

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

**CARATTERIZZAZIONE MICROSCOPICA DI UN
TRANSISTOR ORGANICO A EFFETTO DI CAMPO**

Relatore:
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:
Francesco Calavalle

Correlatore:
Dott. Tobias Cramer

Sessione II
Anno Accademico 2013/2014

Sommario

Negli ultimi anni uno dei settori di ricerca più interessanti in ambito tecnologico è sicuramente quello dell'elettronica organica. Lo sviluppo è spinto dai vantaggi che portano i dispositivi basati su materiali organici: bassi costi di produzione, facilità di fabbricazione su grandi aree e flessibilità. In questa tesi andiamo ad esaminare un transistor organico a effetto di campo (OFET) dal punto di vista macroscopico e microscopico, cercando di mettere in relazione le sue caratteristiche morfologiche ed elettriche. Il dispositivo sottoposto ai test è un OFET realizzato con TIPS-pentacene come semiconduttore. Dai risultati ottenuti si evince che le prestazioni elettriche del transistor sono fortemente legate alla microstruttura assunta dal materiale organico durante la deposizione. I primi due capitoli illustrano i principi di funzionamento degli OFET e la tecnica SPM (scanning probe microscopy) utilizzata per l'indagine microscopica. Il terzo e quarto capitolo descrivono rispettivamente gli apparati sperimentali e i risultati ottenuti dall'indagine su due aree diverse del dispositivo.

Indice

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | OFET (Organic-Field-Effect-Transistor) | 7 |
| 1.1 | Principi di funzionamento | 7 |
| 1.2 | Caratterizzazione | 9 |
| 1.3 | Materiali organici | 12 |
| 1.3.1 | Molecole coniugate | 12 |
| 1.3.2 | Tecniche fabbricazione di OFET | 13 |
| 2 | Scanning probe microscopy | 15 |
| 2.1 | Principi operazionali di SPM | 15 |
| 2.2 | Elementi di scansione | 16 |
| 2.3 | Dispositivi di controllo | 18 |
| 2.3.1 | Dispositivi di posizione | 18 |
| 2.3.2 | Protezioni contro agenti esterni | 19 |
| 2.4 | AFM (Atomic Force Microscopy) | 21 |
| 2.4.1 | Non-contact AFM | 22 |
| 2.5 | EFM (Electric Force Microscopy) | 26 |
| 2.5.1 | EFM standard | 26 |
| 2.5.2 | Enhanced EFM | 28 |
| 2.5.3 | SKPM (Scanning Kelvin Probe Microscopy) | 30 |
| 3 | Apparati sperimentali | 31 |
| 3.1 | Probe station | 31 |
| 3.2 | Keithley 2614 | 31 |
| 3.3 | Park NX10 AFM | 32 |
| 3.4 | Setup della misura SKPM | 33 |
| 4 | Risultati | 35 |
| 4.1 | OFET: semiconduttore TIPS-Pentacene | 35 |
| 4.2 | Caratterizzazione | 36 |
| 4.3 | Topografia con AFM | 39 |
| 4.3.1 | Area 1 | 39 |
| 4.3.2 | Area 2 | 42 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.4 | Mappatura del potenziale con SKPM | 44 |
| 4.4.1 | Area 1 | 44 |
| 4.4.2 | Area 2 | 46 |

Introduzione

Il principio dei transistor a effetto di campo (FET: field-effect-transistor) è proposto per la prima volta da J.E.Lienfield nel 1930, l'idea era quella di un transistor che si comportasse come un condensatore, il campo elettrico dovuto alla tensione di gate avrebbe modulato il passaggio di corrente attraverso il semiconduttore tra gli elettrodi di source e drain. Solo nel 1960 Kahng e Atalla danno alla luce il primo MOSFET (metal-oxide-semiconductor-FET) utilizzando silicio come semiconduttore. Questi dispositivi sono tutt'ora alla base dell'elettronica moderna sia come componenti discreti sia in circuiti integrati che contano miliardi di unità. Negli anni successivi la richiesta di costi più bassi e metodi di fabbricazione più convenienti ha portato allo sviluppo di innumerevoli tipi di transistor basati su diversi materiali semiconduttori. Nel 1987 Koezuka e collaboratori sviluppano il primo organic-field-effect-transistor (OFET), utilizzando un polimero chiamato polythiophene come semiconduttore. Questi dispositivi sono stati creati per realizzare prodotti elettronici a basso costo, flessibili e su grandi aree (Fig. 1), come ad esempio i recenti display per televisori o cellulari.

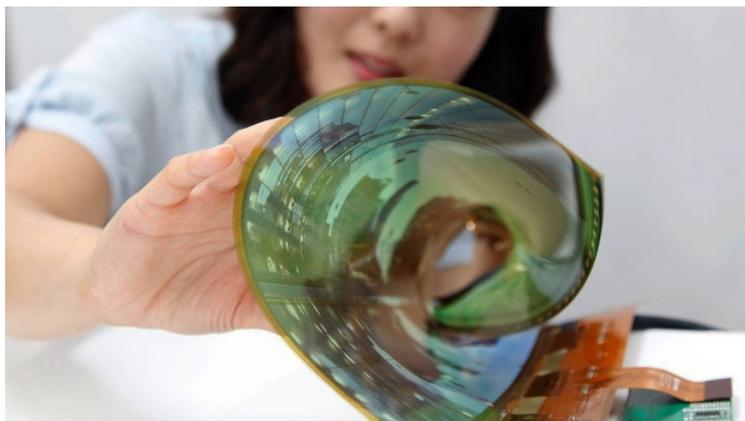


Figura 1: Display flessibile basato su OFET, [1]

Per sfruttare al meglio i semiconduttori organici, la geometria più utilizzata nella costruzione di OFET è quella ripresa dai TFT (thin-film-transistor) al silicio, cioè basata su film sottili. Le caratteristiche e le prestazioni elettriche di un OFET sono fortemente legate alla sua struttura microscopica: morfologia, geometrie dei cristalli, difetti che fanno da trappole per i portatori di carica e altri aspetti che riguardano la microstruttura dei semiconduttori. In questa tesi esamineremo un transistor organico, al fine di evidenziarne le caratteristiche macroscopiche e microscopiche per poi metterle a confronto. Lo strumento utilizzato è un microscopio a scansione di sonda (SPM) con cui abbiamo lavorato in due diverse modalità, AFM (atomic force microscopy) per generare immagini morfologiche del campione su scala nanometrica e SKPM (scanning kelvin probe microscopy) per mappare il potenziale di superficie su aree di poche decine di micron.

Capitolo 1

OFET (Organic-Field-Effect-Transistor)

In questo capitolo andremo a descrivere il funzionamento e le caratteristiche generali dei transistor a effetto di campo nella configurazione a film sottile, successivamente illustreremo brevemente cristalli organici che possono fungere da semiconduttori. Per semplicità di esposizione supporremo che il dispositivo descritto sia a canale-n, in quanto è sufficiente cambiare i segni di tensione e corrente per descrivere il comportamento di transistor a canale-p.

1.1 Principi di funzionamento

Un OFET con geometria a film sottile, è un particolare tipo di transistor a effetto di campo composto da sottili strati di materiali sovrapposti, tramite particolari tecniche di deposizione su substrati plastici o di vetro. Come mostrato in Figura 1.1 (in alto) sono dispositivi a tre terminali; gli elettrodi di source e drain sono direttamente collegati al semiconduttore, mentre il terminale di gate è isolato da esso tramite un sottile strato di dielettrico andando a formare una sorta di condensatore tra semiconduttore e metallo (gate). Si possono avere strutture bottom-gate (come in figura) o con il gate sopra dielettrico e semiconduttore top-gate.

Il terminale di source in genere, fa da riferimento per il dispositivo ed è posto a massa, anche se essendo solitamente identico al drain la scelta è arbitraria. Quando non è applicata tensione al gate $V_{GS} = 0$ o $V_{GS} < V_{th}$ (threshold voltage), il transistor è spento e una piccola corrente scorre attraverso il semiconduttore a causa dei portatori di carica intrinseci nel materiale. Polarizzando direttamente il gate $V_{GS} > V_{th}$, tra source e drain si forma un canale conduttivo composto dalle cariche attratte sull'interfaccia dielettrico/semiconduttore (Figura 1.1, in mezzo). In questo caso diventa possibile, applicando un poten-

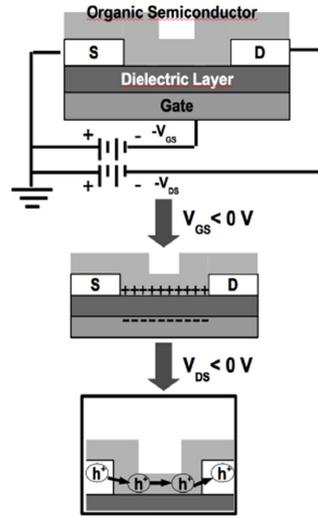


Figura 1.1: Sezione tipica di un transistor organico con variazioni delle tensioni su gate e drain rispetto a source.
[3]

ziale tra source e drain, il trasporto di carica e il transistor si dice "accesso" (Figura 1.1, in basso). A $V_{DS} = 0$, la densità di carica nel canale è uniforme, quindi si misura una corrente nominalmente nulla [3].

Zona lineare o ohmica

Per $V_{GS} > V_{th}$ e $V_{DS} < (V_{GS} - V_{th})$, i portatori di carica nel canale sono attirati verso il drain e il transistor si comporta come un resistore, l'intensità della corrente di drain I_D è controllata dalla V_{GS} e cresce linearmente con la tensione V_{DS} . Si ottiene la relazione:

$$I_D = \frac{W}{L} C_i \mu (V_{GS} - V_{th} - \frac{V_{DS}}{2}) V_{DS} \quad (1.1)$$

dove W è la larghezza del canale, L la lunghezza, C_i è la capacità dello strato di dielettrico μ la mobilità elettronica e V_{th} è la tensione di gate alla quale inizia a scorrere corrente (threshold voltage).

Zona di saturazione o attiva

Per $V_{GS} > V_{th}$ e $V_{DS} \geq (V_{GS} - V_{th})$, si forma una depletion region nei pressi del drain e il canale viene strozzato, condizione di pinch-off, e come risultato si

ha che la corrente I_D satura diventando indipendente da V_{DS} . Con l'aumento della tensione di drain la depletion region si estende verso il source, tuttavia anche se il canale è strozzato, la conduzione è ancora permessa grazie al forte campo elettrico che c'è tra canale e drain. L'intensità della corrente di drain è modulata soltanto da V_{GS} e rimane pressochè costante a parte una piccola dipendenza relativa a V_{DS} dovuta all'effetto Early. Si ottiene la relazione:

$$I_D = \frac{W}{2L} C_i \mu (V_{GS} - V_{th})^2. \quad (1.2)$$

Per entrambe le equazioni sono state fatte due assunzioni:

- (i) approssimazione di canale graduale, il campo elettrico longitudinale attraverso il canale sia trascurabile rispetto a quello trasversale;
- (ii) comportamento costante di μ vs V_{GS} ovvero assumere la mobilità una costante intrinseca del semiconduttore.

La caratteristica di output, ci mostrerà in modo molto chiaro il comportamento descritto (Fig 1.3).

1.2 Caratterizzazione

Per mostrare le caratteristiche generali di un transistor a effetto di campo è stato misurato un campione fabbricato con un ossido di alluminio come semiconduttore che ci mostra le classiche curve di trasferimento (Figura 1.2) e uscita (Figura 1.3) dei transistor a effetto di campo. I FET sono descritti da un certo numero di parametri caratteristici: mobilità μ , tensione di soglia V_{th} , rapporto on/off di corrente $I_{on/off}$, sub-threshold slope e tensione di accensione V_{on} . Questi parametri possono essere estratti dalle caratteristiche in Fig. 1.2 [2].

Mobilità

La mobilità elettronica è la relazione tra velocità media dei portatori di carica e campo elettrico applicato lungo il canale, si esprime in $cm^2(Vs)^{-1}$. A livello microscopico le cariche accelerano a causa della forza dovuta al campo elettrico e periodicamente scatterano dissipando parte dell'impulso ricevuto. Il parametro μ , può essere estratto facendo un fit lineare direttamente sulla

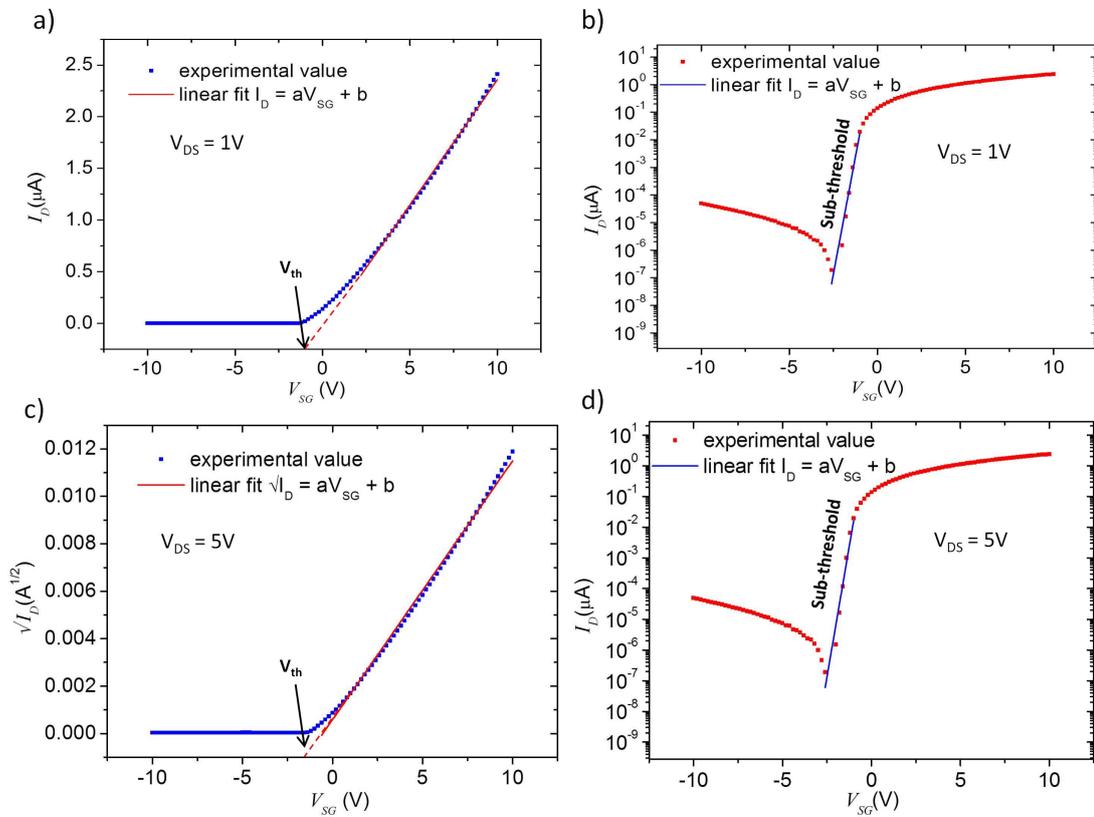


Figura 1.2: Caratteristiche di trasferimento in zona lineare a), b) e in regime di saturazione c), d); a sinistra in scala lineare e a destra in scala logaritmica.

