

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Corso di Laurea in Fisica

**NANOINDENTAZIONE DELLO STRATO  
DI PENTACENE IN OTFT SOTTOPOSTI  
A IRRAGGIAMENTO IONICO**

**Relatore:**  
Dott. Luca Pasquini

**Presentata da:**  
Alessandro Cinnirella

**Sessione III**  
**Anno Accademico 2012/2013**

## **Abstract**

In questa tesi abbiamo presentato i risultati sperimentali di nanoindentazione su pentacene in transistor organici a film sottile (OTFT) sottoposti ad irraggiamento ionico. Nella prima parte si ripercorre lo sviluppo della tecnica di indentazione strumentata, con una focalizzazione particolare sui modelli matematici proposti per l'interpretazione dei dati forza-spostamento ricavati da queste misure. In particolare, viene diffusamente esposta l'implementazione della tecnica di analisi proposta da Oliver e Pharr, che è utilizzata in questa tesi. Il secondo capitolo espone le caratteristiche generali (strutturali ed elettriche) degli OTFT. Un paragrafo è dedicato al pentacene, che rappresenta lo strato attivo dei transistor organici su cui sono state effettuate le misure in laboratorio. L'ultima parte del capitolo consiste in una panoramica dell'interazione tra radiazioni e polimeri. Vengono quindi presentati i risultati sperimentali: si confrontano le proprietà di durezza e modulo di Young per campioni caratterizzati da differenti specie ioniche, dosi ed energie di irraggiamento (unitamente a campioni *reference*, per permettere un confronto con il pentacene sottoposto a bombardamento).

# Indice

<b>1</b>	<b>La nanoindentazione</b>	<b>3</b>
1.1	Indentazione . . . . .	3
1.2	Nanoindentazione . . . . .	4
1.2.1	Doerner e Nix . . . . .	4
1.2.2	Oliver e Pharr . . . . .	5
1.2.3	Implementazione del metodo di Oliver e Pharr . . . . .	9
1.3	Sinus mode . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Organic Thin Film Transistors</b>	<b>14</b>
2.1	Field Effect Transistors . . . . .	14
2.2	OTFT . . . . .	16
2.2.1	Caratteristiche generali . . . . .	16
2.2.2	Pentacene . . . . .	17
2.2.3	Irraggiamento degli OTFT . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Analisi dati</b>	<b>21</b>
3.1	Metodo sperimentale . . . . .	21
3.2	Grafici . . . . .	25
3.3	Tabelle . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>32</b>

# Capitolo 1

## La nanoindentazione

### 1.1 Indentazione

Con il termine *indentazione* ci si riferisce alla misura continua dello spostamento di una punta, detta *indentatore*, in funzione della forza normale che essa esercita sulla superficie di un materiale.

La forza è applicata gradualmente sul materiale fino al raggiungimento del  $P_{max}$  fissato. A questo punto l'indentatore viene estratto con un processo inverso. I dati forza-spostamento così rilevati possono essere utilizzati per determinare una serie di proprietà meccaniche locali del materiale, tra cui quelle più frequenti sono il *modulo di Young*  $E$  e la *durezza*  $H$ .

Un metodo di analisi dati molto utilizzato mette in relazione il modulo elastico con la rigidità misurata nella prima parte del processo di scarico. L'assunto di base per l'analisi delle curve d'indentazione è costituito dall'ipotesi che nella prima parte dell'estrazione l'area di contatto tra indentatore e campione rimanga costante. Ciò permette l'approssimazione utilizzata da Sneddon [1] nell'analisi di indentazione di un semispazio elastico attuata per mezzo di un punzone piatto cilindrico. Sneddon trova infatti una semplice relazione tra  $P$  e  $h$

$$P = \frac{4Ga}{1-\nu}h \quad (1.1)$$

dove  $a$  è il raggio del cilindro,  $G$  è il modulo di torsione e  $\nu$  il coefficiente di Poisson. L'area  $A$  è semplicemente data da  $\pi a^2$ , mentre il modulo di torsione può essere messo in relazione con quello di Young tramite  $E = 2G(1 + \nu)$ . Con queste considerazioni, differenziando  $P$  rispetto ad  $h$ , si trova

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{A} \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad (1.2)$$

Il modulo può essere dunque ricavato in modo diretto analizzando la prima parte della curva di scarico, a patto di avere una stima ragionevole del coefficiente di Poisson e una misura indipendente dell'area di contatto. Nel caso in cui lo stesso indentatore abbia costanti elastiche finite,  $E_i$  e  $\nu_i$ , è conveniente definire il *modulo elastico ridotto*  $E_r$ ,

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (1.3)$$

per cui l'Equazione (1.2) diventa

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} E_r \quad (1.4)$$

Misurando la rigidità a partire dalla prima porzione della curva di scarico ed assumendo che l'area di contatto sia uguale all'area dell'impronta misurata otticamente, allora il modulo può essere facilmente derivato.

## 1.2 Nanoindentazione

### 1.2.1 Doerner e Nix

Nei primi anni '80 si realizzò che i metodi di indentazione potevano essere utili nella misurazione delle proprietà meccaniche dei film molto sottili, e vennero sviluppati strumenti per l'indentazione nella regione del submicron. In Figura 1.1 nella pagina seguente è rappresentato il grafico prodotto da un tipico processo di indentazione.

Per ragioni pratiche, era necessario trovare un metodo sostitutivo all'analisi ottica dell'impronta, resa difficoltosa a causa della piccola scala. Un metodo molto semplice, proposto da Oliver, Hutchings e Pethica [2], era basato sulle curve di indentazione e sulla conoscenza della *funzione di area* dell'indentatore (o *funzione di forma*). Quest'ultima è l'area di contatto espressa come funzione della distanza dalla punta. Il metodo è basato sul fatto che, a forza massima, il materiale si conforma alla forma dell'indentatore ad una certa profondità; se questa profondità può essere stabilita dai dati forza-spostamento, l'area di contatto proiettata può essere stimata direttamente dalla funzione di forma. Le due scelte possibili, anche se non esclusive, per la profondità sono quella corrispondente alla forza massima,  $h_{\max}$ , e la profondità finale dopo l'estrazione della punta,  $h_f$ . Infatti si assume che la deformazione durante l'applicazione della forza sia di tipo sia elastico che plastico, mentre si forma l'impronta permanente. Durante lo scarico, invece, viene recuperato solo lo spostamento elastico: si ha quindi una profondità finale differente dalla profondità massima.

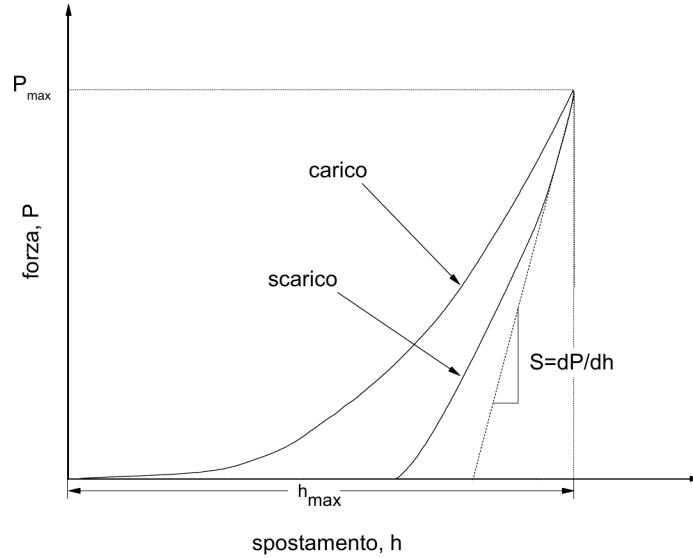


Figura 1.1: Tipica curva di indentazione

Doerner e Nix misero insieme queste idee [3], estrapolando un metodo compressivo per determinare durezza e modulo elastico a partire dai dati forza-spostamento di indentazione. Il loro approccio è basato sull'osservazione che durante i primi stadi di scarico, il comportamento elastico del contatto è simile a quello di un punzone cilindrico piatto; in sintesi, l'area del contatto rimane costante durante il processo di scarico dell'indentatore. Per valutare indipendentemente l'area di contatto, essi hanno proposto di estrapolare la porzione iniziale della curva di scarico (che è lineare, rimanendo l'area di contatto costante), e di ricavarne l'intercetta con l'asse dello spostamento. La profondità così trovata viene poi inserita nella funzione di forma dell'indentatore per determinare l'area di contatto. A questo punto, avendo l'area di contatto, il modulo può essere calcolato da (1.4) e la durezza dalla sua normale definizione:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1.5)$$

dove  $P_{\max}$  è la forza massima di indentazione e  $A$  l'area proiettata.

### 1.2.2 Oliver e Pharr

Oliver e Pharr [4], all'inizio degli anni '90, proposero un metodo di analisi dati che affina quelli precedenti. Questo è il metodo utilizzato normalmente oggi per l'analisi dei dati di nanoindentazione. Una caratteristica non del tutto

convincente del metodo di Doerner e Nix era l'assunzione per cui lo scarico è lineare, almeno nella prima parte: le curve di scarico, infatti, sono meglio descritte da leggi di potenza come  $P = \alpha h^m$  con esponente che va da 1.2 a 1.6. In più, grazie alle tecniche di misura dinamica, si osservò che la rigidità durante lo scarico cambiava continuamente durante l'estrazione, come ci si aspetterebbe da una variazione istante per istante dell'area di contatto. Messe insieme, queste osservazioni suggerirono che l'approssimazione del punzone piatto non era una descrizione interamente adeguata del comportamento dei materiali reali.

