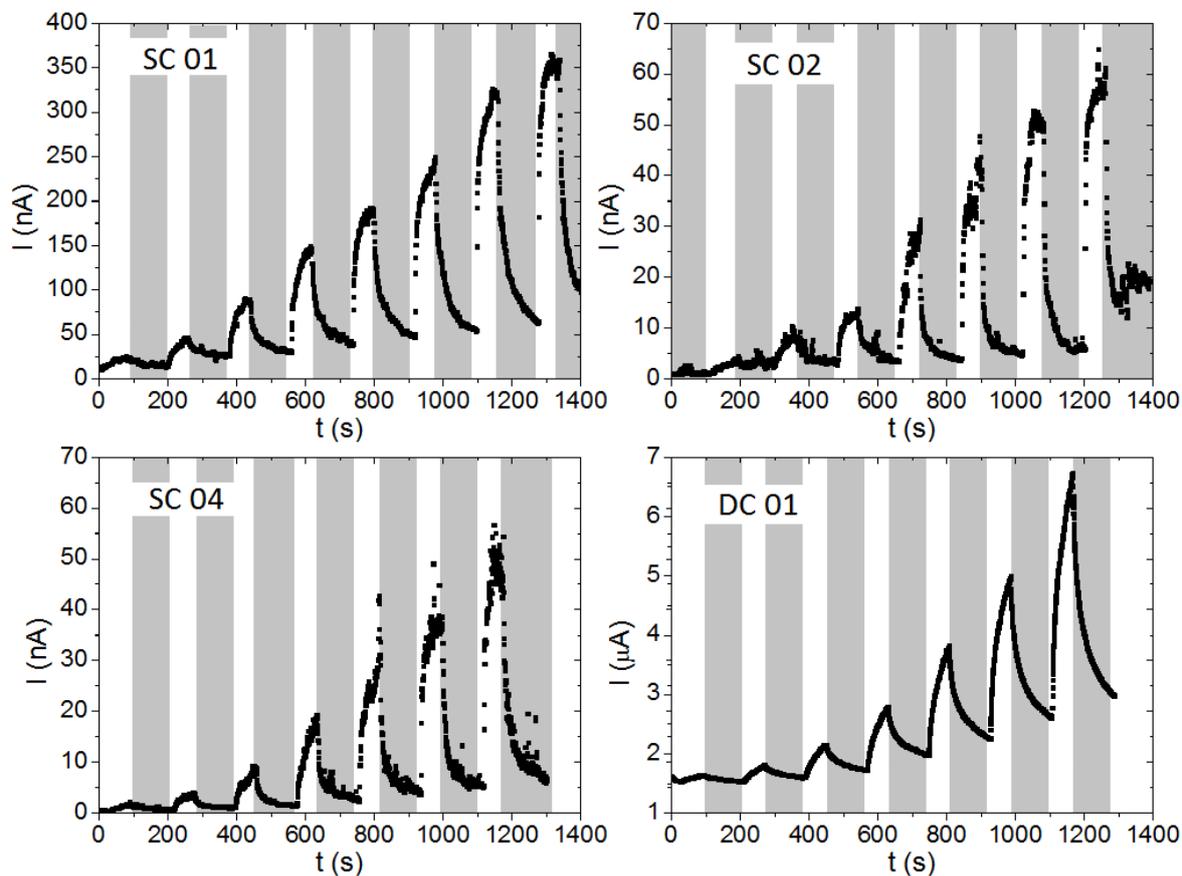


Figura 3.6: $I - t$ dei campioni a 50 V, sotto radiazione visibile a 430 nm

A 50 V i tre campioni SC mostrano dinamiche identiche, con correnti coerenti con le rispettive I-V. Le veloci crescite mostrano smorzamenti di curvatura dovuti alla saturazione.

La dinamica di DC 01 è invariata.

3.3 Raggi X

Riportiamo ora i grafici di corrente in funzione del tempo ($I-t$) dei campioni relativi all'irraggiamento da una sorgente di raggi X, il tubo al molibdeno, polarizzati a $\Delta V = 1V$, $10V$ e $50V$. le misure sono state acquisite dopo 35 giorni dalle precedenti.

- $\Delta V = 1V$, raggi X

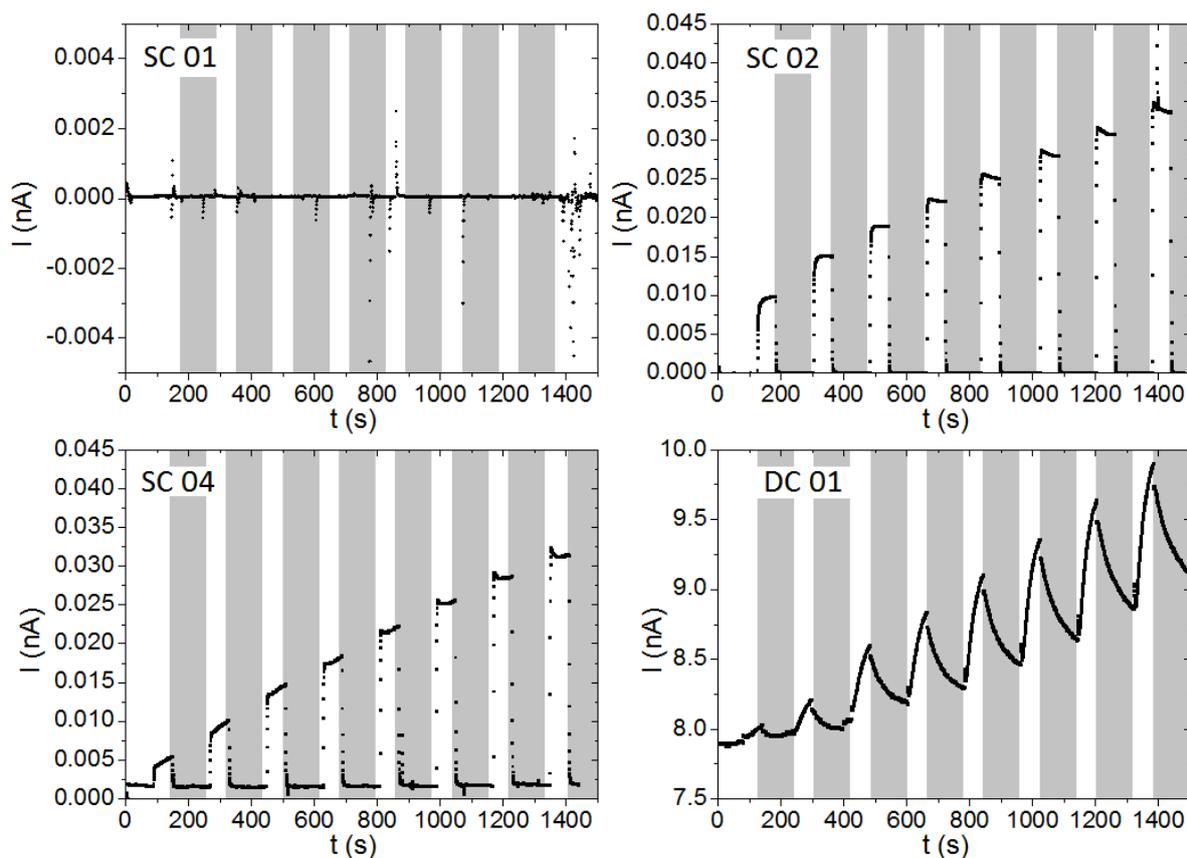


Figura 3.7: $I-t$ dei campioni a 1 V, illuminati con raggi X

Sotto i raggi X SC 01 non mostra alcun tipo di fotoreazione ad 1 V, mentre SC 02 e SC 04 mostrano una dinamica identica, caratterizzata da una crescita ed un rilassamento velocissimi, in grado di saturare anche a basse differenze di potenziale e bassi flussi.