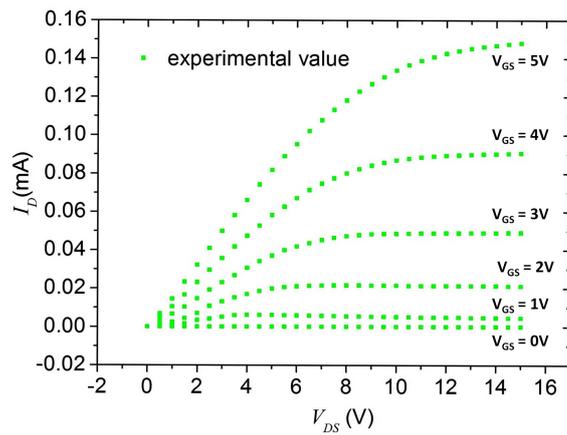


Figura 1.3: Caratteristica output di un TFT a canale-n con variazioni di V_{GS} .

curva di trasferimento (Fig 1.2a); per la regione di saturazione invece è necessario eseguire il best fit sulla curva $\sqrt{I_D}$ vs V_{GS} (Fig 1.2c). Dalle equazioni (1.1),(1.2), scritte nella forma $y = ax + b$ otteniamo:

$$\mu = \frac{aL}{WC_iV_{DS}} \quad (1.3)$$

in regime lineare;

$$\mu = \frac{a^2L}{WC_i} \quad (1.4)$$

in regime di saturazione.

Threshold Voltage

Chiamata anche tensione di soglia, è la tensione di gate alla quale inizia a scorrere corrente attraverso il canale. La possiamo ricavare ancora dalle caratteristiche, intercettando con la retta di fit l'asse delle tensioni V_{GS} (figura 1.2a-c) e operando come per la mobilità otteniamo un'espressione per V_{th} ; $V_{th} = -(b/a)$ (valida per entrambi i regimi in questo caso). A causa del graduale "turn on" dei transistor, il procedimento di misura descritto non è l'unico [2], infatti il problema principale sta nel fatto che senza una discontinuità netta della caratteristica, la misura dipende necessariamente dalla porzione di dati su cui si fa il fit.

Sub-threshold slope

La subthreshold slope è la pendenza inversa della caratteristica in scala semi-logaritmica al di sotto della soglia e rappresenta quanto velocemente cresce la corrente di drain rispetto alla tensione di gate. Si esprime in mV/decade e solitamente viene calcolata nella zona di massima pendenza della caratteristica (Fig 1.2b-d), la corrente in questa regione di sub-threshold è una funzione delle concentrazioni di portatori di carica nel canale.

$V_{ON}, I_{on/off}$

Gli ultimi due parametri V_{ON} e $I_{on/off}$ possono essere ricavati anch'essi dai plot in scala semilogaritmica (Fig 1.2b-d). Rappresentano rispettivamente la tensione alla quale I_D si innalza sopra il livello di rumore dato dalla corrente a transistor spento e il rapporto tra massimo e minimo di corrente, ovvero una stima dell'amplificazione del dispositivo.

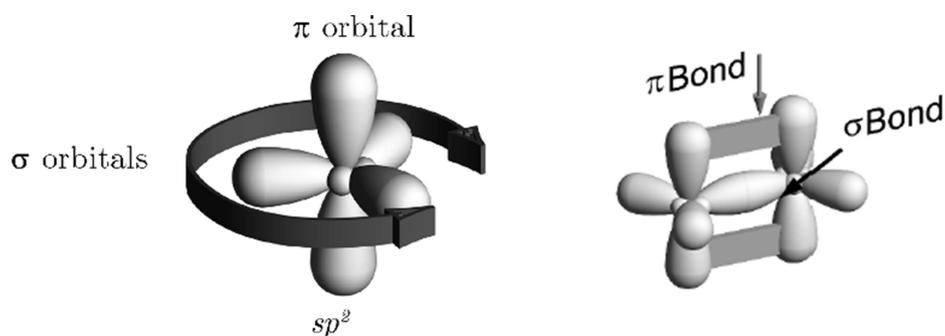


Figura 1.4: a) modello 3D dell'orbitale ibrido sp^2 ; b) doppio legame carbonio-carbonio.

[2]

1.3 Materiali organici

L'aggettivo organici, sta a indicare che l'elemento fondamentale dei composti di cui sono costituiti questi materiali è il carbonio. Il carbonio è un elemento molto interessante per le sue proprietà: è un elemento di piccole dimensioni, con bassa elettronegatività, appartiene al IV gruppo e ha la facoltà di ibridarsi in varie forme. Grazie a queste caratteristiche è particolarmente versatile al legame chimico con una vasta gamma di elementi e con se stesso; infatti sia in natura che in laboratorio la chimica organica è in grado di fornire un gran numero di materiali basati sul carbonio.

1.3.1 Molecole coniugate

Gli orbitali atomici del carbonio, hanno la particolarità di potersi ibridare in diverse geometrie grazie alla sovrapposizione degli orbitali p e s . Il risultato ottenuto dalle diverse sovrapposizioni è di tre orbitali chiamati sp , sp^2 , sp^3 , rispettivamente per la sovrapposizione di s con uno, due o tutti tre gli orbitali p . Come mostrato in Fig. 1.4, l'orbitale sp^2 ha struttura trigonale planare con angoli di legame di 120 gradi, l'atomo di carbonio ibridato in questo modo è in grado di formare un legame doppio con un altro atomo di carbonio. Il legame frontale dell'orbitale ibrido viene chiamato σ ed è piuttosto forte, mentre il legame laterale tra i p_z è detto π ed è più debole.

Aumentando il numero di atomi di carbonio di cui è composta la molecola, la densità elettronica diventa complessa da descrivere infatti è difficile stabilire

l'esatta configurazione dei legami. Mentre i legami σ sono fissi e si trovano sempre tra due atomi di carbonio, i legami π riescono a spostarsi da un sito atomico all'altro. Proprio per questo i materiali con atomi di carbonio vicini ibridati sp^2 , i quali generano nuvole di elettroni π delocalizzati, sono detti coniugati. Nei semiconduttori organici cristallini sono proprio gli elettroni delocalizzati a consentire il passaggio di corrente tramite la formazione di *polaroni*, mentre nei materiali amorfi il trasporto di carica avviene per *hopping* [2].

1.3.2 Tecniche fabbricazione di OFET

I materiali organici per la fabbricazione degli OFET, possono essere divisi in alcune grandi classi che sono alla base di tutte le molecole organiche per semiconduttori. In genere si tratta di piccole molecole o polimeri costituiti da gruppi fondamentali coniugati. I principali sono polithiopheni, polifluoreni, aceni e derivati di quest'ultimo che si possono presentare sotto forma di cristalli o composti amorfi in relazione alle condizioni in cui vengono depositati. Di seguito andiamo a illustrare alcune delle tecniche più diffuse.

Elettropolimerizzazione

L'elettropolimerizzazione è stata una delle prime tecniche di sintesi di polimeri per OFET e può essere utilizzata solo su substrati conduttivi. Per prima cosa si deposita il semiconduttore sugli elettrodi e successivamente si espande sull'isolante per accrescimento laterale, come risultato si ottiene un film disordinato e un'interfaccia isolante-semiconduttore di bassa qualità. Inoltre il polimero ottenuto è nella sua forma ossidata ed è quindi necessario eseguire una riduzione (elettrochimicamente) per renderlo semiconduttivo, aumentando ulteriormente il grado di disordine. Oggi questa tecnica è ormai stata abbandonata per la realizzazione di OFET [5].

Deposizione in soluzione

Una delle tecniche più eleganti per realizzare un film sottile è chiamata spin-coating. Questa tecnica consente di controllare lo spessore degli strati e di ottenere un alto grado di omogeneità. La condizione imposta è la solubilità dei polimeri, sfortunatamente molti di essi non lo sono e per renderli tali si innestano dei gruppi solubili allo scheletro del composto di partenza [5].

Evaporazione in vuoto

Lo spin-coating, per le condizioni che richiede, è spesso non applicabile con molecole di piccole dimensioni, perciò sono preferibili tecniche di evaporazione

in cui si scalda il materiale in condizioni di bassa pressione. Il processo avviene in una camera per l'alto vuoto o ultra alto vuoto; il materiale organico viene messo in una vasca metallica e scaldato per effetto joule o con cannoni elettronici, mentre il substrato viene posizionato poco al di sopra della vasca. I vantaggi dell'evaporazione sono il grado di purezza, di ordine e il controllo sullo spessore del film. A differenza dello spin-coating è richiesta però una strumentazione molto più sofisticata [5].

Tecniche di stampa

La stampa è una delle tecniche più economiche e innovative per la fabbricazione di OFET che consiste nel costruire un film sottile depositando "inchiostro" strato per strato. Il processo richiede la solubilità dei polimeri che andranno a formare "l'inchiostro", limitando anche in questo caso il numero di composti da poter utilizzare. Per evitare la diffusione del fluido di stampa e quindi migliorare la risoluzione, vengono realizzati dei pattern idrorepellenti in modo da confinare i dispositivi [4].

Capitolo 2

Scanning probe microscopy

La microscopia a scansione di sonda (SPM), è una delle potenti tecniche di indagine moderna che permette di investigare la morfologia e le proprietà locali superficiali di corpi solidi, con una elevatissima risoluzione spaziale. Durante gli ultimi anni si è rivelata fondamentale nello sviluppo della nanoscienza e delle nanotecnologie soprattutto sulle strutture a film sottile. In questo capitolo descriviamo i principi fisici alla base della tecnica e alcune modalità interessanti in cui possono lavorare gli SPM.

2.1 Principi operazionali di SPM

L'analisi di microstrutture e di proprietà locali delle superfici è eseguita dagli SPM utilizzando speciali punte molto sottili. Le dimensioni tipiche dell'apice della punta sono di circa dieci nanometri e la distanza punta-campione si aggira intorno ai 0.1-10 nanometri. In questo range di distanze vengono rilevati diversi tipi di interazione a seconda della modalità in cui si fa la scansione (forza atomica, magnetica, elettrostatica e corrente di tunnel).

Considerando gli aspetti comuni di funzionamento delle varie modalità, supponiamo che una generica interazione sia caratterizzata da un parametro P che dipende dalla distanza punta-campione $P = P(z)$. Il parametro, può essere utilizzato in un sistema di feedback (FS) che controlla la distanza z in modo da mantenere P uguale a un valore P_0 (costante), impostato dall'operatore. Al variare della distanza punta-campione, il parametro P cambia e induce il sistema di feedback a inviare un segnale differenziale amplificato al trasduttore piezoelettrico (PT) che controlla la separazione z , riportando il valore di ΔP a zero. Grazie a questo sistema gli SPM moderni sono in grado di controllare la distanza punta-campione con una precisione che arriva fino ai centesimi di Angstrom. Mentre la punta viene spostata lungo la superficie, la topografia del campione fa variare il parametro di interazione P . Il sistema di feedback

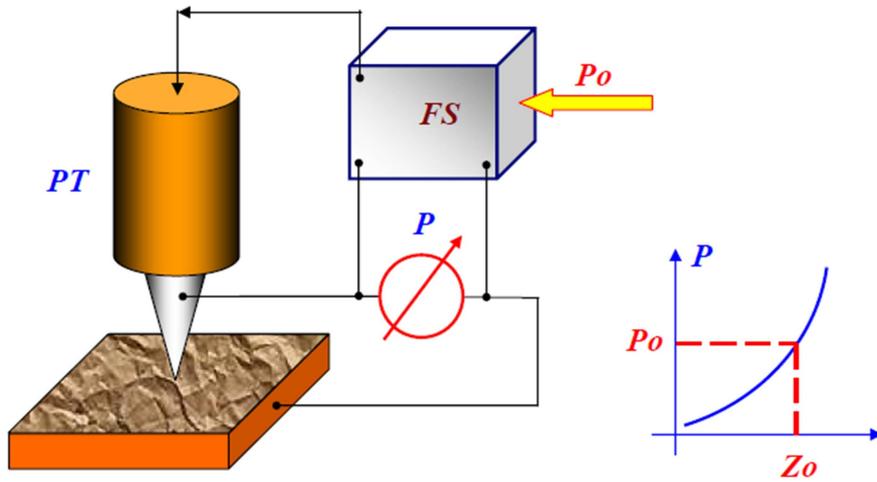


Figura 2.1: Diagramma a blocchi del sistema di feedback di un SPM. [7]

riporta in tempo reale il parametro al valore presettato, così che quando la punta si muove in un punto x, y , il segnale $V(x, y)$ inviato al trasduttore è proporzionale alla distanza locale tra la superficie del campione e il piano ideale $X, Y(z = 0)$. Questo rende possibile utilizzare il valore $V(x, y)$ per mappare la superficie e ottenere un immagine SPM. Durante una scansione si sposta la sonda lungo una linea dell'area selezionata acquisendo il segnale punto per punto (andata e ritorno), quindi si passa alla linea successiva e si ripete il processo. Il segnale di feedback registrato viene processato da opportuni software che realizzano un immagine topografica $Z = f(x, y)$, assegnando ad ogni pixel dell'immagine una scala cromatica per rappresentare l'informazione su z . Parallelamente alle informazioni morfologiche la microscopia a scansione di sonda permette di studiare anche proprietà elettriche, magnetiche, ottiche e meccaniche dei campioni [7].

2.2 Elementi di scansione

Per il buon funzionamento della tecnica SPM è necessario controllare con grande precisione la distanza di scansione punta-superficie. Per risolvere questo problema si utilizzano come scanner, speciali trasduttori piezoelettrici. I materiali piezoelettrici hanno la particolare proprietà di cambiare le loro dimensioni se sottoposti a un campo elettrico esterno, soddisfacendo la seguente equazione per l'effetto piezoelettrico inverso:

$$u_{ij} = d_{ijk} E_k, \quad (2.1)$$

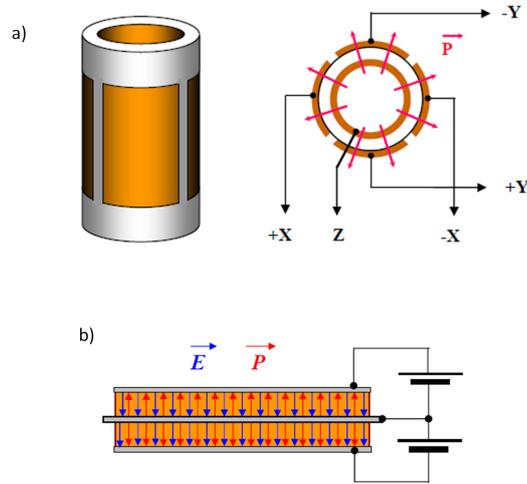


Figura 2.2: a) Scanner tubolare singolo per spostamenti su x , y , z ; b) schema cella bimorfa semplice (movimento solo in un direzione). [7]

dove u_{ij} è il tensore di deformazione, d_{ijk} le componenti del tensore piezoelettrico e E_k le componenti del del campo elettrico. I coefficienti sono definiti dal tipo di simmetria del cristallo.

