

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

**CARATTERIZZAZIONE DI
TRANSISTOR ORGANICI
A EFFETTO DI CAMPO
COME DETECTOR DI RAGGI X**

Relatore:
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:
Francesco Durazzi

Correlatore:
Dr. Laura Basiricò

Anno Accademico 2015/2016

*“Ma dentro di lui
resta un punto in cui tutto esiste in un altro modo,
come un groppo, come un grumo, come un ingorgo:
la sensazione che sei qui ma potresti non esserci,
in un mondo che potrebbe non esserci ma c'è.”*

(Italo Calvino,
Palomar)

Alla mia famiglia e ai miei amici

Abstract

I semiconduttori organici sono alla base dell'elettronica organica, un campo di ricerca che negli ultimi anni ha coinvolto diversi gruppi di lavoro, sia a livello accademico che industriale. Diversi studi hanno portato all'idea di impiegare materiali di questo tipo come detector di raggi X, sfruttando la loro flessibilità meccanica, la facile fabbricazione di dispositivi su larga area e tramite tecniche a basso costo (es. stampa a getto di inchiostro) e le basse tensioni operative.

In questa tesi in particolare si utilizzeranno degli OFET (Organic Field-Effect Transistor) a questo scopo, dimostrando la possibilità amplificare la sensibilità alla radiazione X e di pilotare le prestazioni del detector mediante l'applicazione della tensione all'elettrodo di gate.

Presenteremo quindi uno studio sperimentale atto a caratterizzare elettricamente dei transistor realizzati con differenti semiconduttori organici, prima, durante e dopo l'esposizione a raggi X, in maniera da stimarne la sensibilità, le proprietà di conduzione intrinseche e la resistenza all'invecchiamento.

Indice

Introduzione	iii
1 Semiconduttori organici	1
1.1 Atomo di carbonio e materiali organici	2
1.2 Semiconduttori come detector di radiazione ionizzante	8
1.3 Transistor organici a effetto di campo	12
2 Materiali e apparato sperimentale	16
2.1 Fabbricazione dei transistor	17
2.2 Materiali	17
2.3 Caratterizzazione elettrica	21
2.4 Irraggiamento dei campioni	22
2.5 Grandezze studiate	24
3 Risultati	27
3.1 TIPG-pentacene	28
3.2 TES-pentacene e TSBS-pentacene	37
Conclusioni	38
Bibliografia	40

Introduzione

I semiconduttori organici sono alla base dell'elettronica organica, un campo di ricerca che negli ultimi anni ha coinvolto diversi gruppi di lavoro, sia a livello accademico che industriale[1]. Tale interesse è motivato dal desiderio di realizzare un'elettronica a basso costo, leggera, flessibile e indossabile, per perfezionare le numerose applicazioni, come OLED e OLET (Organic Light Emitting Diode e Transistor), carta elettronica, circuiti stampabili, etc. e svilupparne di nuove.

Oltre alla flessibilità, la possibilità di depositare da fase liquida permette di coprire vaste superfici a costi contenuti, mediante metodologie di fabbricazione a basso fabbisogno energetico e replicabili su larga scala (es. stampa a getto d'inchiostro[2]).

Alla base di questo ramo dell'elettronica ci sono le proprietà di conduzione elettrica dei semiconduttori organici, materiali in cui la coniugazione di legami fra gli atomi di carbonio dà vita a fenomeni di trasporto di carica che sono ancora oggetto di studio, ma che in accordo coi risultati sperimentali offrono interessanti spunti per ricerche future.

In particolare, alcuni gruppi hanno pensato di concentrarsi sulla realizzazione di detector organici di radiazione elettromagnetica ionizzante (in particolare di raggi X), i quali sfruttano la fotogenerazione di portatori di carica per stimare la dose di radiazione subita dal dispositivo[1]. Infatti, essendo basati sul carbonio, materiali di questo tipo presentano un numero atomico simile a quello dei tessuti biologici umani e questo li rende dei candidati ideali per la dosimetria in campo medico[3].

Da tali risultati si dipana una nuova serie di applicazioni, che vanno da dispositivi di scansione per la sicurezza aeroportuale, fino ad apparecchi dosimetrici per i macchinari ospedalieri.

Ulteriori studi hanno portato di recente allo svilupparsi dell'idea di utilizzare degli OFET (Organic Field-Effect Transistor) a tale scopo, in maniera da amplificare la sensibilità all'effetto di generazione di carica e aggiungere nuove features, come la possibilità di pilotare il detector mediante l'applicazione di una tensione all'elettrodo di gate.

Lo scopo di questa tesi sarà dunque presentare uno studio sperimentale atto a caratterizzare elettricamente dei transistor realizzati con differenti semiconduttori organici, prima, durante e dopo l'esposizione a raggi X, in maniera da stimarne la sensibilità, le proprietà di conduzione intrinseche e la resistenza all'invecchiamento.

Nel primo capitolo procederemo a presentare le basi dell'elettronica organica, compresi i meccanismi di trasporto e generazione di carica, per entrare poi nel merito dei semiconduttori organici come detector di radiazione e delle caratteristiche degli OFET.

Nella seconda sezione tratteremo in breve dei materiali studiati in riferimento al loro impacchettamento molecolare ed illustreremo il metodo di fabbricazione dei campioni analizzati. Descriveremo inoltre l'apparato sperimentale e le grandezze fisiche di interesse maggiore, assieme ai metodi analitici per studiare i dati acquisiti.

Nell'ultimo capitolo esporremo i principali risultati ottenuti, comprendenti le caratteristiche corrente-tensione dei campioni sia sotto raggi X che al variare dei parametri di polarizzazione, in maniera da garantire un ampio spettro descrittivo dei transistor. Proporremo infine alcuni confronti fra i materiali, prima di commentarli nelle conclusioni.

Capitolo 1

Semiconduttori organici: generalità e loro applicazione come sensori di radiazione ionizzante

1.1 Atomo di carbonio e materiali organici

Per parlare di elettronica *organica*, bisogna innanzitutto chiarire che con *composto organico* si intende un composto chimico formato da molecole contenenti atomi di carbonio, anche se tale definizione, per motivi perlopiù storici, non comprende alcune sostanze contenenti carbonio.

Atomo di carbonio

Il carbonio appartiene al Gruppo 14 della tavola periodica, quindi ha quattro elettroni nel livello più esterno. In questo documento ci riferiremo sempre all'isotopo di carbonio prevalente in natura, ovvero il carbonio-12, il cui nucleo è formato da 6 protoni e 6 neutroni.

Per capire come tale elemento formi legami con altri, bisogna prima ricordare che il comportamento di un elettrone che orbita attorno al nucleo è descrivibile da una funzione d'onda complessa $\Psi(r, t)$, il cui modulo quadro ha il significato di una densità di probabilità. Ovvero integrando $|\Psi(r, t)|^2$ su un certo volume V a un tempo t , si ottiene la probabilità che l'elettrone si trovi entro tale volume. In particolare si definisce *orbitale atomico* una regione di spazio per cui la probabilità di trovarvi un elettrone è almeno del 90%. Ciascun orbitale è etichettato da un certo set di numeri quantici e può contenere un massimo di due elettroni, come previsto dal Principio di Pauli, purché abbiano spin opposto.

I primi due orbitali interamente occupati sono 1s e 2s, cioè quelli per cui il numero quantico angolare l è nullo. I due elettroni rimasti nel nostro caso, vanno a occupare orbitali con $l = 1$, ovvero 2p. La notazione IUPAC sarà quindi $1s^2 2s^2 2p^2$, o meglio $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ in cui si evidenzia che gli orbitali con $l = 1$ possono avere 3 orientazioni spaziali, diversamente da quelli con $l = 0$, che sono di forma sferica.

Il carbonio si può legare a tantissimi diversi elementi per formare molecole organiche, ma per affrontare il discorso in maniera più compiuta, bisogna prima introdurre il concetto di *ibridizzazione*. Gli orbitali esterni vanno infatti a combinare le proprie funzioni d'onda per realizzare nuove configurazioni più adatte a rappresentare le geometrie di diverse molecole. Così, se abbiamo n orbitali descritti da n funzioni d'onda $\Psi_i(r, t)$, la loro ibridizzazione forma altrettanti orbitali descritti da:

$$\Phi_j(r, t) = \left[\sum_{i=1}^n c_{ji} \Psi_i(r, t) \right] \quad (1.1)$$

I coefficienti c_{ji} sono scelti in maniera tale da rispettare la normalizzazione dei nuovi orbitali e il fatto che essi siano isoenergetici. Ci sono tre differenti tipi di ibridizzazione per il carbonio, che coinvolgono i suoi quattro elettroni di valenza[4]:

1. sp^3 : tutti i quattro orbitali di valenza si combinano fra di loro, andando a formare altrettanti orbitali sp^3 , uguali nella forma e orientati spazialmente ad indicare i vertici di un tetraedro, come nel caso del CH_4 (metano).
2. sp^2 : nel caso di un doppio legame del carbonio, come nel C_2H_4 , gli orbitali si combinano in maniera tale da formare una struttura planare triangolare. Per ottenere questo, l'ibridizzazione avviene tra il 2s e due 2p, formando così tre orbitali sp^2 ; il 2p che non si combina, rimane perpendicolare al piano degli altri legami. Così, mentre i tre sp^2 formano legami di tipo σ , cioè legami in cui le punte dei lobi

si fronteggiano, il rimanente 2p forma un legame di tipo π , in cui ovvero i lobi sono paralleli, come si vede in Figura 1.1. Come si può intuire quest'ultimo legame sarà energeticamente più debole, a causa di una minor sovrapposizione degli orbitali.

3. sp : quando il carbonio ha attorno due coppie di legame, poste quindi a 180° , si ha che il 2s si è combinato con un 2p, per formare due sp , lasciando invece due 2p estranei all'ibridizzazione. Questo è il caso del CO_2 , in cui i due sp formano perciò dei legami σ mentre i due 2p formano legami π .

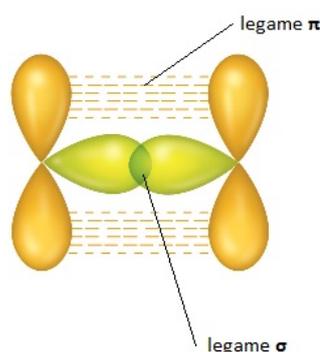


Figura 1.1: Legami σ e π .

Ciascun legame covalente prevede quindi la condivisione di due elettroni che non appartengono più ad un singolo atomo, ma orbitano attorno ai due atomi legati. Il numero di questi *orbitali molecolari* è uguale alla somma di quelli atomici, ma le autofunzioni della molecola saranno combinazioni lineari di quelle di partenza (metodo *LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals*)[5]. Dal momento che anche nello stato legato non ci potranno essere autofunzioni identiche per il Principio di Pauli, ciascuna coppia di orbitali atomici darà vita ad una nuova coppia di orbitali molecolari a energie differenti che saranno chiamati *orbitale di legame* e *di antilegame*, contenenti ciascuno al massimo due elettroni con spin antiparalleli. In Figura 1.2 riportiamo il caso di una molecola di H_2 .

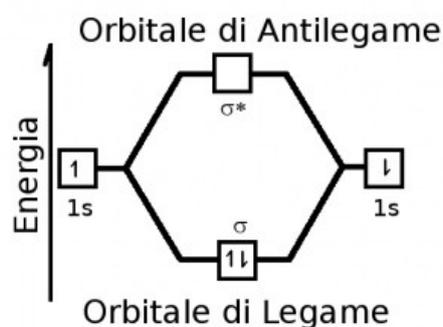


Figura 1.2: Orbitali molecolari dell' H_2 derivati dalla composizione di quelli atomici. L'orbitale di antilegame è indicato con il simbolo “*”.

Polimeri organici e *small molecules*

La capacità del carbonio di formare legami con altri atomi di carbonio, permette di realizzare lunghe catene in cui la stessa unità di base (*monomero*) può ripetersi per un grande numero di volte. Inoltre la sovrapposizione (*overlap*) degli orbitali p che si combinano a formare legami π *coniugati*¹ presenta risvolti fondamentali per l'elettronica organica, in quanto provoca la delocalizzazione necessaria allo spostamento degli elettroni all'interno del materiale, specie se sotto l'azione di un campo elettrico esterno.

Nelle applicazioni in elettronica organica si utilizzano spesso quei composti del carbonio che prendono il nome di *small molecules* (molecole a basso peso molecolare), ovvero molecole costituite di un numero di monomeri minore rispetto a quello dei polimeri; esse sono preferibili per una maggior semplicità del controllo del trasporto di carica al variare di opportuni parametri (e quindi per una maggior stabilità). Ad esempio l'abilità di queste molecole di impacchettarsi in film cristallini altamente organizzati comporta una mobilità più alta di quella dei semiconduttori polimerici[6]. Un caso particolare di molecole organiche è quello delle *molecole aromatiche*, che soddisfano le seguenti condizioni[7]:

- La molecola deve essere ciclica, ovvero gli atomi devono essere disposti attorno ad un anello.
- La molecola deve essere (approssimativamente) planare.
- Gli atomi dell'anello devono alternare legami singoli e doppi (*coniugazione*).
- Il numero totale N_{Π} di elettroni deve soddisfare la *Regola di Hückel*:

$$N_{\Pi} = 4n + 2 \text{ dove } n \text{ è un intero non negativo} \quad (1.2)$$

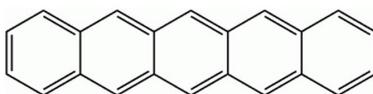


Figura 1.3: Struttura molecolare del pentacene: ciascun vertice rappresenta un atomo di carbonio.

Tali requisiti garantiscono la sovrapposizione degli orbitali p non ibridizzati, i quali vanno a formare un orbitale π circolare e planare che si estende sopra e sotto il piano della molecola. È interessante allo scopo di questa tesi il caso con $n = 5$, ovvero quello del *pentacene* in Figura 1.3, una fra le più utilizzate molecole a basso peso molecolare citate sopra, di cui avremo occasione di parlare in seguito.

¹Con *coniugazione* si intende l'alternanza di legami singoli e doppi.

Semiconduttori organici

La maggior parte dei metalli e dei semiconduttori inorganici presenta una struttura cristallina, in cui la stretta vicinanza degli atomi nel reticolo dà luogo a una sovrapposizione delle funzioni d'onda degli elettroni che rende molto piccola la separazione fra di essi.

