

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
Corso di Laurea Triennale in Fisica

**PROPRIETA' DI TRASPORTO
ELETTRONICO IN TRANSISTOR
ORGANICI A FILM SOTTILE**

Tesi di Laurea in Fisica

Relatore:
Prof.
BEATRICE FRABONI

Presentata da:
SIMONE SANTUCCI

Correlatore:
Prof.
ALBERTO BASILE

**II Sessione
Anno Accademico 2012/2013**

Indice

1	OFET (Organic Field Effect Transistor).	5
1.1	Panoramica generale dispositivi a film sottile	5
1.2	Silicio e Pentacene: proprietà chimiche e di conduzione	6
1.2.1	Silicio	6
1.2.2	Pentacene	8
1.3	Transistor organici	12
1.3.1	Principi di funzionamento del dispositivo	12
1.3.2	Architettura dei dispositivi	15
1.3.3	Storia delle prestazioni	15
1.3.4	Assemblaggio e tecniche di fabbricazione	16
1.4	Applicazioni e futuro degli OFET	20
2	Teoria delle misure	23
2.1	Caratteristica corrente-tensione	23
2.2	Caratteristica capacità-tensione	27
2.3	Mobilità	29
3	Caratterizzazione elettrica.	33
3.1	Tecniche di indagine sperimentale: set-up	33
3.2	Campioni analizzati	36
3.3	IV e CV	44
3.4	Paragoni sulle proprietà di ogni tipo di campione	56
4	Conclusioni	59

Capitolo 1

OFET (Organic Field Effect Transistor).

1.1 Panoramica generale dispositivi a film sottile

L'elettronica a film sottile nasce dalla necessità dell'industria di trovare una valida alternativa ai dispositivi elettronici classici a silicio monocristallino, diventati ormai inadeguati in certi frangenti per vari motivi.

Negli ultimi 10 anni le prestazioni di questi componenti sono sì aumentate notevolmente, ma lo stesso è stato per i costi di produzione. Le tecnologie più recenti fanno un massiccio impiego dei componenti come transistor, quindi le aziende sono obbligate ad ammortizzare i costi con una produzione di larga scala, che non si concilia alla volontà di creare dispositivi "low-budget".

Con lo sviluppo dei TFT (thin film transistor) invece, si è ottenuto un dispositivo più economico nel quale si può anche fare utilizzo di nuovi tipi di substrati, come vetro o plastica. Questo è possibile grazie ad una temperatura di fabbricazione che può aggirarsi intorno ai 100 °C, molto più bassa delle tecniche tradizionali, che permette di usare materiali altrimenti inutilizzabili nella produzione di normali transistor (nei quali in genere si usa il silicio monocristallino) a causa della loro temperatura di fusione troppo bassa. I compromessi, però, ce ne sono; primi tra tutti si ha la bassa mobilità dei portatori di carica, che rendono i TFT meno performanti, e la bassa vita media, che determina un forte deterioramento del transistor.

La scelta dei materiali è molto importante, soprattutto per quanto riguarda il semiconduttore che forma lo strato di canale (layer attivo) e il dielettrico: le imperfezioni all'interfaccia sono causa di effetti elettrostatici che ostacolano la conduzione, peggiorando le prestazioni elettriche.

Per quanto riguarda la situazione del mercato dei TFT, possiamo dire che è in costante crescita. In numerose applicazioni, infatti, non è più preferibile utilizzare i transistor classici. Si è creata così un'abbondante richiesta di dispositivi TFT, che stanno prendendo sempre più piede, nonostante siano presenti comunque ostacoli. D'altra parte, grazie all'uso dei nuovi substrati, è ora possibile la creazione di nuove tecnologie basate soprattutto sull'elettronica flessibile, nelle quali le industrie stanno investendo ingenti capitali per la ricerca e la produzione.[1]

1.2 Silicio e Pentacene: proprietà chimiche e di conduzione

In questa sezione verranno introdotte le proprietà generali dei due elementi chiave per quanto riguarda i transistor che sono stati studiati: il Silicio ed il Pentacene[2], soffermandosi maggiormente sulla parte descrittiva di questi elementi ed elencandone, oltre che la natura, le applicazioni che li rendono così importanti.

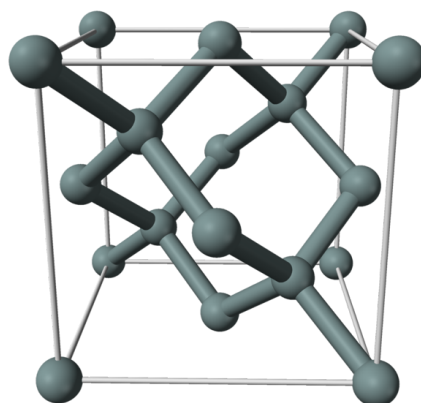
1.2.1 Silicio



Cristalli di Silicio puro

Proprietà generali

Il silicio è l'elemento più diffuso nella crosta terrestre dopo l'ossigeno e ne compone il 27,7% del peso, sotto forma di ossido o silicato. Quest'ultimo comprende i minerali più diffusi sulla terra, composti da ossigeno e silicio, la cui formula base è SiO_4 . E' un elemento del gruppo 4 della tavola periodica, è quindi un semimetallo che si dispone in una forma cristallina con reticolo cubico, nel quale ogni atomo è unito tramite legame covalente ad altri quattro atomi di silicio. In questa forma è duro e fragile, ma comunque un buon conduttore, anche se si possono aumentare notevolmente le sue capacità di trasporto elettronico con l'aggiunta di impurità. E' un elemento poco reattivo, perché inerte all'aria e non si scioglie con la maggior parte degli acidi.



Cella unitaria del cristallo del silicio (cubica a facce centrate)

1.2. SILICIO E PENTACENE: PROPRIETÀ CHIMICHE E DI CONDUZIONE 7

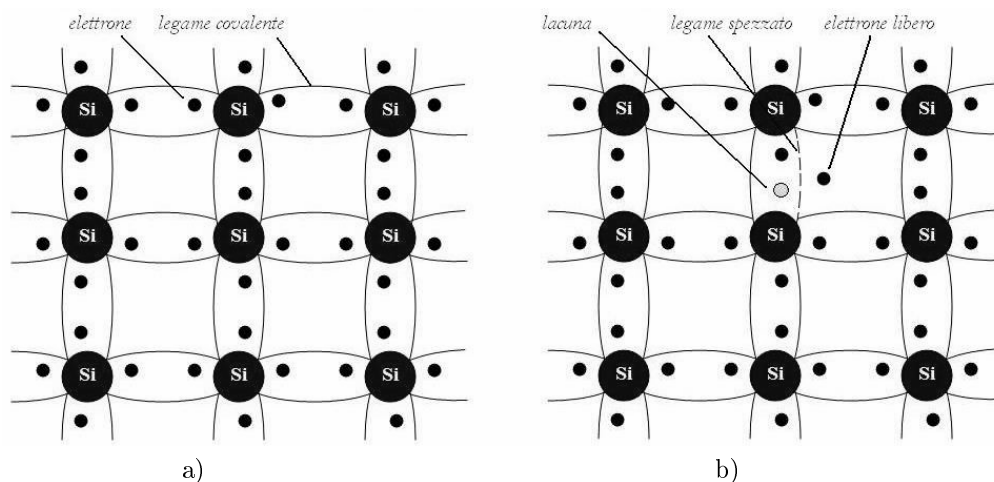
Se il carbonio è il costituente essenziale del mondo organico, il silicio riveste lo stesso ruolo per il mondo inorganico, e solo in rari casi si trova contenuto in animali o vegetali, come ad esempio nella paglia delle graminacee e nel tessuto connettivo.

La richiesta industriale di silicio è elevatissima, a causa della sua vitale importanza in molti campi (non solo elettronica), utilizzato sia sottoforma di elemento puro che di composti.

questi ultimi sono utilizzati principalmente per le loro proprietà meccaniche e chimiche, vengono utilizzati per materiali ceramici di elevata resistenza agli sbalzi di temperatura e di resistenza chimica, o per ottenere leghe ed acciai speciali (siliciuri). Il silicio "ultra puro" invece è utilizzato principalmente per dispositivi elettronici, sia in forma di cristallo o in quella amorfa (dotata esclusivamente di ordine a corto raggio, che comporta una conduzione peggiore, ma costi di produzione più contenuti)

Conduzione del silicio

Come già detto il silicio fa parte del gruppo 4 della tavola periodica. Ha quindi un totale di 14 elettroni nella sua struttura atomica, di cui 4 di valenza (atomo tetravalente). Ognuno di questi elettroni crea un legame covalente con un altro atomo di silicio vicino, fino a creare il tetraedro che è la struttura molecolare del cristallo. La conduzione elettronica si crea quando delle cariche si possono muovere liberamente all'interno del conduttore, quindi teoricamente in questo caso la conduzione non è possibile, dato che ogni elettrone di valenza è impegnato a formare un legame covalente. In effetti questo è quello che succede a temperature molto basse: il cristallo è stabile e non c'è movimento di elettroni o lacune, il silicio così si comporta come un isolante. A temperature più alte però, l'energia termica può essere la causa di rottura di alcuni legami covalenti rendendo possibile la conduzione sia di cariche negative (elettroni) che positive (lacune). Per ottenere questo effetto quindi si deve fornire al cristallo un'energia necessaria a liberare un elettrone, chiamata energia di gap, che quasi indipendente dalla temperatura (a 300 K è di circa 1.12 eV). Gli elementi che hanno questo tipo di comportamento sono chiamati semiconduttori.



a) struttura atomica bidimensionale di un cristallo di silicio: gli elettroni sono tutti impiegati a formare legami covalenti e non c'è conduzione. E' la situazione che si ha a temperature basse, quando il silicio si comporta come un isolante. b) assorbendo energia il cristallo si eccita ed è possibile spezzare un legame covalente. Il risultato sarà un elettrone libero ed una lacuna, che si comporta come un portatore di carica positiva.

In realtà nell'elettronica, non conviene usare il cristallo del silicio, in quanto la tensione minima necessaria a spezzare un legame covalente è relativamente alta. Il semiconduttore viene quindi drogato con delle impurità formate da atomi di diversa natura, che possono essere accettori o donatori (cioè con un numero di elettroni minori o maggiori rispetto al silicio). Queste impurità, a livello quantitativo, sono scarsissime rispetto al cristallo originale, infatti il silicio presenta circa $5 * 10^{22} \text{ atomi/cm}^3$ mentre gli atomi estranei possono andare dai $10^{13} \text{ atomi/cm}^3$ a 10^{20} . In seguito, nella descrizione della teoria della conduzione, per semplicità tratteremo principalmente il caso di silicio non drogato

Come mostrato nella figura precedente, la creazione di cariche avviene sempre a coppie positivo-negativo, avremo quindi sempre la stessa concentrazione di elettroni n e lacune p :

$$p = n = n_i \quad (1.1)$$

mentre la concentrazione stessa dipende dalla temperatura, secondo la formula:

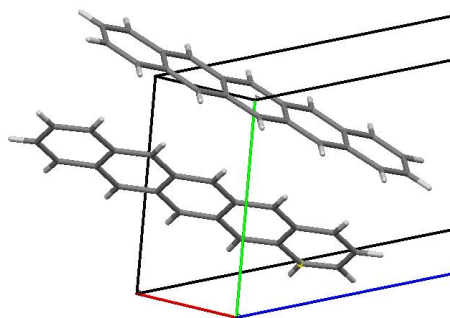
$$n_i^2 = A_0 T^3 e^{-E_{G0}/kT} \quad (1.2)$$

Con E_{G0} è l'energia di gap a 0 K, k è la costante di Boltzmann (eV/K) e A_0 è una costante che non dipende da T.

Le correnti risultanti dalla conduzione di lacune ed elettroni però è differente, a causa della loro diversa mobilità, una trattazione più precisa verrà descritta nel capitolo 2.

1.2.2 Pentacene

Il pentacene ($C_{22}H_{14}$) è una molecola organica formata da cinque anelli benzenici fusi tra loro, ha un peso molecolare di 278.35uma. Le sue dimensioni sono $17,3 \text{ \AA} \times 7,8 \text{ \AA}$ e si dispone nella struttura cristallina mostrata nella seguente figura.



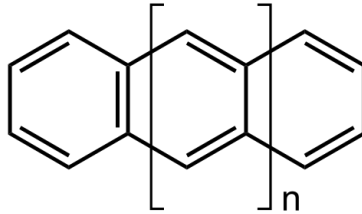
disposizione di molecole di pentacene all'interno del cristallo.

Esso presenta degli orbitali π con carattere delocalizzato, che sono inoltre coniugati (cioè sovrapposti ad altri orbitali dello stesso tipo, della stessa molecola

1.2. SILICIO E PENTACENE: PROPRIETÀ CHIMICHE E DI CONDUZIONE⁹

o di molecole diverse). Il pentacene (come gli altri poliaceni) si aggregano in solidi molecolari ordinati, di struttura planare, che interagiscono superficialmente con i metalli attraverso legami di Van der Waals.

Nel cristallo si hanno due molecole per unità di reticolo, che si formano a distanze differenti, legate al metodo di cristallizzazione. Il pentacene fa parte della famiglia degli aceni, una classe di idrocarburi policiclici aromatici. Essi sono costituiti da un certo numero di anelli benzenici e sono molto importanti dal punto di vista della conduzione elettrica perchè il gap fra bande della molecola può essere modificato in base al numero di anelli aromatici, in particolare più anelli avremo e minore sarà il gap (così da ottenere un comportamento da semiconduttore). Questo accade perchè gli aceni sono molecole piatte, i cui elementi si legano tramite legame covalente σ , che formano lo scheletro della molecola, e legami π coniugati: all'aumentare di anelli diminuirà l' E_G tra banda di valenza e banda di conduzione (rispettivamente formate dai legami π e π^*).



Struttura generale degli aceni: con quattro anelli avremo il tetracene, anch'esso molto usato nei dispositivi elettronici, con cinque anelli avremo invece il pentacene.

Conduzione nei polimeri

Il pentacene è un polimero, cioè una macromolecola formata da parti più piccole (monomeri) uniti a catena tramite legame covalente. Essendo delle molecole stabili quindi, i polimeri comuni sono isolanti. Tutti gli elettroni degli atomi, infatti, sono impiegati in legami che tengono insieme il polimero stesso e non si avrà nessun portatore di carica.

Per rendere queste molecole conduttive possiamo usare due metodi: il primo è il drogaggio del materiale organico con polveri di elementi elettroconduttori inorganici o con del grafene. Questa tecnica è concettualmente la stessa del drogaggio dei semiconduttori classici ma, come in quest'ultimi si ha qualche atomo di impurità per milione, nei polimeri la quantità della sostanza drogante è molto superiore, si può arrivare anche al 50% della massa totale del composto.

La tecnica più usata invece è quella di sottoporre il polimero, durante la sua costruzione (polimerizzazione), a reazioni REDOX tramite le quali si ottiene un comportamento semiconduttore. Non si avrà però una conduzione di elettroni (o lacune) liberi per tutto il composto, ma si presenterà una carica localizzata. Tale carica si dispone sulla catena (creando un difetto) ed avremo intorno ad essa una distorsione locale del reticolo. Ciò comporterà una formazione di stati elettronici localizzati all'interno del gap energetico.



Struttura a bande degli orbitali molecolari per un polimero.

Praticamente questo avviene quando, durante la polimerizzazione, si ossida la molecola, che cede un elettrone lungo la catena formando un polarone (cedendo due elettroni si avrà un bipolarone). Esso può essere inteso come una redistribuzione di elettroni che polarizza localmente la catena polimerica, cioè modificando la distribuzione spaziale degli atomi a corto raggio. Questa particella (quasiparticella per l'esattezza) influenza direttamente le capacità di trasporto del polimero che, grazie alla mobilità dei polaroni lungo la catena permette di condurre elettricità (questo anche grazie alla struttura coniugata dei polimeri stessi).

Al termine della crescita del polimero, lo si può drogare ulteriormente con l'introduzione di altri ioni, come ad esempio potassio, sodio, litio e ferro, per bilanciare il drogaggio intrinseco dovuto all'ossidazione.

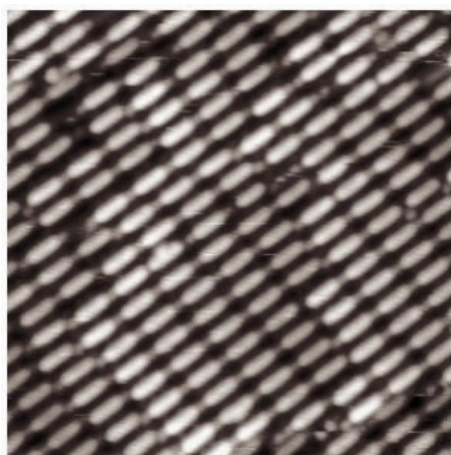
Riassumendo, i portatori di carica nei polimeri conduttori non sono elettroni o lacune localizzate all'interno di bande, ma sono difetti di cariche, cioè i polaroni e i bipolaroni localizzati lungo la catena polimerica.

Fino ad ora si è descritta la dinamica di trasporto all'interno di una singola molecola, lungo lo scheletro del polimero.

Passando ora al trasporto inter-molecolare possiamo dire che è il risultato macroscopico di effetti principalmente quantistici. Il libero cammino medio dei portatori di carica nei materiali organici è breve, e avremo il passaggio di elettricità grazie a fenomeni come l'effetto tunnel e di hopping da fonone. Come è facile intuire la frequenza con cui si verificano tali condizioni è influenzata molto dalla disposizione molecolare del polimero, cioè dalla sua morfologia, e dalla densità di packing delle molecole al suo interno. Materiali con strutture più ordinate e cristalli di dimensione maggiori hanno una migliore conducibilità.

Nella morfologia dei film sottili polimerici possiamo dire che le varie catene interagiscono tra loro tramite legami di van der Waals e legami a idrogeno, formando degli strati ordinati che si sovrappongono, fino a formare una struttura ordinata fibrosa.

1.2. SILICIO E PENTACENE: PROPRIETÀ CHIMICHE E DI CONDUZIONE 11



Molecole di pentacene formanti uno strato ordinato.

La disposizione delle molecole inoltre dipendono anche da quale tipo di substrato si è usato come layer nella deposizione del polimero.

Per quanto riguarda la produzione di transistor, possiamo dire che la realizzazione di pellicole fortemente ordinate è possibile, anche se molto costosa, e aumenta non di poco le capacità conduttive del dispositivo, nonostante restino in genere inferiori a quelle della sua controparte inorganica.

Altro ostacolo è il limite superiore della mobilità dei semiconduttori organici, provocata probabilmente al conflitto tra energia di legame ed energia vibrazionale del solido. Come già detto infatti, le forze di interazione intermolecolari sono piuttosto deboli (legami a idrogeno o di Van der Waals) ed hanno energie inferiori a 10Kcal mol^{-1} , che è vicina all'energia vibrazionale delle molecole stesse. Nei semiconduttori inorganici, invece, i legami fra atomi sono di tipo covalente ed hanno energie molto superiori (ad esempio 76Kcal mol^{-1} per il silicio). Un modo per eliminare questo limite imposto nei semiconduttori organici potrebbe essere quello di rafforzare proprio le interazioni tra molecole, senza però intaccare la coniugazione e la sovrapposizione intermolecolare.