I trasduttori piezoceramici sono largamente utilizzati in applicazioni tecnologiche. Grazie a un particolare procedimento di fabbricazione infatti, i materiali piezoceramici hanno coefficienti non nulli del tensore piezoelettrico solo lungo gli assi principali che rappresentano deformazioni in larghezza, lunghezza e di taglio [7].

In SPM sono spesso usati elementi piezoelettrici tubolari con le pareti, interna ed esterna, ricoperte da un sottile strato metallico. Applicando una piccola differenza di potenziale tra i due elettrodi, l'elemento cambia la sua lunghezza sotto l'influenza del campo elettrico radiale, soddisfacendo la relazione (2.1) rispetto alla componente perpendicolare del tensore d . Assemblando tre tubi, si ottiene uno scanner chiamato tripode, che consente precisi spostamenti lungo tre direzioni ortogonali. A causa dell'asimmetria del tripode, oggi sono preferiti scanner costituiti da un solo tubolare (Fig 2.2a) con elettrodi esterni separati in quattro sezioni per gli spostamenti x , y e elettrodo interno continuo per variazioni di z . Altri scanner molto comuni sono le celle bimorfe (Fig 2.2b). Sono costituite da due facce piezoelettriche incollate insieme con vettori di

polarizzazione opposti, in modo che l'applicazione di un campo elettrico induca l'allungamento in una faccia e la compressione nell'altra facendo piegare l'intero elemento. Nelle celle reali il campo elettrico è applicato opportunamente con una differenza di potenziale e anche in questo caso, la composizione di tre celle o l'utilizzo di una singola cella con elettrodi separati in modo particolare, ci consente di controllare con grande precisione gli spostamenti su tre assi ortogonali [7].

Non-linearità, creep e isteresi dei materiali piezoceramici Nonostante gli elementi piezoceramici portino enormi vantaggi tecnologici, presentano alcune controindicazioni. La prima è la non linearità delle proprietà piezoelettriche, infatti la deformazione è legata al campo elettrico applicato tramite una funzione complessa che smette che non è lineare soprattutto se il campo applicato supera un determinato E^* . Valori tipici di E^* , ai quali non può essere trascurata la non linearità, sono di circa $100V/mm$ quindi è necessario controllare gli scanner con tensioni sufficientemente basse. Il secondo svantaggio è chiamato *creep*, un ritardo di risposta a variazioni improvvise del campo di controllo. Il risultato è una distorsione dell'immagine SPM (ad esempio un gradino, appare smussato). Infine abbiamo la comparsa di isteresi nella funzione $\Delta Z = f(V)$, cioè una dipendenza della deformazione dal segno del campo elettrico precedentemente applicato che si traduce in una traiettoria a loop nel piano $(\Delta Z, V)$.

2.3 Dispositivi di controllo

2.3.1 Dispositivi di posizione

Viste le distanze tipiche di lavoro della tecnica scanning probe, un importante requisito è la precisione dei movimenti di punta e campione. Per risolvere il problema, sono utilizzati un gran numero di strumenti di movimento aventi grande accuratezza [7].

Riduttori meccanici Permettono la conversione di spostamenti relativamente grandi in variazioni di posizione minuscole. Ad esempio vengono ampiamente sfruttate le leve, che permettono una riduzione del movimento scalandolo di un fattore $R = \frac{\Delta L}{\Delta l} = \frac{L}{l}$; dove L e l sono i bracci della leva. Un altro sistema molto usato è il sistema di riduzione molla/cantilever. Il sistema è costituito da un supporto rigido, una molla e una levetta elastica attaccata ad una sola estremità (cantilever); anche in questo caso dalla condizione di equilibrio delle forze si ottiene che la riduzione dipende dal rapporto tra le costanti elastiche K (levetta) e k (molla).

Motori passo passo Sono attuatori elettromeccanici che trasformano impulsi elettrici in discrete rotazioni meccaniche con il vantaggio di avere un'ottima corrispondenza tra impulsi e spostamento angolare del rotore. La torsione è generata dall'accoppiamento magnetico tra rotore e statore, proporzionale al campo magnetico indotto dalla corrente. Lo statore ha un certo numero di poli, così controllando la corrente negli avvolgimenti è possibile ruotare il rotore, che rimane fermo finché la torsione applicata non supera un valore di soglia necessario a farlo passare alla posizione di equilibrio successiva. Altri motori step-by-step sono basati su convertitori piezoelettrici che permettono il controllo remoto dei movimenti e limitano i disturbi meccanici esterni che possono influenzare le misure.

2.3.2 Protezioni contro agenti esterni

Come abbiamo già detto la tecnica scanning probe consente di ottenere informazioni ad altissima risoluzione spaziale, per ottenere tali risultati però è necessario tener conto anche delle più piccole e apparentemente innocue fonti di errore. Vediamo le principali e diamo un'idea degli accorgimenti che si devono prendere a tal proposito.

Vibrazioni

Tutti gli SPM sono sistemi oscillanti con una propria frequenza di risonanza ω_k . Le vibrazioni esterne provenienti dall'ambiente con frequenza coincidente a ω_k , possono quindi entrare in risonanza con lo strumento di misura (testa) e dare come risultato un segnale periodico parassita che deforma le immagini SPM. Le teste sono fatte in genere da metalli con ω_k abbastanza alta (100 kHz) mentre nella progettazione degli scanner va trovato un compromesso tra il range di scansione e la frequenza di risonanza (10 - 100 kHz).

I sistemi di isolamento dalle vibrazioni si dividono in attivi e passivi. L'idea di fondo per gli isolanti passivi è quella di sfruttare le caratteristiche dei fenomeni risonanti, l'ampiezza di oscillazione forzata di un sistema meccanico decade rapidamente per grandi valori della differenza tra frequenza forzante e frequenza propria del sistema. Perciò vibrazioni esterne con $\omega_{ext} \ll \omega_0$ sono praticamente ininfluenti. Quello che si fa quindi è posizionare lo strumento di misura su un supporto elastico con ω_k molto bassa (5 - 10 Hz) il quale agisce da filtro contro tutte le frequenze esterne dannose per la misura. Gli strumenti più sofisticati hanno soppressori di vibrazione attivi costituiti da un sistema elettromeccanico che stabilizza la piattaforma di sostegno dell'SPM. Il principio di funzionamento è il seguente, sensori di vibrazione (accelerometri) montati sulla piattaforma, inviano il segnale a un feedback che lo inverte, lo

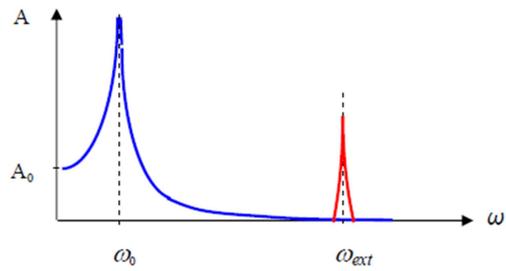


Figura 2.3: In blu la frequenza di risonanza dell'SPM, in rosso quella delle vibrazioni esterne. [7]

amplifica e lo trasmette a degli attuatori piezoelettrici sui quali è appoggiata la piattaforma, cancellandone l'accelerazione con un alto grado di efficienza [7].

Rumori acustici e termici

Un aspetto chiave in SPM è la stabilizzazione della punta sulla superficie del campione, le principali cause di instabilità sono dovute a rumori acustici e variazioni di temperatura dell'ambiente. I rumori acustici vengono solitamente ridotti con teche protettive che ostacolano il passaggio di buona parte delle onde acustiche. Le variazioni di temperatura causano invece la deformazione elastica degli elementi di misura. Per ridurre il drift termico, si introducono costruttivamente materiali con differenti coefficienti di espansione, in una geometria che porti a zero la somma delle deformazioni nelle varie parti della struttura.

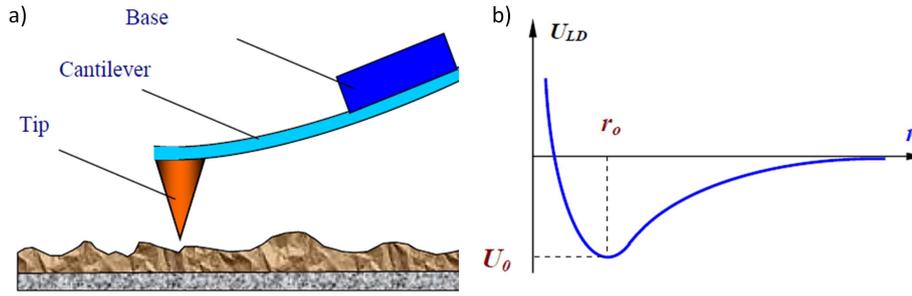


Figura 2.4: a) Schema della sonda AFM, b) potenziale di Lennard-Jones. [7]

2.4 AFM (Atomic Force Microscopy)

La microscopia a forza atomica è stata inventata nel 1986 da G.Binning, C.F.Quate e C.Herber [10]. Questa tecnica si basa sulla misura della forza di interazione punta-campione usando una sonda particolare costituita da una levetta flessibile (cantilever) con una punta molto sottile sulla sua estremità (Fig. 2.4a). La forza applicata sulla punta da parte della superficie, deflette il cantilever e misurando la deflessione è possibile calcolare l'intensità della forza.

Tipicamente per la misura della deflessione viene utilizzato un sistema ottico chiamato *beam-bounce*. Il sistema è composto da un dispositivo laser che invia un fascio monocromatico sulla superficie del cantilever e da un PSPD (position sensitive photo detector), realizzato con una matrice di fotodiodi, che viene colpito dal raggio riflesso. Il fotodetector riesce a tradurre le variazioni di posizione del puntino laser riflesso in segnali elettrici che vengono inviati al feedback per riportare la condizione del sistema a quella presettata dall'utente.

L'interazione tra due atomi posti a distanza r è approssimabile con il potenziale di Lennard-Jones:

$$U(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}. \quad (2.2)$$

Il primo termine della somma rappresenta l'attrazione a lunga distanza causata dalle interazioni dipolo-dipolo (Forze di van der Waals), mentre il secondo tiene conto della repulsione a corto raggio dovuta al principio di esclusione di Pauli. Il parametro r_0 è la distanza di equilibrio tra gli atomi e si trova sul minimo dell'energia potenziale. I termini del potenziale sono sfruttati separa-

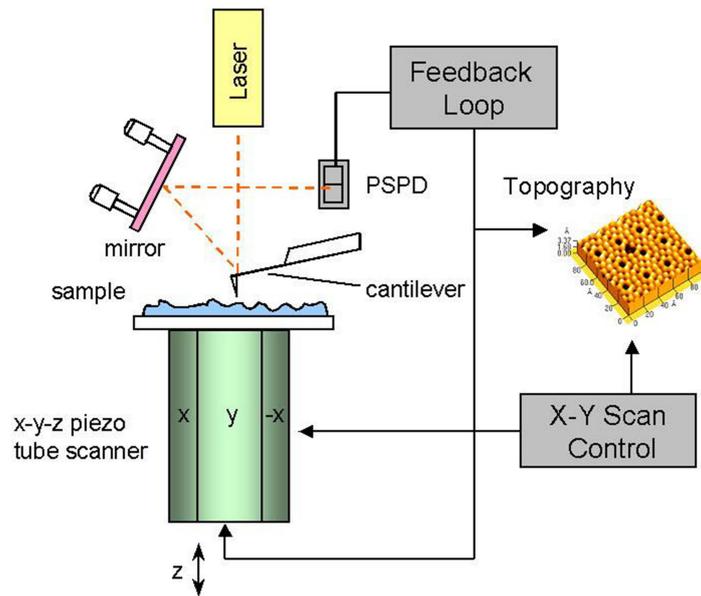


Figura 2.5: Schema apparato AFM. [8]

tamente per la misura della forza in due modalità operative AFM (contact e non-contact mode). Durante una scansione in contatto si sfrutta la parte repulsiva dell'interazione andando a "strisciare" con la sonda sulla superficie del campione. Come si vede in Fig. 2.4b, la prima parte della curva è molto più ripida, di conseguenza lavorando in contatto lo strumento è molto sensibile alle variazioni di potenziale e si ottengono immagini con risoluzioni altissime. Questa modalità purtroppo non è interessante per i nostri scopi perché introduce il rischio di danneggiamento di punta e campione, soprattutto se costituiti da materiali soffici. Per questo motivo è spesso preferibile utilizzare la modalità non-contact che andremo a descrivere più in dettaglio [10].

2.4.1 Non-contact AFM

In modalità non-contact l'interazione misurata è l'attrazione dovuta alle forze di van der Waals, che diventa dominante per distanze $r > r_0$. Aumentando la distanza di lavoro abbiamo il vantaggio di preservare l'integrità di punte e campioni, d'altra parte però le forze che si instaurano tra sonda e superficie sono molto deboli, tanto da non consentire una misura diretta della deflessione. La soluzione al problema consiste nel mettere in oscillazione il cantilever vicino

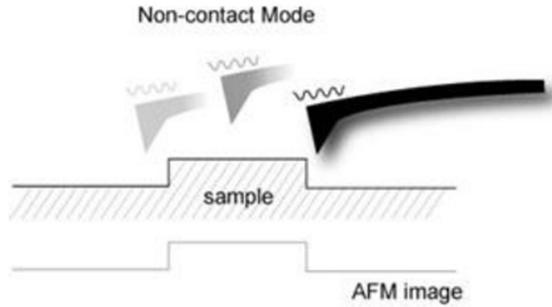


Figura 2.6: Diagramma concettuale della modalità non-contact. [8]

alla sua frequenza di risonanza (100-400 kHz) e valutare le variazioni in fase e ampiezza di tali oscillazioni.

