



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione

Anno accademico 2013/2014

Laurea magistrale in Ingegneria Elettronica

Studio e caratterizzazione di
transistor organici per la
stimolazione e
l'interfacciamento di cellule
neuronali

Relatore: Andrea Cester

Correlatore: Nicola Wrachien

Studente: Nicolò Lago

Abstract

In ambito medico, molte patologie legate al sistema nervoso, quali possono essere l'ischemia o l'epilessia, risultano ancora carenti nella comprensione dei motivi che sono alla base dell'alterazione nell'attività bioelettrica delle cellule neuronali. Lo sviluppo di avanzate tecniche di indagine è quindi necessario, sia per comprendere come agiscono specifiche malattie, sia per poterle combattere intervenendo in modo mirato ed efficace.

Attualmente, le tecniche per la rivelazione dei segnali neuronali soffrono di grandi impedimenti. Nel caso dei sistemi MEA (Multi-Electrode Array), si hanno problemi di biocompatibilità e di accoppiamento con le cellule; inoltre, affinché si possano ottenere buoni rapporti segnale rumore (SNR), la lettura avviene in modo intracellulare. D'altro canto, l'uso di TFT (Thin-Film Transistor) basati su silicio, non sono in grado di effettuare una stimolazione del sistema biologico, ed oltre ai problemi di biocompatibilità, necessita di strutture scalate molto complesse e costose.

L'uso di strutture a semiconduttore organico, si rivelano dunque molto interessanti per le applicazioni in campo medico e biologico. In particolare, l'OCST (Organic Cell Stimulating and Sensing Transistor) è una struttura basata su P13 (N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide) che combina una struttura bottom-gate/top-contacts con una struttura water-gate/bottom-contacts. Tale struttura si è rivelata efficace sia nella ricezione che nella stimolazione dei segnali neuronali, con una maggior SNR rispetto alle strutture precedenti (MEA e TFT inorganici).

In questo progetto di tesi l'attività è stata suddivisa in tre parti:

1. Studio della tecnica di DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) ed implementazione della stessa in TFT organici. Questo lavoro ha portato allo sviluppo di un set-up di misura ad hoc con relativi programmi di fitting ed elaborazione della distribuzione dei livelli energetici.
2. Un'attività di ricerca bibliografica per lo studio delle proprietà e potenzialità di perileni e derivati. Di conseguenza è stato studiato il comportamento e le proprietà del P13 che risulta essere un ottimo semiconduttore organico di tipo n, con elevata mobilità ed una basso potenziale di ossidazione che ne fanno un ottimo candidato per interfacciarsi con i sistemi biologici, oltre all'implementazioni come TFT e OLET.
3. Un lavoro di caratterizzazione dell'OCST attraverso l'analisi di dispositivi stack, realizzati con la stessa struttura verticale dell'OCST. Tali dispositivi sono stati sottoposti a diverse misure di impedenza e caratteristiche I-V ai fini di studiarne la stabilità e come i vari strati interagiscano tra loro e con la soluzione fisiologica. Si è verificata (tramite opportuni modello) la presenza della conduzione Nernst e della formazione di un doppio layer capacitivo all'interfaccia, salina/organico.

Sono stati inoltre osservati diversi fattori limitanti di stabilità del dispositivo che hanno portato alla definizione di un appropriato protocollo di misura allo scopo di ottenere dei dati rilevanti dal punto di vista applicativo.

Sommario

Introduzione	1
1 - Principi base dell'elettronica organica	3
1.1 - Semiconduttori organici	3
1.2 - Trasporto di carica	11
1.3 - Modello a bande e livello di Fermi	16
1.4 - Interfacce	20
1.5 - Corrente attraverso un film organico	24
2 - Transistor a Film Sottile Organico	28
2.1 - Struttura Metallo Isolante Semiconduttore (MIS)	28
2.2 - OTFT	33
3 - Analisi del materiale semiconduttore	38
3.1 - Sintesi di perilene e derivati	38
3.2 - Proprietà dei PDI	47
3.3 - Proprietà del P13	51
4 - Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)	57
4.1 - Teoria della DLTS	57
4.2 - Adattamento all'organico	62
5 - OCST	69
5.1 - Struttura	69
5.2 - Dati sperimentali	71
5.3 - Tecniche di studio	75
6 - Caratterizzazione di OFET in P13	76
6.1 – Descrizione del banco di misura	76
6.2 - Caratteristiche Tensione-Corrente	77
6.3 - Tensione di soglia e mobilità	79
6.4 - Applicazione della DLTS	83
6.5 – Aggiunta del capping layer	84
7 - Caratterizzazione degli Stack	88
7.1 – Descrizione del banco di misura	88
7.2 – Conduzione ionica	89
7.3 - Stack ITO-PMMA-Salina	93
7.4 - Stack ITO-PMMA-P13-Salina	97
7.5 - Stack ITO-PMMA-P13-Au-Salina	100
7.6 - Stack ITO-PMMA-P13-Au-P13-Salina	108
8 - Conclusioni	112
9 - Dati Supplementari	116
9.1 - 1°SET di transienti su p-TFT in DH4T	116
9.2 - 2°SET di transienti su p-TFT in DH4T	118

9.3 - 3°SET di transienti su p-TFT in DH4T	120
9.4 – Transienti in temperatura con $V_{GF} = 20V$ su p-TFT in DH4T	123
9.5 – Transienti in temperatura con $V_{GF} = 40V$ su p-TFT in DH4T	126
9.6 – Transienti in temperatura con $V_{GF} = 60V$ su p-TFT in DH4T	129
9.7 – Diagrammi di Arrhenius su p-TFT in DH4T	132
9.8 – Misure di DLTS su n-TFT in P13.....	133
9.9 – Interpolazione della struttura ITO-PMMA-P13-Oro.....	135
10-BIBLIOGRAFIA	137

Introduzione

Negli ultimi anni si è fatto largo uso di molecole e polimeri nello sviluppo di dispositivi organici, tra quali organic light-emitting diodes (OLEDs) e organic field-effect transistors (OFETs).

Quest'ultimi, noti pure col nome di organic thin-film transistors (OTFTs), data la biocompatibilità dei materiali in grado di sostenere sia la conduzione elettronica, sia la conduzione ionica, hanno permesso lo sviluppo di dispositivi da usare come sensori nei campi più disparati (gas detector, light sensing, food safety detection, medical diagnostic, ecc..).

L'uso di una struttura basata su OTFT dunque si rivela molto efficiente come sensore in quanto unisce in un unico dispositivo un effetto di sensing (un qualsiasi fenomeno di modulazione di canale), ed un effetto di amplificazione (guadagno del transistor).

In particolare, abbiamo che queste straordinarie caratteristiche, intrinseche dei transistor organici, hanno permesso lo sviluppo di una struttura in grado di leggere e stimolare le cellule neuronali, nota con l'acronimo di OCST (Organic Cell Stimulating and Sensing Transistor).

Risulta chiaro, che per garantire un corretto funzionamento del dispositivo e per garantirne la biocompatibilità con i tessuti, la scelta del materiale risulta una parte fondamentale nel progetto dell'OCST.

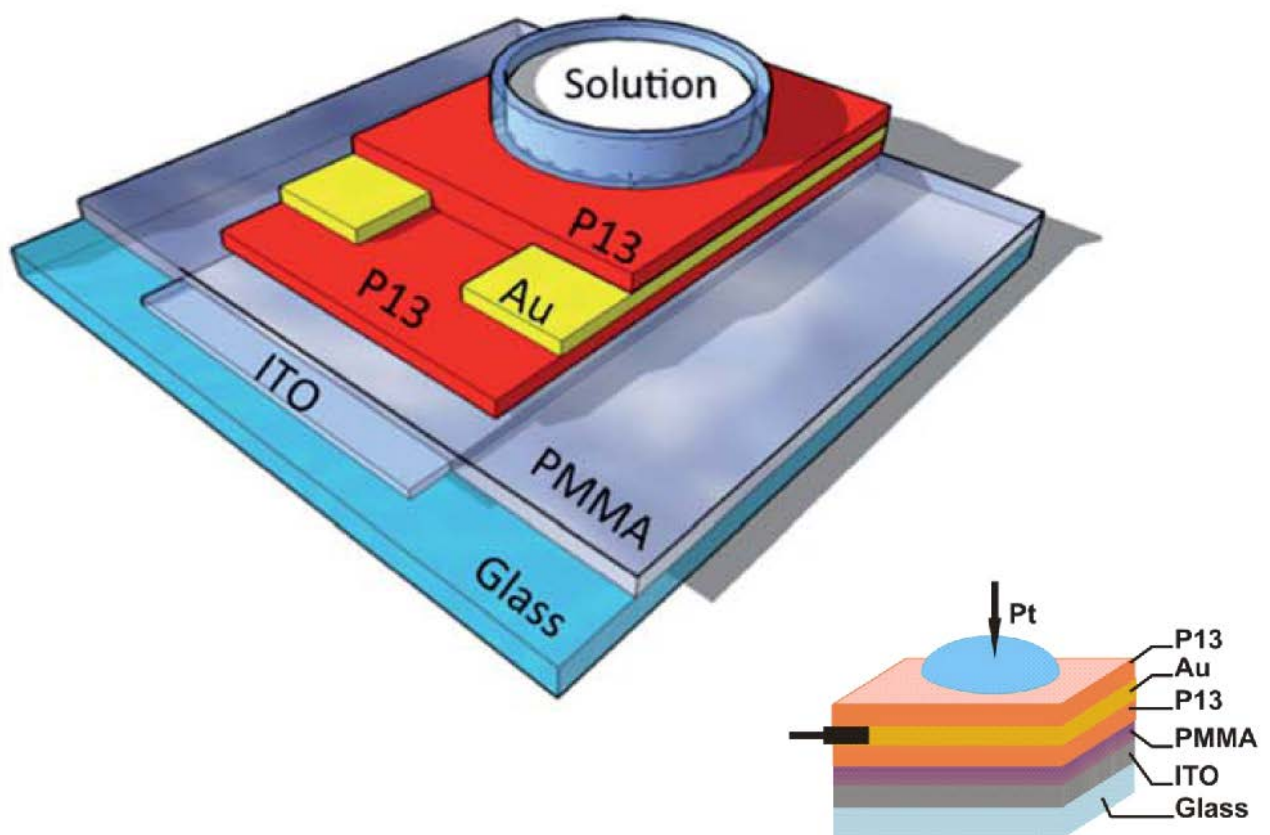
Il materiale scelto è un composto organico derivato dal perilene conosciuto con il nome di P13: N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetra carboxylic diimide che mostra notevoli proprietà, sia dal punto di vista elettronico, sia dal punto di vista chimico.

Malgrado siano state pienamente dimostrate le qualità e le potenzialità della struttura OCST, è ancora assente un modello teorico che ne spieghi il funzionamento. Lo sviluppo di un tale modello è necessario, non solo per semplificare l'uso del dispositivo e la comprensione dei segnali da esso misurati, ma soprattutto per riuscire a definire quelli che possono essere i parametri chiave e/o limitanti per un successivo sviluppo e miglioramento dell'attuale tecnologia ai fini di raggiungere quei livelli di affidabilità e prestazioni richiesti per le applicazioni in vivo.

È quindi necessaria una maggior comprensione dei meccanismi fisici di funzionamento di questi dispositivi, sia dal punto di vista biologico, ma soprattutto dal punto di vista elettronico.

Occorre infatti capire il ruolo delle diverse interfacce, in quali strati avviene la conduzione e come agisca il potenziale delle cellule su di essi.

Con l'obiettivo di raggiungere tale comprensione, è conveniente l'applicazione di diverse tecniche di studio, a partire da caratterizzazioni generali e misure mirate da svolgere sull'OCST nella sua interezza, fino allo studio con conseguente caratterizzazione di strutture più semplici le quali possono essere viste come un sottosistema dell'OCST.



1 - Principi base dell'elettronica organica

Prima di affrontare lo studio dell'O-CST, al fine di comprenderne il funzionamento e le problematiche, è importante acquisire le nozioni principali proprie dell'elettronica organica.

Come sarà chiaro in seguito, lo studio di dispositivi a semiconduttore organico, denota importanti differenze rispetto la classica elettronica inorganica, sia essa basata sul silicio, sia su materiali più innovativi come possono esserlo i semiconduttori compositi per lo sviluppo di LED e di transistor ad altissime prestazioni.

Queste differenze non sono dovute semplicemente all'uso di materiali diversi dal silicio, come può esserlo l'arseniuro di gallio o il nitruro di indio, e dunque l'uso di materiali con diverso Energy Gap e diversa mobilità, ma sono dovute al fatto che le strutture che formano i semiconduttori non sono più gli atomi, ma le molecole. Dunque cambia la fisica alla base del dispositivo, e di conseguenza cambia l'approccio teorico per lo studio dello stesso.

1.1 - Semiconduttori organici

Per prima cosa, dunque, occorre familiarizzare con il termine "semiconduttore organico".

Il significato della parola "organico" sta ad indicare tutti quei composti (molecole, polimeri, ecc.) a base di carbonio.

È chiaro che ai fini di comprendere le proprietà elettriche di tali semiconduttori, uno studio dell'atomo di carbonio (*Fig. 1-1*) si rivela essere un passaggio obbligato.

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z

Fig. 1-1

Il carbonio è un elemento del quarto gruppo, appartenente al secondo periodo. Esso possiede dunque sei elettroni che, secondo le regole di occupazione degli orbitali, si dispongono come rappresentato in *Fig. 1-1*.

Tuttavia, l'atomo di carbonio tende a formare quattro legami, anziché due, attraverso un fenomeno chiamato "ibridazione". Vi è dunque la tendenza dell'atomo a cambiare configurazione elettronica, andando a promuovere un elettrone dell'orbitale 2s, ad elettrone dell'orbitale 2p_z (*Fig. 1-2*).

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z

Fig. 1-2

Tale nuova configurazione viene ottenuta con una spesa di energia da parte del carbonio. Spesa di energia che viene però ampiamente ricompensata dalla possibilità di formare quattro legami anziché due, portando così ad un maggior guadagno in energia, nella formazione di una molecola che possiede perciò una struttura più stabile.

Questo avviene attraverso la cosiddetta formazione degli orbitali ibridi (Fig. 1-3: in giallo gli orbitali p; in viola gli orbitali $sp^{(n)}$) i quali sono il risultato della ridistribuzione delle funzioni d'onda associate all'orbitale 2s e agli orbitali 2p, dando origine ai nuovi orbitali ($2sp^n$) isoenergetici in numero pari al numero n di orbitali 2p coinvolti, più uno (orbitale 2s).

Le possibili configurazioni possono essere:

- Due orbitali $2sp^{(1)}$; dati dalla combinazione dell'orbitale 2s con un orbitale 2p, che si dispongono a 180° .
- Tre orbitali $2sp^2$; dati dalla combinazione dell'orbitale 2s con due orbitali 2p, che si dispongono a 120° .
- Quattro orbitali $2sp^3$; dati dalla combinazione dell'orbitale 2s con tre orbitali 2p, che si dispongono a 109.5° .

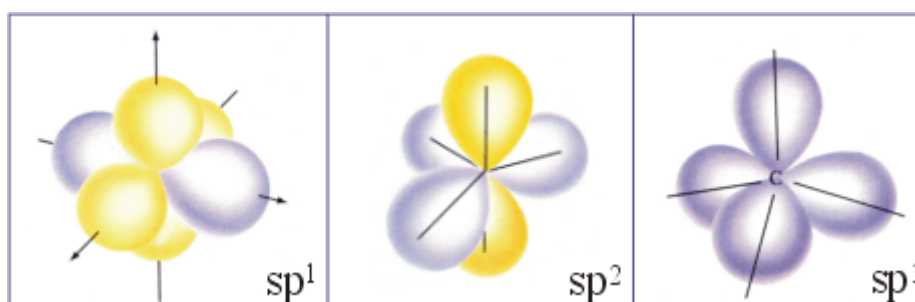


Fig. 1-3

Si osservi che gli orbitali ibridi (isoenergetici tra loro), hanno un'energia compresa tra l'energia dell'orbitale 2s e degli orbitali 2p, come mostrato in Fig. 1-4. Dunque, un legame formato da un orbitale $2sp$ risulta più forte (occorre più energia per romperlo), rispetto al corrispondente legame formato dall'orbitale 2p.

ENERGETICA DEGLI ORBITALI IBRIDI DEL CARBONIO

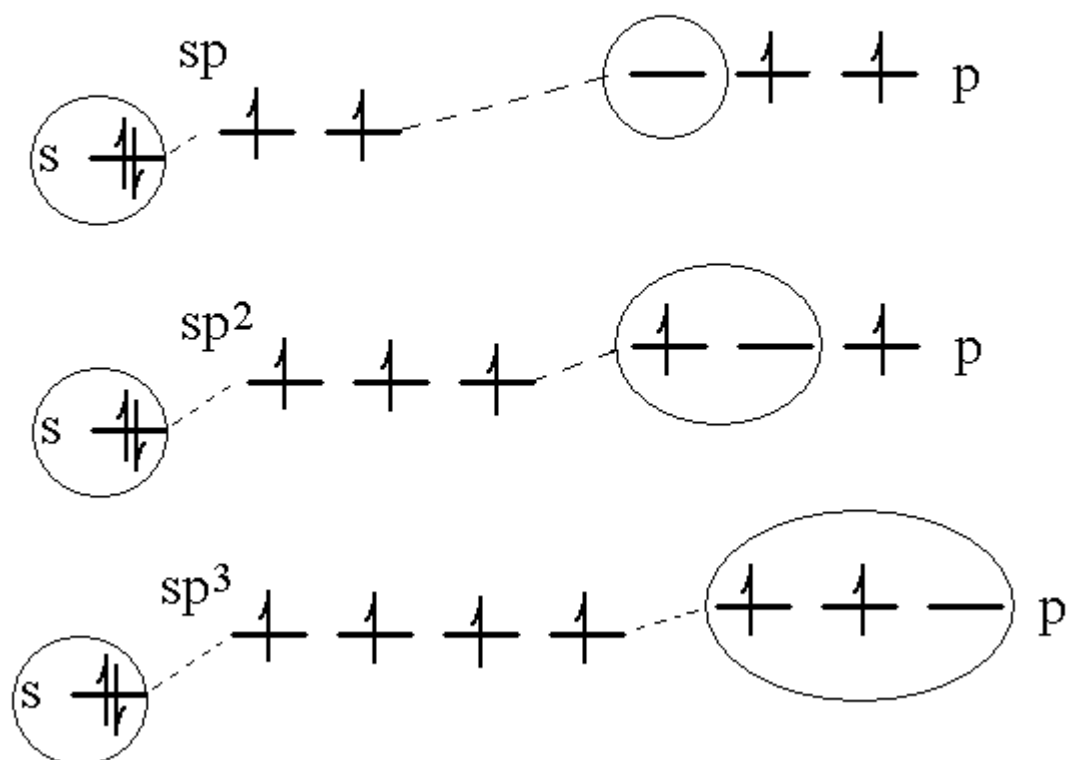


Fig. 1-4

È importante ricordare inoltre, che nella formazione del legame covalente, l'energia di legame dipende molto dal tipo di sovrapposizione che ha luogo tra gli orbitali degli atomi coinvolti (Fig. 1-5).

Questa sovrapposizione può avvenire lungo l'asse internucleare, dando vita ad un legame di tipo σ , oppure può avvenire senza che vi sia alcuna simmetria rotazionale lungo il suddetto asse, dando luogo così ad orbitali di tipo π .

Maggiore sarà la sovrapposizione dei due orbitali, maggiore sarà anche l'energia necessaria per rompere il legame che essi formano. Risulta chiaro, dunque, che i legami di tipo π sono più deboli, in quando risultanti da una minor sovrapposizione, come si può vedere in Fig. 1-5.

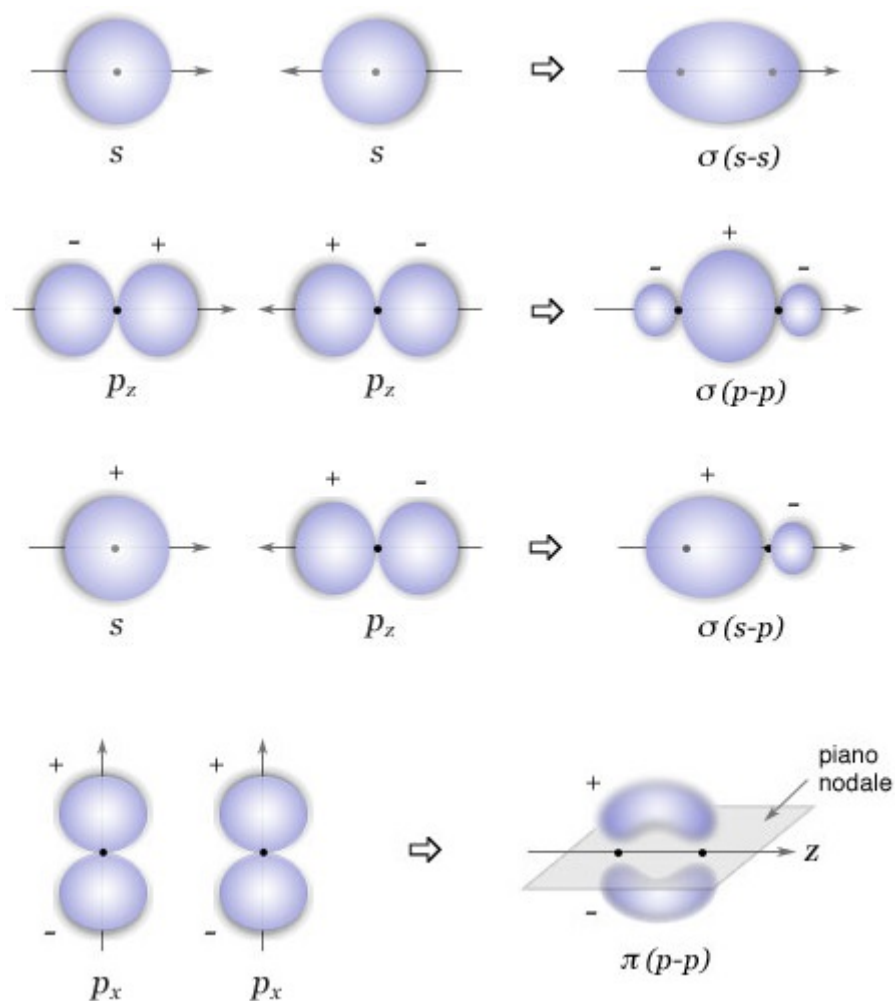


Fig.1- 5

Ancora un altro utile richiamo sui diversi tipi di legame covalente, va fatto a proposito della formazione di orbitali molecolari di legame (σ e π) e di antilegame (σ^* e π^*).

La sovrapposizione degli orbitali, in questo caso va vista in modo più rigoroso attraverso la sovrapposizione delle due funzioni d'onda relative agli elettroni che vanno ad essere messi in comune.

Senza andare a svolgere tutta la trattazione analitica in modo rigoroso, si considerino due funzioni d'onda, Ψ_A e Ψ_B , le relative a due atomi di idrogeno, e consideriamo la loro sovrapposizione (la formazione della molecola di idrogeno attraverso il legame covalente).

Il risultato sarà la formazione di un orbitale molecolare a cui sarà associata una delle seguenti funzioni d'onda:

- $\Psi_{ML} = 1/\sqrt{2}(\Psi_A + \Psi_B)$
- $\Psi_{MAL} = 1/\sqrt{2}(\Psi_A - \Psi_B)$

Le conseguenze dei due diversi orbitali molecolari sono descritte in *Fig. 1-6* dove il segno (+ o -) indicano se gli orbitali atomici si “sommano” o si “sottraggono”.

Si vede, dunque, come nel caso della formazione di un orbitale di antilegame, la probabilità di trovare gli elettroni tra i due nuclei tende velocemente a zero, a differenza dell’orbitale di legame in cui i due elettroni vanno a “schermare” la carica positiva dei nuclei.

Questo fa sì che all’orbitale di antilegame sia associabile un livello energetico più elevato, e corrisponde ad uno stato in cui la molecola tende a dissociarsi.

