

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

**FOTOCORRENTE SPETTRALE
DI TRANSISTOR ORGANICI
IRRAGGIATI CON PROTONI AD
ALTA ENERGIA**

Relatore:
Prof. Beatrice Fraboni

Correlatore:
Dott. Alberto Basile

Presentata da:
Vincenzo Montedoro

Sessione II
Anno Accademico 2012/2013

Indice

1. Semiconduttori e FET (Field Effect Transistor)	4
1.1 Schema a bande	8
1.2 Materiali Semiconduttori Organici per OFETs	11
1.2.1 Semiconduttori a piccole molecole e polimerici: Aceni e derivati	11
1.2.2 Pentacene	12
1.3 Principi di funzionamento dei dispositivi	15
1.3.1 Mobilità	15
1.3.2 Meccanismi di trasporto	16
1.4 Impiantazione ionica	18
1.5 Tecniche di fabbricazione degli OFETs	21
1.5.1 Strutture e operazioni di fabbricazione	21
2. Caratterizzazione elettrica	26
2.1 Assorbimento e fotocorrente spettrale	26
2.2 Apparato sperimentale	30
2.3 Caratterizzazione elettrica	32
2.4 Tecniche di indagine sperimentale : Set-up IV	36
3. Misure di fotocorrente e caratteristiche IV	37
3.1 Campioni analizzati	37
3.2 Spettri di fotocorrente	39
3.3 Caratterizzazione I-V	43
4. Conclusioni	46
Bibliografia	

Capitolo 1

1 Semiconduttori e FET

I semiconduttori organici sono particolari materiali, in grado di offrire una valida alternativa ai semiconduttori inorganici per i dispositivi elettronici, fornendo prestazioni simili a questi ultimi ma con vantaggi considerevoli, come il basso costo di produzione su grandi superfici e la compatibilità con substrati flessibili. Un'altra proprietà peculiare dei semiconduttori organici è la loro sensibilità all'ambiente che apre la possibilità al loro utilizzo come sensori in svariate applicazioni: sia in campo bio-sanitario, sia come sensori di umidità o di altri gas presenti nell'aria, fin anche per la composizione di fibre organiche. Nonostante le molteplici proprietà di questi semiconduttori e i loro molteplici usi, forse una delle caratteristiche più importanti è la loro utilità per la formazione di Transistor, come ad esempio i FET (field effect transistor), che nel caso particolare di semiconduttori organici chiamiamo OFET.

Il transistor a effetto di campo o FET (Field Effect Transistor) è uno dei costituenti principali della microelettronica, utilizzato sia come elemento circuitale che come circuito integrato. Questo dispositivo a semiconduttore usa un campo elettrico per controllare la corrente che scorre al suo interno e per questo motivo si può dire che esso è un generatore di corrente controllato in tensione. I FET sono costruiti depositando uno strato di materiale sull'altro a partire da un substrato, al di sopra del quale generalmente si trova un elettrodo di gate, uno strato di dielettrico, uno di semiconduttore e due elettrodi laterali, detti source e drain, come mostrato in figura 1.1.

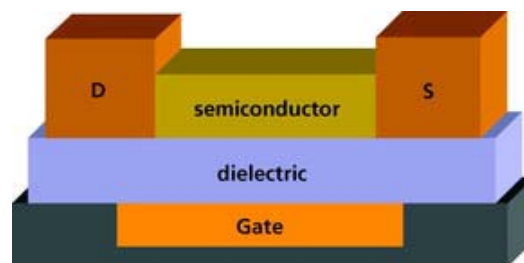


Fig. 1.1 Architettura di un FET

Tale architettura (semiconduttore-dielettrico-gate metallico) forma una struttura capacitiva: una faccia è costituita dal semiconduttore che crea un canale conduttivo; l'altra faccia, il gate, permette di controllare la densità dei portatori di carica nel canale e quindi la corrente, applicando una tensione tra gate e source. Nell'ambito dei FET un ampio spazio è riservato ai MOSFET formati da un materiale semiconduttore isolato dal contatto metallico tramite un ossido, da cui il nome (Metallo-Ossido-Semiconduttore). Il primo di questi dispositivi fu costruito nei primi anni '60, sfruttando il Silicio cristallino come semiconduttore. Da allora numerose ricerche sono state portate avanti per migliorare le prestazioni del dispositivo e nello stesso tempo per cercare di diminuirne i costi. In particolare nel 1987 si sono iniziati a studiare, e quindi a realizzare, dei FET costruiti con semiconduttori organici (OFET- Organic Field Effect Transistor), materiali che presentano la caratteristica comune di avere le molecole unite da legami coniugati π , ovvero legami p_z , i quali danno luogo a orbitali delocalizzati, che si estendono da una parte all'altra della molecola e che sono responsabili delle loro proprietà ottiche ed elettriche. I solidi organici, per lo più i semiconduttori, normalmente sono isolanti, (a basse temperature) poichè gli elettroni non possono muoversi liberamente all'interno delle molecole. La conduzione elettrica nei solidi avviene, infatti, solo quando si ha una banda di stati elettronici non completamente piena, e quindi la conduzione nei semiconduttori puri avviene solo quando gli elettroni sono stati eccitati (termicamente, otticamente, etc.) e portati nelle bande a energia superiore. Fanno eccezione, ovvero non hanno un comportamento isolante, i materiali con sistemi coniugati tramite uno "scheletro" di singoli e doppi legami C-C (carbonio-carbonio) alternati, tipo l'etilene, in cui un legame può essere attribuito all'orbitale ibridizzato sp^2 (legame σ) e il secondo all'orbitale non ibridizzato p_z (legame π). (Fig. 1.2)

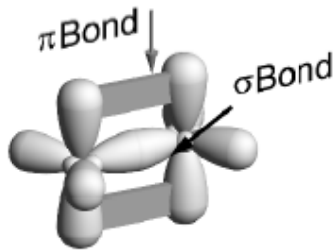


Fig. 1.2 Diagramma schematico orbitale di un sistema coniugato tramite doppi e singoli legami C-C.

La conduttività, ovvero la capacità di un materiale di essere percorso da corrente elettrica, aumenta all'aumentare della temperatura, e nei semiconduttori può essere definita come :

$$\sigma = e^*(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1,1)$$

con n e p densità di elettroni liberi e lacune, e μ_n e μ_p le loro rispettive mobilità. Per i metalli consideriamo la conduttività:

$\sigma = \frac{N\tau e^2}{m}$ con N numero di elettroni, τ tempo tra 2 urti successivi, e ed m carica e massa dell'elettrone. La conduttività è strettamente legata alla velocità di deriva dei portatori, tramite la mobilità, $v_d = \mu * E$ ed anche alla densità di corrente mediante la Legge di Ohm $J = \sigma * E$. Per quanto riguarda i materiali semiconduttori che fanno eccezione e non hanno un comportamento isolante, la conduttività di questi ultimi è comunque molto inferiore rispetto a quella dei metalli e nella maggior parte dei casi inferiore anche a quella dei semiconduttori inorganici: per un semiconduttore organico come il poliacetilene la conduttività è dell'ordine di: $10^{-9} \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ - $10^{-5} \text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

I FET inorganici, come Si e Ge, non hanno rivali per quanto riguarda la mobilità dei portatori, cioè la capacità di particelle cariche di muoversi attraverso il materiale in risposta all'applicazione di un campo elettrico (spiegata in seguito più in dettaglio), di conseguenza gli OFET non sono adatti per applicazioni che richiedono alta velocità di commutazione. I primi dispositivi OFET sono stati fabbricati polimerizzando

(formando catene di macromolecole dette appunto polimeri) direttamente pellicole insolubili di poliacetilene e politiofene su substrati. L'interesse per i semiconduttori organici è stato sostenuto dalla possibilità di ottenere materiali a basso costo, il cui parametro più significativo, il gap energetico tra banda di conduzione e banda di valenza (Paragrafo 1.1), può essere modulato, ovvero allargato o ristretto, in maniera relativamente semplice rispetto ai classici semiconduttori inorganici. Un'altra delle ragioni che spingono la ricerca ad occuparsi di semiconduttori organici è la possibilità di ottenere film molto sottili (dell'ordine di 100 nm) con tecniche semplici e a temperature non elevate (circa a temperatura ambiente), come lo spin-coating o il drop-casting, ciò implica la possibilità di realizzare dispositivi a larga superficie e su substrati plastici flessibili con bassi costi di produzione. Le alte temperature richieste per la deposizione di un film sottile di un semiconduttore inorganico, ad esempio di a-Si:H (circa 360°C), provocherebbe la fusione di un supporto plastico. Il basso costo di produzione di superfici estese, inoltre, rende più accessibile un frequente ricambio del dispositivo che supplisce al breve tempo di vita degli OFET rispetto agli inorganici. Per gli OFET normalmente si utilizza un'architettura dei transistor organici a film sottile (OTFT- Organic Thin Film Transistor) che ben si adatta ai materiali a bassa conduttività.

1.1 Schema a bande

Una spiegazione riguardo le differenze di conduttività elettrica nei diversi tipi di materiali, può essere fornita dallo schema a bande di energia. La spiegazione si basa sul fatto che in una banda completamente riempita, non è possibile ottenere un netto trasporto di carica nella direzione del campo elettrico. Infatti per ogni elettrone che si muove con una velocità positiva, ci sarà anche un altro elettrone che avrà velocità negativa, e l'applicazione di un campo elettrico non può alterare questa situazione. I livelli di energia consentiti di un dato cristallo saranno riempiti con elettroni fino ad un certo livello di energia, che è determinato dal numero di elettroni disponibili. Questo livello ad energia contiene gli elettroni di valenza dell'elemento, i quali sono meno strettamente legati al nucleo rispetto a quelli di livelli ad energia inferiore. Poiché due elettroni possono occupare lo stesso livello per via dei due spin possibili, un cristallo costituito da un elemento contenente un numero dispari di elettroni ha la banda di energia più alta riempita solo a metà. Questo cristallo è perciò un metallo. Un metallo necessita solo di una piccola quantità di energia per portare un elettrone dalla porzione riempita a quella vuota della banda in modo da provocare un trasporto netto di carica nella direzione del campo elettrico applicato. Il numero di elettroni liberi può essere alto e la conduttività elettrica è alta di conseguenza. Se il numero di elettroni è pari, la banda di energia più alta sarà riempita completamente. Questo cristallo sarà un isolante o un semiconduttore, a seconda della larghezza del gap d'energia proibito che separa la banda riempita più alta e quella superiore. (Fig. 1.3).

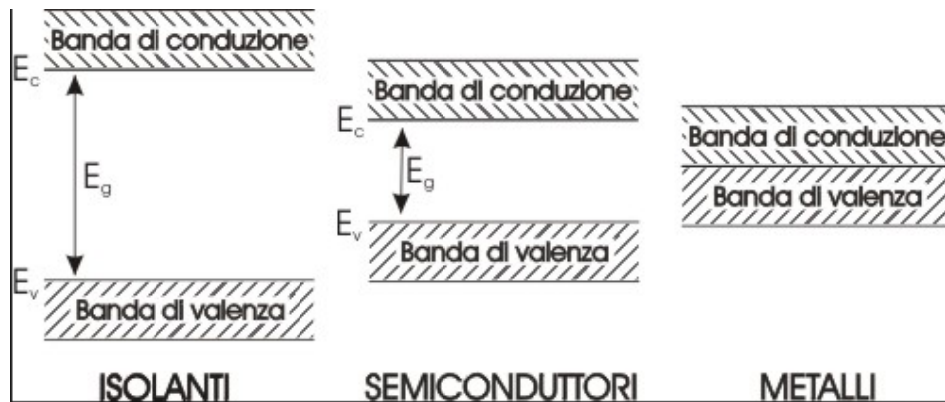


Fig. 1.3 Bande di valenza e di conduzione per isolanti, semiconduttori e metalli.