A causa dell'attrazione tra la sonda e la superficie del campione, il cantilever subisce uno shift della sua costante elastica intrinseca (k_0). Viene così definita una costante elastica efficace k_{eff} :

$$k_{eff} = k_0 - \frac{\partial F}{\partial z} \quad (2.3)$$

Quando viene applicata una forza attrattiva, k_{eff} diventa più piccola di k_0 visto che il gradiente di F è positivo, quindi all'aumentare dell'interazione, ovvero al diminuire della distanza punta-campione, la costante efficace diminuisce. Il cantilever viene fatto vibrare da un bimorfo e quando le sollecitazioni raggiungono le frequenze naturali/proprie della leva (f_0), essa entra in risonanza e l'oscillazione trasferita diventa molto grande. Allo stesso tempo però quando la punta si avvicina a una superficie, la forza di interazione fa variare k_0 che è legata alla frequenza di risonanza dalla relazione:

$$f_0 = \sqrt{\frac{k_0}{m}} \quad (2.4)$$

Dall'equazione (2.3) possiamo osservare che a causa dell'attrazione, k_{eff} diminuisce rispetto a k_0 e di conseguenza anche f_{eff} sarà più piccola di f_0 (Fig. 2.5a). Prendendo il grafico (senza interazioni) frequenza vs ampiezza, si nota che se facciamo oscillare il cantilever con f_1 , alla quale la pendenza della curva è massima, la variazione di ampiezza ΔA diventa molto grande anche per minimi shift di frequenza propria, dovuti alle interazioni atomiche.

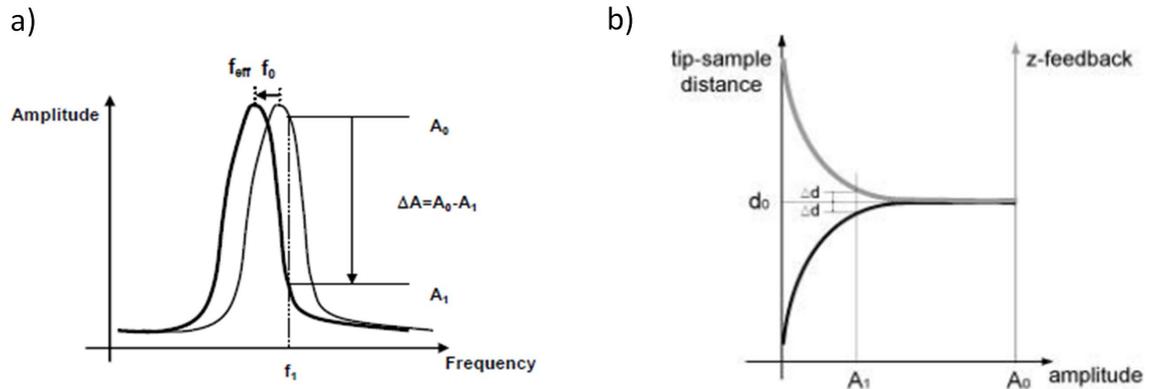


Figura 2.7: a) Shift della frequenza di risonanza, b) ampiezza vs Z-feedback. [8]

I ΔA misurati alla frequenza f_1 sono correlati alle variazioni di separazione Δd tra la punta e gli atomi sulla superficie del campione. Possiamo determinare le differenze di ampiezza grazie al sistema ottico descritto in precedenza; il segnale acquisito viene poi compensato dal ciclo di feedback che riporta l'ampiezza al valore presettato, correggendo la posizione della sonda rispetto al campione (Fig. 2.5b). Per costruire l'immagine è sufficiente registrare i segnali ricevuti dal feedback e processarli via software in modo da ottenere le informazioni spaziali della superficie analizzata (Fig. 2.6) [8].

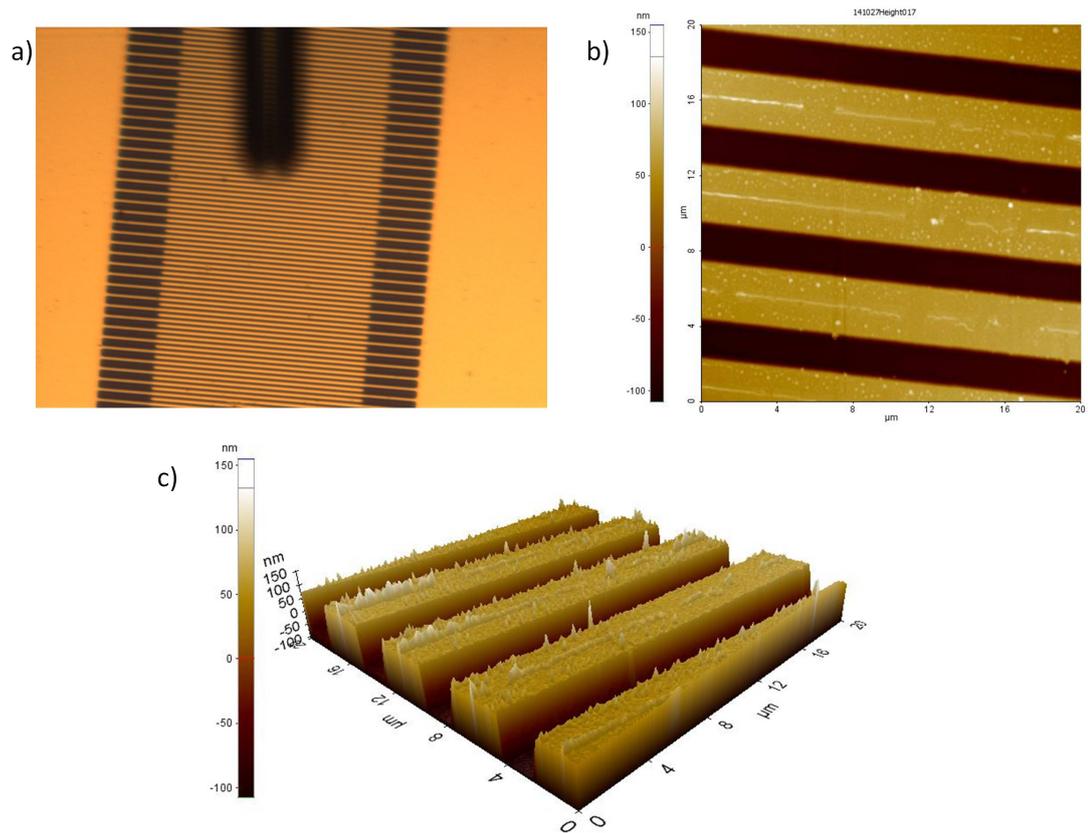


Figura 2.8: a) Immagine al microscopio ottico di un campione di test interdigitato; b) superficie dello stesso campione ottenuta con tecnica non-contact AFM ($20 \times 20 \mu m$); c) stessa immagine rielaborata in 3D.

2.5 EFM (Electric Force Microscopy)

L'Electric Force Microscopy è un'altra delle modalità con cui si può lavorare in SPM, consente di ottenere informazioni sulle proprietà elettriche dei campioni misurando la forza elettrostatica che si instaura tra sonda e superficie. Per rilevare l'interazione si applica una differenza di potenziale tra punta e campione mentre il cantilever oscilla sopra la superficie, in condizioni di non contatto. Tra le informazioni contenute in un'immagine EFM ci sono il potenziale di superficie, la distribuzione di carica e la variazione di essa nello spazio; inoltre con questa tecnica si possono mappare i campi elettrostatici nei dispositivi elettronici in accensione e spegnimento. Anche in questo caso la forza deflette il cantilever quindi è possibile utilizzare lo stesso sistema di misura (*beam-bouncer*), descritto per l'AFM. La differenza sta tutta nell'interazione, infatti nel caso dell'EFM oltre alla forza elettrostatica, sono ancora presenti le forze di van der Waals che cambiano di intensità con la distanza punta campione. Perciò il segnale registrato contiene sia l'informazione topografica che elettrostatica, la chiave per ottenere una buona immagine consiste nel separare i due segnali [13].

2.5.1 EFM standard

L'EFM standard si basa su due aspetti fondamentali, il primo è il differente range di interazione al quale i fenomeni che si verificano sono dominanti. Le forze di van der Waals sono proporzionali a $\frac{1}{r^6}$ mentre quelle elettrostatiche a $\frac{1}{r^2}$, quindi quando la punta è piuttosto vicina al campione predomina la forza di van der Waals che però decresce rapidamente se la punta viene allontanata, rendendo dominante l'interazione elettrostatica. Il secondo aspetto riguarda la topografia, essa rappresenta le linee di scansione alle quali la distanza punta-campione resta invariata ovvero le linee per cui le forze di van der Waals sono costanti.

La tecnica consiste nel fare due scansioni distinte, la prima viene eseguita in prossimità della superficie in NC-AFM (Non-contact-AFM), dove le forze di van der Waals sono dominanti. Per la seconda scansione il sistema si solleva fino a portare la punta nella regione di dominio delle forze elettrostatiche. A questo punto viene applicata una tensione alla punta che inizia la scansione seguendo una linea parallela a quella ottenuta nella prima misura, senza interventi da parte del feedback. Facendo questo possiamo eliminare dalla seconda immagine il contributo dell'interazione di van der Waals visto che seguendo la prima linea di scansione essa è costante [12].

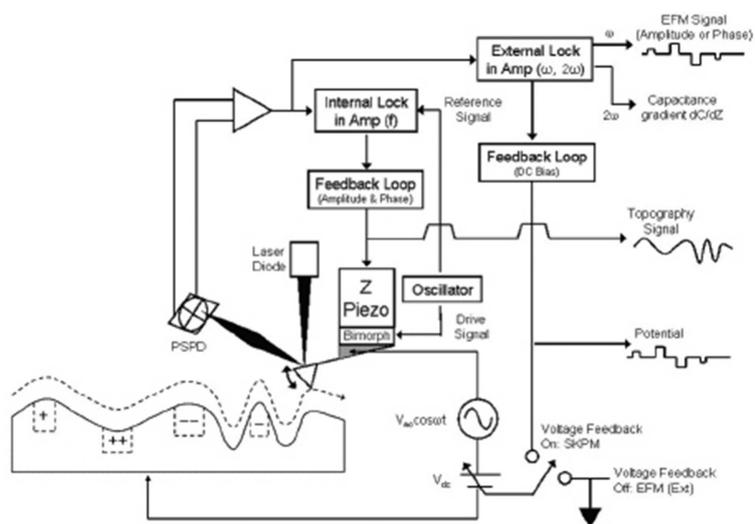


Figura 2.9: Schema tipico di un enhanced EFM della XE-series. [14]

2.5.2 Enhanced EFM

L'Enhanced EFM è una modalità EFM che permette l'acquisizione di informazione topografica ed elettrostatica in un solo passaggio. Lo strumento SPM viene collegato ad un amplificatore di Lock-in esterno per due scopi, il primo è di applicare segnali alternati (AC) di frequenza ω , in aggiunta alla tensione continua (DC) applicata sulla punta. Il secondo è quello di separare le componenti a frequenza ω dal resto del segnale di output. La tensione tra punta e campione può essere espressa dall'equazione:

$$V(t) = V_{dc} - V_s + V_{ac} \sin(\omega t) \quad (2.5)$$

Dove V_{dc} è l'offset della tensione continua, V_s la tensione della superficie del campione e V_{ac} , ω rispettivamente ampiezza e frequenza del segnale AC. L'equazione (2.5) assume che la geometria di sonda e campione sia approssimabile a due facce piane parallele anche se in realtà non è sempre così, a causa delle imperfezioni del campione e della deflessione del cantilever. Dall'equazione (2.6) deriviamo un'espressione per la forza elettrostatica (ancora assumendo una geometria a piani paralleli):

$$F = qE = \frac{qV}{d} = \frac{CV^2}{d} \quad (2.6)$$

$$F(t) = \left(\frac{C}{d}\right) V(t)^2 \quad (2.7)$$

$$= \left(\frac{C}{d}\right) \left[(V_{dc} - V_s)^2 + \frac{1}{2} V_{ac}^2 \right] \quad (2.8)$$

$$+ 2 \left(\frac{C}{d}\right) (V_{dc} - V_s) V_{ac} \sin(\omega t) \quad (2.9)$$

$$- \frac{1}{2} \left(\frac{C}{d}\right) V_{ac}^2 \cos(2\omega t) \quad (2.10)$$

Dove F è forza elettrostatica applicata alla punta, E il campo elettrico, V sono i potenziali elettrici, C la capacità e d la distanza di separazione sonda superficie. Dall'equazione (2.7) vengono esplicitati tre termini dovuti alla tensione DC (2.8), al segnale di frequenza ω (2.9) e al segnale di frequenza 2ω (2.10). L'equazione può essere verificata eseguendo delle misure su campioni di test come mostra la Fig. 2.10, nella quale osserviamo sia la linearità dell'andamento delle curve EFM amplitude vs V_{dc} , V_{ac} , V_s , sia l'annullamento del

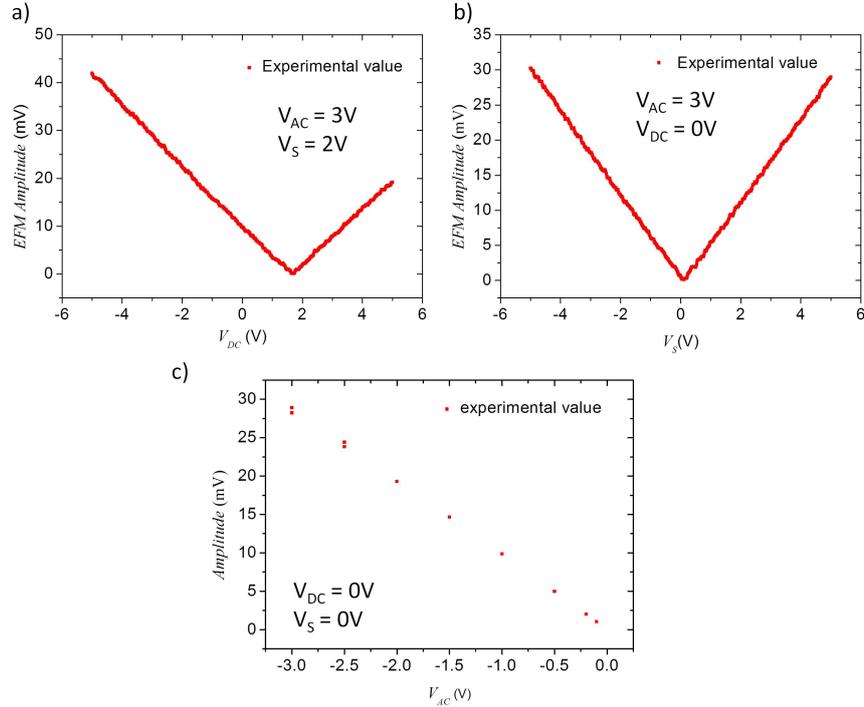


Figura 2.10: Grafici ottenuti da una misura su un campione di grafene con variazioni di tensione; a) EFM Amplitude vs V_{dc} , b) EFM Amplitude vs V_s , c) EFM Amplitude vs V_{ac} .

potenziale quando $V_{dc} = V_s$. Il segnale complessivo derivato dalla deflessione del cantilever può essere analizzato separatamente nei suoi termini. L'input DC di risposta della levetta può essere letto direttamente dai canali dello strumento accessibili da software. La parte AC invece, va inviata all'amplificatore Lock-in che misura separatamente o il segnale a frequenza ω o quello a frequenza 2ω . Tutti insieme i tre segnali danno informazioni sulle proprietà elettriche del campione, ad esempio C appare in rapporto con la distanza quindi mantenendo la separazione tra punta e campione costante grazie allo z-feedback rendiamo la capacità proporzionale a (C/d) . Il segnale con frequenza ω relativo al termine (2.9), contiene contributi relativi a (C/d) e V_s . Assumendo noti V_{dc} e V_{ac} , non è ancora possibile estrapolare la capacità e il potenziale di superficie dal segnale a frequenza ω , tuttavia sfruttando quello a frequenza 2ω (dipendente solo da C/d) possiamo isolare il contributo del potenziale superficiale, normalizzando il segnale a frequenza ω . L'analisi dei dati consiste nella separazione degli input che hanno contribuito alla formazione delle immagini [11].