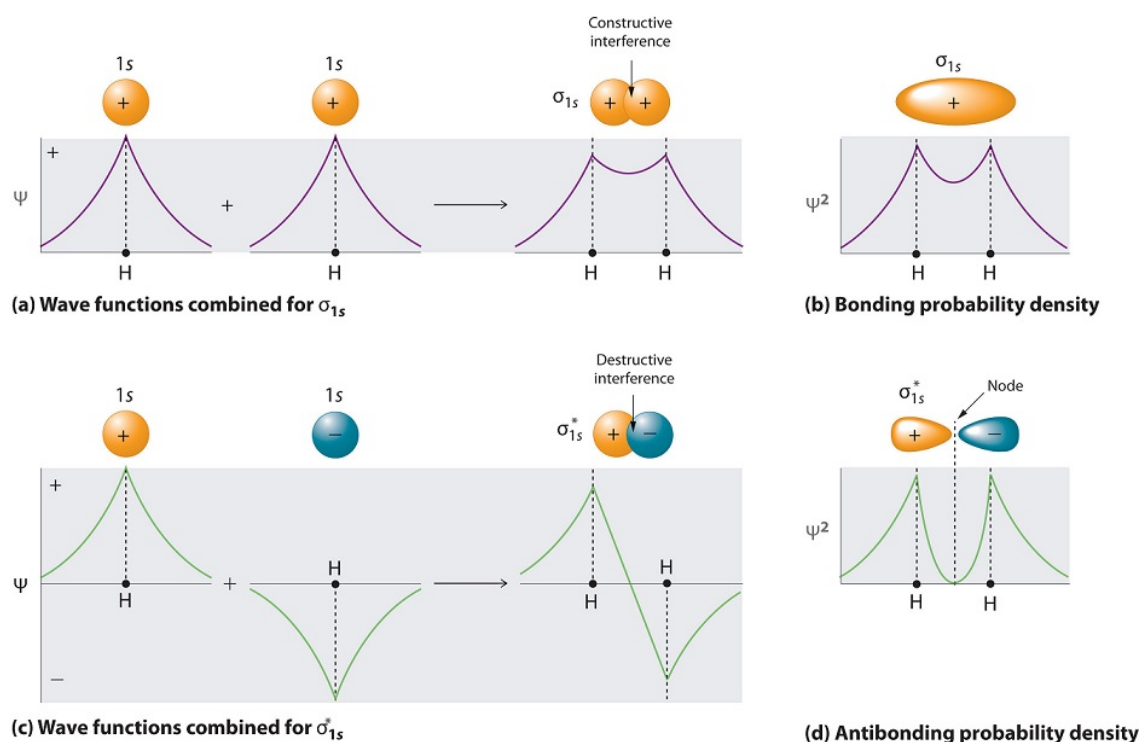


Fig. 1-6

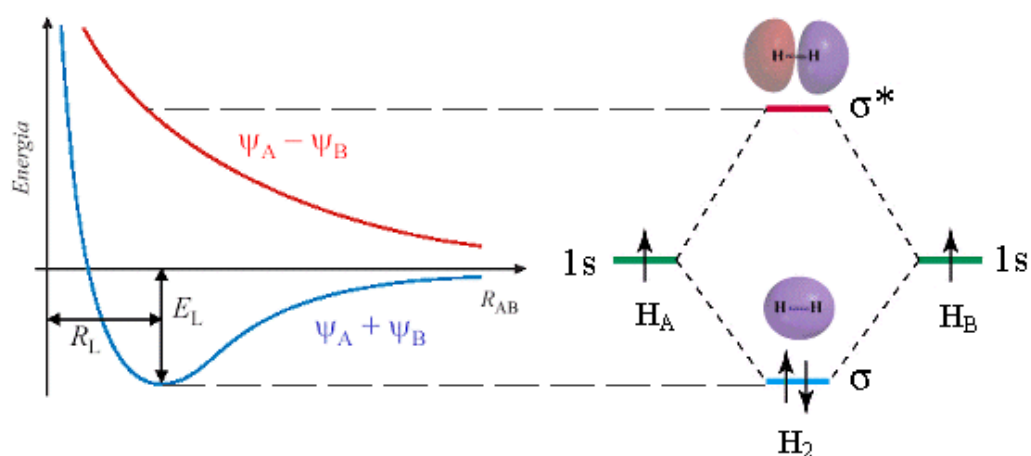


Fig. 1-7

Un altro modo per vedere la differenza tra gli orbitali di legame ed antilegame è rappresentato in Fig. 1-7:

- All'orbitale σ è associabile un'energia (della molecola di idrogeno) data dalla sovrapposizione della forza di repulsione con la forza di attrazione; come risultato si ha la formazione di un minimo di energia corrispondente ad uno stato ad energia inferiore rispetto allo stato energetico dei singoli atomi di idrogeno.
- All'orbitale σ^* è invece associabile la sola energia di repulsione, in quanto la nuvola elettronica che si forma ha un nodo al centro tra i due atomi. Dato che il sistema tende a portarsi nella condizione di minima energia, come mostrato nel grafico di Fig. 1-7, la molecola tende a dissociarsi facendo allontanare tra loro i due atomi di idrogeno.

Mettendo assieme tutte queste nozioni si può quindi vedere qual è la struttura di un semiconduttore organico.

Dei tre tipi di ibridazione visti, quello di maggior interesse è l'ibridazione sp^2 .

Per quanto detto, nelle strutture di carbonio con ibridazione sp^2 , gli atomi di carbonio si legano tra loro attraverso legami σ ibridi (orbitali sp^2), mentre, il rimanente orbitale p , va a formare il cosiddetto legame doppio.

L'esempio più semplice è la molecola di etilene (Fig. 1-8) in cui due atomi di carbonio formano rispettivamente due legami sp^2 con due atomi di idrogeno ed un legame sp^2 con il secondo atomo di carbonio (legami σ). Il quarto legame è un legame di tipo π (orbitale p) che realizza il secondo legame tra carbonio e carbonio. Questo esempio permette di vedere come sono distribuite le energie dei vari orbitali:

- per quel che riguarda gli orbitali di legame, i legami σ si trovano ad energie inferiori rispetto i legami π .
- per quel che riguarda gli orbitali di antilegame, invece, la situazione è rovesciata. Ovvero, gli orbitali di tipo σ si trovano ad energie superiori rispetto gli orbitali di tipo π .

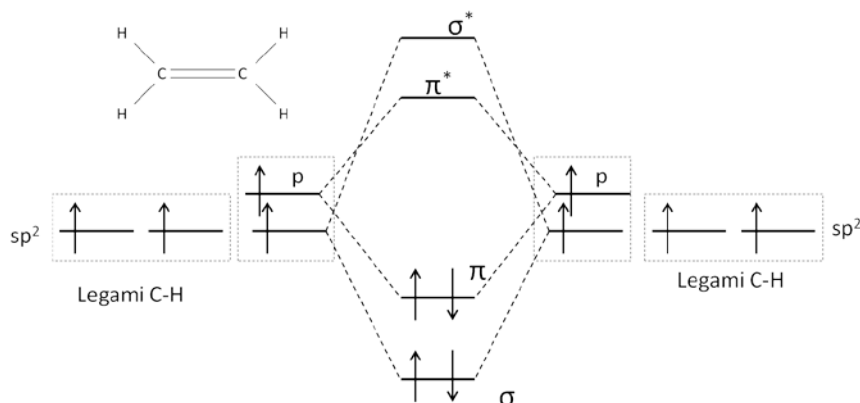


Fig. 1-8

Estendendo l'esempio dell'etilene, possiamo ottenere delle strutture come quelle mostrate in Fig.1-9 dove si verifica un'alternanza di legami doppi e legami singoli.

Si parla dunque di strutture coniugate.

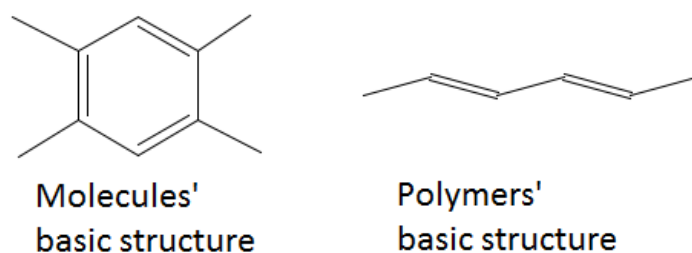


Fig. 1-9

Una tale alternanza di legami doppi e singoli, fa sì che non sia possibile determinare a quale coppia di atomi è associato il doppio legame. Ne consegue la delocalizzazione degli orbitali π su tutta la molecola, con conseguente delocalizzazione dei corrispondenti elettroni.

Ne risulta che mentre i legami σ formano dei livelli energetici ben definiti, la delocalizzazione dei legami π non permette di determinare a quale coppia di atomi sia associato un elettrone. Ricordando il principio di esclusione di Pauli, per cui due elettroni non possono avere gli stessi numeri quantici (o in modo più semplicistico, non possono avere stessa energia e stesso spin), la delocalizzazione dei legami doppi, comporta la formazione di nuovi livelli energetici diversi tra loro, ma comunque con un'energia nell'intorno dell'energia del legame π (e π^*), e distribuiti spazialmente su tutta la regione coniugata.

Questo è alla base della formazione delle bande di energia nei semiconduttori organici (Fig. 1-10: esempio con benzene).

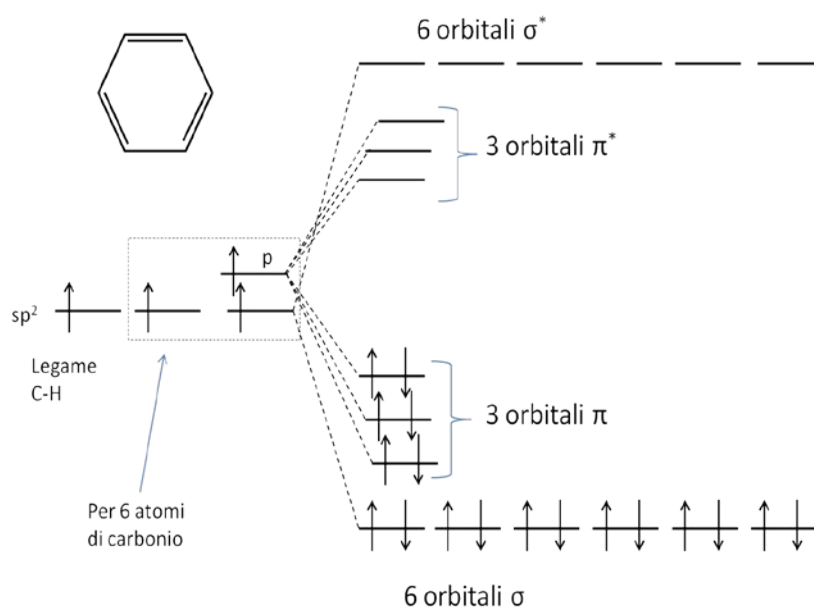


Fig. 1-10

Quanto detto vale per una sola molecola. Tuttavia nella realizzazione dei dispositivi, non abbiamo una singola molecola, ma un solido formato da più molecole. In queste condizioni gli orbitali molecolari delle singole molecole, tendono a sovrapporsi creando una struttura più compatta, e favorendo la condivisione di elettroni. È ovvio che il grado di condivisione è legato all'orientazione delle varie molecole.

È lecito quindi parlare di un reticolo, non più formato da atomi come nel caso del silicio, ma formato da molecole: più compatto risulta essere il reticolo, maggiore è la sovrapposizione degli orbitali, e la conseguente condivisione di elettroni; il tutto favorito da un maggior guadagno di energia reticolare.

Sebbene i nuovi legami intermolecolari siano molto più deboli rispetto ai legami covalenti delle molecole, la delocalizzazione degli elettroni non è più confinata nella singola molecola, ma su tutte le molecole che formano il reticolo.

Così facendo, i precedenti livelli molecolari π e π^* (suddivisi in vari livelli per via della coniugazione), sempre per il principio di esclusione di Pauli, vengono ad essere suddivisi nuovamente in tanti sottolivelli energetici, tanti quante sono le molecole coinvolte.

Otteniamo così un materiale semiconduttore in cui la banda di valenza, rinominata LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), è la banda formata da tutti il livelli energetici π (orbitali p di legame); mentre la banda di conduzione, rinominata HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), è la banda formata da tutti il livelli energetici π^* (orbitali p di antilegame), come mostra la Fig. 1-11.

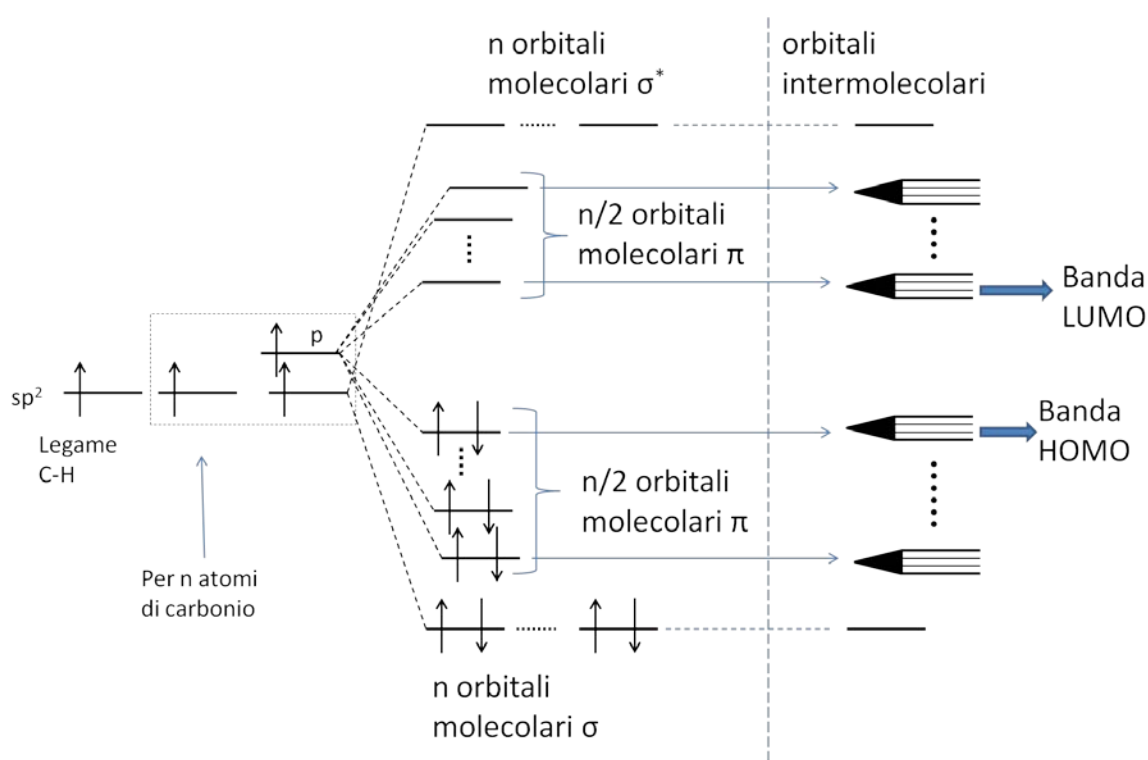


Fig. 1-11

È importante osservare che la banda di conduzione corrisponde ad orbitali di antilegame. Questo è uno dei maggiori problemi di stabilità nell'elettronica organica, soprattutto quando si ha a che fare con materiali n-trasportatori.

Infatti avere molti elettroni in banda di conduzione equivale anche a rompere molti legami, ovvero, si rompono le molecole del reticolo, che una volta interrotta la conduzione, potrebbero non riformare i legami originali, ad esempio formando altri legami con delle eventuali impurità, andando ovviamente a degradare le caratteristiche del dispositivo elettronico.

1.2 - Trasporto di carica

Si è visto come nascono le bande di energia in un semiconduttore organico. Occorre ora spiegare come avviene la conduzione, ovvero, come avviene il passaggio di un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione (e viceversa), e come poi questo possa effettivamente muoversi sotto l'effetto di un campo elettrico.

Queste sono alcune delle più importanti differenze rispetto ai semiconduttori inorganici.

Per quel che guarda i fenomeni di generazione e ricombinazione, l'elettrone non passa direttamente dalla banda di valenza a quella di conduzione (o viceversa) come avviene nei semiconduttori tradizionali, ma sia la generazione che la ricombinazione passano attraverso la formazione degli eccitoni.

Un eccitone si forma quando un elettrone passa dal livello HOMO al livello LUMO della molecola. Si ha dunque, che all'interno della stessa molecola, vi sono un elettrone ed una lacuna liberi di muoversi da un atomo all'altro, rimanendo comunque confinati all'interno della propria molecola. Questi due portatori fanno sì che nella molecola, seppur neutra, vi siano dei centri elettricamente carichi, che possono causare deformazioni della struttura reticolare.

In termini quantistici, dunque, l'eccitone è una quasiparticella che descrive lo stato legato di un elettrone ed una lacuna all'interno della molecola. Come tutte le particelle quantiche, l'eccitone possiede una sua energia, quantità di moto e spin. Inoltre gli eccitoni rispondono al principio di indeterminazione di Heisenberg.

Per quel che riguarda l'energia degli eccitoni, essa è data dal potenziale elettrostatico più un contributo di deformazione reticolare.

Lo spin dell'eccitone è definito dalla somma degli spin dell'elettrone e della lacuna e vale 0 nel caso di uno stato di singoletto, 1 nel caso di uno stato di tripletto. Questo rende la quasiparticella un bosone, che quindi non risponde al principio di esclusione di Pauli: posso avere un numero arbitrario di eccitoni che occupano lo stesso stato energetico.

Infine, il fatto che un eccitone possieda una quantità di moto suggerisce che la coppia elettrone lacuna non resti in modo indefinito nella stessa molecola, ma vi sia uno spostamento dello stato eccitato dalla molecola ad un'altra vicina.

Una volta creato l'eccitone (qualunque sia la causa), esso può:

- Estinguersi. Ovvero l'elettrone si ricombina con la sua lacuna.
- Trasferire il suo stato ad una molecola vicina.
- Dissociarsi.

Malgrado l'energia necessaria per dissociare un eccitone sia molto elevata (l'energia termica ed un normale campo elettrico non sono sufficienti), questo processo è essenziale per avere portatori liberi nelle rispettive bande. Questo avviene principalmente attraverso il passaggio del solo elettrone, o della sola lacuna ad una molecola vicina (accettore), i cui orbitali sono parzialmente sovrapposti a quelli della molecola donatrice, o comunque ad un livello energetico particolarmente favorito.

Indipendentemente da come avvenga la dissociazione, il risultato sono delle cariche "libere" di muoversi lungo tutto il semiconduttore.

Tuttavia questi portatori (elettroni e lacune) tendono a vedere la propria carica schermata da tutto ciò che vi è intorno.

Se si aggiunge una lacuna ad una molecola, infatti, si può osservare dapprima uno spostamento delle nuvole elettroniche, della molecola stessa, verso la nuova carica positiva. Successivamente, la molecola tenderà a deformarsi strutturalmente allo scopo di stabilizzare l'aumento di energia causato dalla lacuna. Infine, anche il reticolo in un intorno della molecola interessata subirà una deformazione.

Chiaramente, tutte queste deformazioni non avvengono in tempi nulli, a partire dallo spostamento degli elettroni ($\sim fs$), fino alla ridistribuzione reticolare ($\sim ps$).

Uno spostamento di carica all'interno di un semiconduttore organico dunque, risulta molto più lento rispetto al semplice elettrone libero in un cristallo di atomi, poiché coinvolge tutta una serie di mutazioni strutturali nel materiale.

Anche se nel seguito si parlerà semplicemente di elettroni e lacune, questi non possono essere separati da tutte queste modifiche che essi si portano dietro.

Si parla più correttamente di polaroni.

Un polarone è una sorta di grande particella composta da un portatore, più tutte le deformazioni a esso dovute. Dunque, invece del moto del singolo elettrone, si ha il moto di un polarone (negativo), ovvero non si muove la singola particella ma tutta la deformazione.

Una volta generato, esso può contribuire alla conduzione, oppure ricombinare sotto forma di eccitone.

D'ora in poi, verranno usati i termini elettroni e lacune riferendosi rispettivamente ai polaroni negativi e positivi.

È possibile parlare ora del moto dei portatori all'interno di un film organico. Data la particolare struttura, formata da molecole, tale moto è suddivisibile in due contributi:

- Trasporto intramolecolare
- Trasporto intermolecolare

Trasporto intramolecolare

Il trasporto intramolecolare consiste nello spostamento dei portatori all'interno di una singola molecola. La forte coniugazione e le piccole dimensioni permettono agli elettroni di muoversi in essa molto velocemente e senza subire urti. Tuttavia l'elettrone rimane comunque confinato all'interno della molecola che può essere vista come una buca di potenziale con livelli energetici quantizzati, approssimabili ad una banda nel caso il numero di atomi a formare la molecola sia molto grande.

Usando il modello di Landauer per quel che riguarda la conduzione su un polimero (ipotizzato formato da molti atomi), otteniamo la seguente relazione valida per la singola molecola:

$$I = \frac{V}{R_0} \text{ con } R_0 = \frac{h}{2q^2}$$

Dove h è la costante di Planck e q è la carica elementare; R_0 prende il nome di resistenza quantica e vale circa $12,9 \text{ k}\Omega$. Si osservi che il valore di resistenza è indipendente dalla lunghezza del polimero.

Tuttavia, realizzare dispositivi composti solo da polimeri (molto lunghi) con la stessa orientazione, e privi di difetti, è ancor oggi un traguardo difficile da raggiungere.

Di fatti, ogni difetto, ed ogni "interruzione" della molecola (trasporto intermolecolare), introducono un aumento della resistenza al passaggio della corrente.

Trasporto intermolecolare

Il trasporto intermolecolare, a differenza di quello intramolecolare, vede il passaggio di elettroni da una molecola alla successiva. Tale spostamento di carica è dovuto ad un forte campo elettrico o a gradienti di concentrazione.

Nella teoria classica, la corrente è data dal numero di elettroni liberi, e alla velocità con cui essi si muovono, che a sua volta è dovuta al campo elettrico e alla mobilità dei portatori:

$$I = Aqn v_d = Aqn\mu \frac{V}{L}$$

dove A della sezione percorsa da corrente, n è la densità di portatori su unità di volume, μ è la mobilità e L la lunghezza del film percorso da corrente.

Tuttavia, le importanti differenze presenti nei film organici, piuttosto che nei semiconduttori inorganici, quali la struttura spesso amorfa e ricca di impurità, i reticoli di molecole legate tra loro da deboli legami di tipo Van der Waals e la presenza dei polaroni, fanno sì che i principi fisici alla base della conduzione non siano facilmente descrivibili da tale legge.

Il modello attualmente accettato infatti, che tiene conto di entrambi i fenomeni di trasporto (intramolecolare e intermolecolare), è il modello VRH (Variable Range Hopping).

Variable Range Hopping

Il modello VRH prevede un cammino percolativo, in cui gli elettroni “saltano” da una molecola all’altra sotto l’azione del campo elettrico che tende a direzionare il continuo flusso dei portatori (di molecola in molecola) verso una data direzione.

Descrivendo la molecola come una buca di potenziale, si ha che l’elettrone rimane vincolato in quest’ultima dove viene descritto da un’onda stazionaria. Dunque, l’elettrone “oscilla” all’interno della buca, tuttavia vi è una probabilità che possa “saltare” in una buca successiva.

Si ha quindi che la corrente è proporzionale alla probabilità di salto. Considerando due buche di potenziale (1) e (2), ad energie E_1 e E_2 , si ha per un singolo elettrone:

$$j = qR\omega_0(P_{1\rightarrow 2} - P_{2\rightarrow 1})$$

Dove R è la distanza tra le due molecole, ω_0 è il fattore di frequenza descrittivo dell’oscillazione in buca, infine $P_{1\rightarrow 2}$ e $P_{2\rightarrow 1}$ sono rispettivamente le probabilità di salto dalla buca (1) alla (2) e viceversa.

Le probabilità di salto sono legate dalla probabilità di avere uno stato occupato (mentre l’altro è vuoto), dalla probabilità di superare la barriera di potenziale per effetto tunnel, dal campo elettrico che può aumentare o ridurre tale barriera (alzando ed abbassando tra loro i livelli energetici E_1 e E_2), e dalla probabilità di interazione dei fotoni (solo nel caso $2\rightarrow 1$).

La probabilità di avere uno stato occupato sarà data dalla distribuzione di Fermi-Dirac, che approssimata alla Maxwell-Boltzmann restituisce:

$$f_1 = e^{-\frac{E_1 - E_{F1}}{k_B T}} \text{ e } f_2 = e^{-\frac{E_2 - qFR - E_{F2}}{k_B T}}$$

Dove f_1 ed f_2 sono le relative probabilità di avere (1) e (2) occupati, E_{F1} e E_{F2} sono i quasi livelli di fermi in prossimità di (1) e (2), F è il campo elettrico, T la temperatura e k_B la costante di Boltzmann.

La probabilità di tunnel è $e^{-2\alpha R}$ con α un parametro che tiene conto dell'altezza di barriera.

Infine la probabilità di avere un fotone è $e^{-\frac{W}{k_B T}}$ con $W = E_1 - E_2 - qFR$ è l'energia minima che deve avere un fotone.

Dunque si ottengono:

$$\begin{aligned} - P_{1 \rightarrow 2} &= e^{-2\alpha R} f_1 (1 - f_2) e^{-\frac{W}{k_B T}} \\ - P_{2 \rightarrow 1} &= e^{-2\alpha R} f_2 (1 - f_1) \end{aligned}$$

Per risolvere l'equazione occorre ora trovare il valore di R .

Bisogna ricordare che il salto avviene verso la molecola che risulta più favorevole: nel caso migliore essa è quella a distanza inferiore e con livello energetico più basso. Tuttavia se la molecola più vicina è ad energia troppo elevata, il salto avverrà verso una molecola più lontana ma ad energia inferiore.

Quello che si può fare è definire la distanza di hopping $H = 2\alpha R + \frac{\Delta E}{kT}$ che rappresenta una distanza in quattro coordinate (tre spaziali e una in energia) che descrive la condizione ottima di salto.

Tenendo conto della distribuzione dei livelli energetici $g(E)$ delle molecole, si può trovare il valore (statistico) di R che minimizza H , e sostituirlo nell'equazione della corrente.

Svolgendo accuratamente i vari calcoli (e con opportune approssimazioni), si risale alla seguente equazione:

$$j(E, F) = q\mu(E)f(E)F \text{ con } f(E) = e^{-\frac{E - E_F}{kT}}$$

Con il seguente valore di mobilità:

$$\mu(E) = \frac{qR(E)^2 \omega_0}{kT} e^{-H(E, T)} = \mu_0 e^{-H(E, T)}$$

dove:

$$R(E) = \left(\frac{9}{8\pi\alpha g(E)kT} \right)^{1/4} \text{ e } H(E) = \left(\frac{18.1\alpha^3}{g(E)kT} \right)^{1/4}$$

Da questi risultati si possono trarre le seguenti conclusioni:

- La mobilità in un materiale organico, contrariamente all'inorganico, aumenta con la temperatura, infatti essa va ad incrementare il numero di fononi che favoriscono la probabilità di salto.
- La mobilità cresce al crescere del numero di stati disponibili fino a saturare al valore μ_0 , mentre cala a zero in modo più che esponenziale al diminuire di essi.
- Infine la mobilità, ancora una volta al contrario rispetto alla teoria classica, cresce all'aumentare del campo elettrico. Questo non si riesce ad intuire dalle formule mostrate in quanto vi sono due semplificazioni. Infatti la probabilità di tunnel aumenta al crescere del campo elettrico in quanto riduce l'altezza della barriera da attraversare (la probabilità di tunnel è proporzionale all'inverso dell'esponenziale della radice della barriera), ed inoltre è stato trascurato un contributo esponenziale (legge del diodo) che diventa rilevante ad alti campi.

1.3 - Modello a bande e livello di Fermi

Nei paragrafi precedenti ([1.1](#) e [1.2](#)) si è più volte parlato di bande HOMO e LUMO. Tuttavia, non possiamo associarle direttamente alle bande di valenza e conduzione come nel silicio. Questo a causa della natura del materiale che non è caratterizzato dalla formazione di un Energy Gap ben definito.

La distribuzione dei livelli energetici in un semiconduttore organico, infatti, è molto estesa in energia a causa della natura amorfa del materiale, escludendo quindi la presenza di un intervallo di energia proibito.

È tuttavia possibile definire delle bande di valenza e conduzione, con un rispettivo Energy Gap, basandosi sull'espressione di mobilità ricavata nel paragrafo precedente ([1.2](#)).