La conduttività elettrica in un perfetto isolante o semiconduttore può venire fuori solamente da quegli elettroni che vengono eccitati e passano dalla banda di valenza piena verso la banda vuota superiore, chiamata banda di conduzione, e nella banda di valenza restano delle lacune. Poiché il numero di portatori di carica liberati termicamente varia inversamente a una funzione esponenziale dell'energy gap, non ci sarà quasi nessun portatore libero a temperatura ambiente in un elemento con un gap dell'ordine di qualche eV. Questo è il comportamento di un isolante. Se, tuttavia, l'energy gap è sufficientemente piccolo (dell'ordine di 1 eV o meno), un apprezzabile numero di portatori di carica può essere liberato da energia termica per produrre una certa conduttività elettrica, comunque minore rispetto a quella dei metalli; questo è il comportamento di un semiconduttore. Quando un elettrone viene eccitato e passa dalla banda di valenza a quella di conduzione resta una deficienza di un elettrone nella banda di valenza. Questa mancanza è chiamata lacuna. Proprio come l'elettrone nella banda di conduzione è libero di muoversi sotto l'azione di un campo, essendo attratto verso l'anodo a causa della sua carica negativa, nello stesso modo la lacuna nella banda di valenza è libera di muoversi sotto l'azione di un campo. La lacuna si muove invece verso il catodo; si comporta pertanto come una carica positiva uguale in grandezza ed opposta di segno alla carica negativa dell'elettrone. (Naturalmente, le lacune stesse non si muovono in realtà; è l'elettrone che muovendosi

verso l'anodo nella banda di valenza crea questo apparente movimento delle lacune verso il catodo).

Come già trattato, la conduttività di un materiale viene espressa nel modo seguente: $\sigma = e^*(n\mu_n + p\mu_p)$ con n e p densità di elettroni liberi e lacune, rispettivamente, μ_n e μ_p le loro rispettive mobilità. La mobilità è la velocità per unità di campo acquisita da un portatore di carica come conseguenza di un campo elettrico applicato. Questa proprietà è intimamente connessa con la natura della banda di energia da cui la conduttività si origina, cambia con il materiale, e i suoi valori possono essere alterati considerevolmente dalle variazioni di temperatura e purezza del materiale.

1.2 Materiali Semiconduttori Organici per OFETs

E' quasi impossibile catalogare tutti i materiali OFET; nuovi materiali e nuove forme di materiali già conosciuti sono in fase di sviluppo con trattamenti e tecniche di sintesi sempre migliori. La maggior parte di questi materiali, di uso comune, possono essere collocati in diverse classi. I semiconduttori organici sono generalmente piccole molecole o polimeri realizzati da un piccolo gruppo fondamentale di unità monomeriche coniugate. A seconda di come questi elementi sono collegati dipende la loro elaborazione e la loro performance.

1.2.1 Semiconduttori a piccole molecole e polimerici: Aceni e derivati

Le piccole molecole hanno la caratteristica di essere leggere e di solito possono essere purificate e depositate tramite processi di evaporazione termica. Inoltre grazie alle loro proprietà strutturali, i semiconduttori organici a piccola molecola sono stati anche funzionalizzati per essere solubili e possono essere depositati da una soluzione. Come con materiali semiconduttori organici a piccola molecola, la varietà di disposizione di materiali polimerici è quasi infinito. Molti materiali sono a catena, ovvero blocchi fondamentali congiunti tra loro. Le strutture ad anello congiunto costituiscono una grande varietà di materiali semiconduttori organici. Molti di questi anelli congiunti sono planari e rigidi, e ciò porta a proprietà superiori. Questi materiali formeranno films policristallini quando verranno depositati a temperatura ambiente, caratterizzando così una maggiore sovrapposizione π - π tra molecole vicine, che migliorerà il trasporto e le prestazioni complessive degli OFET. Gli aceni sono una serie di anelli di benzene congiunti e sono mostrati in fig. 1.4.

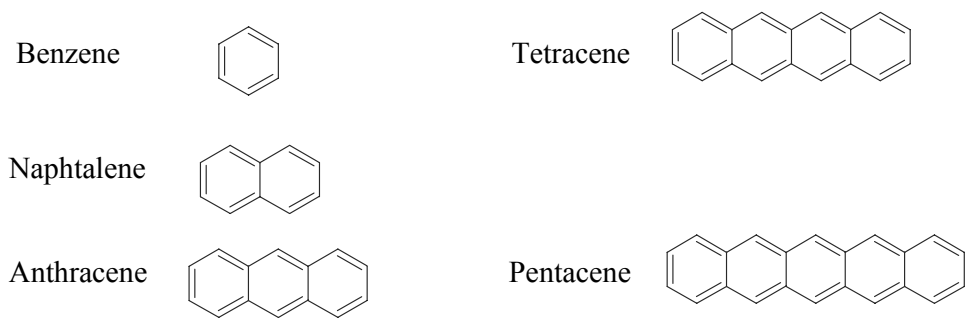


Fig. 1.4 Primi cinque aceni

1.2.2 Pentacene

Il pentacene ($C_{22}H_{14}$) è una molecola organica formata da cinque anelli benzenici congiunti tra loro. Ha un peso molecolare di 278.35uma e le sue dimensioni sono $17,3 \text{ \AA} \times 7,8 \text{ \AA}$. Questo materiale (come gli altri poliaceni) si aggrega in solidi molecolari ordinati, di struttura planare, che interagiscono con i metalli attraverso legami di Van der Waals. Fa parte della famiglia degli aceni, una classe di idrocarburi policiclici aromatici. Essi sono costituiti da un certo numero di anelli benzenici, come abbiamo già visto, 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, in particolare più anelli avremo e minore sarà il gap (così da ottenere un comportamento da semiconduttore). Essendo un polimero, cioè una macromolecola stabile formata da parti più piccole (monomeri) unite a catena tramite un legame covalente, il pentacene ha un comportamento da isolante come i polimeri più comuni. Tutti gli elettroni degli atomi infatti, sono impegnati in legami che tengono insieme il polimero stesso e non si avranno portatori di carica. Per rendere conduttive le molecole possiamo usare due metodi differenti. Il primo metodo implica il drogaggio del materiale organico con elementi elettroconduttori inorganici o con il grafene, tecnica simile a quella dei classici semiconduttori inorganici ma al posto di impurità pari ad un atomo per milione, nei polimeri la quantità di sostanza drogante è notevolmente

superiore e può arrivare anche al 50% della massa totale del composto. Il secondo metodo è più utilizzato e consiste nel sottoporre il polimero, durante la sua crescita (polimerizzazione), a reazioni Redox grazie alle quali si ottiene il comportamento da semiconduttore. Si presenterà però solo una carica localizzata e non una conduzione di elettroni (o lacune) per tutto il reticolo cristallino. Questa carica si disporrà sulla catena e si avrà intorno ad essa una distorsione locale del reticolo, che comporterà, all'interno del gap energetico, una formazione di stati elettronici. Durante la polimerizzazione infatti, si ossida la molecola la quale cede un elettrone lungo la catena formando un polarone (difetto di carica). Questa lacune di elettrone influenza direttamente le capacità conduttive del polimero, che, tramite la mobilità dei polaroni lungo la catena, permette di condurre cariche elettriche. (fig. 1.5)



Fig. 1.5 Struttura a bande degli orbitali molecolari per un polimero.

Tetracene e pentacene sono piccole molecole particolarmente interessanti per gli OFETs. Entrambi si assemblano per formare films policristallini con buone proprietà di trasporto su substrati isolanti e possono anche formare grossi cristalli singoli in condizioni di crescita adeguate. Il pentacene è di gran lunga il più popolare semiconduttore organico per la fabbricazione degli OFET. Nonostante questa popolarità, il pentacene non è il materiale ideale. Infatti, non è solubile in misura rilevante e può essere depositato soltanto tramite processi sottovuoto. Inoltre si ossida in maniera relativamente facile, specialmente in determinate posizioni (6,13), in cui interferisce nel trasporto e cristallizzazione nei dispositivi. Infine, il pentacene può condensare in due fasi cristalline che sono strettamente correlate, ma non perfettamente abbinata. Questo porta spesso a una crescita cristallina polimorfa, che può, a sua volta, portare a una

riduzione delle prestazioni dell'OFET. Diversi approcci sono stati perseguiti per correggere questi problemi. Una strategia per superare tutte le obiezioni contemporaneamente è allegare sinteticamente gruppi di altri materiali in determinate posizioni di pentacene. Quando i gruppi sono adeguatamente posizionati, questi rendono passivi i siti più reattivi della molecola, vincolano la cristallizzazione in una singola fase, e conferiscono solubilità. Oltre a essere solubile, il TIPS pentacene è anche abbastanza leggero da essere purificato e depositato utilizzando sublimazione sottovuoto. La struttura di TIPS pentacene è mostrato in fig. 1.6(a).

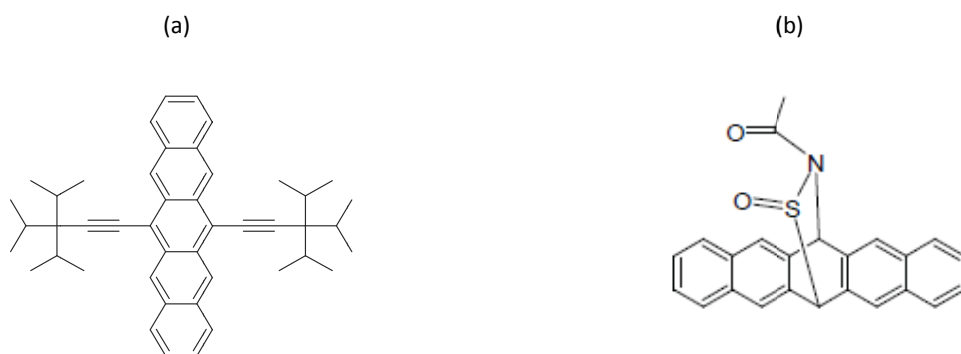


Fig. 1.6 La struttura di diversi pentacene funzionalizzati. (a) TIPS-pentacene, penta cene con gruppi di altri materiali uniti. (b) Un materiale di conversione solubile che può essere stampato e poi convertito in un transistor insolubile in caso di esposizione al calore.

Diversi derivati del pentacene sono stati sviluppati per aggiungere funzionalità al materiale di base. Questi tipi di pentacene possono essere convertiti in films sottili per esposizione al calore. Inoltre recenti studi dimostrano la possibilità di crescere diversi derivati del pentacene e tetracene analoghi che aumentano la stabilità, incorporando gruppi di tiofene nella parte finale. Questo diminuisce la lunghezza di coniugazione che separa banda di valenza e banda di conduzione, migliorando la stabilità ossidativa delle molecole. Un grande interesse è nato anche per altri semiconduttori ad anelli congiunti, specialmente perilene e Rubrene, i quali formano cristalli singoli e vengono usati in dispositivi OFET di una particolare qualità.