Nei suoi studi, Sneddon aveva considerato altri tipi di geometria dei punzoni, derivando soluzioni anche per geometrie coniche e per paraboloidi di rivoluzione. Oltretutto, Oliver, Pharr e Brotzen [5] avevano dimostrato che l'Equazione (1.4) è indipendente dalla geometria dell'indentatore. Basandosi su questi risultati, il nuovo metodo di analisi è centrato sulle soluzioni per indentatori con geometrie differenti. L'indentatore conico, così come quello di Berkovich, ha un'area di contatto che varia come il quadrato della profondità e la sua geometria è singolare alle punta. Il paraboloide di rivoluzione, d'altra parte, si rivela la geometria più utile, giacché nessun indentatore reale è perfettamente appuntito e a qualche scala la punta esibisce un arrotondamento. Inoltre, a causa della plasticità, una singolarità elastica non può realmente esistere sulla punta dell'indentatore. Per entrambe le geometrie, le relazioni forza-spostamento sono non lineari e l'area di contatto cambia continuamente durante lo scarico.

Un assunto fondamentale è che le equazioni che descrivono lo scarico elastico di un semispazio semi-infinito e piano siano valide anche per una superficie indentata; questo equivale alla richiesta che le soluzioni di Sneddon si applichino ugualmente bene ad una superficie piana o ad una superficie con un'impronta. Ciò viene giustificato dall'osservazione empirica per cui le impronte formate nei metalli dagli indentatori sferici e conici sono anch'esse sferiche e coniche con angoli alla punta e raggi leggermente differenti. La descrizione matematica dei processi di carico e scarico di queste superfici perturbate è esattamente la medesima di quella delle superfici piane, a patto che vengano effettuate delle correzioni ai parametri geometrici che descrivono l'angolo alla punta del cono e il raggio effettivo della sfera. Poiché sfera e cono sono due geometrie completamente differenti, questo comportamento si assume valido per altri indentatori simmetrici lungo un asse.

La Figura 1.2 nella pagina successiva mostra la sezione di un'indentazione e identifica i parametri principali utilizzati nell'analisi. In qualsiasi istante di tempo, lo spostamento totale  $h$  si scrive come

$$h = h_c + h_s \tag{1.6}$$

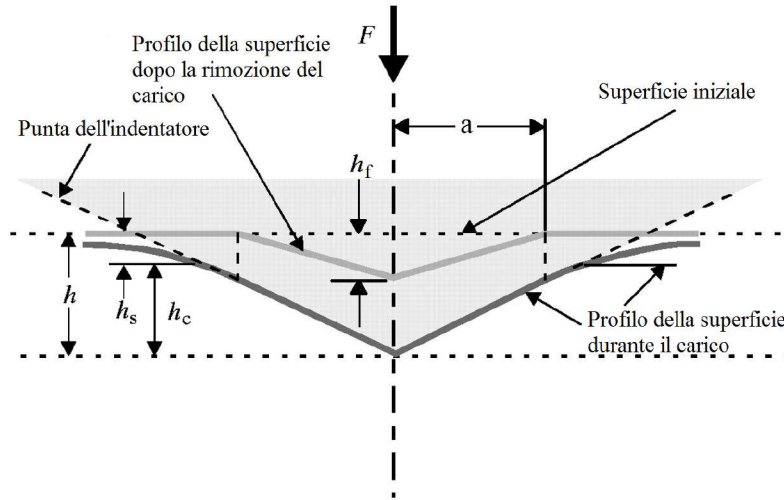


Figura 1.2: Rappresentazione schematica di una sezione durante il processo di indentazione

dove  $h_c$  è la distanza verticale a cui avviene il contatto (la profondità di contatto) e  $h_s$  è lo spostamento della superficie dalla posizione iniziale in prossimità del bordo dell'area di contatto. Forza e spostamento massimi sono rispettivamente  $P_{\max}$  e  $h_{\max}$ . I parametri sperimentali utilizzati per determinare durezza e modulo elastico sono mostrati in Figura 1.1 a pagina 5. I tre parametri chiave sono la forza massima ( $P_{\max}$ ), la profondità a forza massima ( $h_{\max}$ ) e la rigidità di contatto durante la prima parte dello scarico ( $S_{\max}$ ). L'analisi si svolge riscrivendo l'Equazione (1.4):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (1.7)$$

che mette in relazione il modulo ridotto  $E_r$  con l'area di contatto  $A$  e con la rigidità misurata  $S$ . Come detto prima, la relazione vale per qualsiasi indentatore descrivibile come solido di rivoluzione di una funzione liscia. L'area di contatto a forza massima è determinata dalla geometria dell'indentatore e dalla profondità di contatto  $h_c$ . Anche qui si assume che la geometria dell'indentatore possa essere descritta dalla funzione di area  $F(h)$ , che mette in relazione l'area di contatto dell'indentatore con la distanza dalla punta  $h$ . Se l'indentatore non si deforma significativamente, l'area di contatto proiettata a forza massima è calcolabile tramite

$$A = F(h_c) \quad (1.8)$$

La forma funzionale di  $F$  deve essere stabilita sperimentalmente prima dell'analisi. Per determinare la profondità di contatto dai dati sperimentali si nota



che

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (1.9)$$

che deriva direttamente da (1.6). Poiché  $h_{\max}$  può essere misurato sperimentalmente, il problema si focalizza su come ricavare dai dati lo spostamento della superficie al bordo del contatto,  $h_s$ .

La deflessione della superficie in corrispondenza del perimetro del contatto dipende dalla geometria del contatto. Per un indentatore conico, utilizzando i risultati di Sneddon [1]

$$h_s = \frac{(\pi - 2)}{\pi}(h - h_f) \quad (1.10)$$

Inoltre la relazione forza-spostamento trovata per un indentatore conico implica

$$(h - h_f) = 2\frac{P}{S} \quad (1.11)$$

Sostituendo l'Equazione (1.11) in (1.10) e notando che l'area di contatto che ci interessa è quella a forza massima, si trova

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (1.12)$$

dove la costante geometrica  $\varepsilon$  per l'indentatore conico è data da

$$\varepsilon = \frac{2}{\pi}(\pi - 2) = 0,72 \quad (1.13)$$

Allo stesso modo, per altre geometrie, si trovano differenti costanti: per il punzone piatto  $\varepsilon = 1$ , e per il paraboloide di rivoluzione  $\varepsilon = 0,75$ .

L'interpretazione grafica dell'Equazione (1.12) è mostrata in Figura 1.3 nella pagina successiva. Per  $\varepsilon = 1$ , corrispondente alla geometria del punzone piatto, si trova  $h_s = P_{\max}/S$ . La profondità di contatto  $h_c$  (vedi Equazione (1.9)) è data dall'intercetta della prima parte della curva di scarico con l'asse dello spostamento. Notiamo quindi che questo metodo è coerente con quello utilizzato da Doerner e Nix, a patto che si assuma la geometria del punzone piatto. Per indentatori conici e parabolici, le profondità di contatto sono maggiori: il range di  $h_c$  per gli indentatori considerati da Oliver e Pharr è mostrato in Figura 1.3 nella pagina seguente.

I dati ottenuti con questo metodo possono, ovviamente, essere utilizzati anche per determinare la durezza,  $H$ . Definiamo la durezza come la pressione media che il materiale sopporta sotto carico, ovvero

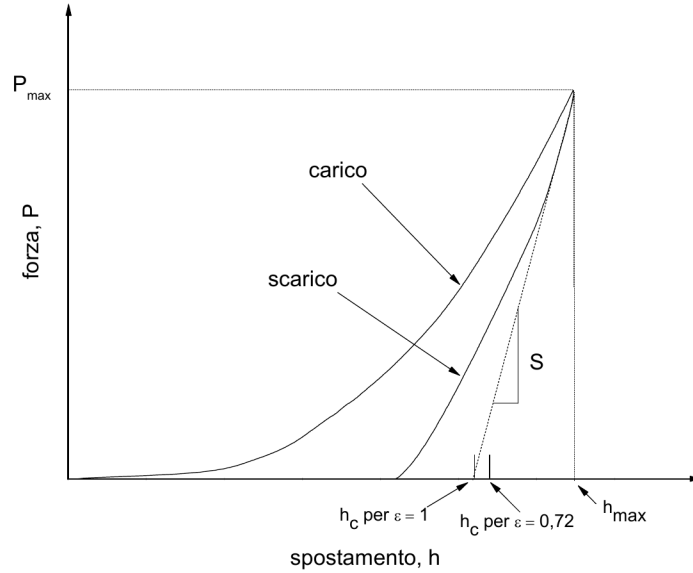


Figura 1.3: Quantità utilizzate nell'analisi

Tabella 1.1: Parametri del punzone utilizzati nell'analisi dati

Geometria	$\varepsilon$	$m$
Piatta	1	1
Paraboloide	0,75	1,5
Conica	0,72	2

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1.14)$$

dove  $A$  è viene valutata tramite l'Equazione (1.8).