Il campione DC 01 presenta curve definite, caratterizzate da crescite e rilassamenti lenti.

- $\Delta V = 10V$, raggi X

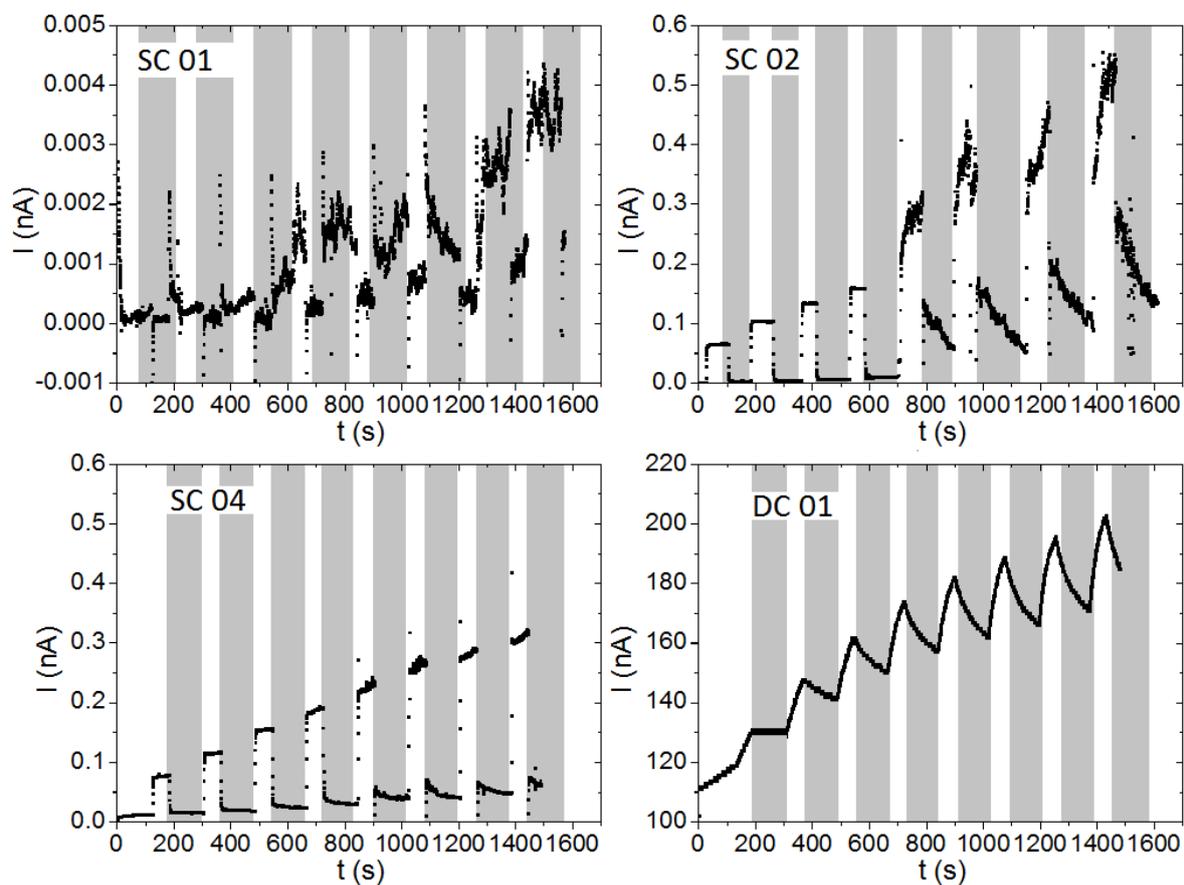


Figura 3.8: $I - t$ dei campioni a 10 V, illuminati con raggi X

SC 01 comincia a mostrare qualche piccola e molto rumorosa reazione. SC 02 e SC 04 mostrano invece un passaggio molto interessante, un netto cambiamento di regime: le curve regolari lasciano il posto ad altre più rumorose, caratterizzate da una crescita (e un rilassamento) in due tempi, con una prima fase molto veloce che cede il posto ad una più lenta.

Nel campione DC 01 aumenta la corrente di buio ed il segnale, ma la dinamica non cambia da quella a 1 V.