Si può vedere come la mobilità dipenda fortemente dalla distribuzione degli stati $g(E)$. Occorre dunque comprendere più a fondo tale distribuzione.

Per avere un'idea dell'andamento di tale distribuzione si consideri un reticolo cristallino, e idealizzando ogni cella del reticolo come una buca di potenziale a barriere infinite, si può risolvere l'equazione di Schrödinger per l'elettrone nelle tre dimensioni, ricavando così la distribuzione dei possibili livelli energetici.

Tenendo conto che ogni livello può ospitare al massimo due elettroni si può risalire al numero di stati per unità di volume (in funzione dell'energia), e da quest'ultima si ottiene la funzione densità degli stati (*Fig. 1-12*):

$$g(E) = \begin{cases} 4\pi \left(\frac{\sqrt{2m}}{h} \right)^3 \sqrt{E - E_G} & \text{per } E \geq E_G \\ 0 & \text{per } E \leq E_G \end{cases}$$

Dove m è la massa del portatore (elettrone o lacuna a seconda se si considera la banda di conduzione o di valenza), h la costante di Planck e E_G il valore dell'energy gap. L'espressione rimane valida fin tanto che l'energia è sufficientemente bassa da poter ipotizzare una buca di potenziale ideale (barriere infinite).

Al crescere di E si esce da tale ipotesi e la funzione $g(E)$ decresce in modo esponenziale (*Fig. 1-13*).

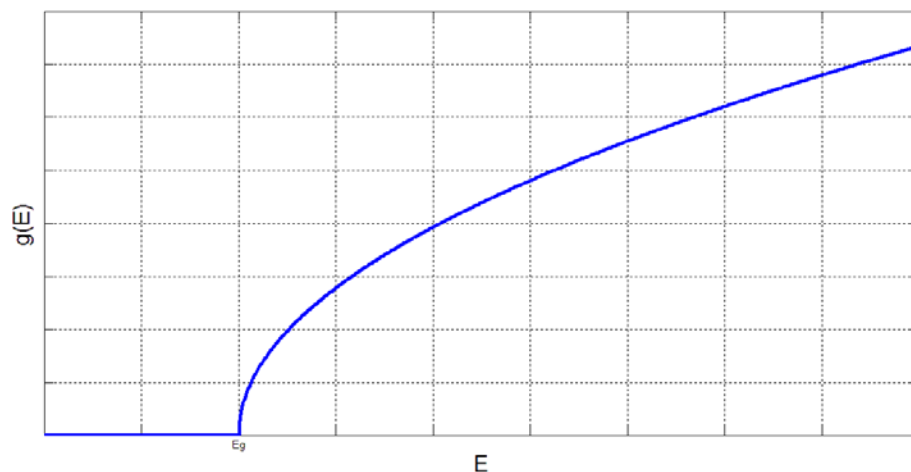


Fig. 1-12

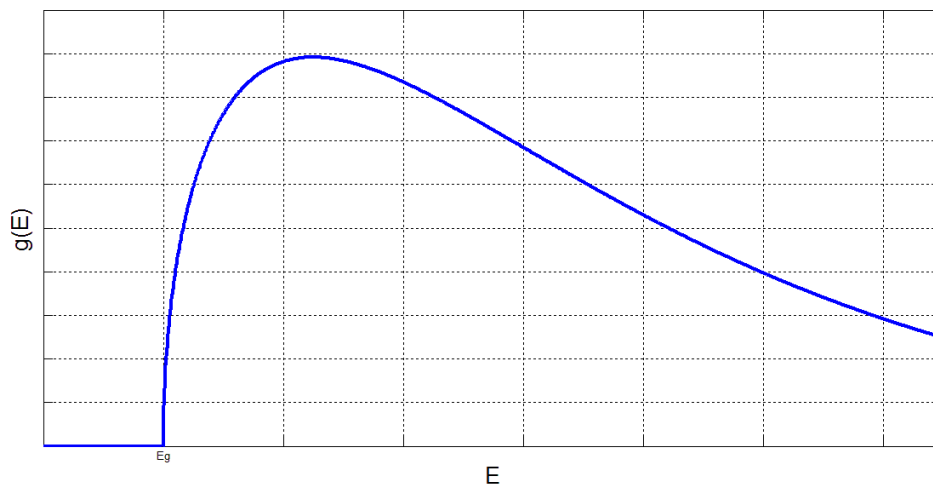


Fig. 1-13

Inoltre, nel ricavare questa distribuzione non è stato tenuto conto del grado di disordine del semiconduttore. Infatti, è di fondamentale importanza ricordare che, in generale, i semiconduttori organici sono dei solidi amorfi.

Una struttura amorfa è caratterizzata da non avere un passo reticolare ben definito, ma esso varia da una cella alla successiva secondo una legge statistica assumibile di tipo gaussiano.

Questa variabilità ha conseguenze sulle forze dei legami intermolecolari e sulle dimensioni delle diverse buche di potenziale. Dunque, anche i livelli energetici, che precedentemente si potevano considerare uguali per ogni cella, sono caratterizzati ora da una distribuzione di tipo gaussiano.

Come risultato (*Fig. 1-14*) si ha una convoluzione di tante gaussiane che restituiscono l'andamento di *Fig. 1-13*, che però termina con una coda di stati permessi che, a seconda del grado di disordine e del tipo materiale (e/o portatore), può estendersi per tutto il “gap proibito” (A queste poi si possono aggiungere tutti gli stati trappola dovuti a varie impurità e alla non omogeneità dei grani cristallini).

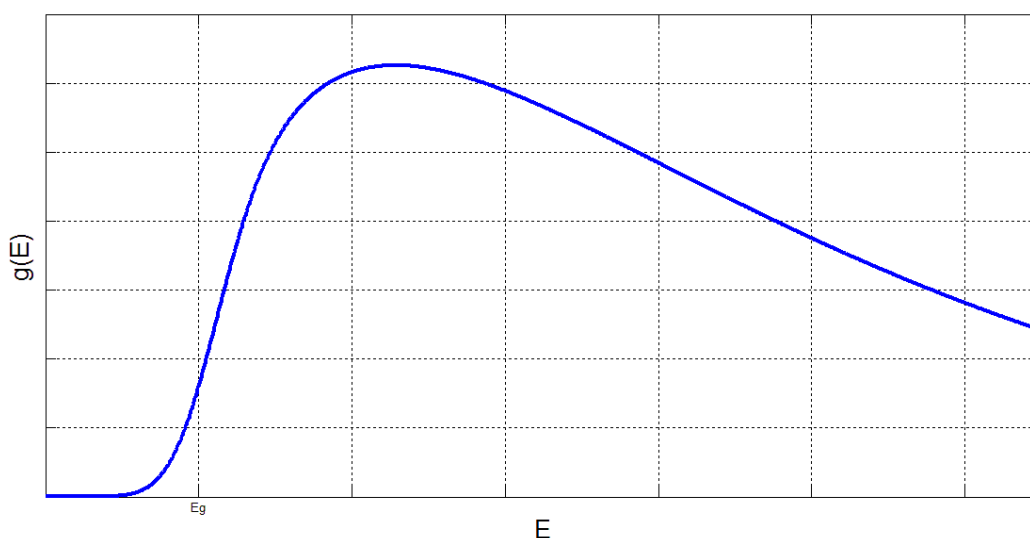


Fig. 1-14

Se infine si tiene conto che le bande energetiche di un semiconduttore organico non sono molto estese in energia (buche di potenziale poco profonde) in quanto dovute alle deboli sovrapposizioni degli orbitali intermolecolari (cap. [1.1](#)), si ottiene che la distribuzione degli stati in un organico è descritta da una gaussiana:

$$g(E) = \frac{N_S}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(E-E_{MAX})^2}{2\sigma^2}}$$

Dove N_S è la densità di stati, E_{MAX} è il valore in cui si ha il picco di densità e σ è l'ampiezza della distribuzione.

Compresa la distribuzione degli stati, si può tornare ad osservare l'espressione della mobilità ricavata nel paragrafo [1.2](#). In essa compare più volte la funzione $g(E)$, tuttavia per E decrescente (crescente se considero la banda di valenza), il termine $R(E)$ diviene trascurabile rispetto al termine esponenziale che domina l'andamento della mobilità.

Si può quindi scrivere,

$$\mu(E) \propto e^{-\frac{1}{\sqrt[4]{g(E)}}}$$

In prossimità delle code degli stati, l'andamento tende ad essere esponenziale, ed è quindi possibile scrivere anche per la funzione densità di stati,

$$g(e) \propto e^{-(E-E_{max})^2}$$

Dunque, il numero di stati cala in modo esponenziale con l'energia (molto velocemente) e di conseguenza, la mobilità cala con una velocità proporzionale “all'esponenziale di un esponenziale”.

Questo brusco calo della mobilità in prossimità delle code di stati permette di definire delle bande di mobilità, ovvero non esiste un gap di energia in cui non ho stati permessi, ma ho un gap di energia in cui i portatori che si trovano all'interno di quell'intervallo si muovono con una mobilità prossima allo zero. Viceversa, le bande di valenza e conduzione sono tali in quanto la mobilità in quelle regioni di energia è elevata e assumibile pari al valore μ_0 .

Una volta definito un diagramma a bande come lo si ha nell'elettronica classica, ai fini di poter sfruttare appieno la teoria delle bande viene utile introdurre il livello di Fermi.

Dapprima va ricordato che il livello di Fermi è descrittivo della distribuzione in energia degli elettroni secondo la distribuzione di Fermi-Dirac. Una volta nota la posizione del livello di Fermi, è automaticamente noto anche il numero di portatori nelle rispettive bande: variare la posizione del livello di fermi E_F rispetto al livello intrinseco E_i (matematicamente, variare la quantità $E_F - E_i$), equivale a variare le proprietà elettroniche del materiale (drogaggio).

Nei semiconduttori inorganici, vale la legge di azione di massa in cui $n \cdot p = n_i^2$ e dove il livello E_i è posizionato a metà dell'Energy gap ($E_C - E_i = E_i - E_V$).

Dove n la concentrazione di elettroni in banda di conduzione, p la concentrazione di lacune in banda di valenza e n_i la concentrazione del semiconduttore intrinseco corrispondente al numero di elettroni e lacune nelle rispettive bande: $n_i = p_i$ (n_i e p_i le concentrazioni n e p nel materiale intrinseco).

Tutto questo può essere applicato anche nel caso organico, ma con alcune differenze. In primo luogo, la presenza di un “continuo” di stati all’interno del gap proibito fanno sì che nella maggior parte dei casi, il livello del semiconduttore intrinseco non si trovi a metà gap.

Come diretta conseguenza si osserva che $n_i \neq p_i$. Equivale ad avere un drogaggio intrinseco: il livello dell’intrinseco è determinato dal bilanciamento di carica dei “difetti” (stati a mobilità zero). Occorre infatti considerare la presenza di stati accettori (ad esempio la coda della banda LUMO) e donori (ad esempio la coda della banda HOMO), ed imporre la neutralità di carica ricordando che:

- Sotto il livello di Fermi (pari al livello dell’intrinseco in assenza di drogaggio) gli stati accettori sono carichi negativamente mentre gli stati donori sono neutri.
- Sopra il livello di Fermi invece vale il contrario: gli stati accettori sono neutri, mentre i donori sono carichi positivamente.

Una volta determinato il livello dell’intrinseco, è possibile quindi determinare le concentrazioni di stati.

Vi è tuttavia un’altra considerazione da fare.

Al fine di alterare le caratteristiche del semiconduttore, quello che si fa è portare il livello di Fermi o verso la banda di conduzione, o verso la banda di valenza. Questo però non sempre è direttamente collegato all’aumento del numero di portatori nella banda voluta, per la presenza dei “difetti”.

Per accumulare portatori è infatti necessario riempire prima tutti i difetti, il che equivale a “drogaggi” molto spinti.

1.4 - Interfacce

In elettronica organica, non è possibile parlare di dispositivi di tipo bulk come in ambito inorganico, ma, anche a causa di limitazioni tecnologiche, tutti i dispositivi vengono realizzati con film di materiale semiconduttore molto sottili (spessori inferiori ai 100nm).

Una forte implicazione di ciò è ben comprensibile osservando i diagrammi a bande.

Considerando il sistema metallo-semiconduttore di un dispositivo di tipo bulk, il diagramma a bande all’equilibrio si può tracciare partendo da un livello di Fermi costante in tutto il sistema ed osservare le seguenti:

- All’interfaccia i livelli E_C ed E_V sono determinati dal livello del vuoto E_0 (assunto continuo per ipotesi)
- Lontano dall’interfaccia (ipotesi di materiale bulk) i livelli E_C ed E_V sono determinati dal livello di Fermi E_F
- Nella regione intermedia alle precedenti, il piegamento delle bande è determinabile risolvendo l’equazione di Poisson, ovvero conoscendo la distribuzione di carica.

Nel caso dei semiconduttori organici, il profilo di carica non è determinato unicamente dalla ionizzazione dei droganti (ammesso che essi ci siano) come si assume tipicamente nei materiali inorganici, ma è determinato principalmente dalla distribuzione dei “difetti”, anch’essi di tipo accettore o donore.

Ad esempio, ipotizzando una distribuzione D_T di difetti uniforme (accettori sopra il livello intrinseco e donori sotto) si può determinare il seguente profilo di potenziale:

$$\phi(x) = \phi_i e^{-\frac{x}{\lambda}} \text{ con } \lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon}{q^2 D_T}}$$

Dove ϕ_i è il potenziale di built in dato dalla differenza tra la funzione lavoro del metallo ed il livello di Fermi del semiconduttore intrinseco, ε è la costante di permeabilità elettrica del materiale, q la carica elementare, e l’asse x è definito con l’origine all’interfaccia e positivo verso il semiconduttore.

Si osservi che prendendo valori tipici di $D_T = 10^{17} \text{ difetti}/\text{cm}^2\text{eV}$, e di costante dielettrica relativa pari a $\varepsilon = 3$, si ottiene $\lambda = 40\text{nm}$. Questo valore è comparabile con gli spessori dei film organici, stando a significare che il piegamento delle bande non raggiunge i livelli del materiale intrinseco.

In altri termini, non è più trascurabile l’interfaccia opposta del semiconduttore.

Si consideri ora un caso più realistico, formato da un sistema metallo-isolante-metallo (MIM). Si osservi inoltre che un semiconduttore organico è alla stregua di un’isolante.

In questo caso le condizioni al contorno sono imposte dalle funzioni lavoro dei due metalli. Risolvendo l’equazione di Poisson si può calcolare il seguente profilo di potenziale:

$$\phi(x) = \phi_i \frac{\cosh \frac{x}{\lambda}}{\cosh \frac{t_s}{2\lambda}}$$

Dove t_s è lo spessore del film, e lo zero dell’asse x è preso a metà semiconduttore.

Quello che si nota è che il piegamento di bande risulta minimo, tanto da poter spesso ipotizzare di avere bande piatte in tutto il film. La cosa importante però è il fatto che il livello di Fermi è imposto dal metallo su tutto lo spessore del film.

Questo permette di parlare del drogaggio nei semiconduttori organici. Il termine drogaggio, può essere inteso in modo del tutto generale, come una qualunque tecnica che permetta di portare il livello di Fermi più verso la bande di conduzione e valenza.

Nell'elettronica organica questo avviene tramite l'inserimento di impurità con comportamento accettore o donore e con livelli energetici prossimi a quelli delle bande. Si parla di drogaggio di tipo p quando si inseriscono atomi accettori con livelli vicini ad E_V , ottenendo così un semiconduttore di tipo p . Viceversa, si parla di drogaggio di tipo n quando si inseriscono atomi donori con livelli vicini ad E_C , ottenendo così un semiconduttore di tipo n .

Questo tipo di drogaggio è poco efficace nei materiali organici, in quanto la presenza di un gran numero di difetti comporta dover usare drogaggi molto spinti, che possono pesantemente cambiare le proprietà del materiale originale. Inoltre non avendo reticoli cristallini con legami covalenti forti, ma molecole tenute insieme da deboli legami di Van der Waals, le nuove molecole aggiunte possono causare forti alterazioni anche a livello strutturale.

Tuttavia vale la pena menzionare che tale tipo di drogaggio viene fortemente utilizzato nei dispositivi OLED per aumentarne l'efficienza.

Tornando alle interfacce, si è visto che in un sistema MIM nel diagramma a bande si ha lo spostamento del livello di Fermi dalla posizione intrinseca alla funzione lavoro dei metalli. Dunque la scelta del metallo, equivale ad effettuare il drogaggio voluto (generalmente si sceglie il materiale in quanto esistono più molecole che metalli).

Ad esempio, se si vuole realizzare l'equivalente di una giunzione PN per realizzare un diodo, è sufficiente usare due metalli differenti alle due interfacce del film: uno con funzione lavoro piccola per il drogaggio di tipo n , uno con funzione lavoro grande per il drogaggio di tipo p .

Una nota a parte va fatta sulla terminologia.

In ambito inorganico, uno stesso semiconduttore può essere di tipo n o p a seconda del drogaggio (vedi i diodi in silicio). Tuttavia, i termini drogaggio di tipo n o p perdono di significato in ambito organico, in quanto la maggior parte dei semiconduttori organici sono unipolari, cioè trasportano o elettroni o lacune.

Si parla quindi di materiale tipo n e materiale tipo p :

- Un semiconduttore n è un materiale con una buona mobilità per gli elettroni
- Un semiconduttore p è un materiale con una buona mobilità per le lacune
- Un semiconduttore bipolare invece è un materiale con una buona mobilità sia per gli elettroni, sia per le lacune

Infine, un'altra caratteristica dei materiali organici, in parte legata allo spessore dei film, è che non si possono trascurare i fenomeni di interfaccia.

Nei dispositivi organici, spesso si trascurano le interfacce metallo-semiconduttore, sia per via del fatto che lo spessore dell'interfaccia è trascurabile rispetto al bulk, sia a causa di un basso numero di stati di interfaccia (che rimangono comunque un punto critico nelle performance; vedi tensione di soglia del MOSFET).

Tali fenomeni hanno come effetto la formazione di un dipolo di interfaccia che può causare cadute di potenziale anche dell'ordine degli eV.

La conseguenza diretta di tutto ciò, è che il livello del vuoto all'interfaccia non è più continuo e dunque, il semiconduttore non vede la funzione lavoro del metallo, ma una funzione lavoro efficace. È chiaro che tali dipoli possono tuttavia essere sfruttati per ottenere un miglior livello di iniezione da parte del metallo nel film.

Per completezza, è opportuno citare i principali fenomeni che hanno luogo nei semiconduttori organici:

- Effetto push-back: tale fenomeno è sempre presente in tutti i contatti (organici e inorganici) e consiste nel fatto che in prossimità di un altro materiale, la nuvola elettronica del metallo viene "compressa" all'interno del metallo stesso, causandone l'aumento del potenziale di estrazione
- Dipoli molecolari: questo fenomeno è causato da legami covalenti polari all'interno delle molecole del semiconduttore (ad esempio legami C-F, C-O, C-Cl), questi sommati tutti assieme causano un forte dipolo all'interfaccia che a seconda dell'orientazione può abbassare od alzare la funzione lavoro efficace.
- IDIS (Induced Density of Interface States): le superfici dei solidi organici presentando una maggior estensione dei livelli HOMO e LUMO all'interno del gap ai quali può essere associato un equivalente del livello di Fermi intrinseco E_{CNL} (CNL, Charge Neutrality Level). Quando un metallo viene portato in prossimità del semiconduttore, la differenza tra la funzione lavoro ed il livello E_{CNL} causa un trasferimento di carica che va a riempire gli stati di interfaccia con conseguente formazione di un dipolo elettrico.
- ICT (Integer Charge Transfer): questo è un fenomeno che limita la formazione dei contatti ohmici ed avviene quando la funzione lavoro (efficace o non) del metallo è molto elevata o molto bassa. Il risultato è la formazione di un gran numero di polaroni che occupano gli stati di interfaccia bloccando il livello di Fermi o sotto la banda LUMO o sopra la banda HOMO.

1.5 - Corrente attraverso un film organico

Per concludere con le nozioni sull'elettronica organica, si consideri un sistema MIM per ricavarne le espressioni della corrente in funzione della tensione applicata.

È già stato descritto (cap. 1.2) il modello Hopping che considera il trasporto di carica (intramolecolare e intermolecolare) all'interno del semiconduttore come modello da cui ricavare la mobilità. Ora si consideri l'intero sistema metallo-semiconduttore-metallo ed i fenomeni di trasporto da un contatto all'altro, dando per scontato che la mobilità è dovuta ai principi di salto.

I meccanismi fondamentali alla base del trasporto di carica in un sistema MIM sono:

- L'iniezione di portatori da parte dei contatti
- Il transito dei portatori da un contatto all'altro attraverso il semiconduttore

Questi meccanismi possono anche essere visti come i due casi estremi che limitano la conduzione, dove il trovarsi in una condizione di trasporto o nell'altra, dipende principalmente dall'altezza di barriera all'interfaccia metallo-semiconduttore:

- Conduzione limitata dal contatto: si verifica quando l'altezza di barriera è elevata (sperimentalmente maggiori di 0.3eV) e quindi risulta difficile l'iniezione di portatori da parte dei contatti. In questo caso il semiconduttore è praticamente privo di portatori in quanto i contatti impiegano molto tempo ad iniettare elettroni o lacune, che vengono subito trasportati al secondo elettrodo sotto effetto del campo elettrico.
- Conduzione limitata dal semiconduttore: si verifica quando il contatto si può considerare ohmico (altezza di barriera inferiore ai 0.3eV sperimentali) e quindi l'iniezione avviene molto facilmente ed in tempi molto brevi. Dunque in questo caso la relazione tensione corrente è dominata dalle proprietà elettriche del materiale il cui tempo di trasporto risulta maggiore rispetto al tempo di iniezione.

Conduzione limitata dal contatto

Il processo classico che descrive l'iniezione è dato dall'emissione termoionica:

$$J = J_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \text{ con } J_0 = A^{**} T^2 e^{-\frac{\phi_B}{kT}}$$

Dove V è la tensione applicata e ϕ_B è l'altezza di barriera Schottky.

Questa equazione viene poi corretta osservando che il potenziale di cui risente l'elettrone (lungo l'asse x) non è dovuto unicamente al piegamento di bande indotto dal campo elettrico E ($W(x) = \phi_B - qEx$), ma anche alla forza Coulombiana dovuta alla carica immagine che si crea nel metallo:

$$W(x) = \phi_B - qEx - \frac{q^2}{16\pi\epsilon x}$$

Si può vedere che questa espressione ha un massimo per $x_M = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon E}}$ che sostituito nella formula di $W(x)$ fornisce un valore di altezza di barriera efficace da utilizzare nell'equazione della corrente:

$$\phi_B^{eff} = \phi_B - q \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon}}$$

Il risultato importate è che l'altezza di barriera cala con l'aumentare del campo elettrico.

Tuttavia questa teoria prevede che l'elettrone venga iniettato nel semiconduttore solo se acquisisce un'energia sufficiente a scavalcare la barriera in modo da occupare uno stato in banda di conduzione (analogo per le lacune in banda di valenza). Tuttavia, la presenza di un gran numero di stati energeticamente distribuiti all'interno dell'Energy gap, fa sì che gli elettroni del metallo possano essere iniettati nel semiconduttore senza il superamento diretto della barriera in quanto trovano un gran numero di stati permessi ad energie inferiori.

Una descrizione di questo fenomeno avviene nel modello di Scott. Gli elettroni dal metallo possono essere iniettati nei primi strati molecolari, dove $x < x_M$ e quindi il campo elettrico che agisce nell'elettrone ha segno opposto al campo applicato al film, e tende dunque a richiamare l'elettrone verso l'elettrodo (gli elettroni iniettati non hanno ancora superato la barriera).

L'elettrone appena iniettato può:

- Diffondere all'interno del film per effetto del gradiente di concentrazione, superando definitivamente la barriera secondo la legge esponenziale $J_{DIFF} = C \cdot e^{-\frac{\phi_B^{eff}}{kT}}$ (con C una costante da determinare)
- Ricombinare all'elettrodo sotto l'effetto della deriva causata dal campo elettrico opposto all'iniezione utilizzando il modello proposto da Langevin e ricavando $J_{DRIFT} = qN_C e^{-\frac{\phi_B^{eff}}{kT}} \mu \left(\frac{16\pi\epsilon(kT)^2}{q^3} - E \right)$ (con N_C pari al numero di stati in banda di conduzione)

Uguagliando le due espressioni quando il campo elettrico è nullo, si può ottenere la costante C , e sostituendo ricavare l'espressione della corrente di iniezione:

$$J_{DIFF} = qN_C \mu E e^{-\frac{\phi_B^{eff}}{kT}}$$

Ricordando che l'altezza di barriera efficace dipende dalla radice del campo elettrico.

Conduzione limitata dal semiconduttore

Tale condizione può essere suddivisa in due regimi di conduzione differenti:

- Regime ohmico. In questo caso la carica iniettata è trascurabile rispetto ai portatori presenti nel film, corrisponde al classico regime dei semiconduttori inorganici drogati, e vale $J = qN_D\mu\frac{V}{L}$ con N_D il valore del drogaggio (circa uguale al numero di portatori liberi) e L la lunghezza del semiconduttore.
- Regime SCL (Space Charge Limited). In questo caso la concentrazione dei portatori nel film è trascurabile e prevale la carica iniettata.

Ricordando che un semiconduttore organico è comparabile ad un isolante, risulta chiaro che il principale regime di conduzione sia proprio il regime SCL: un semiconduttore organico trasporta quello che viene iniettato.

Ai fini di ricavare la relazione tensione corrente è necessario risolvere la seguente espressione:

$$J = -\mu\rho(x)E(x)$$

Ricordando che:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \text{ e } \frac{dV}{dx} = E(x).$$

Dove $\rho(x)$ è la distribuzione della carica iniettata (ipotizzata essere di un solo tipo di portatore) e l'asse x è stato definito con lo zero in corrispondenza dell'elettrodo a potenziale zero e positivo verso il semiconduttore.

Risolvendo opportunamente il sistema di equazioni, si ricava:

$$J = \frac{9}{8}\mu\varepsilon\frac{V_D^2}{L^3}$$

Dove V_D è la tensione applicata al film.

Si osservi l'importante differenza in cui la corrente cresce in modo parabolico con la tensione applicata e non linearmente come nel regime ohmico.