1.3 Transistor organici

In questo capitolo verrà spiegato principalmente come sono fatti gli OFET, descrivendone gli effetti alla base del funzionamento, come sono composti e come vengono costruiti, passando prima a descrivere più generalmente la famiglia dei FET di cui fanno parte i transistor organici. Per quanto riguarda l'architettura e l'assemblaggio dei dispositivi, si descriveranno i casi più tradizionali e comuni, così da dare una panoramica più ampia sul mondo degli OFET, senza per ora soffermarci particolarmente sulla struttura dei dispositivi usati per le misure di cui tratta questa tesi. Infine verrà descritto un metodo di assemblaggio di campioni effettuato in laboratorio.

1.3.1 Principi di funzionamento del dispositivo

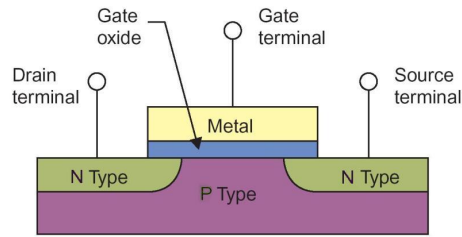
Come già detto gli OFET, fanno parte della famiglia più ampia dei transistor a effetto di campo, o FET (field effect transistor), e per quanto possano essere differenti nelle prestazioni o nel costo di produzione rispetto agli organici, i principi di funzionamento e le meccaniche sono pressochè identiche. Un transistor di tipo FET funziona grazie al campo elettrico che modula la corrente che scorre al suo interno. Questo meccanismo caratterizza il comportamento di tutti i transistor a effetto di campo, inclusi gli OFET. Particolare è la somiglianza con il modello MOSFET (metal oxide semiconductor FET), la cui struttura è identica a quella dei dispositivi organici, l'unica differenza tra MOSFET ed i nostri OFET infatti è il materiale di cui è composto il substrato in cui si trova il canale di conduzione (vedi paragrafi seguenti).

I MOSFET sono dispositivi a semiconduttore a tre terminali, usati nell'elettronica analogica e digitale. Si producono in quantità immense, dato il grande utilizzo e le dimensioni molto ridotte (dell'ordine di grandezza dei nanometri) e si possono disporre in modo da essere utilizzati anche come resistenze o condensatori. E' facile intuire le potenzialità di questo dispositivo; in effetti si possono realizzare intere reti elettroniche senza usare altri dispositivi, rendendo i MOSFET i transistor più usati nei circuiti integrati a larga scala.

Transistor MOSFET

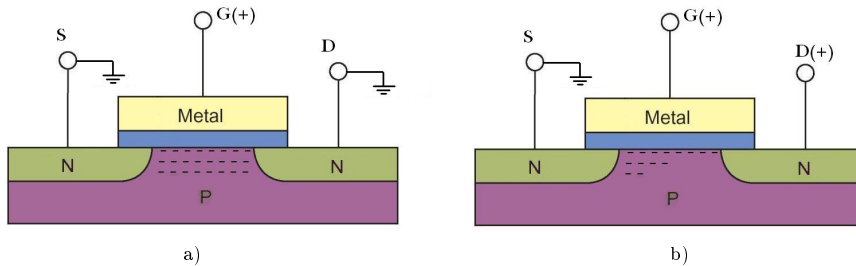
Esistono due tipi di MOSFET: quello ad arricchimento e quello a svuotamento, che a loro volta si dividono in PMOS e NMOS a seconda del tipo di cariche che si muovono nel canale (n per gli elettroni e p per le lacune). Tralascieremo il modello p , dato che per conoscerne le caratteristiche basta invertire i versi delle correnti e invertendo la polarità delle tensioni applicate.

Il modello generale di un MOS [3] è composto da tre terminali chiamati *gate*, *source* e *drain* che sono di un materiale conduttivo. Il gate è isolato dal resto del dispositivo tramite un isolante (il più comunemente usato è l'ossido di silicio SiO_2) e il suo ruolo sarà indurre portatori di carica tramite un campo elettrico. Al di sotto dei terminali è posto uno strato di materiale semiconduttore con drogaggio di tipo p (il drogaggio del semiconduttore è sempre inverso a quello dei terminali). Il terminale di gate insieme al dielettrico e al semiconduttore formano un condensatore a facce parallele.

Struttura del MOSFET ad arricchimento a canale n .

Ora verrà descritto brevemente il funzionamento di un MOSFET ad arricchimento.

Consideriamo un transistor su cui viene applicata una tensione di gate V_g positiva. Essa provoca un campo elettrico perpendicolare alla superficie del dielettrico, di conseguenza avremo un accumulo di cariche positive nel gate e di un ugual numero di cariche negative indotte nella parte di substrato a contatto con l'ossido (vedi figura sotto).

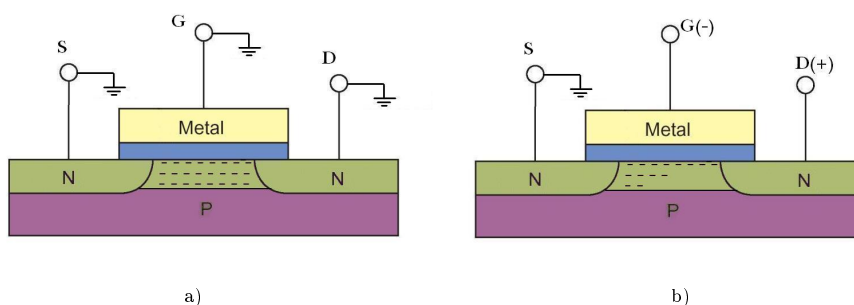


a) Sezione di un transistor a cui è stata applicata una tensione di gate positiva, le cariche negative si accumulano all'interfaccia ossido-semiconduttore. b) se si ha una tensione positiva anche al drain si avrà uno strozzamento del canale, che porterà alla saturazione.

All'aumentare di V_g si accumulano sempre più cariche n all'interfaccia ossido-substrato, fino a creare una zona con eccesso di elettroni (o cariche negative), che costituisce una sorta di canale resistivo tra source e drain. Questo fenomeno prende il nome di inversione e la tensione a cui si verifica è detta tensione di soglia V_t . Se ora si applica una tensione tra drain e source V_{ds} , avremo una conduzione elettrica all'interno del canale. Come già accennato però la funzione del gate è quello di modulare l'intensità della corrente; infatti al crescere della tensione di gate (maggiore della tensione di soglia), il numero di cariche indotte nel substrato cresce e di conseguenza anche la conducibilità del canale. Quindi a parità di V_{ds} avremo una corrente maggiore in concomitanza all'arricchimento di cariche indotte nel canale, per questo viene chiamato MOSFET ad arricchimento.

Ipotizziamo ora di aumentare la V_{ds} e di tenere fissa una $V_g > V_t$. Inizialmente si ha un aumento della corrente di drain I_d proporzionale alla tensione, questa è la regione di funzionamento del transistor che prende il nome di *regione ohmica*. Se si aumenta ulteriormente V_{ds} dopo un certo limite, avremo una maggiore caduta di potenziale all'interno del canale, e la tensione tra il gate e il canale vicino al source diminuirà progressivamente. Questo comporta un accumulo di cariche negative minore in quella porzione del substrato e quindi uno strozzamento del canale (vedi figura precedente). Di conseguenza un aumento di V_{ds} corrisponderà un incremento della corrente sempre inferiore, fino ad

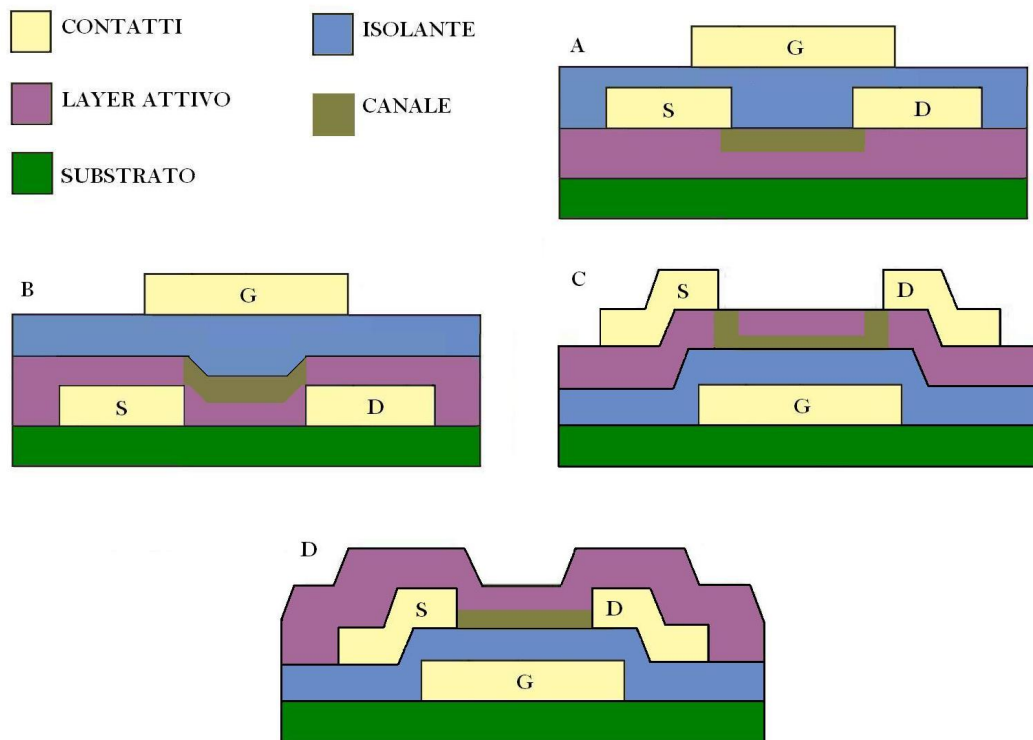
arrivare ipoteticamente al completo strozzamento del canale, condizione nella quale una tensione maggiore non porterà ad alcun aumento della corrente, che ha raggiunto la *saturazione* . Anche con questo regime di funzionamento però, un incremento delle tensione di gate provocherà un salto dell'intensità di I_d .



Struttura di un MOSFET a svuotamento. In a) si ha $V_g = 0, V_{ds} = 0$ (il canale è comunque conduttore grazie alle cariche negative già posizionate) e in b) $V_{ds} > 0$ (anche qui si avrà uno strozzamento del canale, come per i transistor ad arricchimento.)

Passando ora ai MOSFET a svuotamento possiamo dire che il loro comportamento è simile a quello descritto prima, ma con qualche differenza. Un transistor a svuotamento innanzitutto ha un eccesso di portatori nel canale anche a $V_g = 0$. Saranno quindi già presenti degli elettroni liberi all'interfaccia ossido-semiconduttore e se si applica una V_{ds} avremo già in questo caso il passaggio di elettricità. Ora, con una tensione di gate negativa, il canale verrà svuotato di elettroni (da cui il nome di MOSFET a *svuotamento*). Ad una certa V_g negativa, il canale sarà completamente vuoto; in questo caso ovviamente il transistor non conduce e la tensione V_g corrispondente è la tensione di soglia V_t . All'aumentare dell'intensità della V_g negativa arriveremo ad una ricombinazione delle cariche totali e quindi alla sparizione vera e propria del canale; in questo caso ovviamente il transistor non conduce e la tensione in cui si verifica tale fenomeno è la nostra tensione di soglia V_t . Con $V_g > V_t$ in realtà avremo gli stessi fenomeni presenti nei MOSFET ad arricchimento: all'aumentare di V_{ds} corrisponderà una I_d sempre maggiore (regione ohmica), fino ad arrivare alla saturazione (sempre dovuta allo strozzamento del canale) e con tensioni di gate maggiori, avremo correnti più grandi. Le uniche particolarità sono che i MOSFET a svuotamento conducono anche a $V_g = 0$ e che la tensione di soglia è negativa. Infine un MOSFET di questo tipo può funzionare chiaramente anche in arricchimento, infatti basta applicare al gate una tensione positiva per indurre altre cariche negative nel canale (oltre a quelle già presenti), migliorandone la conduzione. In generale a parità di $V_g > V_t$ e di V_{ds} , in un MOSFET a svuotamento scorre più corrente che in uno ad arricchimento.

1.3.2 Architettura dei dispositivi



Possiamo dividere diversi tipi di OFET in base alla loro struttura verticale. Nella precedente figura ne possiamo distinguere quattro tipi che si differenziano a seconda che il gate venga disposto sopra il layer attivo (A,B) o a contatto con il substrato (C,D); possiamo inoltre dividere i transistor che si trovano sullo stesso piano del canale (A,D) e quelli spostati verticalmente rispetto ad esso (B,C).

Le architetture più usate sono quelle che prendono il nome di top-contact (C) e bottom-contact (D), nelle quali i contatti di source e drain si trovano rispettivamente sopra e sotto il layer attivo. A volte si indica anche la collocazione del gate in aggiunta a quella degli altri contatti: TG e BT, che stanno per top gate e bottom gate.

I campioni su cui si è lavorato hanno una struttura di tipo D, nella quale però si è impiegato uno strato di rame come materiale conduttore per contattare il gate, in silicio. Il dielettrico inoltre è ossido di silicio. Questa variazione è in realtà usata spesso in laboratorio e durante i test, data la maggiore semplicità strutturale dei campioni.

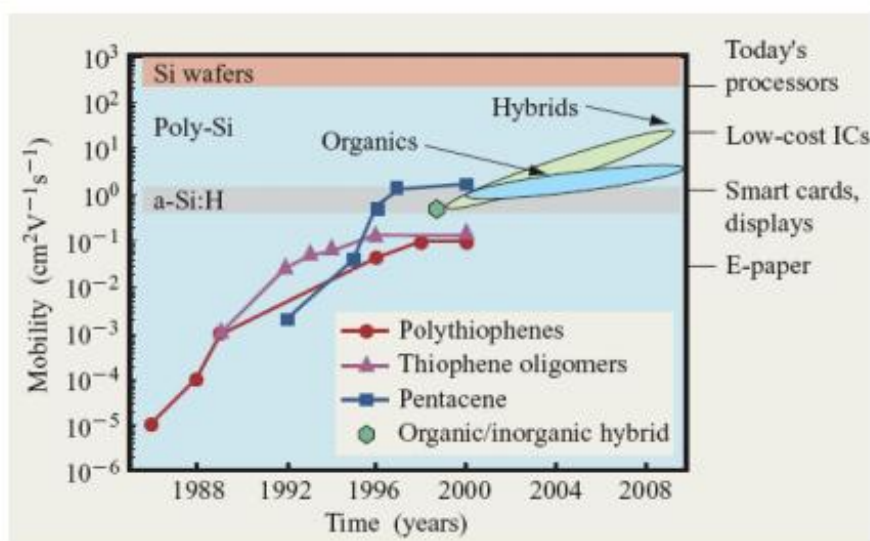
1.3.3 Storia delle prestazioni

Il primo effetto di campo in un materiale organico è stato osservato nel 1983 in un transistor a film sottile in cui il layer attivo era poliacetilene. Le performance di tale dispositivo erano ovviamente basse, ma si aveva la conferma della possibilità di utilizzare questo tipo di materiale nei TFT. [4]

Iniziata a metà degli anni ottanta, la ricerca riguardante la trasmissione di elettricità nei polimeri divenne subito una delle più apprezzate, soprattutto per quanto riguardava le tecnologie del fotovoltaico e dei led organici (OPV ed OLED). Usando l'architettura dei TFT si sperimentarono diversi tipi di materiali organici (sia polimeri che oligòmeri) e di materiali ibridi organico-inorganico. Nel 1988 si ottennero dei OTFT con buone prestazioni: si trattava di un transistor oligomerico con una mobilità di $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, mentre il primo modello esistente (un prototipo fabbricato sempre nel 1988) era 10 volte peggiore.

Quasi dieci anni dopo, nel 1997, un transistor organico raggiunse per la prima volta le prestazioni di un TFT in silicio amorfo. Il polimero utilizzato era proprio pentacene e la mobilità era di $1.5 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Parte del merito va alla tendenza del pentacene a disporsi in configurazioni regolari formando pellicole regolari e quindi favorendo la conducibilità elettrica.

La disposizione ordinata è appunto uno degli elementi più influenti nella mobilità delle cariche all'interno di un polimero e, grazie a tecniche di sintesi sempre più avanzate, è possibile produrre pellicole molto ordinate, che hanno portato le prestazioni degli OTFT a risultati incoraggianti. Ovviamente i diversi materiali hanno proprietà differenti e la ricerca procede parallelamente per i diversi tipi di substrati. Qui di seguito trovate una tabella che descrive i miglioramenti delle performance nel tempo dei TFT con diversi layer.



Mobilità di transistor organici. ogni linea rappresenta un tipo di substrato diverso. L'evoluzione delle prestazioni viene paragonata ai modelli in silicio e vengono fatti alcuni esempi di applicazioni esistenti.

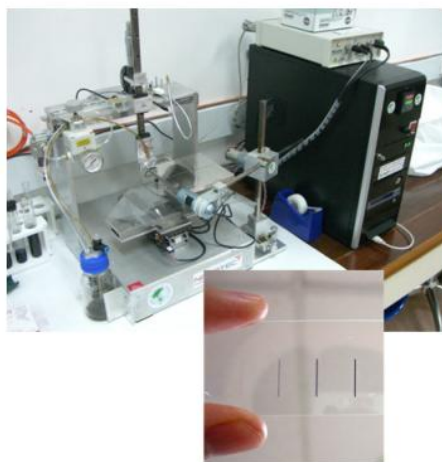
1.3.4 Assemblaggio e tecniche di fabbricazione

Al giorno d'oggi esistono numerose tecniche per la realizzazione dei transistor a film sottile. Ovviamente essi sono mirati ad ottenere dispositivi sempre migliori mantenendo i costi più bassi possibili. Oltre alle prestazioni di conduzione, per una buona fabbricazione è necessaria la solidità del transistor, soprattutto in corrispondenza delle interfacce e un substrato il più sottile possibile. Queste

necessità hanno dato il via negli ultimi anni allo sviluppo di diverse tecniche di fabbricazione diverse, qui ne elencheremo alcune e le descriveremo brevemente.

Inkjet printing

Con questa tecnica possiamo stampare direttamente il polimero conduttore sul layer. L'inkjet printing è un modo facile e veloce per ottenere OFET, ma ci sono anche dei limiti: la compatibilità di adesione del polimero e la risoluzione spaziale.



Stampante per inject-printing e il sistema che la controlla.

Spin coating

La tecnica si divide in quattro fasi (vedi figura seguente).

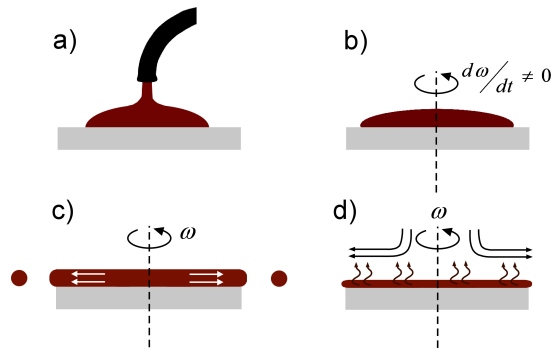
La prima consiste nel deporre su di un disco (su cui è fissato il substrato) una soluzione del polimero che vogliamo depositare. Essa deve essere molto diluita, così da creare alla fine un film più sottile.