- $\Delta V = 50V$, raggi X

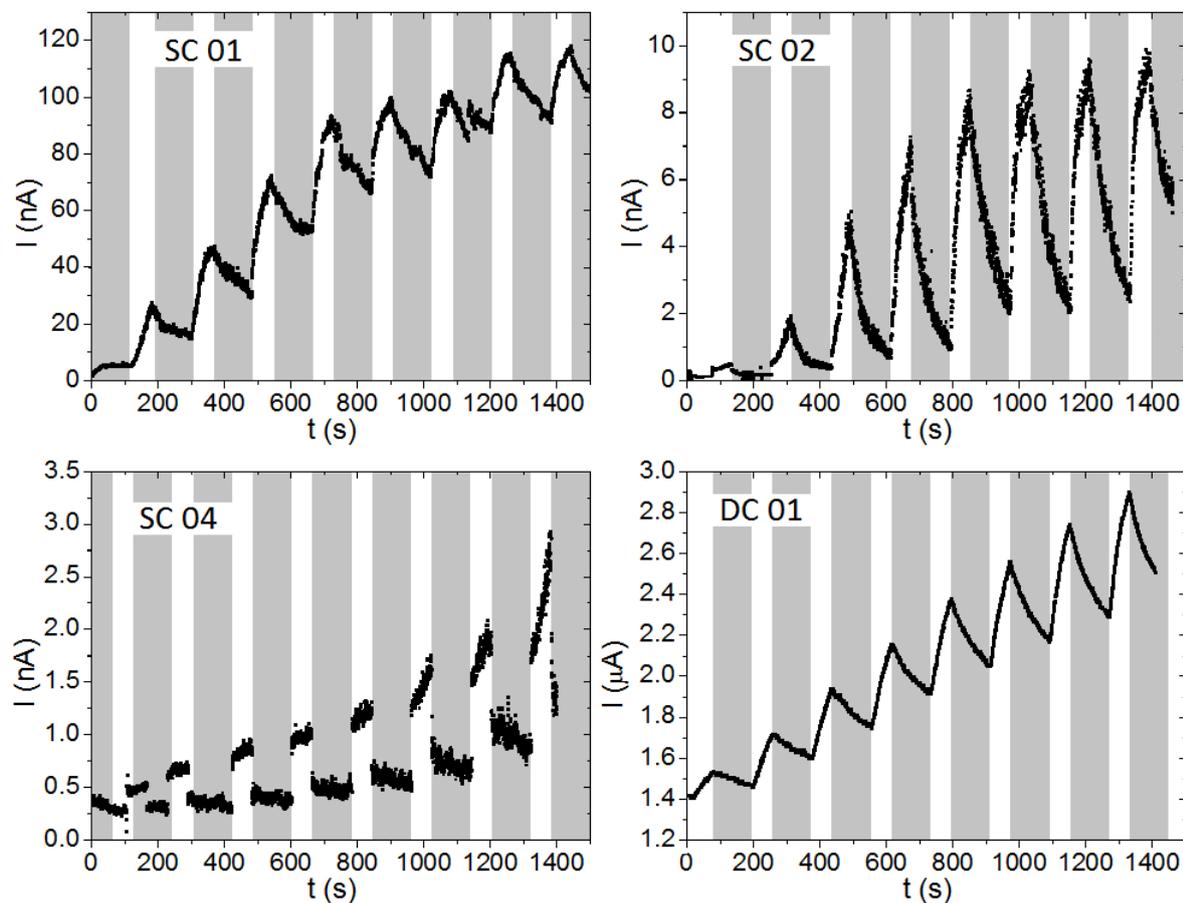


Figura 3.9: $I - t$ dei campioni a 50 V, illuminati con raggi X

Il campione DC 01 continua a comportarsi come a 1 e 10 V.

A 50V nei campioni SC si osserva un netto aumento di risposta sotto i raggi X, corrispondenti al campo elettrico più elevato, in cui c'è un'ottima iniezione di carica dai contatti. Questo è un fenomeno "a soglia" che può avere due cause:

- C'è un campo elettrico di soglia oltre il quale l'iniezione dai contatti influenza la risposta sotto raggi X;
- C'è un accumulo di carica nel cristallo, che a 50V si attiva perché ha ricevuto l'accumulo di tutti gli irraggiamenti fatti a 1V e 10V.

Per verificare che i comportamenti osservati a 50 V non fossero dovuti ad un accumulo di carica causato dai precedenti esperimenti di irraggiamento a potenziali minori, queste ultime misure sono state ripetute 35 giorni dopo le precedenti misure sotto i raggi X e 70 giorni dopo quelle sotto radiazione visibile, tenendo i campioni scollegati e al buio per il tempo intercorso tra i due esperimenti.

Di seguito riportiamo il confronto fra le misure a 50V con e senza accumulo di carica precedente alla misura.

- $\Delta V = 50V$, raggi X, confronto

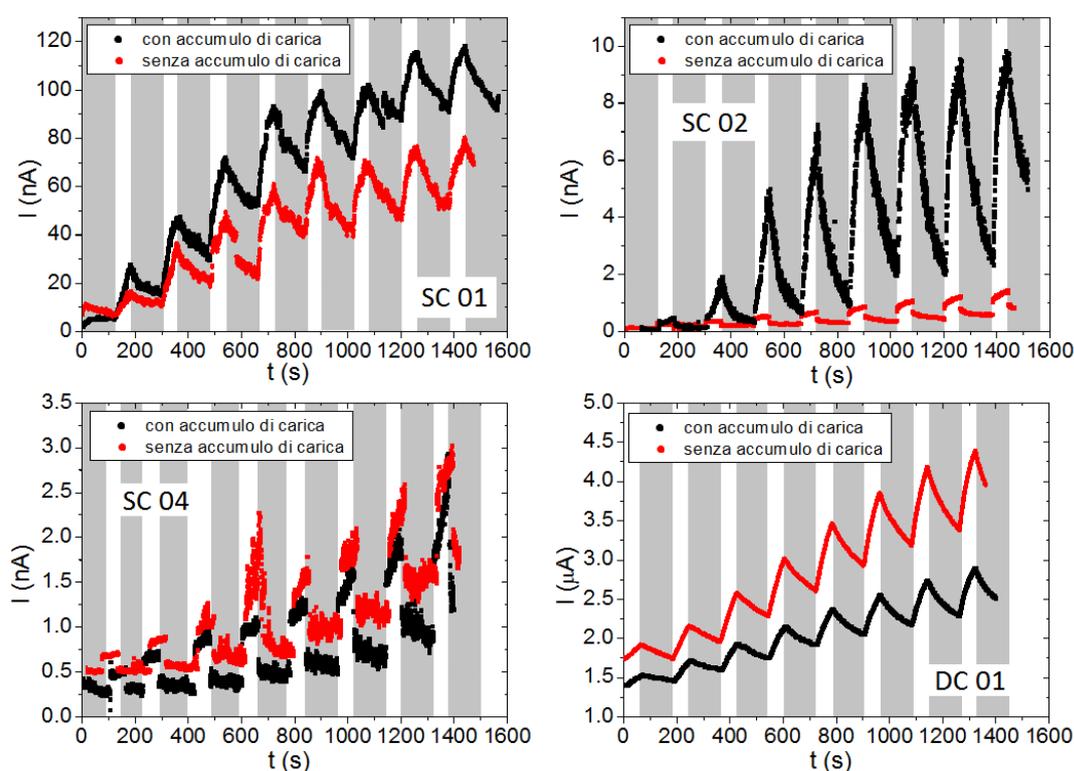


Figura 3.10: $I - t$ dei campioni a 50 V, illuminati con raggi X, in rosso la prima misurazione, in nero la seconda

Le misure confermano che questi andamenti si attivano a 50 V, indipendentemente da un pre-caricamento. SC 02 nella seconda misura mostra un'attivazione migliore, il che rafforza l'ipotesi effettuata: l'incremento del campo elettrico esterno provoca una scissione massiccia delle specie eccitoniche fotogenerate in coppie elettrone-lacuna: gli elettroni, venendo catturati dai livelli energetici profondi, agiscono come drogante, provocando il guadagno fotoconduttivo.

Capitolo 4

Analisi dei dati

Per effettuare un confronto tra le misure raccolte sotto i raggi X e quelle sotto radiazione visibile ($\lambda = 430nm$) occorre introdurre un parametro che tenga conto della diversa natura delle due radiazioni, della diversa energia per fotone e della diversa penetrazione nei materiali: l'*Injected Charge Density (ICD)*, ossia la densità di portatori di carica generati dal fascio luminoso:

$$ICD = \frac{\Phi(1 - e^{\rho\alpha_{att}h})\beta}{h} \quad (4.1)$$

Φ è il flusso del fascio luminoso, α_{att} e ρ il coefficiente di assorbimento e la densità del TIPS-pentacene e h lo spessore del campione.

β è il numero di fotocariche generate, ricavato tramite l'equazione

$$\beta = \frac{E_{ph}}{\Delta}$$

con E_{ph} energia dei fotoni e Δ l'energia necessaria a creare una coppia elettrone-lacuna, stimata essere circa 2,5 volte il gap energetico del TIPS-pentacene ($gap = 2eV$): il suo valore per la radiazione a $\lambda = 430nm$ è $\beta_{vis} = 1$, mentre per i raggi X vale $\beta_X = 8950$.

Dalle misure sono stati ricavati gli incrementi di corrente ΔI , ossia la differenza tra il picco raggiunto in conseguenza all'illuminazione del campione e il valore immediatamente precedente all'accensione del fascio.