### 1.2.3 Implementazione del metodo di Oliver e Pharr

Il primo step è dato dalla scelta della geometria dell'indentatore che meglio descrive i dati sperimentali. Questo influisce sulla scelta del valore di  $\varepsilon$  da utilizzare. Oliver e Pharr trovarono che, per diversi materiali, i dati di scarico sono simili nella forma: questo suggerì che la descrizione poteva essere effettuata con una singola geometria.

Per capire quale delle geometrie era la più adatta, Oliver e Pharr si concentrarono sui valori dell'esponente  $m$  della legge di potenza  $P = \alpha h^m$ . In Tabella 1.1 sono elencati gli esponenti predetti da Sneddon con i rispettivi valori di  $\varepsilon$ . Il confronto con i dati sperimentali, che variano da 1.2 a 1.6 con valore medio 1.4,

spinsero Oliver e Pharr ad adottare la geometria di paraboloide di rivoluzione, con  $\varepsilon = 0.75$ . Dal punto di vista fisico, la spiegazione di questa migliore descrizione è probabilmente dovuta al fatto che nessun indentatore possiede una singolarità elastica sulla punta, caratteristica presentata invece dalla geometria conica.

Il metodo utilizzato per determinare la funzione d'area senza analisi ottica, invece, è basato unicamente sull'assunto che il modulo elastico è indipendente dalla profondità di indentazione. Il *load frame* (termine con cui si indica il telaio dello strumento, ovvero tutti gli elementi) ed il campione sono trattati come due molle in serie, per cui

$$C = C_s + C_f \quad (1.15)$$

La *compliance* è data dall'inverso della rigidità  $S$ . Nell'Equazione (1.15)  $C$  è la compliance totale misurata,  $C_s$  è la compliance del campione e  $C_f$  la compliance del load frame. Quest'ultima comprende gli effetti di differenti componenti: il telaio, l'indentatore stesso, il supporto del campione e le tavole mobili poste alla base di quest'ultimo. Combinando le Equazioni (1.4) e (1.15) si trova

$$C = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (1.16)$$

Se il modulo è costante,  $C$  in funzione di  $A^{-1/2}$  è lineare, e l'intercetta è una misura diretta della compliance del load frame. Per ricavare quest'ultima e la funzione d'area, consideriamo innanzitutto la funzione d'area per un indentatore di Berkovich

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 \quad (1.17)$$

Questa può essere utilizzata per ricavare una prima stima dell'area di contatto. Utilizzando le prime stime di  $C_f$  e  $E_r$  ottenute plottando  $C$  in funzione di  $A^{-1/2}$ , le aree di contatto sono state calcolate riscrivendo l'Equazione (1.16)

$$A = \frac{\pi}{4} \frac{1}{E_r^2} \frac{1}{(C - C_f)^2} \quad (1.18)$$

Quindi, una prima ipotesi della funzione di area è stata effettuata tramite fit dei dati di  $A$  vs  $h_c$  con la relazione

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (1.19)$$

dove  $C_1, \dots, C_8$  sono costanti. Il primo termine descrive un indentatore di Berkovich perfetto, mentre gli altri rappresentano le deviazioni da questa

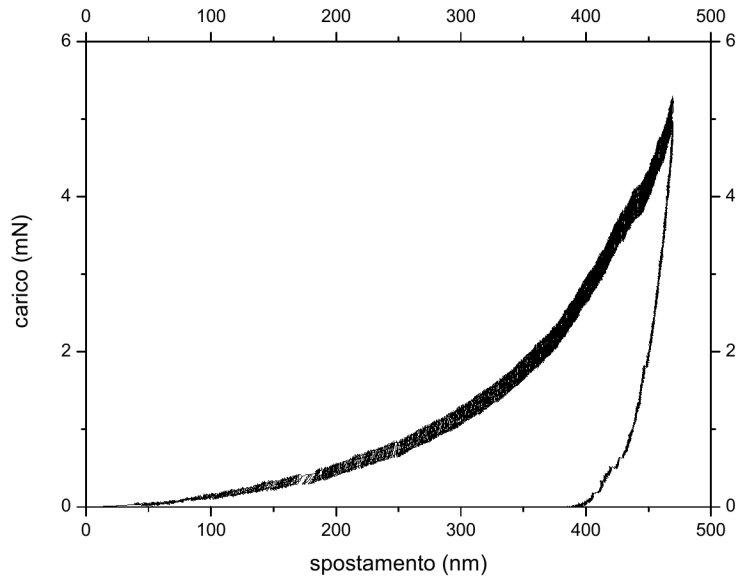


Figura 1.4: Tipica curva di indentazione in *sinus mode*

geometria.

A questo punto la procedura viene reiterata utilizzando la nuova funzione di area (che influenza i valori di  $C_f$  e  $E_r$ ), fino a che non si raggiunga la convergenza.

### 1.3 Sinus mode

L'*analisi meccanica dinamica* (DMA) è una modalità di test particolarmente utile per misurare le proprietà meccaniche come funzione della profondità nel campione per un singolo ciclo di indentazione. Al segnale di carico applicato sul materiale viene sovrapposta un'oscillazione di piccola ampiezza, e il risultante spostamento viene misurato. Una tipica curva della DMA è mostrata in Figura 1.4.

Dallo sfasamento tra forza e spostamento, in una singola indentazione possono essere misurate, come funzioni continue della profondità, diverse proprietà meccaniche (inclusi modulo elastico e durezza). Consideriamo una forza modulata  $F$ , applicata con frequenza  $\omega$  e ampiezza  $F_0$ :

$$F = F_0 e^{i\omega t} \quad (1.20)$$

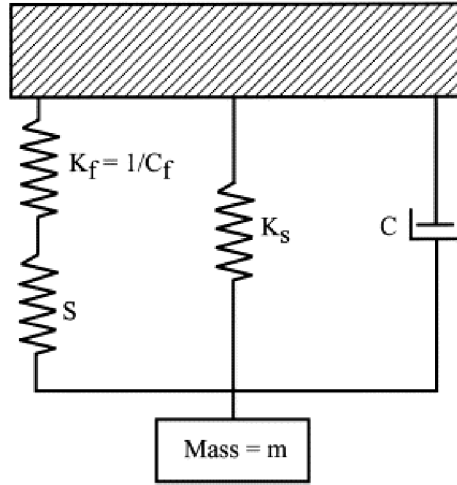


Figura 1.5: Schema del modello di indenzione dinamica

Lo spostamento risultante avrà la stessa frequenza di oscillazione, con un eventuale angolo di sfasamento:

$$h(\omega) = h_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (1.21)$$

La quantità direttamente coinvolta nelle misure effettuate con la DMA è, come in una normale indenzione, la rigidità di contatto  $S$ . Per calcolarla, è necessario determinare la risposta dinamica dell'intero sistema di indenzione. Le componenti rilevanti sono la massa  $m$  dell'indentatore, la costante elastica  $K_s$  delle molle a balestra che sostengono l'indentatore, la rigidità del load frame  $K_f = 1/C_f$ , dove  $C_f$  è la relativa compliance, e il coefficiente di smorzamento  $C$ . La risposta totale è dovuta alla combinazione di queste componenti con la rigidità di contatto, come mostrato in Figura 1.5. La rigidità di contatto può essere ricavata dal segnale di spostamento

$$\left| \frac{F_0}{h(\omega)} \right| = \sqrt{(S^{-1} + K_f^{-1})^{-1} + K_s - m\omega^2 + \omega^2 C^2} \quad (1.22)$$

oppure dalla differenza di fase tra segnali di forza e spostamento

$$\tan(\varphi) = \frac{\omega C}{(S^{-1} + K_f^{-1})^{-1} + K_s - m\omega^2} \quad (1.23)$$

La rigidità di contatto sarà allora

$$S = \left[ \frac{1}{\frac{F_0}{h(\omega)} \cos \varphi - (K_s - m\omega^2)} - K_f^{-1} \right]^{-1} \quad (1.24)$$

L'utilità di questo tipo di analisi è legata alla possibilità di misurare le pro-

prietà meccaniche punto per punto, in funzione della profondità. Ciò è molto utile per caratterizzare con precisione i materiali compositi. Infatti, la normale nanoindentazione misurata dei composti multistrato, che presentano layers con caratteristiche e proprietà strutturali differenti, restituisce nel nostro caso una media di durezza e modulo elastico. La misura di una di queste proprietà per un singolo materiale è quindi possibile solo limitatamente al primo strato, a patto di non indentare più in profondità (come regola generale) di 1/10 dello spessore del layer. È chiaro che, oltre all'impossibilità di sondarli singolarmente, ciò che è difficile da evitare è l'effetto dovuto ai vari substrati.

La DMA effettuata in *sinus mode* permette una precisa misura delle proprietà meccaniche come funzione continua della profondità, ovviando così al problema dell'effetto medio di tutti gli strati durante la normale indentazione. Oltre ad essere fondamentale per i composti multistrato, la DMA si rivela fondamentale anche per l'analisi di materiali che presentano gradienti o disomogeneità nella composizione.