A questo punto il disco viene fatto ruotare con un'accelerazione non nulla, che farà cadere buona parte della soluzione oltre il disco grazie alla forza centrifuga.

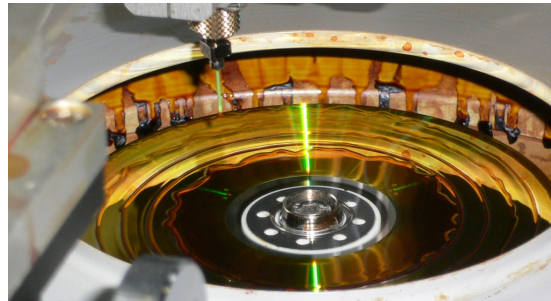
In seguito si continua la rotazione a velocità angolare costante, per un tempo proporzionale alla larghezza del polimero che desideriamo.

Infine si lascia l'apparato a riposo, in questo modo il solvente evapora lasciando depositato sul dispositivo un sottile strato polimerico.

Senza scendere particolarmente nei dettagli possiamo dire che lo spessore del film dipende da ogni fase precedentemente descritta: l'accelerazione iniziale, il tempo durante il quale viene mantenuta la rotazione a ω costante, e quanto è diluito il polimero (tutte queste quantità sono inversamente proporzionali allo spessore finale del film).



Le diverse fasi dello spin coating precedentemente descritte: a) disposizione della soluzione b) accelerazione angolare c) rotazione a ω costante d) evaporazione.



Particolare di un apparato per lo spin coating. In questo caso viene usata tale tecnica per la fabbricazione di CD.

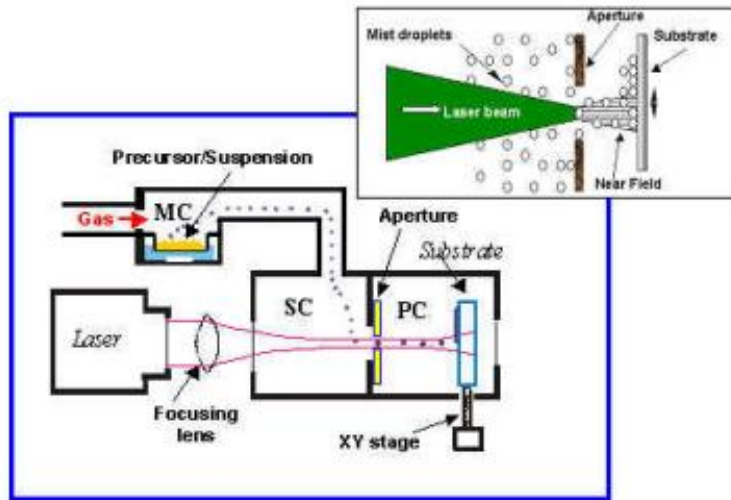
Soft lithography

In questa tecnica si pone uno stampo in una soluzione di etanolo e il polimero che si vuole depositare [6]. Lo stampo deve essere un materiale elastomerico, di solito si usa il PDMS. Le particelle polimeriche si depositano sul PDMS, che viene poi usato come stampo per fissare il film nel substrato che vogliamo.

I vantaggi principali di questa tecnica è che essa è attuabile in diversi campi della ricerca, il basso costo, e la possibilità di ottenere diversi tipi di pattern in quanto possiamo decidere il disegno dello stampo.

Laser patterning

Questa è una tecnica ad alta risoluzione, si tratta di sfruttare la forza ottica del laser per deporre particelle dalla sorgente del laser stesso alla superficie del transistor e fissarlo grazie alla pressione di radiazione. Il polimero inizialmente viene nebulizzato con un gas inerte (come Ar) per poi essere trasportato dal laser. Attraverso una fenditura è possibile regolare la risoluzione e la precisione della deposizione in questione.



Schematizzazione del funzionamento del laser patterning: il gas viene prima nebulizzato e poi trasportato alla sorgente del laser, che lo trasporta attraverso una fenditura fino al substrato.

Evaporazione: esperienza in laboratorio.

Questa è una tecnica che si è eseguita in laboratorio per disporre i contatti d'oro in alcuni campioni. Consiste in far evaporare un materiale (in questo caso l'oro) all'interno di un vuoto spinto (per evitare impurità) creando delle sottilissime pellicole. L'apparato tecnologico consiste in una campana di vetro sigillata con una valvola di sfogo per fare entrare l'aria e connessa a due tipi di pompe diverse per creare il vuoto. Una è una normale pompa a vuoto che arriva a crearne uno di 10^{-3} tor, mentre l'altra è una più potente (turbo-V250) ed arriva a 10^{-5} tor.

all'interno della campana c'è un supporto su cui mettere i campioni e subito sopra un filamento di tungsteno a spirale, collegato ad un generatore che fa passare una forte corrente all'interno di esso.

per prima cosa vanno posizionati dei piccoli anelli d'oro a forma di ferro di cavallo sul filamento e i campioni sul supporto, con una mascherina di ferro protettiva tra di essi, pilotabile con un magnete dall'esterno della cappa.

Una volta chiusa la campana possiamo attivare la prima pompa, quella meno potente, fino a creare un vuoto di 10^{-2} tor. questo processo (come quello successivo) in realtà può essere variabile dato che creare un vuoto buono ci vogliono diverse ore, quindi spesso ci si avventura di un vuoto più sporco per poter fare più campioni in minor tempo.

Una volta arrivati alla pressione desiderata possiamo accendere la seconda pompa per arrivare a circa $2 \cdot 10^{-5}$ tor. A questo punto si applica una grande tensione al filamento di tungsteno (si arriva ad avere una corrente di qualche Ampère) che farà diventare incandescente l'oro che si raccoglierà in gocce attaccate al filamento stesso. In questo momento l'oro sta effettivamente evaporando ed è l'istante giusto per togliere la mascherina protettiva in modo che si crei un sottile film sui campioni. Una volta che l'evaporazione è terminata si diminuisce gradualmente il vuoto (operazione che richiede anch'essa qualche ora), successivamente si possono prendere i campioni.

1.4 Applicazioni e futuro degli OFET

Elettronica delle grandi superfici

A volte dei dispositivi richiedono componenti elettronici distribuiti su superfici molto ampie, in tal caso i classici FET non sono assolutamente adatti a causa delle alte temperature e le piccole superfici necessarie a processare il silicio cristallino.

Un'alternativa valida è fornita da componenti organici che, al contrario, riescono a distribuirsi uniformemente e a temperatura minore; inoltre le prestazioni dei due tipologie sono pressappoco le stesse, quindi l'unico motivo per preferire una o l'altra è il costo di produzione.

Display flessibili

Si tratta di particolari display su materiale plastico [7], che ovviamente mirano a sfruttarne la tipica leggerezza ed elasticità. L'applicazione di dispositivi elettronici organici è in realtà una necessità, dato che i componenti in silicio processano ad una temperatura di 300 °C, mentre il substrato di plastica si degrada già a 100 -200 °C.

In tali display si trovano sia OTFT, per l'indirizzamento dei pixel, sia dei diodi organici fotoemettitori (OLED) per l'emissione della luce. Questi componenti vengono ad esempio usati per schermi televisivi LCD: in realtà tale tecnologia è ancora in fase di sviluppo, sebbene gli schermi di questo tipo abbiano una qualità d'immagine superiore a quella dei normali LCD, c'è ancora da aumentare molto la durata di vita media degli OLED che ancora è di circa un terzo di quelli tradizionali. Anche le dimensioni erano un problema fino a qualche tempo fa, anche se recentemente sono stati raggiunti risultati più che soddisfacenti.

Un'altra applicazione del genere sono i veri e propri schermi flessibili (ad esempio la e-paper) la cui realizzazione mira a produrre schermi di consistenza della plastica, che simula l'inchiostro sulla carta; non necessitano di retroilluminazione, e la dissipazione di potenza statica è zero (non sprecano energia per mantenere un'immagine, ma solo per cambiarla¹).



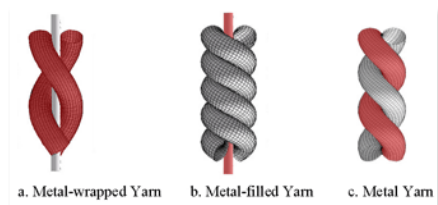
Modello di e-paper prodotto nel 2008.

Elettrotessuti

Un'altra applicazione resa possibile dalla flessibilità dei componenti organici è quella dei tessuti elettrici[8]: i dispositivi elettronici vengono intrecciati con le

¹<http://www.fujitsu.com/global/news/pr/archives/month/2005/20050713-01.html>

fibre tessili con il supplemento di un materiale di interconnessione che può essere sia conduttivo che isolante in base alle esigenze, così da creare un vero e proprio tessuto che funge anche da circuito.



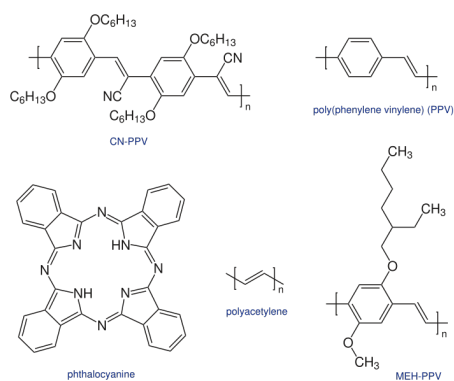
Esempi di implementazione di materiale tessile conduttore in normali tessuti.

Questo tipo di tecnologia è ancora acerba ai giorni nostri, ma le potenzialità sono notevoli: si va da vestiti con sensori relativi all'attività biologica (per atleti o pazienti da tenere sotto controllo) a tessuti mimetizzanti (ambito militare) o similmente, capi che possono variare il proprio colore. Questo concetto di elettrotessuto è molto diverso dagli odierni "tessuti elettrici", che altro non sono che l'inclusione di dispositivi elettronici a base di silicio in normali capi di vestiario.

Un altro aspetto problematico di questa tecnologia, oltre alle difficoltà di produzione, è quello dell'inclusione di batterie e memorie flessibili. Le prime potrebbero essere delle celle fotovoltaiche a organiche, così da poter essere incluse nel tessuto, ma tale tecnologia è in fase di sviluppo; lo stesso vale per gli apparecchi in grado di memorizzare dati, finora si sono realizzate memorie da pochi byte.

Celle fotovoltaiche organiche

Interessante è l'uso di polimeri (vedi figura sotto) per la realizzazione di celle fotovoltaiche il cui studio, data la necessità sempre crescente di energie alternative, è complementare a quello dei normali sistemi ad energia solare. Uno dei vantaggi dell'utilizzo di celle a base organica è dovuto all'alto coefficiente di assorbimento ottico delle molecole dei polimeri, che permette così di assorbire più luce con meno materiale.



Polimeri utilizzati nei materiali fotovoltaici.

I problemi relativi a questi apparecchi sono però molti. Innanzitutto la caratteristica instabilità dei componenti organici, se già nei pannelli al silicio un

difetto era la scarsa vita media dei componenti (che ora si aggira intorno ai 40 anni), nelle celle ai polimeri questo svantaggio è ancora maggiore. Inoltre la loro efficienza è molto bassa, facendo un rapido confronto si ha:

- 15% nei moduli in silicio monocristallino;
- 13% nei moduli in silicio policristallino;
- 6% nei moduli in silicio amorfo;
- 3% nei moduli in polimeri;

Questi dati sono riferiti ad una temperatura di 25 °C e diminuiscono con l'aumentare della temperatura. Come già accennato questa tecnologia è ancora giovane e in fase di continua ricerca e sviluppo, quindi negli anni a venire si conta che l'efficienza dei vari moduli cresca fino a raggiungere un livello ottimale.

Prospettive future

Il futuro degli OFET è incoraggiante ma non privo di ostacoli. Negli ultimi anni la ricerca ha dimostrato sempre più interesse per questo tipo di tecnologia, ma ancora c'è molto lavoro da fare. Innanzitutto c'è da dire che questo tipo di transistor non andranno sicuramente a sostituire completamente le loro controparti in silicio, in quanto hanno semplicemente delle proprietà diverse che li rendono preferibili per certi scopi, ma non per tutti.

Come si è già detto in precedenza l'elettronica polimerica ha il vantaggio di essere compatibile con substrati flessibili e larghi, è funzionale a contatto con l'ambiente ed è poco costosa. Al contrario il silicio richiede substrati rigidi, che di conseguenza sono anche fragili, richiede inoltre una produzione di massa per ammortizzare i costi molto alti.

Per quanto riguarda le prestazioni conduttive però l'elettronica del silicio è nettamente superiore (per ora), si ha infatti un'alta mobilità dei portatori e un'alta densità d'integrazione. Infine un grande ostacolo per i polimeri è quello del deterioramento nel tempo molto alto. Si è voluto fare questo tipo di paragone per sottolineare quanto i transistor organici abbiano un uso quasi complementare ai dispositivi a base di silicio: nessuno dei due è superiore all'altro, ma ognuno è preferibile in certi campi.

Per quanto riguarda l'immissione di prodotti che utilizzano la tecnologia OFET sul mercato possiamo dire che i tempi sono ancora un po' acerbi. L'industria dell'elettronica al silicio è ormai più che consolidata e quindi preferibile per le industrie che non vogliono rischiare di perdere capitale per ricerche o dispositivi ancora non abbastanza performanti. Alcuni settori però sono più avanti di altri: l'esempio più lampante sono gli schermi a OLED o quelli e-paper, che sono già stati commercializzati ampiamente.

Per garantire una diffusione sempre maggiore degli OFET quindi, è necessario che siano introdotti in applicazioni in cui prestazioni e densità di integrazione non siano fondamentali e si preferiscano al contrario maggior area del substrato e un costo contenuto. Per tutto il resto, ci sono i classici transistor al silicio.

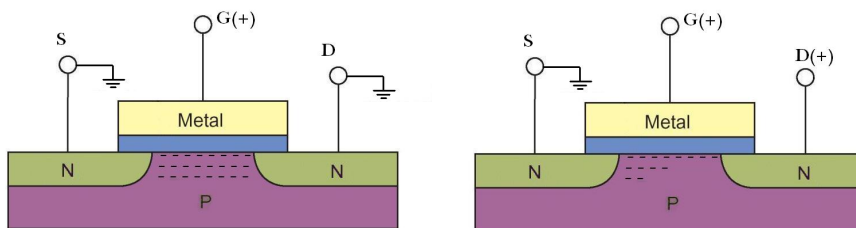
Capitolo 2

Teoria delle misure

In questo capitolo verranno descritte le nozioni fondamentali che stanno alla base della comprensione del lavoro sperimentale di cui parla questa tesi. Infatti per capire bene il funzionamento di un transistor o più in generale di un qualunque dispositivo elettronico, è necessario conoscerne le curve caratteristiche, cioè delle curve che possono essere ricavate sia analiticamente che sperimentalmente. Esse possono rappresentare la relazione che c'è tra diverse quantità legate al transistor, particolarmente importanti sono le caratteristiche corrente-tensione (IV) che descrivono le proprietà di conduzione del dispositivo.

Nei nostri campioni oltre a prendere questo tipo di misure, si è ricavata anche la caratteristica capacità-tensione (CV). In seguito in questo capitolo verranno descritte le curve standard per i transistor MOSFET, come ricavarle analiticamente e quali differenze possiamo aspettarci con un OFET.

2.1 Caratteristica corrente-tensione



Sezione MOSFET ad arricchimento.

Come già detto le IV mostrano la relazione che intercorre tra tensione tra source e drain V_{ds} e corrente in uscita I_d a tensione di gate fissa. Sono simili sia per MOSFET ad arricchimento che a svuotamento (cambia solo l'altezza della curva in quanto i MOSFET a svuotamento conducono anche con tensione di gate negativa o nulla), mentre per quanto riguarda la differenza tra NMOS (che verrà usato come modello) e PMOS sono presenti delle piccole differenze descritte a fine sezione.

[4]In generale possiamo ricavarci analiticamente l'espressione della I_d facendo riferimento alla figura sopra: il canale a ridosso del source (h_s) è proporzionale all'intensità del campo elettrico in quel punto, cioè $V_{gs} - V_t$. Allo stesso modo

l'altezza del canale in prossimità del drain (h_d) è proporzionale a $V_{gs} - V_t - V_{ds}$, inoltre si ha una proporzionalità con la capacità di gate per unità di area: $C_{ox} = \epsilon_{ox}/x_{ox}$.

In formule avremo:

$$C_{ox}(V_{gs} - V_t) = qnh_s \quad , \quad C_{ox}(V_{gs} - V_t - V_{ds}) = qnh_d \quad (2.1)$$

che consentono di calcolare la densità di carica per unità di superficie ai due estremi del canale.

Date queste relazioni, possiamo inserirle nella formula della conduttanza

$$\frac{1}{R} = \frac{Wh\sigma}{L} \quad (2.2)$$

(con σ è detta conducibilità di un dato materiale, dato da $\sigma = q_e n \mu$, W, L ed h sono invece rispettivamente lo spessore, la lunghezza e l'altezza del canale) ed otteniamo:

$$\frac{1}{R} = \mu_n \frac{Wnq(h_s + h_d)/2}{L} = \mu_n C_{OX} \frac{W(V_{gs} - V_t) + (V_{gs} - V_t - V_{ds})}{2} \quad (2.3)$$

La corrente I_d risulterà quindi:

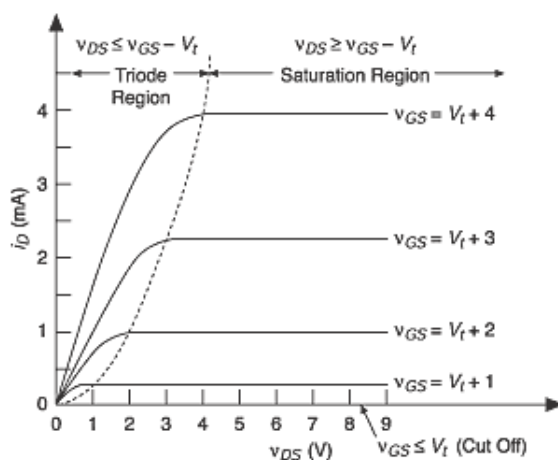
$$I_d = \mu_n C_{OX} \frac{W(V_{gs} - V_t) + (V_{gs} - V_t - V_{ds})}{2} V_{ds} = k \frac{W}{L} [2(V_{gs} - V_t)V_{ds} - V_{ds}^2] \quad (2.4)$$

con $k = \frac{\mu_n C_{OX}}{2}$ dove μ_n è la mobilità degli elettroni del canale.

L'equazione precedente ci dà l'andamento della corrente in funzione della tensione fra i canali source e drain. Si noti il fatto che la tensione di gate modula ulteriormente la curva (come si è detto nel capitolo precedente) che è proporzionale ad essa.