Con questi dati è possibile calcolare il parametro dell'*Internal Quantum Efficiency*, il rapporto tra le cariche raccolte e le cariche generate:

$$IQE = \frac{\Delta I}{2e\Phi_{ass}A\beta} \quad (4.2)$$

dove A è l'area attiva del cristallo, il fattore 2 discende dall'aver considerato la carica creata come una coppia elettrone-lacuna, che vengono raccolte entrambe, e Φ_{ass} è il flusso di fotoni assorbito dal materiale, che si ricava dalla legge di Lambert-Beer:

$$\Phi_{ass} = \Phi_0(1 - e^{-\mu_c \rho h}) \quad (4.3)$$

dove μ_c è il coefficiente di assorbimento di massa del materiale, h lo spessore e ρ la densità del materiale.

A causa dell'effetto del guadagno fotoconduttivo, un IQE superiore a 1 (corrispondente ad una efficienza superiore al 100%) è perfettamente plausibile e osservato sperimentalmente [10].

È importante fare qualche considerazione sui flussi assorbiti: i fotoni visibili, avendo un potere di penetrazione basso, vengono assorbiti entro una distanza pari all'inverso del coefficiente di assorbimento α_{vis} ($\approx 2\mu m$). Considerando lo spessore dei campioni SC ($\approx 100\mu m$), questo significa che ad essere assorbito è circa il 99% del flusso incidente per i campioni SC, e circa il 20% per il campione DC ($\approx 0,1\mu m$).

I raggi X invece hanno un grande potere di penetrazione, e tendono dunque ad attraversare il campione senza essere assorbiti. Dalla legge 4.3 ricaviamo che il flusso assorbito per i campioni SC è circa il 2%, mentre per il film sottile la percentuale scende allo 0,001%.

Considerando l'escursione dei flussi erogabili dai due strumenti riportata in tabella 4.1, troviamo che la differenza del flusso assorbito per la radiazione visibile è più grande di quello per i raggi X di almeno 12 ordini di grandezza.

	$\Phi_{min} (cm^{-2}s^{-1})$	$\Phi_{max} (cm^{-2}s^{-1})$
Lampada QTH	$6 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{15}$
Tubo al molibdeno	$5 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^{10}$

Tabella 4.1: Ordine dei flussi massimi e minimi dei due strumenti utilizzati

4.1 Injected Charge Density

Riportiamo ora l'andamento dei ΔI in funzione dell'ICD: i valori evidenziati in rosso riguardano i raggi X, mentre quelli in blu la radiazione visibile.

Sui grafici sono riportate anche le rette del fit lineare eseguito sui dati relativi alla radiazione visibile in scala logaritmica, le cui pendenze forniscono il valore di α per il confronto con i modelli di fotoconducibilità, ed i cui valori verranno riportati successivamente.