2.5.3 SKPM (Scanning Kelvin Probe Microscopy)

La Scanning Kelvin Probe Microscopy è un'ulteriore variante dell'Enhanced EFM, che permette di ottenere informazioni più dettagliate sul potenziale di superficie. La differenza sta nel modo in cui viene processato il segnale proveniente dall'amplificatore Lock-in. Con la stessa configurazione dell'EFM, il segnale DC applicato al cantilever viene controllato e acquisito in modo da mantenerlo uguale a zero. Esso è descritto dal termine (2.9) dell'equazione (2.7), quindi tende a zero quando $V_{dc} = V_s$ ovvero quando il potenziale del cantilever uguaglia quello della superficie. Al sistema è aggiunto un altro ciclo di feedback (schema di Fig. 2.9) che fa variare V_{dc} in modo tale da mantenere nulla la misura del segnale ω , dunque il valore di V_{dc} corrisponde al potenziale di superficie e può essere utilizzato per realizzare un mappa. Questo è possibile perché il feedback lavora a una frequenza (17kHz) molto maggiore di quella dello scan rate (0.1-0.5 Hz), quindi impiega un tempo minore ad azzerare il segnale rispetto a quello impiegato dallo scanner per spostarsi lungo una linea e acquisire ogni singolo pixel. In Fig. 2.11 viene mostrata un'immagine realizzata su un campione di test con la tecnica SKPM [14].

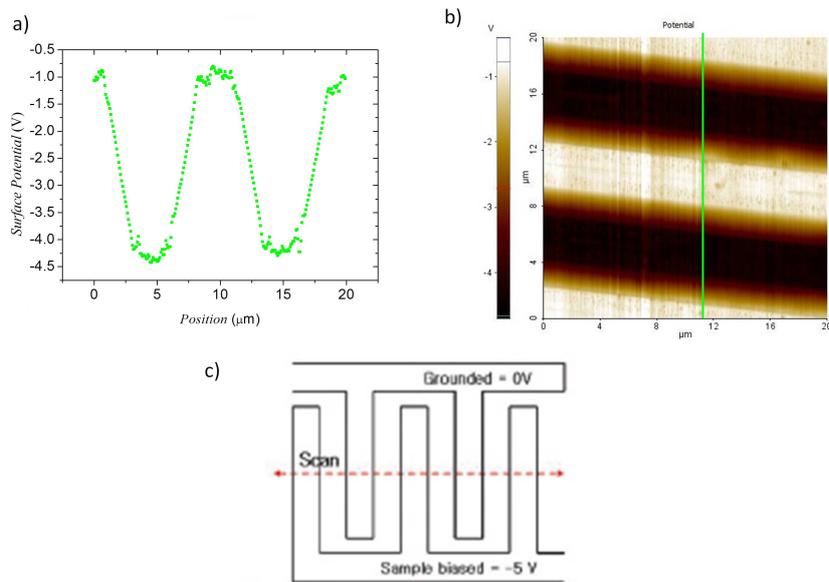


Figura 2.11: Misura SKPM di un campione di test interdigitato sottoposto ad una tensione; a) potenziale lungo una linea sulla superficie del campione, b) immagine SKPM del potenziale di superficie (20x20 μm), c) schema del campione con le tensioni applicate.

Capitolo 3

Apparati sperimentali

3.1 Probe station

Per la caratterizzazione elettrica del transistor abbiamo utilizzato una probe station. Lo strumento è composto da un piano di lavoro sul quale sono posizionate tre sonde per contattare il dispositivo e da un microscopio ottico puntato sul piano. Le sonde sono piccoli bracci meccanici con sottili aghi conduttivi all'estremità, dotati di controlli manuali per gli spostamenti di precisione. Il microscopio è necessario in quanto le dimensioni dei campioni sono spesso troppo ridotte per lavorare a occhio nudo. Le punte vengono collegate ad una source measure unit (SMU, Keithley) che permette di inviare segnale al dispositivo e raccogliere la risposta elettrica di quest'ultimo. Per ottenere le curve caratteristiche di Fig. 4.3, 4.4, abbiamo utilizzato la probe station con due delle punte collegate ai canali del Keithley e la terza posta a massa. Dopo aver posizionato le sonde sui terminali del campione, abbiamo impostato da software tutti i parametri di misura, ovvero le tensioni di gate e drain per testare un determinato regime di funzionamento del transistor. Facendo partire l'acquisizione, le istruzioni vengono inviate al Keithley che, simultaneamente, fornisce le tensioni e misura i valori di corrente sui terminali collegati ai canali, ad esempio per le caratteristiche di trasferimento in regime lineare impostiamo $V_{DS} = -1V$ e facciamo variare la V_{GS} da 5 a -5 V. La tensione variabile viene fornita dallo strumento per mezzo di un segnale a gradino, con variazioni di tensione e intervalli di tempo impostati dall'utente.

3.2 Keithley 2614

Il Keithley è una Source Measure Unit a due canali che permette l'invio e la misura di segnali sia in tensione che in corrente. Il modello 2614 è fornito della tecnologia TSP ad alta velocità, per aumentare l'efficienza delle comunicazioni



Figura 3.1: Keithley 2614. [16]

con il PC. Il range di corrente va da un minimo di 100 fA a un massimo di $1,5 \text{ A}$ in DC e 10 A in AC, inoltre può raggiungere i 200 V in tensione. Queste caratteristiche lo rendono uno strumento adatto per la misura di una vasta gamma di dispositivi [16].

3.3 Park NX10 AFM

Il microscopio a forza atomica NX10 presenta alcune modifiche rispetto ai comuni AFM descritti nel capitolo 2. Oltre ai progressi in termini di controlli elettronici e software, questo strumento introduce una variazione strutturale molto importante ovvero la separazione dello scanner Z da quello X-Y. Lo scopo è risolvere un problema dato dai comuni tubi piezoelettrici utilizzati come scanner, cioè l'impossibilità di avere movimenti indipendenti in una direzione rispetto alle altre. La dipendenza dei movimenti si traduce in una non ortogonalità dei tre assi che influenza le misure soprattutto per aree più estese. La soluzione adottata nell'NX10 elimina completamente il problema e apporta miglioramenti in velocità di acquisizione. Costruttivamente lo scanner X-Y è vincolato a muovere il campione sul piano e ha un'ottima ortogonalità, lo scanner Z invece si occupa esclusivamente del movimento della punta ed è costituito da un attuatore piezoelettrico con alta velocità di risposta che permette un rate di scansione fino a dieci volte maggiore rispetto agli elementi di scansione comuni. Il resto dello strumento è costituito da componenti già descritte: sistema ottico *beam-bouncer*, bimorfo per il controllo delle oscillazioni del cantilever, sistemi di feedback per AFM e SKPM, supporto magnetico del campione e sistema antivibrazione attivo.

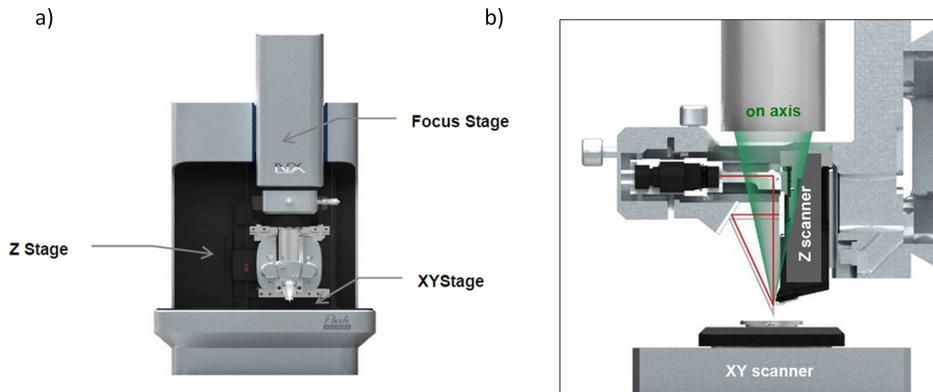


Figura 3.2: a) Struttura completa NX10, b) testa con Z scanner separato da X-Y scanner. [8]

3.4 Setup della misura SKPM

Per testare il dispositivo mentre è acceso e verificare il potenziale sui cristalli del semiconduttore abbiamo creato delle connessioni particolari come mostrato in Fig. 3.3. Lo scopo di tale configurazione è di utilizzare il Keithley come sorgente esterna aggiuntiva, per fornire tensione all'elettrodo di gate e quindi pilotare il transistor. La necessità di effettuare questa operazione viene dal fatto che il microscopio NX10, oltre ad inviare i segnali V_{DC} e V_{AC} sulla punta, consente di applicare una sola tensione (V_s) al campione attraverso la basetta di supporto. Per realizzare in modo opportuno il setup abbiamo connesso, con la pasta d'argento, il drain direttamente alla basetta, mentre agli altri due terminali abbiamo saldato dei piccoli cavetti di rame per riuscire a collegare il source a massa e il gate a un canale del Keithley. Grazie a questa configurazione siamo stati in grado di fare misure SKPM sul transistor in diversi regimi di funzionamento.

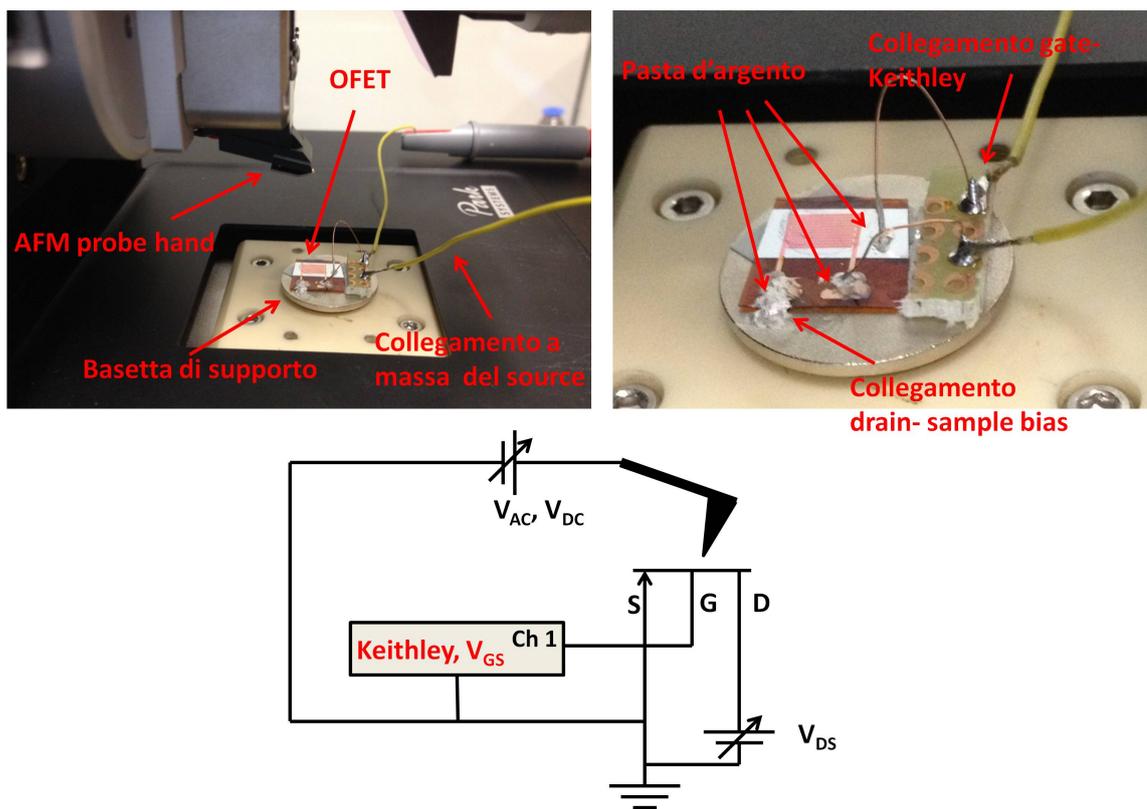


Figura 3.3: Collegamenti realizzati per fornire tensione al dispositivo nell'esperimento con SKPM e schema del circuito.

Capitolo 4

Risultati

4.1 OFET: semiconduttore TIPS-Pentacene

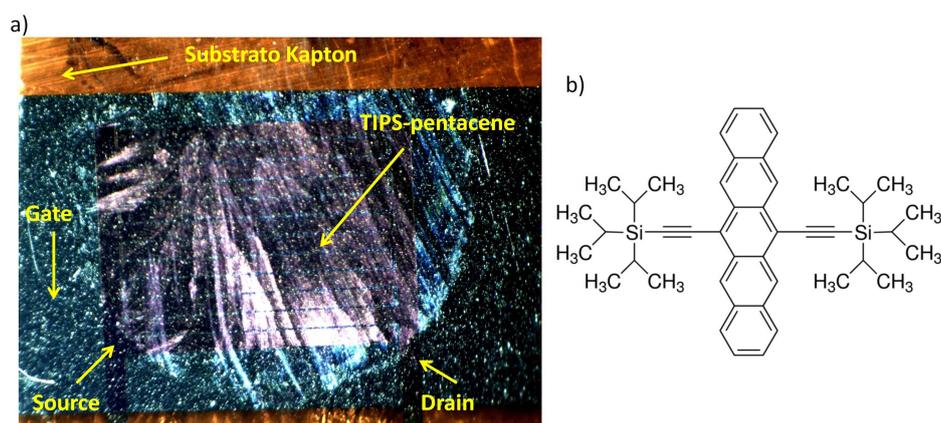


Figura 4.1: a) Immagine dell'OFET al microscopio ottico, b) molecola di TIPS-pentacene [6].

Il campione analizzato (Fig. 4.1) è un OFET realizzato con un semiconduttore organico chiamato TIPS-pentacene, una delle più conosciute e performanti molecole organiche per semiconduttori. Il TIPS-pentacene è solubile in un ampio range di solventi e non richiede conversione termica dopo la deposizione, inoltre la sua stabilità in aria ne facilita la fabbricazione [6].