Raggiungendo la saturazione il canale è completamente strozzato in prossimità del drain, cioè si avrà: $V_{ds} = V_{gs} - V_t$. Sostituendo tale valore nella (2.4) si ottiene l'andamento della corrente nella *regione di saturazione*, che in realtà è costante:

$$I_d = k \frac{W}{L} (V_{gs} - V_t)^2 = I_{ds} \quad (2.5)$$



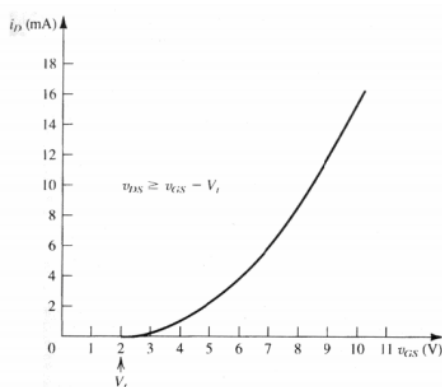
Caratteristica tensione-corrente di un transistor MOSFET.

Quando la tensione tra i due canali supera la tensione di soglia e il transistor inizia a condurre, si avranno due regioni di funzionamento: la regione ohmica (o regione di triodo) dove vale la (2.4), e la regione di saturazione, in cui si può usare la (2.5). La curva tratteggiata nella figura precedente indica il confine tra le due regioni ed è definita da:

$$I_d = k \left(\frac{A}{L} V_{ds}^2 \right) \quad (2.6)$$

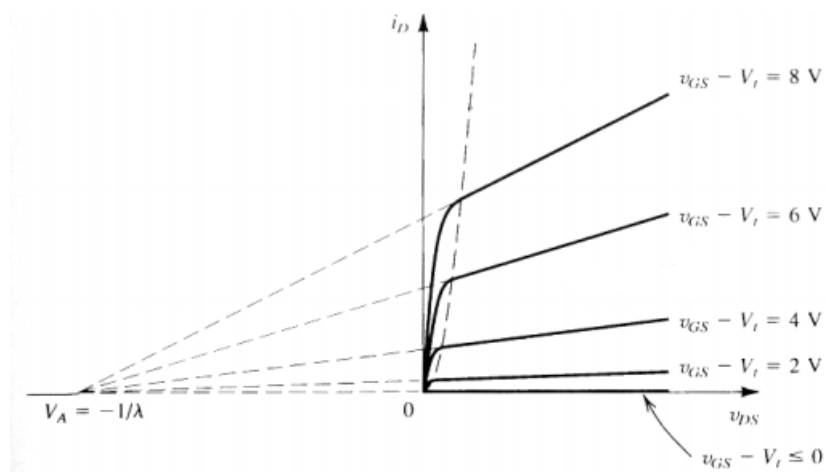
Mentre i processi fisici che stanno alla base della forma della curva sono stati già spiegati qualitativamente nel Capitolo 1, vale la pena di fare alcuni commenti a proposito di altri fattori che compaiono nelle formule analitiche (2.4) e (2.5). Innanzitutto possiamo notare come il fattore di forma A/L influenzi molto il grafico, in quanto costituisce un fattore di scala della corrente. Per quanto riguarda k si hanno valori che variano da 10 a $50 \mu A/V^2$. Aumentando quindi questi due fattori (nel primo caso è sufficiente fabbricare dispositivi di considerevole area) fino ad un valore che possiamo chiamare N , si avrà una moltiplicazione della I_d dello stesso fattore N .

Si può graficare anche la caratteristica di trasferimento del MOSFET, cioè la curva che rappresente I_{ds} in funzione della V_g tenendo V_{ds} costante nella regione di saturazione.



Caratteristica di trasferimento di un MOSFET.

Le caratteristiche corrente-tensione di cui si è parlato fin'ora si riferiscono ad una approssimazione ideale. In un MOSFET reale infatti, I_d cresce leggermente all'aumentare di V_{ds} anche in zona di saturazione, a causa di un effetto che prende il nome di modulazione della lunghezza di canale. Se si osserva la seguente figura si può notare che il prolungamento delle caratteristiche reali della zona di saturazione si incontrano tutte nel secondo quadrante, in un punto $V_A = -\frac{1}{\lambda}$.



IV di un MOSFET con il prolungamento delle caratteristiche che mostra l'effetto di modulazione della lunghezza di canale.

Per tenere conto della modulazione di lunghezza di canale si aggiunge all'equazione delle caratteristiche un fattore $(1 + \lambda V_{ds})$ ottenendo

$$I_d = k \frac{A}{L} (V_{gs} - V_t)^2 (1 + \lambda V_{ds}) \quad (2.7)$$

Il termine aggiuntivo è comunque trascurabile molto spesso nei circuiti digitali. Le formule precedentemente ricavate valgono anche per i PMOS, in questo caso però bisogna cambiare i segni delle tensioni e i versi delle correnti sono opposte rispetto ai transistor NMOS. Inoltre la mobilità μ si riferisce alle lacune e non agli elettroni.

2.2 Caratteristica capacità-tensione

A volte è utile sapere l'andamento della capacità dell'intera struttura MOS in funzione del potenziale applicato ad essa.

Tale curva può essere interpretata per conoscere il tipo di portatori o la presenza di trappole o difetti conduttivi di altro genere[9].

Per ottenere un'espressione soddisfacente dobbiamo iniziare tenendo conto della capacità totale del transistor, che però ha due contributi capacitivi diversi: $C_{tot} = C_{Au} + C_{device}$ dove il primo è riferito al contributo capacitivo dell'oro e il secondo è quello dell'area attiva del dispositivo. L'ultimo elemento a sua volta, per basse tensioni, è la somma delle capacità non relative ai contatti di drain e source e sono due: una dell'ossido (non si considera più la capacità per unità di superficie come la sezione prima) e una del semiconduttore (nel nostro caso pentacene) che sono poste in serie, da cui $C_{device} = (\frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{pentacene}})^{-1}$

Mentre la capacità dell'ossido è costante, quella relativa al pentacene non lo è. Se vogliamo conoscere la carica presente in esso, possiamo usare la seguente formula: $Q_{pentacene} = C_{ox}[(V_{gs} - V_t) - (E_F - E_C)]$. In questa formula V_{gs} è la tensione di gate, la V_t è la tensione di soglia che dipende da alcune proprietà elettriche dei materiali utilizzati (metallo, ossido e semiconduttore), e $(E_F - E_C)$ è l'energia di Fermi (riferita alla banda di conduzione) che è proporzionale alla caduta di potenziale sul semiconduttore (cioè $E_F - E_C = -V_{pentacene}$).

l'ultimo addendo viene spesso trascurato in casi di saturazione, ad alte densità di carica.

Per ottenere $C_{pentacene}$ dovremmo calcolare $C_{pentacene} = \frac{dQ_{pentacene}}{dV_{pentacene}}$. Se utilizziamo la formula del paragrafo precedente e assumiamo $V_G - V_T$ costante allora otteniamo $C_{pentacene} = C_{ox}$.

Tuttavia, anche $V_G - V_t$ dipende da $E_F - E_C$ e perciò non si può scrivere $C_{pentacene} = C_{ox}$.

A questo punto ricorriamo ad un'approssimazione e cioè che $Q_{pentacene} \approx qN_C e^{(\frac{E_F - E_C}{kT})} d$, dove d è lo spessore del pentacene ed N_C la densità di portatori in banda di conduzione.

Da questa equazione, si ricava che

$$\begin{aligned} C_{pentacene} &= dQ_{pentacene}/d(V_{pentacene}) = -dQ_{pentacene}/d(E_F) \\ &\approx -qN_C e^{(E_F - E_C/kT)} d/kT \end{aligned} \quad (2.8)$$

Cioè la capacità del pentacene aumenta esponenzialmente con E_F .

Se sommiamo i contributi di carica degli elettroni e delle lacune alla carica totale del pentacene, dobbiamo scrivere: $Q_{pentacene} = -qnd + qpd$ (nota che i due contributi di carica hanno segno opposto).

Ricalcolando $C_{pentacene}$ otteniamo:

$$C_{pentacene} = -dQ_{pentacene}/d(E_F) = \frac{qN_C e^{(\frac{E_F - E_C}{kT})} d}{kT} + \frac{qN_V e^{(\frac{E_V - E_F}{kT})} d}{kT} \quad (2.9)$$

Sebbene ci manchi ancora un'equazione che esprima E_F in funzione di V_{gs} (senza altri termini come $Q_{pentacene}$) e quindi non possiamo scrivere esplicitamente la capacità del pentacene in funzione di V_{gs} , possiamo comunque affermare che essa è data dalla somma di due esponenziali, ciascuno crescente

con la tensione di gate crescente o decrescente. Dato che $C_{device} = (1/C_{ox} + 1/C_{pentacene})^{-1}$, quando $C_{pentacene} \rightarrow \infty$ per $|V_{gs}| \gg 0$, si ha

$$C_{device} \rightarrow C_{ox} \quad (2.10)$$

Perciò, la capacità totale avrà un minimo: $C_{tot,min} \geq C_{Au}$, per qualche valore di E_F nell'intervallo $E_V < E_F < E_C$ quando C_{device} e $C_{pentacene}$ sono minimi. Per alti valori della tensione di gate, la capacità totale satura al valore

$$C_{tot} = C_{Au} + C_{ox} \quad (2.11)$$

dove questo $C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} A_{device}}{t_{ox}}$ e $A_{device} = 50\mu m \times 5mm$.

L'andamento di C_{tot} in relazione a V si interpreta sulla base di uno schema (ideale) che varia in base alla frequenza.

Per basse frequenza la curva ha principalmente tre andamenti diversi in dipendenza dal potenziale applicato; partendo da un'alta tensione si avrà un'alta concentrazione di elettroni all'interfaccia. Il MOS si comporta come un condensatore con due armature metalliche e la curva sarà costante: $C_{tot} = C_{ox}$.

Mentre abbassiamo la tensione ci sarà una situazione di C_{ox} e $C_{pentacene}$ in serie con una conseguente diminuzione della C_{tot} .

Infine a V_g bassa, ritroveremo un'alta concentrazione di lacune all'interfaccia. Se n segue la frequenza del segnale di misura (tempi di generazione e ricombinazione molto minori del periodo del segnale) si hanno nuovamente due armature metalliche ai lati dell'ossido. $C_{tot} = C_{ox}$.

Passiamo ora ad un caso di misure ad alta frequenza (maggiori di 1 kHz): nelle prime due regioni di funzionamento si ha un comportamento simile a quello precedentemente descritto, cioè una curva prima costante e poi decrescente linearmente. A basse V_g però, se il periodo del segnale è molto minore dei tempi di generazione – ricombinazione, gli elettroni dello strato di inversione (la cui concentrazione è fissata dal valore della tensione continua di polarizzazione) non rispondono al segnale; le variazioni di tensione agiscono solo sull'ampiezza della zona di svuotamento. Di conseguenza avremo una situazione tale per cui C_{ox} e $C_{pentacene}$ risultano in serie. Un esempio di curve capacità-tensione a differenti frequenze è graficato nell'immagine seguente.

Ci si può chiedere il perchè di questa differenza di comportamento. Ripartendo dall'equazione (2.9), è valida solo nell'ipotesi che il pentacene si comporti come un semiconduttore senza difetti. Se, al contrario, esiste una concentrazione elevata di trappole nel pentacene, per esempio trappole di lacune, l'equazione vale solo nel limite che la frequenza di misura $f = 0$ (mentre invece f è sempre finita, nel nostro caso $100Hz \leq f \leq 20kHz$). Si può calcolare che

$$C_{pentacene}(f) \approx qN_C e^{\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right)} \frac{d}{kT} + qN_V e^{\left(\frac{E_V - E_F}{kT}\right)} \frac{d}{[kT(1 + \omega^2\tau^2)]} \quad (2.12)$$

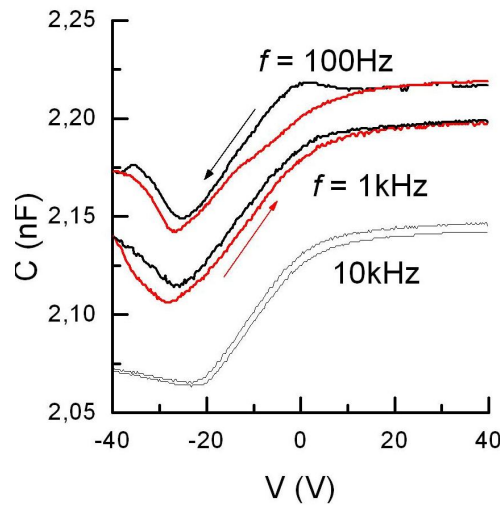
(notare che in questo caso solo il contributo delle lacune varia con la frequenza mentre quello degli elettroni è uguale al caso ideale del semiconduttore senza trappole) $\omega = 2\pi \times f$ e τ è il tempo di risposta delle trappole di lacune espresso da:

$$\tau = (\sigma v_{th} N_V e^{\frac{E_v - E_t}{kT}})^{-1} \quad (2.13)$$

Con σ è la sezione di cattura delle trappole, v_{th} è la velocità termica dei portatori e E_t è l'energia della trappola.

Si può perciò vedere che in presenza di trappole e per V negative (dove $C_{pentacene}$ è data dal contributo delle lacune), $C_{pentacene}(f) \rightarrow 0$ per $\omega \rightarrow \infty$. In questo caso limite, $C : device \rightarrow 0$ e $C_{tot} \rightarrow C_{Au}$, come si può vedere nella figura della pagina seguente, per $f=10\text{kHz}$ e $V \leq -20\text{V}$.

Prendiamo ora la seguente immagine (presa dalle misure effettuate da noi), possiamo notare come una CV reale discosti in certi punti rispetto al modello descritto in precedenza. i differenti colori delle curve si riferiscono a misure prese alla stessa frequenza ma con tensione che varia da 40 V a -40 V (nera) e viceversa (rossa).



CV in un OFET. le curve nere e rosse sono i dati presi per diverso verso di step del potenziale. le due curve più piccole invece si riferiscono ad una misura presa ad una frequenza intermedia tra le due.

Per prima cosa si notino le gobbe nel lato destro del grafico, soprattutto a bassa frequenza: da una situazione più o meno costante si ha un innalzamento della capacità che poi va a decrescere nella parte centrale della curva. Questo comportamento è sicuramente provocato da trappole elettroniche che trattengono le cariche. La presenza di tali trappole dipende dal verso di polarizzazione, infatti la gobba è presente solo per la curva nera.

La stessa situazione si ha con le lacune a tensioni negative, l'unico problema è che non si può capire bene quanta presenza di trappole vi sia, dato che il modello di cui si parlava prima prevedere comunque un'innalzamento della capacità.

2.3 Mobilità

Un parametro molto importante per un dispositivo elettrico è la mobilità dei suoi portatori di carica, basilare da ricavare, dato che le prestazioni dipendono da questa grandezza.

La mobilità μ si misura in $\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ è definita dalla relazione che lega la velocità di drift v_d all'intensità del campo elettrico E :

$$v_d = \mu \cdot E \quad (2.14)$$

Innanzitutto è bene spiegare perchè si parla di velocità di drift (o di deriva) e non di velocità istantanea.

Una volta applicato un campo elettrico le cariche iniziano a muoversi in una direzione opportuna. Tale moto però non è costante per i singoli portatori, che, al contrario, si muoveranno in moto caotico a causa di vari motivi come lo scattering, difetti della struttura cristallina o agitazione termica degli atomi che vanno ad influenzare la direzione delle cariche. A causa di questi fattori avremo un moto che localmente assomiglierà ad un moto browniano, ma nel complesso i portatori si muoveranno nella direzione imposta dal campo elettrico con una certa corrente (ovviamente diversa da quella istantanea) che chiameremo velocità di drift.

Un'altra particolarità di questa relazione è che (come già detto nel capitolo 1) la mobilità per portatori di tipo diverso sarà a sua volta diversa: con una certa approssimazione infatti possiamo considerare la mobilità dipendente dal libero cammino medio τ e la *massa efficace* m del portatore (oltre che dalla carica)

$$\mu = \frac{\tau q}{m} \quad (2.15)$$

Nel caso dei semiconduttori in generale ci troviamo due tipi di portatori: gli elettroni e le lacune. Se, come ovvio, poniamo la carica e τ uguali per entrambi, non vale lo stesso per la massa efficace, che senza scendere nei dettagli possiamo dire che dipende dalla banda in cui si trova la particella (ad esempio nel silicio si ha che la massa efficace dell'elettrone è pari a 1.08 masse elettroniche reali e quella delle lacune a 0.56). Ciò determinerà due differenti mobilità (che chiameremo μ_e per gli elettroni e μ_l per le lacune) da cui possiamo ricavare quella totale del semiconduttore:

$$\frac{1}{\mu_{tot}} = \frac{1}{\mu_e} + \frac{1}{\mu_l} \quad (2.16)$$

Nel nostro caso si è calcolato la mobilità nella zona lineare e di saturazione facendo uso rispettivamente delle formule (2.4) e (2.5), nel primo caso otteniamo:

$$\frac{dI_D}{dV_G} = \mu C_{ox} \frac{W}{L} V_{ds} \quad (2.17)$$

in cui tutte le grandezze a parte μ sono note sperimentalmente. Nel caso di saturazione invece otteniamo:

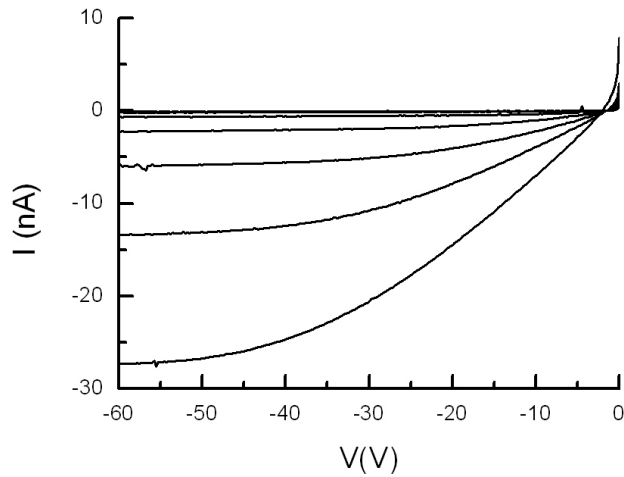
$$I_d^{1/2} = \left(\frac{C_{ox} \mu W}{L} \right)^{1/2} \cdot (V_{GS} - V_T). \quad (2.18)$$

Per ricavare la mobilità in entrambi i casi si è fatto un fit lineare delle due equazioni.

Altro fattore importante che si è calcolato attraverso queste formule è la tensione di soglia V_t : per fare ciò abbiamo graficato la radice quadrata della corrente e fatto in fit lineare della zona lineare, ottenendo una retta (data dall'equazione 2.18). Essa intercetta l'asse x in un punto a e ha una pendenza b (entrambi noti grazie al programma), la tensione di soglia sarà infine data da $V_t = -\frac{a}{b}$.

Il grafico successivo presenta una corrente di segno inverso per basse tensioni. Questo comportamento è dovuto ad una resistenza di contatto, cioè una resistenza che si crea tra due superfici che si toccano tra loro. Essa provoca un errore relativo a corrente e mobilità che noi stimiamo intorno al 2%.

Gli errori dovuti agli strumenti sono stati trascurati, data la loro alta sensibilità.



IV in cui si può notare una corrente dovuta a resistenze di contatto.

Capitolo 3

Caratterizzazione elettrica.