1.3 Principi di funzionamento dei dispositivi

1.3.1 Mobilità

La mobilità dei portatori di carica è una caratteristica importante per un dispositivo elettrico, dato che le sue prestazioni dipendono molto da questo parametro. La mobilità μ si misura in $cm^2/V*s$ e viene definita nella relazione che lega la velocità di deriva v_d all'intensità del campo elettrico E : $v_d = \mu * E$.

Applicando quindi un campo elettrico le cariche iniziano a muoversi nella direzione del campo. Tale moto però non è costante per i singoli portatori, che si muovono in moto caotico per vari motivi tra i quali lo scattering, i difetti della struttura cristallina o l'agitazione termica degli atomi che influenzano 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 velocità (ovviamente diversa da quella istantanea, dipendente dal tempo in ogni istante) che chiameremo velocità di deriva. Inoltre come flusso di portatori nella determinata direzione intendiamo la cosiddetta corrente di deriva. Come già detto 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, ovvero la massa che una particella all'interno di un cristallo assume in risposta ad una perturbazione esterna, (oltre che dalla carica q) $\mu = \tau q / m$.

1.3.2 Meccanismi di trasporto

Una delle principali differenze tra un OFET e un MOSFET è che, mentre quest'ultimo lavora in regime di inversione, l'OFET lavora normalmente in regime di accumulazione (figura 1.7). Quando una tensione negativa (positiva) è applicata tra gli elettrodi di gate e source, viene indotto nel semiconduttore un campo elettrico che attrae portatori di carica positiva (negativa) sull'interfaccia semiconduttore-isolante tra gli elettrodi source e drain. Applicando una tensione negativa (positiva) tra drain e source, i portatori di carica positiva (negativa) vengono trasportati attraverso il canale indotto nel semiconduttore. La differenza tra P-channel (canale per le lacune) e N-channel (canale per gli elettroni) nei semiconduttori è dovuta alla differenza di portatori maggioritari dovuta al drogaggio. I FET di Pentacene utilizzano solitamente il canale per le lacune e sono chiamati quindi di tipo p. Il trasporto di carica negli OFET è sostanzialmente bidimensionale. L'accumulazione di carica è altamente localizzata all'interfaccia tra semiconduttore organico e dielettrico.

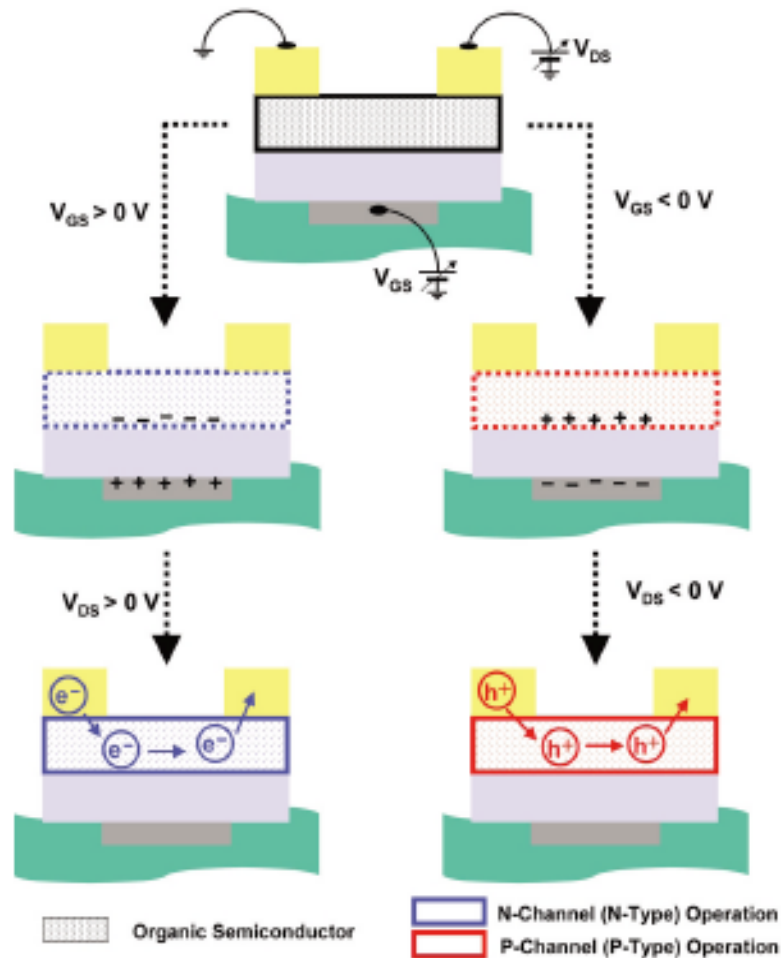


Figura 1.7: Rappresentazione schematica del regime di accumulazione per OTFT: N-channel e P-channel.

Il limite superiore per la mobilità microscopica di cristalli molecolari organici, determinato a 300 K, è compreso tra 1 e $10 \text{ cm}^2 * V^{-1} * s^{-1}$. Le forze di interazione debole nei semiconduttori organici, molto spesso forze di Van der Waals con piccole energie (circa $10 \text{ Kcal} * \text{mol}^{-1}$), possono essere responsabili di questo limite. Nei semiconduttori organici, gli atomi sono tenuti insieme con legami covalenti molto forti. In questi semiconduttori i portatori di carica si muovono come onde piane e hanno una mobilità molto alta ($\mu \gg 1 \text{ cm}^2 * V^{-1} * s^{-1}$). Il trasporto nella banda di valenza o nella banda di conduzione

non avviene nei semiconduttori organici disordinati, come i film policristallini, per i quali il trasporto è dominato dal meccanismo di *hopping*, cioè i portatori di carica “saltano” da uno stato localizzato a un altro tramite scattering fononici (i fononi sono quasiparticelle che descrivono quanti di vibrazione di un reticolo cristallino). In questo caso la mobilità cresce con la temperatura, anche se rimane molto bassa ($\mu \ll 1 \text{ cm}^2 * \text{V}^{-1} * \text{s}^{-1}$). I trasporti in banda e da *hopping* coesistono in materiali che hanno mobilità tra 0,1 e $1 \text{ cm}^2 * \text{V}^{-1} * \text{s}^{-1}$, al di sopra della quale predomina il trasporto a bande, al di sotto invece predomina l'*hopping*. Semiconduttori organici altamente ordinati, come alcuni cristalli di aceni, tra cui il Pentacene, hanno mobilità tali che a temperatura ambiente si trovano in questo range e permettono il trasporto sia di banda che *hopping*. Inoltre sono spesso indipendenti dalla temperatura e questa osservazione permette di escludere che il meccanismo di *hopping* sia attivato solo attivato termicamente. Invece a basse temperature (sotto i 250 K), il trasporto di banda predomina i meccanismi di trasporto negli OTFT di Pentacene policristallini e degli altri aceni. Questo è dovuto al fatto che, a queste temperature, l'energia vibrazionale è molto inferiore a quella dei legami intermolecolari e gli scattering fononici sono poco presenti. A temperature vicine a quella ambiente, gli scattering fononici diventano così frequenti che il contributo del meccanismo banda a banda ai fenomeni di trasporto risulta trascurabile. Al contrario già a partire da queste temperature e via via crescendo, il meccanismo di *hopping* inizia a contribuire. La combinazione di questi due meccanismi spiega il fatto che la mobilità decresca quando la temperatura cresce da pochi K a circa 250 K, dopo di che la mobilità ricomincia a crescere lentamente. Nei sistemi non ordinati invece il meccanismo di trasporto è dominato dalle trappole, le quali sono anche responsabili della dipendenza della mobilità dalla tensione di gate.

1.4 Impiantazione ionica

L'impiantazione ionica è un processo di irraggiamento dello strato superficiale di un solido con un fascio di ioni, ad energie che vanno da pochi eV ai MeV. A seguito di un'impiantazione ionica, un solido cristallino può acquisire, modificare o perdere diverse proprietà fisiche (meccaniche, elettriche, ottiche, magnetiche e proprietà di superconduzione) che sono sensibili alla presenza di una quantità di atomi estranei. L'utilizzo del fascio di ioni offre la possibilità di introdurre una vasta gamma di specie atomiche indipendenti da fattori termodinamici, ottenendo così concentrazioni di impurità e distribuzioni particolari che non sarebbero possibili altrimenti. Il recente interesse per il fenomeno di impiantazione ionica è stato stimolato dalla possibilità di sintetizzare nuovi materiali con potenziali applicazioni nei semiconduttori. L'irraggiamento con un fascio di ioni è un metodo alternativo per introdurre atomi droganti nel reticolo cristallino. In applicazioni tipiche, un fascio di ioni droganti viene accelerato con un potenziale di 10-100 kV. Con diversi tipi di sorgenti di ioni disponibili, un'ampia varietà di fasci può essere prodotta con intensità sufficiente per trattamenti di impiantazione di interesse per la tecnologia dei circuiti integrati; 10^{14} - 10^{15} ioni/cm² è una tipica dose di ioni impiegata per questi processi. Una dose di ioni è definita come il numero di ioni per centimetro quadrato impiantati nel campione. Le caratteristiche principali che hanno portato al successo della tecnica di impiantazione ionica sono: la regione di distribuzione degli ioni energetici, la struttura del reticolo cristallino che si crea, e la posizione degli ioni energetici nel reticolo cristallino. L'impiantazione ionica, non è una tecnica di modifica superficiale, al contrario, gli ioni riescono a penetrare all'interno del materiale fino ad attraversarlo completamente. Questo procedimento di impiantazione è molto utile per modificare le proprietà di film polimerici e per migliorare le loro proprietà elettriche, meccaniche, ottiche e magnetiche attraverso l'interazione tra ioni energetici e atomi o elettroni del polimero. Meno comune è l'impiantazione ionica su semiconduttori organici a piccola molecola. La riorganizzazione della struttura del polimero sotto alte dosi di ioni induce modifiche nelle proprietà del polimero incontaminato. Rispetto ad altri metodi di modifica strutturale dei materiali, la tecnica di impiantazione ionica ha alcuni vantaggi:

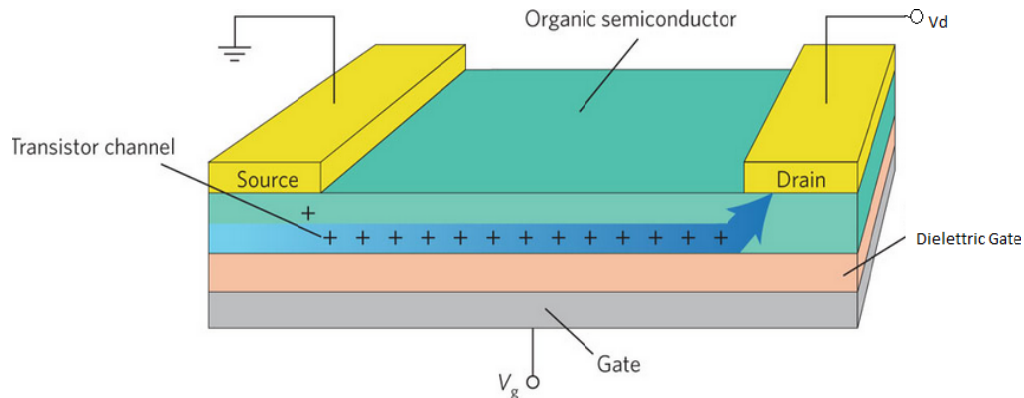
- l'impiantazione ionica può essere usata con qualsiasi elemento, nella forma di ione, per modificare le proprietà di materiali polimerici;
- l'impiantazione ionica è un metodo più preciso di drogaggio e consente di controllare la profondità e la concentrazione di drogaggio rispetto ad altri metodi.