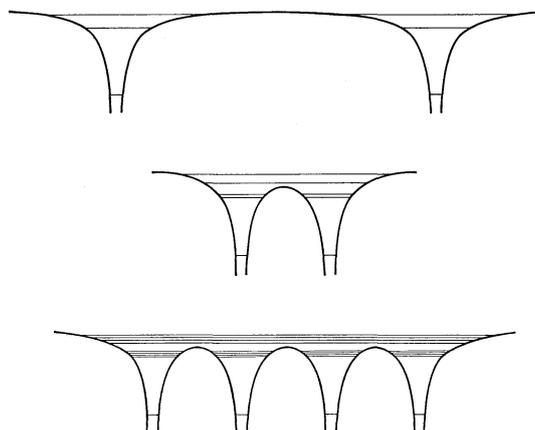


Figura 1.4: *Sopra:* schema dei livelli energetici di due atomi isolati. *In mezzo:* schema dei livelli energetici dei medesimi due atomi in una molecola diatomica. *Sotto:* Schema dei livelli energetici di quattro degli stessi atomi arrangiati rudimentalmente in un cristallo mono-dimensionale. Notare che i livelli più bassi non sono separati apprezzabilmente perché gli orbitali atomici di questi livelli non si sovrappongono in maniera significativa.[5]

Infatti finché gli N atomi che compongono un sistema sono ad una grande distanza fra loro, i livelli energetici sono tutti N volte degeneri, ma mano a mano che si avvicinano a formare il reticolo, la degenerazione è rimossa e si formano N livelli a energia diversa. Perciò al crescere del numero di elettroni, crescerà allo stesso modo la densità di livelli, fino al formarsi di una fascia continua, che prende il nome di *banda di energia*[5]. Come schematizzato in Figura 1.4, se per gli elettroni a distanza minore dai relativi nuclei gli orbitali atomici non si sovrappongono apprezzabilmente a quelli degli altri atomi (*elettroni localizzati*), al contrario per gli elettroni di valenza la sovrapposizione è sempre più forte al diminuire della distanza interatomica, fino a che gli elettroni non appartengono più a un atomo isolato, ma al cristallo nel suo insieme, e vanno a formare una *banda di valenza*.

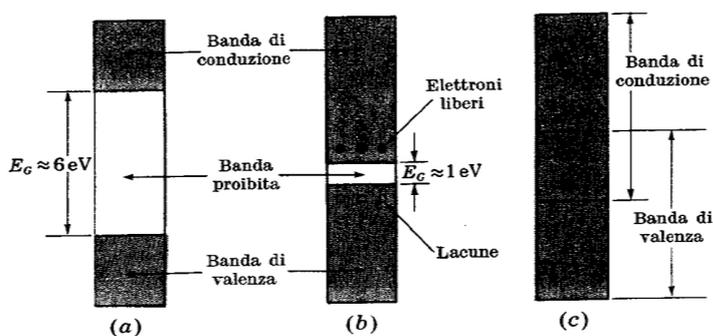


Figura 1.5: Bande di energia di un isolante (a), semiconduttore (b) e metallo (c).[8]

Ad energia maggiore, al di sopra di una fascia proibita di ampiezza E_G , si forma invece una banda vuota, detta *di conduzione*. La parziale occupazione delle bande energetiche, in seguito ad una transizione elettronica da valenza a conduzione, dà luogo al fenomeno della conduzione elettrica, facendo sì che gli elettroni si spostino lungo tutto il reticolo[5]. La vacanza lasciata da un elettrone che è passato alla banda di conduzione è chiamata *lacuna* e ha tutte le caratteristiche di un portatore di carica positivo che contribuirà alla corrente totale in maniera analoga ad un elettrone[8]. A seconda della dimensione del *gap* energetico si potrà chiamare il materiale *isolante*, *semiconduttore* o *metallo*, come schematizzato in Figura 1.5.

Per quanto riguarda in particolare i semiconduttori organici, abbiamo già identificato l'*overlap* degli orbitali p come principale responsabile dell'*intra-chain charge transport*, ovvero del trasporto di carica elettrica all'interno di una stessa molecola. La coniugazione dei legami permette inoltre che l'elettrone *salti* tra un grano e l'altro (*inter-chain charge transport*) lungo tutto il materiale[9].

I nuovi orbitali molecolari generati saranno quello di legame π , chiamato *HOMO* (Highest Occupied Molecular Orbital), che rappresenta la banda di valenza, e quello di antilegame π^* , chiamato *LUMO* (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), analogo della banda di conduzione.

Per il silicio, uno dei più utilizzati semiconduttori inorganici, $E_G \approx 1.12 \text{ eV}$. Diverso è il caso dei materiali a base di carbonio, i quali hanno un *gap* proibito maggiore, che solitamente va da 1.5 eV a 3 eV circa[9], come ad esempio nel pentacene ($E_G \approx 2.2 \text{ eV}$)[10]. Anche il modo in cui le molecole si aggregano tra di loro e quindi il grado di cristallinità del materiale influiscono nel meccanismo di trasporto delle cariche, secondo un range di possibilità che varia tra due estremi: trasporto a bande e *hopping*[7]. Il primo si osserva di solito in cristalli organici singoli, mentre il secondo, che descriveremo nel paragrafo seguente, è caratteristico di solidi polimerici ad alto grado di disordine (es. solidi amorfi).

Trasporto di carica nei semiconduttori organici

La debolezza dei legami intermolecolari, fa sì che essi raggiungano valori di energia prossimi a quelli dei moti vibrazionali delle molecole a temperatura ambiente. Per questo motivo il cammino libero di un portatore potrebbe non raggiungere la distanza media fra le molecole, facendo sì che il tempo di permanenza della carica all'interno della molecola sia abbastanza lungo da *polarizzare* il reticolo, deformandolo. Principalmente per questa ragione, il trasporto di carica avviene mediante un *hopping* fra i diversi stati localizzati, ovvero un effetto di *tunneling* indotto dai *fononi*, quanti di vibrazione[9]. Tale modello si applica particolarmente bene ai semiconduttori organici al film sottile, su cui ci concentreremo in questa trattazione.

Il processo di *hopping* è attivato termicamente. Quindi possiamo riportare una semplice modellizzazione che descrive il comportamento della mobilità dei portatori al variare della temperatura T o di un campo elettrico F esterno[7]:

$$\mu(F, T) \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{kT}\right) \quad (1.3)$$

in cui ΔE (*energia di attivazione*) rappresenta la minima quantità di energia da fornire per innescare la conduzione.

Una prima difficoltà analitica consegue tuttavia dalle discontinuità presenti nel reticolo

cristallino, imperfezioni inevitabili in particolare nei film sottili. Queste zone possono essere viste come delle trappole per le cariche, che vedono insorgere una barriera di potenziale di altezza E_B , che va quindi a ridurre la mobilità dei portatori, che può ora essere espressa come[7]:

$$\mu \propto \mu_0 \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad (1.4)$$

in cui μ_0 rappresenta la mobilità che si ha all'interno delle regioni puramente cristalline.

Fotoconduttività

Con *fotoconduttività* si indica il fenomeno per cui un materiale aumenta la propria conducibilità elettrica quando esposto a radiazione elettromagnetica. Tale effetto si basa, nei semiconduttori, sull'assorbimento di un fotone da parte del materiale con conseguente eccitazione di un atomo del reticolo (*effetto fotoelettrico interno*).

Nei semiconduttori organici, se l'energia del fotone è abbastanza alta da far superare all'elettrone il gap E_G di energia proibita, esso si trasferisce dall'HOMO al LUMO, così che viene a crearsi una coppia elettrone-lacuna[2]. Spesso vengono assorbite anche radiazioni di energia minore o maggiore a quella del gap: ciò avviene quando un elettrone viene fatto saltare fuori da livelli di impurità nel primo caso, o quando l'elettrone viene trasferito a un orbitale di antilegame ancora più energetico del LUMO nel secondo caso. Tale variazione nel numero di cariche libere va ad aumentare la conduttività del semiconduttore, innescando così una *fotocorrente* (I_{ph}).

La variazione di conduttività può essere espressa come in Formula (1.5):

$$\sigma + \Delta\sigma = e[(n + \Delta n)\mu_n + (p + \Delta p)\mu_p] \quad (1.5)$$

in cui n indica la densità di elettroni liberi, p quella di lacune libere, $\mu_{n/p}$ la mobilità degli elettroni/lacune. Così applicando un campo elettrico esterno E la densità di corrente $J = \sigma E$ diventa:

$$J = (\sigma + \Delta\sigma)E = J_{dark} + J_{ph} \quad (1.6)$$

in cui con J_{dark} ci riferiamo alla densità di corrente di buio, ovvero quando il materiale non è esposto a radiazione elettromagnetica, e con J_{ph} indichiamo l'aumento di densità di corrente indotto dalla radiazione.

Quando però si ha a che fare con materiali organici, può accadere che l'assorbimento del fotone non vada a liberare direttamente un elettrone e una lacuna, ma crei un *eccitone*, stato neutro formato dal legame di due portatori di carica di segno opposto, il quale ha un'energia di legame compresa tra 100 *meV* e 300 *meV*[9]. In tal caso quindi per generare una fotocorrente occorre applicare un campo elettrico esterno che favorisca la separazione dei due portatori.

Se con il semiconduttore si va a realizzare un film sottile, un aspetto di notevole influenza sul trasporto della carica fotogenerata è la creazione di trappole in seguito alla deposizione del materiale su substrati con un certo gradi di rugosità. In questo caso, infatti, il materiale organico va incontro più facilmente a discontinuità morfologiche che limitano il meccanismo di conduzione[9].

Da sottolineare è la differenza in valore tra la mobilità elettronica e quella delle lacune: effetti estrinseci, come la presenza di trappole esclusivamente per elettroni, o l'instabilità degli anioni radicalici in presenza di acqua o ossigeno (ovvero a condizioni ambientali standard), diminuiscono apprezzabilmente la densità degli elettroni liberi. Per questo motivo i portatori di carica sono essenzialmente quelli positivi[11].

1.2 Semiconduttori come detector di radiazione ionizzante

In questa sezione si andrà ad approfondire l'interazione di onde elettromagnetiche con la materia e dell'utilizzo di semiconduttori come detector di radiazioni ionizzanti e in particolare di raggi X.

L'energia di un'onda elettromagnetica può essere assorbita solo per quanti, pertanto il trasferimento di energia ad un materiale può avvenire principalmente in tre modi[12]: *assorbimento fotoelettrico*, *scattering di Compton* e *produzione di coppia*.

Assorbimento fotoelettrico

In questo caso l'energia del fotone irradiato viene interamente assorbita dal materiale e trasferita ad un elettrone che, come conseguenza, salta via dal proprio livello (tale processo avviene quindi solo per elettroni legati ad un atomo). Tale elettrone acquisirà un'energia pari a:

$$E_e = h\nu - E_{leg} \quad (1.7)$$

in cui E_{leg} indica l'energia di legame dell'elettrone nella sua *shell* di partenza.

L'elettrone fotogenerato è spesso rimpiazzato *a cascata* da altri elettroni appartenenti a livelli con energia maggiore, i quali rilasciano quindi uno spettro di emissione.

Scattering di Compton

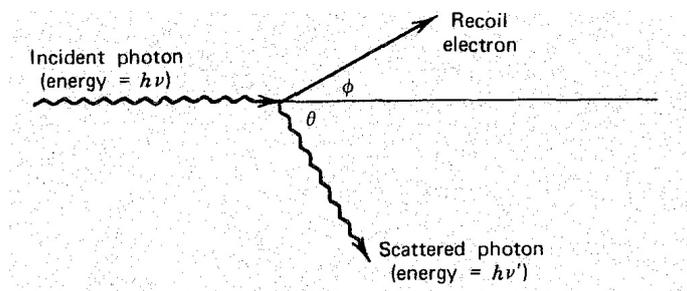


Figura 1.6: Scattering di Compton. [12]

Questo fenomeno consiste nella deflessione di un fotone incidente di un angolo ϑ rispetto alla sua direzione iniziale, dopo aver trasferito parte dell'energia ad un elettrone inizialmente supposto a riposo, come schematizzato in Figura 1.6.

La probabilità per atomo di uno scattering di questo tipo dipende dal numero di elettroni bersaglio e quindi aumenta linearmente col *numero atomico* Z .

Produzione di coppia

Se l'energia del fotone incidente supera il doppio dell'energia a riposo di un elettrone (1.2eV) è molto probabile che il fotone scompaia per far posto a una coppia elettrone-positrone con energia cinetica pari all'eccesso rispetto all'energia a riposo. La probabilità che tale fenomeno avvenga è maggiore di 0 solo se l'energia supera il valore limite sopra citato, e da quel punto in poi cresce con proporzionalità diretta rispetto alla radice quadrata di Z .

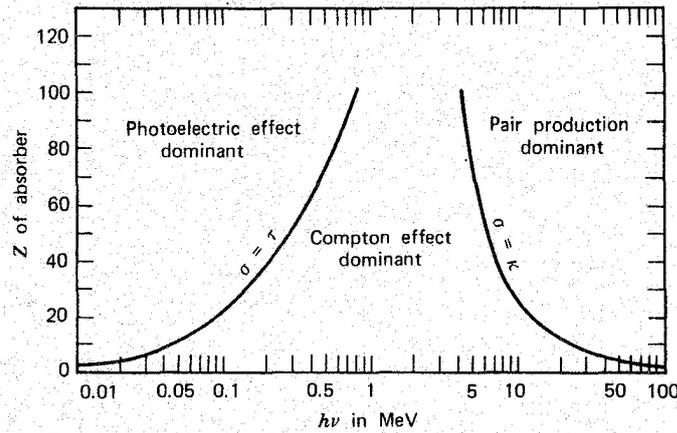


Figura 1.7: La linea a sinistra indica una equiprobabilità tra assorbimento fotoelettrico e scattering di Compton, quella a destra tra scattering di Compton e produzione di coppia. [12]

Nel grafico in Figura 1.7 è possibile osservare come la probabilità di questi tre eventi sia influenzata da Z del materiale assorbente e da $h\nu$ della radiazione incidente.

Detector di raggi X

Per fare in modo che un ipotetico detector possa rispondere a una radiazione incidente, è necessario che l'onda interagisca con esso in uno dei tre modi sopra indicati. Nella maggior parte dei detector questa interazione porterà alla comparsa di cariche elettriche, che potranno essere trasformate in un segnale vero e proprio sotto l'azione di un campo elettrico[12]. Contando come $t = 0$ il momento in cui la carica elettrica compare, il tempo totale di raccolta (t_c) varia a seconda del detector e dipende sia dalla mobilità dei portatori di carica, sia dalla distanza media che essi dovranno compiere prima di raggiungere gli elettrodi. L'integrale della corrente nel tempo sarà quindi pari alla Q liberata, come in Figura 1.8.

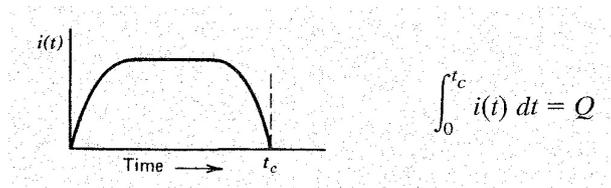


Figura 1.8: Esempio di una possibile dipendenza temporale del detector. t_c indica il tempo di raccolta di carica. [12]

La tipologia di detector di raggi X meno recente e più diffusa è quella delle *camere a ionizzazione*, basate sull'eccitazione delle molecole di un gas attorno alla traccia della particella da rilevare[12].

Per misurare radiazioni altamente energetiche (X o gamma) è spesso più conveniente dal punto di vista delle dimensioni utilizzare detector allo stato solido, dal momento che si avrebbero i genere densità 1000 volte maggiori di quelle di un gas. Le due principali categorie in cui si dividono i dispositivi di questo tipo sono gli *scintillatori* e i semiconduttori. In entrambi i casi l'interazione con fotoni ad alta energia induce processi di eccitazione e ionizzazione che, interagendo col resto del materiale, generano stati di eccitone. In

uno scintillatore gli eccitoni trasferiscono la propria energia a dei centri di luminescenza che spesso vengono appositamente introdotti nel materiale[3]: essi sono sostanze in grado di trasformare l'energia cinetica di particelle cariche in luce abbastanza intensa da essere misurata. Tale luminescenza dovrà avvenire preferibilmente in tempi molto brevi, in maniera da rispondere bene a segnali con pulsazioni rapide. Il meccanismo di emissione luminosa è basato sull'emissione di fotoni in seguito alla diseccitazione di stati a energia maggiore di quello fondamentale, che può essere molto veloce (*fluorescenza*) nel caso di stati di singoletto o più ritardata e con lunghezza d'onda maggiore (*fosforescenza*) nel caso di stati di tripletto[12].