Il transistor come mostra la Fig. 4.2 è stato fabbricato nella configurazione bottom-gate a film sottile su un substrato (Kapton) flessibile. Per prima cosa è stato depositato il gate di alluminio in vuoto, poi il dielettrico composto da ossido di alluminio e parylene (capacità $C = 50nF/cm^2$) tramite chemical

vapor deposition e gli elettrodi d'oro usando uno stampo, sempre in condizioni di bassa pressione. Infine la deposizione del semiconduttore avviene per drop-casting di una soluzione di toluene contenente il TIPS. La particolare struttura degli elettrodi di drain e source è volta ad aumentare il più possibile il valore del rapporto tra larghezza e lunghezza del canale W/L . Infatti ricordando le equazioni (1.1,1.2) per la corrente I_D , si nota che dipende direttamente da W e inversamente da L . Con la struttura descritta si ottengono dimensioni del canale $W = 48\text{mm}$ e $L = 30\mu\text{m}$.

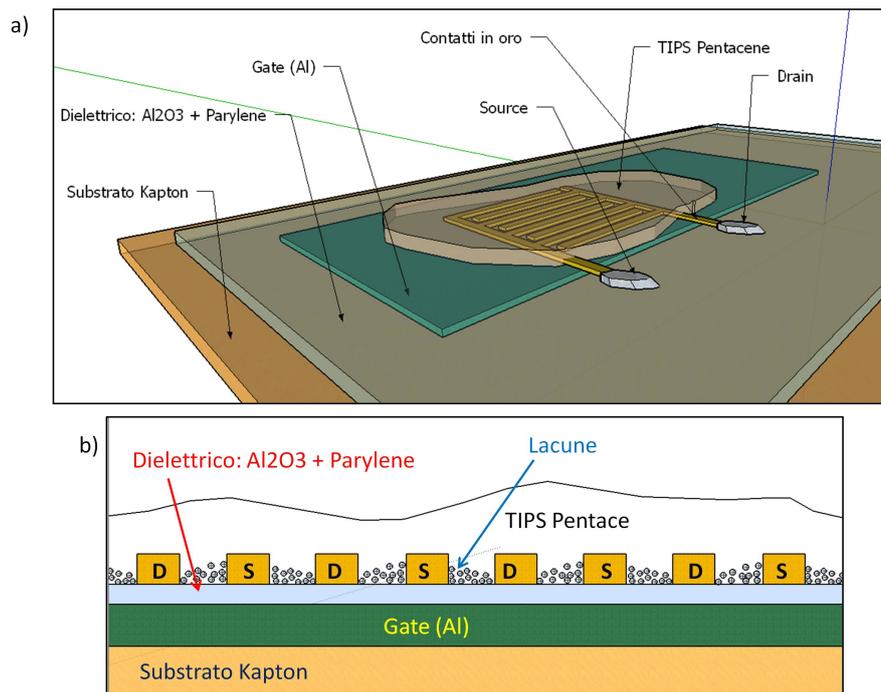


Figura 4.2: a) Immagine 3D che schematizza la struttura del transistor, b) cross section.

4.2 Caratterizzazione

La prima proprietà che si nota dalle caratteristiche ottenute (Fig. 4.3, 4.4) è che il transistor ha canale-p e quindi che i portatori maggioritari nel TIPS-pentacene sono le lacune (cariche positive), infatti è necessaria una tensione negativa sul gate per creare il canale e permettere la conduzione. Inoltre, possiamo estrapolare i parametri caratteristici del dispositivo dalle curve di trasferimento come illustrato nella sezione 1.2. In particolare dal best fit della

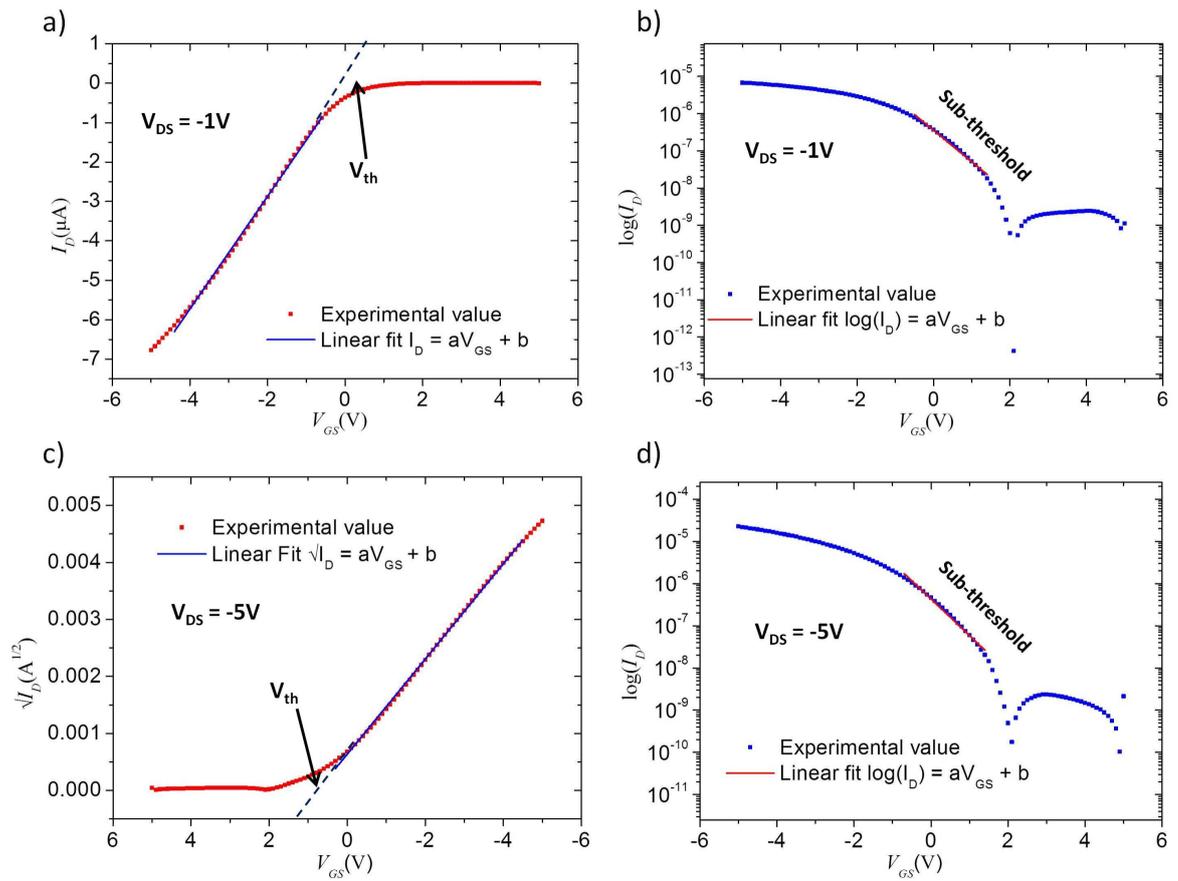


Figura 4.3: Caratteristiche di trasferimento in zona lineare a), b) e in regime di saturazione c), d); a sinistra in scala lineare e a destra in scala logaritmica (correnti in valore assoluto).

curva in Fig. 4.3a, otteniamo una stima della mobilità elettronica $\mu = 0.028 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ (equazione 1.3), un valore di quasi due ordini di grandezza più bassi delle migliori prestazioni riportate in altre ricerche ($\approx 2 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$) [17]. Passando in regime di saturazione la mobilità calcolata dalla caratteristica $\sqrt{I_D}$ vs V_{GS} (Fig. 4.3c) si abbassa ulteriormente a circa $0.013 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$. Nonostante questo problema il dispositivo mostra un comportamento stabile, non presenta isteresi e ha il grande vantaggio di accendersi ad una V_{th} vicina a zero lavorando poi a tensioni molto basse rispetto ad altri transistor organici ($<5\text{V}$). Nelle misure macroscopiche l'errore è stato considerato trascurabile vista la grande precisione della strumentazione e le piccole fluttuazioni statistiche.

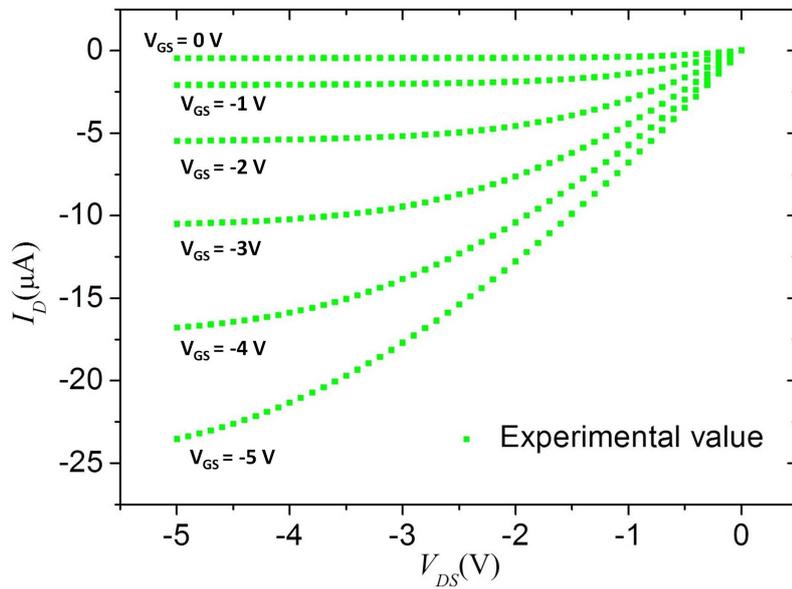


Figura 4.4: Caratteristica di output.

4.3 Topografia con AFM

4.3.1 Area 1

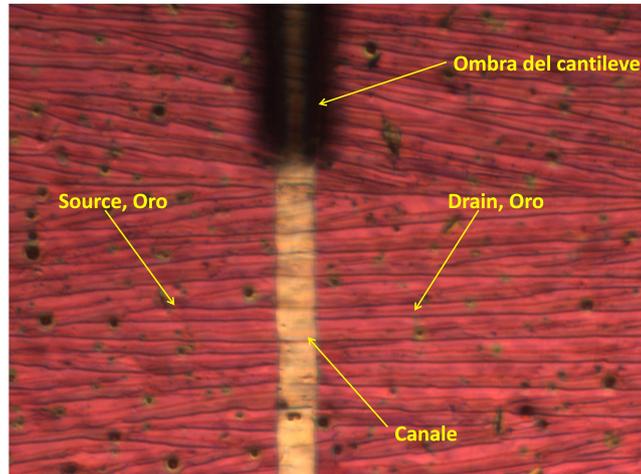


Figura 4.5: Immagine al microscopio ottico della prima zona analizzata.

Prima di effettuare una scansione topografica, abbiamo cercato una zona del campione interessante per i nostri scopi, con l'aiuto di un microscopio ottico posizionato sulla testa dell'NX10. La zona selezionata (Fig. 4.5) è pressoché sopra il canale e presenta, almeno nell'immagine ottica, cristalli allineati ai due elettrodi. Dopo aver effettuato alcune acquisizioni per aggiustare i parametri di misura, abbiamo ottenuto una prima immagine di topografia su un'area di $40 \times 20 \mu\text{m}$ (Fig. 4.6a) che comprende tutto il canale in lunghezza ed entrambi gli elettrodi. Si vede subito che effettivamente i cristalli sono abbastanza allineati, inoltre facendo una sezione della mappa otteniamo un'ottima stima dell'altezza media dei cristalli che è di circa (96 ± 4) nm per quello centrale e 53 ± 5 nm per quello in basso. Gli errori sono stati calcolati con una trattazione statistica dei dati estrapolati dalle immagini. Lavorando con il software di analisi sull'immagine di Fig. 4.6a, si può ottenere anche un rendering 3D (Fig. 4.7) per avere una rappresentazione più intuitiva della superficie mettendo in risalto anche particolari impossibili da vedere nella mappa 2D.

Per confermare le prime osservazioni sui cristalli abbiamo eseguito una seconda scansione su un'area molto più ridotta in modo da ottenere risoluzione più alta. Nella Fig. 4.8a è mostrata una superficie di dimensioni $5 \times 5 \mu\text{m}$ nei pressi del terminale di source. Dalle sezioni di Fig. 4.8b-c si vede molto chiaramente l'altezza del cristallo centrale che conferma la stima fatta con

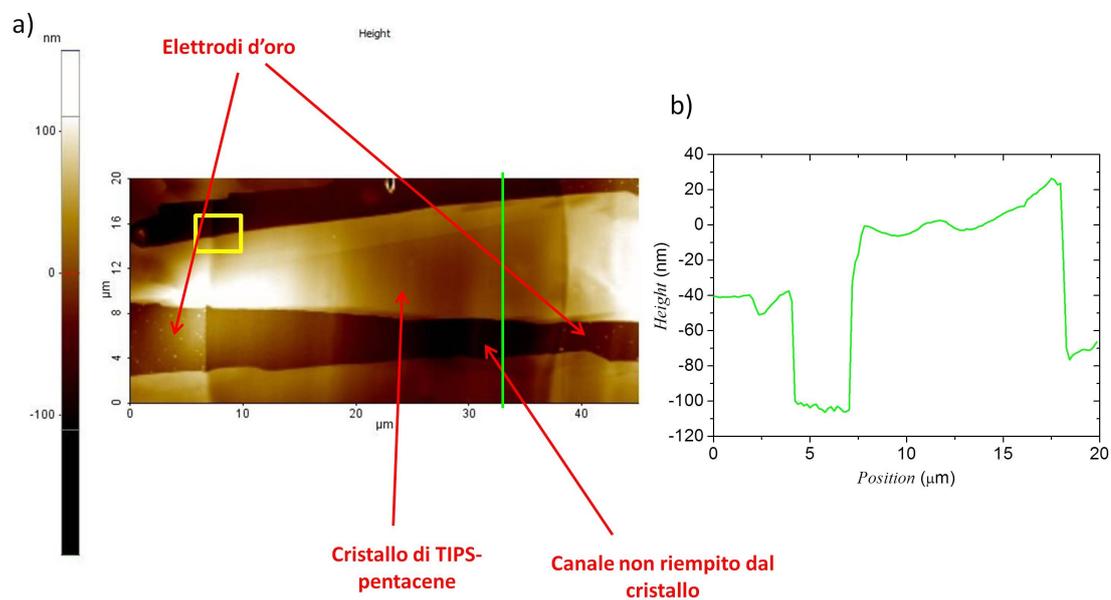


Figura 4.6: a) Immagine non-contact AFM su un'area $40 \times 20 \mu m$, 256×128 pixel, b) sezione lunga la linea indicata nell'immagine.