## Capitolo 2

# Organic Thin Film Transistors

### 2.1 Field Effect Transistors

I semiconduttori organici sono materiali organici con proprietà semiconduttive; la loro conduttività può essere modificata con l'applicazione di un campo elettrico esterno e, per alcuni materiali, anche con l'esposizione alla luce. I semiconduttori organici possono essere divisi in due grandi classi a seconda delle molecole che li costituiscono. La prima, che raggruppa i semiconduttori di *small molecules*, comprende solidi di piccole molecole tenute insieme da legami di van der Waals; alcuni esempi sono il tetracene, il pentacene, il rubrene. La seconda classe, detta dei semiconduttori a polimeri, comprende solidi formati da molecole organiche a catena lunga, come il poliacetilene.

Gli OTFT appartengono alla classe dei dispositivi a semiconduttore conosciuti con il nome di transistor a effetto di campo (FET). I FET sono dispositivi in cui il canale di semiconduttore è collegato all'elettrodo di gate, ed il campo elettrico di gate controlla la conduttività del canale. I transistor a effetto di campo sono utili sia come amplificatori sia come interruttori nei circuiti digitali. Nelle applicazioni digitali, i FET funzionano come interruttori controllati in tensione. La Figura 2.1 mostra un FET ad arricchimento a canale n. La resistenza  $R_{DS}$  sarà pressoché infinita quando  $V_{GS} = 0$  (interruttore aperto),

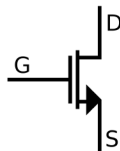


Figura 2.1: Simbolo di FET ad arricchimento a canale n

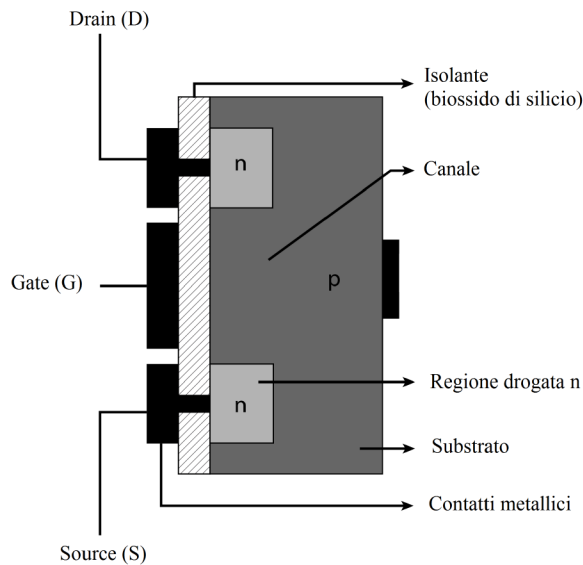


Figura 2.2: Sezione di un NMOS ad arricchimento

ma l'applicazione di una tensione positiva sufficiente produrrà una resistenza  $R_{DS}$  molto bassa.

La Figura 2.2 mostra un MOSFET (acronimo del termine inglese *metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*, ovvero *transistor metallo-ossido-semiconduttore a effetto di campo*) ad arricchimento a canale n. Questo dispositivo consiste in un substrato di silicio drogato p, in cui sono presenti due regioni con forte drogaggio n, che sono poste in contatto tramite elettrodi metallici esterni, detti *source* e *drain*. Il terzo elettrodo, detto *gate*, è posto sopra il canale p che si trova tra le regioni di source e di drain; l'elettrodo di gate è separato dal silicio tramite un sottile strato di dielettrico, tipicamente il  $\text{SiO}_2$ . Si può avere un quarto elettrodo, detto *substrato* o *body*, che stabilisce la tensione di riferimento rispetto alla quale sono applicati i differenti voltaggi a source, gate e drain. Nei dispositivi a tre terminali, le tensioni sono riferite rispetto all'elettrodo di source.

In assenza di tensione gate-source,  $V_{GS} = 0$ , tra source e drain può fluire pochissima corrente, perché si hanno pochi portatori di tipo n (elettroni) nel substrato drogato p. Applicando una tensione  $V_{GS}$  positiva, nella regione di canale confluono un numero significativo di portatori di tipo n. Incrementando ulteriormente la tensione, quando si ha  $V_{GS} > V_T$  ( $V_T$  è la tensione di soglia) i portatori di tipo n costituiscono la maggioranza nello strato di inversione e la conduttività tra drain e source è estremamente incrementata.



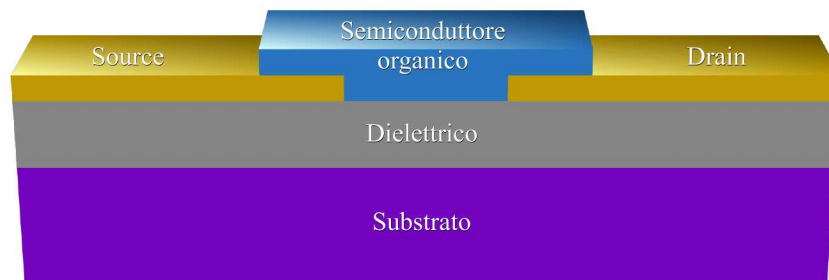


Figura 2.3: Rappresentazione schematica di un OTFT

## 2.2 OTFT

### 2.2.1 Caratteristiche generali

Un OTFT è analogo alla sua controparte inorganica, in aspetto e funzione. È un dispositivo a tre terminali, in cui una tensione applicata all'elettrodo di gate controlla il flusso di corrente tra gli elettrodi di source e drain. Una rappresentazione schematica è mostrata in Figura 2.3, dove  $V_G$  e  $V_{DS}$  sono i voltaggi di gate e source-drain applicati. Il controllo della corrente di source-drain tramite un terzo terminale nei FET ha avuto come conseguenza il loro ampio uso come interruttori. Vi sono alcuni parametri chiave che misurano le performance di questi dispositivi.

La mobilità  $\mu$  descrive quanto facilmente i portatori di carica possono muoversi nello strato attivo sotto l'influenza di un campo elettrico ed è, quindi, direttamente collegata alla velocità di commutazione del dispositivo.

$$\mu \equiv \frac{\langle v_d \rangle}{\mathcal{E}} \quad (2.1)$$

Questo parametro può essere ricavato dalle misure corrente-voltaggio. I valori tipici spaziano da  $0.1 - 1 \text{ cm}^2/Vs$  per il silicio amorfo, fino a  $1 - 10 \text{ cm}^2/Vs$  per i migliori materiali organici.

In un dispositivo inorganico tradizionale, lo strato attivo di semiconduttore è

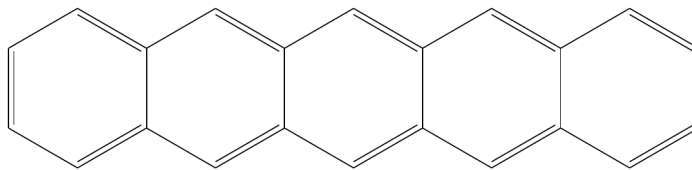


Figura 2.4: Struttura chimica della molecola di pentacene

generalmente composto da silicio leggermente drogato. Nei materiali, la tensione di gate che viene applicata causa l'accumulo di portatori di carica minoritari in corrispondenza dell'interfaccia del dielettrico (ad esempio, elettroni in un materiale di tipo p), che viene detto strato di inversione. I portatori iniettati dagli elettrodi di source e drain possono passare in questo sottile canale, generando un flusso di corrente. In un transistor organico, lo strato attivo è composto da un film sottile di piccole molecole o polimeri, altamente coniugati. A differenza dei materiali inorganici, la corrente in questo caso viene generata dai portatori di carica maggioritari, e non esiste una zona di interdizione. Ciò è dovuto alla natura del trasporto di carica in ciascun tipo di semiconduttore. Negli inorganici, la delocalizzazione degli elettroni porta ad avere un trasporto in banda di conduzione, con i portatori di carica che si muovono in un continuum di livelli energetici nel solido. Nei materiali inorganici, strutturalmente più disordinati, il meccanismo teorizzato è quello dell'*hopping* lungo le catene dei monomeri e tra una catena e l'altra: dal momento che ogni catena ha una lunghezza finita, le cariche devono necessariamente "saltare" da una catena all'altra. La presenza di impurezze e distorsioni delle molecole genera stati trappola, che alterano la struttura dei livelli energetici e quindi il movimento delle cariche.

### 2.2.2 Pentacene

Il pentacene  $C_{22}H_{14}$  è una molecola organica semiconduttrice che è stata ampiamente studiata. Fa parte degli idrocarburi policiclici aromatici, è una molecola planare di peso molecolare 278.35 *uma*, formata da cinque anelli benzenici  $\pi$  coniugati (vedi Figura 2.4) e sublima a 544 *K* a pressione atmosferica. Le sue dimensioni sono  $17,3 \text{ \AA} \times 7,8 \text{ \AA}$ .

Nel film sottile di pentacene, le molecole crescono in fase *standing-up*, con posizione quasi verticale rispetto al substrato ed un angolo di  $17^\circ$ . In ciascuno strato, le molecole si riarrangiano nella cosiddetta struttura *herringbone* ("a spina di pesce"), con due molecole per cella unitaria. Entrambe queste caratteristiche sono mostrate in Figura 2.5 nella pagina seguente.