3.1 Tecniche di indagine sperimentale: set-up

Le principali proprietà di trasporto di un dispositivo sono determinate sperimentalmente tramite le proprie curve caratteristiche. Il nostro caso non ha fatto eccezione, ci siamo quindi ricavati tali curve tramite misurazioni della corrente di uscita in relazione alla tensione di ingresso, che variava di piccoli step attraverso un software da noi impostato. Per ogni campione inoltre, abbiamo ottenuto tramite procedimenti di misura simili, le curve CV. Le modalità di misurazione e le discussioni sulle rispettive curve sono descritte nella sezione successiva, mentre in questa ci dedicheremo maggiormente alle parti più tecniche dell'esperienza, cioè l'elenco degli strumenti usati con una breve descrizione sul loro uso, il set-up e la disposizione del nostro apparato sperimentale, e qualche parola dedicata all'utilizzo del software, specificando il settaggio da noi usato.

SET-UP IV:

Source meter:

L'apparato sperimentale per questo tipo di misure consiste in due source meter Keithley digitali, uno per pilotare la tensione di gate e l'altro quella di drain e misurare la corrente in uscita. Questi strumenti misurano (e all'occorrenza applicano) una tensione da $\pm 5\mu\text{V}$ fino a $\pm 200\text{V DC}$ ed una corrente da $\pm 10\text{pA}$ a $\pm 1\text{A}$. Sono usati per testare un ampio range di dispositivi, come diodi, resistori, transistor o altri elementi circuitali. Ogni source meter è dotato di due input ad alta e bassa tensione (quindi due boccole rosse e due nere che vanno a massa), le due coppie differiscono per la tensione che si può applicare.

Nonostante possano essere utilizzati manualmente (con molteplici funzioni che però non riguardano lo scopo di questa tesi), si è fatto uso di un software per gestire sia il pilotaggio della corrente che la presa dati, dato che in questo modo tutte le operazioni da fare sono automaticamente gestite dal computer.

Connessione:

Per la connessione abbiamo utilizzato delle puntine ad alta precisione per contattare i tre terminali dei transistor campioni, un source meter è stato usato

esclusivamente per il gate, mentre il drain è stato collegato ad una coppia di boccole (quindi rossa e nera) del secondo source meter, il source infine è stato collegato alla boccia nera in comune con il drain. Successivamente si è messo in comune le masse di tutti i terminali.

Questa è la configurazione classica dei transistor MOSFET, in questa modalità come si è già spiegato si avrà una corrente proporzionale alla tensione tra source e drain e alla tensione di gate. Ovviamente sono state effettuate le misure sia nella zona lineare che in quella di saturazione del dispositivo.

Unico problema relativo alla connessione (vale anche per le CV) è il rumore di fondo che a volte abbiamo riscontrato in certe misure, esso in realtà può essere dovuto a diversi fattori, ma come abbiamo visto anche piccole variazioni di posizione delle puntine potevano determinare una misura più o meno buona.

Software:

il lavoro di presa dati non è stato effettuato manualmente, ma ci siamo affidati al software Labview. Esso è un ambiente di sviluppo che si integra con hardware esterni e che si occupa di analisi dati e controllo dei processi; funziona attraverso un particolare linguaggio di programmazione grafico, che permette di creare un programma attraverso uno schema a blocchi, dove ogni blocco compie una specifica funzione, inoltre l'utente può controllare le azioni del programma attraverso un pannello di controllo molto intuitivo.

Nel nostro caso Labview è stato usato per pilotare le tensioni di source e gate in modo automatico, i dati delle correnti sono stati salvati in file di testo che poi siamo andati ad analizzare.

Nel nostro programma in particolare dobbiamo decidere l'intervallo delle tensioni di gate e di source, lo "step" (cioè la variazione di tensione dopo ogni misura), e il "measurement speed" che determina il tempo totale di media della misura. Può avere tre diverse velocità (lenta, media, veloce) la cui utilità dipende molto dal caso in cui ci troviamo. Ad esempio per una misura in cui si presenta molto rumore è consigliabile tenere il pulsante su slow: più medie sul tempo significa "ammortizzare" le oscillazioni dovute al rumore così da avere misure più pulite.

SET-UP CV:

LCZ meter:

Per questo tipo di misure ci siamo serviti di un LCZ meter della Hewlett-Packard come componente principale del set-up. Si tratta di uno strumento dotato di quattro porte, due input e due output, a loro volta divisi in alto e basso potenziale. Gli output sono dedicati all'applicazione di un potenziale (BIAS) al campione, di cui possiamo decidere anche la frequenza. E' possibile usare solo tensioni che vanno da -40V a +40V con questo strumento. Gli input invece ricevono una corrente che verrà misurata e servirà all'apparecchio per ricavare le misure che ci interessano.

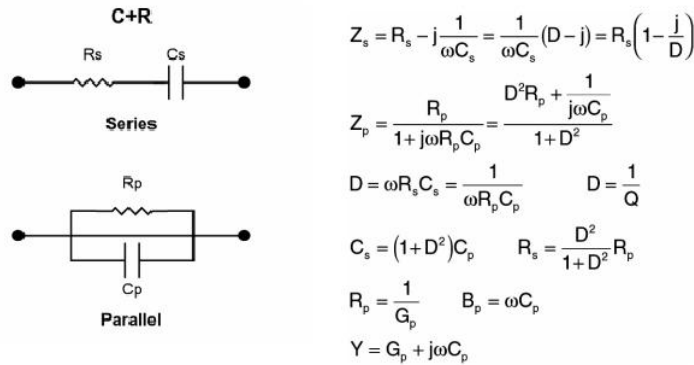
Lo strumento fondamentalmente misura l'impedenza complessa del campione o dei campioni a cui viene collegato, visualizzando in due differenti display il modulo e la fase. Da queste grandezze però si possono ricavare altre misure: l'induttanza e la capacità (che si possono visualizzare nel primo display) e la

conduttanza (nel secondo), noi naturalmente eravamo interessati alla capacità e alla conduttanza.

Oltre a queste modalità di visualizzazione sono presenti nel rack numerosi settaggi relativi al BIAS, di cui si può regolare solo il livello dc, mentre del segnale ac si può scegliere un'ampiezza di 50mV o di 1V e poi variare la frequenza fra 100Hz e 20kHz. Un comando di notevole importanza è il tasto "meas speed" il cui utilizzo è analogo a quello del pannello di controllo di Labview spiegato prima. Tali opzioni del BIAS però, sono state incluse anche in questo caso nel nostro software.

In pratica dunque, l'LCZ meter è usato in circuiti, in cui funge sia da generatore che da amperometro.

Ogni elemento di un circuito come sappiamo può essere interpretato come una successione di resistenze e capacità, in serie od in parallelo. Quest'ultima informazione è basilare per capire il funzionamento del circuito stesso e per calcolare grandezze ad esso associate. Il modello più semplice utilizzabile per rappresentare un dispositivo è quello resistivo o capacitivo: il primo si riferisce ad una resistenza ed una capacità poste in serie (il dispositivo avrà un comportamento resistivo) e il secondo poste in parallelo (comportamento capacitivo).



Modelli circuiti RC e le relative grandezze d'interesse.

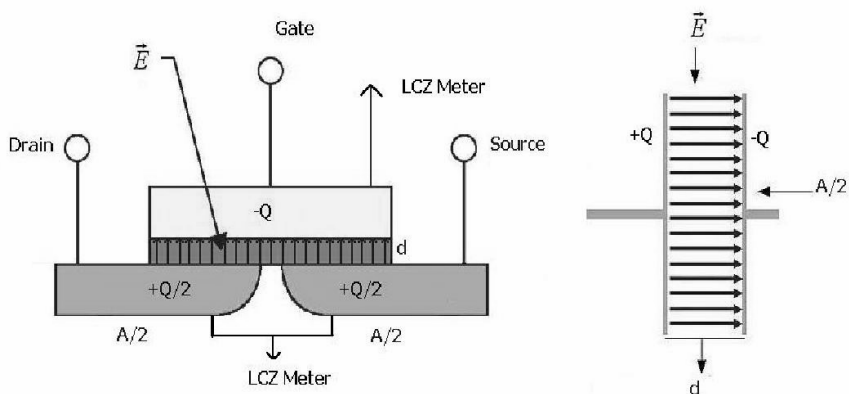
E' necessario sapere a quale dei due modelli sia riconducibile il campione; senza questa informazione l'impedenza misurata potrebbe essere errata, dato che la struttura del circuito è sconosciuta. Un pulsante permette di scegliere quale dei due utilizzare per la corretta misurazione (fornisce anche una modalità auto, in cui eseguendo dei test viene scelta automaticamente la modalità che più probabilmente è esatta). Noi abbiamo assunto il modello capacitivo, dato che, per quanto riguarda le CV, il nostro transistor si comportava come un condensatore.

Connessione:

Il nostro campione è stato collegato a delle puntine ad alta precisione fissate sul tavolo da lavoro, con il source e drain cortocircuitati, connessi ad input ed output a tensione low dell'LCZ meter; al gate invece è stata collegata la parte high, quindi alla parte con alto potenziale.

In questo modo il transistor si comporta come un condensatore a facce piane parallele, una delle quali è il gate, cioè il substrato di silicio contattato con la

piastrina di rame, e l'altra è formata dai due contatti d'oro. L'ossido di silicio inoltre funge da dielettrico fra i due conduttori.



Sezione di un MOSFET (collegato come descritto) e di un condensatore.

Si ha quindi un elementare circuito di cui l'LCZ è un generatore e il transistor un condensatore (da pensare in realtà come resistenza e capacità in parallelo, come spiegato prima).

Software:

Come per le IV si è usato Labview come programma di comando e presa dati. Esso applica una tensione di gate al transistor e poi la fa variare, registrando la capacità e il quality factor che vengono anche graficati su schermo in tempo reale come nell'altro programma. Le informazioni fondamentali che si richiede di inserire sono il range e lo step della tensione di bias. E' stato aggiunto un tasto chiamato "ritorno" che se acceso funziona nel seguente modo: le misure vengono prese a partire da +40V (nel nostro caso) a -40, una volta fatto ciò, "ritorno" permette di prendere le stesse misure in verso opposto, cioè partendo dalla tensione negativa fino ad arrivare al punto di partenza. Questa opzione è stata inclusa nel nostro programma perchè si è rilevata una certa differenza (a volte piuttosto marcata) tra i grafici CV in base al "verso" percorso dalla tensione.

Nel nostro caso, come già detto, abbiamo limitato il range della tensione di gate tra -40V e + 40V, step a 0.25 V e measurement speed di un secondo.

3.2 Campioni analizzati

I campioni analizzati sono stati creati nei laboratori dell'università di Cagliari, facoltà di ingegneria elettronica, in Ottobre/Novembre 2011. La struttura in comune è stata già chiarita nei capitoli precedenti.

Ci sono stati forniti un totale di 19 campioni, il cui semiconduttore è stato trattato con elementi differenti, danneggiando la parte più esterna. Il pentacene infatti si deteriora nel tempo e le sue capacità conduttive calano a causa di molti fattori, tra cui anche l'esposizione all'aria. Questi trattamenti dovrebbero proteggere il semiconduttore dalle perturbazioni esterne, isolandolo dall'aria e

riducendo i danni del tempo, così da diminuire il peggioramento delle prestazioni (che è comunque inevitabile).

Un campione non è stato impiantato con niente, così da avere una comparazione delle prestazioni con gli altri, soprattutto a distanza con il tempo. Gli altri campioni sono stati divisi in tre gruppi e sono stati impiantati con fluoro (in quattro), zolfo (solo due), e un co-impianto di azoto e neon (in sei).

Sempre ai laboratori di Cagliari sono stati effettuati dei test dopo tre mesi dall'impiantazione per comparare i vari campioni.

Teoricamente non si può prevedere come le prestazioni dei transistor risentiranno di questi impianti, quindi ci si è affidati alla sperimentazione ed alle misure.

Qui di seguito si trova una tabella con i dati relativi agli impianti:

Ion Implantations in Pentacene Oct. 25 – Nov. 3, 2011 (Room Temperature, Chamber vacuum: 5E-6 torr, Carbon tape mounting, no sample tilt)

Sample ID	Description	Ion Beam (keV)	Fluence (ions/cm ²)	Time (s)	Current(μA/11.4cm ²)
B01, B02	Reference				
B09	Co-Implants	25keV N ⁺	5 · 10 ¹⁴	322	5.0
B10	Co-Implants	35keV Ne ⁺	5 · 10 ¹⁴	65	3.5
B17	Co-Implants	25keV Ne ⁺	1 · 10 ¹⁴	65	5.0
B18	Co-Implants	25keV N ⁺	5 · 10 ¹⁴	230	3.5
B13	Co-Implants	25keV N ₂ ⁺	5 · 10 ¹⁴	63	20
B14	Co-Implants	25keV Ne ⁺	2 · 10 ¹⁴	102	5.0
B03, B04	F-Implants	30keV F ⁺	3.83 · 10 ¹³	120	0.9
B05, B06	F-Implants	30keV F ⁺	3.83 · 10 ¹⁴	1105	1.2
B15, B16	S-Implants	50keV S ⁺	1.98 · 10 ¹⁴	63	8

Questi sono i dati forniti dai laboratori di Cagliari relativi ai campioni analizzati

Inoltre questi sono gli altri dati relativi alla struttura dei campioni e delle loro prestazioni prima dell'impianto e tre mesi dopo:

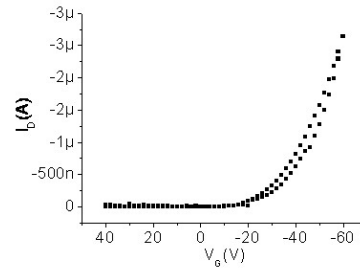
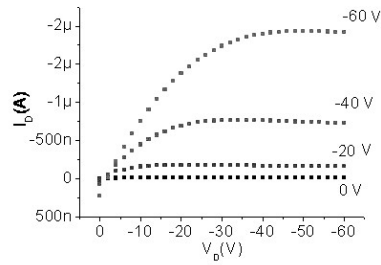
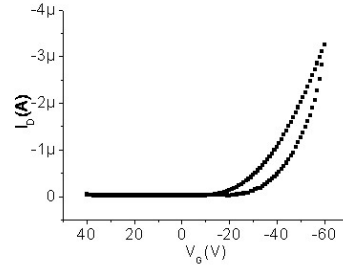
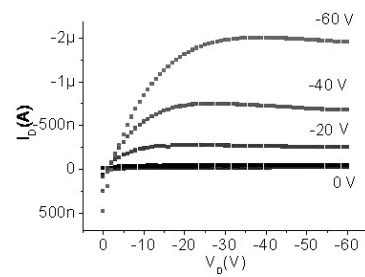
$$W/L=100, W=5 \text{ mm}, L=50 \text{ }\mu\text{m}$$

$$C_{ox}=6.9 \text{ nF/cm}^2$$

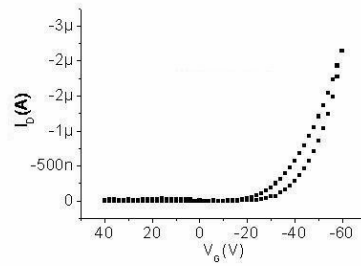
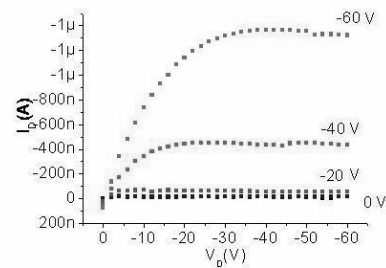
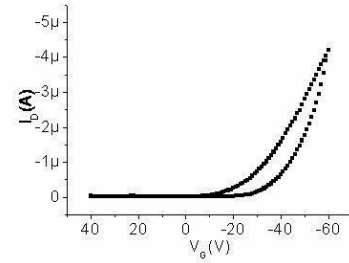
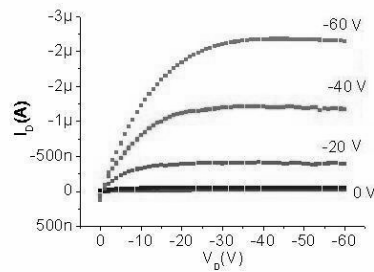
Seguono i grafici delle caratteristiche e transcaratteristiche di ogni campione (per ogni campione, i primi due grafici si riferiscono alle condizioni iniziali e gli altri due alle caratteristiche misurate dopo tre mesi).