Nel ricavare il modello SCL sono stati trascurati i difetti, che sono sempre presenti nei materiali organici. Tuttavia è possibile dimostrare che tale modello è facilmente estendibile includendo la presenza dei difetti:

- Nel caso di difetti superficiali (equivalenti ad un drogaggio), è sufficiente tenere conto di un contributo rappresentato da un parametro $\theta = \frac{N_C}{N_D} e^{-\frac{q(E_C - E_D)}{kT}}$ che agisce riducendo la mobilità efficace: $J = \frac{9}{8} \frac{\theta}{1+\theta} \mu \varepsilon \frac{V_D^2}{L^3}$
- Nel caso di livelli profondi, la trattazione porta ad espressioni diverse a seconda della distribuzione che assumono i difetti. Ad esempio, assumendo una distribuzione di difetti $D_T(E) = D_{T0} e^{\frac{E - E_i}{E_T}}$ si può ricavare un'espressione così riassumibile: $J = J_0 \left(\frac{V_D}{V_0} \right)^v$ con $v > 2$.

È in ogni caso dimostrabile, che indipendentemente dalla distribuzione dei difetti, il modello SCL, che prende il nome di TCL (Trapped Charge Limited), è sempre scrivibile come un SCL la cui mobilità (efficace) è una funzione più complessa che dipende dalla tensione applicata:

$$J = \mu_{eff}(V_D) \varepsilon \frac{V_D^2}{L^3}$$

Per concludere, è possibile fare un semplice esempio di applicazione di questo modello.

Si prenda un sistema MIM in cui le due funzioni lavoro dei due metalli siano diverse tra loro, e la cui differenza valga V_{ON} . Si supponga inoltre un semiconduttore di tipo n e di applicare tensione positiva al metallo con funzione lavoro maggiore.

Fin tanto che $V_D \leq V_{ON}$, la corrente all'interno del semiconduttore è circa nulla, in quanto il piegamento di bande risulta in un campo elettrico con verso opposto a quello di conduzione. Una volta che si supera la condizione di banda piatta, con $V_D \geq V_{ON}$, può avere luogo la conduzione secondo il regime SCL/TCL:

$$J = \mu_{eff}(V_D - V_{ON}) \varepsilon \frac{(V_D - V_{ON})^2}{L^3}$$

Si osservi che tale equazione, seppur differente come andamento rispetto alla controparte inorganica (andamento parabolico anziché esponenziale), è a tutti gli effetti l'equazione di un diodo (organico).

2 - Transistor a Film Sottile Organico

Alla base del funzionamento degli O-CST vi è la struttura O-TFT, altrimenti nota come O-FET. Si tratta di un transistor ad effetto di campo, ovvero di un dispositivo a tre terminali: due terminali attraverso i quale scorre la corrente; il terzo terminale modula tale corrente a partire da un valore “nullo” (transistor spento), fino ad una valore “massimo”.

La corrente viene considerata nulla quando il suo valore è molto inferiore rispetto a quando il dispositivo è acceso. Mentre il valore massimo dipende dal semiconduttore e dalla potenza che è in grado di sostenere mantenendo le sue proprietà.

2.1 - Struttura Metallo Isolante Semiconduttore (MIS)

Analogamente a quanto si fa per studiare il transistor MOSFET, per il quale si va prima a comprendere il funzionamento del sistema MOS (Metallo-Ossido-Semiconduttore, *Fig. 2-1*), prima di procedere allo studio del TFT organico occorre analizzare il sistema MIS.

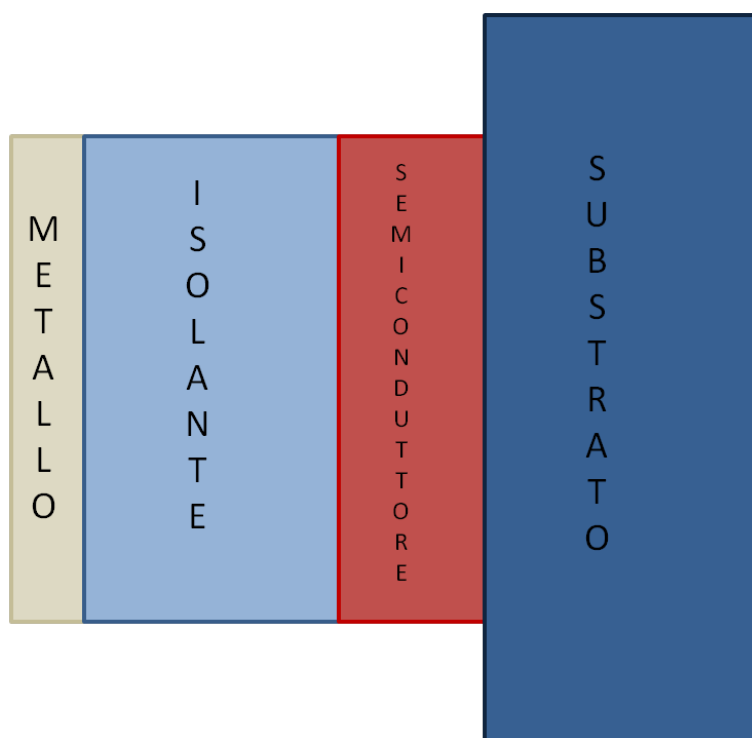


Fig. 2-1

Rispetto al sistema MOS, le principali differenze del sistema MIM sono due:

- Ovviamente non esiste un ossido nativo, tuttavia si può usare un qualunque materiale isolante che può essere un materiale organico, o anche l'ossido di silicio (basta crescere il film organico sopra all'ossido)

- Nel sistema MOS, il substrato di tipo bulk, è generalmente messo a massa (o ad un potenziale noto) attraverso un contatto elettrico. Nel sistema MIS, il substrato sul quale si fa crescere il dispositivo (o il materiale a diretto contatto con il film, ad esempio l'aria), invece non è direttamente collegato ad alcun potenziale e dunque, la condizione da applicare alla relativa superficie dipenderà dal materiale che forma il substrato stesso.

Per quanto detto nel capitolo relativo alle interfacce (1.4), viene immediato chiedersi quale sia livello di Fermi nel semiconduttore.

Per rispondere a questa domanda è necessario ricordare, che come il sistema MOS viene integrato nell'omonimo transistor, anche il sistema MIS viene integrato nella formazione del O-TFT tramite l'aggiunta delle metallizzazioni di source e drain.

Considerando ora sistema MIM che si viene così a formare (Source-Semiconduttore-Drain), e ipotizzando il sistema all'equilibrio, si è in grado di definire il livello di Fermi della struttura.

Il livello di Fermi così definito può ora venire usato nello studio del sistema MIS, come il livello di Fermi del semiconduttore all'equilibrio, alla stregua del MOS in Silicio con bulk a massa.

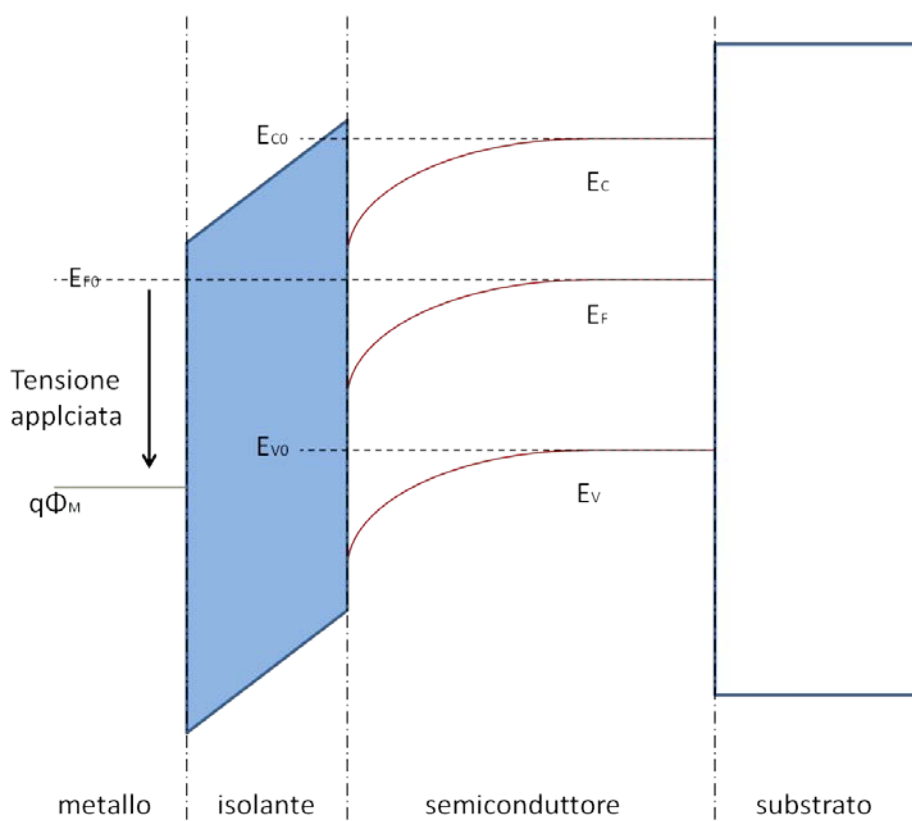


Fig. 2-2

Un primo parametro importante che si può ottenere osservando il diagramma a bande (Fig. 2-2) è la tensione di banda piatta V_{FB} (FB, Flat Band), ovvero la tensione che applicata al metallo (Gate) fa sì che non vi sia piegamento di bande. Si ricordi che con il termine “bande piatte” si fa riferimento al diagramma a bande del semiconduttore.

Per semplicità, in questa trattazione si assumerà che la condizione di bande piatte valga sia per il semiconduttore sia per l'isolante, e non vi è dunque carica intrappolata nell'isolante che possa variare la tensione di soglia.

Detto questo si può definire la tensione di banda piatta come la differenza tra la funzione lavoro del metallo ϕ_M , e la funzione lavoro del semiconduttore:

$$V_{FB} = \phi_M - \left(\chi + \frac{E_C - E_F}{q} \right)$$

Dove χ è l'affinità elettronica del materiale semiconduttore.

Prima di osservare le due regioni di funzionamento che caratterizza questo tipo di dispositivi, vale la pena ricordare le definizioni di materiale di tipo p e tipo n :

- Un semiconduttore di tipo n è in grado di trasportare efficacemente elettroni (ma non le lacune)
- Un semiconduttore di tipo p è in grado di trasportare efficacemente lacune (ma non gli elettroni)

È chiaro dunque che non ha più senso parlare di inversione di popolazione come nel sistema MOS, ma si parlerà di accumulo dei portatori più facilmente trasportabili dal particolare semiconduttore utilizzato (ad esempio un accumulo di elettroni). Si osservi che nel caso di un semiconduttore bipolare, è possibile avere in uno stesso dispositivo accumulazione di elettroni e lacune, a seconda della tensione applicata.

Si intuisce quindi che le regioni di funzionamento di un sistema MIS sono:

- Regione di accumulo di carica spaziale
- Regione di accumulo di carica superficiale

La prima ha a che vedere con gli stati distribuiti all'interno del gap proibito, la seconda invece ha a che fare con i portatori liberi.

Si consideri un sistema MIS realizzato con un semiconduttore n -trasportatore, a cui è applicata la tensione $V_G = V_{FB}$. Assumendo il livello di Fermi coincidente con il livello dell'intrinseco si può affermare che non vi è carica all'interno del semiconduttore. Si osservi che l'assunzione appena fatta non è in alcun modo restrittiva in quanto i fattori rilevanti sono le differenze di carica dalla condizione di equilibrio.

Applicando ora una tensione $V_G > V_{FB}$ si genera una caduta di potenziale che va a piegare le bande sia dell'isolante che del semiconduttore. L'isolante è stato assunto privo di carica al suo interno e dunque si ha una caduta di potenziale lineare.

Per quel che riguarda il semiconduttore invece, il piegamento di bande fa sì che il livello dell'intrinseco in prossimità dell'interfaccia semiconduttore-isolante sia al di sotto del livello di Fermi creando un accumulo di carica negativa dovuta ai difetti accettori al di sopra del livello intrinseco che, stando sotto il livello di Fermi, acquistano un elettrone.

Si è dunque nella regione di accumulo di carica spaziale, che rappresenta l'equivalente duale della regione di carica spaziale nel MOS.

Al crescere della tensione di gate, aumenta anche il numero di elettroni intrappolati nei difetti, e dunque aumenta l'accumulo di carica fissa negativa all'interfaccia.

All'accumulo di carica fissa, corrisponde un profilo di potenziale che dipende dalla distribuzione spaziale ed energetica dei difetti.

In generale occorre risolvere l'equazione di Poisson per una generica distribuzione di carica che può essere suddivisa in tre contributi che corrispondono rispettivamente alla carica nei difetti, al numero di elettroni (liberi), e al numero di lacune:

$$\rho(x) = \rho_T(x) + \rho_n(x) + \rho_p(x)$$

Dove l'asse x è definito con lo zero all'interfaccia con il substrato e a valori positivi andando verso il metallo.

Essendo il semiconduttore di tipo n in accumulo di carica negativa ($V_G > V_{FB}$), si può affermare che $\rho_p(x) \cong 0$. Inoltre ipotizzando una V_G sufficientemente piccola, tale da rimanere lontani dalla regione di accumulo di carica spaziale, vale $n_T \gg n$: il numero di elettroni nei difetti è molto maggiore del numero di elettroni liberi. Dunque anche il termine $\rho_n(x)$ è trascurabile e quindi ai fini di determinare l'andamento del potenziale è sufficiente risolvere la seguente equazione Poisson:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho_T(x)}{\epsilon_s}$$

Indipendentemente dalla forma di $\rho_T(x)$, la risoluzione dell'equazione differenziale di secondo grado richiede l'uso di due condizioni al contorno.

Dovendo utilizzare delle condizioni note, è chiaro che saranno relative alle due interfacce viste dal semiconduttore:

- Definendo t_s lo spessore del film, la prima condizione al contorno sarà $\phi(t_s) = \phi_s$, con ϕ_s la caduta di potenziale all'interfaccia film-isolante.
- La seconda condizione al contorno sarà quindi relativa alla posizione $x = 0$, corrispondente all'interfaccia col substrato.

Come risultato fondamentale dunque si ha che il profilo del potenziale è legato al materiale su cui cresce (o poggia: ad esempio un dispositivo in aria) il dispositivo.

A titolo di esempio, si può calcolare il profilo di potenziale in due casi estremi, ipotizzando una distribuzione dei difetti uniforme dalla forma $\rho_T(x) = -q^2 D_T (E_F - E_i(x)) = -q^2 D_T \phi(x)$:

- Substrato perfettamente isolante (e di spessore infinito). La condizione al contorno è $E(0) = 0$ (campo elettrico nullo all'interfaccia), ottenendo $\phi(x) = \phi_s \frac{\cosh \frac{x}{\lambda}}{\cosh \frac{t_s}{\lambda}}$ con $\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon}{q^2 D_T}}$
- Substrato perfettamente metallico messo a massa. La condizione al contorno è $\phi(0) = 0$ (potenziale nullo), ottenendo $\phi(x) = \phi_s \frac{\sinh \frac{x}{\lambda}}{\sinh \frac{t_s}{\lambda}}$ con $\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon}{q^2 D_T}}$

Per ricavare infine il valore di ϕ_s è sufficiente verificare il bilancio di potenziale dato dalla seguente equazione:

$$V_G - V_{FB} = \phi_s \left(1 + \frac{C_s}{C_i} \right)$$

Dove C_i è la capacità dello strato isolante e $C_s = \left| \frac{dQ_s}{d\phi_s} \right|$ è la capacità associata alla regione di accumulazione di carica fissa.

Continuando ad aumentare la tensione di gate, si continua ad aumentare anche il valore di ϕ_s , e di conseguenza anche il numero di elettroni intrappolati nei difetti. Ad esempio, considerando ancora una volta la distribuzione uniforme dei difetti, si avrà:

$$n_T = D_T q \phi_s$$

Tuttavia aumenta anche il numero di elettroni in banda di conduzione secondo la legge esponenziale data dalla distribuzione di Fermi-Dirac, approssimata alla Maxwell-Boltzmann:

$$n = n_i e^{\frac{q \phi_s}{kT}}$$

Dunque, il numero di elettroni liberi cresce più velocemente del numero di elettroni nei difetti, fino ad arrivare nelle condizioni in cui, aumentando ulteriormente il valore di V_G , la carica negativa che si va a formare all'interfaccia è dovuta principalmente all'aumento del numero dei portatori. Quando questo succede, quello che si verifica è che per richiamare la carica negativa necessaria risulta sufficiente un minimo aumento di ϕ_s che può essere considerata costante. Di conseguenza il numero di difetti occupati rimane circa costante.

Questo è l'equivalente dell'inversione di popolazione in un dispositivo MOS. In questo caso tuttavia la parola inversione non ha significato, e si parla di saturazione dei difetti.

Quanto descritto corrisponde proprio alla regione di accumulo di carica spaziale, in cui si smette di riempire i difetti, in favore di una formazione di una sottile regione all'interfaccia con il dielettrico ricca di elettroni liberi.

Chiaramente non esiste un passaggio netto da un regime di funzionamento all'altro. Viene però definita convenzionalmente la soglia tra questi due regimi quella tensione di gate per la quale la carica nei difetti, eguaglia la carica libera, o in termini del numero di portatori, quando vale $n_T = n$:

$$D_T q \phi_s = n_i e^{\frac{q \phi_s}{kT}}$$

Definendo $\phi_C = \phi_s$, il potenziale all'interfaccia in condizioni di accumulo di elettroni in banda conduzione, si può riscrivere la formula di cui sopra nel modo seguente:

$$\phi_C = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{q D_T}{n_i} \phi_C \right)$$

Medesimo discorso vale per le lacune quando $V_G < V_{FB}$ ricordando che quanto detto è indipendente dall'utilizzare un semiconduttore tipo p o tipo n : cambia solo la mobilità del canale e i potenziali necessari per ottenerli; quest'ultimo dipende dal livello di Fermi e quindi dai contatti.

Bisogna comunque stare attenti al segno del potenziale, ovvero nell'accumulazione di lacune avviene quando $\phi_s = \phi_v < 0$, con:

$$\phi_v = -\frac{kT}{q} \ln \left(-\frac{q D_T}{p_i} \phi_C \right)$$

Risolvendo (ricorsivamente o con l'ausilio di un calcolatore) l'equazione in ϕ_C o ϕ_v , si è quindi in grado di calcolare la tensione di gate necessaria a raggiungere la soglia di accumulo:

$$V_{Th} = V_{FB} + \phi_{C/V} \left(1 + \frac{C_s}{C_i} \right)$$

2.2 - OTFT

Una volta compreso il sistema MIS, gli OTFT (Organic Thin Film Transistor), od OFET (Organic Field Effect Transistor), ne risultano una naturale estensione.

Essendo il MIS il "cuore" dell'OFET, quest'ultimo si porta dietro tutte le differenze citate nel paragrafo precedente (2.1) rispetto al MOSFET. In particolare, per ottenere un transistor a canale n non si usa un substrato (film) di tipo p , ma di tipo n : l'OTFT lavora in accumulo. Se quindi il transistor viene realizzato con un semiconduttore bipolare, è possibile avere un unico dispositivo in grado di funzionare sia a canale n , sia a canale p .

Per passare dalla struttura MIS al transistor, è sufficiente realizzare i due contatti metallici col semiconduttore, opportunamente distanziati per definire la lunghezza del canale conduttivo.

Parlando di contatti viene alla luce un'ulteriore differenza rispetto al classico transistor MOS. Infatti, mentre nella tecnologia al silicio è importante far sì che i contatti siano di tipo rettificante per evitare il passaggio significativo di corrente anche con dispositivo idealmente spento (si realizzano le well di drain e source), nei transistor organici questo non è necessario, in quanto un semiconduttore organico è di natura alla stregua di un isolante e quindi intrinsecamente privo di portatori.

È di assoluta importanza quindi che i contatti siano dei buoni contatti ohmici, con le funzioni lavoro il più possibile allineate con le bande di trasporto, ai fini di facilitare l'iniezione riducendo così la resistenza di contatto.

Un'utile osservazione va fatta dicendo che i transistor organici sono di natura bidirezionali in corrente (tranne i bipolari); per renderli unidirezionali è sufficiente realizzare un contatto allineato alla banda di conduzione, ed uno allineato alla banda di valenza.

Sicuramente uno dei parametri principali per definire un transistor è la tensione di soglia. Avendo precedentemente studiato il sistema MIS in cui il livello di Fermi del semiconduttore viene definito dai contatti di drain e source, si può mantenere la stessa convenzione utilizzata per definire la soglia delle regioni di accumulo, mantenendo quindi la definizione di tensione di soglia data alla fine del paragrafo [2.1](#).

Un secondo parametro molto importante, consiste nella mobilità dei portatori nel canale.

Nel paragrafo [1.2](#) si è ricavato il modello della mobilità di un portatore all'interno di un semiconduttore organico. Da questo modello veniva poi ricavato il diagramma a bande di mobilità (paragrafo [1.3](#)) e si affermava che la mobilità dei portatori in banda poteva essere assunta costante e pari a μ_0 .

Il modello di mobilità utilizzato fornisce il valore della mobilità di un singolo elettrone (o lacuna). In generale tuttavia, conviene considerare l'intero numero di portatori. Occorre quindi considerare un valore di mobilità medio che tenga conto del numero di portori liberi, e del numero di portatori intrappolati negli stati a mobilità nulla.

In generale, detti n il numero di portatori liberi, ed n_T il numero di portatori nei difetti, si può definire la mobilità media come:

$$\mu = \mu_0 \frac{n}{n + n_T} = \mu_0 \frac{1}{1 + \frac{n_T}{n}}$$

Nel caso degli OTFT quindi, quando si varia la tensione di gate per modulare il canale, si va a variare il rapporto tra la carica fissa e la carica mobile, variando quindi la mobilità media.

È di fatto possibile parlare di modulazione della mobilità.

Da quanto osservato nei dati sperimentali, la mobilità in funzione della tensione applicata segue la seguente legge:

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{V_G - V_T}{V_0} \right)^\alpha$$

Dove α e V_0 sono dei parametri sperimentali.

La formula può venire anche riscritta in funzione della carica libera Q_n ricordando la relazione:

$$Q_n = C_i(V_G - V_T)$$

Da cui si ricava:

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{Q_n}{C_i V_0} \right)^\alpha = \mu_0 \left(\frac{Q_n}{Q_0} \right)^\alpha$$

Tale espressione è importante in quanto è di aiuto per calcolare le espressioni per la corrente nelle regioni di funzionamento lineare e in seguito in saturazione.

Infatti, definendo l'asse y con lo zero in corrispondenza del source e positivo andando verso il drain, si può scrivere:

$$I = W Q_n(y) v(y)$$

Dove W è la larghezza del canale e $v(y)$ è la velocità con cui si muovono i portatori:

$$v(y) = \mu(y) E(y)$$

E la carica libera è legata alla caduta di potenziale lungo il canale all'interfaccia (canale molto sottile: 2-3nm) secondo la relazione:

$$Q_n = C_i[V_{GS} - V_T - V(y)]$$

Risulta quindi sufficiente risolvere l'equazione integrando lungo il canale di lunghezza L , ricordando che il campo elettrico è legato al potenziale secondo la relazione $E(y) = \frac{dV(y)}{dy}$:

$$\int_0^L I_{DS} dy = \int_0^{V_{DS}} \frac{\mu_0 W C_i^{\alpha+1} (V_{GS} - V_T - V)^{\alpha+1}}{Q_0^\alpha} dV$$

Risolvendo si ottiene facilmente:

$$I_{DS} = \begin{cases} 0 & \text{per } V_{GS} < V_T & \text{spento} \\ \frac{\mu_0 C_i}{(\alpha + 2) V_0^\alpha} \frac{W}{L} [(V_{GS} - V_T)^{\alpha+2} - (V_{GS} - V_T - V_{DS})^{\alpha+2}] & V_{GS} > V_T, V_{DS} < V_{GS} - V_T & \text{zona lineare} \\ \frac{\mu_0 C_i}{(\alpha + 2) V_0^\alpha} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T)^{\alpha+2} & V_{GS} > V_T, V_{DS} > V_{GS} - V_T & \text{saturazione} \end{cases}$$

Se inoltre per ipotesi si assume $\alpha = 0$, che equivale a considerare la mobilità costante, allora:

$$I_{DS} = \begin{cases} 0 & \text{per } V_{GS} < V_T & \text{transistor spento} \\ \frac{\mu_0 C_i W}{2L} [2(V_{GS} - V_T)V_{DS} - V_{DS}^2] & \text{per } V_{GS} > V_T \text{ e } V_{DS} < V_{GS} - V_T & \text{in zona lineare} \\ \frac{\mu_0 C_i W}{2L} (V_{GS} - V_T)^2 & \text{per } V_{GS} > V_T \text{ e } V_{DS} > V_{GS} - V_T & \text{in saturazione} \end{cases}$$

È importante aggiungere che assumere la corrente assolutamente nulla quando il transistor sia spento è una forte approssimazione, soprattutto per elevate V_{DS} . Infatti non esiste un passaggio netto tra dispositivo spento ed in conduzione, ma questo avviene in modo continuo.

Questo perché esistono molti casi in cui i transistor (organici e non) lavorano in condizioni di sottosoglia. Come si vedrà in seguito (cap. 5), l'OCST è un sensore/stimolatore basato sulla struttura a TFT che lavora fortemente in sottosoglia.

Per la realizzazione dei TFT organici esistono quattro strutture di base rappresentate in Fig. 2-3:

- Top-gate bottom-contacts (Fig. 2-3,a)). I vantaggi di questa struttura sono che il dispositivo nasce già incapsulato e la deposizione dei contatti non va a causare danneggiamento del film. Gli svantaggi sono la crescita del film al di sopra di due superfici diverse e la non planarità del film (difficoltà di creare una buona cristallografia), un'alta resistenza di contatto, una scarsa risoluzione litografica ed infine il canale si forma negli ultimi strati del film cresciuti (sono gli strati con maggior difetti)
- Top-gate top-contacts (Fig. 2-3,b)). I vantaggi di questa struttura sono la crescita del film su di un unico substrato, la planarità della superficie ed il fatto che nasca già incapsulato. Gli svantaggi sono che il materiale più critico (il semiconduttore) è il primo ad essere depositato, con conseguenti problemi di surriscaldamento legati ai passi di processo successivi e all'infiltrazione di atomi metallici durante la deposizione dei contatti. Inoltre mantiene una scarsa risoluzione litografica.
- Bottom-gate top-contact (Fig. 2-3,c)). I vantaggi sono un'unica superficie su cui crescere il film, la planarità del film stesso ed il canale si forma nei primi strati cresciuti. Gli svantaggi sono una scarsa litografia, un'elevata resistenza di contatto, la deposizione degli elettrodi può causare contaminanti nel film, ed infine è necessario un incapsulamento.
- Bottom-gate bottom-contact (Fig. 2-3,d)). I vantaggi sono che il film organico è l'ultimo materiale depositato, si ha la realizzazione di buoni contatti a bassa resistenza ed una buona risoluzione litografica. Gli svantaggi sono la crescita del film sopra due superfici diverse e la necessità di un incapsulamento.