Le proprietà di trasporto del pentacene sono state ampiamente investigate, essendo uno dei semiconduttori organici a più alta mobilità. La migliore mobilità

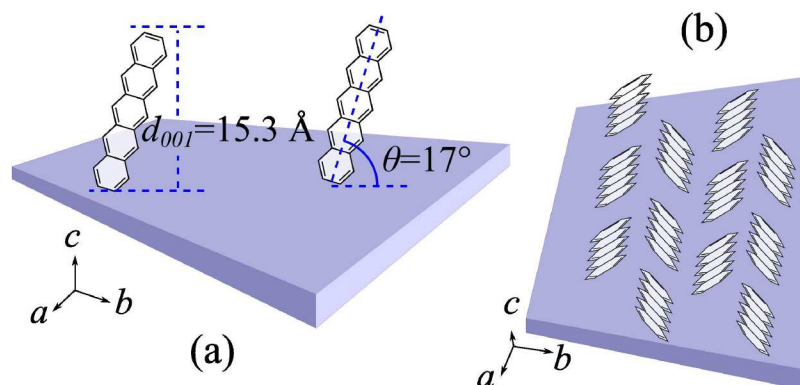


Figura 2.5: Fase di film sottile del pentacene su substrato  $\text{SiO}_2$ , che mostra (a) il posizionamento verticale delle molecole e la distanza fra i layers (b) la struttura herringbone nei singoli layers, con due molecole per cella unitaria

elettronica a effetto di campo documentata per i dispositivi a film sottile di pentacene supera i  $3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ : essa è comparabile a quella dei TFT a silicio amorfo.

Non sono molti gli studi effettuati sul pentacene dal punto di vista strutturale, essendo un composto su cui si è focalizzata l'attenzione solo recentemente. Inoltre l'aspetto più promettente di questa molecola è legato alle sue caratteristiche elettriche. Per questi motivi, in letteratura non si trovano valori molto precisi circa le sue proprietà meccaniche. Il modulo elastico di riferimento è  $\sim 15 \text{ GPa}$  [6] per il film sottile, e  $9.6 \pm 1.0 \text{ GPa}$  [7] per il *bulk modulus*. Sono entrambi valori molto alti rispetto a quelli dei normali polimeri (i cui moduli di Young sono dell'ordine di grandezza del  $\text{GPa}$ ): ciò si pensa sia dovuto alla natura policristallina del pentacene. Per quanto riguarda la durezza, invece, viene riportato il valore di  $\sim 0.25 \text{ GPa}$  [8].

### 2.2.3 Irraggiamento degli OTFT

Un problema serio che concerne gli OTFT è la loro alta sensibilità all'ambiente in cui vengono utilizzati: ciò ha conseguenze importanti sulle performance dei dispositivi. In particolare, l'esposizione degli OTFT all'atmosfera ha effetti sui parametri macroscopici di trasporto (ad esempio, mobilità e tensione di soglia). Si è poi scoperto che l'esposizione all'ossigeno induce effetti di drogaggio sul pentacene, mentre idrogeno e molecole d'acqua possono reagire con la struttura cristallina del pentacene modificandola in maniera più o meno permanente. Questi effetti sono incrementati dall'interazione con la luce, indicata come catalizzatore di reazioni irreversibili tra pentacene e ossigeno o molecole d'acqua. I tentativi per ridurre la degradazione di dispositivi organici sono basati su me-

todi quali il sigillamento dei componenti in pacchetti utilizzando vetro oppure barriere multistrato ibride: il problema più grande di questi espedienti si rivela lo spessore finale raggiunto, che compromette la flessibilità del dispositivo.

Alcuni risultati ottenuti sull'irradiazione di polimeri per mezzo di ioni hanno mostrato che un danneggiamento controllato indotto dagli ioni impiantati può indurre forti modifiche del materiale sotto l'aspetto chimico e strutturale, alterando proprietà meccaniche ed elettriche. Alcuni risultati (vedi [9]) riguardano gli effetti che aumentano il tempo di degrado indotti sugli OTFT al pentacene da un'impiantazione controllata di ioni  $\text{Ne}^+$  e  $\text{N}^+$  a bassa energia. Questi effetti riguardano i parametri di trasporto principali, come la mobilità dei portatori e la tensione di soglia: questi ultimi non solo sono preservati dopo l'impiantazione ma anche stabilizzati su una scala di tempo maggiore. Viene mostrato che controllando accuratamente l'energia e la dose degli ioni  $\text{Ne}^+$  e  $\text{N}^+$  è possibile limitare la penetrazione alla parte superiore del film semiconduttore, preservando così il canale del dispositivo. Inoltre, le modifiche indotte dall'impiantazione di ioni riguardano anche la stabilità dei parametri elettronici del dispositivo.

Diamo ora alcuni accenni circa gli effetti dell'irraggiamento sui polimeri, nonostante le alterazioni fisiche, chimiche e strutturali che avvengono durante il processo di irraggiamento non siano ancora del tutto comprese. Il bombardamento effettuato con ioni altamente energetici può modificare struttura, composizione e proprietà del materiale superficiale essenzialmente in due modi: tramite l'introduzione di specie ioniche (effetto di drogaggio) e tramite difetti indotti dall'irradiazione (effetto di radiazione). Nel caso dei polimeri, il danneggiamento appartiene quasi nella totalità alla seconda categoria, principalmente per tre motivi:

- l'effetto di drogaggio è un fenomeno che avviene al termine del tracciato dello ione nel polimero, inoltre le concentrazioni di ioni impiantati sono generalmente basse. L'effetto della radiazione, invece, ha ricadute lungo tutto il percorso degli ioni;
- la rottura dei legami delle molecole organiche ha come conseguenza la formazione di un insieme di molecole più piccole, molte delle quali possono essere volatili, che incrementano il peso molecolare e la durezza;
- l'abilità di contrastare il danneggiamento durante l'impiantazione diventa progressivamente peggiore, in ordine, per metalli, isolanti inorganici e polimeri.

In sintesi, l'irradiazione con ioni porta a cambiamenti irreversibili nei polimeri: è quindi importante comprenderne il meccanismo di danneggiamento.

Essenzialmente, la radiazione trasferisce al materiale dosi molto elevate di energia. Gli ioni vengono frenati tramite trasferimento del momento agli atomi bersagli (frenamento nucleare) ed eccitazione del sistema elettronico del bersaglio (frenamento elettronico). Lo spostamento degli atomi nelle collisioni energetiche può causare danni permanenti nel polimero principalmente nella forma di *chain scission*, ovvero causando l'espulsione di parte degli atomi dalle catene polimeriche. Se un legame che fa parte dello scheletro della molecola (come C–C) si spezza, la *chain scission* comporta un'importante degradazione, con la formazione di prodotti di peso molecolare medio inferiore. In alternativa, l'eccitazione elettronica o la rimozione degli elettroni di valenza (ionizzazione) può portare alla formazione di radicali liberi che potrebbero effettuare un *cross-link* tra catene di polimeri, aumentando così il peso molecolare e la durezza.

In generale, per un dato polimero uno dei due effetti (*chain scission* e *cross-linking*) ha la prevalenza sull'altro, benché siano coesistenti.

Comparata ad altri metodi, l'impiantazione di ioni ha alcuni vantaggi unici:

- è possibile impiantare qualsiasi elemento in forma ionica nella maggior parte dei polimeri, per ottenere materiali polimerici di nuovo tipo;
- il processo di impianto avviene a basse temperature in ambiente di vuoto, quindi la morfologia della superficie dei dispositivi bombardati non viene modificata in modo estremo;
- è un metodo di drogaggio molto veloce e possiede una controllabilità della profondità di drogaggio molto superiore rispetto ad altre tecniche, in quanto energia e dose ionica possono essere variati a piacere;

Il primo cambiamento strutturale dovuto all'impiantazione è la carbonificazione della porzione superficiale del film polimerico. Questo effetto è causato dalla distruzione dei legami C–H e alla riorganizzazione dei legami superficiali. A volte, come conseguenza, si ha l'espulsione delle specie volatili, ovvero la de-idrogenizzazione del layer. L'effetto di carbonificazione è probabilmente responsabile dell'aumentata durezza, e dell'alta densità dello strato esterno. In alcuni studi ([10] e [11]), la nanoindentazione strumentata ha mostrato che la durezza del film polimerico aumenta fino a 25 volte rispetto ai campioni non impiantati solo nella parte più esterna ( $\sim 100\text{ nm}$ ).

Il lavoro di questa tesi si innesta su quest'ultimo aspetto. Infatti, utilizzando la nanoindentazione come metodo di analisi, si è cercato di individuare una correlazione fra le caratteristiche meccaniche e le proprietà di film di pentacene sottoposti a irraggiamento.

## Capitolo 3

# Analisi dati

### 3.1 Metodo sperimentale

Gli OTFT al pentacene sono stati fabbricati su un substrato di silicio altamente conduttivo (agente come elettrodo di gate) sottostante a un layer di  $\text{SiO}_2$  accresciuto termicamente, utilizzato come dielettrico. Tutti i dispositivi sono stati realizzati con configurazione di bottom-contact con elettrodi di source e drain in oro ( $W = 5 \text{ mm}$ ,  $L = 50 \text{ }\mu\text{m}$ , essendo W e L larghezza e lunghezza del canale, rispettivamente). In Figura 3.1 viene mostrata un'immagine ingrandita di un OTFT con le dimensioni del canale e una descrizione delle varie aree: substrato di  $\text{SiO}_2$ , due contatti di Au e la striscia di pentacene. Gli strati attivi di pentacene sono stati depositati per mezzo di evaporazione termica, con un controllo sullo spessore del layer. Gli spessori dei vari layer sono indicati in Figura 3.2 nella pagina seguente.