Gli scintillatori hanno però una risoluzione energetica molto bassa, dal momento che il numero di portatori di informazione creati in un'interazione tipica è molto piccolo, per il grande dispendio energetico necessario a creare un fotoelettrone (almeno 100eV). Per aumentare il numero di portatori di informazione, si è pensato di impiegare materiali semiconduttori come *detector diretti*, dal momento che nei semiconduttori vengono creati più portatori per interazione (coppie elettrone-lacuna) che in qualsiasi altro tipo di detector[12].

In dispositivi come questi si va ad applicare un campo elettrico esterno che dissocia gli eccitoni in lacune ed elettroni liberi che vengono attratti dagli elettrodi di segno opposto. La fotocorrente che ne risulta permette di stimare direttamente la radiazione incidente[3]. Vi sono utili vantaggi dei semiconduttori rispetto agli scintillatori: ad esempio una caratteristica di risposta rapida, un rumore minore e uno spessore efficace variabile a seconda delle necessità, mentre come aspetti negativi si avrà la limitatezza delle dimensioni e l'alta sensibilità alle degradazioni conseguenti a danni da radiazione[12][3].

Semiconduttori organici a film sottile come rivelatori a stato solido

È però nostro interesse in questa sede volgere l'attenzione in particolare a detector realizzati con *small molecules* e polimeri organici, che esibiscono diverse interessanti caratteristiche, come la facilità di fabbricazione, la flessibilità e la possibilità di coprire larghe aree[3]. Chiaramente, per ottenere risultati competitivi rispetto ad analoghi dispositivi realizzati con materiali tradizionali come silicio e germanio, occorre rispettare alcune peculiarità[3][14], che possiamo riassumere in:

- alta resistività e bassa corrente di buio sotto un forte campo elettrico
- alta mobilità dei portatori di carica
- alto *potere frenante* per raggi X, definito come la perdita differenziale di energia della particella all'interno del materiale rispetto al differenziale della lunghezza del percorso[12].
- basso contenuto di impurità e difetti per assicurare delle buone condizioni di trasporti di carica e scongiurare cortocircuiti tra i contatti del detector
- elettrodi che non producano impurità, difetti o barriere
- stabilità nel tempo della superficie in maniera che la corrente di buio non aumenti nel tempo

I semiconduttori organici utilizzati per la fabbricazione di detector a stati solido si dividono principalmente in *OSSC* (*Organic Semiconducting Single Crystals*), cioè cristalli singoli, e film sottili. In questo documento ci occuperemo di rivelatori del secondo tipo, dal momento che è abbastanza complicato ed economicamente dispendioso crescere cristalli singoli con un'ampia superficie e di alta qualità.

D'ora in poi ci riferiremo quindi a detector organici su film sottile. Il basso numero atomico Z dei composti organici comporta un minor potere frenante e di conseguenza una minore sensibilità ai raggi X; tale difficoltà può essere compensata mediante l'inserimento nello strato attivo di nanoparticelle di alto Z , in maniera da mantenere comunque un buon grado di flessibilità (Figura 1.9) e da non alzare di troppo la corrente di buio (tale condizione è rispettata maggiormente in caso di polarizzazione inversa in strutture diodo[14]).

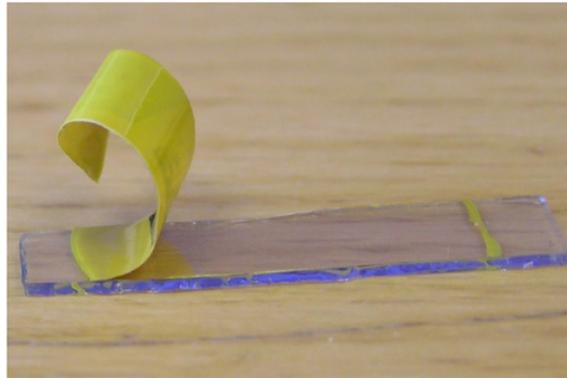


Figura 1.9: Fotografia di un film di $PTAA-Bi_2O_3$ (Bi60) dopo averlo staccato da un substrato di ITO/vetro. Il polimero mantiene la sua flessibilità meccanica dopo l'aggiunta di nanoparticelle inorganiche.[14]

Studi ancora più recenti suggeriscono di inserire nanotubi di carbonio a una parete (*SWNT: Single-Walled carbon NanoTubes*) all'interno dello strato attivo, per aumentare la sensibilità ai raggi X [15]: data la loro alta mobilità elettronica e l'affinità elettronica maggiore rispetto ad un semiconduttore organico di tipo p , gli eccitoni generati riescono ad essere separati e a raggiungere i rispettivi elettrodi senza ricombinarsi. Con dispositivi di questo tipo è possibile raggiungere una sensibilità di $16.9 \mu C cm^{-3} mGy^{-1}$ senza ridurre eccessivamente il rapporto tra la corrente fotogenerata e quella di buio (che rimane poco minore di 2), sempre lavorando in condizioni di polarizzazione inversa[15].

Photoconductive gain

Occorre a questo punto sottolineare che, dato il basso numero atomico Z , un generico semiconduttore organico non è molto funzionale all'assorbimento dei fotoni irradiati, ma i dati sperimentali mostrano come la corrente fotogenerata (causata dall'interazione con i raggi X) raggiunga comunque valori affatto trascurabili. In studi recenti[18] ci si è interrogati sulla causa di tale comportamento, e un'ipotesi validata suggerisce che un contributo primario all'aumento di conducibilità dei semiconduttori, quando esposti alla radiazione, sia da ricercare in un accumulo di carica nel materiale organico. I portatori liberati passano più volte fra gli elettrodi prima di ricombinarsi, inducendo un fenomeno noto come *photoconductive gain* (guadagnano fotoconduttivo) che giustifica l'ampiezza di corrente osservata sperimentalmente[12].

Dal momento che dalla caratterizzazione elettrica non si evince un particolare aumento della mobilità dei portatori (lacune), la spiegazione di una fotocorrente così grande in

ampiezza è data dalla generazione di ulteriori portatori di carica. Se da una parte gli elettroni rimangono intrappolati lungo il percorso, le lacune, che raggiungono più agilmente l'elettrodo di raccolta, devono continuamente essere reiniettate dall'altro elettrodo per garantire la neutralità del canale, portando ad un effetto simile al drogaggio del semiconduttore. L'intero processo è schematizzato in Figura 1.10.

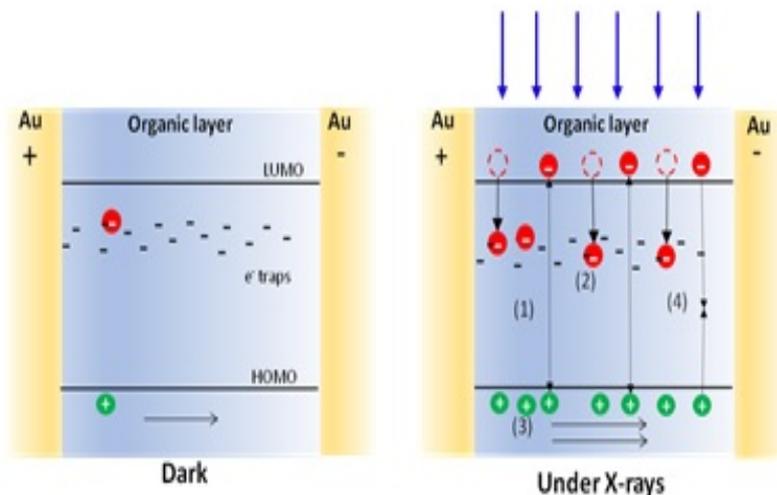


Figura 1.10: (*sinistra*) al buio la conduzione è dovuta ai portatori intrinseci; (*a destra*) sotto l'esposizione ai raggi X: (1) sono generati ulteriori lacune ed elettroni che scorrono sotto l'effetto del campo elettrico fino all'elettrodo di raccolta mentre (2) alcuni elettroni rimangono intrappolati in profondi stati di trappola del materiale organico. (3) Per garantire la neutralità di carica, sono continuamente emesse lacune dall'elettrodo di iniezione. Come conseguenza, per ogni coppia elettrone-lacuna creata, più di una lacuna contribuisce alla fotocorrente, causando il *photoconductive gain*. (4) I processi di ricombinazione prendono luogo, controbilanciando la fotogenerazione di carica nello stato stazionario. [18]

1.3 Transistor organici a effetto di campo

OFET: Organic Field-Effect Transistors

È possibile sfruttare i semiconduttori organici anche per altri scopi, primo fra tutti la realizzazione di transistor a effetto di campo. Tali dispositivi hanno tutte le caratteristiche di un transistor a effetto di campo tradizionale e necessitano prevalentemente di tre componenti[16]:

1. uno strato di semiconduttore organico, costituito da un film² realizzato per evaporazione o con tecniche di *solution casting* oppure da un singolo cristallo sottile.
2. uno strato di dielettrico (spesso organico anch'esso).
3. tre elettrodi conduttori, che fungono da *gate*, *source* e *drain*.

Dato lo spessore estremamente ridotto del film (nell'ordine di 100 nm di solito), il transistor viene spesso montato sopra ad un substrato più robusto ma che comunque non

²In questo caso si parla di *OTFT* (*Organic Thin-Film Transistor*), ovvero transistor organici a film sottile.

vada a diminuirne eccessivamente la flessibilità[16].

Le differenti disposizioni geometriche degli strati sopra citati danno luogo a tre principali configurazioni differenti, illustrate in Figura 1.11:

- *bottom gate, bottom contacts*: l'elettrodo di gate è in basso, sopra al substrato su cui è montato il dispositivo, mentre il semiconduttore viene depositato sopra agli elettrodi di source e drain, i quali sono separati dal gate da uno strato isolante.
- *bottom gate, top contacts*: l'elettrodo di gate rimane in basso, gli elettrodi di source e drain vengono montati sopra al semiconduttore.
- *top gate, bottom contacts*: il gate è lo strato più in alto, sotto al quale sono posti il dielettrico, il semiconduttore e infine gli altri due elettrodi.

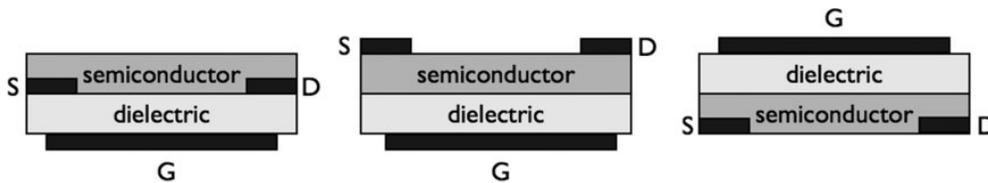


Figura 1.11: Da sinistra a destra: bottom gate, bottom contacts (BG-BC); bottom gate, top contacts (BG-TC); top gate, bottom contacts (TG-BC).
S: source; D: drain; G: gate.[16]

Dal momento che i portatori di carica in un semiconduttore organico sono principalmente lacune (Sezione 1.1), la maggior parte degli OFET è a *canale-p*. Anche per questo, si preferisce fabbricare gli elettrodi con materiali che presentano un'alta funzione di lavoro (solitamente Au, ma anche Pd, Pt e Ni)[16]. È infatti molto importante scegliere come materiale per i contatti elettrici di iniezione un metallo la cui funzione di lavoro non differisca di molto dal più basso livello energetico non occupato (LUMO) per prevenire la formazione di una barriera per l'iniezione degli elettroni.

Il funzionamento è analogo a quello di un *MOSFET* inorganico (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor): applicare una tensione negativa tra il gate e il source crea un campo elettrico che attraversa il dielettrico (realizzando una sorta di condensatore a facce parallele), e che *arricchisce* di lacune il canale fra source e drain. A questo punto una tensione negativa sul drain raccoglierà le cariche positive di cui il canale si è arricchito, amplificando la corrente in uscita[8]. Tramite la tensione che si applica al gate è quindi possibile *pilotare* la corrente di drain.

La maggior parte delle cariche generate sarà concentrata a ridosso dello strato isolante e il canale risulterà pertanto molto sottile. Di fatto un semiconduttore organico non si differenzia di molto da un isolante, nella misura in cui il numero di portatori di carica liberati per mezzo dell'energia termica è molto basso; la corrente che si va quindi a misurare in un dispositivo del genere è costituita di fatto dalle cariche iniettate dagli elettrodi, mentre l'effetto di conduzione intrinseca è piccolo[16].

Applicando una tensione V_G sul gate si andrà ad riempire il canale di cariche di segno opposto a quello della tensione applicata, una volta superato un certo valore di soglia V_T (causato sia dalla necessità di riempire le eventuali trappole presenti prima di poter

osservare una variazione nella corrente, sia dalla possibilità di preesistenti stati di carica elettrica nel canale[16]).

Una volta applicata una tensione V_D tra source e drain, risulta modificato il potenziale $V(x)$ all'interno del canale (che altrimenti risulterebbe uniforme in x). Tale quantità parte da un valore $V(x) = 0$ in $x = 0$ e raggiunge $V(x) = V_D$ in $x = L$ (con L lunghezza del canale). Fintanto che $V_D < V_G - V_T$ si ha che la distribuzione di carica nel canale rimane uniforme e la corrente di drain I_D dipende linearmente dalla tensione V_D , come in Formula (1.8):

$$I_D = \mu C \frac{W}{L} \left[(V_G - V_T)V_D - \frac{1}{2}V_D^2 \right] \simeq \mu C \frac{W}{L} (V_G - V_T)V_D \quad (1.8)$$

dove W è la larghezza del canale e C la capacità (per unità di superficie) del dielettrico. Diverso è il comportamento quando V_D supera il valore $V_G - V_T$, in quanto la zona di canale più vicina al drain abbassa il suo potenziale a 0, portando così ad uno *strozzamento* del canale nel punto di contatto col drain. La corrente di drain va quindi in saturazione e un ulteriore aumento di V_D non produce grandi variazioni in I_D , nonostante stimoli piccoli incrementi della regione del canale vuota di cariche (quella appunto prossima al drain). Tale comportamento è descritto in Formula (1.9):

$$I_D = \frac{1}{2} \mu C \frac{W}{L} (V_G - V_T)^2 \quad (1.9)$$

Il ruolo del dielettrico di gate

Lo studio dei parametri fisici per l'ottimizzazione di un transistor non si limita al materiale semiconduttore, ma riguarda ad esempio anche lo strato di dielettrico. La scelta di utilizzare un materiale polimerico anche per questo livello è necessaria se si vuole mantenere la flessibilità e la possibilità di coprire vaste aree.