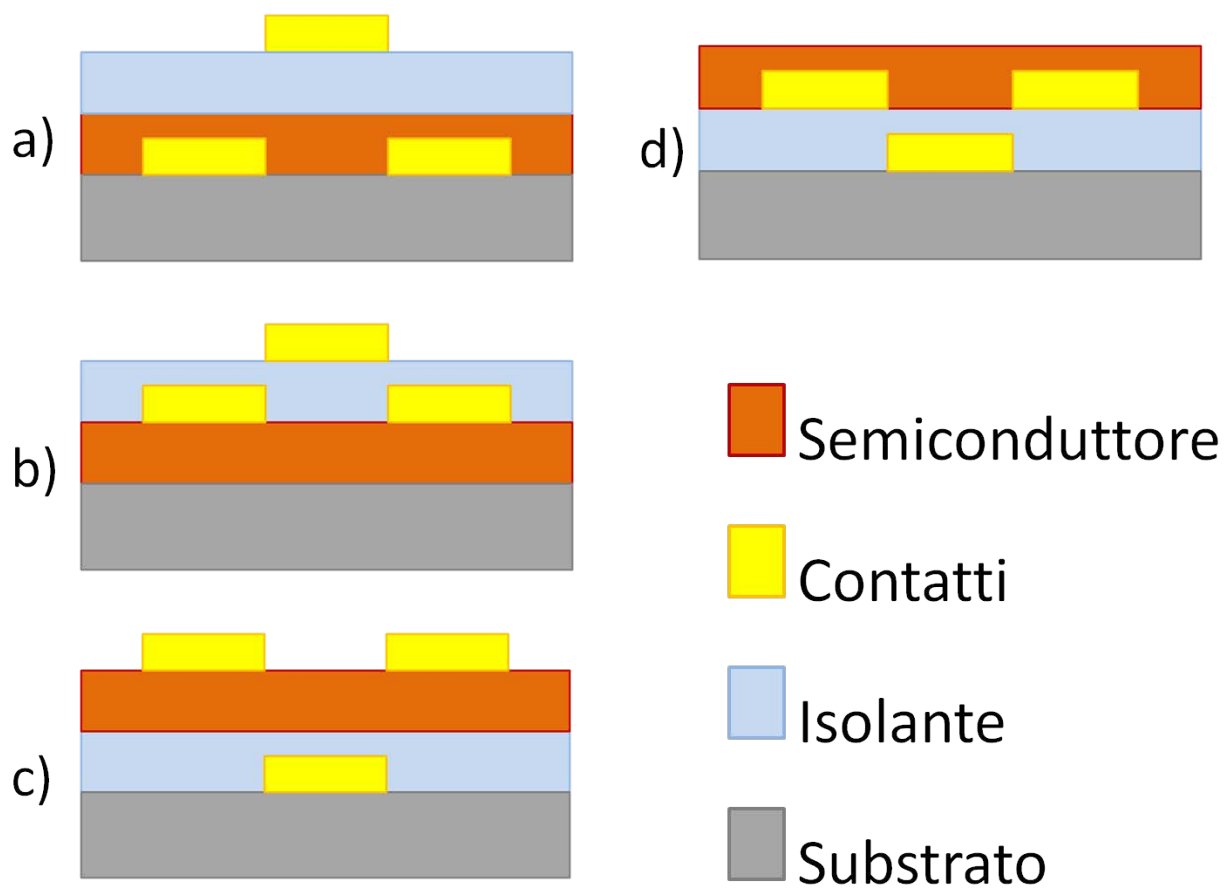


Fig. 2-3

3 - Analisi del materiale semiconduttore

3.1 - Sintesi di perilene e derivati

Come si vede in Fig. 3-1 il perilene tetra carbossilico di-immidico (PDI) è caratterizzato da un nucleo planare composto da anelli di benzene ed è simmetrico rispetto all'asse N-N': la retta che passa tra i due atomi di azoto.

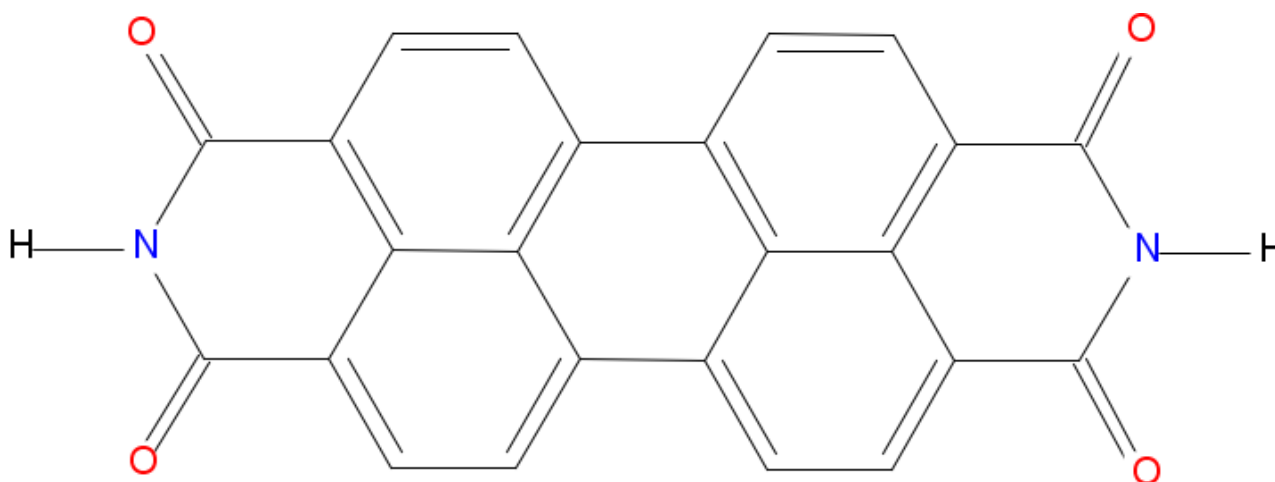


Fig. 3-1

È dunque caratterizzato da una forte coniugazione (delocalizzazione degli orbitali π) che lo rende un materiale in grado di trasportare elettroni con una buona mobilità. Tale struttura lo rende quindi un ottimo candidato in applicazioni elettroniche, quali lo sviluppo di transistor.

Tuttavia questa struttura non è ancora sufficiente per lo sviluppo di un OCST.

In generale i derivati dal PDI mostrano interessanti proprietà quali elevata efficienza quantica interna (di fluorescenza), elevata stabilità in differenti condizioni (termiche, luminose, chimiche e climatiche) ed un forte carattere come materiale semiconduttore di tipo n-trasportatore/accettore.

Si osservi che è necessario garantire questa stabilità nelle particolari condizioni di vita della cellula/neurone che si vuole studiare per poter affermare che il dispositivo sia performante come sensore.

Se non fosse verificata la stabilità del materiale con il quale il sensore viene costruito, significherebbe che le sue caratteristiche chimico-elettriche cambiano in modo non controllato (e relativamente velocemente) nel tempo. Il risultato è che le misure che si andrebbero ad ottenere con tale dispositivo non sarebbero affidabili in quanto non direttamente attribuibili alla cellula sotto esame.

Per la sintetizzare il PDI (*Fig. 3-2*) si parte ossidando l'acenaftene col pentossido di bismuto, ottenendo così il 1,8-naftalene dicarbossilico.

Questo viene fatto reagire con ammoniaca per ottenere il naftalene 1,8-dicarbossilico acido immidico, che preso a coppie, va a formare il perilene-3,4,9,10-tetracarbossilico (PTCDI).

Una volta ottenuto il PTCDI, per idrolisi, lo si fa diventare perilene-3,4,9,10-tetracarbossilico dianidride (PTCDA).

Infine, facendo reagire il PTCDA con ammine o aniline si ottengono molecole di PDI o suoi derivati (gruppo R).

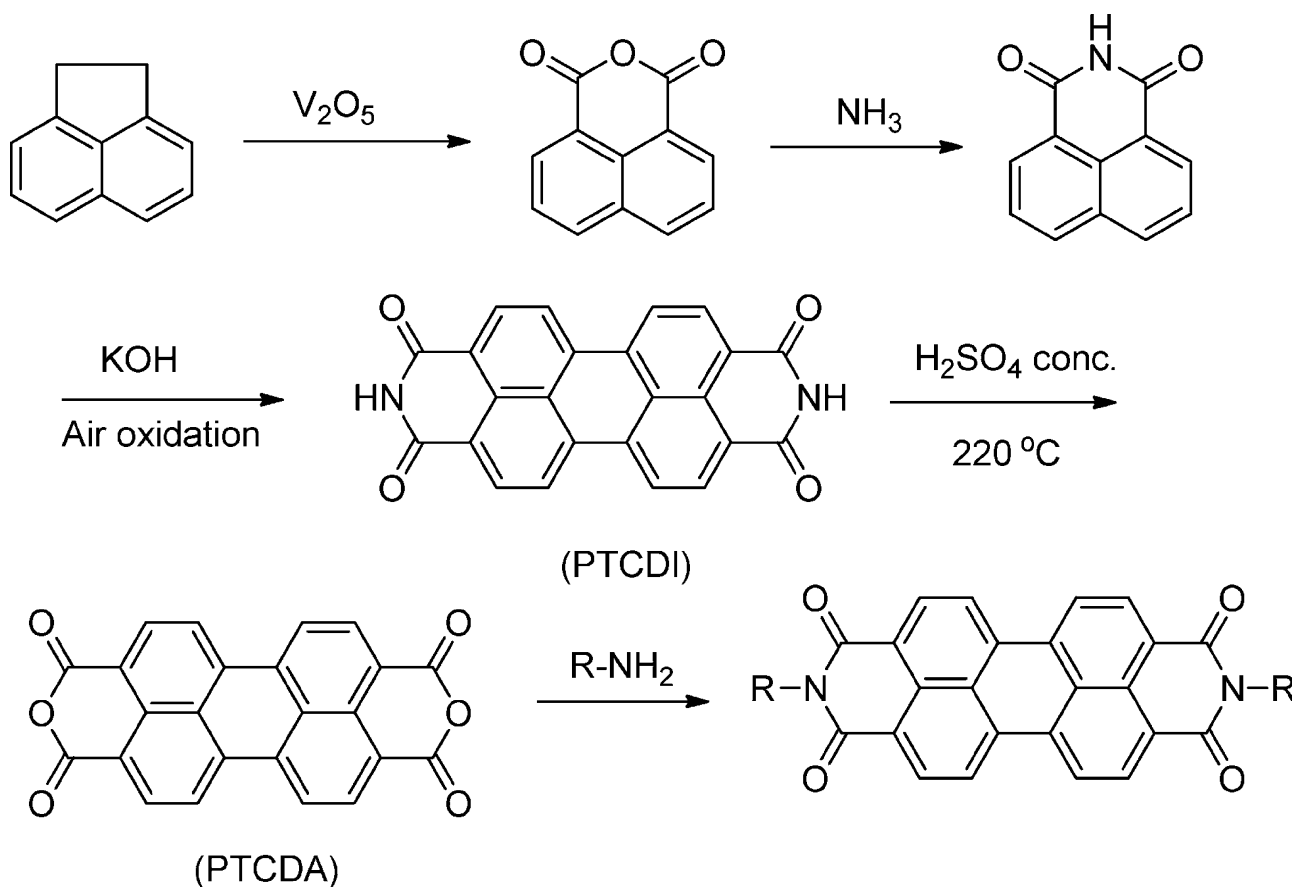
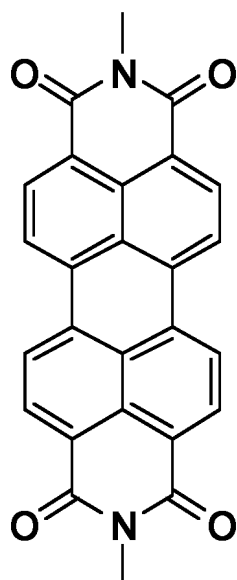
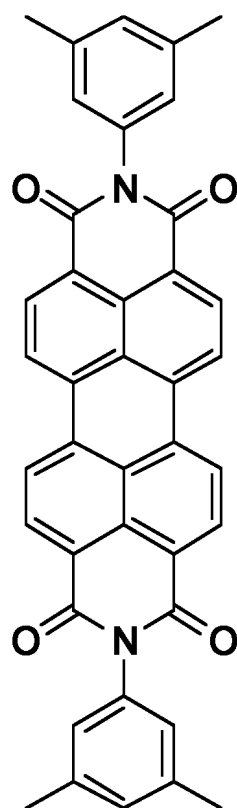


Fig. 3-2

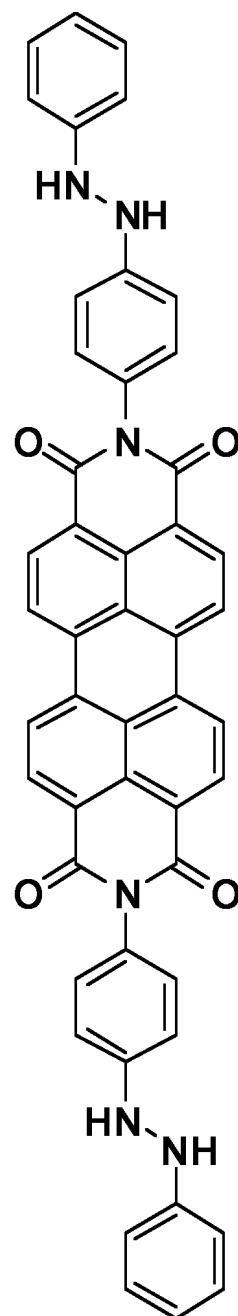
I diversi derivati che si ottengono a seconda del gruppo R scelto, di cui ne fa parte anche il P13, sono i cosiddetti derivati per sostituzione nella posizione N,N' immidica come negli esempi riportati in Fig. 3-3:



Pigment Red 179



Pigment Red 149



Pigment Red 178

Fig. 3-3

Gli esempi appena riportati, sono rappresentativi dei primi usi di questo materiale nell'ambito dell'industria dei coloranti. Infatti dal particolare gruppo con cui si va a funzionalizzare il PDI, si riescono ad ottenere diverse tonalità di colore (tipicamente rosso).

Un motivo per cui risulta importante questo tipo di funzionalizzazione è dato dalla necessità di poter rendere solubili i materiali sia nell'ambito dell'uso come colorante, sia in processi elettronici a basso costo.

Questo viene spesso ottenuto attaccando nelle posizioni immidiche delle lunghe catene alchiliche od ariliche (*Fig. 3-4*). Tipicamente in solventi come il dicloro-metano o il cloro-benzene.

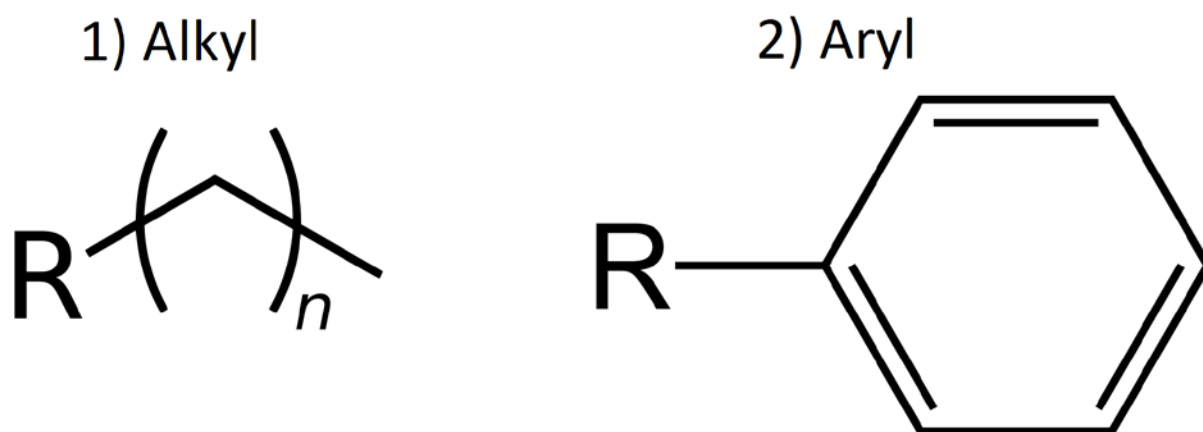


Fig. 3-4

È da sottolineare però, che in ambito elettronico, per garantire buone prestazioni in termini di mobilità elettronica, è fondamentale ottenere un buon impaccamento (faccia a faccia) dei nuclei planari così da massimizzare la sovrapposizione e la delocalizzazione degli orbitali π .

Dunque è chiaro che i gruppi arilici e alchilici hanno forma e conseguente distribuzione elettronica tali da disporsi in posizioni "esterne" rispetto la planarità tipica del PDI, e dunque limitano fortemente questo impaccamento, rendendo tali derivati poco invitanti per la produzione di OTFT ad elevata mobilità.

Si sono quindi trovati diversi gruppi funzionali, in grado di mantenere la planarità della molecola, come possono essere lunghe catene di alcani (come nel P13).

Queste catene sono caratterizzate dal fatto di essere idrofobe e dunque hanno la caratteristica di essere insolubili in solventi acquosi od in generale polari (rimangono comunque solubili in altri solventi come possono esserlo quelli oleosi).

Se lo scopo è invece la solubilità in sostanze come l'acqua, allora si possono funzionalizzare i PDI con catene di alcheni o alchini. Dunque con catene idrofile in grado di reagire facilmente con solventi polari.

Tutto questo per sottolineare la grande varietà di composti derivati che si possono ottenere, ognuno dei quali con una certa caratteristica che lo rende più adatto ad una applicazione piuttosto che ad un'altra.

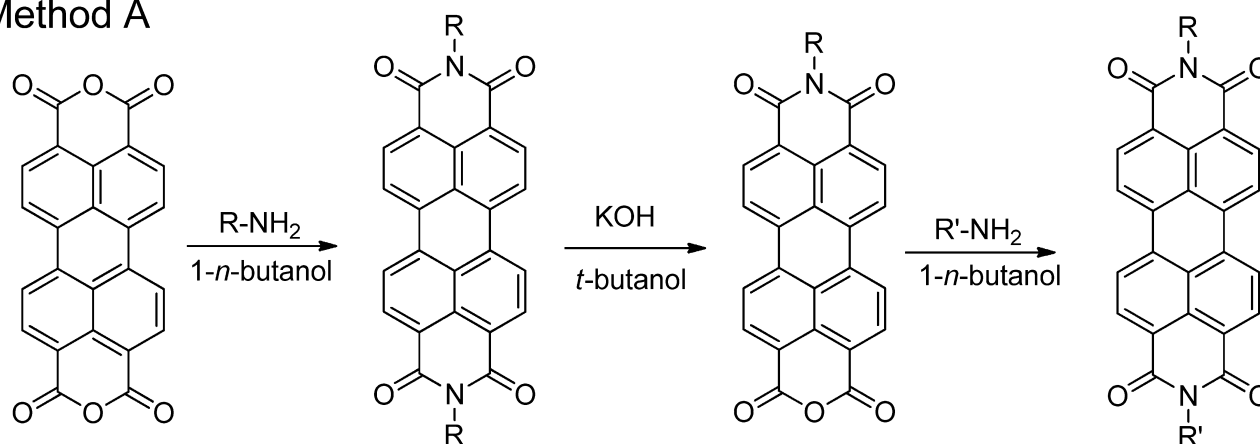
Ma non finisce qui. Infatti, la tecnica di sintesi descritta produce solo molecole perfettamente simmetriche: stesso gruppo funzionale nelle posizioni N ed N'.

Tuttavia a volte si può volere ottenere molecole con i due gruppi sostituzionali diversi tra loro (vedi il caso del SAM: Self Assembled Monolayer), andando quindi ad ampliare la grande varietà di possibili soluzioni ottenibili a partire dal semplice PDI.

La sintesi di questi prodotti non è affatto semplice, ed ha una bassissima resa nel caso si provi utilizzando il metodo illustrato precedentemente: nell'ultimo step si fa reagire il PTCDA con entrambi i gruppi, ma il risultato è una prevalenza dei derivati simmetrici di entrambi i gruppi e solo una piccola traccia del prodotto desiderato.

Quello che si fa, è l'uso di una tecnica a più step (partendo dal PTCDA), di cui due esempi sono schematizzati in Fig. 3-5.

Method A



Method B

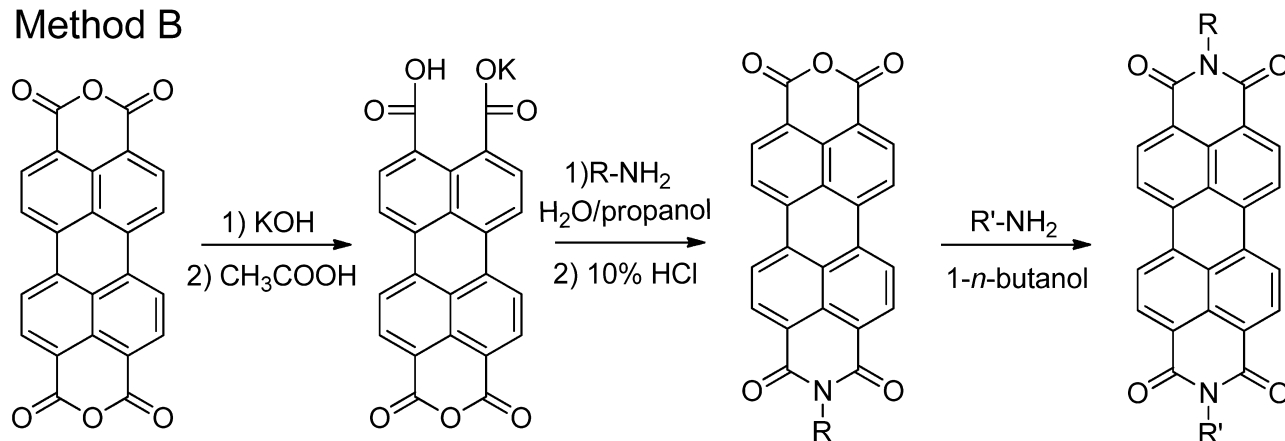


Fig. 3-5

Fin ora si è parlato di derivati del PDI ottenuti dalla funzionalizzazione con l'attaccamento di atomi o molecole agli atomi di azoto.

Come capiremo meglio in seguito, queste sostituzioni non sono in grado di apportare grandi modifiche delle proprietà elettriche del perilene.

I principali usi di questa tecnica sono quelli di variarne le caratteristiche cromatiche (ad esempio i diversi tipi di rosso in *Fig. 3-4*), favorirne la solubilità, o attribuire particolari caratteristiche per interfacciarsi correttamente con particolari interfacce e/o substrati (P13).

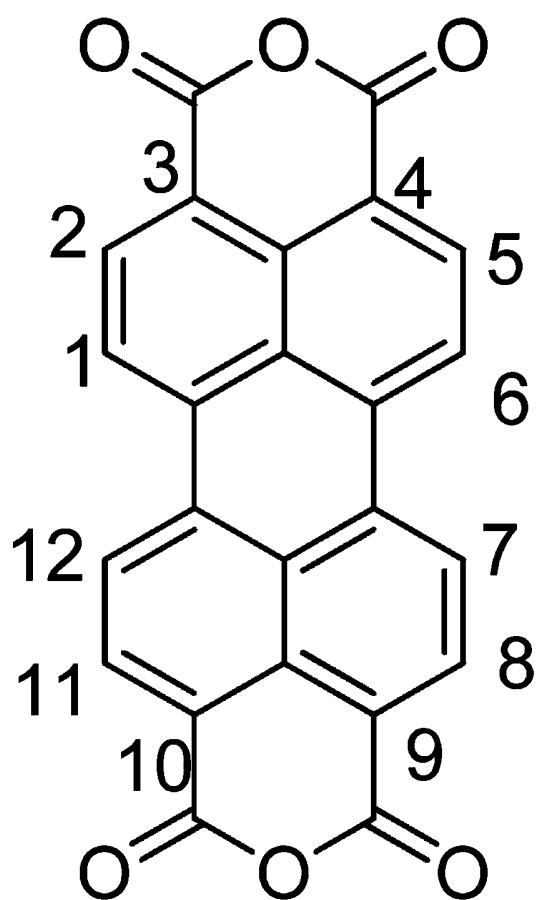
Esiste però l'interesse di ottenere particolari caratteristiche ottico/elettriche come può essere quella di avere dei livelli HOMO e LUMO tali da rendere efficienti sistemi come celle polimeriche e OLED:

- allineamento dei livelli alle funzioni lavoro dei metalli per favorirne l'iniezione;
- ottimizzazione di barriere di potenziale per il confinamento di portatori;
- viceversa, favorire il passaggio di carica da un materiale all'altro.