L'impiantazione di ioni è stata attuata con l'impiantatore Varian CF-3000

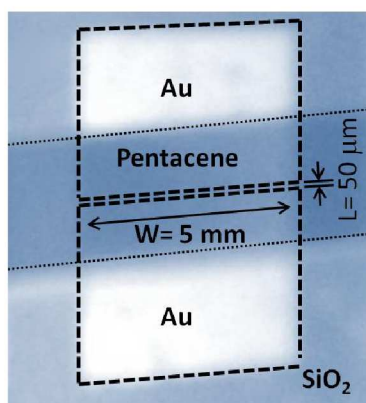


Figura 3.1: Visione dall'alto di un OTFT: vengono evidenziati aree e canali

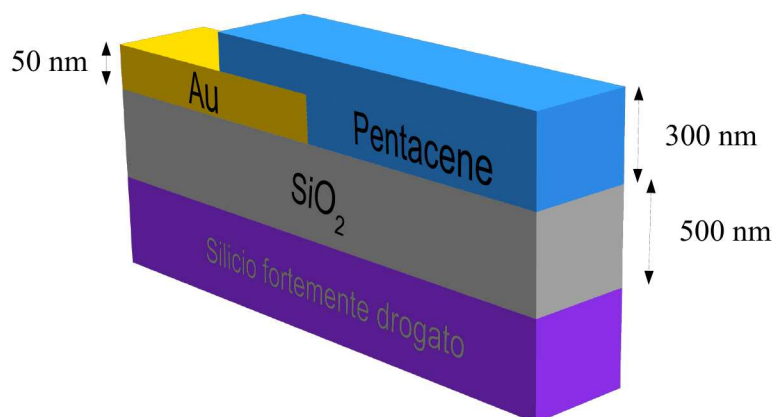


Figura 3.2: Spessori dei layer degli OTFT utilizzati

allo Ion Beam Materials Laboratory del Los Alamos National Laboratory. Il codice SRIM di Monte Carlo è stato utilizzato per stimare i parametri del fascio di ioni che avrebbe prodotto lo spessore di danneggiamento richiesto e il profilo ionico nel pentacene. Per minimizzare l'esposizione all'ambiente durante il trasporto, i campioni prima e dopo l'impiantazione sono stati sigillati sotto vuoto. L'impiantazione è stata effettuata a temperatura ambiente con specie ioniche differenti e diversi flussi e dosi. La massima energia degli ioni è stata scelta in modo da non danneggiare completamente lo strato di pentacene. Secondo le simulazioni di Monte Carlo utilizzando SRIM, lo spessore dello strato danneggiato è leggermente più sottile del profilo di profondità degli ioni impiantati.

L'indentazione strumentata è stata effettuata con un Table Top Nanoindentation Tester (TTX-NHT<sup>2</sup>) della CSM Instruments, mostrato in Figura 3.3 nella pagina successiva, munito di indentatore Berkovich (piramide a tre lati con semi-angolo interno di 65,35°).

I campioni oggetto di studio sono stati molteplici. Tuttavia in questo lavoro vengono presentati i risultati relativi solo a quattro di essi, giudicati più interessanti per il confronto. Uno dei campioni analizzati è *reference*, cioè non irraggiato: ciò per permettere di evidenziare i cambiamenti strutturali conseguenti al bombardamento con ioni. Dei restanti campioni irraggiati, ci limitiamo a sottolineare che due di questi presentano un *impianto doppio*. Ciò significa che essi sono stati sottoposti a irraggiamento con due specie ioniche diverse per



Figura 3.3: Table Top Nanoindentation Tester (CSM Instruments)

Tabella 3.1: Campioni utilizzati nell'analisi

ID	Descrizione campione	Ioni utilizzati	Irraggiamento ( $keV$ )	Dose ( $ioni/cm^2$ )
B02	reference			
B06	impianto singolo	$F^+$	30	$3,83 \cdot 10^{14}$
B09	doppio impianto	$N^+$	25	$5 \cdot 10^{14}$
		$Ne^+$	35	$1 \cdot 10^{14}$
B13	doppio impianto	$N^+$	25	$5 \cdot 10^{14}$
		$Ne^+$	25	$2 \cdot 10^{14}$

natura, dose ed energia. L'ultimo campione presenta infine un impianto singolo. In Tabella 3.1 sono riassunti tutti i parametri relativi all'irraggiamento dei campioni analizzati.

Nessun campione ha necessitato di trattamento preparatorio alla nanoindentazione. Per ogni transistor sono stati effettuati una serie di cicli di nanoindentazione a differenti carichi massimi, per poter sondare le risposte dei diversi strati. Infatti, all'aumentare del carico massimo, aumenta la profondità raggiunta. È logico quindi aspettarsi che, al crescere del carico, i dati su durezza e modulo di Young non siano quelli del pentacene puro, ma presentino piuttosto un valore intermedio dovuto alla presenza dei substrati. Una volta stabilite le regioni da indentare, di composizione sempre uguale (pentacene@Au@SiO<sub>2</sub>@Si), si è evitato uno scostamento eccessivo dalla posizione scelta nelle differenti misure in modo da contenere l'effetto delle disomogeneità di superficie. Il controllo del processo di indentazione, nonché la successiva analisi dati, sono stati effettuati con il software distribuito dalla CSM Instruments unitamente al TTX-NHT<sup>2</sup>. Per ogni misura, il parametro principale è stato il carico massimo. L'*holding*



*period* (tempo in cui la punta dell'indentatore rimane alla profondità massima senza carico applicato) è stato posto a 0 s. I carichi massimi applicati a ciascun campione sono stati di 50, 10 e 1 mN, e per ognuno di questi sono state effettuate circa 10 indentazioni, in modo da permettere un'analisi statistica. Nel caso delle misure in DMA, oltre al carico massimo (di 5 e 10 mN), altri parametri fondamentali sono ampiezza e frequenza di oscillazione della forza. Le ampiezze della funzione *sinus* sono state fissate a 0,50 mN e 1,00 mN, rispettivamente per i carichi massimi 5 mN e 10 mN. Come approccio generale, si imposta infatti l'ampiezza dell'oscillazione al 10% del valore di  $P_{max}$ . La frequenza di oscillazione, invece, è stata fissata a 10 Hz per tutte le misure.

Dopo aver effettuate tutte le misure si è passato all'analisi dati tramite il software della CSM Instruments. Dati quali le medie di durezza, modulo di Young e profondità massima raggiunta sono state calcolate dal programma in tempo reale, con le relative deviazioni standard. Per le misure in *sinus mode* è stata utilizzata l'analisi specifica per DMA che dai dati estrapola un grafico di durezza e modulo punto per punto in funzione della profondità.

La parte grafica è stata sviluppata con il software OriginPro 8 SR0 distribuito dalla OriginLab Corporation. I grafici presentano le curve medie forza-spostamento ottenute per ciascun campione a forza massima fissata. Le curve della DMA sono state sottoposte a *smoothing* per eliminare l'inevitabile e – a volte – eccessivo rumore di fondo e permettere così una visione dell'andamento globale delle quantità in analisi.

Nella sezione Tabelle riportiamo la Tabella 3.1 nella pagina precedente con le varie dosi ed energie di irraggiamento per facilitare la consultazione. Inoltre vengono riportati i valori di letteratura per modulo di Young e durezza solo in Tabella 3.5, che riporta i parametri meccanici per le indentazioni effettuate a  $P_{max} = 1 \text{ mN}$ . Come si noterà, a questo valore di forza applicata, la profondità raggiunta non ha mai superato i 250 nm. Solo in questo caso – con molta prudenza – possiamo affermare di aver sondato effettivamente il pentacene, per quanto non del tutto privato dell'influenza del substrato.