1.5 Tecniche di fabbricazione degli OFET

I semiconduttori organici, a causa della loro struttura di legame di van der Waals, sono caratterizzati da interazioni relativamente deboli tra le molecole. Questo rende possibile il trasporto e la manipolazione di materiali semiconduttori organici senza il bisogno di rompere o riformare legami covalenti. È quindi possibile manipolare le molecole di questi materiali utilizzando una quantità di energia d'ingresso modesta, poiché l'energia di attivazione necessaria per costruire e rompere legami di van der Waals è inferiore a quella della maggior parte dei legami covalenti. Questa interazione intermolecolare debole consente la fabbricazione di OFET utilizzando tecniche che non sono possibili per altri materiali a film sottile caratterizzati da legami covalenti (ad es. la deposizione termica in vuoto e la trasformazione in soluzione). Tuttavia, questo significa anche che la struttura e le proprietà di questi semiconduttori organici possono essere facilmente modificate. Questo capitolo tratterà alcune delle strategie di trasformazione che sono state sviluppate per la fabbricazione OFETs alla luce delle proprietà energetiche e chimiche delle classi di materiali più popolari.

1.5.1 Struttura e tecniche di fabbricazione

Gli OFETs operano attraverso la creazione e l'eliminazione di un strato di portatori di carica attraverso l'interfaccia tra il gate dielettrico e il corpo semiconduttore. Il funzionamento di base è riassunto in fig. 1.8. In un OFET tradizionale, i portatori di carica viaggiano nel canale parallelo alla superficie del gate dielettrico. Gli elettrodi di source e drain forniscono l'accesso al canale e sono progettati per iniettare la carica. È lo spazio tra il source e il drain (il canale), in cui la conduttanza è elevata, che regola la conduttanza dell'intero dispositivo. Il gate è separato dal canale dal dielettrico, così formando un condensatore. È il dielettrico che permette la creazione di un campo attraverso il semiconduttore e il conseguente accumulo e svuotamento dei portatori senza la necessità di una corrente continua applicata.



Charge can flow under an applied source/drain bias

Fig. 1.8 Quando il dispositivo è polarizzato in modo che uno strato di carica si sia formato tra source e drain, la corrente può fluire attraverso il canale. I dettagli dipenderanno dalla grandezza della polarizzazione.

Evaporazione termica

L'evaporazione termica sottovuoto permette la deposizione e la purificazione dei semiconduttori organici a piccola molecola. Il materiale viene posto sottovuoto e riscaldato. Una volta che la pressione di vapore del materiale riscaldato supera la pressione iniziale nella camera, i materiali evaporano e condensano sulle superfici fredde su cui si depositano. L'alto peso molecolare dei semiconduttori organici a grosse molecole non permette questo tipo di deposizione. L'evaporazione termica di metalli e materiali semiconduttori è in genere effettuata in condizioni di alto o ultra alto sottovuoto. Questo viene fatto per tre motivi in particolare. Per primo, l'evacuazione della camera riduce la pressione parziale di ossigeno o altri gas con cui i materiali potrebbero reagire. Il secondo motivo riguarda la pressione di vapore che per la maggior parte dei solidi è bassa, ed evaporando sotto vuoto permette a questi materiali di evaporare. Infine, il libero cammino medio del materiale evaporato è aumentato notevolmente rispetto alla distanza source-substrato, permettendo alla sostanza evaporata di muoversi verso il substrato senza essere deviata.

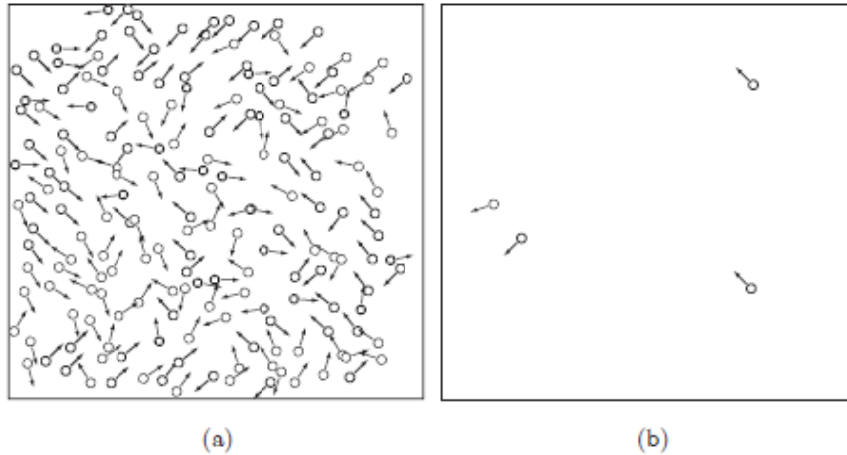


Fig. 1.9 Uno schema che mostra la presenza di gas ad (a) alte pressioni e (b) basse pressioni. La pressione è una funzione del numero di collisioni con il contenitore e tra le molecole stesse. Il cammino libero medio delle molecole del gas è una funzione della densità molecola di gas (e quindi della pressione).

I gas possono essere visti come insiemi di particelle che collidono elasticamente tra loro e hanno una energia cinetica totale che dipende dalla temperatura del gas. Si può vedere come il libero cammino medio per un gas sia proporzionale alla pressione nella seguente:

$$\lambda = \frac{KT}{4 \pi \sqrt{2} p r^2} \quad (1,2)$$

Dove r è il raggio molecolare effettivo e p è la pressione in pascal. Per l'aria (in questo caso consideriamo la pressione in torr) può essere approssimato a:

$$\lambda = \frac{0,005 \text{ cm}}{p} \quad (1,3)$$

In aria ed a temperatura ambiente, un tipico libero cammino medio è di 65 nm. I materiali evaporati a pressione atmosferica, quindi, subiranno molti urti prima di percorrere qualsiasi distanza apprezzabile. Pressioni tipiche per evaporazione sotto vuoto termico sono 10^{-6} - 10^{-8} torr.

Deposizione da fase liquida

I processi di deposizione da fase liquida sono una parte importante di molte tecniche di fabbricazione degli OFET. Poiché le singole molecole nei solidi organici sono debolmente legate, questi legami possono essere dissociati attraverso l'esposizione a solventi. Molti materiali semiconduttori organici sono stati progettati per essere solubili o disperdibili in soluzione, approfittando di questa proprietà. Isolanti e conduttori possono essere depositati utilizzando la soluzione di deposizione per formare altri strati negli OFETs o nei circuiti integrati basati sugli OFET. Le cere solide sono una classe di materiali che è anche compatibile con i processi di deposizione liquida. Queste possono essere riscaldate nella testina di stampa e depositate sul substrato tenuto al di sotto del punto di fusione del materiale.

Rivestimento uniforme e stampa

Molte strategie sono state sviluppate per il rivestimento coperto dei semiconduttori. Un gran numero di queste sono state applicate alla deposizione di semiconduttori organici, isolanti organici e strati di soluzioni metalliche utilizzati negli OFETs.

Le strategie di deposizione più utilizzate sono:

- Rivestimento per centrifuga (Spin coating)
- Rivestimento per immersione (Dip coating)

La prima (rivestimento per centrifuga) è una procedura che consiste nel depositare, sul substrato solido, una quantità di una soluzione molto diluita di un certo materiale polimerico. Quest'ultimo viene successivamente messo in rapida rotazione tramite un apposito strumento al fine di distribuire il fluido sul substrato per effetto della forza centrifuga. Il secondo (rivestimento per immersione) è un processo utilizzato per depositare film sottili su un substrato solido tramite l'immersione di questo in una vasca contenente il materiale da depositare in soluzione, a cui fa seguito la successiva rimozione e asciugatura. Per quanto riguarda la stampa invece, essa comprende una

famiglia di tecniche che contemporaneamente depositano e modellano un materiale bersaglio. Come con il rivestimento, la stampa viene utilizzata per depositare su una gamma completa di materiali conduttori, isolanti e semiconduttori. La stampa a getto di inchiostro, tra le altre, ha dominato la fabbricazione degli OFET, grazie alla sua eccellente compatibilità chimica e la disponibilità di testine di stampa così sofisticate per la comunità di sviluppo.

Capitolo 2

2 Caratterizzazione elettrica

2.1 Assorbimento e Fotocorrente spettrale

Tra le transizioni elettroniche presenti nei fotoconduttori una delle più comuni è quella che avviene mediante assorbimento e eccitazione. Questo tipo di transizione si può dividere in tre tipi differenti. La prima transizione corrisponde all'assorbimento della radiazione da parte degli atomi del cristallo stesso, che producono un elettrone libero in banda di conduzione e una lacuna in banda di valenza per ogni fotone assorbito (il fotone o quanto di luce è la parte elementare di energia che costituisce la radiazione elettromagnetica). Il secondo tipo di transizione si basa sull'assorbimento di fotoni in prossimità di imperfezioni nel cristallo, che produce così un elettrone libero e una lacuna per ogni fotone assorbito. L'ultimo tipo di transizione consiste nell'emissione di un elettrone dalla banda di valenza verso un livello non occupato del difetto, producendo così una lacuna libera e un elettrone in prossimità del difetto per ciascun fotone assorbito. Questo fenomeno di transizione elettronica permette di spiegare cosa accade quando un materiale viene irraggiato con un fascio luminoso.

Possiamo definire la fotocorrente (PhotoCurrent) come il rapporto tra il numero di elettroni del materiale e il numero di fotoni incidenti: $PC = \frac{Ne}{Nph}$. In un semiconduttore con densità di elettroni e lacune libere rispettivamente n_0 e p_0 , la conduttività al buio σ_0 è data, come abbiamo già visto, da:

$$\sigma_0 = e(n_0\mu_{n0} + p_0\mu_{p0}) \quad (2,1)$$

dove e è la carica elettrica e μ_{n0} e μ_{p0} sono le mobilità. Se esponiamo il materiale ad un flusso di fotoni, la conduttività può aumentare se l'assorbimento della radiazione elettromagnetica permette ad un elettrone situato nella banda di valenza di superare l'energy gap e occupare uno stato libero in banda di

conduzione. Questo è permesso solo se è soddisfatta l'equazione di Einstein, cioè se $h\nu \geq E_g$, dove E_g è la larghezza dell'energy gap. Oppure è possibile un aumento della conducibilità se nel band gap sono presenti degli stati difettivi e $h\nu \geq E_t$, dove E_t è la differenza di energia tra il difetto e la banda di conduzione o la banda di valenza, a seconda che il difetto è una trappola per elettroni o per lacune, rispettivamente. Quindi, facendo una scansione della luce a varie lunghezze d'onda, si otterrà che quando l'energia del fotone è tale da permettere una transizione dell'elettrone o della lacuna tra un livello energetico e la banda di conduzione o di valenza, rispettivamente, lo spettro di fotocorrente presenterà dei picchi in corrispondenza dei livelli energetici foto-eccitati. Sotto questa condizione, la conduttività di un materiale alla luce diventa $\sigma_L = \sigma_0 + \Delta\sigma$, dove con $\Delta\sigma$ si indica la *fotoconduttività*. Quando un materiale è esposto ad una radiazione elettromagnetica, l'assorbimento di un fotone provoca la generazione di una coppia elettrone-lacuna e quindi un aumento della conducibilità:

$$\sigma + \Delta\sigma = e [(n + \Delta n)(\mu_n + \Delta\mu_n) + (p + \Delta p)(\mu_p + \Delta\mu_p)] \quad (2,2)$$

con Δn e Δp densità dei portatori.