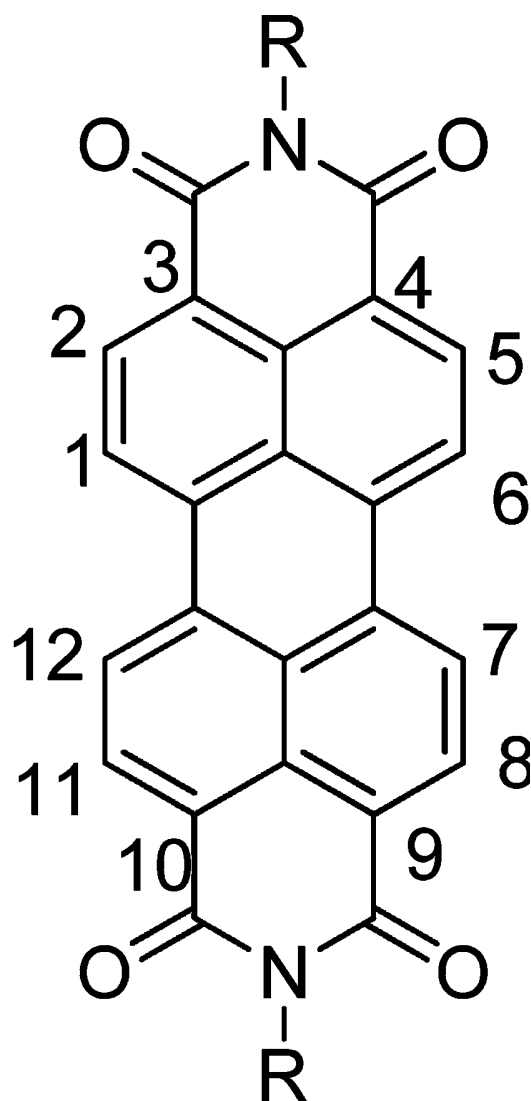
Oppure per ottenere materiali con prestazioni "completamente" diverse da quelle del semplice PDI come per esempio coloranti verdi e blu, o valori di mobilità ancora più elevati (espandendo ulteriormente la coniugazione della molecola)

A tal proposito si possono realizzare derivati per funzionalizzazione nella cosiddetta "bay position": sostituzione di gruppi funzionali ai legami idrogeno nelle posizioni 1,6,7 e 12 descritte in *Fig. 3-6*. Questa tecnica può essere usata per migliorare la solubilità e come citato sopra, per alterare le energie dei livelli molecolari variando entrambe le proprietà elettriche ed ottiche.

È importante sottolineare che l'uso di una tecnica di funzionalizzazione non ne preclude un'altra. Si possono infatti sfruttare contemporaneamente la "bay position" e la "imide position" (descritta sopra) per sfruttare i vantaggi di entrambe: ad esempio posso usare la "bay position" per ottenere un "energy gap" di 1,8eV con affinità elettronica di 3eV ed usare la "imide position" per rendere solubile la molecola con le nuove proprietà appena ottenute.



PTCDA



PDI

Fig. 3-6

È importante far notare che questi tipi di sostituzioni sono in genere penalizzate dalla maggiore possibilità di alterare la forma della molecola, che in genere ne causano l'avvitamento su se stessa anche nel caso di piccoli sostituenti come possono esserlo semplici atomi di bromo.

Risulta chiaro che ove questo succedesse, si andrebbe a perdere la planarità col rischio di perdere i vantaggi della funzionalizzazione a discapito di una minore sovrapposizione degli orbitali π e dunque nella difficoltà di ottenere un buon impaccamento molecolare a discapito della mobilità degli elettroni

Un ampia gamma di esempi delle possibili sostituzioni e delle tecniche per ottenerle è rappresentato nello schema di Fig. 3-7.

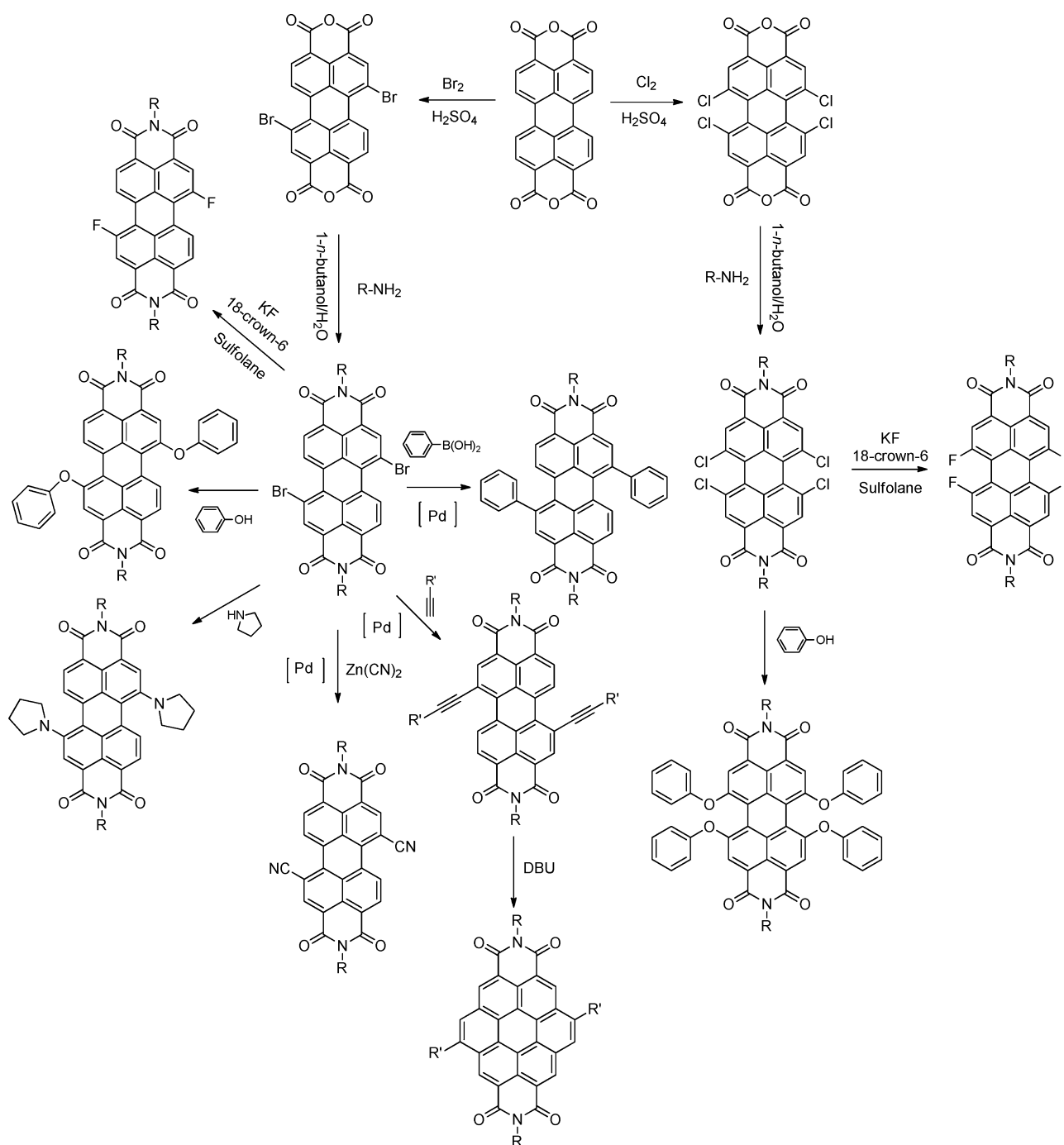


Fig. 3-7

Infine vale la pena menzionare che più recentemente sono state sviluppate tecniche per la sintesi di derivati con sostituenti nelle posizioni 2,5,8 e 11 (*Fig. 3-8*).

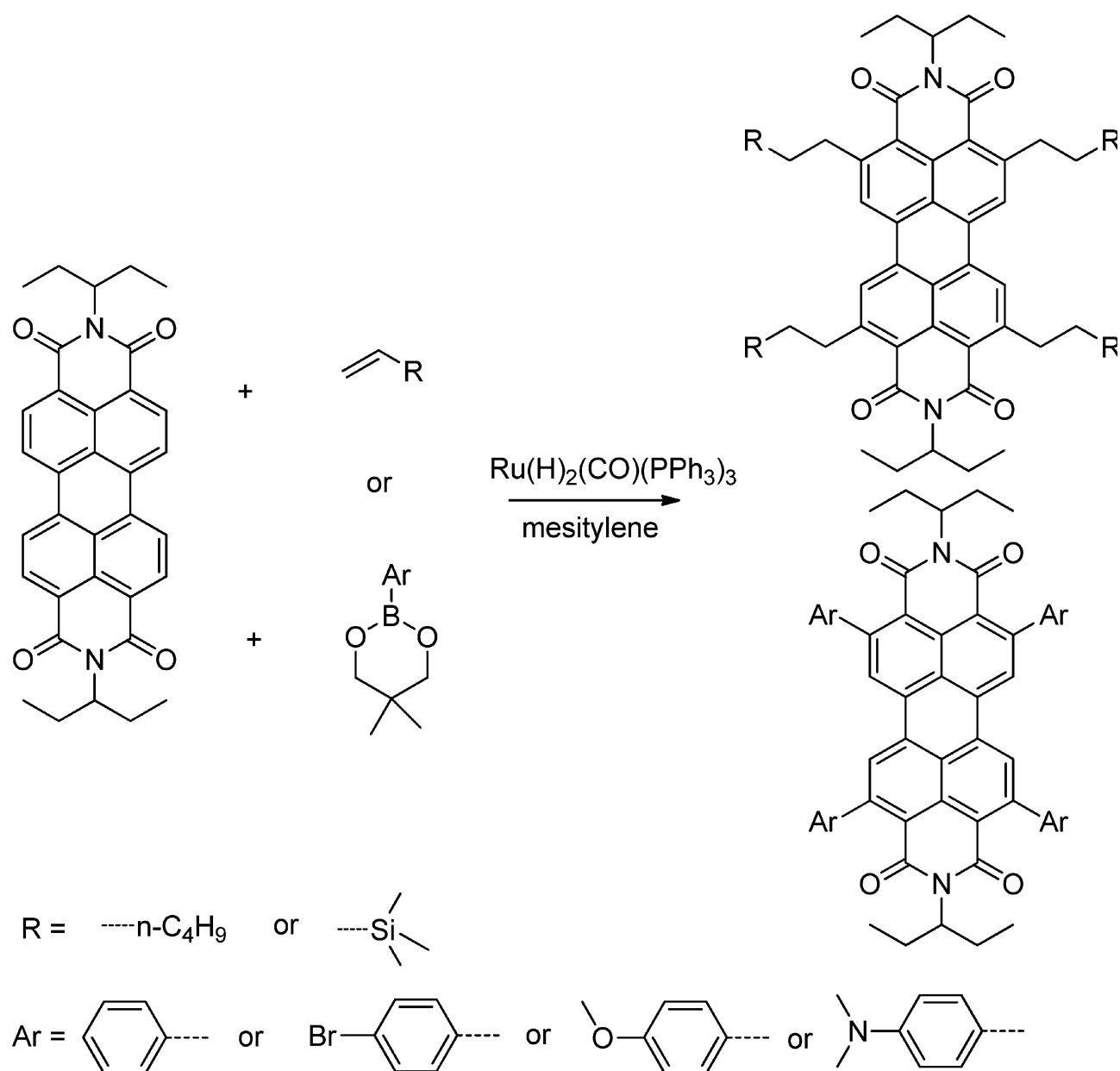


Fig. 3-8

Anch'esse garantiscono buone proprietà di solubilità, riducendo però le deformazioni delle molecola e, come sarà più chiaro fra poco, come per le sostituzioni in “bay position”, posso dar luogo a molecole con particolari livelli energetici e dunque relative proprietà ottiche ed elettriche.

3.2 - Proprietà dei PDI

In Fig. 3-9 è riportato un esempio di spettro di assorbimento (linea continua) ed emissione (linea tratteggiata) di un tipico derivato del PDI, con sole sostituzione agli atomi di azoto, in soluzione.

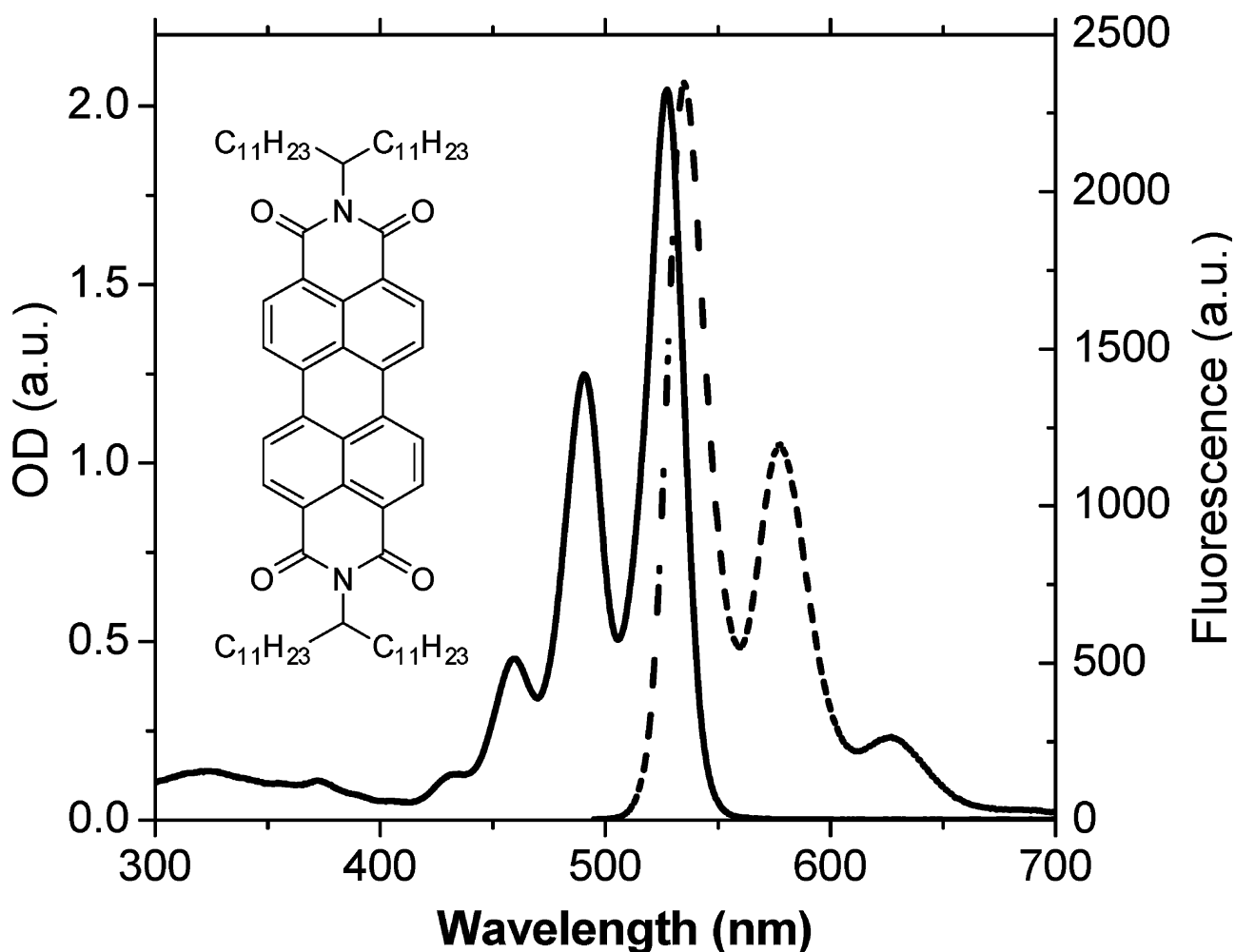


Fig. 3-9

Lo spettro presenta un massimo ai 525nm attribuibile ad una transizione di Singoletto tra livelli HOMO e LUMO.

La simmetria, centrata attorno al massimo, dei due spettri (assorbimento ed emissione) è descrittiva di livelli vibrazionali bene definiti in cui l'energia di assorbimento è maggiore di quella di emissione descritto in Fig. 3-10:

- l'assorbimento comporta una transizione elettronica (da E0 a E1) che non coinvolge cambi di coordinate nucleari.
- dunque vi è un rilassamento dallo stato vibrazionale eccitato a quello fondamentale
- quindi una transizione elettronica di emissione (da E1 a E0) analoga all'assorbimento
- infine di nuovo un rilassamento dello stato vibrazionale

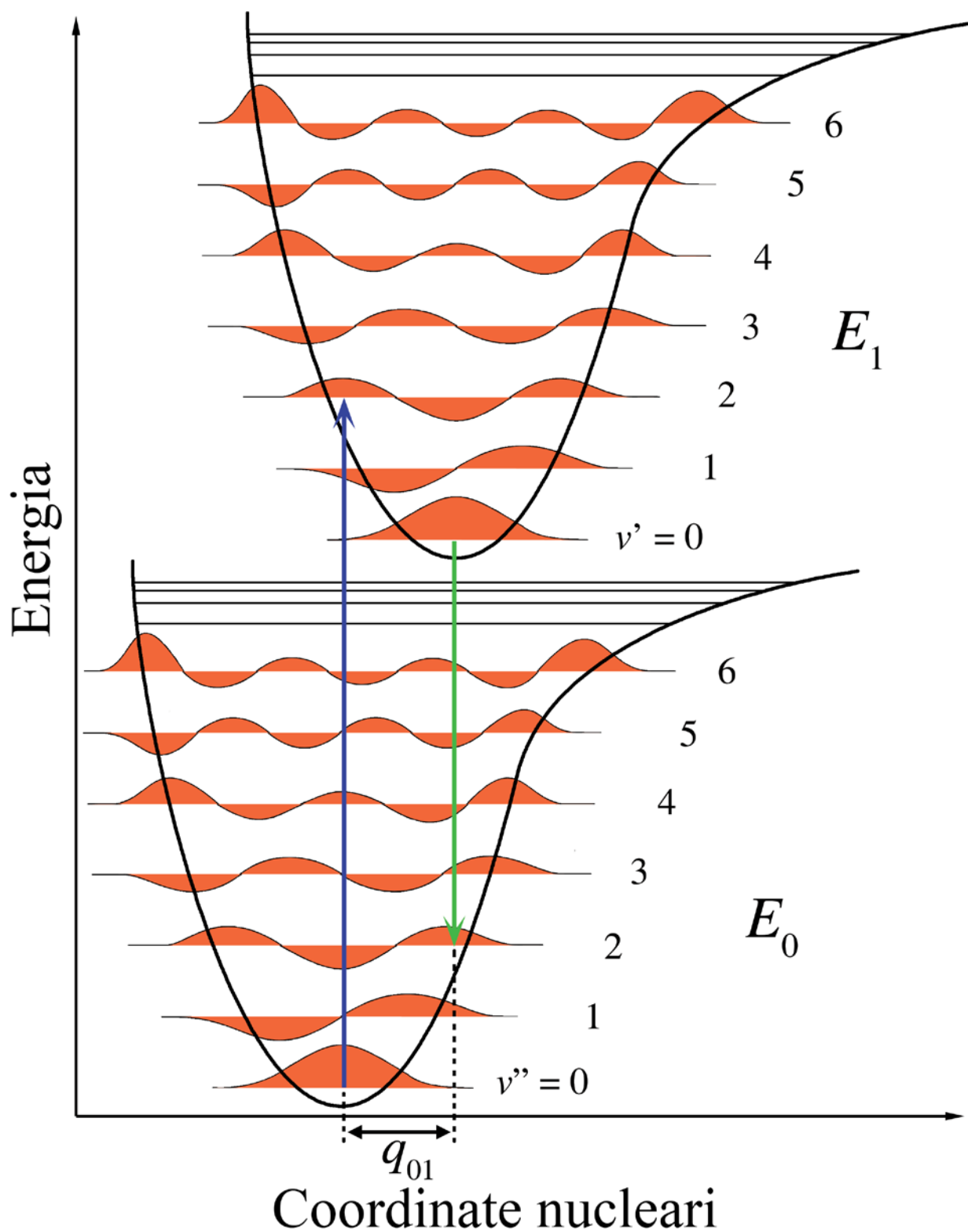


Fig. 3-10

Questo spiega lo spettro di emissione e assorbimento mostrato precedentemente (Fig. 3-9) e perché l'energia di emissione sia inferiore di quella di assorbimento: nell'emissione comporta 2 contributi di perdita di energia per il rilassamento degli stati vibrazionali.

Con complesse tecniche di calcolo basate su TFT, si può estrapolare la forma e la posizione degli orbitali molecolari HOMO e LUMO per un PDI che vengono qui riportati in *Fig. 3-11*.

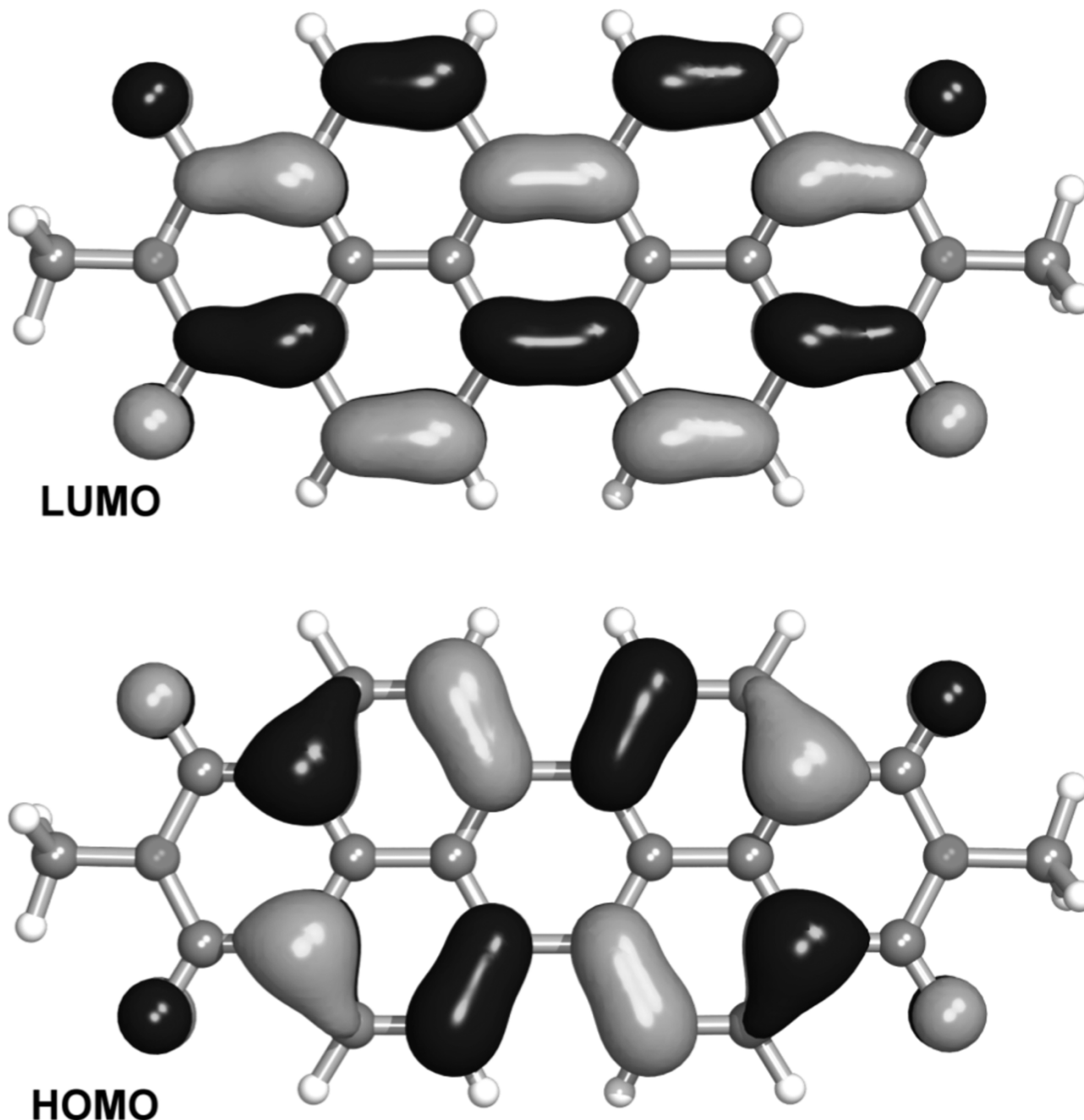


Fig. 3-11

La simmetria che si osserva lungo l'asse N-N' suggerisce che la molecola funziona come polarizzatore di luce.

Il risultato fondamentale, tuttavia, è che sia per quel che riguarda gli orbitali HOMO, sia per quel che riguarda gli orbitali LUMO, in corrispondenza degli atomi di azoto si ha un nodo per entrambe le funzioni d'onda.

Questo spiega quanto già menzionato precedentemente.

Infatti, funzionalizzazioni a livello dell'azoto non alterano significativamente le proprietà ottiche ed elettriche della molecola in quanto hanno un'interazione trascurabile con gli orbitali HOMO e LUMO. Questa particolare caratteristica fa sì che i derivati del perilene possano fungere come cromofori (colori diversi a seconda del gruppo funzionale) con ottime qualità elettriche che non dipendono dalla cromaticità del particolare composto.

Viceversa, sostituzioni in posizioni 1,2,5,6,7,8,11 e 12 vanno ad interagire, più o meno fortemente a seconda della posizione, con gli orbitali, e quindi ad alterarne la forma e l'energia.

Di conseguenza abbiamo più marcate variazioni delle proprietà ottiche ed elettriche.

Questo è intuitivamente spiegabile col fatto che le sostituzioni alle molecole di azoto non sono in prossimità di legami coniugati, mentre le ulteriori sostituzioni sono in vicinanza dei doppi legami, dunque le nuvole elettroniche degli orbitali coniugati e di quelli dei gruppi funzionalizzanti, interagiscono elettrostaticamente, rinforzando o indebolendo i legami π .

3.3 - Proprietà del P13

Per quanto detto fin ora, il P13 (*Fig. 3-12*) è un composto derivato dal perilene. In particolare viene ottenuto funzionalizzando il PDI (*Fig. 3-1*), sostituendo due catene di alcani al posto dei due idrogeni nei legami con l'azoto: funzionalizzazione di tipo immidico.

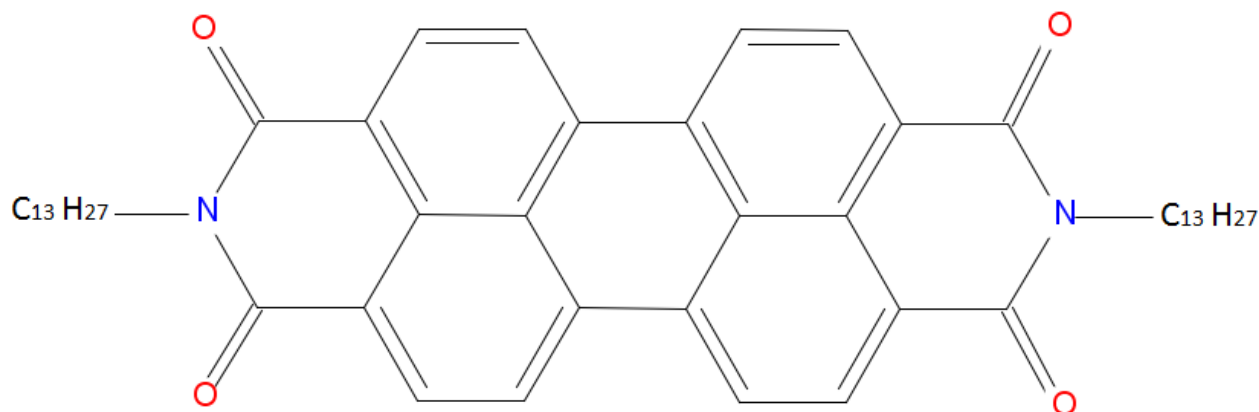


Fig. 3-12

Sappiamo che questa sostituzione non ha effetto sulle proprietà elettriche del perilene, in quanto abbiamo visto (*Fig. 3-11*) che la distribuzione spaziale dei livelli energetici trovano dei nodi in prossimità dell'azoto.