Un primo limite di cui si deve tener conto è però la necessità di tensioni operazionali molto alte, atte a rimediare alla bassa costante dielettrica del materiale e al suo spessore limitato, specialmente negli OTFT, i transistor organici a film sottile. Una efficace soluzione può essere vista nell'utilizzo di strati ultra-sottili di isolanti organici, ottenibili mediante strati auto-assemblati ad alta densità e bassa rugosità. Mediante l'utilizzo di dielettrici di questo tipo, un dispositivo che sfrutta il pentacene come strato attivo può raggiungere una mobilità di $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ con tensioni relativamente basse (2V)[16].

Molti studi hanno infatti evidenziato che il disordine e la rugosità della superficie dielettrica giocano un ruolo chiave nell'abbassamento della mobilità, dovuto ad un *intrappolamento* di carica all'interfaccia dielettrico-semiconduttore, anche se il fattore di maggior influenza rimane la scelta del semiconduttore stesso.

OTFT come detector di raggi X

Dopo aver studiato le caratteristiche di film sottili di semiconduttore come detector di raggi X (Sezione 1.2) e di transistor organici a effetto di campo (Sezione 1.3), abbiamo deciso di unire le due funzionalità per ottenere degli OTFT da utilizzare come detector di raggi X.

Abbiamo quindi utilizzato dei film sottili a basse tensioni di polarizzazione[18] come strato attivo dei transistor, seguendo un processo che discuteremo meglio in seguito. Avere a che fare con dei transistor ci permette di pilotare la corrente di drain con la tensione di

gate, ovvero di permutare il dispositivo da uno stato di accensione a uno di spegnimento. Ciò è particolarmente utile per diverse applicazioni, come la fabbricazione di matrici di pixel per l'imaging con i raggi X.

In seguito approfondiremo la descrizione dei materiali utilizzati, ma anticipiamo nel frattempo che invece del *TIPS-pentacene*, uno dei composti più diffusi nelle applicazioni di elettronica organica, ci siamo serviti di molecole sintetizzate appositamente:

1. *TIPG-pentacene*: germanio inserito nei gruppi funzionali del TIPS al posto del silicio e differenze nell'impacchettamento molecolare.
2. *TSBS-pentacene*: stesso impacchettamento del TIPG ma col silicio al posto del germanio.
3. *TES-pentacene*: stesso impacchettamento del TIPS-pentacene e atomi di fluoro legati ai vertici liberi di uno dei cinque anelli aromatici.

Capitolo 2

Materiali e apparato sperimentale

2.1 Fabbricazione dei transistor

Tutti i dispositivi di cui si andrà a discutere in questo documento sono OTFT, ovvero *transistor organici a film sottile* e presentano diversi tipi di materiale semiconduttore, come si approfondirà poi.

Le molecole organiche costituenti lo strato attivo sono state sintetizzate all'Università del Kentucky, mentre la fabbricazione dei transistor (ad eccezione dello strato attivo) è avvenuta all'Università di Cagliari. Il processing e la deposizione del semiconduttore sono state effettuate all'Università di Bologna, così come la caratterizzazione elettrica al buio e sotto raggi X.

La combinazione di differenti dielettrici, ha portato alla possibilità sia di ottenere alti valori della *capacità di gate*, sia di creare un'interfaccia ottimale fra isolante e semiconduttore organico[19].

Gli OTFT sono stati realizzati su un substrato di PET (polietilene tereftalato), usando una combinazione di *ossido di alluminio* (Al_2O_3) e *parilene C* (Par C) come dielettrico. La struttura geometrica (Figura 2.1) è sempre quella del *bottom gate-bottom contact*, in cui l'elettrodo di gate (in alluminio) è stato depositato per evaporazione termica e modellato con una maschera, seguendo la procedura descritta nell'articolo di Cosseddu et al.[19].

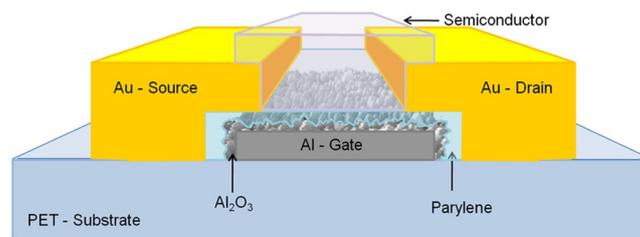


Figura 2.1: Rappresentazione del OTFT fabbricato con doppio livello di dielettrico; il Par C è depositato sul film di Al_2O_3 cresciuto in precedenza.[19]

Lo strato di Al_2O_3 è stato realizzato a temperatura ambiente per mezzo di un'ossidazione *UV-ozono* (con una lampada a mercurio, UVP PenRay) effettuata a condizioni ambientali per 1 ora massimo. Il parilene C (Par C) è stato invece depositato per deposizione di vapore (*CVD: Chemical Vapor Deposition*), sempre a temperatura ambiente, con dell'A174 come collante. Come possiamo intuire, il procedimento è molto semplice da estendere anche ad una scala industriale o su larghe aree senza il bisogno di voltaggi elevati.

Anche gli elettrodi di source e drain, in oro, sono stati evaporati termicamente sopra allo strato di Par C, mediante un processo fotolitografico. A questo punto non rimane che depositare per *drop casting* il semiconduttore, cioè farlo *sgocciolare* mantenendo una temperatura costante di $60^\circ C$ prima di lasciare il dispositivo a temprarsi per 1 ora a $80^\circ C$. Nonostante si siano utilizzate tre diverse molecole (TIPG, TSBS e TES-pentacene), la concentrazione utilizzata è sempre dello 0.5% (in peso), usando del toluene come solvente organico.

2.2 Materiali

Dal momento che il pentacene è il semiconduttore organico che esibisce le performance più alte per quanto riguarda le mobilità (fino a $1 \div 20 cm^2/Vs$ per film policristallini

estremamente performanti)[1], si sono utilizzati derivati di tale materiale per tutte le applicazioni di cui discuteremo. Si tratta di una molecola organica di formula $C_{22}H_{14}$ con una struttura planare composta di cinque anelli di benzene connessi linearmente, come già visto in Figura 1.3.

Solitamente viene depositato per evaporazione termica dal momento che risulta insolubile in tanti solventi organici comuni[2]. La struttura cristallina del pentacene è detta *impacchettamento a spina di pesce*, visibile in Figura 2.2, denotata da una sovrapposizione dei legami π non molto significativa; ciò comporta una ridotta capacità di dispersione delle bande elettroniche all'interno del solido, facendo sì che le sue proprietà di trasporto di carica siano piuttosto limitate[2].

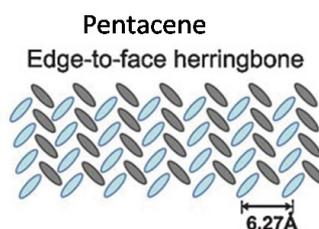


Figura 2.2: Impacchettamento molecolare del pentacene allo stato solido.[20]

Proprio per risolvere tali limiti, oltre a quello dell'insolubilità, si è cominciato a implementare differenti materiali derivati, sostituendo diversi gruppi funzionali. In questa maniera è possibile migliorare le proprietà elettroniche, come le barriere in cui la carica è iniettata, il gap tra HOMO e LUMO, il tasso di trasferimento di carica e l'ordine molecolare del materiale stesso[2].

TIPS-pentacene

Tra i composti derivati del pentacene, il più diffuso per transistor a film sottili è il *6,13-bis(triisopropilsilylethynyl)pentacene (TIPS)*, la cui struttura chimica è riportata in Figura 2.3.

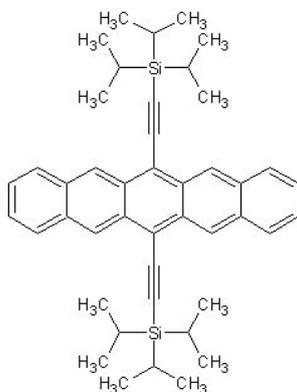


Figura 2.3: Struttura chimica del TIPS-pentacene.

La molecola ottenuta ha una buona solubilità nei solventi organici più comuni, come il toluene utilizzato per i nostri dispositivi, ed inoltre i due gruppi funzionali aggiunti al

pentacene massimizzano la sovrapposizione degli orbitali π . Infatti i gruppi massicci inseriti disturbano la consueta interazione aromatica faccia-a-bordo e vanno così a prevenire la formazione dell'impacchettamento a spina di pesce[2]: infatti il triplo legame tra atomi di carbonio forza un'interazione faccia-a-faccia tra le molecole adiacenti (Figura 2.4). Tale interazione intermolecolare migliora l'accoppiamento tra orbitali π , in maniera da aumentare la mobilità dei portatori.

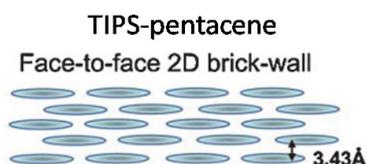
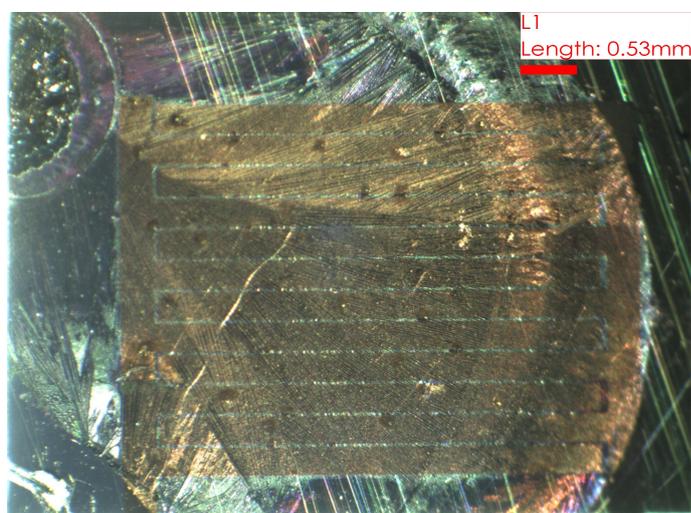
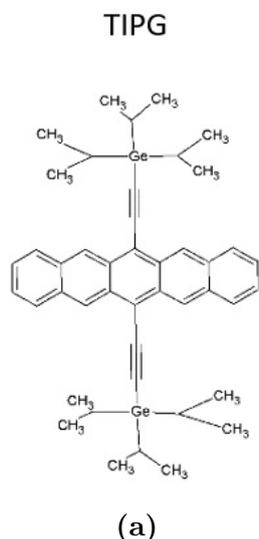


Figura 2.4: Impacchettamento molecolare del TIPS-pentacene allo stato solido.[20]

In letteratura si riportano mobilità fino a $1.8 \text{ cm}^2/Vs$ per OTFT in TIPS-pentacene particolarmente performanti realizzati per *drop casting*[2].

Riportiamo ora la struttura molecolare degli altri tre composti derivati, mai analizzati in nessuno lavoro scientifico precedente, con i quali siamo andati a realizzare dei transistor a film sottile (di cui abbiamo esempi in Figura 2.5b, 2.6b e 2.7b).

TIPG-pentacene



(b)

Figura 2.5: a) Struttura molecolare del TIPG-pentacene.

b) Foto del JATIPG10 al microscopio ottico.

Il TIPG-pentacene, oltre un impacchettamento differente dal TIPS, ha il germanio al centro dei propri gruppi funzionali, invece del silicio. Il numero atomico Z maggiore ottimizza, infatti, l'assorbimento di raggi X.

TES-pentacene



Figura 2.6: a) Struttura molecolare del TES-pentacene.
b) Foto del JATES02 al microscopio ottico.

Il TES-pentacene ha lo stesso impacchettamento molecolare del TIPS, ma presenta quattro atomi di fluoro legati ai vertici liberi di uno dei cinque anelli aromatici.

TSBS-pentacene

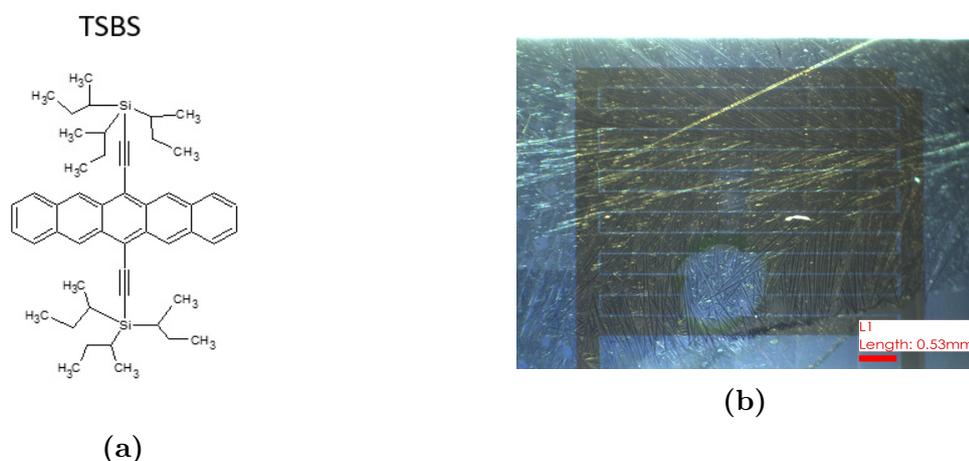


Figura 2.7: a) Struttura molecolare del TSBS-pentacene.
b) Foto del JATSBS05 al microscopio ottico.

Il TSBS-pentacene ha lo stesso impacchettamento molecolare del TIPG, ma il germanio è stato sostituito con del silicio, in maniera da evidenziare soltanto le differenze di impacchettamento rispetto al TIPS-pentacene.

2.3 Caratterizzazione elettrica

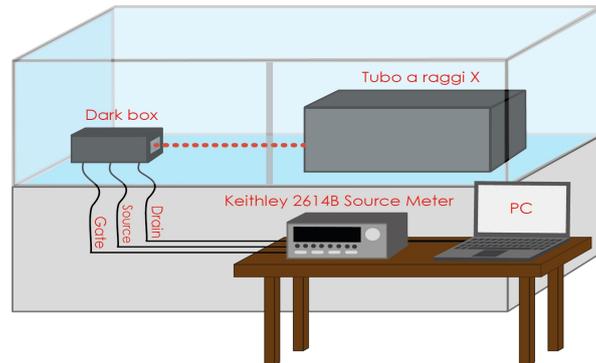


Figura 2.8: Schema della postazione di misura.

Per testare le proprietà elettroniche di tali dispositivi, abbiamo predisposto diverse tipologie di misure, che siamo poi andati ad effettuare in tempi diversi e con parametri diversi, in maniera da ottenere un ampio spettro di caratteristiche degli OTFT studiati.

Lo strumento utilizzato è un Keithley 2614B Source Meter (Figura 2.9), di cui andiamo a riportare le specifiche a fine sezione in Figura 2.10.

I tre elettrodi dei dispositivi erano connessi allo strumento di misura, come schematizzato in Figura 2.8. I dispositivi erano inseriti all'interno di una *dark box* che fungeva da *gabbia di Faraday* e da riparo dalla luce visibile. Infatti abbiamo verificato che anche una radiazione con spettro nel visibile, per quanto molto meno energetica dei raggi X, genera un incremento di corrente di drain, impedendo quindi di determinare l'effettiva sensibilità dei detector.

Un'apertura di circa 2 cm^2 era praticata sulla scatola e ricoperta da carta di alluminio: attraverso di essa i raggi X provenienti dal tubo (di cui si parlerà più avanti) penetravano direttamente sulla regione attiva dei transistor. Alla scatola e da lì direttamente agli elettrodi, erano collegati tre cavi, connessi al Source Meter. Tramite di essi si andava a regolare le tensioni ai capi degli OTFT e a misurarne le correnti.