Campione B09 prima dell'impiantazione (co-impianto) e dopo tre mesi. Dati iniziali: $V_t = -12.38V$, $\mu = 4 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$. Dati dopo tre mesi:

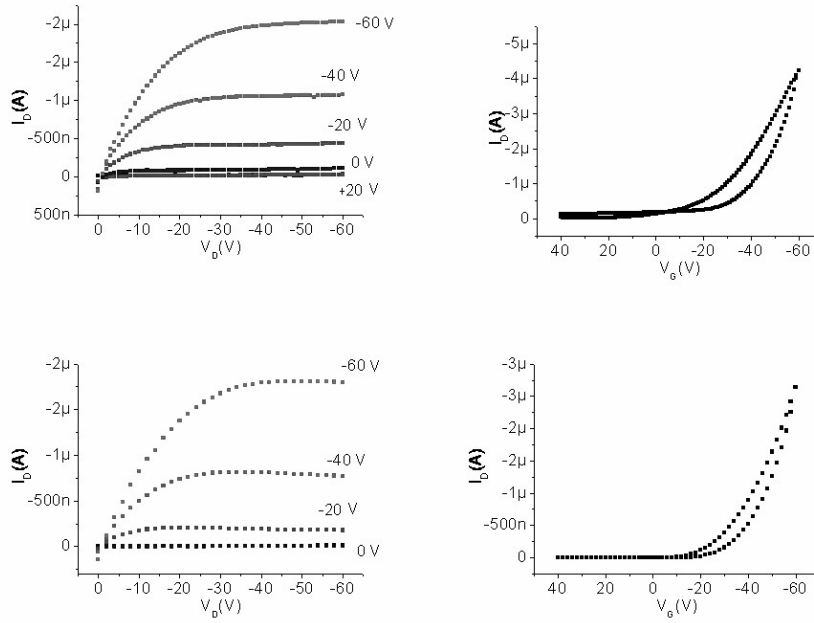
$$V_t = -13.23V, \mu = 3.36 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$$



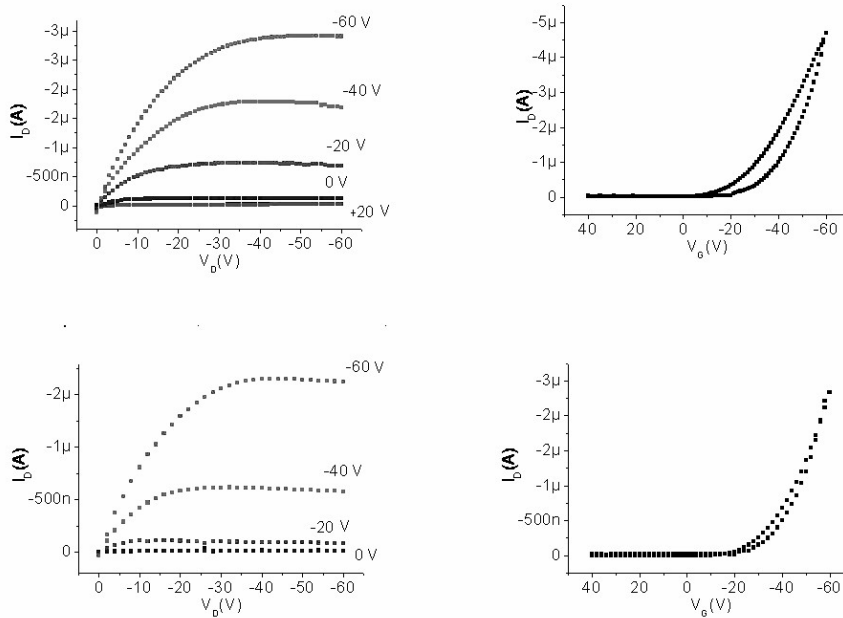
Campione B10 (co-impianto). Dati iniziali: $V_t = -8.7V$, $\mu = 4.64 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$
 Dati dopo tre mesi: $V_t = -18V$, $\mu = 3.4 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$



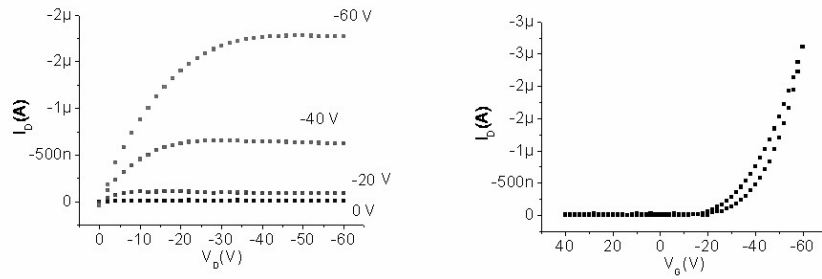
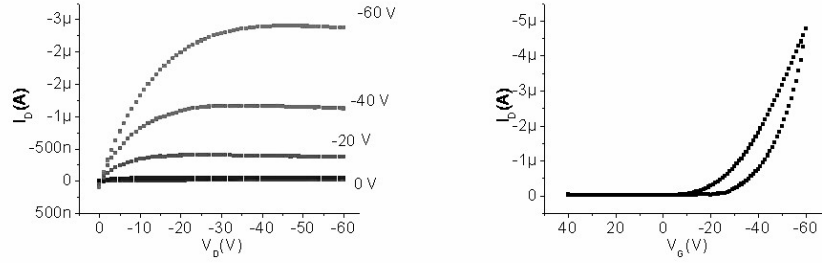
Campione B13 (co-impianto). Dati iniziali: $V_t = +1.27V$, $\mu = 3.15 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$
Dati dopo tre mesi: $V_t = -11.21V$, $\mu = 3.11 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$



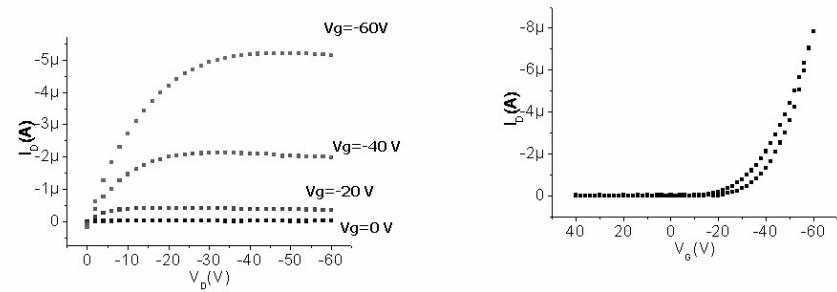
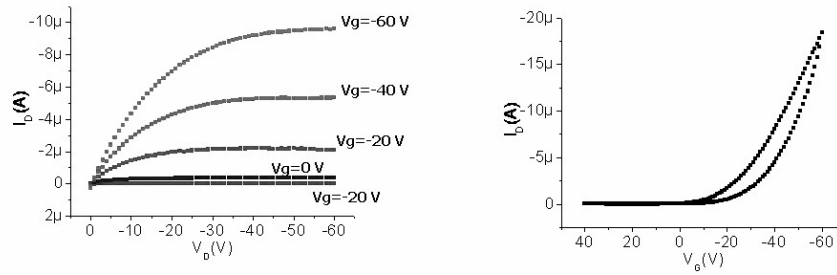
Campione B17 (co-impianto). Dati iniziali: $V_t = -5.35V$, $\mu = 4.4 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$
Dati dopo tre mesi: $V_t = -15.38V$, $\mu = 3.26 \cdot 10^{-2} \frac{cm^2}{V \cdot s}$



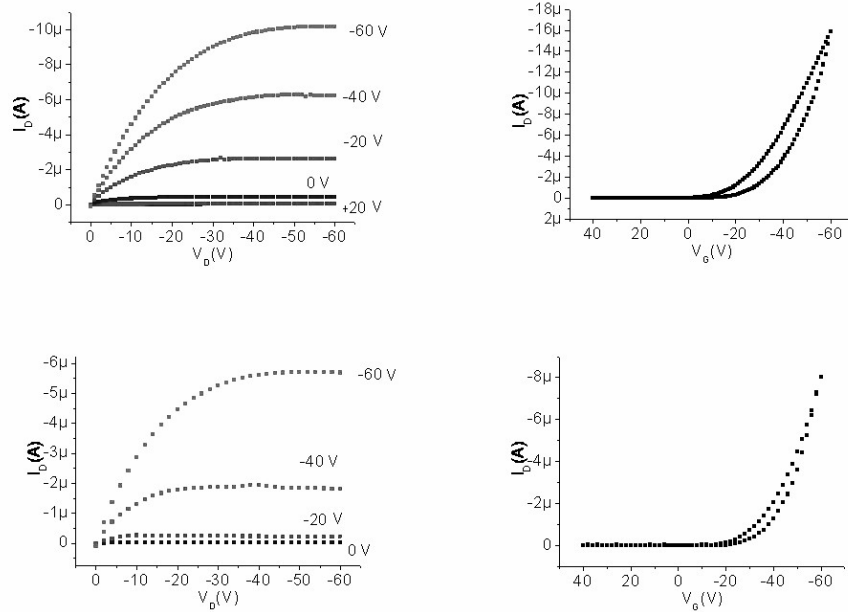
Campione B18 (co-impianto). Dati iniziali: $V_t = -8.69V$, $\mu = 5.28 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$
Dati dopo tre mesi: $V_t = -16.05V$, $\mu = 3.8 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$



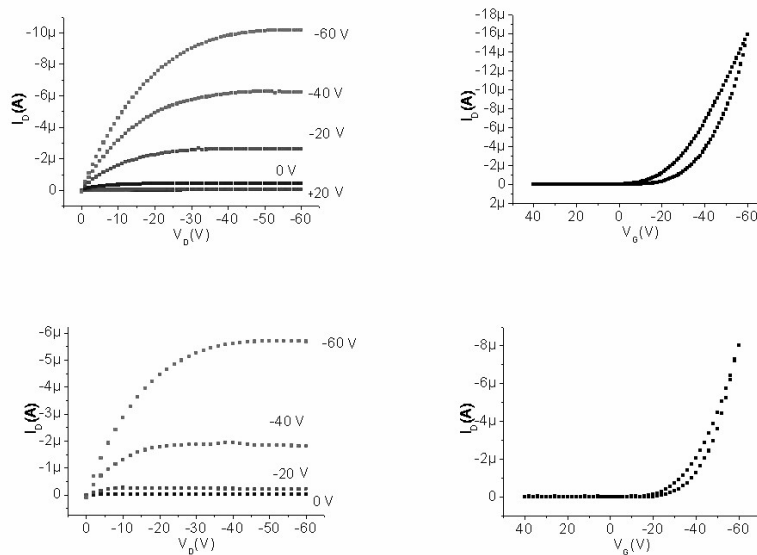
Campione B03 (impianto in fluoro). Dati iniziali: $V_t = -3V$, $\mu = 1.6 \cdot 10^{-2} \frac{cm^2}{V \cdot s}$
Dati dopo tre mesi: $V_t = -16V$, $\mu = 1.11 \cdot 10^{-2} \frac{cm^2}{V \cdot s}$



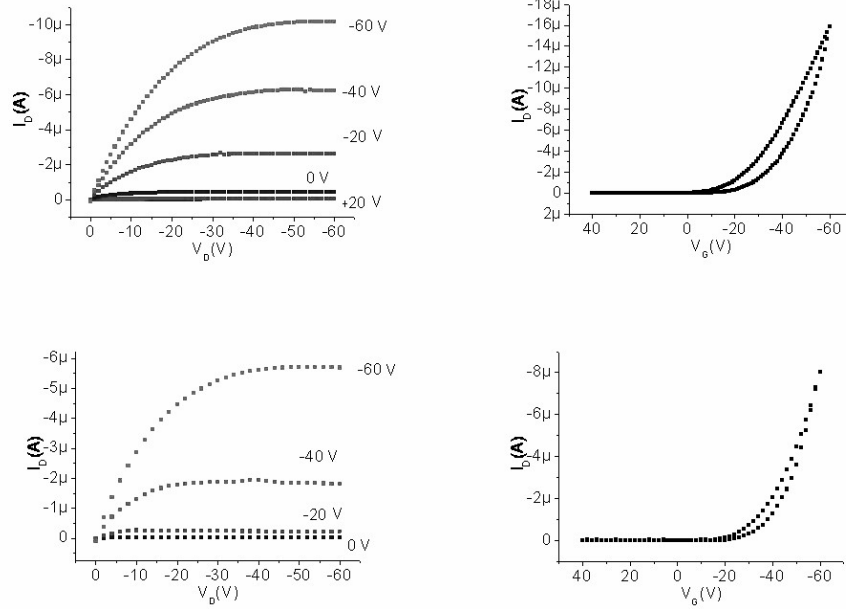
Campione B04 (impianto in fluoro). Dati iniziali:
 $V_t = -4.96V$, $\mu = 1.51 \cdot 10^{-2} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ *Dati dopo tre mesi:*
 $V_t = -18.02V$, $\mu = 1.26 \cdot 10^{-2} \frac{cm^2}{V \cdot s}$



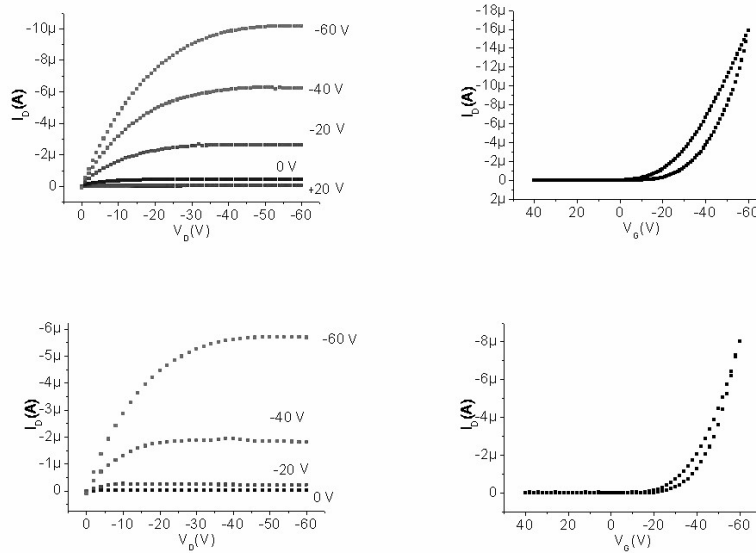
Campione B05 (impianto in fluoro). Dati iniziali:
 $V_t = -1V$, $\mu = 1.36 \cdot 10^{-2} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ *Dati dopo tre mesi:*
 $V_t = -19.8V$, $\mu = 1.1 \cdot 10^{-2} \frac{cm^2}{V \cdot s}$



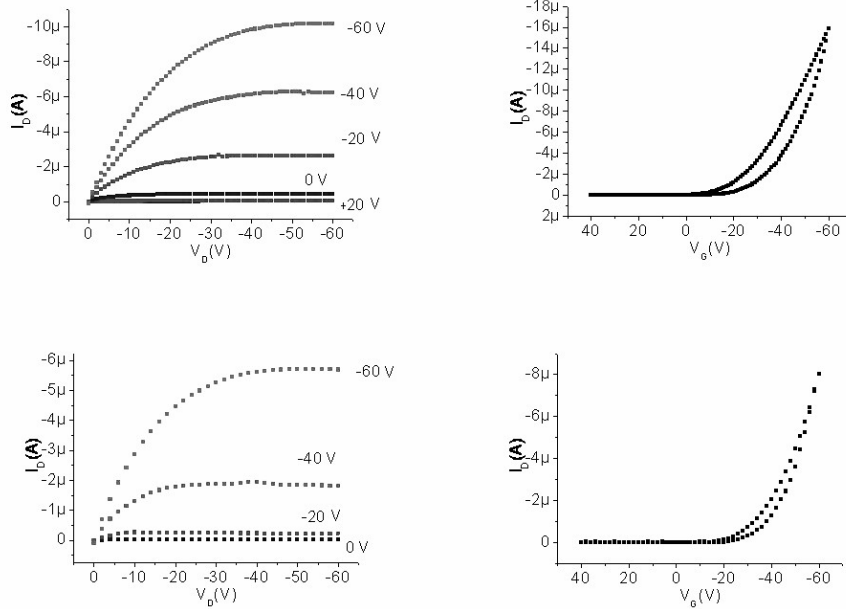
Campione B06 (impianto in fluoro). Dati iniziali:
 $V_t = -5.96V$, $\mu = 1.17 \cdot 10^{-2} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ *Dati dopo tre mesi:*
 $V_t = -17.1V$, $\mu = 6.66 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$



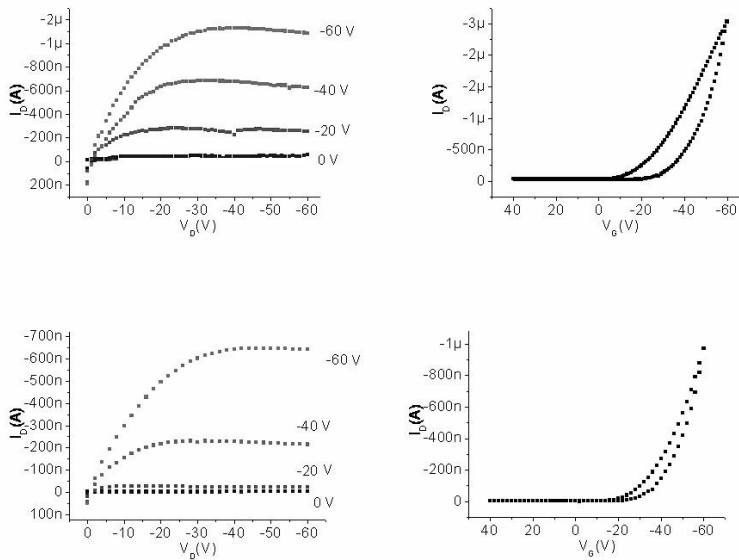
Campione B15 (impianto in zolfo). Dati iniziali:
 $V_t = +16.33V$, $\mu = 2.08 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ *Dati dopo tre mesi:*
 $V_t = -16.02V$, $\mu = 1.6 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$



Campione B16 (impianto in zolfo). Dati iniziali:
 $V_t = -0.04V, \mu = 2.25 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ *Dati dopo tre mesi:*
 $V_t = -16.82V, \mu = 1.22 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$



Campione reference B01 nessun impianto. Dati iniziali:
 $V_t = -2.2V, \mu = 2.27 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ *Dati dopo tre mesi:*
 $V_t = -15V, \mu = 1.28 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$



Gli altri campioni non sono stati analizzati in quanto le loro prestazioni sono calate troppo velocemente e sono diventati presto inutilizzabili.

Come possiamo notare già dopo tre mesi tutti i campioni sono meno buoni, alcuni hanno una mobilità decisamente più bassa, altri una tensione di soglia maggiore. Noi che abbiamo fatto le misure quasi un anno dopo abbiamo notato in modo maggiore questo calo di performance.

3.3 IV e CV

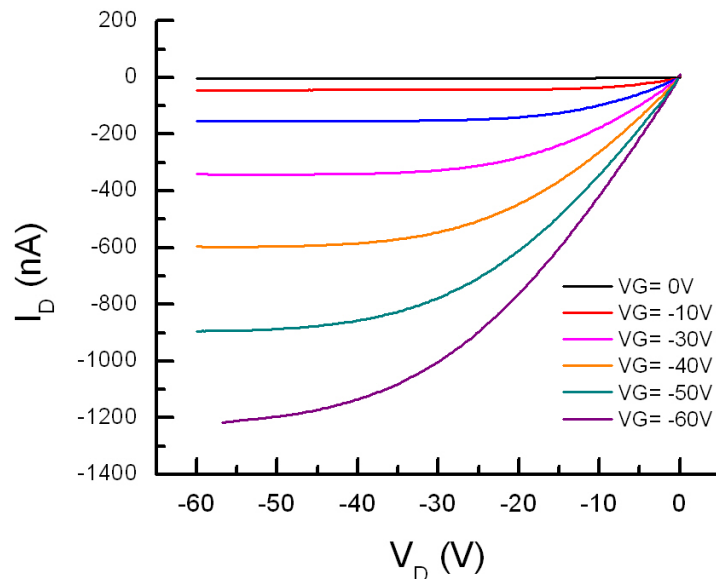
Noi, come i ricercatori dei laboratori di Cagliari, abbiamo testato nuovamente le performance dei campioni. L'obiettivo era analizzare le prestazioni dei transistor per vedere quanto fossero peggiorate nel tempo ed eventualmente spiegare le differenze tra ogni tipo di impurità.

Ora analizzeremo un po' più approfonditamente il caso del campione B03, per poi andare a mostrare i risultati ottenuti con gli altri dato che i procedimenti che abbiamo usato sono stati sempre gli stessi.

Per prima cosa abbiamo analizzato le IV del campione, qui di seguito si vede il grafico della caratteristica per sette tensioni di gate differenti. Come possiamo notare non si hanno risultati particolari, abbiamo delle caratteristiche classiche per questo tipo di transistor.

Campione B03, impianto in fluoro

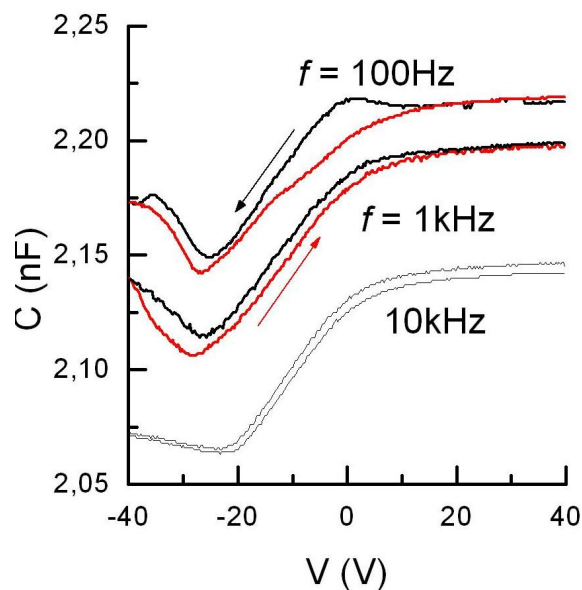
In realtà questo è un campione buono, infatti nei grafici della precedente sezione possiamo vedere che la corrente nella zona di saturazione (a tensione di gate di -60 V) si è quasi dimezzata nei primi tre mesi, passando da circa $10 \mu A$ a poco più di $5 \mu A$. Le nostre misure indicano che la conducibilità è sì calata, ma solo fino a circa $1.2 \mu A$, cioè tra le quattro e le cinque volte di meno. Come vedremo la maggior parte degli altri campioni è peggiorata molto di più.