- SC 01

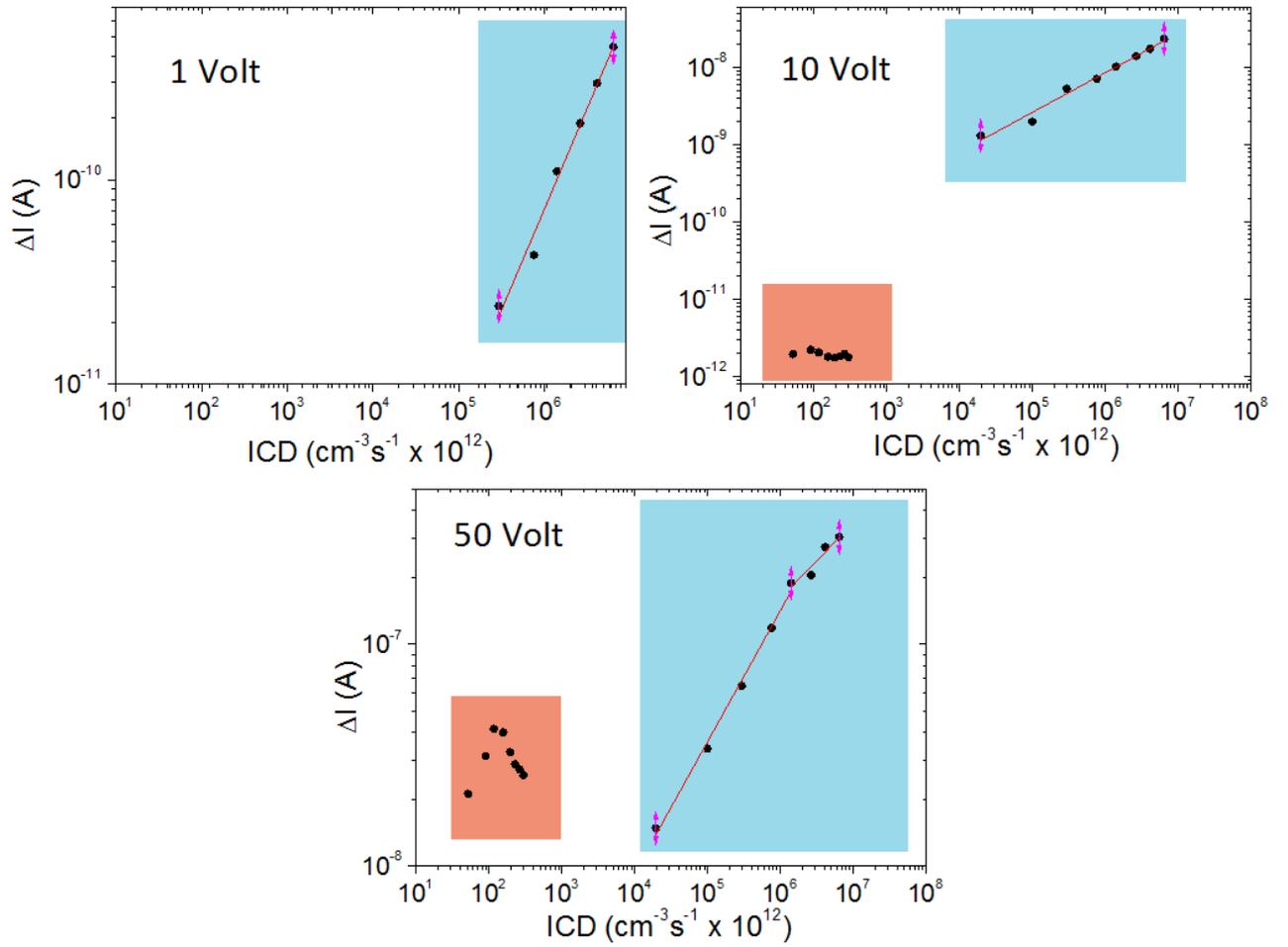


Figura 4.1: SC 01: incremento di corrente ΔI in funzione dell'ICD

• SC 02

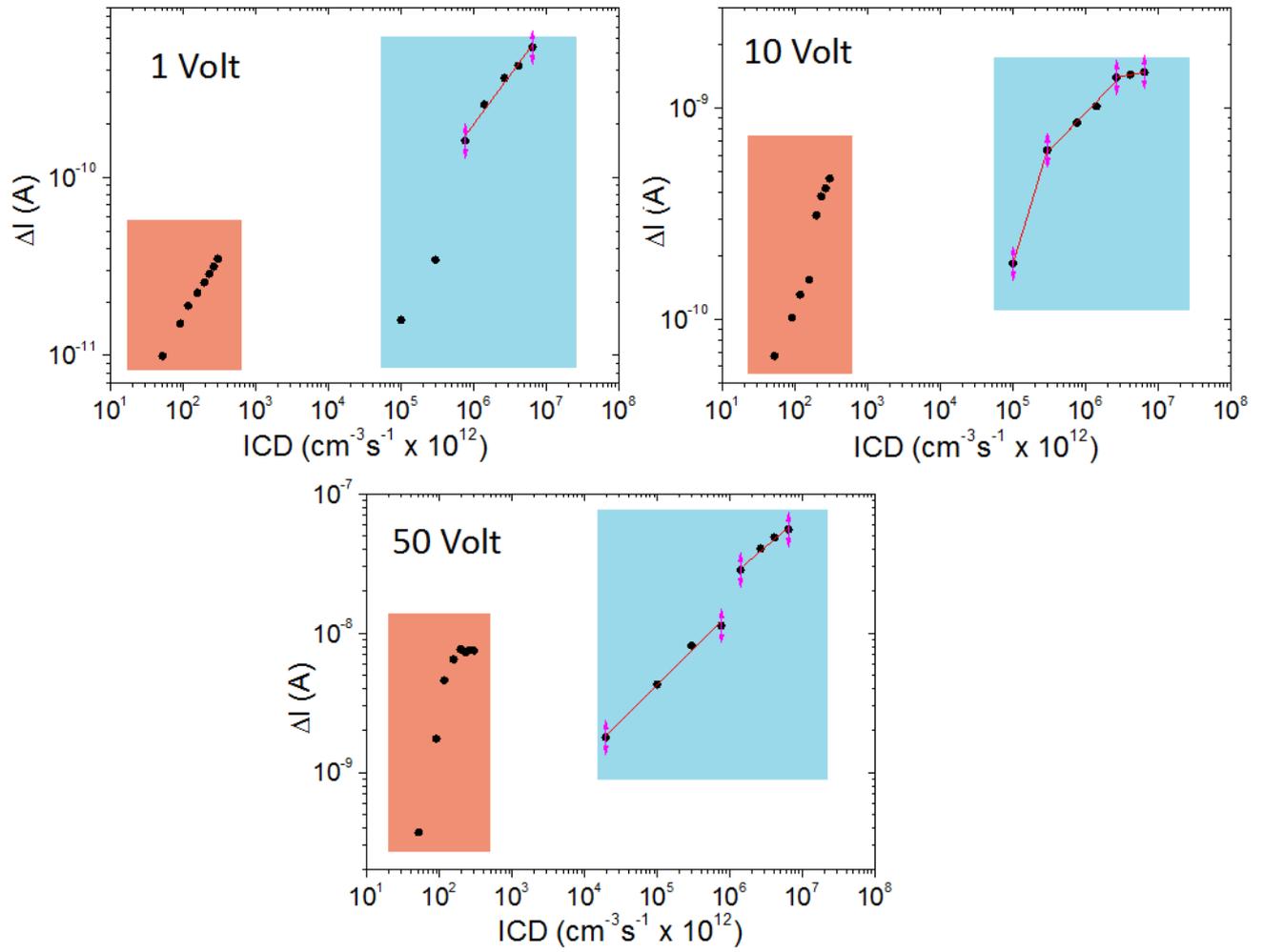


Figura 4.2: SC 02: incremento di corrente ΔI in funzione dell'ICD

- SC 04

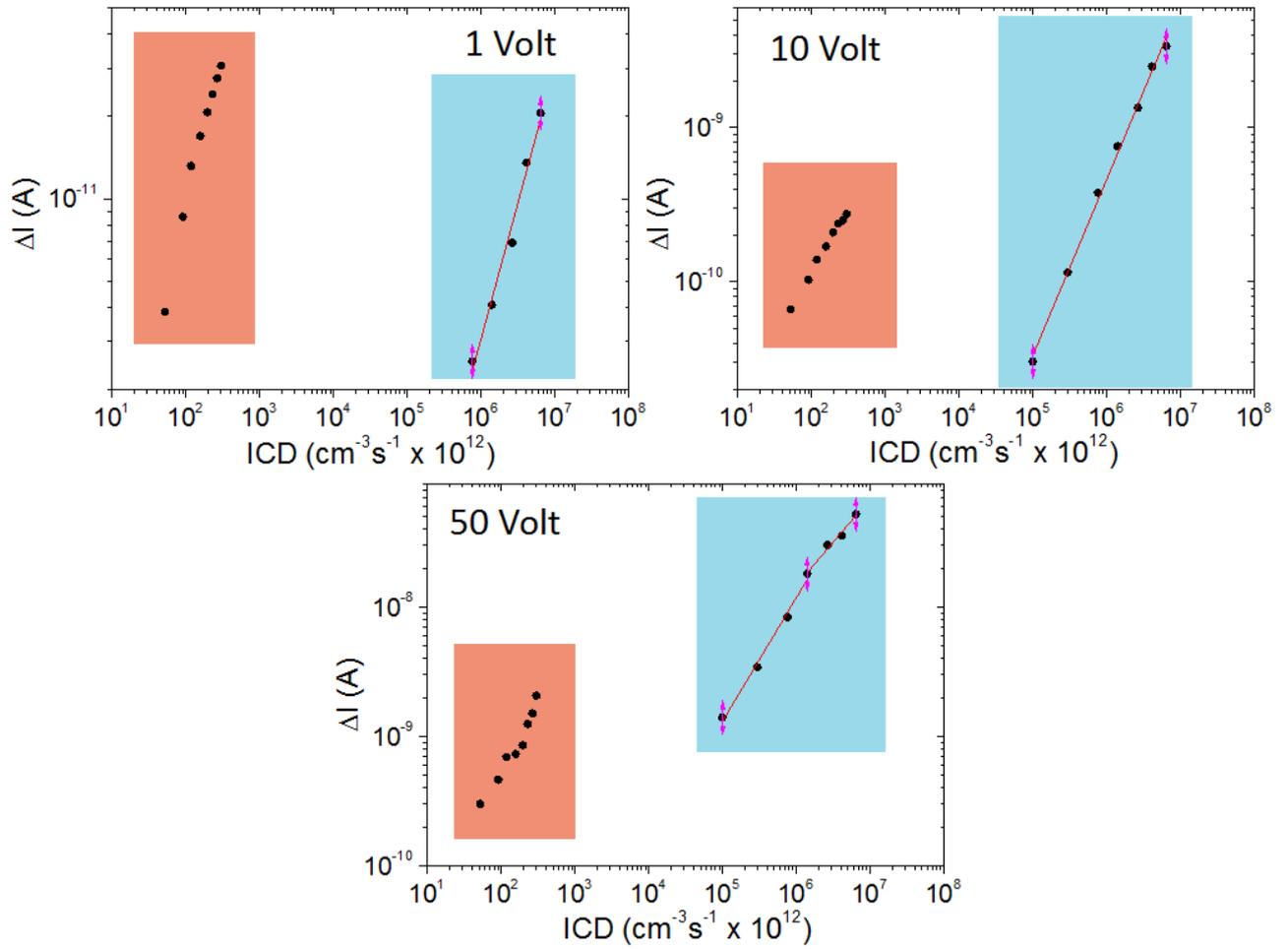


Figura 4.3: SC 04: incremento di corrente ΔI in funzione dell'ICD

- DC 01

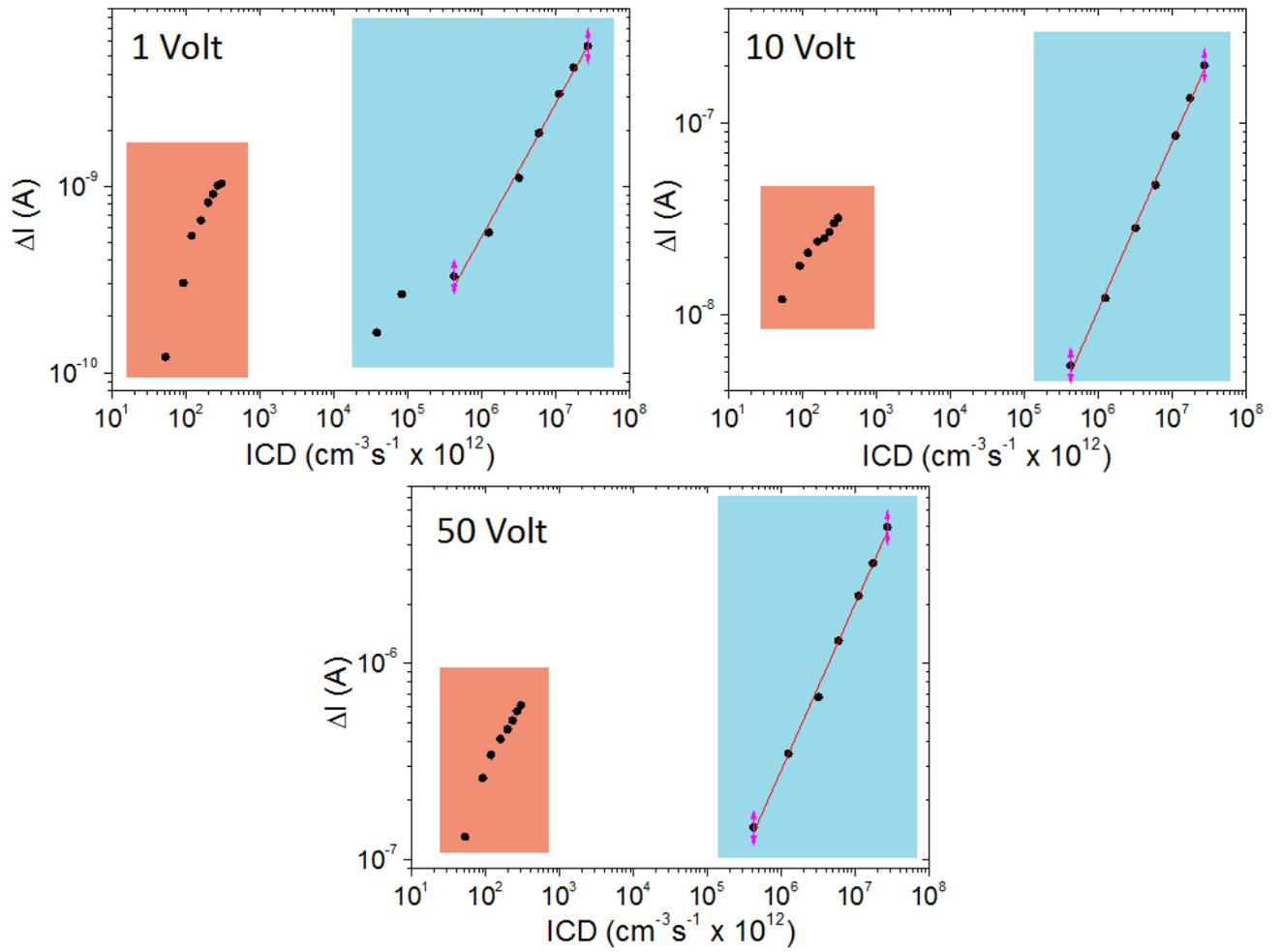


Figura 4.4: DC 01: incremento di corrente ΔI in funzione dell'ICD

- Per la radiazione visibile:

Notiamo subito una differenza tra i campioni SC e quello DC: in entrambi i casi un fit lineare si presta alla descrizione, ma nei SC individuiamo diversi regimi, a seconda del flusso incidente e della tensione ai capi del campione, al contrario del campione DC 01, il quale mostra sempre lo stesso andamento.

Le pendenze dei fit lineari rappresentati per la radiazione visibile sono riportate in tabella 4.2:

	1 V	10 V	50 V
SC 01	$0,93 \pm 0,06$	$0,51 \pm 0,03$	$0,59 \pm 0,02 - 0,34 \pm 0,07$
SC 02	$0,55 \pm 0,04$	$1,14 \pm 0,01 - 0,35 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03 - 0,44 \pm 0,04$
SC 04	$0,99 \pm 0,07$	$0,14 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,06 - 0,67 \pm 0,06$
DC 01	$0,71 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,02$

Tabella 4.2: Pendenze dei fit lineari ($\lambda = 430nm$)

I valori dei campioni SC sono in accordo con quelli del modello di interazione multi-particella.