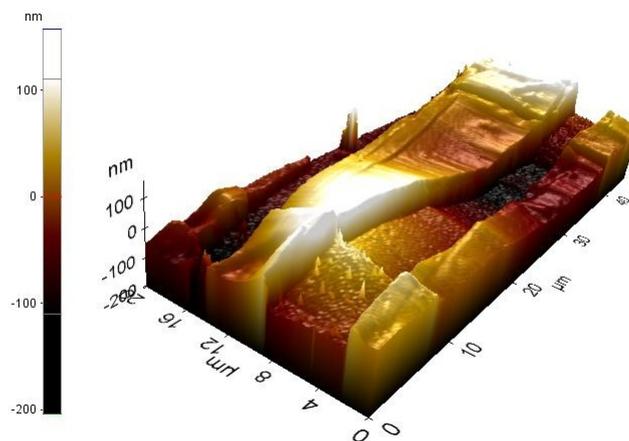


Figura 4.7: Rendering 3D della mappa in Fig. 4.6a con illuminazione laterale per risaltare i particolari.

l'immagine precedente e notiamo meglio anche la regione in cui finisce l'oro dell'elettrodo e inizia il canale. Da ulteriori confronti sulle cross section possiamo ipotizzare che in alcune parti del canale non ci sia affatto semiconduttore in quanto orizzontalmente, nella zona chiara dell'immagine (cristallo) non si riscontra differenza di altezza, mentre nella zona scura troviamo un gradino piuttosto netto (Fig. 4.8c).

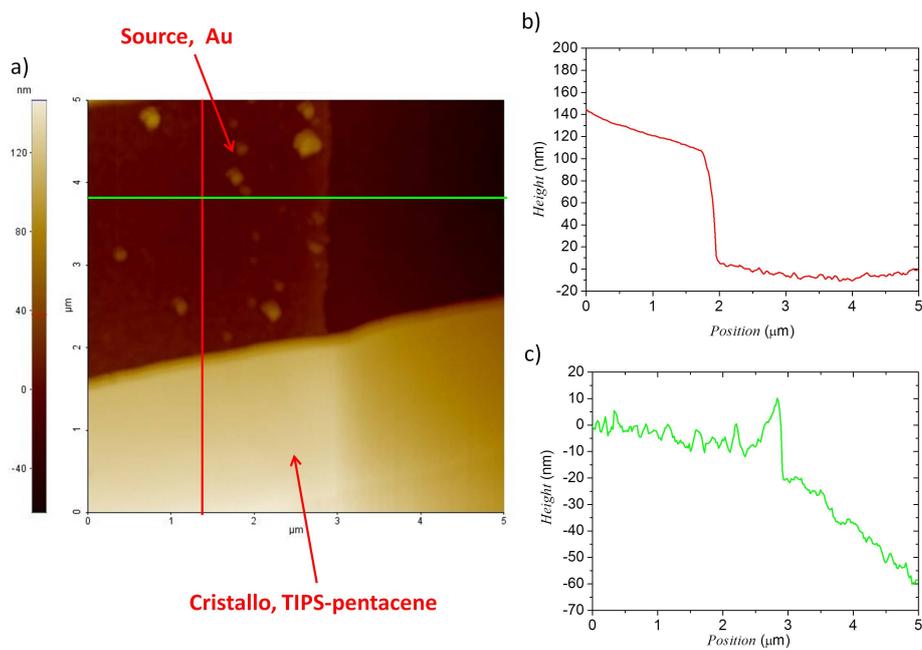


Figura 4.8: a) Immagine non-contact AFM su un'area $5 \times 5 \mu m$, 256×256 pixel, b)-c) sezioni lungo le linee indicate nell'immagine.

4.3.2 Area 2

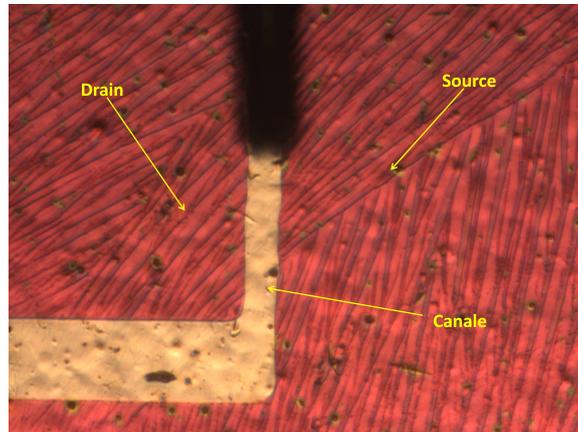


Figura 4.9: Immagine al microscopio della seconda zona analizzata.

Ultimate le scansioni descritte fin qui, abbiamo spostato il campione cercando di trovare un'altra zona per l'analisi topografica che presentasse, guardandola al microscopio ottico, un aspetto diverso dalla prima (Fig. 4.9). Operando come in precedenza, abbiamo acquisito inizialmente un'immagine su un'area piuttosto grande in modo da vedere la forma e la disposizione del TIPS-pentacene e successivamente abbiamo effettuato uno zoom sui particolari interessanti. Le Fig. 4.10a-b mostrano molto chiaramente che in questa porzione di superficie i cristalli non sono ortogonali agli elettrodi, ma sono disposti in obliquo aumentando la lunghezza effettiva del canale. Inoltre osservando le sezioni in Fig. 4.10c-d, vediamo che le strutture sono piuttosto sottili e irregolari, con altezze medie di (30 ± 4) nm.

La seconda scansione è stata fatta sull'area indicata in Fig. 4.10a per osservare meglio le imperfezioni già viste. Dall'analisi dell'immagine in Fig. 4.11 possiamo quantificare la profondità delle irregolarità che è di circa 20-30 nm. Perciò se confrontiamo questa misura con l'altezza totale della struttura, possiamo concludere che probabilmente il cristallo è addirittura interrotto in alcuni punti.

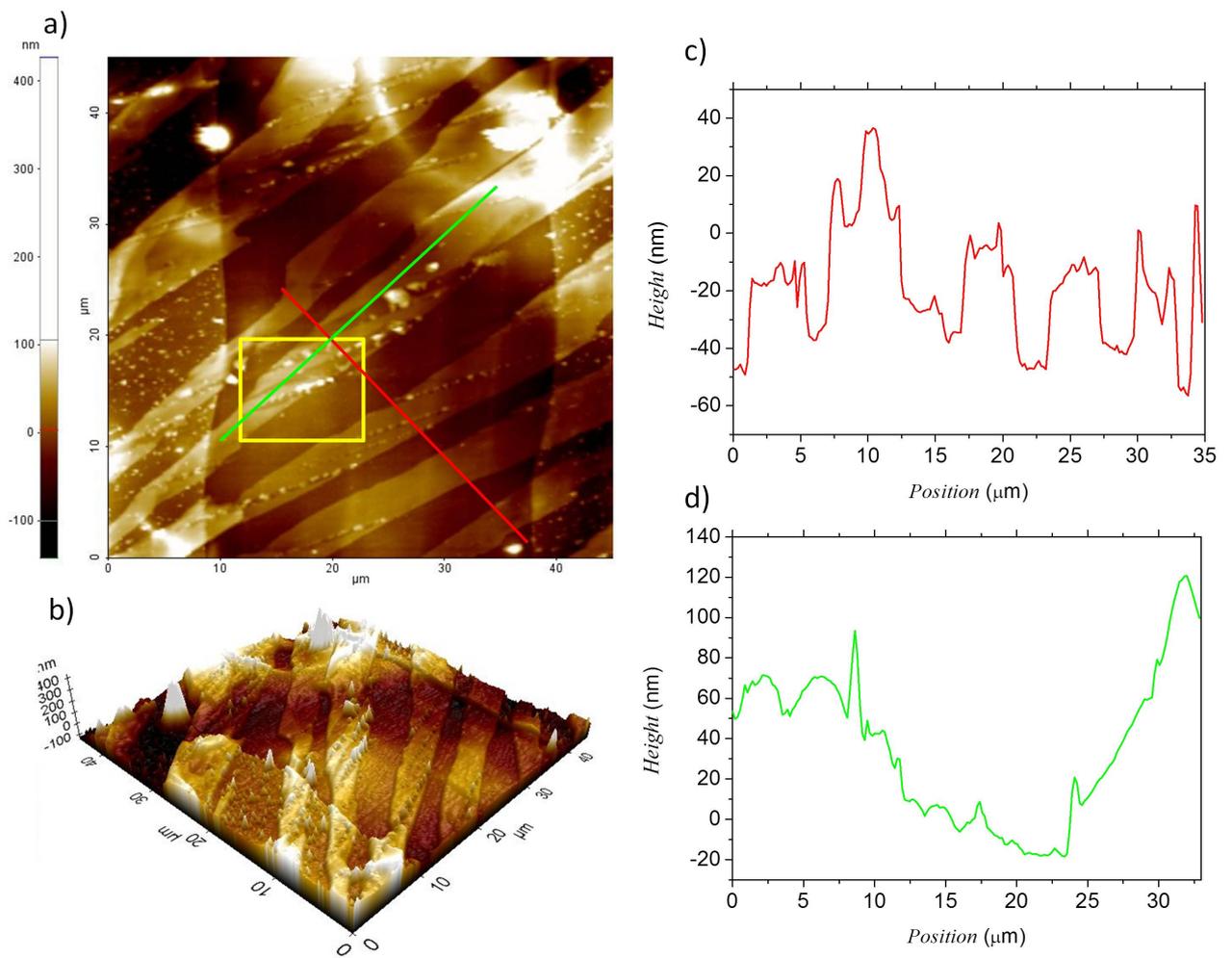


Figura 4.10: a) Immagine non-contact AFM $45 \times 45 \mu\text{m}$, 256×256 pixel; b) Rendering 3D; c-d) cross section perpendicolare e parallela ai cristalli.

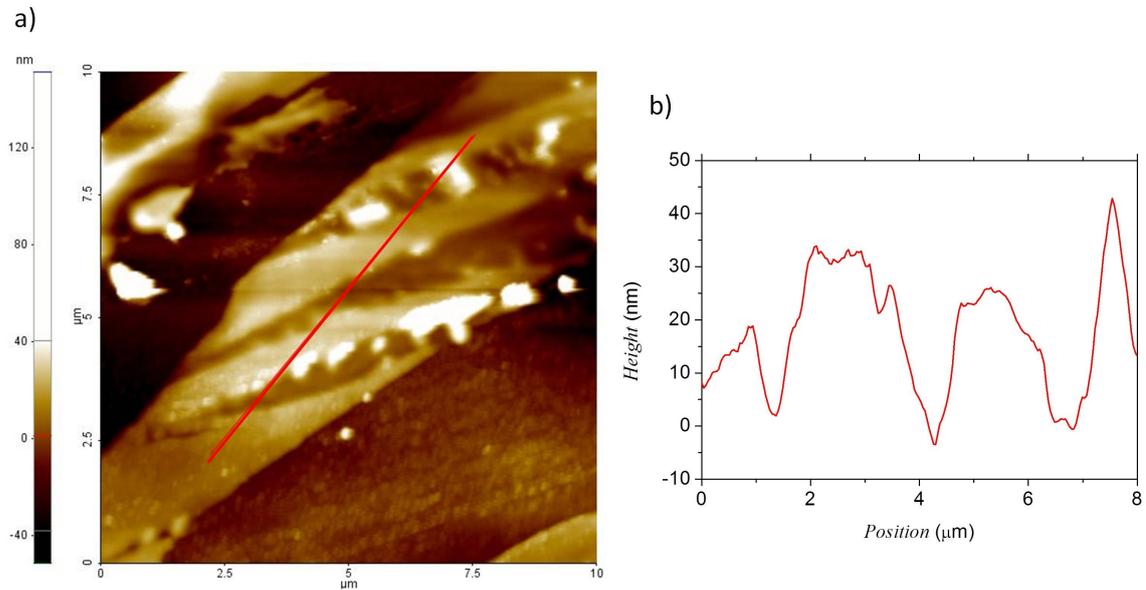


Figura 4.11: a) Immagine non-contact AFM 10x10 μm , 256x256 pixel; b) andamento della superficie del cristallo lungo la linea rossa tracciata in a).

4.4 Mappatura del potenziale con SKPM

Per completare l'analisi microscopica del campione, abbiamo utilizzato l'NX10 con la tecnica SKPM per misurare il potenziale superficiale delle aree già scansionate in AFM. Per usufruire di questa modalità sono necessari alcuni accorgimenti, per prima cosa bisogna creare il setup come descritto nel capitolo 3, poi dobbiamo montare le punte ricoperte d'oro per la loro conduttività e infine durante la scansione vanno controllati gli andamenti dell'*EFM amplitude* e della fase, per accertarsi che il sistema di feedback riesca ad azzerare i due segnali.

4.4.1 Area 1

Inizialmente abbiamo voluto acquisire una mappa SKPM senza applicare alcuna tensione al transistor. Dall'immagine in Fig. 4.12a abbiamo constatato che in queste condizioni le variazioni di potenziale sulla superficie del campione rappresentano la differenza tra le work function dei materiali. La work function è l'energia minima di estrazione di un elettrone da un solido per portarlo sulla sua superficie, per oro (Au) e alluminio (Al) ad esempio sono tabulati valori rispettivi di 5,1 eV e 4,3 eV [15]. Osservando il grafico di Fig. 4.12b, notiamo una variazione improvvisa di circa $(0,77 \pm 0.26)$ V, in corrispondenza con il

cambio di materiale. Da questi dati vediamo che la differenza tra le energie di estrazione di oro e alluminio corrisponde abbastanza bene a quella che si misura in volt dalla cross section. Perciò, dalla Fig. 4.12c possiamo dedurre un valore per la work function del nostro semiconduttore di circa $(0,28 \pm 0.05)$ eV maggiore rispetto a quella dell'oro. Anche in questo caso la trattazione degli errori è puramente statistica. I potenziali di superficie che emergono da entrambe le scansioni sono un'ulteriore conferma del fatto che in alcune zone del canale non è presente il TIPS-pentacene, ma si osserva direttamente il gate di alluminio isolato dal sottilissimo strato di dielettrico.