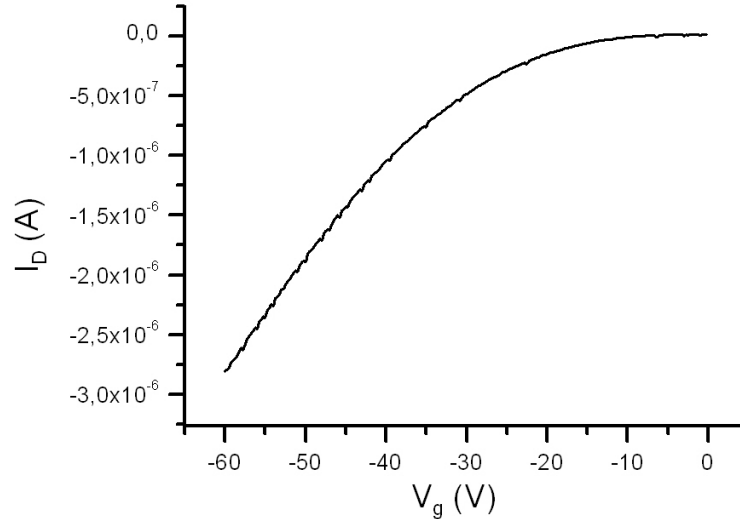
Di seguito troviamo anche le CV del campione, sono state fatte a tre differenti frequenze: 100Hz, 1kHz e 10kHz (per i campioni successivi non è stato così per vari motivi, ad esempio l'instabilità del campione stesso).

Si sono effettuate le misure partendo da una tensione di gate di 40 V per arrivare a -40V e poi tornare al punto di partenza. Il diverso step della V_g determina gobbe più o meno marcate, soprattutto a basse frequenze. Avremo quindi un numero diverso di lacune in base alla polarizzazione iniziale. Nei grafici che seguiranno se il verso di percorrenza della curva non verrà esplicitato da diversi colori o frecce sarà perchè avremo sempre la curva più alta tra le due se la tensione di gate è quella decrescente e viceversa.

Il risultato ottenuto per questo campione si accosta più o meno bene alla maggior parte degli altri, anche se non possiamo sapere quanto questa proprietà sia dipendente dal tempo perchè abbiamo effettuato questo tipo di test soltanto noi.



Infine abbiamo fatto delle misure per trovare la transcaratteristica per ogni tipo di campione:



Tramite il software Origin abbiamo provveduto a fare i fit e il calcolo delle derivate necessari per calcolare, tramite le formule descritte nel capitolo 2, la mobilità (e la tensione di soglia).

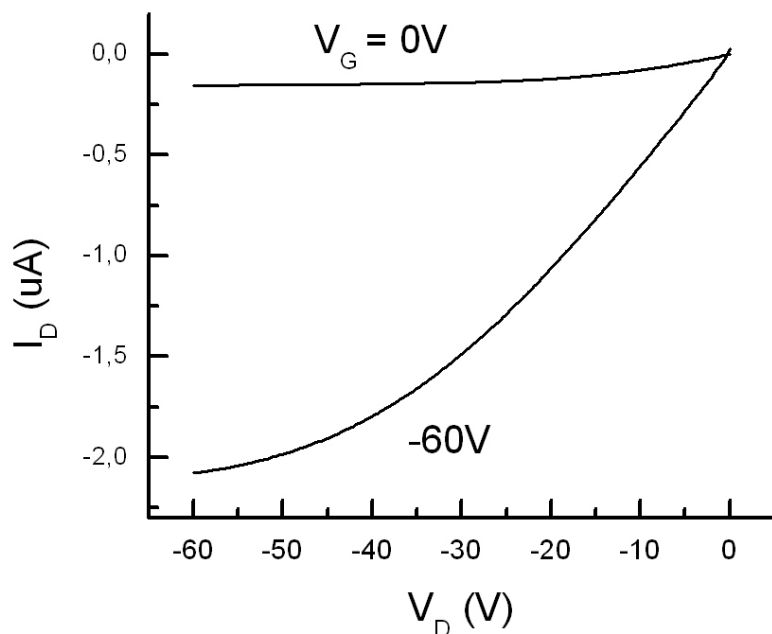
In questo caso abbiamo trovato $\mu = 1.0 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$, diminuita di circa 10 volte rispetto all'ultima misura effettuata all'altro laboratorio.

Per la tensione di soglia abbiamo ottenuto invece $V_t = -7V$, cioè un valore minore (in valore assoluto) rispetto a quello di qualche mese prima.

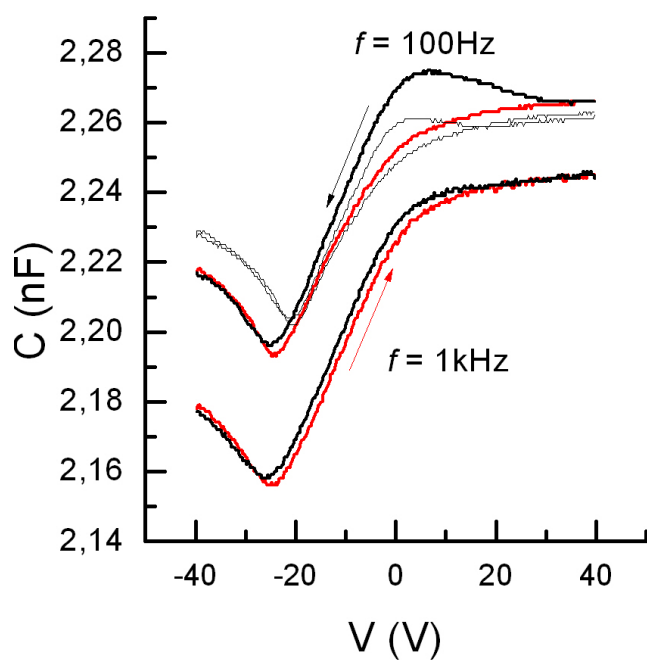
Passando ora agli altri campioni possiamo dire innanzitutto che i reference (quelli senza impianto) sono stati misurati, ma le loro prestazioni sono state così rumorose, a causa delle basse correnti di uscita, che non sono più stati presi in considerazione. A quanto pare il deterioramento nel tempo ha rovinato totalmente i transistor, questo è un esempio di quanto un trattamento per tutelare le performance sia necessario.

Campione B04 (impianto in fluoro).

Partendo dall'osservare le IV (sono state effettuate solo per due tensioni di gate a causa del malfunzionamento di uno dei source meter) possiamo vedere che anche questo campione è molto buono; se infatti prendiamo la curva relativa a $V_g = -60V$ (ma vale anche per l'altra) e la compariamo alle IV del transistor appena fabbricato, possiamo vedere che la corrente che scorre si è ridotta solo ad un quinto. A questo punto abbiamo già due campioni su quattro trattati con il fluoro che non hanno risentito dell'invecchiamento in modo drammatico.



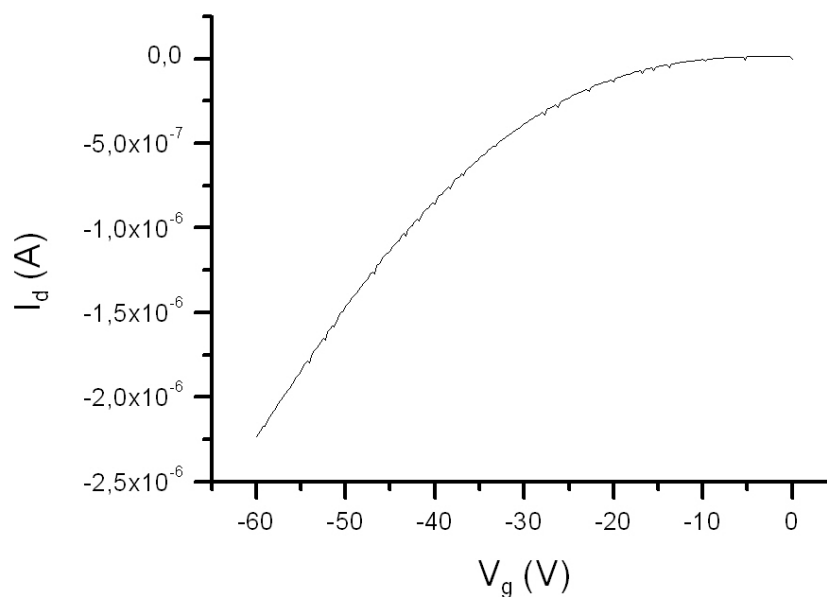
Per le CV si ha una maggiore capacità generale rispetto al precedente campione. Per la curva a 1kHz non si ha quasi differenza tra i due versi di step, mentre quella a 100Hz è più accentuata la gobba sulla destra.



La misura a 10kHz non è stata graficata per motivi visivi, era infatti molto più bassa rispetto alle altre due curve, e dato che non aggiungeva niente di nuovo all'analisi non è stata aggiunta, così da poter vedere meglio le altre due.

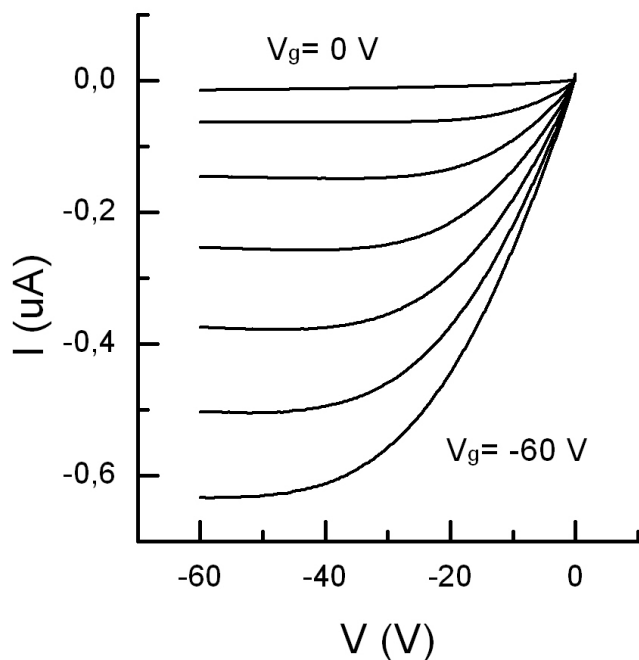
Infine possiamo vedere il grafico della transcaratteristica da cui abbiamo ricavato mobilità e tensione di gate: $\mu = 1.1 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ e $V_t = -8.7V$.

Abbiamo un comportamento simile a B03, possiamo quindi ipotizzare che fin'ora le misure siano consistenti con i campioni con lo stesso trattamento, ora vedremo gli altri due per una conferma. Per semplicità d'ora in poi verranno omessi i grafici delle trans-caratteristiche, dato che sono state usate solo per ricavare μ e V_t .

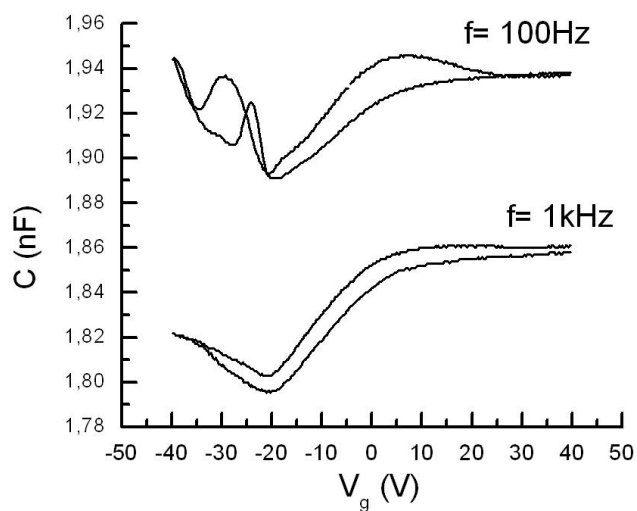


Campione B05 (impianto in fluoro).

Questo è un campione sempre impiantato con del fluoro, nei primi tre mesi la corrente condotta non era calata di molto, mentre dalle misure che abbiamo effettuato si vede come il decadimento sia evidente, si ha infatti una corrente di picco di poco più di $0,6 \mu A$. Anche la mobilità è calata di molto, infatti abbiamo una $\mu = 5.5 \cdot 10^{-4} \frac{cm^2}{V \cdot s}$, ossia venti volte minore della precedente misura. Si ha inoltre una $V_t = -10V$.



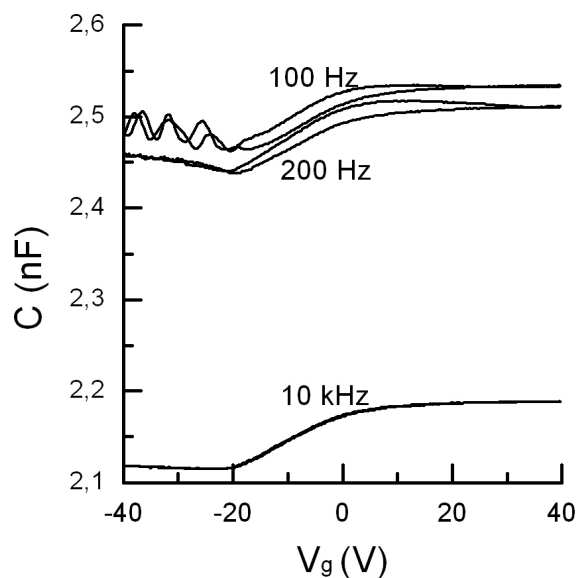
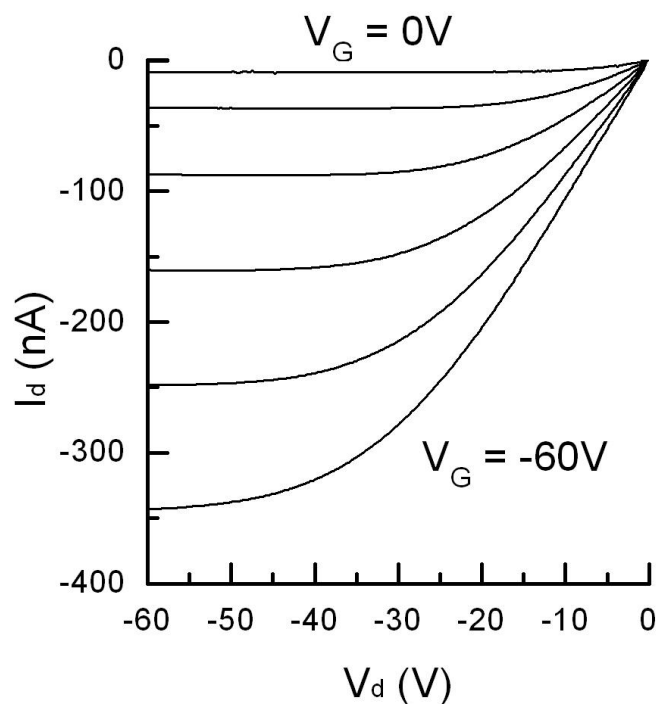
Anche le CV risultano essere più rumorose: c'è più differenza tra le due curve di uguale frequenza, ciò vuol dire un forte numero di trappole. Come si può vedere abbiamo avuto anche un problema di rumore per alte tensioni di gate, forse a causa dei bassi valori di capacità o dell'instabilità del campione.



Campione B06 (impianto in fluoro).

Questo è l'ultimo campione con l'impianto in fluoro che abbiamo analizzato. Come B05 anche questo ha perso molto delle sue prestazioni iniziali, come pos-

siamo vedere infatti per quanto riguarda la corrente siamo di un ordine inferiore rispetto alle performance iniziali. Abbiamo trovato inoltre $\mu = 2.5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$ e $V_t \approx 0\text{V}$.



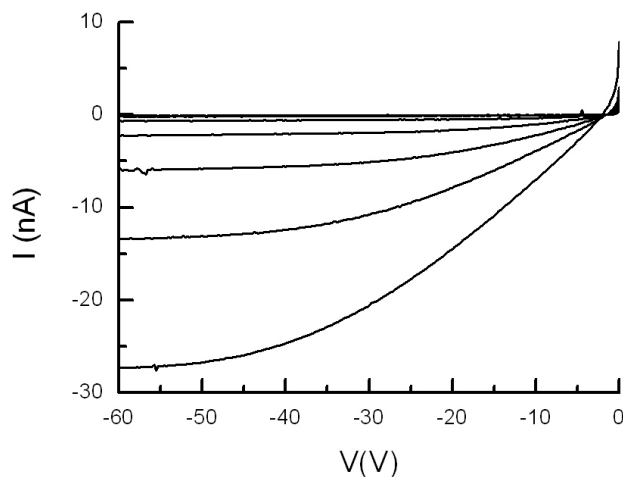
Anche in questo caso abbiamo avuto alcuni problemi di rumore od instabilità per basse frequenze. In questo caso però abbiamo preferito effettuare una

misura a 200 Hz e 10KHz per vedere di quanto si scosta la capacità per piccole e grandi variazioni rispetto a 100 Hz. L'appiattimento della curva ci può suggerire la presenza di lacune che però a causa della frequenza troppo elevata non rispondono alla polarizzazione.

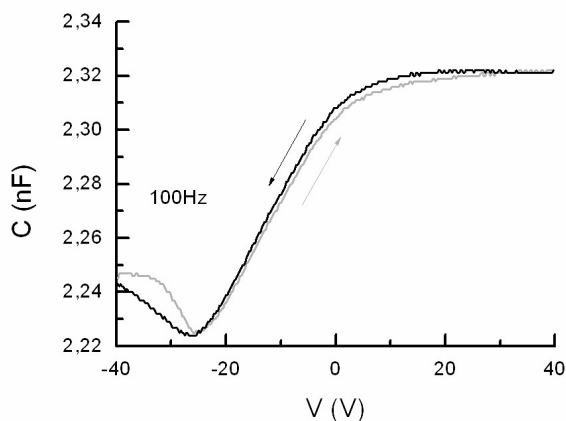
Considerando tutti i quattro campioni analizzati fin'ora non possiamo dare conclusioni troppo affrettate. Ci siamo trovati due campioni che conducevano un po' di più rispetto agli altri due, la mobilità è sempre calata di un fattore 10, tranne che per B05. Aspettiamo di analizzare anche gli altri tipi di impianto per vedere se è possibile stabilire quale è migliore.

Campione B15 (impianto in zolfo).

Il primo campione di questo tipo presenta una corrente di segno inverso per basse tensioni, probabilmente dovuta ad un'elevata resistenza di contatto [10]. Si ha un decremento abbastanza marcato della conducibilità e soprattutto una bassa mobilità: $\mu = 2 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ e $V_t \approx 0V$.