Nel caso specifico, si sono misurati i seguenti valori di energia per i livelli HOMO e LUMO:

- $E_{HOMO} = -5.4 eV$
- $E_{LUMO} = -3.4 eV$

Nel caso dello sviluppo dell'OCST, la particolare funzionalizzazione che permette di ottenere il P13 dal PDI, risulta notevole in quanto in fase di crescita, il P13 si dispone sul substrato esponendo all'esterno le code alcano, rendendo quindi la superficie idrofobica, e con un basso potenziale di ossidazione (a differenza della maggior parte degli n-trasportatori), che ne fa la superficie ideale per interfacciarsi con l'esterno in applicazioni sensoristiche: tale funzionalizzazione garantisce la stabilità di cui si è già parlato precedentemente.

Si osservi che quanto detto vale solo se il materiale espone le code alcano verso l'interfaccia. Bisogna quindi controllare e/o funzionalizzare il substrato di deposizione, la velocità di deposizione e soprattutto la temperatura che favorisce l'orientazione delle molecole.

D'altro canto, nel caso dei CST, questa idrofobicità può risultare limitante, in quanto nell'interfaccia P13-neurone, sarà comunque presente uno strato di liquido fisiologico.

Quindi per favorire l'accoppiamento interfaccia/neurone, risulta necessario trattare la superficie del P13 con uno strato di poly-D-lisina/laminina, che riduce l'idrofobicità dell'interfaccia e garantisce un ottimo accoppiamento tra il dispositivo ed il neurone (*Fig. 3-13: forma di una goccia da 1 μ l su vetro a), su vetro funzionalizzato b), su P13 c), su P13 funzionalizzato d)*).

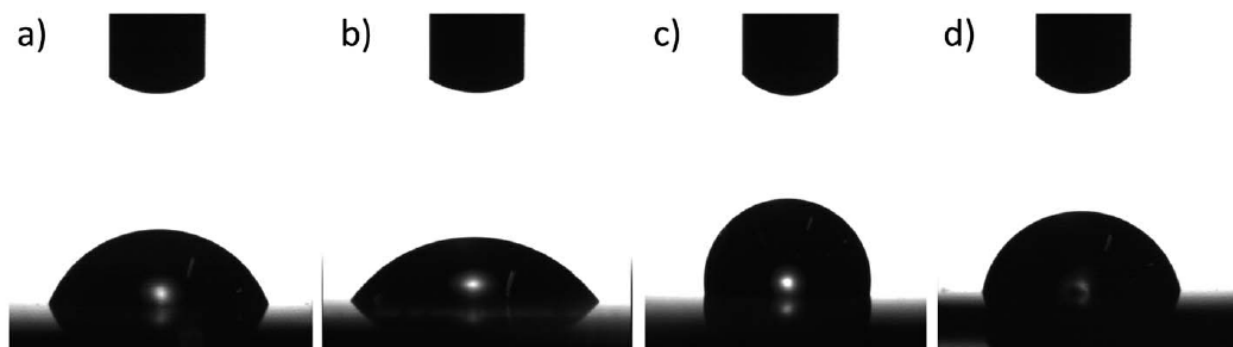


Fig. 3-13

La planarità delle molecole derivate dal perilene (mantenuta nel P13 grazie all'uso di sole catene carbonio-carbonio), favorisce la formazione di strutture (poli) cristalline su differenti substrati.

Dunque le molecole si dispongono in modo "parallelo" tra loro, garantendo la sovrapposizione degli orbitali π del sistema coniugato, favorendo un'elevata mobilità nei dispositivi ad effetto di campo.

Una prova dell'elevata mobilità si può avere osservando il lavoro di *Hoon-Seok Seo et al.* che utilizzano il P13 come n-trasportatore ed il Tetracene (*Fig. 3-14*) come p-trasportatore in un dispositivo OLET (*Fig. 3-15*).

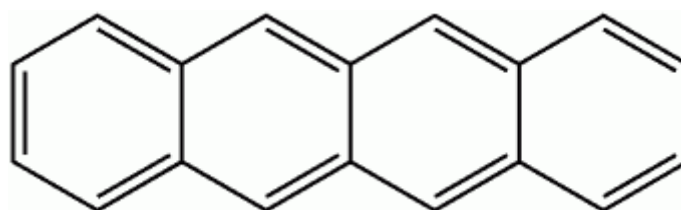
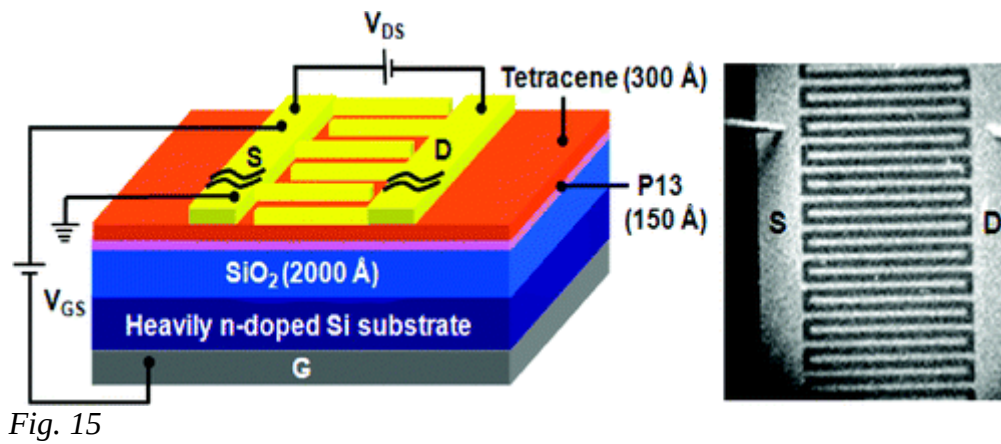


Fig. 3-14



Per risalire alla misura di mobilità si è utilizzata la seguente formula semplificata per il TFT in regime di saturazione:

$$I_{DS} = \frac{WC_i\mu_{eff}}{2L} (V_G - V_T)^2$$

Da qui si è ricavato il valore di conducibilità del P13 pari a:

$$\mu_{eff}^{P13} = 0.2 \div 0.27 \text{ cm}^2/V \cdot s$$

Viene inoltre riportato che il valore di mobilità maggiore viene ottenuto dopo aver sottoposto il dispositivo ad un post-trattamento in cui il TFT viene fatto riscaldare a 100°C per 1h e poi lasciato raffreddare lentamente.

Questo post-trattamento dunque favorisce una maggior cristallizzazione del film di P13 deposto che può subire danneggiamenti nella fase di deposizione del tetracene.

Si osservi che i valori di mobilità riportati sono del tutto onorevoli in ambito di materiali organici.

Lo stesso gruppo ha inoltre realizzato una misura della superficie del P13 con un microscopio a forza atomica (AFM), correlata con una misura di diffrazione a raggi X (*Fig. 3-16*) per ricavarne i parametri cristallografici del P13.

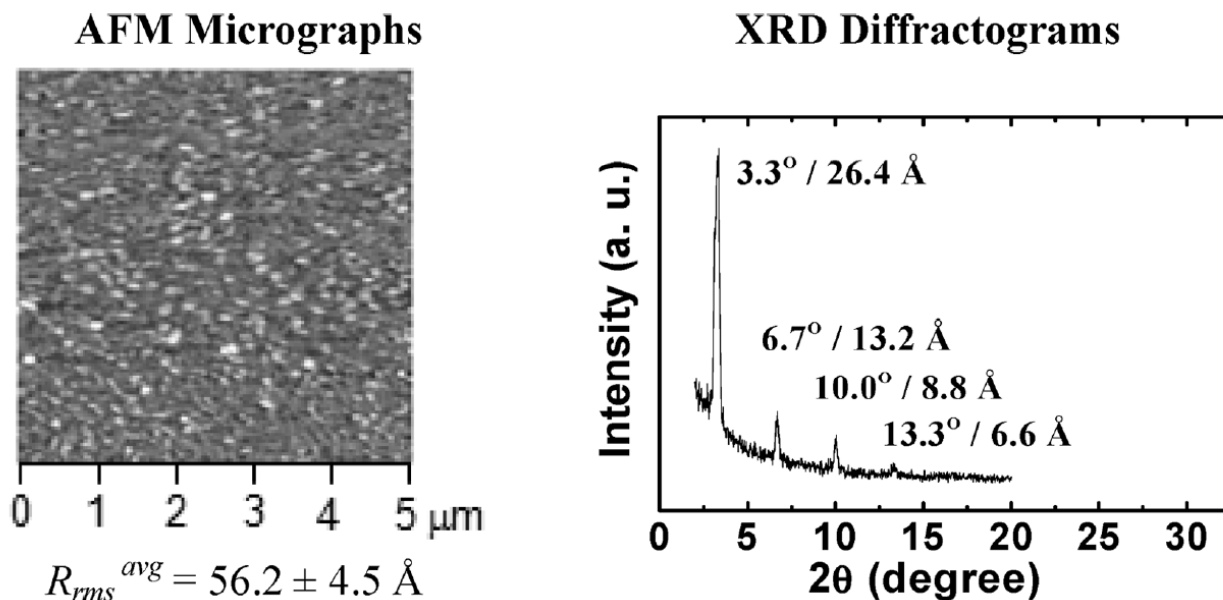


Fig. 3-16

Da notare che in questo caso è stato preferito depositare il P13 sotto al tetracene per rendere il dispositivo meno affetto da ossidazione. Nel caso di ossidazione del tetracene l'ossigeno da una parte rompe la coniugazione, dall'altra però fa da drogante tipo p (trappola per elettroni): reazione comunque meno probabile in semiconduttore p in quanto non trasporta elettroni.

Questa scelta inoltre si riallaccia con quanto detto a proposito dell'orientazione della molecola.

Infatti, se prendiamo un n-trasportatore, la presenza dell'ossigeno facendo da drogante tipo p andrebbe a degradare in modo irreparabile le caratteristiche del materiale.

Questa reazione nei materiali di tipo n è invece molto probabile in quanto trasportano molti elettroni e per farlo, si portano tali elettroni in stati di anti-legame favorendo la rottura dei legami.

Riassumendo, se il P13 si decide di crescerlo con il nucleo perilenico parallelo al substrato, con l'intento di massimizzare il più possibile la mobilità degli elettroni, non vi sarà esposizione di catene idrofobe, ma un'esposizione diretta dei nuclei.

Quindi questo tipo di conformazione favorisce l'ossidazione ed è instabile in aria.

Infine vediamo lo spettro di emissione del P13 (*Fig. 3-17*):

- *linea nera*: spettro ottenuto da soluzione. È assolutamente coerente con quanto già riportato, dimostrando che le sostituzioni di tipo immidico non influiscono sulle proprietà della molecola
- *linea verde*: spettro da stato solido su di un substrato di quarzo. La formazione dei grani e il rispettivo impaccamento delle molecole fa sì che vi sia una forte interazione tra gli orbitali molecolari e dunque una delocalizzazione maggiore degli elettroni.

Inoltre si vede come l'energy gap del materiale sia ragionevolmente di circa 2 eV (da confrontare col gap di mobilità).

Il fatto che non si distinguano i 3 picchi della *linea nera* è segno che un gran numero di molecole partecipano alla formazione dei grani.

Il fatto invece che lo spettro si sposti in regioni a minor energia indica che la configurazione a stato solido è energeticamente più stabile e favorita

- *linea blu*: spettro su PMMA. Descrittivo di come la scelta del substrato sia molto importante. Si vede infatti dalla presenza di due massimi, come il numero di molecole che partecipano alla delocalizzazione sia inferiore rispetto al substrato di quarzo.
- *linea rossa*: spettro su PMMA dopo 10 giorni di cultura cellulare. La lieve deformazione indica che la grandezza dei grani si è ridotta, accentuando ancora la presenza del secondo picco, e quasi andando ad accennarne un terzo.

Queste analisi forniscono dunque importanti informazioni riguardanti le caratteristiche del P13 e di come, almeno nel range di 10 giorni, sia sufficientemente stabile (leggere variazioni del cristallo) da permetterne l'uso in ambito bio-sensoristico.

Da notare inoltre che l'analisi di fotoluminescenza mette in luce gli strati superficiali, e dunque gli strati più profondi hanno ragionevolmente una struttura cristallina maggiore e più stabile come mostrato nelle caratteristiche tensione corrente in (*Fig. 3-18*).

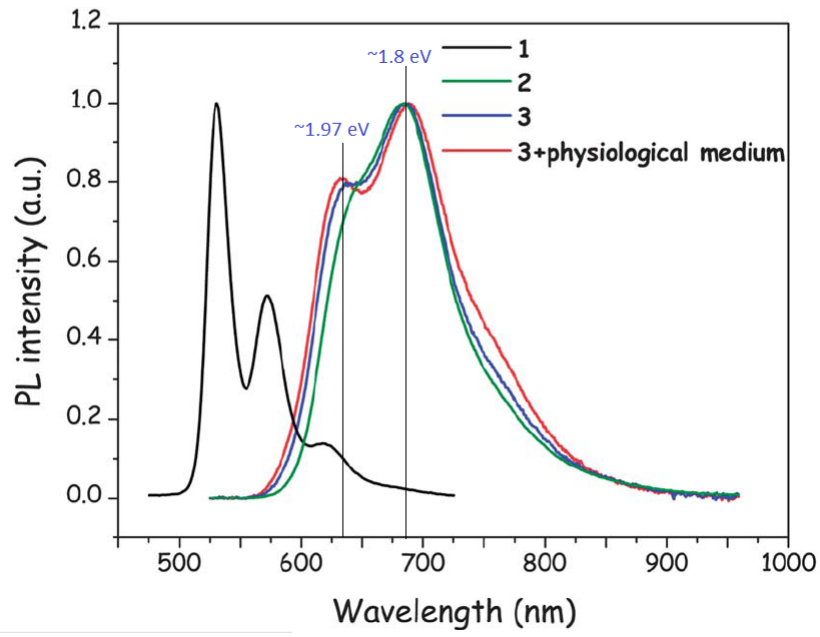


Fig. 17

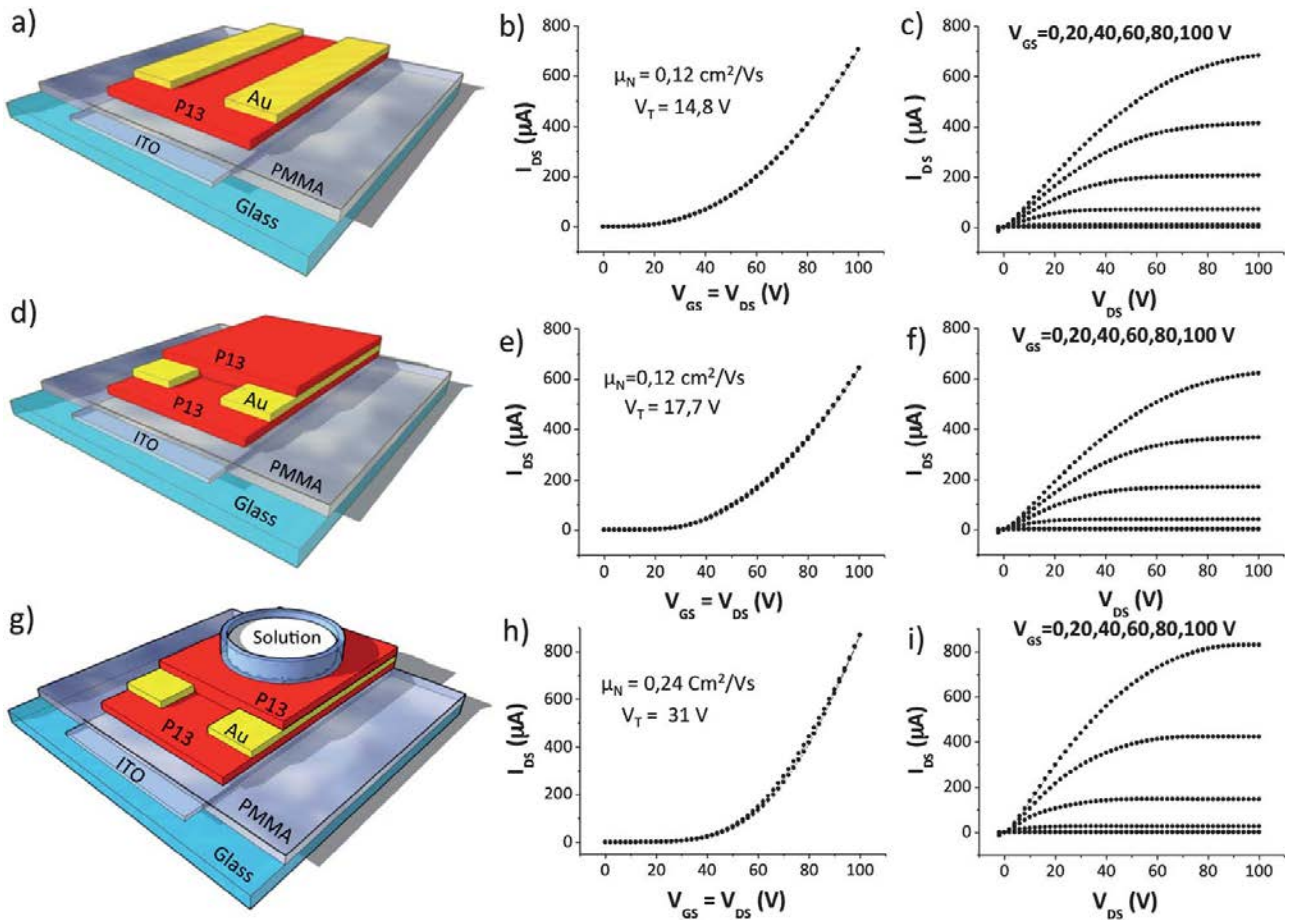


Fig. 18

Le variazioni dopo i dieci giorni di cultura nelle I-V sono attribuibili ad intrappolamento di carica nell'interfaccia capping(P13)-soluzione.

4 - Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)

La DLTS è una potente tecnica di indagine che permette di individuare la presenza di difetti e stati trappola all'interno del dispositivo permettendo di ricavare parametri come la posizione (in termini di energia) all'interno dell'Energy Gap, la sezione di cattura, e la densità dei difetti stessi.

Inoltre, in base a come avviene la misura ed ai valori di energia e sezione di cattura riscontrati, permette di determinare anche il tipo di difetto, ad esempio: dislocazioni, impurità di un elemento piuttosto che di un altro, vacanze, e così via.

4.1 - Teoria della DLTS

Questa tecnica di indagine nasce originariamente per rivelare la presenza di difetti, in strutture quali diodi (sia giunzione Schottky che a giunzione p-n) e led, tramite delle misure di capacità.

La tecnica (*Fig. 4-1*) consente nel polarizzare in inversa la giunzione, e mantenere tale inversione per un tempo sufficientemente lungo da permettere di raggiungere una condizione di equilibrio in cui la capacità misurata risulti costante nel tempo.

In seguito viene applicato un impulso, detto di filling, più o meno ampio in modo da portare la polarizzazione del diodo verso la conduzione, avendo cura di rimanere sempre con diodo "OFF". Questo, da una parte comporta la riduzione della regione di carica spaziale con conseguente aumento della capacità, dall'altra causa un piegamento di bande in corrispondenza dell'interfaccia. Assumendo di utilizzare un diodo Schottky realizzato con silicio drogato n , allora il piegamento di bande fa sì che eventuali difetti vadano a trovarsi al di sotto del livello di Fermi, causando un intrappolamento di carica negativa all'interfaccia.

Ovviamente la durata dell'impulso deve essere sufficientemente lunga da consentire agli elettroni di occupare gli stati trappola, in modo da permetterne il successivo rivelamento.

Una volta terminato l'impulso quindi, si ritorna ad applicare la polarizzazione inversa iniziale. Tuttavia in seguito all'impulso di filling, all'interfaccia è presente la carica dovuta ai portatori intrappolati. Tale carica favorisce la polarizzazione inversa infatti, mantenendo l'esempio precedente, se applico una tensione negativa per portare in inversa il diodo, allora all'interfaccia ci si ritrova un intrappolamento di carica negativa, che equivale ad aver applicato una tensione in modulo maggiore.

Di conseguenza si ottiene una regione di carica spaziale più estesa, con conseguente riduzione della capacità rispetto al valore d'equilibrio.

Continuando ad imporre la polarizzazione inversa, gli elettroni precedentemente intrappolati tenderanno a liberarsi secondo la teoria dell'emissione termoionica, in quanto il livello di Fermi è stato riportato al di sotto degli stati trappola.

Tale liberazione di carica corrisponde ad un calo, in modulo, della tensione applicata, e quindi ad una riduzione della regione di carica spaziale con conseguente aumento della capacità fino al valore di equilibrio.

Monitorando la capacità nel tempo, quindi, è possibile ottenere un transiente il cui andamento dipende dalla densità di stati trappola, dalla loro profondità in energia e dalla loro distanza rispetto la giunzione.

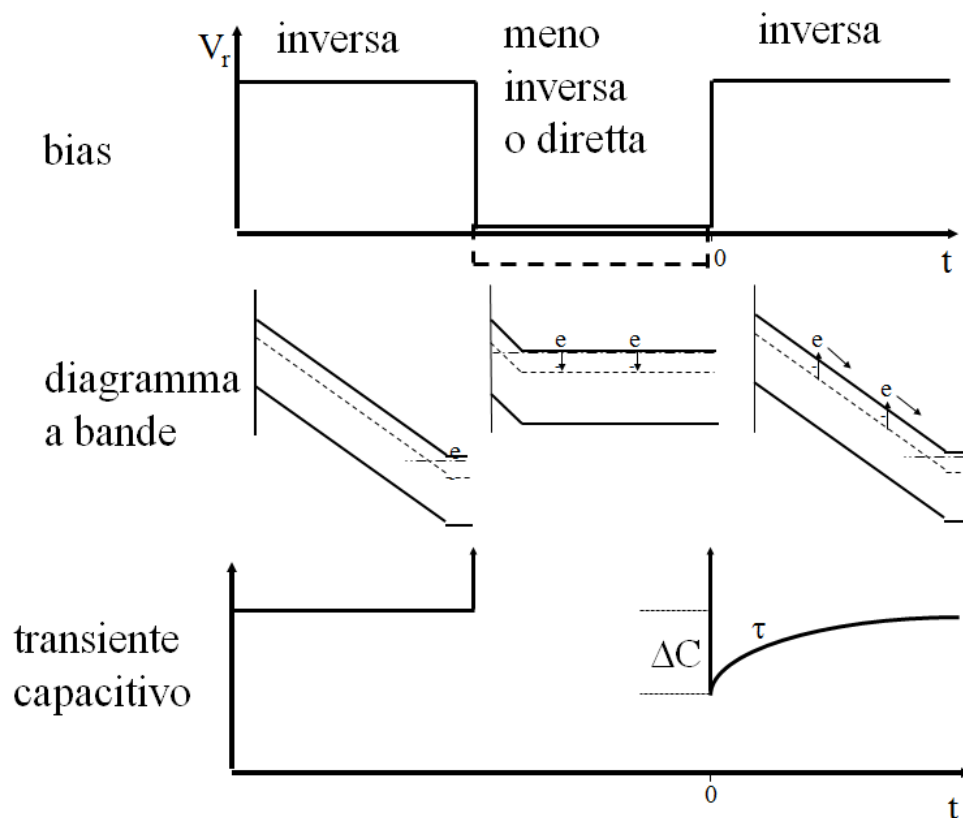


Fig. 4-1

Infine, questa procedura può venire ripetuta più volte a diverse temperature, ad ognuna delle quali sarà associato un transiente. Dai vari transienti così ottenuti si possono estrarre diverse costanti di tempo che possono essere messe in relazione in funzione della temperatura per ricavarne importanti parametri sui difetti.

Dalle misure dei transistori di capacità, infatti, è possibile estrarre una costante di tempo media, ipotizzando che il transiente abbia un andamento del tipo:

$$C(t) = C_0 - Ae^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta}$$

Dove C_0 è il valore di capacità all'equilibrio, τ è la costante di tempo media, A è un coefficiente proporzionale alla densità degli stati trappola, e $\beta \leq 1$ è un parametro indicativo della dispersione gaussiana dei livelli energetici.

L'uso di un modello di questo tipo è valido nell'ipotesi in cui il transitorio è causato da un'unica tipologia di difetti.

Una volta misurato il transiente, utilizzando dunque l'espressione di cui sopra è possibile estrapolare la costante di tempo τ . Quest ultimo parametro è associabile al rate di emissione (o cattura) secondo il modello SRH (Shockley-Read-Hall) che prevede l'emissione per effetto termoionico.

Il modello SHR prevede un rate di emissione di elettroni secondo la seguente legge:

$$\frac{dn_T}{dt} = -n_T v_{th} \sigma_n N_C e^{-\frac{E_C - E_T}{kT}}$$

Dove n_T è il numero di elettroni nelle trappole per unità di volume, v_{th} è la velocità termica, N_C è la densità di stati in banda di conduzione, σ_n è la sezione di cattura dei difetti, mentre E_C e E_T sono rispettivamente il livello energetico corrispondente alla banda di conduzione ed il livello energetico corrispondente alla posizione dei difetti.