## 3.2 Grafici

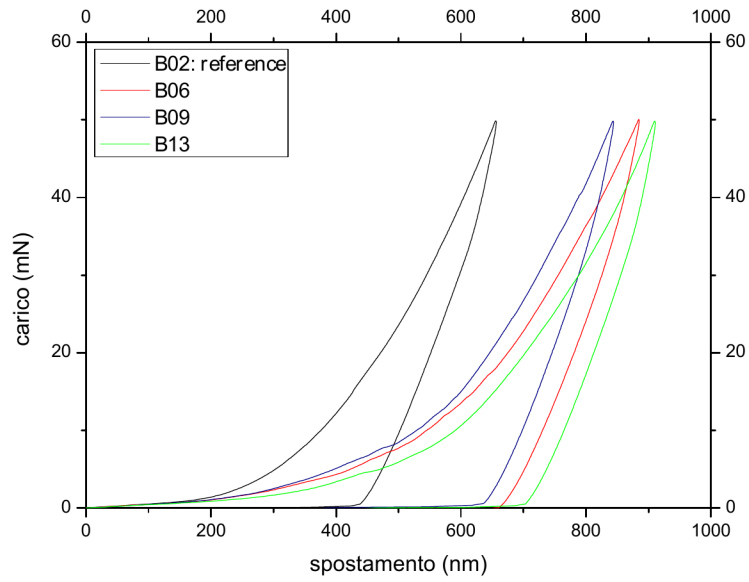


Figura 3.4: Pn@Au@Si, nanoindentazioni a  $P_{\max} = 50 \text{ mN}$

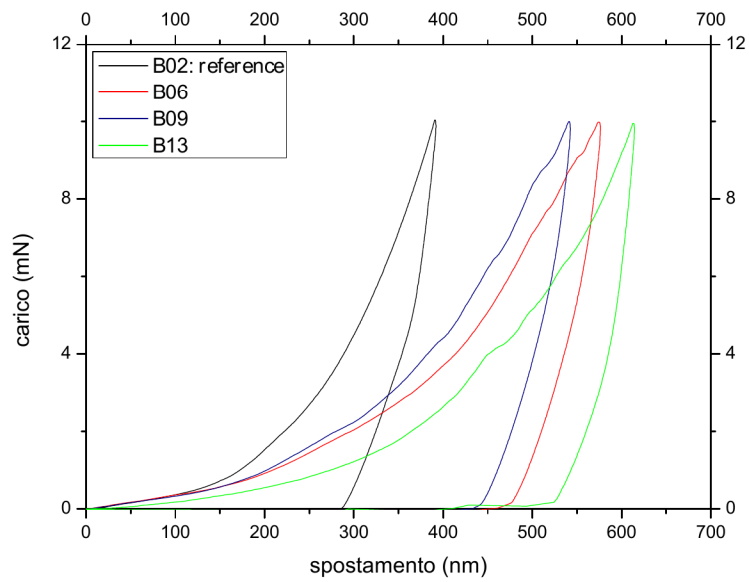


Figura 3.5: Pn@Au@Si, nanoindentazioni a  $P_{\max} = 10 \text{ mN}$

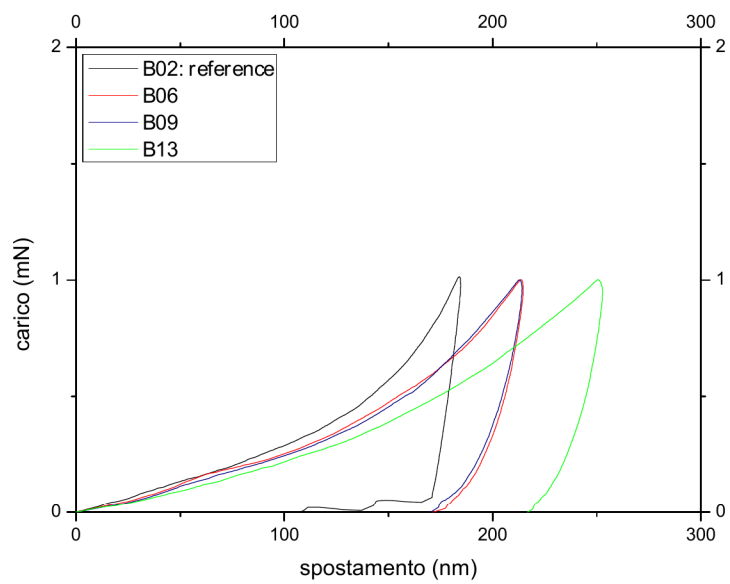


Figura 3.6: Pn@Au@Si, nanoindentazioni a  $P_{max} = 1 \text{ mN}$

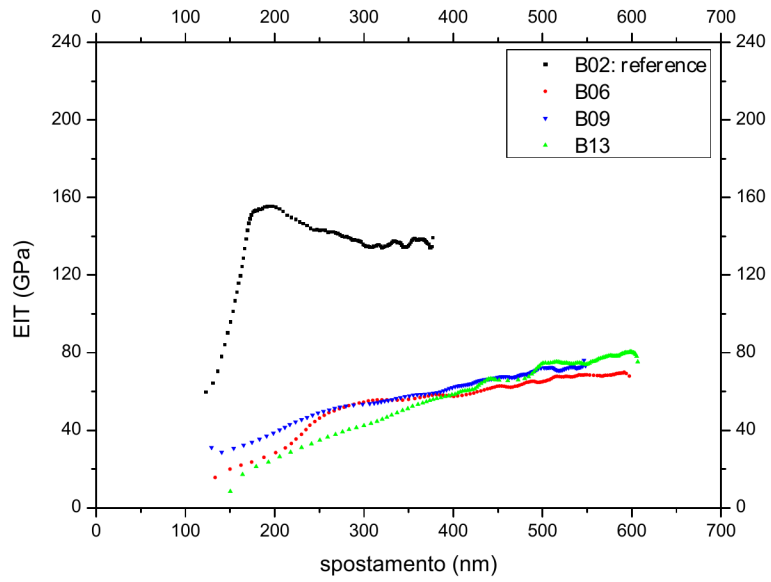


Figura 3.7: *Sinus mode*, modulo di Young  $E$  per  $P_{\max} = 10 \text{ mN}$

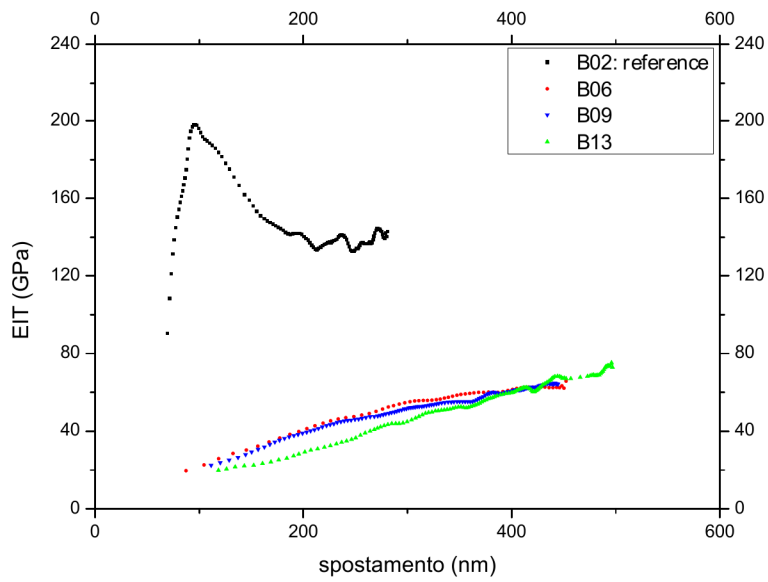


Figura 3.8: *Sinus mode*, modulo di Young  $E$  per  $P_{\max} = 5 \text{ mN}$

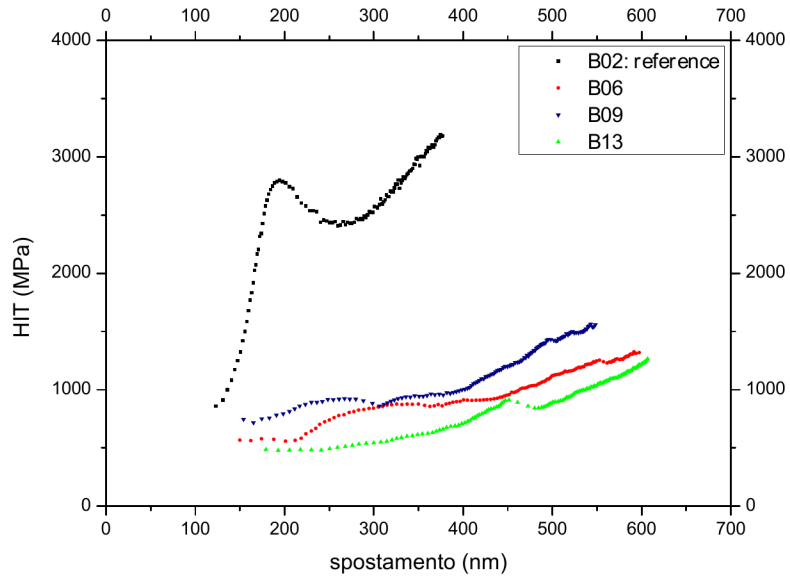


Figura 3.9: *Sinus mode*, durezza  $H$  per  $P_{\max} = 10 \text{ mN}$

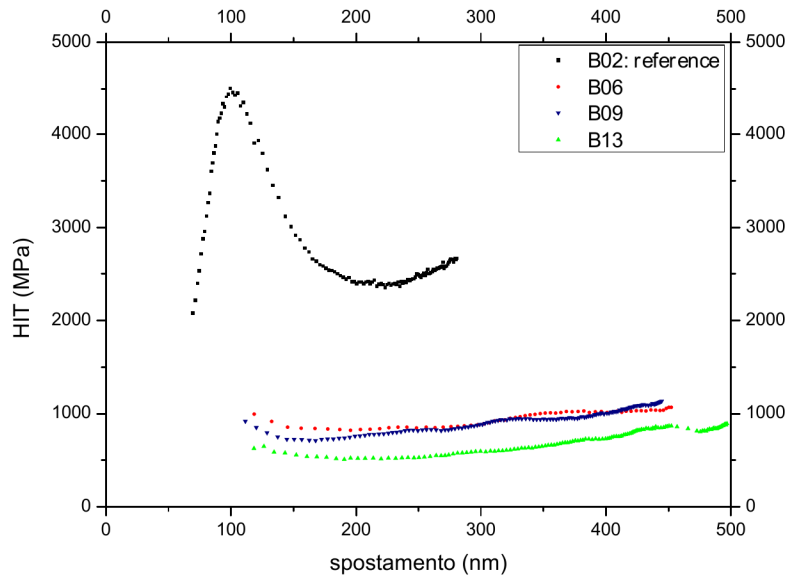


Figura 3.10: *Sinus mode*, durezza  $H$  per  $P_{\max} = 5 \text{ mN}$

### 3.3 Tabelle

Tabella 3.2: Campioni utilizzati nell'analisi

ID	Descrizione campione	Ioni utilizzati	Irraggiamento ( <i>keV</i> )	Dose ( <i>ioni/cm<sup>2</sup></i> )
B02	reference			
B06	impianto singolo	F <sup>+</sup>	30	3,83·10 <sup>14</sup>
B09	doppio	N <sup>+</sup>	25	5 ·10 <sup>14</sup>
	impianto	Ne <sup>+</sup>	35	1 ·10 <sup>14</sup>
B13	doppio	N <sup>+</sup>	25	5 ·10 <sup>14</sup>
	impianto	Ne <sup>+</sup>	25	2 ·10 <sup>14</sup>