Osserviamo la presenza di un regime con $\alpha \approx 1$, corrispondente ad un variazione delle popolazioni T , S ed n proporzionali alla fotoeccitazione, di un regime $\alpha \approx \frac{1}{2}$ corrispondente alla dominazione della ricombinazione bimolecolare elettrone-lacuna dovuta all'aumento della densità di portatori e di un regime $\alpha \approx \frac{1}{3}$, dove il fenomeno dominante è il quenching dei tripletti.

Il campione DC mostra un unico andamento con un valore di α intermedio a quelli proposti e dunque non inquadrabile nel modello.

- Per i raggi X:

Il campione SC 01, perfettamente funzionante sotto radiazione visibile, non mostra reazioni a qualunque flusso a 1 V, funziona poco a 10 V e ha risposte non monotone a 50 V.

I campioni SC 02 e SC 04 mostrano un andamento lineare a 1 e 10 V, con pendenze riportate in tabella 4.3:

	1 V	10 V
SC 02	$0,70 \pm 0,02$	$0,77 \pm 0,04 - 0,9 \pm 0,1$
SC 04	$1,16 \pm 0,06$	$0,83 \pm 0,03$

Tabella 4.3: Pendenze dei fit lineari (raggi X) a 1 e 10 V per SC 02 e SC 04

A 50 V, il segnale di SC 02 mostra una ripida crescita seguita da una saturazione , in SC 04 è osservata solo la prima.

In generale, dunque, non sempre un fit lineare si presta alla descrizione dei segnali, in particolare il campione DC 01 mostra un andamento curvo che possiamo ipotizzare sia descritto dallo stretched exponential.

Possiamo osservare da questi dati che i raggi X producono un numero molto grande di portatori rispetto alla radiazione visibile: infatti, ICD molto minori producono risposte confrontabili con quelle generate dal fascio a $\lambda = 430nm$, e questo comportamento è osservato in tutti i campioni, suggerendo che il valore reale di β sia molto più grande di quello ipotizzato.