Questa espressione tiene conto del fatto che la fotoeccitazione può andare a influire su due diversi parametri della conducibilità quali la densità dei portatori e la loro mobilità. Per quanto riguarda il primo fattore si ha generalmente $\Delta n = R\tau$, in cui R è il tasso di foto eccitazione e τ è la vita media del portatore. Quest'ultima dipende direttamente dal tasso di ricombinazione il quale non è dovuto solamente alla ricombinazione elettrone-lacuna, ma coinvolge altri meccanismi intermedi causati dai difetti. Quando un portatore libero è catturato da un difetto, la probabilità di ricombinarsi con uno di segno opposto aumenta notevolmente; tuttavia la probabilità per il portatore di essere emesso dalla trappola prima che possa ricombinarsi è finita, pur essendo piccola. Entrambe queste probabilità dipendono dal livello energetico della trappola e dall'energia assorbita dal portatore. Quest'ultima a sua volta, varia con la lunghezza d'onda incidente e con il tasso di fotoeccitazione. Sapendo che la vita media di un portatore si può esprimere come: $\tau = 1/(vsN)$, dove v è la velocità del portatore, s è la sezione d'urto di cattura e

N è la concentrazione delle trappole, possiamo definire la fotocorrente, in un fotoconduttore, $I_{ph} = \frac{eF}{Tr}$ dove e è la carica elettronica, F è il numero di portatori fotoelettricamente eccitati nella banda di conduzione per secondo e in movimento con mobilità μ , e $Tr = \frac{d^2}{V\mu}$ è il tempo di transito (con d distanza da un elettrodo e V tensione applicata). Verrà analizzato ora il comportamento della mobilità. I processi che possono influenzare questa grandezza sono i seguenti:

1. variazione, tramite la fotoeccitazione, degli scattering. Questa variazione è dovuta al cambiamento di densità e di sezione d'urto delle impurità cariche;
2. eccitazione di un portatore in una banda con diversa mobilità;
3. riduzione delle altezze delle barriere di potenziale tra i grani di un materiale policristallino. Poiché i materiali organici trattati in questo lavoro sono materiali policristallini è opportuno soffermarsi sull'ultimo punto. Un materiale policristallino è composto da grani che hanno un'orientazione diversa tra di loro. Le interfacce tra questi grani sono caratterizzate da stati di interfaccia che si possono caricare elettricamente e generano così delle barriere di potenziale. Allora la fotoeccitazione può influire sul trasporto nei seguenti modi:
 1. incrementando la densità di portatori liberi in tutto il materiale;
 2. abbassando l'altezza della barriera a causa di una variazione della carica negli stati tra i grani;
 3. aumentando la possibilità di attraversare la barriera per effetto tunnel (l'effetto tunnel è un effetto quanto-meccanico e prevede che una particella abbia una probabilità diversa da zero di attraversare una barriera di potenziale maggiore dell'energia totale della particella).

Inoltre distinguendo i casi tra isolanti e semiconduttori, possiamo dire che nei primi i valori di densità dei portatori Δn e Δp potrebbero essere molto più grandi rispetto ai corrispondenti valori di densità di cariche libere nel buio n_0 e p_0 . Nei semiconduttori spesso accade il contrario, e l'effetto delle radiazioni può essere considerato come una piccola perturbazione su una grande densità di portatori al buio. In un materiale non omogeneo in cui n e p non sono uniformi su tutto il materiale, la fotoconduttività può derivare da un secondo meccanismo che coinvolge la riduzione per irraggiamento della resistenza dovuta alla presenza di barriere di potenziale nel materiale.

Consideriamo per esempio un materiale con una regione ad alta conduttività separata da una stretta regione a bassa conduttività nel buio; Il flusso di corrente attraverso il materiale è limitato dalla presenza della regione a bassa conduttività, che agisce da barriera per il flusso tra le regioni ad alta conduttività. La luce assorbita nella regione a bassa conduttività può quindi ridurre la resistenza di queste barriere e la corrente che fluisce all'interno dell'intero materiale risulta maggiore rispetto a quella del materiale non irradiato. Possiamo concludere quindi, per i motivi appena trattati, che studiando la variazione di fotocorrente con l'energia dei fotoni incidenti e ottenendo uno spettro di fotocorrente, si può indagare la presenza di imperfezioni nel materiale e individuarne la loro distribuzione energetica nel gap. Un altro aspetto importante capace di essere rilevato dalle misure di fotocorrente è lo spessore dello strato attivo del materiale.

2.2 Apparato sperimentale

Per le misure di fotocorrente sono state fatte numerose prove per tarare lo strumento e ottimizzare la risposta di alcuni FET organici di prova. La lampada utilizzata è una QTH (Quartz Tungsten Halogen), la quale ha la caratteristica di non presentare picchi caratteristici di luminosità, perciò non occorre utilizzare filtri per eliminare il contributo di determinati regioni di lunghezze d'onda, λ . Lo spettro elettromagnetico indagato parte da $\lambda=450$ nm a $\lambda=800$ nm. Quando un fascio di luce incide su un reticolo è diffratto in diversi fasci. Il fascio corrispondente alla trasmissione diretta è chiamato ordine zero di diffrazione. Rispetto alla direzione individuata dal fascio di riferimento è possibile misurare l'angolo di diffrazione che caratterizza ogni fascio deviato. Il reticolo di diffrazione, nel nostro caso, viene ruotato da un motorino passo-passo collegato a un generatore di tensione. La luce monocromatica viene fatta passare per una fenditura, il cui spessore è stato fatto variare per cercare una buona sensibilità e allo stesso tempo un segnale intenso. Il fascio luminoso viene focalizzato con uno specchio e la collimazione viene eseguita manualmente variando la distanza campione-specchio massimizzando il segnale di corrente. Nel suo assetto finale il circuito in cui è inserito il transistor è mostrato in figura 2.2. La tensione del generatore nel circuito è stata anch'essa variata a resistenza costante di $100\text{ K}\Omega$ per cercare il segnale ottimale, nel caso dei FET irraggiati si è usata una tensione di $1,5\text{ V}$. La resistenza di carico è stata messa in parallelo a una capacità di 4 nF , utilizzata come filtro per il rumore di fondo, necessaria affinché il circuito RC risponda più velocemente del chopper. La frequenza del chopper è stata tenuta costante a 10 Hz . L'apparato sperimentale è mostrato in figura 2.1.

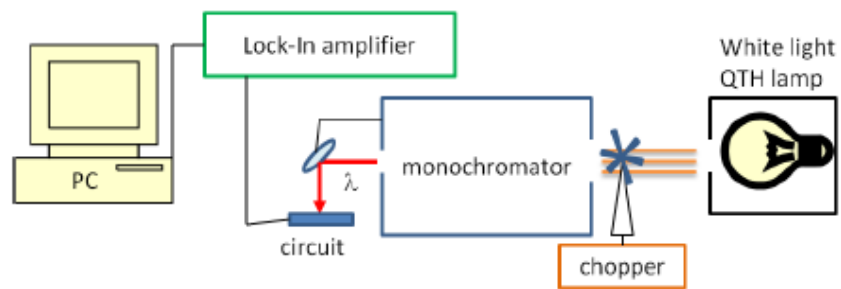


Fig. 2.1 Schematizzazione dell'apparato sperimentale

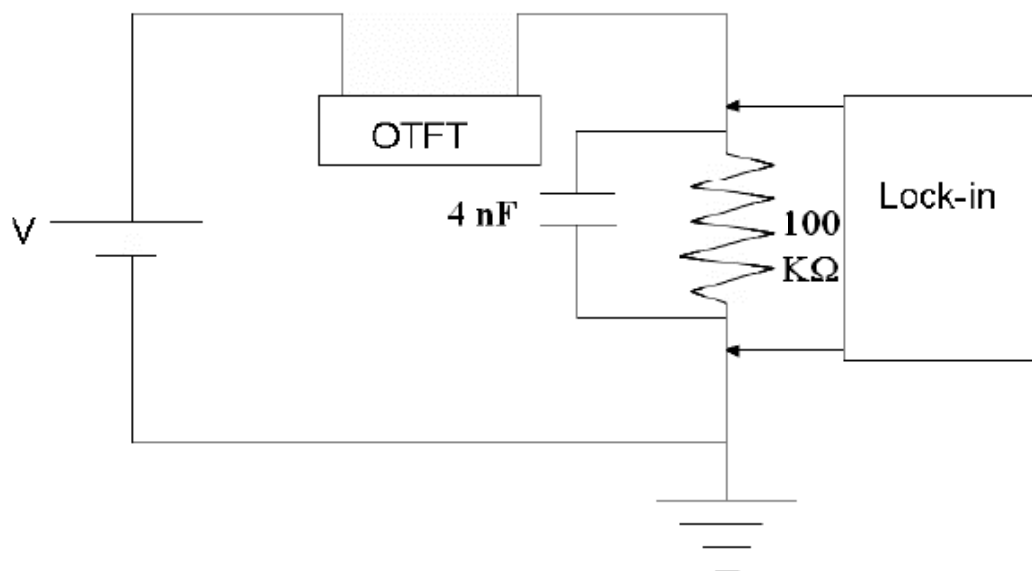


Fig. 2.2 Circuito utilizzato per le misure di foto corrente

2.3 Caratterizzazione elettrica

Le curve caratteristiche di un OTFT sono descritte da un determinato modello. Prima di tutto bisogna fare delle considerazioni che permettono di trovare le soluzioni del modello:

- 1) si tiene in considerazione solo la corrente di deriva, cioè la corrente dovuta ai portatori maggioritari, trascurando quella di diffusione (ovvero la corrente dovuta ai portatori minoritari);
- 2) si considera la mobilità costante;
- 3) si utilizza un'approssimazione per quanto riguarda la lunghezza del canale (cioè il canale, che determina il flusso di portatori da un elettrodo all'altro, viene considerato molto più lungo di quanto sia spesso lo strato di isolante).

Spieghiamo brevemente cosa intendiamo per regime di accumulazione e regime di inversione. Nel caso di FET a canale n, il primo regime si verifica quando all'elettrodo di gate viene imposta una tensione negativa rispetto all'elettrodo sottostante, generalmente posto a massa. In questa configurazione le lacune si accumulano in un piccolo strato in prossimità del gate. Il secondo regime si verifica quando all'elettrodo di gate viene imposta una tensione positiva superiore ad una certa tensione, detta tensione di soglia, cioè la minima differenza di potenziale applicabile tra gate e source del transistor per formare il canale. Il confine tra regime di accumulazione, e regime di inversione è chiamata tensione di soglia V_t del dispositivo. Se la tensione di gate è minore di V_t ($V_{GS} < V_t$), ci troviamo nella regione di cutoff in cui il transistor è spento, pochissime cariche sono presenti nel canale e una corrente infinitesima, chiamata IOFF, passa attraverso di esso. In questo caso la corrente di drain è molto piccola $I_D = I_{OFF}$. Per piccole tensioni tra drain e source e con una tensione di gate maggiore rispetto a quella di soglia abbiamo: $V_{GS} - V_{DS} > V_t$. Il campo indotto dal gate è distribuito quasi uniformemente lungo il canale di conduzione, inducendo quindi nel canale una distribuzione di carica uniforme. Così il dispositivo lavora in regime lineare. In questo modo il transistor è modellato come un resistore la cui resistività è determinato dalla mobilità e da fattori geometrici ($\mu^* \frac{W}{L}$).