Tabella 3.3: Pn@Au@Si, nanoindentazioni a  $P_{\max} = 50 \text{ mN}$

Campione	$E \pm \sigma_E$ (GPa)	$H \pm \sigma_H$ (MPa)	$h_{\max} \pm \sigma_h$ (nm)
B02: reference	99 $\pm 4$	7600 $\pm 500$	660 $\pm 20$
B06	70,9 $\pm 1.6$	3800 $\pm 40$	885 $\pm 6$
B09	78,6 $\pm 1.7$	4100 $\pm 100$	844 $\pm 9$
B13	71 $\pm 4$	3500 $\pm 100$	900 $\pm 20$

Tabella 3.4: Pn@Au@Si, nanoindentazioni a  $P_{\max} = 10 \text{ mN}$

Campione	$E \pm \sigma_E$ (GPa)	$H \pm \sigma_H$ (MPa)	$h_{\max} \pm \sigma_h$ (nm)
B02: reference	95 $\pm 10$	3200 $\pm 600$	390 $\pm 30$
B06	52,1 $\pm 1.9$	1510 $\pm 50$	580 $\pm 10$
B09	55 $\pm 3$	1710 $\pm 60$	541 $\pm 8$
B13	74,9 $\pm 1.9$	1250 $\pm 30$	614 $\pm 8$

Tabella 3.5: Pn@Au@Si, nanoindentazioni a  $P_{\max} = 1 \text{ mN}$

Campione	$E \pm \sigma_E$ (GPa)	$H \pm \sigma_H$ (MPa)	$h_{\max} \pm \sigma_h$ (nm)
B02: reference	76 $\pm 6$	1200 $\pm 200$	180 $\pm 20$
B06	43,9 $\pm 1.9$	900 $\pm 70$	214 $\pm 8$
B09	40 $\pm 3$	910 $\pm 50$	213 $\pm 7$
B13	38 $\pm 2$	660 $\pm 50$	250 $\pm 10$
letteratura	$\sim 15$	$\sim 250$	

Tabella 3.6: *Sinus mode*, modulo di Young e durezza per  $h = 200 \text{ nm}$  e  $P_{\max} = 10 \text{ mN}$

Campione	$E$ (GPa)	$H$ (MPa)
B02: reference	151,8	2777
B06: $\text{F}^+$ , $d = 3.83 \cdot 10^{14}$ , $E = 30 \text{ keV}$	26,78	557
B09: $\text{N}^+$ , $d = 5 \cdot 10^{14}$ , $E = 25 \text{ keV}$	38,87	791,4
B13: $\text{N}_2^+$ , $d = 5 \cdot 10^{14}$ , $E = 25 \text{ keV}$	27,92	480,7

Tabella 3.7: *Sinus mode*, modulo di Young e durezza per  $h = 200 \text{ mN}$  e  $P_{\max} = 5 \text{ mN}$

Campione	$E$ (GPa)	$H$ (MPa)
B02: reference	152,3	2396
B06: $\text{F}^+$ , $d = 3.83 \cdot 10^{14}$ , $E = 30 \text{ keV}$	41,99	827,5
B09: $\text{N}^+$ , $d = 5 \cdot 10^{14}$ , $E = 25 \text{ keV}$	37,23	757,4
B13: $\text{N}_2^+$ , $d = 5 \cdot 10^{14}$ , $E = 25 \text{ keV}$	31,47	518,6



## Capitolo 4

# Conclusioni

Il lavoro di questa tesi è stato incentrato sulle misure di durezza e modulo di Young di OTFT irraggiati eseguita tramite indentazione strumentata. I dati sono stati messi a confronto con quelli ricavati dalle stesse misure eseguite su campioni *reference* e con i dati di letteratura.

Una delle caratteristiche più lampanti che si possono evincere dalle misure sperimentali è la vicinanza fra dati di letteratura e materiale irraggiato. Il leggero scostamento che si osserva potrebbe essere effettivamente ricollegato alle conseguenze dell'irraggiamento sullo strato di pentacene, in analogia con quanto previsto per i polimeri da precedenti studi. Tuttavia, si notano differenze rilevanti tra le misure effettuate sui *reference* in laboratorio e i valori di letteratura. Questo dato è di difficile interpretazione, se a questo aggiungiamo che, considerando solo le misure in laboratorio, l'effetto globale dovuto all'irraggiamento sugli OTFT non corrisponde a quanto descritto in letteratura (viene osservata, ad esempio, una diminuzione della durezza a seguito del bombardamento, quando ci si attende che aumenti).

Bisogna ricordare che i campioni originariamente erano stati preparati per osservare l'andamento in funzione del tempo delle caratteristiche elettriche degli OTFT, per testare gli effetti dell'irraggiamento come agente capace di ritardare la degradazione del pentacene. In questo senso, le misure elettriche (non presentate in questa tesi) mostrano che gli OTFT irraggiati a distanza di due anni mostrano ancora proprietà elettriche intatte, mentre i *reference* hanno un comportamento per nulla conforme alle originarie caratteristiche. Dunque si può, con molta prudenza, avanzare l'ipotesi che anche dal punto di vista strutturale l'esposizione in atmosfera ambiente abbia reso i campioni di riferimento di fatto "irricognoscibili", con valori di durezza e modulo di Young molto lontani da quelli previsti. Per individuare la ragione microscopica di quanto osservato si rendono necessarie misure che non sono state effettuabili in questo lavoro (una

tra le altre, l'indentazione strumentata di campioni di riferimento per cui si può supporre una degradazione trascurabile o contenuta).

Pur essendo evidente che i dati sperimentali raccolti non rispondono a tutte le domande sorte circa le conseguenze effettive dell'irraggiamento, oltre a quelle riguardanti l'evoluzione strutturale del pentacene in funzione del tempo, è evidente che la nanoindentazione strumentata si rivela una tecnica efficace per la caratterizzazione meccanica dei composti multistrato anche organici su silicio/metallo. In questa direzione uno studio più approfondito, effettuato *a latere* dell'ambito strettamente elettrico, aprirebbe ad un avanzamento più comprensivo nella sperimentazione di tecniche capaci di mantenere o migliorare le promettenti caratteristiche dei transistor organici a film sottile di pentacene.

# Bibliografia

- [1] I.N. Sneddon. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Engng. Sci.*, 3:47–57, 1965.
- [2] W.C. Oliver, R. Hutchings, and J.B. Pethica. Measurement of hardness at indentation depths as low as 20 nanometres. In P. J. Blau and B. R. Lawn, editors, *Microindentation techniques in material sciences and engineering*, page 90, 1986.
- [3] M.F. Doerner and W.D. Nix. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J. Mat. Res.*, 1(4):601–609, 1986.
- [4] W.C. Oliver and G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mat. Res.*, 7(6):1564–1583, 1992.
- [5] G.M. Pharr, W.C. Oliver, and F.R. Brotzen. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. *J. Mat. Res.*, 7(3):613–617, 1992.
- [6] S.W. Hahm, H.S. Hwang, D. Kim, and D.Y. Khang. Buckling-based measurements of mechanical moduli of thin films. *Electronic Materials Letters*, 5(4):157–168, 2009.
- [7] M. Oehzelt, A. Aichholzer, R. Resel, G. Heimel, E. Venuti, and R. G. Della Valle. Crystal structure of oligoacenes under high pressure. *Phys. Rev. B*, 74:104103, 2006.
- [8] L.F. Drummy, P.K. Miska, and D.C. Martin. Plasticity in pentacene thin films. *J. Mater. Sci.*, 39:4465–4474, 2004.
- [9] B. Fraboni, P. Cosseddu, Y.Q. Wang, R.K. Schulze, Z.F. Di, A. Cavallini, M. Nastasi, and A. Bonfiglio. Aging control of organic thin film transistors via ion-implantation. *Organic Electronics*, 12(9):1552–1559, 2011.

- [10] D. Fink et al. *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers*. Springer, 2004.
- [11] O.N. Tretinnikov and Y. Ikada. Surface characterization of ion-implanted polyethylene. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 36:715–725, 1998.