Le grandezze misurate erano visualizzate e salvate nella memoria di un PC mediante un software scritto in LabView, che permetteva inoltre di controllare il Source Meter. Le possibili misure da eseguire consistevano in:

1. I-V: corrente di drain (I_D) in funzione di V_D , con gate lasciato *floating*.
2. Caratteristica di output: I_D in funzione di V_D , con differenti V_G applicate.
3. Transcaratteristica: I_D in funzione di V_G , con V_D fissata.
4. I-t: I_D in funzione del tempo, con V_G e V_D fissate. Questa verrà utilizzata per studiare la risposta ai raggi X.



Figura 2.9: Keithley 2614B Source Meter

VOLTAGE ACCURACY SPECIFICATIONS

Range	Source			Measure	
	Programming resolution	Accuracy \pm (% reading + volts)	Typical Noise (Peak to Peak) 0.1 Hz to 10 Hz	Display resolution	Accuracy \pm (% reading + volts)
200 mV	5 μ V	0.02 % + 375 μ V	20 μ V	100 nV	0.015 % + 225 μ V
2 V	50 μ V	0.02 % + 600 μ V	50 μ V	1 μ V	0.02 % + 350 μ V
20 V	500 μ V	0.02 % + 5 mV	300 μ V	10 μ V	0.015 % + 5 mV
200 V	5 mV	0.02 % + 50 mV	2 mV	100 μ V	0.015 % + 50 mV

CURRENT ACCURACY SPECIFICATIONS

Range	Source			Measure	
	Programming resolution	Accuracy \pm (% reading + amperes)	Typical Noise (Peak to Peak) 0.1 Hz to 10 Hz	Display resolution	Accuracy \pm (% reading + amperes)
100 nA	2 pA	0.06 % + 100 pA	5 pA	100 fA	0.06 % + 100 pA
1 μ A	20 pA	0.03 % + 800 pA	25 pA	1 pA	0.025 % + 500 pA
10 μ A	200 pA	0.03 % + 5 nA	60 pA	10 pA	0.025 % + 1.5 nA
100 μ A	2 nA	0.03 % + 60 nA	3 nA	100 pA	0.02 % + 25 nA
1 mA	20 nA	0.03 % + 300 nA	6 nA	1 nA	0.02 % + 200 nA
10 mA	200 nA	0.03 % + 6 μ A	200 nA	10 nA	0.02 % + 2.5 μ A
100 mA	2 μ A	0.03 % + 30 μ A	600 nA	100 nA	0.02 % + 20 μ A
1 A	20 μ A	0.05 % + 1.8 mA	70 μ A	1 μ A	0.03 % + 1.5 mA
1.5 A	50 μ A	0.06 % + 4 mA	150 μ A	1 μ A	0.05 % + 3.5 mA
10 A	200 μ A	0.5 % + 40 mA	N/A	10 μ A	0.4 % + 25 mA

Figura 2.10: Precisione del Source Meter in termini di tensione e corrente misurate.

2.4 Irraggiamento dei campioni

Lo scopo principale della nostra ricerca è stato di studiare la possibilità di utilizzare i campioni fabbricati come detector di radiazione X. Ci si aspetta che i raggi incidenti sulla regione attiva dei nostri transistor vadano a produrre nuove coppie elettrone/lacuna, aumentando quindi sensibilmente la corrente in uscita (I_D). Nel paragrafo seguente è spiegato in breve il principio di funzionamento di un tubo a raggi X.

Tubo a raggi X

Con *raggi X* si intendono approssimativamente tutte le onde elettromagnetiche con lunghezza d'onda λ compresa tra $10nm$ e $1pm$. Per produrre onde di questo tipo, si è soliti utilizzare un *tubo radiogeno*, cioè uno strumento in grado di convertire in radiazione elettromagnetica l'energia cinetica di elettroni accelerati da un forte campo elettrico; i meccanismi che collaborano a questo fenomeno sono quello del *bremstrahlung* e della *radiazione caratteristica*.

Il primo consiste nel fenomeno per cui si viene a produrre una cosiddetta *radiazione di frenamento*, in seguito alla decelerazione dell'elettrone causata dal suo urto col target del tubo radiogeno. Per favorire questo processo è consuetudine avere come target materiali con Z alto, in maniera che nell'interazione tra gli elettroni accelerati e i nuclei bersaglio si ottenga un maggior quantitativo di energia. Tale spettro è continuo e cresce in intensità e frequenza all'aumentare dell'energia degli elettroni.

La *radiazione caratteristica* è invece prodotta dall'urto di un elettrone con un atomo dell'anodo. Se un elettrone anodico viene rimosso dal suo livello energetico, un altro proveniente da una shell superiore andrà a rimpiazzarlo, emettendo un fotone con energia pari alla differenza energetica fra i due livelli tra i quali è avvenuta la transizione.

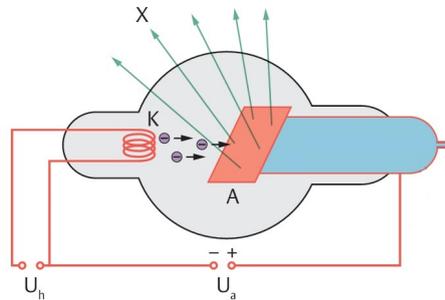


Figura 2.11: Schematizzazione di un tubo a raggi X.

Un generico tubo radiogeno è strutturato come in Figura 2.11. Gli elettroni sono prodotti da un filamento che funge da catodo (K) per effetto termoionico e accelerati in direzione del disco di metallo pesante che funge da anodo (A) fino ad ottenere un'energia $E = eU_a$.

Nel nostro caso, già schematizzato in Figura 2.8, per la produzione dei raggi si è utilizzato un PANalytical PW2285/20, tubo radiogeno con target in molibdeno. Per realizzare differenti dosaggi di radiazione X, si è mantenuta sul macchinario una tensione di 35 kV e una corrente variabile da 5 mA a 30 mA . La corrispondenza *dose rate/corrente* è rappresentata in Tabella 2.1, a fianco dello spettro caratteristico di un tubo al molibdeno (Figura 2.12).

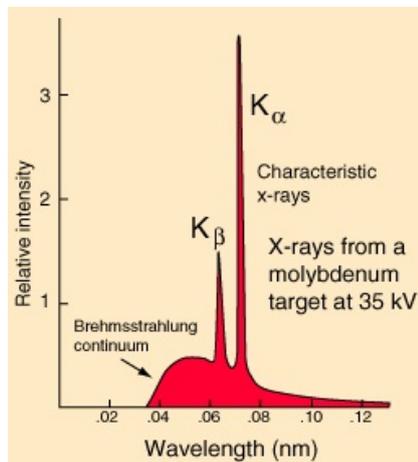


Figura 2.12: Spettro energetico di un tubo radiogeno con target in molibdeno.

Corrente (mA)	Dose rate (mGy/s)
5	11.2
10	20.7
20	37.8
30	55.5

Tabella 2.1: Corrispondenza fra la corrente fornita al tubo radiogeno e il dose rate dei raggi X generati.

Con uno shutter collegato a un timer era possibile alternare periodi di buio a periodi di esposizione ai raggi X. A meno di altre specificazioni, durante le nostre misure per la caratterizzazione degli OTFT sotto irraggiamento, abbiamo sempre alternato 60 s di radiazione a 60 s di buio; questo tempo di ripresa ci è infatti sembrato sufficiente a far tornare la corrente alle condizioni iniziali, ossia pre-irraggiamento (*corrente di buio*).

2.5 Grandezze studiate

Procediamo ora ad elencare le principali grandezze fisiche che si sono rivelate di nostro interesse per la valutazione operativa degli OFET e ad illustrare come esse sono state ricavate di volta in volta.

Mobilità dei portatori e tensione di soglia

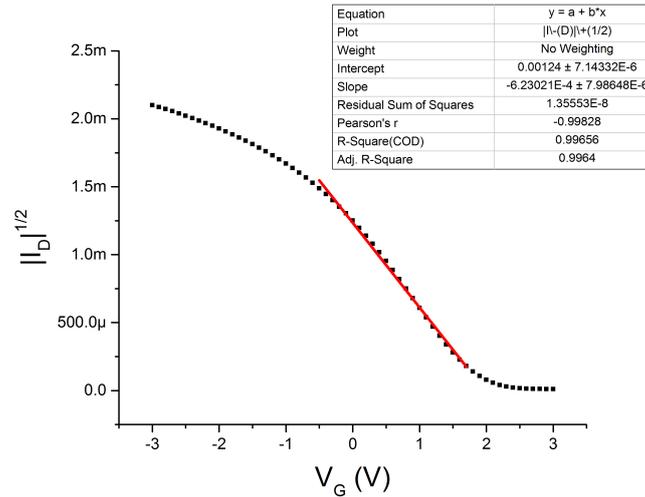


Figura 2.13: Tipico fit di dati per ricavare mobilità e tensione di soglia: dipendenza da V_G della radice quadrata di I_D .

Come visto nella sezione 1.3, la mobilità elettronica μ e la tensione di soglia V_T oltre la quale avviene la formazione del canale tra source e drain, giocano un ruolo fondamentale nella descrizione del comportamento di un OFET. Per ricavare queste grandezze, che abbiamo valutato principalmente in *regime di saturazione* del transistor, abbiamo utilizzato la Formula (1.9), che esprime una dipendenza quadratica della corrente di drain I_D rispetto alla tensione di gate V_G . Abbiamo quindi estratto la radice della corrente in uscita e fittato i dati corrispondenti all'accensione del transistor (riportati in un grafico come quello in Figura 2.13) secondo la Formula (2.1):

$$\sqrt{I_D} = K(V_G - V_T) = KV_G - (KV_T) \quad \text{con } K = \sqrt{\frac{1}{2}\mu C \frac{W}{L}} \quad (2.1)$$

in cui nel nostro caso $W \simeq 5 \text{ cm}$, $L \simeq 35 \div 40 \text{ }\mu\text{m}$ e $C \simeq 18 \text{ nF/cm}^2$. In questo modo, dopo aver ricavato il coefficiente angolare K e l'intercetta $-KV_T$ del fit lineare, è stato facile ottenere mobilità e tensione di soglia e valutarne le incertezze con la consueta formula di propagazione degli errori alle derivate parziali:

$$\mu = \frac{2K^2L}{CW} \quad \delta\mu = \frac{4KL}{CW} \delta K \quad (2.2)$$

$$V_T = -\frac{-(KV_T)}{K} \quad \delta V_T = \sqrt{\left(\frac{(KV_T)}{K^2} \delta K\right)^2 + \left(\frac{1}{K} \delta(KV_T)\right)^2} \quad (2.3)$$

Rapporto ON-OFF di I_D

Dalla *caratteristica di trasferimento*, cioè dalla dipendenza della corrente di drain rispetto alla tensione sul gate, è possibile ottenere un altro interessante parametro, ovvero il rapporto tra la corrente in uscita dal drain quando il dispositivo è acceso (cioè il canale è aperto) e quando non lo è (cioè quando il canale è chiuso per $V_G < V_T$).

$$I_{ON/OFF} = \frac{I_{ON}}{I_{OFF}} \quad (2.4)$$

in cui con I_{ON} si indica la media tra alcuni valori di corrente di drain della caratteristica di trasferimento a dispositivo acceso e con I_{OFF} a dispositivo spento.

Si tratta dunque di una grandezza che permette di stimare l'efficacia dell'effetto di campo che una tensione applicata sul gate va a causare nel transistor.

Per distinguere in maniera più netta fra regione di accensione e di spegnimento dei nostri OTFT, abbiamo preferito studiare la dipendenza $\ln(I_D)/V_G$ piuttosto che I_D/V_G , come in Figura 2.14.

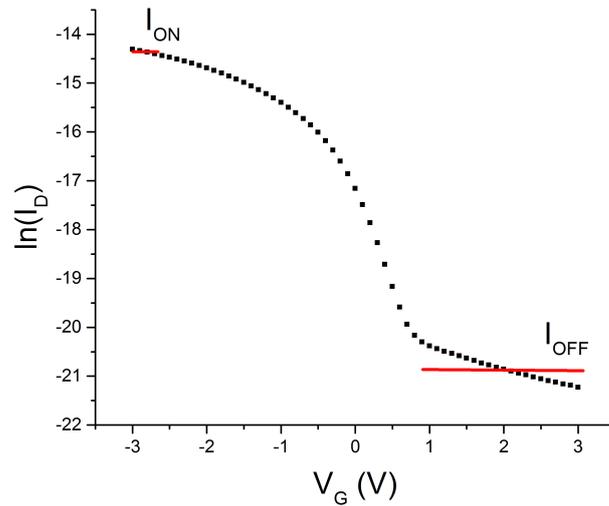


Figura 2.14: Tipico grafico utilizzato per calcolare la corrente a transistor acceso (I_{ON}) e a transistor spento (I_{OFF}). Le linee rosse indicano la media (in termini di I_D) tra i valori che esse attraversano lungo l'asse delle ascisse.

Sensitivity ai raggi X

Il parametro principale studiato nella caratterizzazione dei nostri OTFT sotto raggi X è la *sensitivity* (S), che descrive la loro sensibilità ad una variazione di *dose rate* in termini di variazione di I_D . Il *dose rate* indica quanti *gray* (Gy) di radiazione X impattano il dispositivo ogni secondo, mentre la variazione nella corrente di drain (ΔI) è calcolata intuitivamente come:

$$\Delta I = I_{ph} - I_{dark} \quad (2.5)$$

in cui con I_{ph} intendiamo il picco della corrente dopo l'accensione dei raggi X (saturazione del segnale) e con I_{dark} il valore della corrente di drain nell'istante immediatamente precedente all'apertura dello shutter.

Si eseguiranno per ciascuna misura tre cicli di apertura dello shutter mantenendo fissati i voltaggi e il dose rate. Dopo aver mediato i dati ottenuti per uno stesso dose rate e rappresentato i valori medi in funzione dei rate stessi (Figura 2.15), possiamo infine estrarre il coefficiente angolare che rappresenta la *sensitivity*.

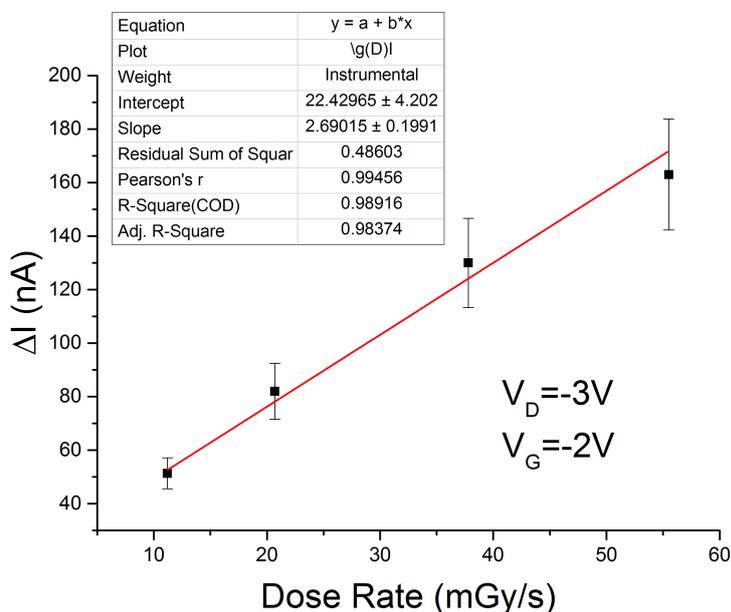


Figura 2.15: Tipico grafico utilizzato per calcolare la sensitivity del transistor alla radiazione X. Sono indicati i valori di tensione applicata al drain e al gate (regione di saturazione).