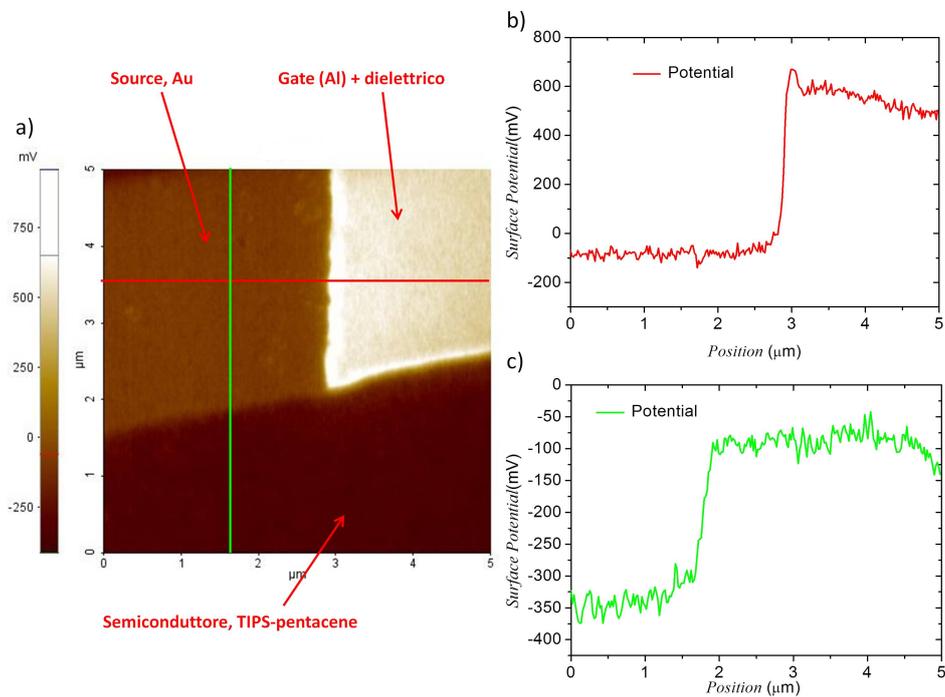


Figura 4.12: a) Immagine SKPM $5 \times 5 \mu m$, 256×256 pixel del potenziale superficiale a $V_{GS} = 0V$, $V_{DS} = 0V$; b)-c) grafici che quantificano le differenze di potenziale tra le diverse superfici.

La seconda immagine acquisita è riportata in Fig. 4.13a e rappresenta la misura del potenziale di superficie quando il transistor è in saturazione, per ottenere questa condizione abbiamo applicato le tensioni necessarie con Keithley e microscopio. Successivamente, mantenendo $V_{GS} = -5V$, abbiamo eseguito altre scansioni variando V_{DS} da 0 a -8 V per vedere a che tensione di drain si sarebbe verificato il pinch-off. Il primo aspetto che si nota dalla mappa è che il potenziale decade in modo omogeneo lungo il canale, ciò vuol dire che

non ci sono barriere dovute ai contatti o a difetti del cristallo. Dal grafico in Fig. 4.13b osserviamo che per avere uno strozzamento piuttosto netto del canale sono necessarie V_{DS} ben maggiori, in valore assoluto, della tensione di gate. Quello che si vede sia dall'immagine che dalle curve è un andamento lineare del potenziale lungo il cristallo fino a tensioni di drain intorno a $-5V$, mentre inizia a intravedersi un calo improvviso nelle curve a $V_{DS} = -6V$ e $V_{DS} = -8V$. Questo comportamento trova riscontro anche nelle caratteristiche macroscopiche in scala semilogaritmica, nelle quali vediamo che il crollo della conduttività si ha quando la differenza di tensione tra gate e drain è di circa $2V$. Per non farsi trarre in inganno dai colori dell'immagine, teniamo presente che in tutte le misure SKPM del nostro OFET a canale-p, la scala non è in valore assoluto, dunque le zone chiare in realtà rappresentano tensioni tendenti a zero.

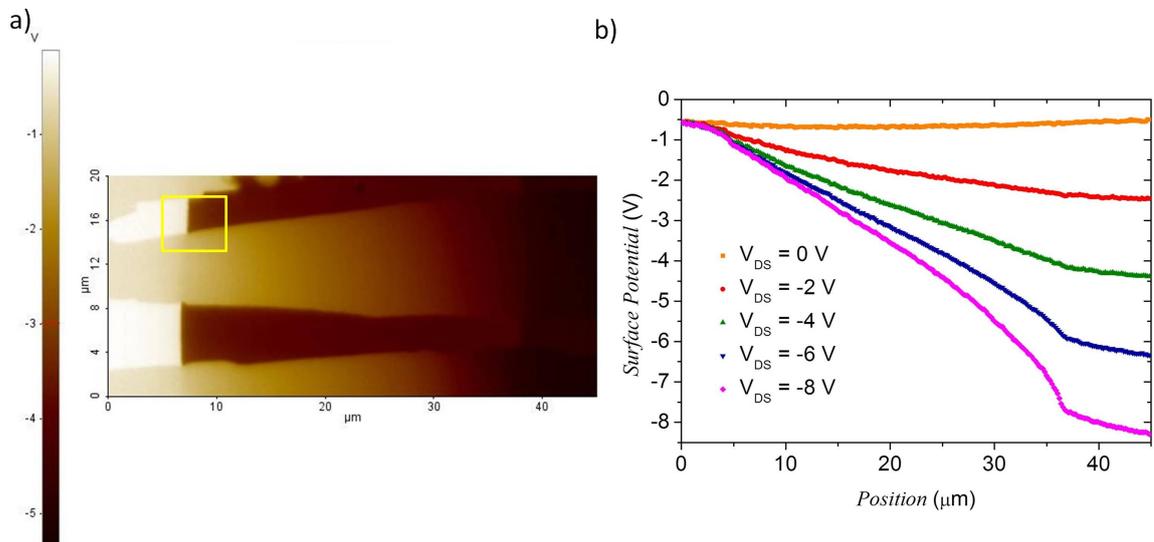


Figura 4.13: a) Immagine SKPM $40 \times 20 \mu m$, 256×128 pixel del potenziale superficiale a $V_{GS} = -5V$, $V_{DS} = -5V$; b) curve Potenziale vs Posizione, acquisite su una linea del cristallo centrale a diverse V_{DS} .

4.4.2 Area 2

L'indagine sulla seconda area del transistor, ha rivelato un comportamento anomalo del potenziale di superficie. Abbiamo effettuato la scansione fornendo $V_{DS} = V_{GS} = -5V$, cioè nelle stesse condizioni in cui abbiamo acquisito la mappa in Fig. 4.13a. Come previsto già dalle immagini AFM, il canale

è interrotto e il trasporto di portatori di carica viene troncato nelle zone dei cristalli dove si osservavano irregolarità molto profonde. La Fig. 4.14a infatti è molto diversa dalla precedente, il potenziale non passa in modo graduale da 0 a -5 V lungo il canale, ma presenta una brusca discontinuità. L'immagine acquisita in seguito (Fig. 4.15) mostra più in dettaglio la zona in cui la conduzione è interrotta e confrontandola con la topografia di Fig. 4.11 si può cercare corrispondenza con le microstrutture del cristallo.

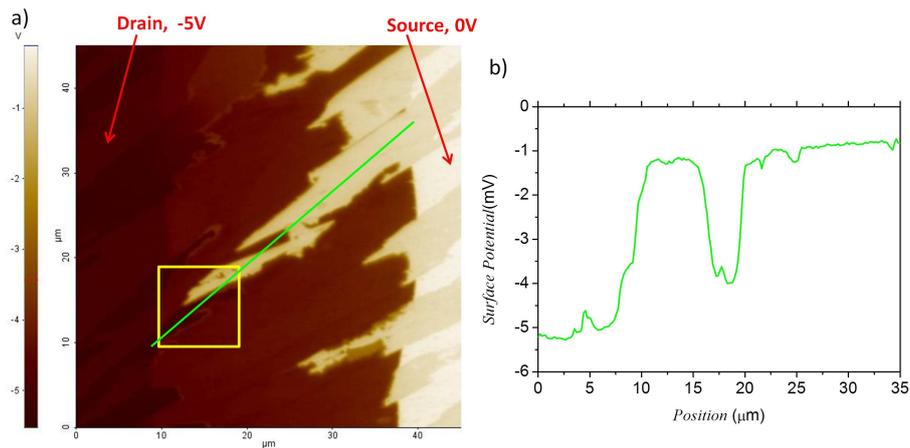


Figura 4.14: a) Immagine SKPM $45 \times 45 \mu m$, 256×256 pixel del potenziale superficiale a $V_{GS} = -5V$, $V_{DS} = -5V$; b) andamento del potenziale da drain a source lungo il cristallo.

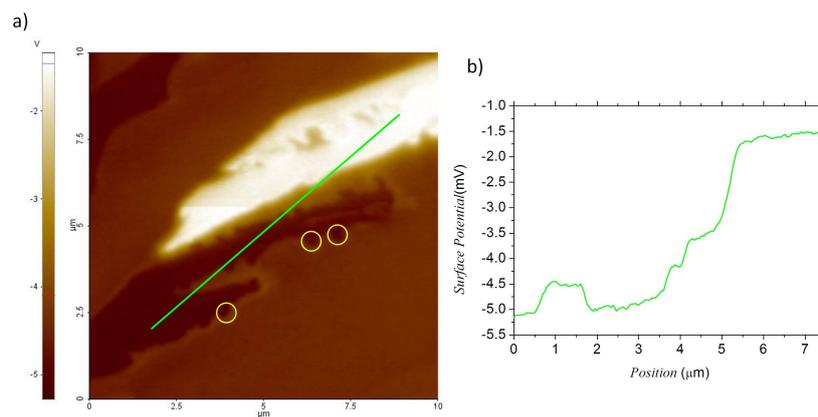


Figura 4.15: a) Zoom sull'immagine precedente di $10 \times 10 \mu m$, 256×256 pixel; b) discontinuità del potenziale superficiale.

Conclusioni

Le scansioni AFM e SKPM hanno fornito informazioni molto utili sulle aree esaminate, fondamentali ad esempio per valutare pro e contro della tecnica di fabbricazione di questo dispositivo. Infatti dalle immagini ottenute osserviamo la forma del TIPS-pentacene sopra gli elettrodi, come si è depositato sul canale, forma e spessore dei cristalli e come avviene il trasporto di carica lungo alcuni di essi in relazione alle dimensioni. Da tutte queste informazioni possiamo valutare se e come modificare il processo di costruzione dell'OFET per aumentare al massimo le sue prestazioni, vediamo ora più nello specifico un aspetto piuttosto evidente riscontrato nei nostri esperimenti. Dalle analisi microscopiche effettuate sul campione, sono emersi diversi fattori che giustificano il valore basso della mobilità elettronica ricavato attraverso la caratterizzazione macroscopica. La misura di μ fatta in questo modo, risulta due ordini di grandezza più piccola dei migliori valori presentati da altre ricerche specializzate sul TIPS-pentacene ($\langle \mu \rangle = 2,7 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$) [17]. Osservando la microstruttura del dispositivo, grazie al microscopio NX10, abbiamo scoperto che l'errore proviene essenzialmente dal parametro W inserito nelle equazioni (1.3, 1.4), infatti l'utilizzo del valore nominale fornito dal costruttore implica che il canale sia interamente coperto dal semiconduttore. Le immagini AFM e SKPM mostrano molto chiaramente che il TIPS non collega in tutti punti gli elettrodi, anzi oltre a lasciare libero spazio nel canale tra un cristallo e l'altro, in alcune zone nonostante la presenza di materiale semiconduttore non è consentito il passaggio di corrente. Confrontando le due aree vediamo che il secondo problema è causato dalle spaccature dei cristalli che si verificano nella zona in cui questi sono più sottili e ricchi di difetti (area 2). Un'altra fonte di errore, anche se minore rispetto alla precedente, proviene dal valore di L che rappresenta la lunghezza del canale, in questo caso la distanza tra i terminali metallici non corrisponde allo spazio percorso dai portatori di carica se la direzione dei cristalli non è ortogonale agli elettrodi (area 2). Dalle considerazioni fatte si evince che il valore effettivo del rapporto W/L è molto diverso da quello nominale e che le scarse prestazioni del dispositivo non sono dovute al semiconduttore organico, ma soprattutto al metodo con cui esso viene depositato. Potrebbe essere opportuno aumentare la concentrazione di

TIPS-pentacene nella soluzione per il drop-coating oppure depositare un film sottile a singolo cristallo [17] e testare di nuovo il transistor. Tutto ciò fa capire quanto e come i microscopi a scansione di sonda siano le principali icone dello sviluppo della nanotecnologia e nanoscienza (soprattutto per dispositivi a film sottile), senza di essi sarebbe impossibile osservare campioni di dimensioni sempre più ridotte e trovare le soluzioni per risolvere i problemi legati ai processi di fabbricazione.

Bibliografia

- [1] <http://www.cbc.ca/news/technology/lg-flexible-display-screen-can-be-rolled-into-a-tube-1.27040294>
- [2] I. KYMISSIS, *Organic Field Effect Transistors, Theory, Fabrication and Characterization*, New York, Columbia University, Springer 2008.
- [3] S.CASALINI-T.CRAMEER-F.LEONARDI, *Low Dimensionality Effects in Organic Field Effect Transistors*, in *Organic Nanomaterials*, Wiley 2013.
- [4] G.HOROWITZ, *Organic thin film transistors: From theory to real devices*, in *J.Mater.Res.*, Vol. 19, No. 7, 2004.
- [5] G.HOROWITZ, *Organic Field-Effect Transistors*, France, in *Advanced Materials*, Vol. 10, No. 5, 1998.
- [6] *TIPS Pentacene: Dip Coating Procedure*, Sigma-Aldrich CO. 2014, <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/protocols/materials-science/tips-pentacene-dip.html>.
- [7] V.L.MIRONOV, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, the russian academy of sciences institute for physics of microstructure, Nizhniy Novgorod 2004.
- [8] *NX10 User's manual*, Park System Corporation, 2013.
- [9] H.BUTT-B.CAPPELLA-M.KAPPL, *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications*, *Surface Science Reports* 59, 1-152, 2005.
- [10] J.GLESSIBL, *Advances in atomic force microscopy*, Ausburg University, Ausburg 2003.
- [11] *EFM Operating manual*, Park System Corporation, 2004.

- [12] C.LI-S.MINNE-Y.HU-J.MA-J.HE-H.MITTEL-V.KELLY-N.ERINA-S.GUO-T.MUELLER *PeakForce Kelvin Probe Force Microscopy*, in Application Note n.140, Bruker Nano Surfaces Division, Santa Barbara 2013.
- [13] L.BURGI-H.SIRRINGHAUS-R.H.FRIEND, *Noncontact potentiometry of polymer field-effect transistors*, Applied Physics Letters 80, 2913, 2002.
- [14] *Electric Force Microscopy*, Nanotechnology Solution Partner, [S.l.], [s.d.].
- [15] <http://www.pulsedpower.net/Info/workfunctions.htm>
- [16] <http://www.keithley.com/products/dcac/currentvoltage/2600B/?mn=2614B>.
- [17] G.GIRI-S.PARK-M.VOSGUERITCHIAN-M.M.SHULAKER-Z.BAO, *High-Mobility, Aligned Crystalline Domain of TIPS-Pentace with Metastable Polymorphs Through Lateral Confinement of Crystal Growth*, in Advanced Material 2014, 26, 487-493.