La parte del canale vicina al source ha un'altezza (h_s) proporzionale all'intensità di campo elettrico in quel punto, cioè

$V_{GS} - V_t$, e allo stesso modo l'altezza del canale in prossimità del drain (h_d) è proporzionale a $V_{GS} - V_t - V_{DS}$. Considerando inoltre la proporzionalità con la capacità di gate per unità di area: $C_{ox} = \epsilon_{ox}/x_{ox}$, dove ϵ_{ox} è la costante dielettrica dell'ossido e x_{ox} lo spessore dell'ossido, avremo le formule:

$$C_{ox}(V_{GS} - V_t) = qnhs \quad ; \quad C_{ox}(V_{GS} - V_t - V_{DS}) = qnhd \quad (2,3)$$

con le quali calcoliamo la densità di carica per unità di superficie agli estremi del canale.

Date queste relazioni, le inseriamo nella formula della conduttanza

$$\frac{1}{R} = \frac{Wh\sigma}{L} \quad (2,4)$$

con $\sigma = qen\mu$ conduttività del materiale, W L e H rispettivamente spessore, lunghezza e altezza del canale. Otteniamo quindi:

$$\frac{1}{R} = \mu \frac{Wnq (hs+hd)/2}{L} = \mu C_{ox} \frac{W (V_{gs}-V_t) + (V_{gs}-V_t-V_{ds})}{2L} \quad (2,5)$$

Ciò comporta una corrente di drain I_D , che aumenta linearmente con la tensione tra drain e source, nella regione lineare (in cui $V_{GS} > V_t$ e $V_{DS} < V_{GS} - V_t$):

$$I_D = \mu C_{ox} \frac{W (V_{gs}-V_t) + (V_{gs}-V_t-V_{ds})}{L} V_{ds} = \frac{W}{L} \mu C_{ox} (V_{GS} - V_t - \frac{V_{DS}}{2}) V_{DS} \quad (2,6)$$

(grazie alla Legge di Ohm : $V = R \cdot I$) dove, W è lo spessore del canale, μ è la mobilità dei portatori di carica, C_{ox} è la capacità del dielettrico di gate e L è la lunghezza del canale. Per tensioni di drain source maggiori ($V_{DS} > (V_{GS} - V_t)$) si forma una regione di svuotamento all'interfaccia tra semiconduttore e isolante. Questo fenomeno è chiamato pinch-off. Da quel punto in poi la

corrente di drain satura, cioè un ulteriore aumento della tensione V_{DS} non provoca significativi cambiamenti nella corrente, che dipenderà solo da V_{GS} e quindi dal campo elettrico indotto. La corrente nella zona di saturazione viene descritta dalla seguente equazione:

$$I_D = \frac{1}{2} \frac{W}{L} \mu C_{ox} (V_{GS} - V_t)^2 \quad (2,7)$$

In figura 2.3 viene mostrata la struttura dell' OFET e il suo comportamento nei diversi regimi.

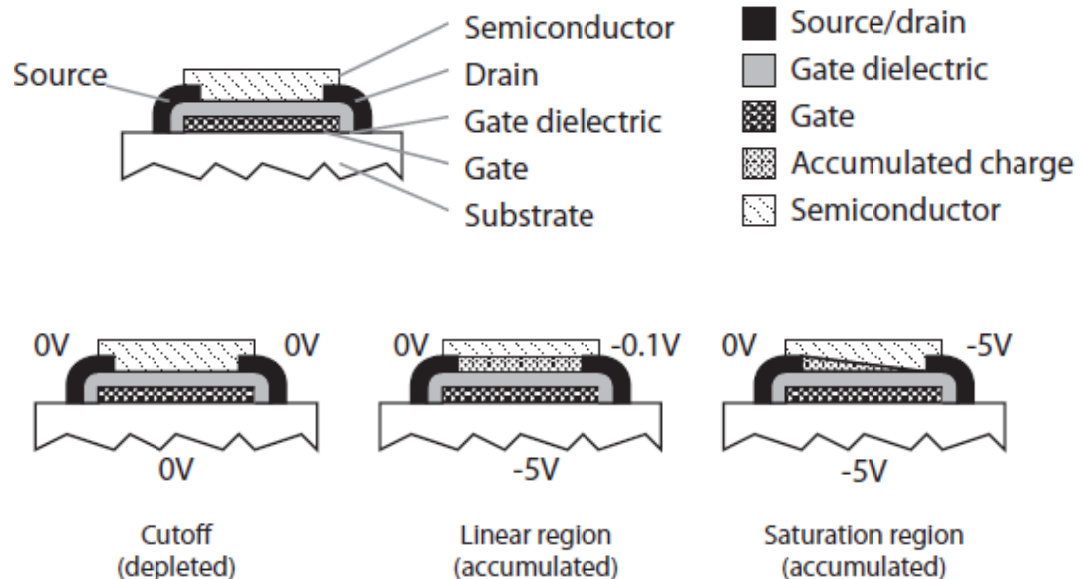


Fig. 2.3 Struttura e comportamento dell'OFET

Il tipico grafico che descrive la caratteristica di un OFET in regime di accumulazione è mostrata nella figura 2.4, dove sono specificate anche la regione lineare e di saturazione. Nella figura 2.5 invece è rappresentata la transcaratteristica nella regione di saturazione dalla quale si possono misurare i parametri principali di un OFET: la tensione di soglia V_t , la mobilità, e le correnti di drain I_{ON} e I_{OFF} .

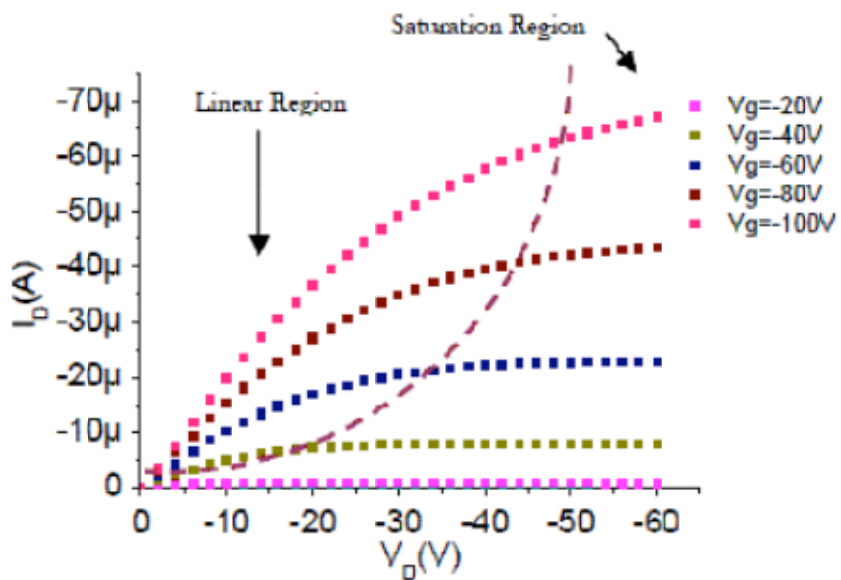


Fig. 2.4 Caratteristica I_D - V_D di un OFET in regime di accumulazione al variare di V_g .

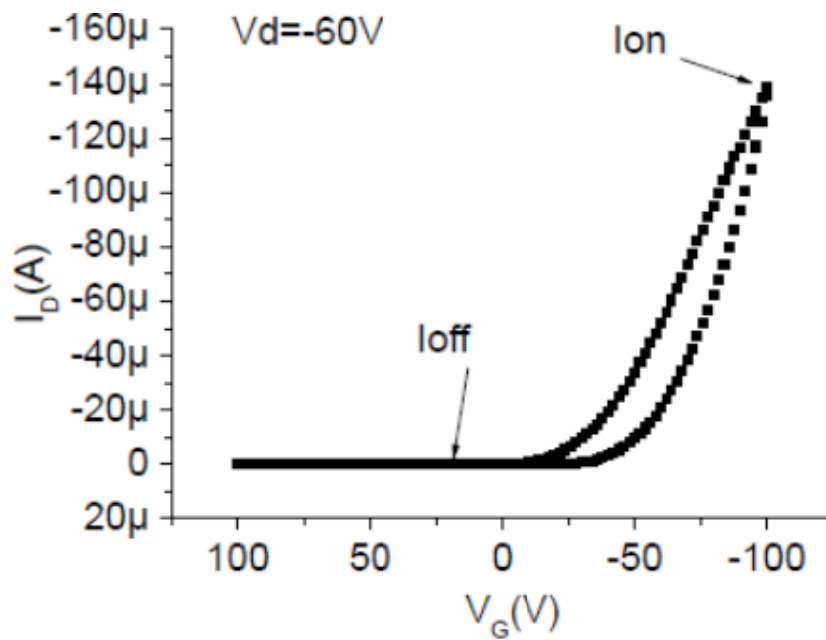


Figura 2.5 Transcaratteristica nella regione di saturazione.

2.4 Tecniche di indagine sperimentale: set-up IV

Tramite le curve caratteristiche di un dispositivo possiamo determinare le sue principali proprietà di trasporto. Anche noi quindi ci siamo ricavati tali curve tramite misurazioni della corrente di uscita in relazione alla tensione di ingresso, che variava di piccoli step attraverso un software precedentemente impostato. L'apparato sperimentale per questo tipo di misure consiste in due generatori di tensione 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 $\pm 200\text{V}$ 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 generatore di tensione è dotato di due input, ovvero una boccola rossa e una nera, che erogano una differenza di potenziale. Nonostante possano essere utilizzati manualmente, con molteplici funzioni, 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. Per la connessione abbiamo utilizzato delle punte ad alta precisione per contattare i tre terminali dei transistor, un generatore di tensione è stato usato esclusivamente per il gate, mentre il drain è stato collegato ad una coppia di boccole (quindi rossa e nera) del secondo generatore di tensione, ed infine il source è stato collegato alla boccola nera di entrambi i generatori di tensione. Ovviamente sono state effettuate le misure sia nella zona lineare che in quella di saturazione del dispositivo. Il circuito del set-up sperimentale è mostrato in Fig. 2.6.

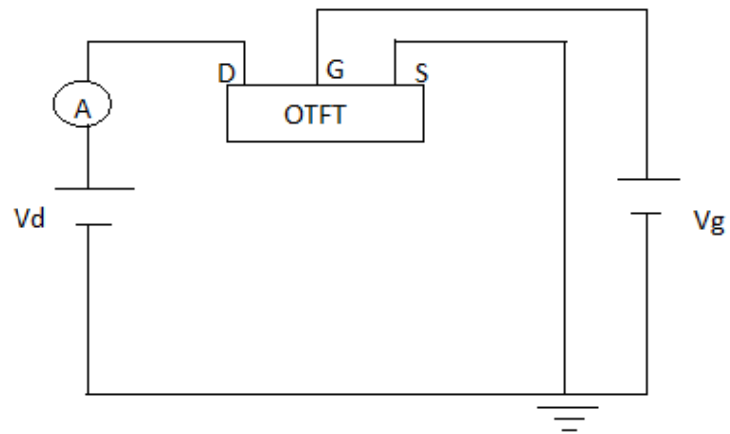


Fig. 2.6 Circuito usato nelle tecniche di indagine

Capitolo 3

3 Misure di fotocorrente e caratteristiche IV

3.1 Campioni analizzati

I campioni che abbiamo analizzato sono transistor fabbricati all'università di Cagliari. In particolare, ho utilizzato transistor a canale p, realizzati usando il TIPS-pentacene come semiconduttore organico. La serie presa in considerazione (chiamata serie T) è composta da 3 campioni, irraggiati tramite protoni con energia di 3MeV, caratterizzati da dosi differenti (T1=reference, T2 = 1×10^{11} p/cm², T3= 1×10^{12} p/cm²), e comprende dispositivi con capacità del dielettrico di gate :

$C_{OX} = 65 \frac{nF}{cm^2}$. Per quanto riguarda la struttura di questi transistor invece, i contatti di source e drain sono di oro, mentre il dielettrico è composto da strati di Al₂O₃ e da un film sottile di parilene, il cui spessore se variato può permettere di cambiare la capacità del dielettrico.