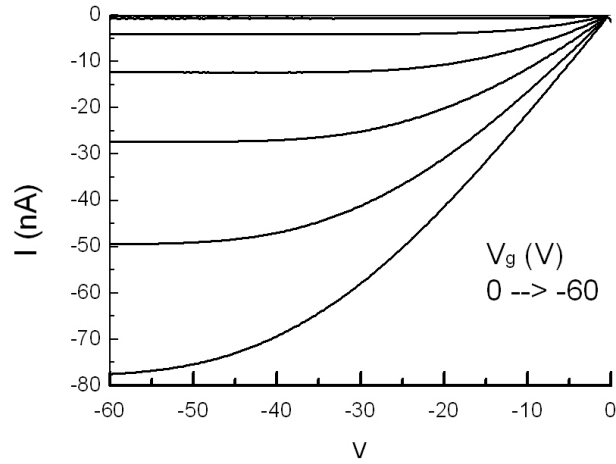


La coppia di curve della CV mostra poca isteresi, è stata messa solo una frequenza perchè nelle altre le due curve erano in pratica identiche.

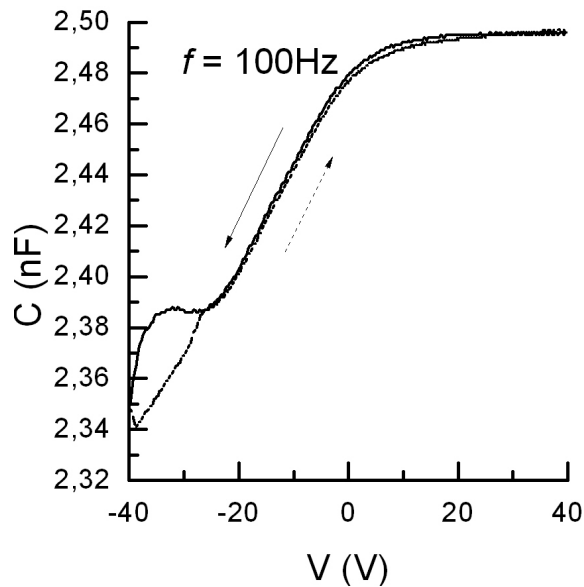


Campione B16 (impianto in zolfo).

Questo campione è leggermente migliore dell'altro. si ha: $\mu = 5.6 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ e $V_t = 2V$.



In questo caso abbiamo una CV anomala, la curva che corrisponde a step positivo infatti ha una pendenza costante (per tensioni negative), non si ha una risalita e neanche un appiattimento.

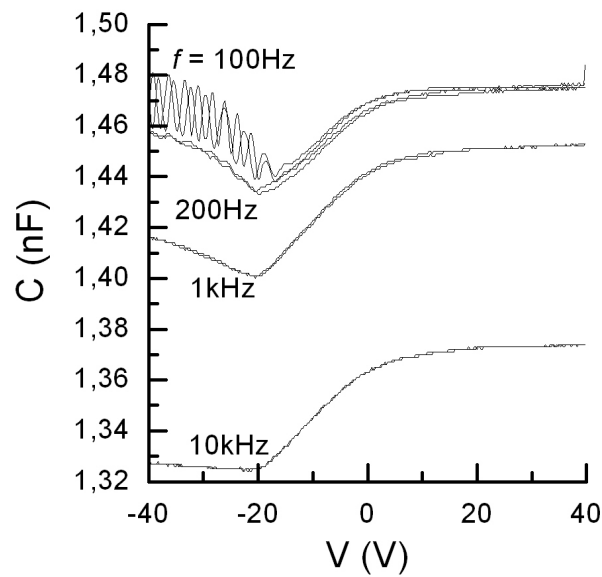
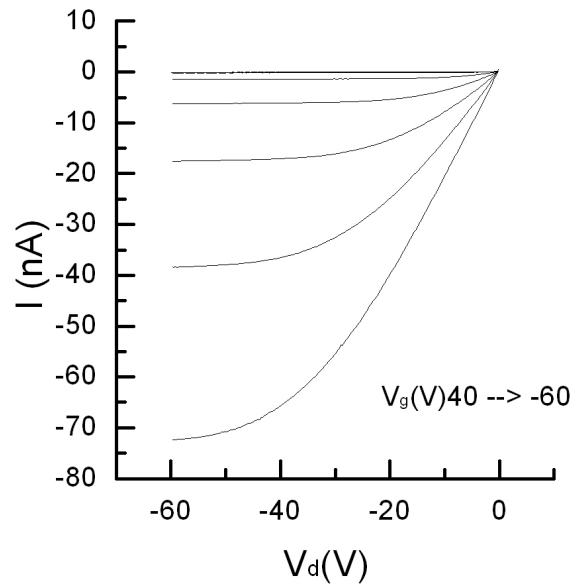


Ciò può voler dire un'assenza delle lacune, dato però che comunque il transistor conduce, non è stato possibile dare una spiegazione a questo comporta-

mento, anche se può essere dovuto ad un malfunzionamento del campione o uno strano rumore di fondo. Lo stesso risultato si ha per frequenze maggiori.

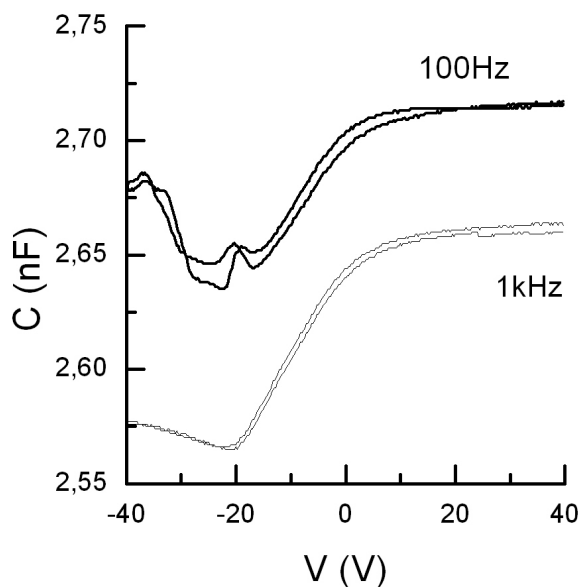
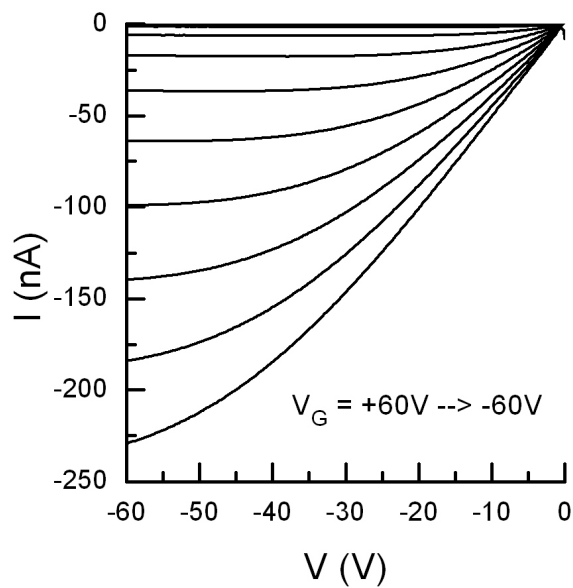
Campione B17 (co-impianto).

Abbiamo un calo di conducibilità di circa trenta volte. la mobilità invece $\mu = 5 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ e $V_t = 1V$ quindi un netto calo di mobilità. per quanto riguarda le CV abbiamo anche qui un'isteresi molto limitata tra curve della stessa coppia, anche se per basse frequenze i problemi di rumore di fondo sono molto accentuati e rendono impossibile la lettura del grafico in quella regione.



Campione B18 (co-impianto).

Questo è un campione che si è deteriorato molto meno nel tempo, la mobilità non è calata neanche di un fattore 10, e anche la conducibilità è rimasta buona rispetto all'inizio. si ha: $\mu = 1 \cdot 10^{-4} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ e $V_t = 20V$



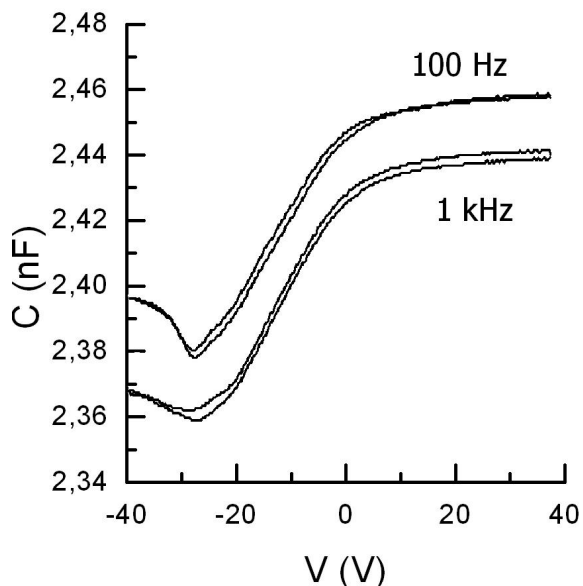
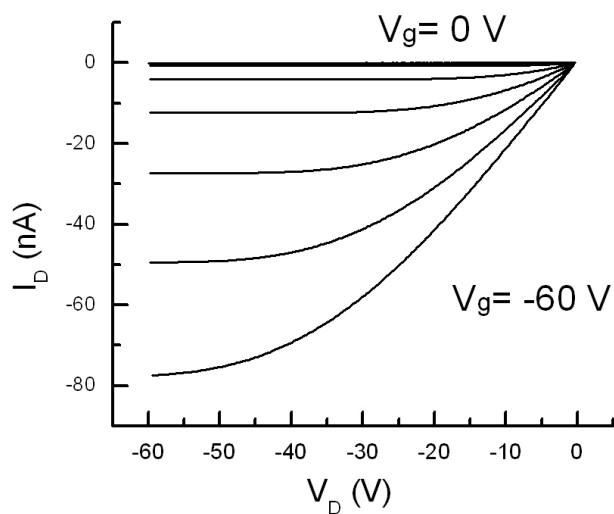
Le CV sono più o meno simili all'altro campione, per quanto il picco della curva a 100Hz intorno ai -20 V di tensione di gate si presenti in entrambi i

versi di step, ma è comunque un'anomalia che non si presenta più per misure in frequenza più alta.

Campione 13 (co-impianto)

Per questo campione abbiamo: $\mu = 5.3 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{V \cdot s}$ e $V_t = 0.5V$

A differenza degli altri due campioni, questo non ci ha dato grossi problemi di rumore, per il resto non c'è niente di anomalo.



Per quello che riguarda gli altri campioni non è stato possibile effettuare le misure. Il B14 era difettoso (non sono state effettuate misure neanche ai

laboratori di Cagliari) come gli altri due (il B09 e B10), forse a causa di un difetto meccanico le misure prese da questi campioni hanno dato come risultato soltanto rumore o poco più.

3.4 Paragoni sulle proprietà di ogni tipo di campione

Per poter ipotizzare quale dei tre tipi di impianto sia migliore dobbiamo tener conto del decadimento delle prestazioni nel tempo di ogni campione. Nella sezione precedente si è fatto a volte un rapporto tra le performance iniziali e quelle misurate da noi: in generale si è visto un calo netto della mobilità (nei campioni migliori è di circa 10 volte) come anche della corrente condotta dal transistor. Se basiamo le nostre ipotesi solo su questo ragionamento, potremmo dire che in generale i campioni trattati con il fluoro sono i migliori dei tre: due campioni infatti hanno una mobilità minore di dieci volte e circa un quinto della corrente che scorreva prima. Gli altri due campioni sono più resistivi, ma comunque migliori degli altri.

L'impianto allo zolfo lascia molto a desiderare, dato che i campioni di questo tipo sono entrambi tra i peggiori.

I commenti relativi al trattamento con azoto e neon sono più controversi infatti discostano abbastanza l'uno dall'altro, sia in termini di conduzione che di CV. Infatti alcuni di essi (primo tra tutti il B13) hanno un'isteresi molto ridotta, il che ci fa pensare che non ci siano molte trappole, altri invece hanno qualche anomalia o rumore di fondo molto accentuato (B18 e B17). Ciononostante dal punto di vista conduttivo sono abbastanza scarsi.

Le considerazioni fatte precedentemente sono basate sull'idea che il peggioramento di campione sia costante nel tempo. Questo purtroppo non è necessariamente vero; il fatto che siano stati fabbricati campioni che già dall'inizio avevano prestazioni molto diverse tra loro non ci dà sicurezza nelle ipotesi fatte precedentemente. Un campione che inizialmente è già migliore degli altri (ad esempio il B03) potrebbe subire meno l'effetto del tempo, mentre ad uno che di corrente ne conduce dieci volte meno potrebbe capitare l'opposto. Inoltre, come abbiamo visto, alcuni campioni presentavano delle anomalie, che forse sono dovute a difetti di fabbricazione (come anche quelli inutilizzabili).

In linea di massima per poter affermare con più certezza quale dei trattamenti sia il migliore, si dovrebbero effettuare dei test su campioni con prestazioni iniziali uguali, o comunque molto simili, ed in numero maggiore, dato che non sappiamo se effettivamente il loro peggioramento è costante nel tempo, o anche se sia dovuto a difetti intrinseci del campione.

Segue una tabella che riassume i principali risultati ottenuti e li compara alle misure iniziali (i campioni inutilizzabili non sono stati inseriti in tabella):

3.4. PARAGONI SULLE PROPRIETÀ DI OGNI TIPO DI CAMPIONE 57

		μ_i	$I_{sat,i}$	μ_i	$I_{sat,i}$
B17	Co-Implants	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$\approx 3.8\mu A$	$5 \cdot 10^{-5}$	$\approx 73nA$
B18	Co-Implants	$5.28 \cdot 10^{-3}$	$\approx 2.7\mu A$	$1 \cdot 10^{-4}$	$\approx 225nA$
B13	Co-Implants	$3.15 \cdot 10^{-3}$	$\approx 3\mu A$	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$\approx 80nA$
B03	F-Implants	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$\approx 9.2\mu A$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$\approx 1.2\mu A$
B04	F-Implants	$1.51 \cdot 10^{-2}$	$\approx 10\mu A$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$\approx 2\mu A$
B05	F-Implants	$1.36 \cdot 10^{-2}$	$\approx 7\mu A$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$\approx 0.6\mu A$
B06	F-Implants	$1.17 \cdot 10^{-2}$	$\approx 6.5\mu A$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$\approx 1\mu A$
B15	S-Implants	$2.08 \cdot 10^{-3}$	$\approx 4\mu A$	$2 \cdot 10^{-5}$	$\approx 26nA$
B16	S-Implants	$2.25 \cdot 10^{-3}$	$\approx 1\mu A$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	$\approx 80nA$

Come spiegato in precedenza, l'errore relativo a mobilità e corrente delle nostre misure è stimato essere 2%. Le correnti di saturazione sono relative ad una tensione di gate di -60 V.

Capitolo 4

Conclusioni

Dalle analisi effettuate è emerso, grazie alla caratterizzazione delle correnti in uscita, un comportamento dei campioni piuttosto diverso in termini di conducibilità e mobilità elettronica. Questa discrepanza potrebbe essere determinata dal diverso tipo di trattamento, ma anche da proprietà intrinseche dei dispositivi.

Si è però osservato un netto miglioramento tra le prestazioni di transistor trattati e quelli non trattati. I primi infatti hanno risposto bene in termini di rumore e stabilità. Abbiamo comparato inoltre le misure dei nostri campioni rispetto a quelle di un anno prima riscontrando un comune peggioramento delle prestazioni. Possiamo quindi affermare che i trattamenti effettuati siano utili ai fini della conducibilità e della mobilità, garantendo un prolungamento della vita dei dispositivi, anche se non ne tutelano la costanza in prestazioni.

Abbiamo sviluppato inoltre un'analisi per le CV, grazie ad un programma Labview modificato appositamente, che mostra delle isteresi tra due curve misurate alla stessa frequenza. Tale comportamento è comune a quasi tutti i campioni che abbiamo analizzato, e ci indica una presenza di trappole nell'ossido. Si ha inoltre una diversa risposta in frequenza delle lacune, che per frequenze maggiori di 1kHz non rispondono alla modulazione del segnale applicato, quindi il tempo di polarizzazione del materiale è dell'ordine dei millisecondi.

Il pentacene risulta tutto sommato una valida alternativa ai dispositivi in silicio. Nonostante non raggiunga le sue prestazioni può essere considerato un suo complementare, adatto ad applicazioni in cui viene data più importanza a costi di sviluppo o produzione in grandi quantità a discapito delle prestazioni.

Sono necessari però ulteriori sviluppi in questo campo, a causa delle diverse limitazioni dei dispositivi. Per risolvere questi problemi tuttavia occorre conoscere meglio cosa limita la mobilità elettronica nei semiconduttori polimerici e quindi come la si può migliorare al fine di ottenere device tecnologici sempre più veloci.

Per concludere, possiamo dire che nonostante non ci siano certezze sui paragoni riguardo i differenti tipi di impianto, un trattamento per proteggere il pentacene dagli agenti esterni è come minimo necessario per mantenere il semiconduttore in uno stato accettabile.

Come abbiamo visto infatti, sebbene i primi tre mesi i due reference non fossero peggiorati molto di più rispetto agli altri, ai nostri test hanno dato risultati fortemente negativi.

Un peggioramento della conduzione sembra, per quanto si può evincere dalle analisi effettuate, inevitabile ed è necessario trovare altri tipi di trattamenti migliori, se si vuole che questi transistor superino i test di laboratorio. Per un'applicazione reale di questi dispositivi è di basilare importanza che la mobilità non decada così tanto nel tempo, i transistor infatti sono utilizzati molto spesso nelle porte logiche o come interruttori, il tempo di risposta e la velocità di commutazione è quindi un fattore sicuramente predominante. Per avere una commutazione veloce dovremo avere una buona mobilità, e trattamenti come quelli che hanno subito i nostri campioni non riescono a mantenerla tale.

Bibliografia

- [1] A. Facchetti, *Semiconductors for Organic Transistors*, Materials Today, <http://www.sciencedirect.com>, (2007).
- [2] J. McCurry, *Chimica Organica*, Ed. Piccin, (2009).
- [3] J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC Press, 2nd Edition
- [4] Jacob Millman, Arvin Grabel, Pierangelo Terreni, *Elettronica di Millman*, Quarta edizione, McGraw-Hill, (2004).
- [5] A. Dodabalapur, *Organic and polymer transistors for electronics*, Materials Today, vol.9, (2006).
- [6] P. Cosseddu, A. Bonfiglio, *A comparison between bottom contact and top contact all organic field effect transistors assembled by soft lithography*, Thin Solid Films Vol. 515, (2007)
- [7] <http://www.fujitsu.com/global/news/pr/archives/month/2005/20050713-01.html>
- [8] E. Bonderover and S. Wagner, *A Woven Inverter Circuit for e-Textile Applications*, IEEE Electron Device Letters, vol.25, 2004
- [9] S. M. Sze, Kwok K. Ng, *Physics of Semiconductor Device*, Wiley-interscience, (2007).
- [10] Y. Raichman, N. Tessler, *Structures of polymer field-effect transistor: experimental and numerical analyses*, applied physics letters, vol 80, pg. 151-153, (2002).