Capitolo 3

Risultati

3.1 TIPG-pentacene

È descritta di seguito la caratterizzazione completa di uno degli OTFT studiati per cui abbiamo ripetuto il maggior numero di misure con parametri differenti, in maniera da evidenziare con precisione il tipo di studio che è stato effettuato anche su tutti i rimanenti dispositivi.

JATIPG09

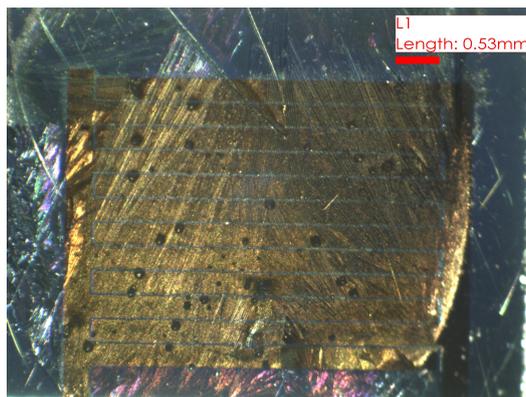


Figura 3.1: Visione frontale del JATIPG09 al microscopio ottico.

Come prima analisi siamo andati a misurare la caratteristica di output del dispositivo.

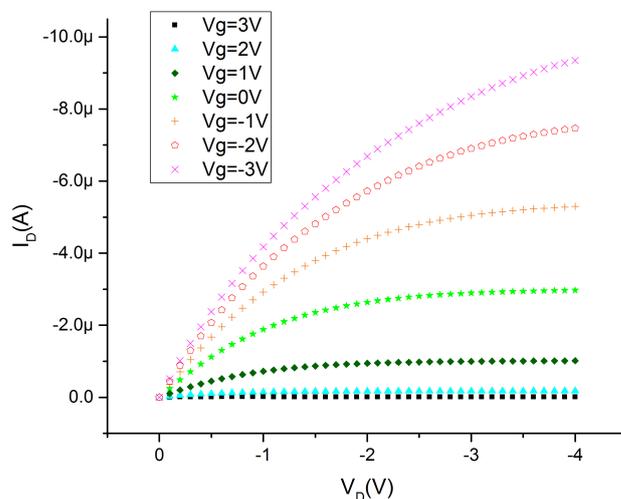


Figura 3.2: Caratteristica di output del JATIPG09.

Durante il periodo di tempo tra fabbricazione e riposo, i transistor sono stati mantenuti al buio, in maniera da non stimolare la fotogenerazione di cariche elettriche. Infatti anche brevi esposizioni alla luce visibile possono comportare una sensibile variazione di corrente di drain.

Il transistor risulta sensibile a variazioni nella tensione di gate (*effetto di campo*), quindi è utilizzabile come OFET. In seguito stimeremo quantitativamente anche la mobilità delle lacune μ e la tensione di soglia V_G con i metodi descritti nella Sezione 2.3.

Abbiamo quindi proceduto con la caratterizzazione sotto raggi X, misurando la sensitivity sia in regime lineare ($V_D = -0.2 V$ in Figura 3.3), sia in regime di saturazione ($V_D = -3 V$ in Figura 3.4). La tensione di gate V_G è stata mantenuta a $-2 V$ in entrambe le misure.

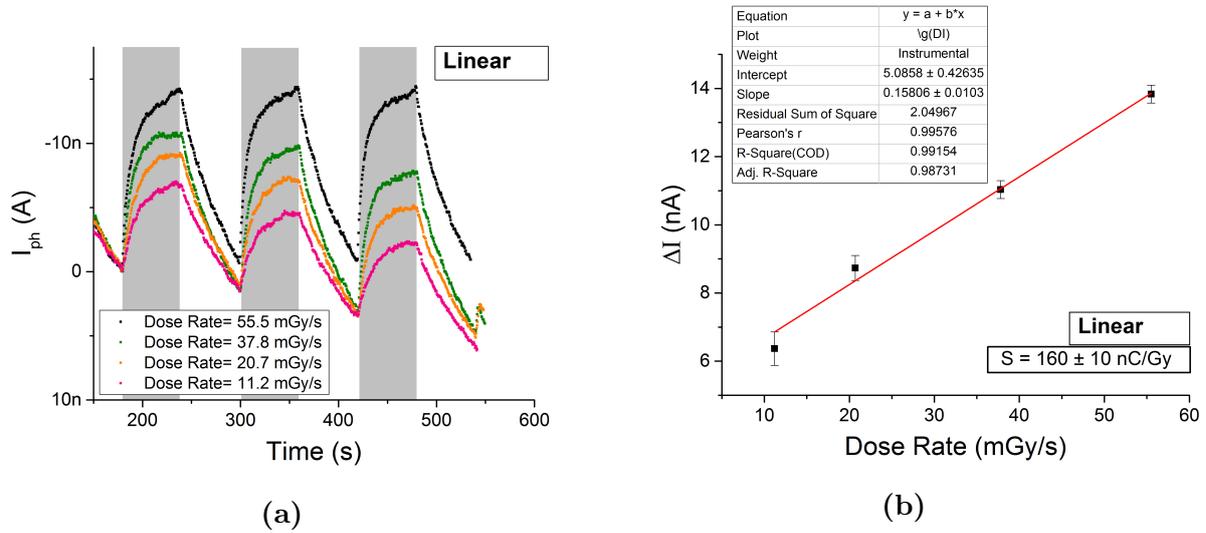


Figura 3.3: a) Fotocorrente in funzione del tempo per diverse dosi di raggi X, in zona lineare ($V_D = -0.2 V$).

b) Fotocorrente in funzione della *dose rate* per un dispositivo polarizzato ($V_D = -0.2 V$ e $V_G = -2 V$).

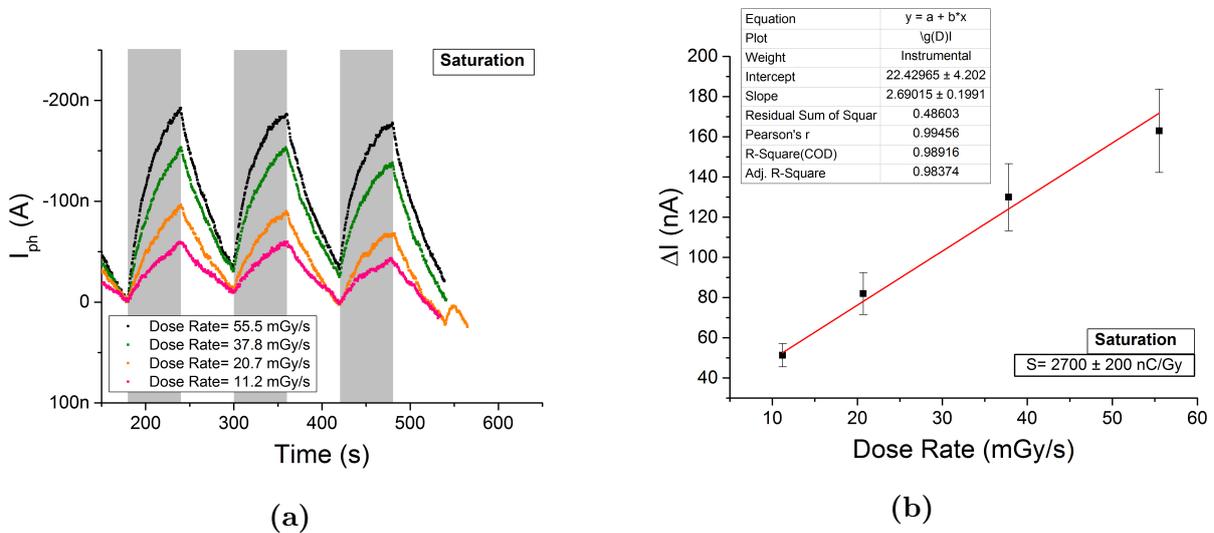


Figura 3.4: a) Fotocorrente in funzione del tempo per diverse dosi di raggi X, in zona di saturazione ($V_D = -3 V$).

b) Fotocorrente in funzione della *dose rate* per un dispositivo polarizzato ($V_D = -3 V$ e $V_G = -2 V$).

Notiamo che la risposta all'irraggiamento presenta dei picchi simili nel tempo (Figura 3.3a, 3.4a), almeno per la durata di una misura tipica (700 s), mentre al crescere della *dose rate* la fotocorrente aumenta in maniera lineare, come ci auguravamo (Figura 3.3b, 3.4b). Abbiamo eseguito la stessa misura in entrambi i regimi per differenti tensioni di gate, calcolando la sensitivity di volta in volta, come riportiamo in Figura 3.5.

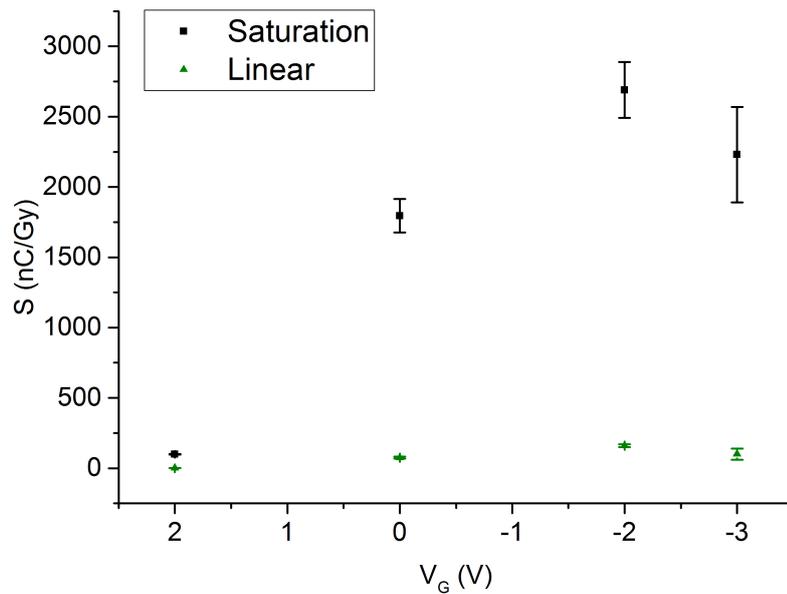


Figura 3.5

V_D (V)	V_G (V)	S (nC/Gy)
-3	-3	2200 ± 300
	-2	2700 ± 200
	0	1800 ± 120
	2	99 ± 2
-0.2	-3	100 ± 40
	-2	160 ± 10
	0	75 ± 7
	2	1.10 ± 0.13

Tabella 3.1: Sensitivity ai raggi X in funzione della tensione di gate. Le incertezze sono calcolate direttamente dal fit lineare dei dati, in grafici analoghi a Figura 3.3b e 3.4b.

Notiamo che variando V_G si ottengono sensitivity molto differenti tra loro: ciò suggerisce che la polarizzazione del gate permette non soltanto di pilotare la corrente di drain, ma anche la sensibilità ai raggi X e quindi l'*accensione* del detector. Indipendentemente dalla tensione di drain, i valori più alti di sensitivity (come $S = 2700 \pm 200$ nC/Gy) si registrano per $V_G = -2$ V (Figura 3.5), quindi manterremo questo voltaggio anche nei confronti che eseguiremo tra i differenti dispositivi in TIPG-pentacene.

Possiamo ora fare una stima della radiazione totale impattata sul dispositivo durante la caratterizzazione: se, come per la maggior parte dei dispositivi in TIPG-pentacene, non si sono ripetute più volte le misure sotto raggi X, la dose totale raggiunge circa i 45 Gy. Invece, nel caso caso del JATIPG09 che stiamo analizzando ora, la zona attiva del transistor ha subito fino a 200 Gy di radiazione ionizzante.

É molto interessante a questo punto andare a verificare se l'esposizione ai raggi X ha modificato i valori di mobilità o tensione di soglia rispetto a come erano stati misurati prima della caratterizzazione. Abbiamo quindi misurato nuovamente la transcaratteristica dell'OTFT, comparandola con quella iniziale.

Le riportiamo entrambe in Figura 3.6.

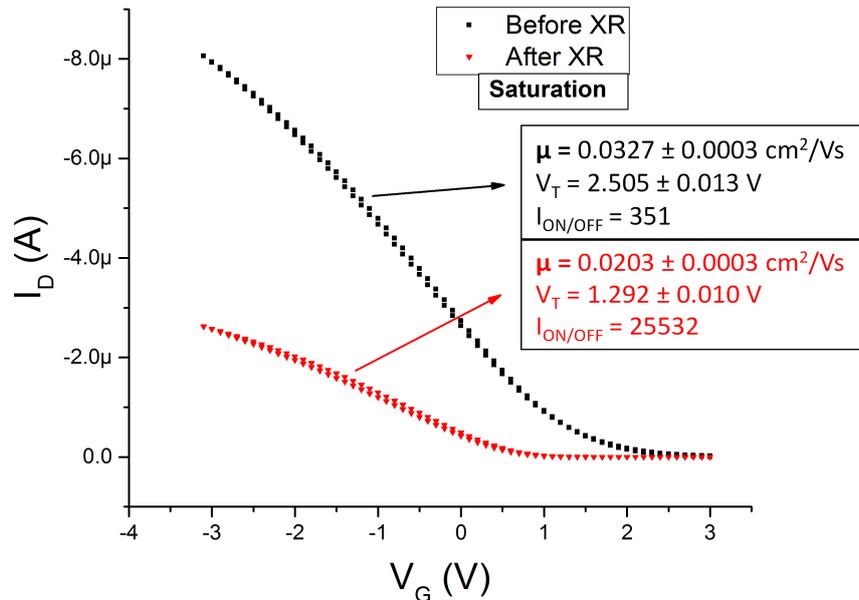


Figura 3.6: Transcaratteristica del dispositivo in zona di saturazione ($V_D = -3V$), prima e dopo l'esposizione ai raggi X (dose = 45 Gy).

Una mobilità $\mu = 0.0327 \pm 0.0003 \text{ cm}^2/Vs$ è relativamente bassa rispetto a quella dei dispositivi più performanti citati in letteratura[16][1] ($1 \div 20 \text{ cm}^2/Vs$). Ciononostante i valori misurati sono pienamente in linea, come ordine di grandezza, con quelli che si incontrano in media per semiconduttori come il TIPS-pentacene. Dopo l'irraggiamento il valore della mobilità cala fino a $0.0203 \pm 0.0003 \text{ cm}^2/Vs$; diminuisce anche la tensione di soglia che passa, sempre in regime di saturazione, da $1.857 \pm 0.013 \text{ V}$ a $0.921 \pm 0.013 \text{ V}$, mentre il rapporto $I_{ON/OFF}$ aumenta moltissimo (da 351 a 25532).