In figura 3.1 è mostrata la struttura dei campioni utilizzati.

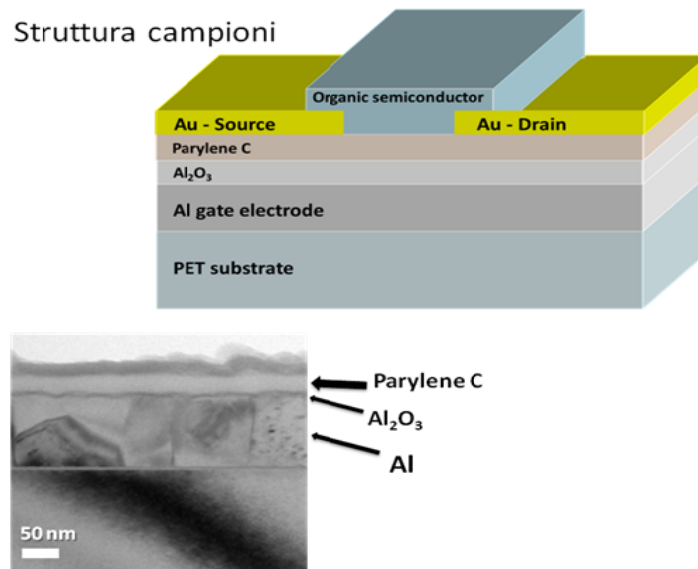


Fig. 3.1 Struttura dei dispositivi

3.2 Spettri di fotocorrente

Ad una prima osservazione degli spettri, non possiamo affermare con certezza che questi dipendano solo dalle proprietà del materiale. Infatti i picchi che notiamo potrebbero essere dovuti allo spettro della luce incidente. Per risolvere questo problema è necessario normalizzare gli spettri di fotocorrente, dividendo per gli spettri di intensità luminosa (Fig. 3.2; Fig. 3.3). Questi ultimi sono misurati tramite uno strumento, chiamato termopila, che permette appunto di misurare il flusso di fotoni. Ciò è possibile perché la termopila, rispetto ad altri strumenti, è caratterizzata da una risposta indipendente dalla lunghezza d'onda incidente.

L'intensità della luce incidente è definita come : $I_{ph}(\lambda) = N_{ph} \cdot h\nu$,
dove N_{ph} è il numero di fotoni incidenti e $h\nu$ è l'energia di ogni fotone. Consideriamo, inoltre, l'intensità della corrente misurata: $I(\lambda) = e N_e \mu V$, con e carica dell'elettrone, N_e numero di elettroni, μ e V mobilità e tensione rispettivamente. Il rapporto tra le due equazioni precedenti ci da :

$$\frac{I(\lambda)}{I_{ph}(\lambda)} = \frac{e N_e \mu V}{N_{ph} h\nu} \quad (3,1)$$

In figura 3.4, osserviamo gli spettri finali di fotocorrente dei campioni con diversi dosaggi. Si è identificato l'energy gap E_g a 1,59 eV (T1), 1,62 eV (T2), 1,65 eV (T3) e i tre picchi principali a 2,19 eV, 1,98 eV, 1,84 eV nella distribuzione della densità degli stati elettronici. Dato che le variazioni di band gap rientrano nel range dell'errore sperimentale e le posizioni dei picchi sono le stesse per tutti i campioni, possiamo concludere che le proprietà ottiche del pentacene non sono state modificate dall'irraggiamento con protoni.

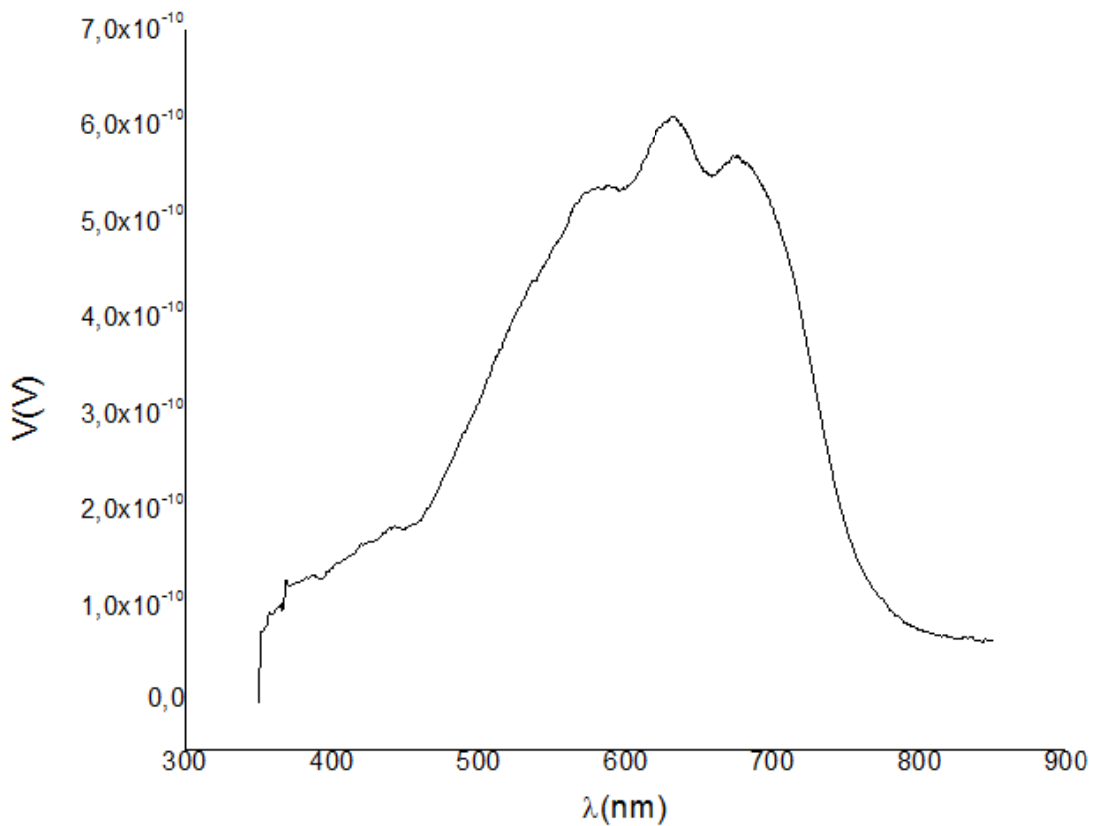


Fig. 3.2 Spettro prima di essere normalizzato

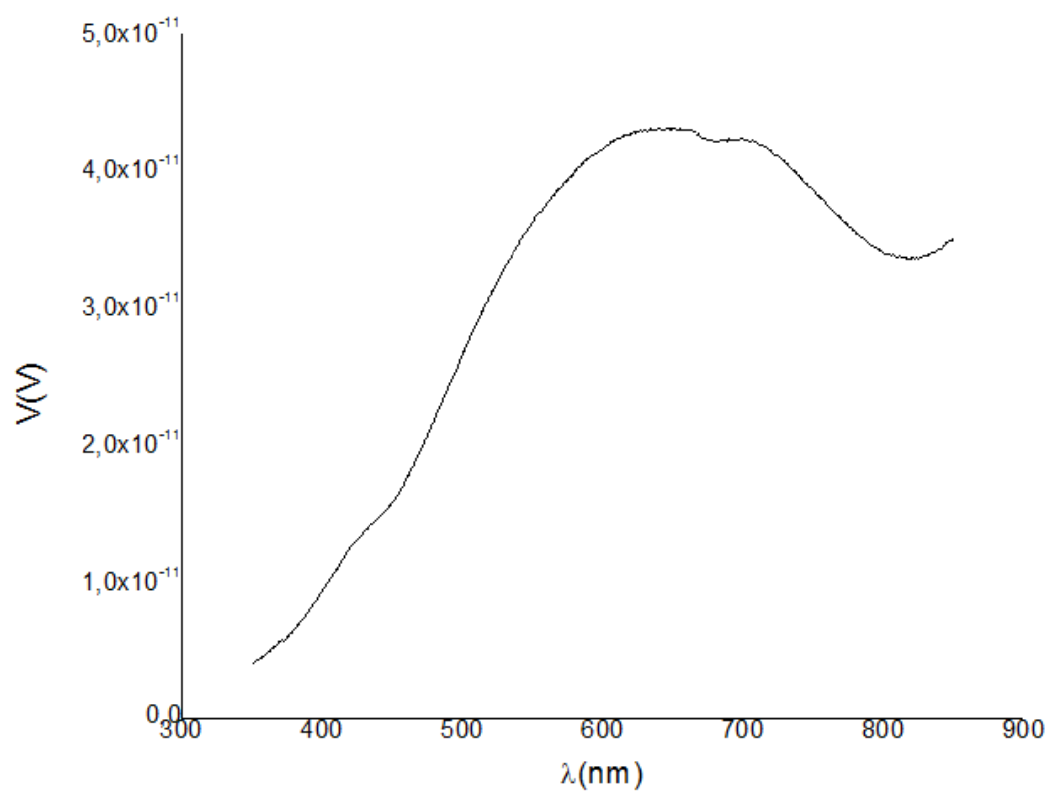


Fig. 3.3 Spettro in tensione della intensità luminosa in funzione della lunghezza d'onda