4.2 Internal Quantum Efficiency

Riportiamo ora i grafici dell'IQE in funzione del flusso assorbito Φ_{ass} :

- SC 01

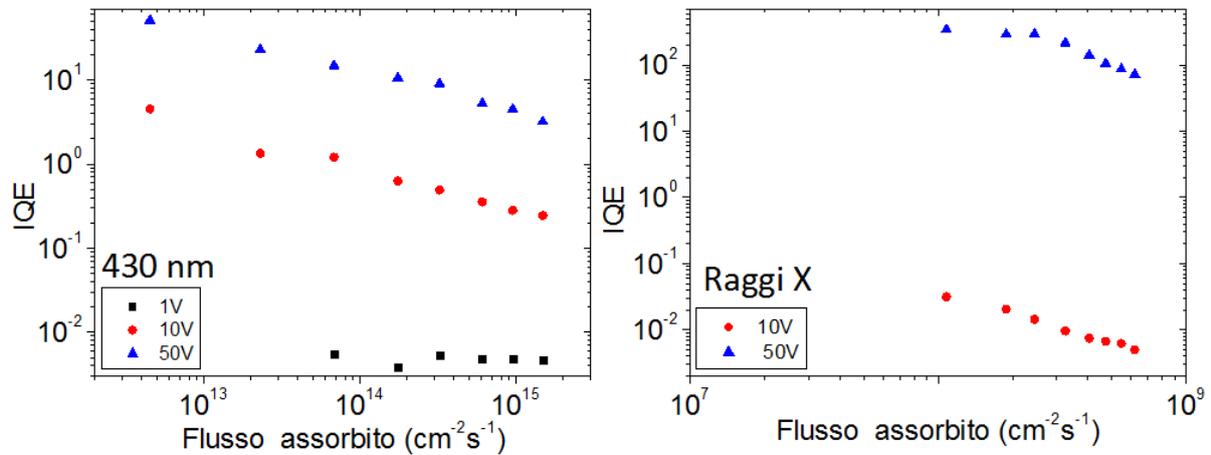


Figura 4.5: SC 01: IQE- Φ_{ass}

• SC 02

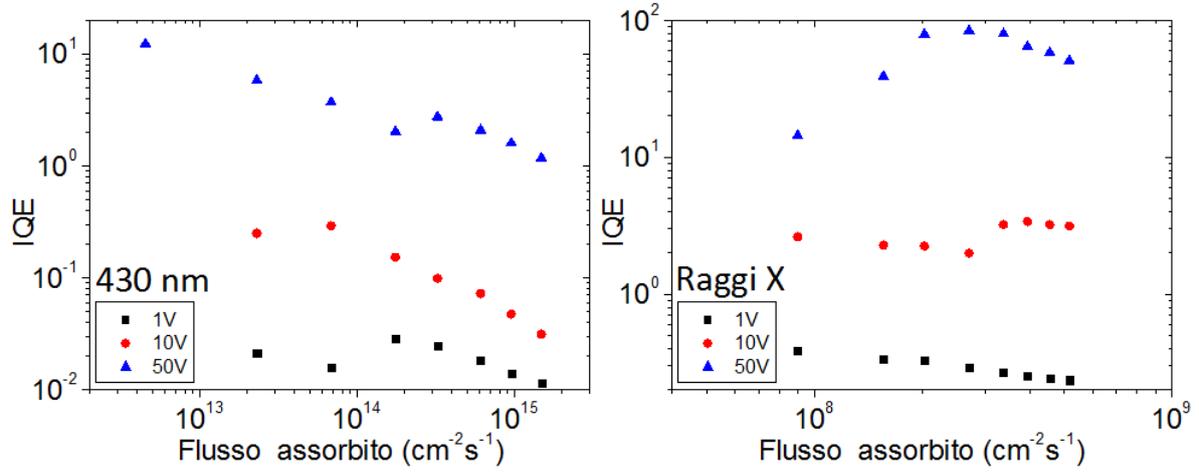


Figura 4.6: SC 02: IQE- Φ_{ass}

• SC 04

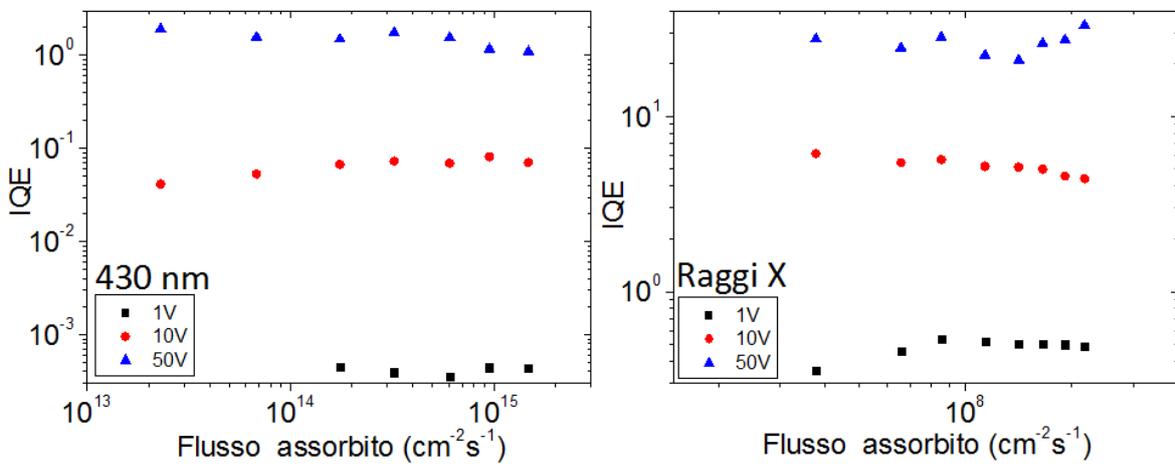


Figura 4.7: SC 04: IQE- Φ_{ass}

- DC 01

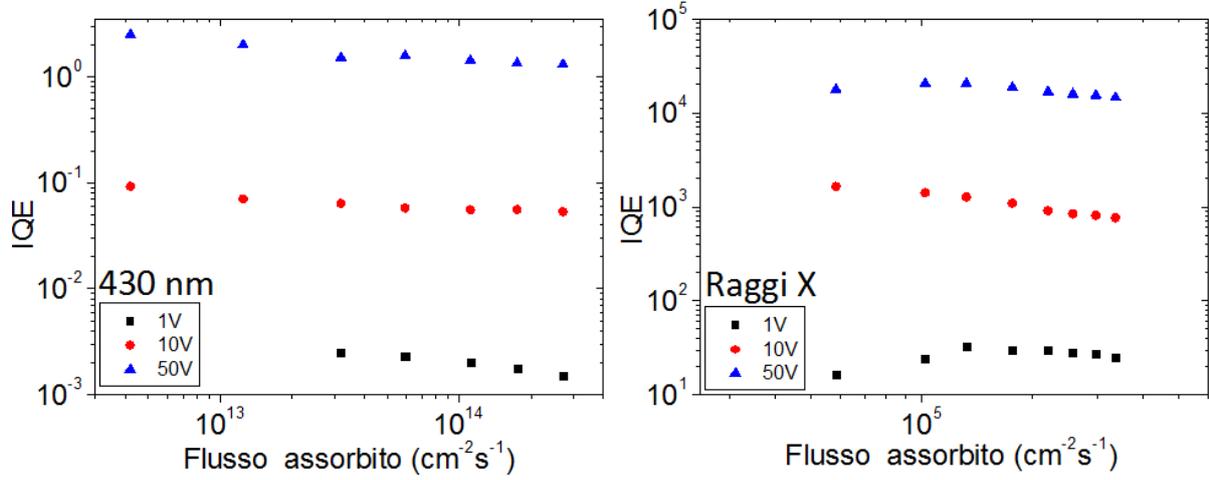


Figura 4.8: DC 01: IQE- Φ_{ass}

Riguardo il campione DC 01, osserviamo che l'IQE si mantiene pressoché costante rispetto al flusso assorbito, e che il suo valore per i raggi X è molto più grande che per la radiazione visibile, come suggerivano i dati in *Figura 4.4*: riportiamo in tabella 4.4 i valori di IQE per radiazione visibile e raggi X a 50 V per flussi di $\Phi = 4,21 \cdot 10^{12}$ per la radiazione visibile e $\Phi = 5,84 \cdot 10^4$ per i raggi X.