Può essere interessante verificare se queste grandezze tendano a tornare verso il loro valore pre-irraggiamento qualora si lascino i dispositivi a riposo. Infatti, come già visto in precedenza, i transistor organici sono molto sensibili alla maniera in cui vengono conservati, alla luce esterna e alle altre condizioni a cui sono sottoposti. Per questo siamo andati a ripetere la caratterizzazione elettrica dei nostri transistor due settimane dopo la prima sessione di misure (conservati all'aria e al buio), per vedere che ruolo abbia giocato l'*invecchiamento* sulle loro proprietà. I risultati per il JATIPG09 sono in Figura 3.7.

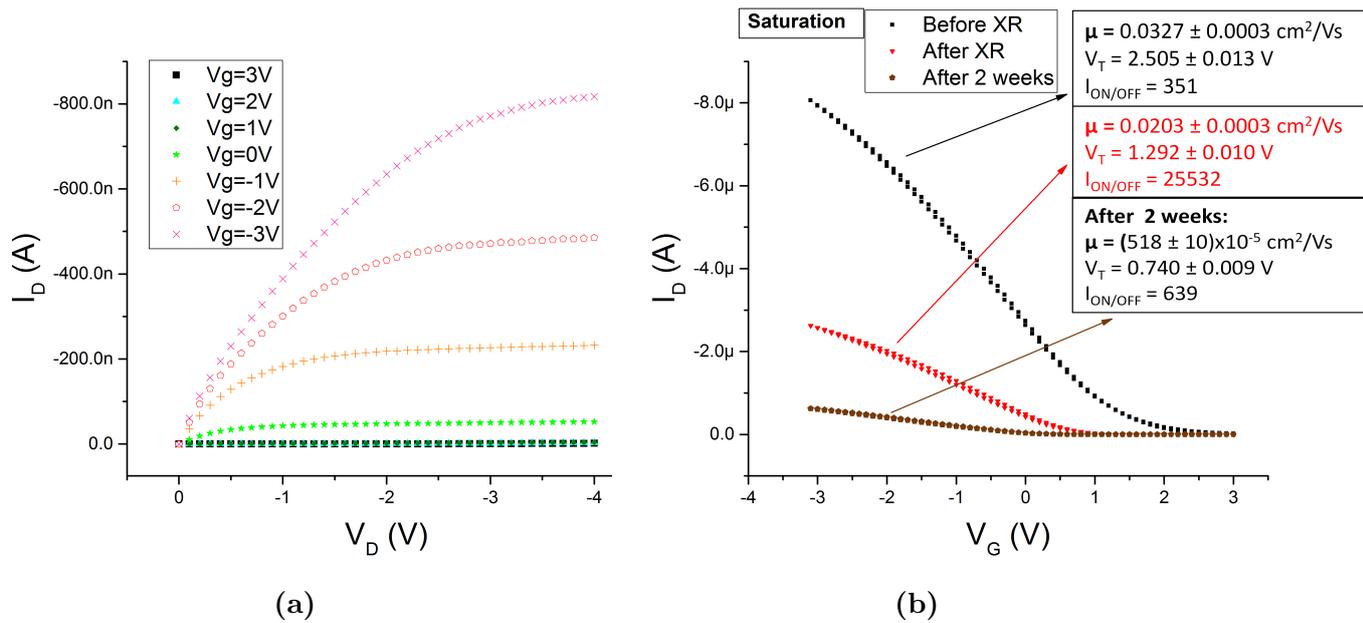


Figura 3.7: a) Caratteristica di output dopo due settimane al buio. b) Transcaratteristica del dispositivo in zona di saturazione ($V_D = -3 V$) e in zona lineare ($V_D = -0.2V$) prima e dopo l'irraggiamento e al passare di due settimane.

	μ (cm^2/Vs) $\times 10^{-2}$	V_T (V)	$I_{ON/OFF}$
Pre-irradiamento	3.27 ± 0.03	2.505 ± 0.013	351
Post-irradiamento	2.03 ± 0.03	1.292 ± 0.010	25532
Dopo 2 settimane	0.518 ± 0.010	0.740 ± 0.009	639

Tabella 3.2: Mobilità, tensione di soglia e rapporto ON/OFF del dispositivo in zona di saturazione ($V_D = -3 V$) e in zona lineare ($V_D = -0.2V$) prima e dopo l'irraggiamento e al passare di due settimane.

Notiamo innanzitutto che l'intensità di corrente di drain è diminuita di molto, segno dell'estrema sensibilità dei dispositivi all'invecchiamento; è ancora presente, invece, l'effetto di campo e quindi la dipendenza di I_D dalla tensione applicata al gate (Figura 3.7a). Per quanto riguarda questo dispositivo il rapporto $I_{ON/OFF}$ scende a 639 dopo due settimane di riposo, cioè torna simile al valore che aveva prima dell'irraggiamento; invece sia la mobilità delle lacune sia la tensione di soglia continuano a diminuire nel tempo (Tabella 3.2).

Riportiamo nel paragrafo seguente le misure effettuate sugli altri dispositivi prima di procedere a un breve commento generale.

Altri dispositivi in TIPG-pentacene e confronti

Con gli altri dispositivi abbiamo lavorato alla stessa maniera del paragrafo precedente, in maniera da ricavare i parametri necessari ad effettuare un valido paragone tra i transistor per ricavare delle informazioni sul materiale semiconduttore in generale. Riportiamo in Tabella 3.3 i valori di sensitivity ottenuti, sia in zona di saturazione che lineare (Figura 3.8), per i sei transistor in TIPG-pentacene, lavorando sempre con una tensione di gate $V_G = -2 V$. Il campione denominato JATIPG07 è un dispositivo già invecchiato due settimane al tempo delle misure, da utilizzare come paragone.

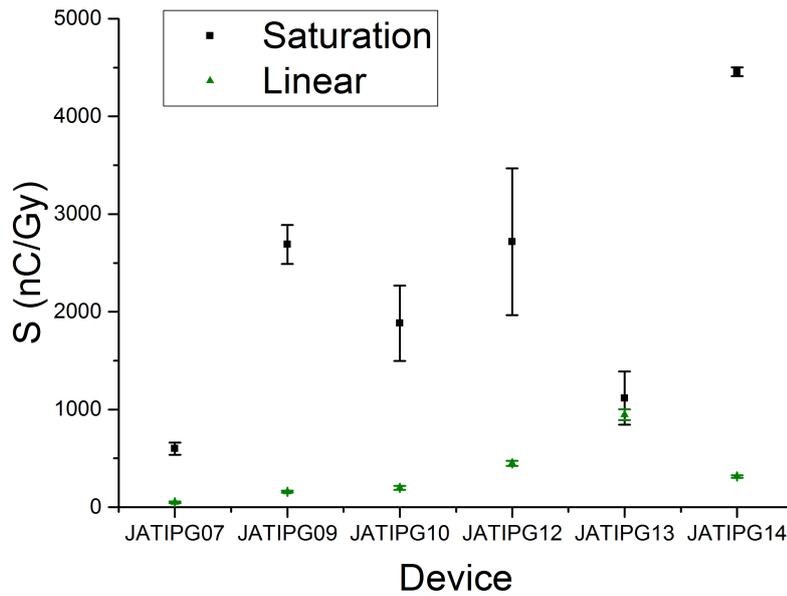


Figura 3.8

JATIPG	S (nC/Gy) in zona di saturazione	S (nC/Gy) in zona lineare
07	600 ± 60	50 ± 10
09	2700 ± 200	160 ± 10
10	1900 ± 400	200 ± 20
12	2700 ± 800	450 ± 30
13	1100 ± 300	950 ± 60
14	4460 ± 50	310 ± 13

Tabella 3.3: Sensitivity dei dispositivi in TIPG-pentacene, in zona di saturazione ($V_D = -3 V$) e in zona lineare ($V_D = -0.2 V$). Tensione di gate: $V_G = -2 V$.

Sono valori molto diversi fra loro, per quanto dello stesso ordine di grandezza: in sviluppi futuri si potrebbe tentare di ottenere una maggiore riproducibilità della sensitivity ai raggi X mediante un maggior controllo dei parametri di fabbricazione, in maniera da produrre campioni il più simili possibile.

Possiamo ora calcolare la media della sensitivity dei transistor realizzati in TIPG-pentacene, in maniera da avere una stima dell'efficacia di tale materiale per la costruzione di detector di raggi X. Tale valore risulta $S = 3080 \pm 20 \text{ nC/Gy}$ in regime di saturazione, come vediamo in Figura 3.9. In generale abbiamo a che fare con sensitivity molto elevate rispetto ai tradizionali detector in TIPS-pentacene[18], grazie al maggior potere frenante che il germanio presente nel TIPG possiede in virtù del suo elevato numero atomico.

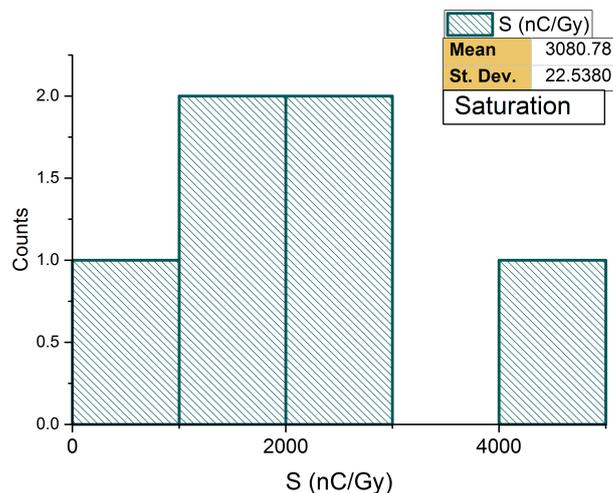


Figura 3.9: Sensitivity dei dispositivi in TIPG-pentacene in zona di saturazione ($V_D = -3V$ e $V_G = -2V$).

Notiamo come per tutti i dispositivi i risultati migliori in termini di sensibilità ai raggi X si hanno in regime di saturazione (Figura 3.8). Il valore minimo è quello del JATIPG07, che era già stato fabbricato da due settimane quando sono state eseguite queste misure. L'andamento della sensitivity rispecchia l'ampiezza della corrente fotogenerata, che riportiamo, come esempio, per il valore maggiore di dose rate (55.5 mGy/s) in Figura 3.10.

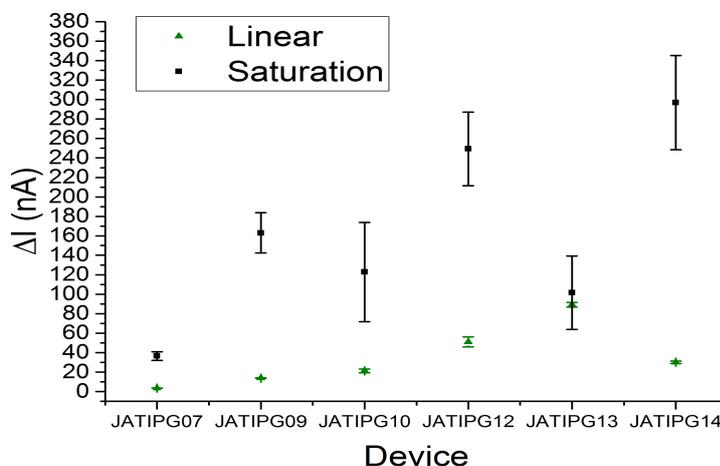


Figura 3.10: ΔI della corrente di drain sotto un dose rate = 55.5 mGy/s , in zona di saturazione ($V_D = -3 \text{ V}$) e in zona lineare ($V_D = -0.2 \text{ V}$).

L'ampiezza della fotocorrente ha valore medio pari a $\Delta I = 48 \pm 4 \text{ nA}$ in regime di saturazione, come si può vedere in Figura 3.11.

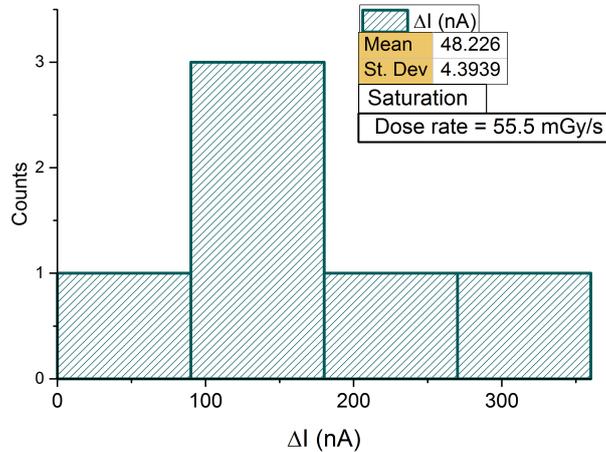


Figura 3.11: ΔI della corrente di drain sotto un $dose\ rate = 55.5 \text{ mGy/s}$ dei dispositivi in TIPG-pentacene in zona di saturazione ($V_D = -3V$ e $V_G = -2V$).

Anche mobilità e tensione di soglia sono state studiate per tutti i dispositivi; in Tabella 3.4 riportiamo i valori delle mobilità dei portatori di carica e delle tensioni di soglia dei differenti transistor a film sottile.

JATIPG	Dose totale (Gy)	$\mu \text{ (cm}^2/\text{Vs)} \times 10^{-2}$ in zona di saturazione	$\mu \text{ (cm}^2/\text{Vs)} \times 10^{-2}$ in zona lineare	$V_T \text{ (V)}$ in zona di saturazione	$V_T \text{ (V)}$ in zona lineare
07	0	2.54 ± 0.02	/	1.670 ± 0.008	/
09	0	3.27 ± 0.03	0.477 ± 0.007	2.505 ± 0.013	2.79 ± 0.02
	100	2.96 ± 0.05	0.579 ± 0.012	1.961 ± 0.017	2.19 ± 0.03
	200	2.03 ± 0.03	0.491 ± 0.010	1.292 ± 0.010	1.470 ± 0.017
10	0	2.60 ± 0.02	0.377 ± 0.005	3.529 ± 0.016	3.81 ± 0.03
	45	2.81 ± 0.06	0.490 ± 0.009	1.544 ± 0.017	1.748 ± 0.017
12	0	6.63 ± 0.04	0.841 ± 0.007	3.285 ± 0.009	3.708 ± 0.018
	45	6.53 ± 0.08	1.121 ± 0.012	1.270 ± 0.009	1.587 ± 0.009
13	0	1.334 ± 0.016	0.234 ± 0.003	3.62 ± 0.02	3.76 ± 0.03
	65	1.003 ± 0.015	0.210 ± 0.003	1.734 ± 0.013	1.821 ± 0.016
14	0	3.28 ± 0.03	0.620 ± 0.009	2.904 ± 0.015	3.02 ± 0.02
	0 ¹	3.07 ± 0.04	0.743 ± 0.012	1.857 ± 0.013	2.010 ± 0.018
	45	3.05 ± 0.08	0.87 ± 0.02	0.921 ± 0.013	0.913 ± 0.013

Tabella 3.4

Il valore più alto della mobilità per un transistor in TIPG-pentacene è quindi $(6.63 \pm 0.04) \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, registrato a $V_D = -3V$, $V_G = -2V$. Nonostante nel JATIPG09 avessimo osservato una lieve diminuzione della mobilità dopo la caratterizzazione sotto raggi X, possiamo affermare che in media il suo valore non varia da pre a post-irraggiamento (diminuzione circa del $0.2\%/Gy$), in maniera analoga a come avviene di

¹Il JATIPG14 è stato caratterizzato elettricamente di nuovo, dopo essere stato tenuto un'ora al buio in seguito alla prima caratterizzazione.

solito anche per i film sottili in TIPS-pentacene[18]. La tensione di soglia invece è sensibilmente più bassa rispetto a com'era prima dell'esposizione ai raggi X, cioè va incontro a una diminuzione del 42% circa ogni 50 Gy di radiazione subita.