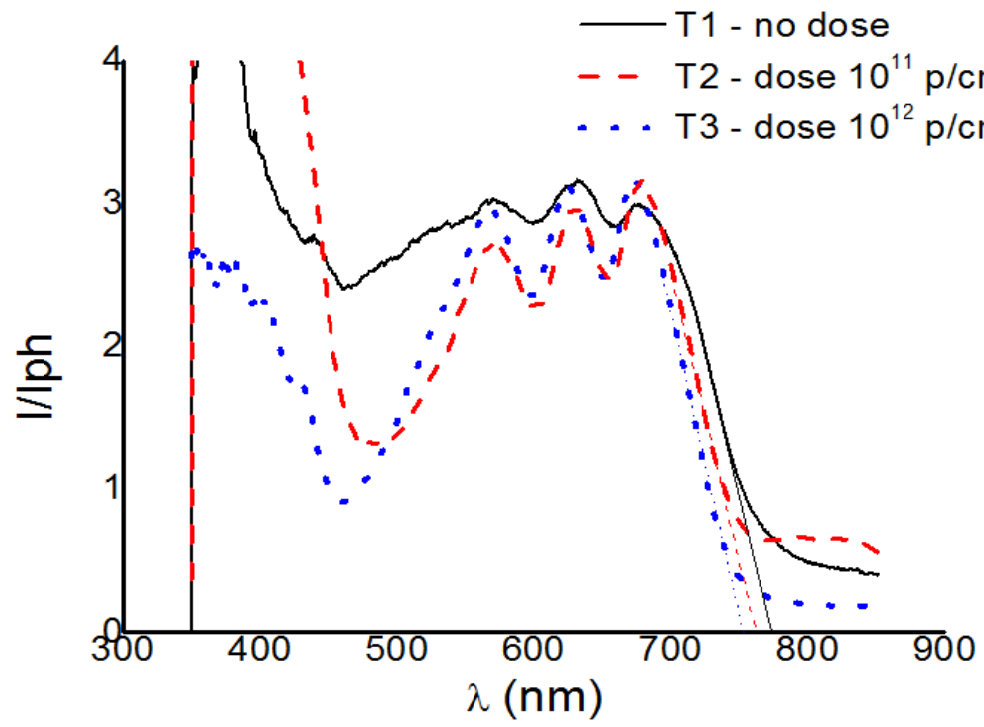


Fig. 3.4 Spettro finale

3.3 Caratteristiche I-V

Per quanto riguarda lo studio delle caratteristiche abbiamo utilizzato un software particolare chiamato Origin. Tramite la formula che definisce la corrente I_D nella zona di saturazione (2,7), abbiamo trovato i valori della tensione di soglia V_t e della mobilità μ . Si ha infatti :

$$\sqrt{I_D} = \sqrt{\frac{W}{2L} \mu C_{OX}} (V_{GS} - V_t) = \sqrt{\frac{W}{2L} \mu C_{OX}} V_{GS} - \sqrt{\frac{W}{2L} \mu C_{OX}} V_t$$

$$\longrightarrow \sqrt{I_D} = a + b V_{GS} \quad (3,2)$$

dove $a = -V_t \times \sqrt{(W \mu C_{OX} / 2L)}$ e $b = \sqrt{(W \mu C_{OX} / 2L)}$
 Perciò, la tensione di soglia $V_t = -a/b$ e la mobilità μ si ottiene dall'equazione:

$$\mu = \frac{2L}{W C_{OX}} b^2 \quad (3,3)$$

con $L = 20 \mu\text{m}$, $W = 10000 \mu\text{m}$ e $C_{OX} = 65 \text{ nF/cm}^2$.

Vediamo quindi le caratteristiche dei tre dispositivi :

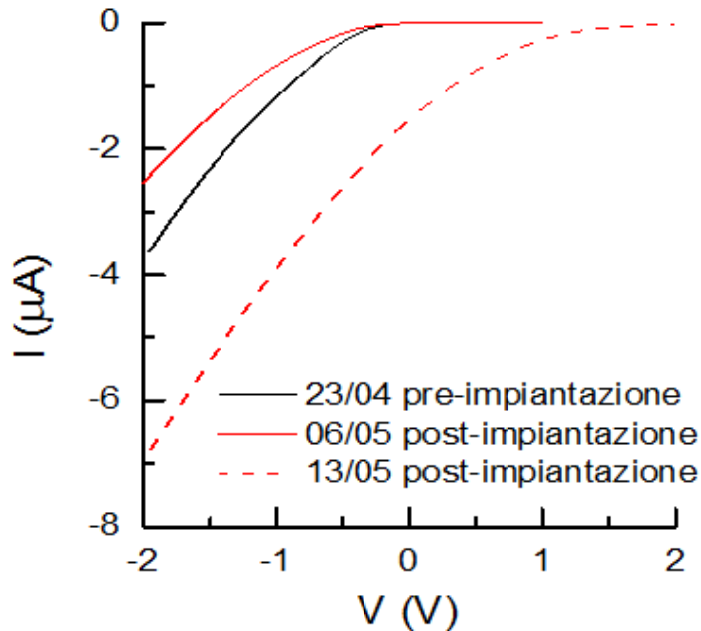


Fig. 3.5 Caratteristiche in diversi periodi del campione T1, con $V_d = -2V$.

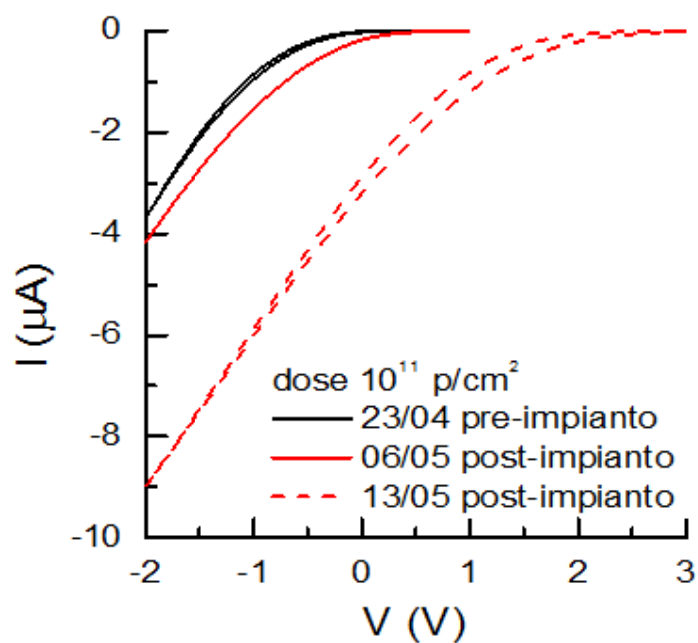


Fig. 3.6 Caratteristiche precedenti e seguenti l'impiantazione sul campione T2, con $V_d=-2\text{V}$.

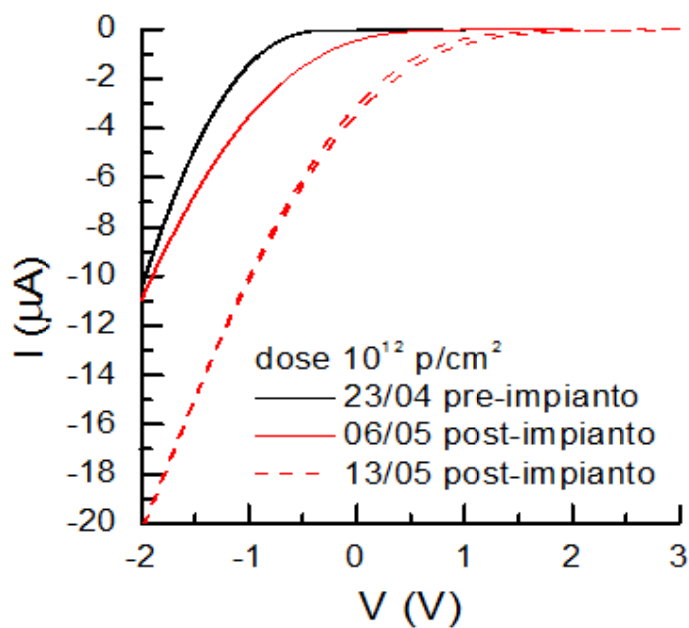


Fig. 3.7 Caratteristiche precedenti e seguenti l'impiantazione sul campione T3, con $V_d=-2\text{V}$.

Tramite un fit lineare dei valori \sqrt{ID} , fatto con Origin, troviamo i valori di a e b.

La tabella 3.I indica i valori di mobilità e tensione di soglia dei tre campioni, calcolate con le formule (3,2) e (3,3) :

Tabella 3.I: valori della tensione di soglia (Vt)

	Vt pre (23/04)	Vt post (06/05)	Vt post (13/05)	ΔVt (06/05)	ΔVt (13/05)	Mu pre (23/04)	Mu post (06/05)	Mu post (13/05)	$\Delta\mu/\mu$ % (06/05)	$\Delta\mu/\mu$ % (13/05)
T1- reference	-0.02	+0.44	+1.39	+0.46	+1.42	0.068	0.031	0.033	54	49
T2 – dose $10^{11} p/cm^2$	+0.41	+0.49	+ 2.16	+0.08	+1.75	0.044	0.034	0.031	22	33
T3 – dose $10^{12} p/cm^2$	-0.38	+0.39	+1.27	+0.77	+1.65	0.19	0.092	0.095	51	50

Si è osservato un comportamento simile tra i transistor che hanno subito impiantazione ionica (T2 e T3) e quello non trattato (T1). Inoltre, è emerso che i transistor sono perfettamente funzionanti anche dopo l'irraggiamento e il loro degrado è simile in tutti e tre i campioni (leggermente maggiore per quelli irraggiati, T2 e T3, che in quello non trattato, T1). Per quanto riguarda l'andamento della tensione di soglia Vt dei campioni di TIPS pentacene analizzati, vediamo che non segue un trend ben definito. La mobilità μ sembra invece calare con la dose di impiantazione, anche se l'andamento rimane indefinito. Si potrebbe, allora, affermare che i trattamenti effettuati non danneggiano le caratteristiche del dispositivo. Il pentacene, pertanto, si può considerare una buona alternativa ai dispositivi in silicio, per applicazioni in cui è richiesta una resistenza alle radiazioni. Rimane da risolvere il problema dei tempi di commutazione, ovvero la causa limitante la mobilità elettronica dei semiconduttori organici.

Capitolo 4

Conclusioni

Questo lavoro di ricerca è stato particolarmente utile per lo studio generale fatto su particolari tipi di materiali, ovvero i semiconduttori organici, e sulle loro proprietà, in particolare la mobilità e la conduttività. Si è cercato, inoltre, di mettere in evidenza la struttura che caratterizza questi semiconduttori e la loro funzionalità nella creazione di dispositivi elettronici. Per quanto riguarda i dispositivi abbiamo studiato i Transistor Organici a Effetto di Campo (OFET), spiegandone brevemente la struttura, il funzionamento e i meccanismi che li caratterizzano, mettendo anche in evidenza il trattamento dell'impiantazione ionica.

Poiché questo lavoro si è basato principalmente su misure di fotocorrente spettrale, abbiamo studiato la teoria alla base di questo fenomeno. Abbiamo quindi descritto l'apparato sperimentale utilizzato per ottenere le misure di fotocorrente e la caratterizzazione elettrica che ci ha permesso di studiare le proprietà dei dispositivi tramite le curve caratteristiche.

Infine è stato utilizzato un programma per lo studio dei dati e delle misure ottenute, che permette di rappresentare l'andamento della corrente del dispositivo in funzione della tensione applicata. Da questi dati sono stati calcolati i valori di tensione di soglia V_t e mobilità μ , e dal loro trend abbiamo notato come il pentacene è un semiconduttore organico resistente all'irraggiamento di protoni.

Bibliografia

- [1] Jacob Millman, Arvin Grabel, Pierangelo Terreni, Eletttronica di Millman, Quarta edizione, McGraw-Hill, (2004).

- [2] A. Facchetti, Semiconductors for Organic Transistors, Materials Today, <http://www.sciencedirect.com>, (2007).

- [3] Ioannis Kymissis, Organic Field Effect Transistors, Theory, Fabrication and Characterization, Springer

- [4] S. M. Sze, Kwok K. Ng, Physics of Semiconductor Device, Wileyinterscience, (2007).

- [5] P. Cosseddu, S. Lai, M. Barbaro, A. Bonfiglio, Ultra-low voltage, organic thin film transistors fabricated on plastic substrates by a highly reproducible process, Appl. Phys. Lett. 100, 093305 (2012)

- [6] Richard H.Bube, Photoconductivity of solids, John Wiley and Sons, inc.

- [7] N.V.Joshi, Photoconductivity: art, science, and technology, Marcel Dekker, inc.