	Radiazione visibile	Raggi X
DC 01	57 ± 4	410000 ± 30000

Tabella 4.4: IQE del campione DC sotto radiazione visibile e raggi X

Per quanto riguarda i campioni SC, due campioni, SC 01 e SC 02, mostrano un andamento monotono decrescente all'aumentare del flusso assorbito mentre il terzo, SC 04, mostra circa lo stesso comportamento del campione DC.

Questo comportamento può essere spiegato ipotizzando che il segnale all'interno del materiale cominci a saturare, conseguenza di una ridotta capacità di sottrarre gli elettroni fotogenerati ai processi di ricombinazione, abbassando il rapporto tra le cariche raccolte e quelle generate.

In tutti i campioni, all'aumentare della differenza di potenziale posta ai loro capi, si osserva una crescita dell'IQE, ossia un aumento delle cariche raccolte rispetto alle cariche fotogenerate, in accordo con le ipotesi fatte sul guadagno fotoconduttivo.

Per poter effettuare un confronto, riportiamo in tabella 4.5 i valori dei quattro campioni, a 50 V, per radiazione visibile a $\Phi = 1,77 \cdot 10^{14}$ e per i raggi X a $\Phi = 2,87 \cdot 10^{10}$.

Campione	$\lambda = 430nm$	Raggi X
SC 01	11 ± 2	72 ± 5
SC 02	2 ± 1	51 ± 4
SC 04	2 ± 1	33 ± 3
DC 01	35 ± 3	330000 ± 20000

Tabella 4.5: Confronto tra le IQE dei campioni sotto radiazione visibile e raggi X

Sotto radiazione visibile, due SC su tre hanno IQE di poco superiori all'unità, SC 01 invece presenta un IQE di un ordine di grandezza superiore. Il campione DC si comporta poco meglio di SC 01. Sotto i raggi X tuttavia il campione drop-cast ha un incremento di 5 ordini di grandezza, distaccando ampiamente tutti i campioni SC, essendo questi cresciuti di un solo ordine di grandezza.

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha come obiettivo quello di studiare i fenomeni di fotoconduttività in cristalli singoli (SC, single crystal) di TIPS-pentacene. Per questo sono stati effettuati due esperimenti, nei quali i campioni sono stati sottoposti a una serie di irraggiamenti a flussi crescenti con un fascio di radiazione a $\lambda = 430nm$ e uno di raggi X (a 35 kV), ponendo ai capi dei campioni tre diverse differenze di potenziale (1 V - 10 V - 50 V). Per poter effettuare un confronto con una forma di impacchettamento diversa dello stesso materiale, le stesse misure sono state effettuate su di un campione a film sottile (DC, drop-cast). I campioni SC mostrano una dinamica di risposta alla radiazione più veloce del campione DC, e presentano correnti di buio molto più basse.

È stato possibile, studiando gli incrementi di corrente dovuti a radiazione visibile in funzione dell'injected charge density (ICD) per i cristalli singoli, osservare andamenti che possono essere descritti nell'ambito del modello di interazione multi-particella per cristalli ordinati. Le stesse misure hanno rivelato che il campione a film sottile (assimilabile ad una struttura più disordinata) presenta un andamento lineare intermedio non inquadabile nel modello.

Da un confronto con questi andamenti con quelli osservati sotto i raggi X emergono grosse differenze, per tutti i campioni.

Per i campioni SC si nota un effetto di soglia che separa un regime di conduzione con scarsa raccolta di carica, limitata dalla resistenza di contatto con gli elettrodi, da uno in cui si attiva l'iniezione di carica dagli elettrodi e la fotocorrente aumenta; è stato dimostrato che il regime di conduzione si attiva ad alti voltaggi senza necessità di caricamenti da irraggiamenti precedenti.

Per il campione DC l'andamento lineare costante, osservato per la radiazione visibile, lascia il posto ad un andamento curvo riconducibile al modello a stretched exponential.

Queste differenze lasciano supporre che i processi di creazione e raccolta delle cariche fotogenerate siano profondamente legati alla radiazione incidente.

Lo studio del parametro di internal quantum efficiency rivela che il campione drop-cast è in grado di raccogliere in maniera più efficiente le cariche prodotte dalle radiazioni ionizzanti, in particolare dai raggi X, tuttavia, considerando il regime osservato nei campioni SC, caratterizzato da crescita e rilassamento estremamente veloci, possiamo affermare che i cristalli singoli siano migliori candidati per lo studio delle proprietà in-

trinseche. Il TIPS-pentacene si è rivelato un ottimo candidato per per la realizzazione di applicazioni pratiche come sensori di raggi-X a basso costo, capaci di coprire grandi aree, flessibili, sostenibili e caratterizzati da un basso consumo energetico.

Bibliografia

- [1] Vitaly Podzorov, Organic single crystals: Addressing the fundamentals of organic electronics, MRS bulletin, 38(01):15-24, 2013
- [2] Ignacio Gutiérrez Lezama and Alberto F Morpurgo, Progress in organic single-crystal field-effect transistors, MRS bulletin, 38(01):51-56, 2013
- [3] A Köhler and H Bässler, Electronic processes in organic semiconductors, j, 2015
- [4] Zachary Stewart, thin-film transistors and tips-pentacene, 2013
- [5] Quan Li, *Self-Organized Organic Semiconductors: From Materials to Device Applications*, John Wiley Sons, 2011
- [6] P. Irkhin, H. Najafov, and V. Podzorov, *Steady-state photoconductivity and multi-particle interactions in high-mobility organic semiconductors*, Scientific Reports 5: 15323, 2015
- [7] R.R. Lunt, S.R. Forrest et al, J. Appl. Phys. 105, 053711, 2009
- [8] Laura Basiricò, Andrea Ciavatti, Tobias Cramer, Piero Cosseddu, Annalisa Bonfiglio, Beatrice Fraboni, *Direct X-ray Photoconversion in Flexible, Ultra-Low Voltage Organic Thin Film Devices*, submitted
- [9] D. C. Johnston, *Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decays*, Phys. Rev. B 74, 184430, 2006
- [10] K.-J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi, and Y.-Y. Noh, *Organic light detectors: photodiodes and phototransistors*, Adv. Mater, 25, 4267-4295, 2013