Nel passaggio da zona di saturazione a zona lineare il comportamento sotto raggi X rimane il medesimo, anche se le mobilità scendono approssimativamente di un ordine di grandezza.

Dopo questa prima caratterizzazione, gli OTFT sono stati mantenuti due settimane a riposo, al buio. In seguito abbiamo ripetuto le misure elettriche (in Tabella 3.5) per vedere come tale periodo ha influito sulle proprietà conduttive dei transistor.

JATIPG	μ (cm^2/Vs) $\times 10^{-2}$ in zona di saturazione	μ (cm^2/Vs) $\times 10^{-2}$ in zona lineare	V_T (V) in zona di saturazione	V_T (V) in zona lineare
07²	/	/	/	/
09	0.518 ± 0.009	0.196 ± 0.004	0.740 ± 0.009	0.790 ± 0.009
10	1.470 ± 0.014	0.279 ± 0.004	2.142 ± 0.011	2.265 ± 0.017
12	5.11 ± 0.04	0.822 ± 0.009	1.659 ± 0.007	1.937 ± 0.012
13	0.298 ± 0.3	0.0732 ± 0.0011	2.790 ± 0.013	2.757 ± 0.02
14	1.170 ± 0.011	0.298 ± 0.005	2.211 ± 0.011	2.206 ± 0.017

Tabella 3.5

Le mobilità sono scese tutte più o meno sensibilmente, mentre la tensione di soglia ha recuperato in media circa il 66% del valore iniziale prima dell'utilizzo di raggi X.

²Il JATIPG07 non è più funzionante dopo questo periodo, ovvero alla quarta settimana dopo la sua fabbricazione.

3.2 TES-pentacene e TSBS-pentacene

Dai dati rappresentati in Figura 3.12 e 3.13 notiamo che i dispositivi fabbricati con questi due materiali (tre in TES-pentacene e sette in TSBS-pentacene) non si prestano ad essere utilizzati come detector di raggi X, in quanto non possono essere considerati nemmeno dei veri e propri OFET, data l'assenza di effetto di campo.

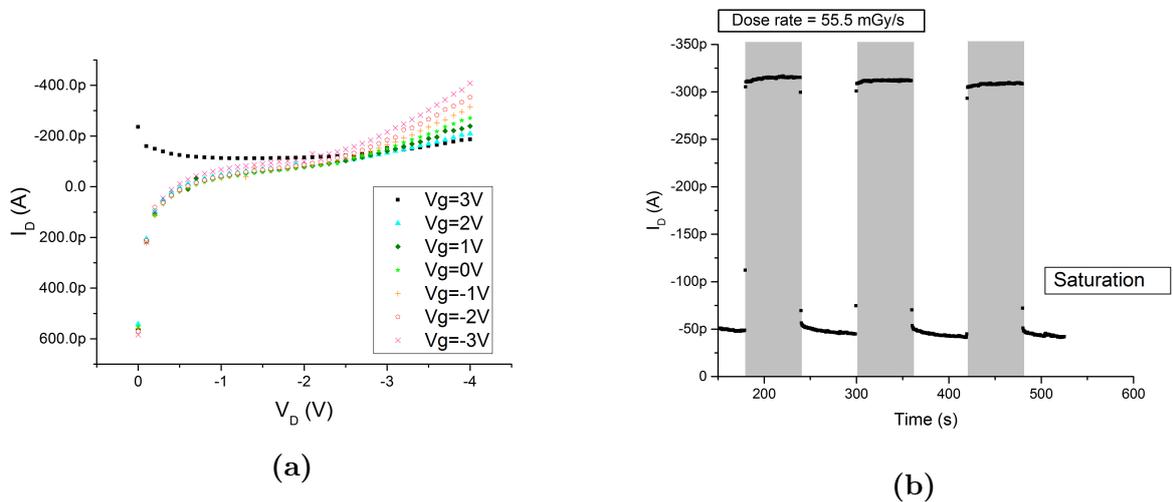


Figura 3.12: a) Caratteristica di output del JATES02.
b) Fotocorrente in funzione del tempo per un *dose rate* = 55.5 mGy/s, in zona di saturazione ($V_D = -3$ V).

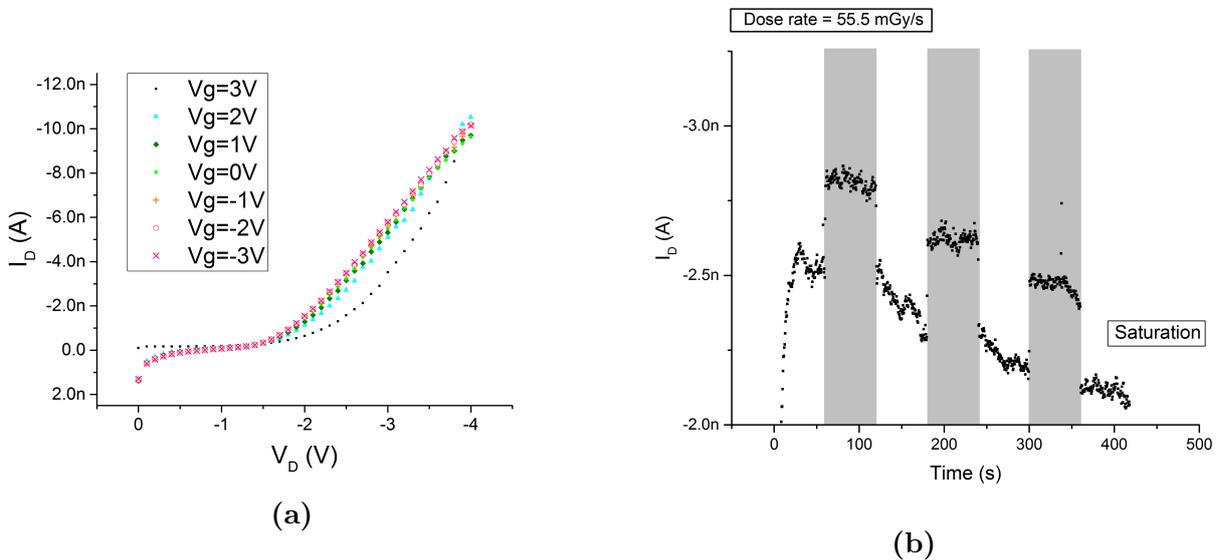


Figura 3.13: a) Caratteristica di output del JATSBS01.
b) Fotocorrente in funzione del tempo per un *dose rate* = 55.5 mGy/s, in zona di saturazione ($V_D = -3$ V).

Osservando l'andamento della corrente di drain I_D sotto raggi X, misuriamo dei bassissimi segnali in corrispondenza delle aperture dello shutter; infatti l'interazione dei raggi con gli elettrodi in oro genera comunque nuovi portatori di carica che contribuiscono alla fotocorrente[18].

Conclusioni

L'analisi effettuata sui campioni ha evidenziato l'applicabilità dei materiali studiati non soltanto come semiconduttori per transistor organici a film sottile in grado di operare a voltaggi molto bassi ($1 \div 3 V$), ma anche come detector di raggi X. Tutte le molecole studiate, che ci permettono di ottenere dispositivi estremamente flessibili e leggeri, non sono mai state utilizzate prima d'ora per lo sviluppo di rivelatori di radiazione ionizzante e sono state sintetizzate ad hoc in maniera da adattarsi al meglio agli obiettivi prefissati. I risultati migliori sono stati ottenuti per il TIPG-pentacene che rispetto al TIPS-pentacene, una delle molecole recentemente riportate in letteratura per queste applicazioni[18], presenta atomi di germanio invece che di silicio (oltre a differire per impaccettamento molecolare). Per transistor fabbricati con questo materiale, abbiamo ottenuto in regime di saturazione dei valori di mobilità μ che arrivano fino a $(6.63 \pm 0.04) \times 10^{-2} cm^2/Vs$, in linea con altri semiconduttori simili (TIPS-pentacene). L'esposizione ai raggi X, anche se diminuisce il valore della tensione di soglia V_T , non modifica sensibilmente la mobilità dei portatori di carica né danneggia il semiconduttore e quindi il trasporto. Dopo quindici giorni di conservazione al buio e all'aria, tuttavia, μ continua a calare, mentre V_T recupera lentamente valori simili a quelli pre-irraggiamento. Tali variazioni, dovute al tempo trascorso e agli agenti esterni, sono effetti noti per i dispositivi organici, che risultano instabili in quanto più sensibili all'ambiente in cui si trovano (es. introduzione di trappole per foto-ossidazione).

Per quando riguarda la sensitivity ai raggi X, abbiamo ottenuto risultati abbastanza diversificati; tale irriproducibilità potrebbe essere evitata in sviluppi futuri mantenendo un controllo maggiore sui parametri di fabbricazione (temperatura, volume e concentrazione della soluzione, etc.), in maniera da minimizzare le differenze morfologiche fra i campioni. In regime di saturazione abbiamo raggiunto la sensitivity di $4460 \pm 50 nC/Gy$, con un valor medio per i sei campioni analizzati di $3080 \pm 20 nC/Gy$. Si tratta di valori molto alti rispetto a quelli ottenuti per detector in TIPS-pentacene[18][15]. Infatti, la presenza del germanio invece del silicio del TIPS-pentacene comporta un maggior potere frenante, dato l'elevato numero atomico del germanio, che rende il TIPG-pentacene un candidato migliore per l'utilizzo come detector di raggi X. Notiamo anche che se si intende lavorare con valori alti di sensitivity, non conviene operare in regime lineare visto che i valori misurati sono notevolmente minori per tensioni di drain inferiori.

È molto interessante, inoltre, il comportamento dei dispositivi al variare della tensione di gate V_G . Tale parametro, infatti, ci permette di regolare sia l'ampiezza ΔI della fotocorrente sia la sensitivity stessa, consentendoci di pilotare il sensore e di commutarlo da acceso a spento (utile per la realizzazione di matrici di pixel da utilizzare come detector).

Le altre molecole sotto studio (TSBS-pentacene e TES-pentacene) non sono risultate buoni semiconduttori, in questo studio preliminare, né per applicazioni OFET né come rivelatori di radiazione ionizzante. L'applicazione di una tensione di gate non comporta, infatti, una variazione di corrente di drain e il contributo della fotocorrente è molto basso. Sarebbero necessari ulteriori studi (ottimizzazione dei parametri di fabbricazione e della concentrazione della soluzione, analisi morfologiche e strutturali dello strato attivo) per verificarne le effettive proprietà e per capire se sia possibile utilizzarli per le applicazioni proposte.

Bibliografia

- [1] B. Fraboni, A. Fraleoni-Morgera, Y. Geerts, A. Morpurgo, V. Podzorov, *Organic Single Crystals: An Essential Step to New Physics and Higher Performances of Optoelectronic Devices*, Advanced Functional Materials, Vol.26, 2016.
- [2] L. Basiricò, *Inkjet Printing of Organic Transistor Devices*, Tesi per il conseguimento del Dottorato di Ricerca in Ingegneria Elettronica ed Informatica, Università di Cagliari, 2012.
- [3] B. Fraboni, A. Ciavatti, L. Basiricò, A. Fraleoni-Morgera, *Organic Semiconducting Single Crystals as Solid-State Sensors for Ionizing Radiation*, Faraday Discussions, Vol.174, 2014.
- [4] S. A. Zumdahl, S. S. Zumdahl, *Chemistry*, Capitolo 9: Covalent bonding: Orbitals, Brooks/Cole, 2010.
- [5] R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*, 2nd Ed., Wiley, 1985.
- [6] N. Madhavan, Seminar Extracts, University of Illinois, 2002.
- [7] G. Mattana, *Realisation and Characterisation of Organic Electronic Devices for E-textiles applications*, PhD Thesis in Electronic and Computer Engineering, Università di Cagliari, 2011.
- [8] J. Millman, C. C. Halkias, *Microelettronica*, Bollati Borlinghieri, 1978.
- [9] P. Cosseddu, *Correlation between interface-dependent properties and electrical performances in OFETs*, Tesi per il conseguimento del Dottorato di Ricerca in Ingegneria Elettronica ed Informatica, Università di Cagliari, 2006.
- [10] , S. Sharifzadeh, A. Biller, L. Kronik, J. B. Neaton, *Quasiparticle and Optical Spectroscopy of Organic Semiconductors Pentacene and PTCDA from First Principles*, Physical Review B, Vol.85, 2012.
- [11] A. Intaniwet, C. A. Mills, P. J. Sellin, M. Shkunov, J. L. Keddie, *Achieving a Stable Time Response in Polymeric Radiation Sensors under Charge Injection by X-rays*, University of Surrey (UK), Applied Materials & Interfaces, Vol.2 No.6, 2010.
- [12] G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurements*, John Wiley & Sons, Third edition, 2000.

- [13] B. Fraboni, A. Ciavatti, F. Merlo, L. Pasquini, A. Cavallini, A. Quaranta, A. Bonfiglio, A. Fraleoni-Morgera, *Organic Semiconducting Single Crystals as Next Generation of Low-Cost, Room-Temperature Electrical X-ray Detectors*, *Advanced Materials*, Vol.24, 2012.
- [14] A. Intaniwet, C. A. Mills, M. Shuknov, P. J. Sellin, J. L. Keddie, *Heavy metallic oxide nanoparticles for enhanced sensitivity in semiconducting polymer x-ray detectors*, Vol.23, 2012.
- [15] H. Han, S. Lee, J. Seo, C. Mahata, S. H. Cho, A. Han, K. Hong, J. Park, M. Soh, C. Park, T. Lee, *Enhancement of X-ray detection by single-walled carbon nanotube enriched flexible polymer composite*, *Nanoschale Research Letters*, Vol.9, 2014.
- [16] D. Braga, G. Horowitz, *High-Performance Organic Field-Effect Transistors*, *Advanced Materials*, Vol.21, 2009.
- [17] B. de Boer, A. Hadipour, R. Foekema, T. van Woudenberg, M. M. Mandoc, V. D. Mihailechi, and Paul W. M. Blom, *Tuning of metal work functions with self-assembled monolayers*, *Organic Optoelectronics and Photonics*, Vol.5464, 2004.
- [18] L. Basiricò, A. Ciavatti, T. Cramer, P. Cosseddu, A. Bonfiglio, B. Fraboni, *Direct X-ray Photoconversion in Flexible Organic Thin Film Devices Operated Below 1 V*, *Nature Communications*, Vol.7, 2016.
- [19] P. Cosseddu, S. Lai, M. Barbaro, A. Bonfiglio, *Ultra-low voltage, organic thin film transistors fabricated on plastic substrates by a highly reproducible process*, Università di Cagliari, *Applied physics letters*, Vol.100, 2012.
- [20] J. A. Lim, H. S. Lee, W. H. Lee, K. Cho, *Control of the Morphology and Structural Development of Solution-Processed Functionalized Acenes for High-Performance Organic Transistors*, *Advanced Functional Materials*, Vol.19, 2009.