Risolvendo l'equazione differenziale si può ottenere il transitorio di emissione in cui si è ipotizzato che l'istante iniziale ($t = 0$) sia corrispondente ad avere tutte le trappole occupate dagli elettroni ($n_T(0) = N_T$):

$$n_T(t) = N_T e^{-\frac{t}{\tau}} \text{ con } \tau = \frac{e^{-\frac{E_C - E_T}{kT}}}{v_{th} \sigma_n N_C}$$

È importante notare come la costante di tempo sia correlata alla profondità W , in termini di energia ($W = E_C - E_T$), dei difetti. Infatti è possibile riscrivere l'espressione di τ come:

$$\log(\tau) = \frac{E_C - E_T}{kT} - \log(v_{th} \sigma_n N_C) = \frac{1}{kT} W - Costante$$

Ne consegue quindi che effettuando la misura di transienti a diverse temperature, si possono estrapolare diverse costanti di tempo. Graficando ora il logaritmo delle costanti di tempo ricavate, in funzione dell'inverso della temperatura (moltiplicata per la costante di Boltzmann) si ottiene una retta la cui pendenza è proprio la profondità dei difetti osservati.

Questo grafico (Fig. 4-2) è noto come diagramma di Arrhenius, e da esso si possono ricavare ulteriori informazioni quali la sezione di cattura attraverso l'intercetta della retta con l'asse y ($\log(\tau)$).

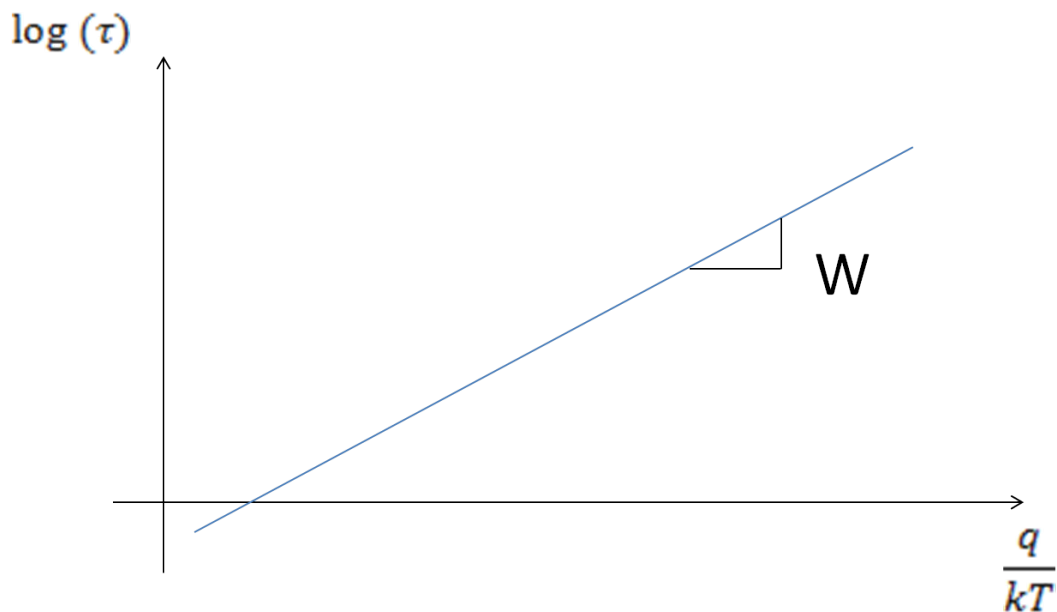


Fig. 4-2

Quanto descritto fin ora può essere attuato anche per lo studio delle trappole nei transistor. Malgrado sia comunque applicabile la teoria tramite la misura di transienti di capacità, in questo caso si prediligono le misure di transienti di corrente.

La modalità più adatta ad ottenere tali transienti, è attraverso l'uso di un sistema a doppio impulso (Fig. 4-3 :set-up standard per lo studio degli HEMT).

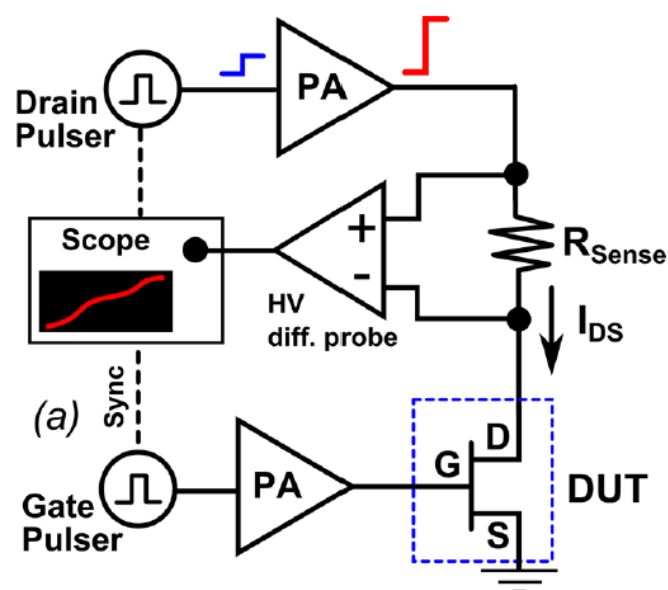


Fig. 4-3

Attraverso la realizzazione di questo set-up di misura (ottenibile come da *Fig. 4-3* od attraverso un parameter), le misure avvengo seguendo un procedimento definito in due fasi:

- una prima fase di “filling”
- una seconda fase di “sensing”

Il tutto corredato da una caratterizzazione iniziale del transistor che si vuole analizzare.

La fase di filling consiste nel imporre una condizione di polarizzazione (tipicamente in tensione) e di mantenerla per un tempo sufficientemente lungo (ad esempio 100s). Analogamente a quanto visto per i transienti positivi, la polarizzazione equivale ad un piegamento di bande in cui il livello di Fermi viene portato o verso la banda di valenza o verso la banda di conduzione. Così facendo si va ad intrappolare (o liberare) carica all'interno dei difetti che vengono “attraversati” dal livello di Fermi. Da qui il termine “filling”, in quanto questa fase prevede di andare a riempire tutti i difetti in una determinata zona.

Il parlare di “zone” lascia intendere che sia possibile decidere quale regione del transistor analizzare. In effetti la presenza di un dispositivo a tre terminali permette di effettuare due tipi di diversi di filling:

- Filling di gate
- Filling di drain

Nel primo caso si impone una tensione di filling V_{Gf} al terminale di gate, mentre si mantengono source e drain a massa.

Nel secondo caso invece, si impone una tensione di filling V_{Df} al terminale di drain, mentre si mantengono source e drain a massa (o in condizione di dispositivo spento).

Infine si possono combinare entrambe le cose ed effettuare anche filling con dispositivo acceso.

Il filling di gate tipicamente viene effettuato con una polarizzazione di segno opposto a quella per il quale si forma il canale del transistor. In questo caso l'intrappolamento di carica avviene nella regione in qui si forma il canale ed equivale ad un cambio della tensione di soglia efficace del dispositivo.

Il filling di drain invece va ad interessare la regione di accesso al canale, ed il relativo intrappolamento di carica va a causarne l'aumento della resistenza.

Una volta terminata la fase di filling, si passa alla fase di sensing in cui viene fatta la misura del transitorio. Tale fase prevede la misura della corrente di drain dopo avere impostato il punto di lavoro del transistor (V_{GS} , V_{DS}) che viene scelto a partire dalla caratteristica di uscita effettuata nella caratterizzazione iniziale del dispositivo.

La scelta del punto di lavoro può essere arbitraria e tipicamente viene scelta una polarizzazione di minimo stress per il transistor, in cui la corrente di drain sia misurabile con sufficiente precisione. La regione di funzionamento in cui la scelta il punto di lavoro dipende principalmente da quale tipo di variazione viene ritenuto di maggior interesse:

- Regione di saturazione. Il transiente viene generalmente attribuito a variazioni di soglia (principalmente con un filling di gate).
- Regione lineare. Il transiente viene generalmente attribuito a variazioni di resistenza (principalmente con un filling di drain).

Indipendentemente dal tipo di filling effettuato, si va a misurare dunque un transitorio di corrente, dovuto al detrappolamento (o re-intrappolamento) della carica nei difetti che vedono l'attraversamento del livello di Fermi (rispetto ad E_T).

L'analisi dei dati ricavati avviene in modo analogo a quanto precedentemente descritto per le misure di capacità, con la sola differenza che il transiente è una misura in corrente:

$$I(t) = I_0 - Ae^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta}$$

Dove la costante di tempo τ assume lo stesso significato fisico già discusso.

4.2 - Adattamento all'organico

Nell'applicare la tecnica di DLTS ad un O-TFT, occorre tenere ben presente le condizioni in cui può lavorare il transistor. Dunque, operando con OFET organici, non si possono fare grandi escursioni in temperatura, e le tensioni in cui fare il sensing devono rimanere comunque elevate per poter essere in condizioni di saturazione con valori di corrente sufficienti per poter distinguere il transiente. La scelta di effettuare il sensing in saturazione è dettata dal volersi assicurare che, durante il transitorio, il transistor rimanga sempre in un solo regime di funzionamento (condizione più semplice da ottenere lavorando in saturazione).

Inoltre è importante ricordare che, entro i valori di misura si è potuto trascurare il fenomeno dell'auto riscaldamento.

Per adattare questa tecnica ai TFT organici si sono svolti interi set di misure di transienti su transistori di tipo p in DH4T (stessa topologia dei TFT in P13, cap. 6), utilizzando il set-up mostrato in Fig. 4-3.

La scelta dei punti di lavoro di sensing e filling sono stati concordati a partire dall'osservazione della caratteristica di uscita del transistor sotto esame (Fig. 4-4).

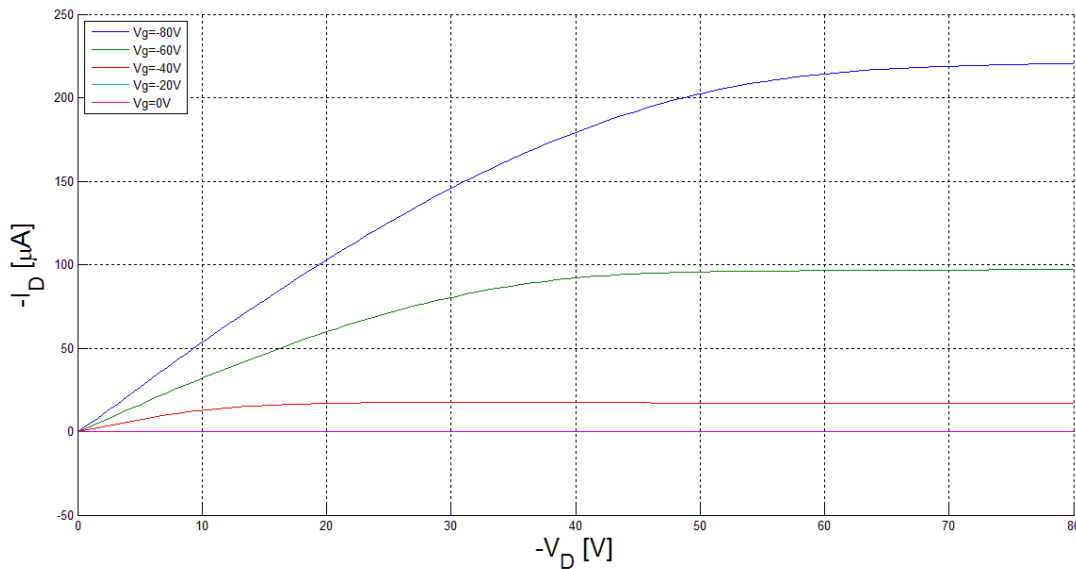


Fig. 4-4

Per quel che riguarda il punto di sensing, per tutte le misure è stata scelta la coppia di tensioni $V_{GS} = V_{DS} = -60V$, e la durata della misura è di 100s.

Per quel che riguarda le diverse tensioni di filling, le misure sono state suddivise in tre set al variare di:

- V_{DS} ($V_{GS} = 0$)
- V_{GS} ($V_{DS} = 0$)
- Temperatura

Prima di analizzare le misure effettuate con tale set-up, si è cercato di prevedere l'andamento dei transienti nelle varie condizioni di filling ragionando sul diagramma a bande.

A questo proposito, si è ragionato in un modello in cui le trappole-"difetti" siano esclusivamente le code di stati che si prolungano all'interno del gap proibito (dato dalle bande di mobilità):

- Difetti donori (code di stati della banda di valenza)
- Difetti accettori (code di stati della banda di conduzione)

Per semplicità si ipotizza una condizione in cui $V_{FB} = 0V$, livello di Fermi del sistema MIS pari al livello intrinseco definito dai difetti, distribuzione difetti uniforme.

Si osservi che queste tre ipotesi non sono restrittive: quanto verrà detto vale anche al di fuori delle ipotesi specificate.

Infine si ipotizzano contatti perfettamente ohmici tra Source e Drain (ipotesi restrittiva: lo scopo è quello di trascurare qualsiasi intrappolamento tra source e drain).

Detto questo si possono osservare i tre set di misure effettuati, ricordando che in un p-TFT la corrente di drain è negativa. Quanto verrà discusso in seguito rimane valido anche per gli n-TFT, e quindi si andrà a considerare in generale il modulo della corrente di drain.

SET 1: filling variando solo V_{DF}

$(V_{GF} [V], V_{DF} [V]) = (0,0); (0,-40); (0,-60); (0,-80)$

Per quel che riguarda il punto (0,0), nelle ipotesi di cui sopra, si è in banda piatta, il che vuol dire che non si ha carica fissa nei difetti della regione in cui si forma il canale.

Quindi non appena si passa alla fase di sensing, ci si aspetta che la formazione del canale sia ritardata dal tempo che serve alla formazione della carica fissa positiva (all'interfaccia isolante-semiconduttore). Infatti, ricordando che il livello di Fermi in un organico (lontano dai contatti) è definito dal bilancio di carica nei difetti, ha luogo un transitorio legato alle costanti di tempo del rilascio degli elettroni da parte degli stati donori. Gli stati interessati a questo fenomeno di trapping e detrapping sono localizzati a livelli energetici differenti e dunque il transitorio sarà descritto da una convoluzione di più esponenziali, descrivibile tramite un integrale in quanto le code di stati sono assumibili continue in energia:

$$I(t) = I_0 - \sum_{i=1}^N A_i e^{-\left(\frac{t}{\tau_i}\right)} = I_0 - \int_{\tau_A}^{\tau_B} A(\tau) e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} d\tau$$

Per le altre tre condizioni basta focalizzare l'interesse nel condensatore definito tra gate e drain. Il filling con $V_{DF} < 0$ equivale a polarizzare positivamente il gate (rispetto il drain). Ovvero si piegano le bande avvicinando il livello di Fermi alla banda di conduzione e quindi si va ad occupare anche gli stati accettori sopra l'intrinseco, quindi ci si aspetta un transitorio sempre più marcato al crescere di $|V_{DF}|$.

I grafici dei transienti misurati possono essere visionati al capitolo [9.1](#).

Si può osservare che tutti i grafici sono riportati a partire da $10^{-4}s$. La parte di transitorio antecedente è dovuta ai transitori di carica e scarica sulla capacità C_{GD} (non trascurabile a causa delle “grandi” dimensioni degli elettrodi), dove bisogna tener conto che la commutazione avviene prima al drain e poi al gate.

I risultati ottenuti risultano coerenti con quanto affermato per il punto (0,0) tuttavia, le misure mostrano che non c'è praticamente differenza tra una condizione di filling e la successiva, a meno di una minima dipendenza da V_{DF} . Questo in quanto la regione sotto il drain non è interessata dalla formazione del canale, infatti la misura viene effettuata in saturazione ($V_{GS} = V_{DS}$) e dunque il canale si strozza in prossimità del drain.

Se ne conclude che la fase di filling è indipendente dalla tensione di drain applicata, ma correlata solo al potenziale di gate, e quindi alla "carica/scarica" dei difetti sotto il canale.

SET 2 filling variando solo V_{GF}

$(V_{GF} [V], V_{DF} [V]) = (-60,0); (-40,0); (0,0); (20,0); (40,0)$

Il caso (-60,0), per quanto dedotto sopra, dovrebbe essere esente da transitori dovuti agli stati nel gap, in quanto $V_{GS} = V_{GF}$, dunque nella fase di filling si è già creata la carica fissa necessaria, e di conseguenza anche il canale. Passando alla fase di sensing allora il dispositivo è già "pronto" per condurre la corrente di drain, e le misure (capitolo [9.2](#)) comprovano quanto detto.

Il caso (-40, 0), ci si aspetta dunque che sia una via di mezzo tra il caso (-60,0) ed i casi a gate nullo. Ovvero un piccolo transitorio (meno marcato rispetto al SET 1) dovuto allo stesso meccanismo già descritto e ridotto dal fatto che sono già stati caricati positivamente alcuni difetti.

Tuttavia quello che si osserva non è un transiente in cui la corrente aumenta, ma bensì un transiente in cui la corrente diminuisce.

Quello che mostrano le misure ([9.2](#)) è che, partendo da una condizione in cui il canale è già formato, dare ulteriori $-20V$ ha come risultato quello di accumulare subito lacune, che si accumulano più velocemente di quanto gli stati cedino il loro elettrone. Quindi la corrente parte da un valore leggermente più elevato, che poi cala man mano che le lacune vanno a riempire i difetti.

Si assiste quindi ad un fenomeno di trapping.

Per i casi (20,0) e (40,0) si parte da una condizione in cui il livello di Fermi viene portato verso la banda di conduzione, quindi si ha un riempimento di stati accettori che danno un accumulo di carica fissa negativa all'interfaccia.

Dunque ci si aspetta il transitorio visto nel SET 1 sempre più accentuato con l'aumento di V_{GF} in quanto, prima di accumulare carica positiva, si deve liberare la carica negativa.

Quello che si osserva ([9.2](#)) è un andamento di tipo esponenziale, tanto più marcato quanto V_{GF} è grande.

Se precedentemente è stata ipotizzata una convoluzione di esponenziali dovuta ai vari difetti, ora restando in linea con l'ipotesi di avere due distribuzioni di difetti nel gap (non si può più ipotizzare una distribuzione uniforme), è possibile assumere che la forma esponenziale che si vede, sia in realtà dovuta al fatto che alzando il livello di Fermi, si va a caricare difetti con densità crescente e con costante di tempo più breve fino ad avere un contributo dominazione degli stati in prossimità della banda LUMO.

SET 3: filling a (V_{GF} [V], V_{DF} [V])) = (40,0) al variare della temperatura

T [°C]=25; 40; 45; 50; 55; 60

Una volta effettuati i primi due SET di misure, è stata scelta la condizione di filling con il transitorio più marcato e con queste condizioni sono stati misurati diversi transienti a temperature crescenti.

Nell'ipotesi di rilascio della trappola per emissione termoionica, al crescere della temperatura ci si aspetta che il transitorio diventi più rapido in quanto aumenta l'agitazione termica che favorisce l'emissione.

Quanto detto viene comprovato dalle misure (riportate nel capitolo [9.3](#)) che però mostrano anche un calo delle prestazioni del dispositivo per le temperature più elevate, sempre a causa dell'agitazione termica che tende a rompere i deboli legami di Van der Waals.

Modifica del set-up originale

Uno dei maggiori problemi riscontrati durante le misure è stato quello della riproducibilità: effettuare tre campionamenti e unirli in un'unica misura, potrebbe dar luogo a transienti differenti con conseguenti discontinuità visibili una volta graficate assieme le tre misure (soprattutto ad alte temperature).

Si è quindi modificato il set-up di misura introducendo un oscilloscopio da 5MS per misurare l'intero transiente in un'unica acquisizione. Misura sulla quale viene poi eseguita una decimazione in scala logaritmica per ridurre il numero dei campioni acquisiti senza perdita di informazione.

Con questo nuovo set-up si sono svolti altri tre set di misure in temperatura, ognuna ad una differente condizione di filling.

Per evitare di deformare la struttura del DH4T a causa del riscaldamento è stata limitata l'escursione termica per evitare di raggiungere i 60°C, temperatura alla quale si è osservato il degrado delle prestazioni del TFT.

I tre nuovi set di misure sono riportati nei capitoli [9.4](#), [9.5](#) e [9.6](#) e sono stati svolti con le seguenti condizioni di filling:

- $V_{GF} = 20V$ e $V_{DF} = 0V$ (capitolo [9.4](#))
- $V_{GF} = 40V$ e $V_{DF} = 0V$ (capitolo [9.5](#))
- $V_{GF} = 60V$ e $V_{DF} = 0V$ (capitolo [9.6](#))

Dove per ogni set, sono stati misurati i transienti alle seguenti temperature:

$T [^{\circ}C] = 30; 33.75; 38; 42.5; 46.5; 51.$

Il perché le misure in temperatura non siano state svolte a passo costante è dettato dalla difficoltà di misurare la corretta temperatura in un TFT sigillato all'interno di due vetrini in vetro. I valori riportati derivano dalla media della temperatura impostata attraverso un chuck termico e la misura letta tramite un sensore a contatto con il vetrino opposto.

Elaborazione dei dati

Prima di analizzare i transienti si può ricavare un modello teorico della distribuzione degli elettroni negli stati trappola in un film organico, nell'ipotesi che i difetti siano dati unicamente dalle code dei livelli HOMO e LUMO.

Per prima cosa è bene ricordare che la distribuzione degli stati in un semiconduttore organico è data da:

$$g(E) = \frac{N_S}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(E-E_{MAX})^2}{2\sigma^2}}$$

Ovvero una distribuzione gaussiana di larghezza σ .

Se ora per semplicità si assume $E_{MAX} = 0$, si può calcolare che la distribuzione in energia degli elettroni nelle code di stati $n_T(E)$ sarà data dalla distribuzione di stati moltiplicata per la funzione di Fermi:

$$n_T(E) = \frac{N_S}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{E^2}{2\sigma^2} - \frac{E-E_F}{kT}}$$

Si dimostra che questa funzione assume il proprio valore massimo per $E_D = -\frac{\sigma^2}{kT}$.

Se ora nell'espressione di τ ricavata nel capitolo 5.1, sostituendo E_D con W , si ottiene,

$$\tau = Cost \cdot e^{\frac{W}{kT}} = Cost \cdot e^{\frac{\sigma^2}{(kT)^2}}$$

Dalla quale si può scrivere

$$\log(\tau) = \frac{1}{(kT)^2} \sigma^2 - Costante$$

Una volta quindi che si sono ricavate le diverse costanti di tempo dai vari transienti, le si possono graficare (diagrammi di Arrhenius riportati nel capitolo [9.7](#)), sotto forma di logaritmi, in funzione di $\frac{1}{(kT)^2}$ e ricavare i valori riportati in tabella:

V_{GF} [V]	σ^2 [eV ²]	σ [eV]	E_D [eV]
20	0.0144	0.12	0.557
40	0.0172	0.131	0.655
60	0.0167	0.129	0.648

Si osservi che i dati ricavati sono coerenti con i valori tipici riportati in letteratura per i semiconduttori organici.

5 - OCST

5.1 - Struttura

I semiconduttori a film organico presentano grande capacità di interfacciamento a diversi materiali e composti (ideali per interfacciare sistemi biologici). Presentano quindi ottime potenzialità per lo sviluppo di sensori ad hoc per un gran numero di applicazioni.

A tale scopo vi sono due strutture tipiche, basate sulla struttura a transistor:

- OFET: Organic Field Effect Transistor (tipicamente bottom-gate top-contacts)
- OECT: Organic Electrochemical Transistor (equivalente ad un top-gate bottom-contacts)

L'OFET è la struttura già descritta nel capitolo [2](#), ed in questo capitolo è preferibile non usare il termine OTFT (spesso usato come sinonimo), in quanto tutti i transistor organici sono realizzati a film sottile.

L'OECT invece differisce dall'OFET per il fatto che il contatto di gate non è realizzato tramite una metallizzazione sopra la quale viene depositato un isolante ed infine realizzato il TFT, ma viene realizzato al di sopra di una struttura bottom contacts nella quale il semiconduttore è a contatto con un'elettrolita nella quale i gate è immerso.

Tale topologia sfrutta la formazione di un doppio layer capacitivo sulla superficie del semiconduttore, fornendo al gate una forte capacità di modulazione con conseguente riduzione della tensione di soglia.

I sensori realizzati tramite la struttura OFET vedono la sostanza da rilevare direttamente a contatto con la superficie del semiconduttore, dove interagiscono elettrochimicamente alterando mobilità e o tensione di soglia del transistor.

I sensori realizzati tramite la struttura OECT, invece vanno a rilevare sostanze presenti come soluti nell'elettrolita, che ne alterano la capacità che si forma all'interfaccia. Quest'ultimi rispetto ai primi invece, presentano tensioni operative molto inferiori in quanto sono caratterizzati da tensioni di soglia 10÷20 volte inferiore.

Con l'idea di realizzare un sensore bidirezionale da interfacciare con dei neuroni, l'OCST è una combinazione di questi due sensori. Ovvero, mettendo in comune i due elettrodi di gate, vediamo che alla base vi è un OFET realizzato secondo la struttura bottom-gate top-contacts, a cui vi è sovrapposto un OECT il cui elettrodo è sostituito dal neurone.

L'OECT, oltre a permettere di mantenere in vita il neurone (immerso nella cultura batteriologica), fa sì di avere un dispositivo che lavori a tensioni di soglia molto ridotte (a tensioni elevate muoiono le cellule). Mentre l'OFET, tramite l'accoppiamento diretto con l'OECT, permette la stimolazione dei segnali cellulari.

L'OCTST viene realizzato come una struttura verticale a partire da un substrato di vetro sulla quale sono predepositati 150nm di elettrodo di gate in ITO (Indium Tin Oxide). In seguito, per spin coating, vengono depositati 450nm di PMMA (polymethyl methacrylate). A questo punto vengono depositati per evaporazione 15nm di P13 della stessa larghezza dell'ITO. Poi, tramite l'ausilio di una maschera si evaporano sopra il P13 gli elettrodi di source e drain in oro per uno spessore di 30nm. Si osservi che gli elettrodi sono sopra l'ITO (sopra la zona in cui si forma il canale), permettendo la realizzazione di un miglior contatto elettrico a discapito di una maggior resistenza parassita.

Sopra gli elettrodi viene depositato un'ulteriore strato di semiconduttore spesso 50nm, che protegge gli elettrodi e realizza l'interfaccia con i neuroni. Tale interfaccia viene infine funzionalizzata per aumentarne la bagnabilità (il P13 è idrofobo) con un monolayer di poly-D-lysine+laminin.

Al di sopra del dispositivo finito viene in ultima applicata la vaschetta nella quale inserire la cultura batteriologica con i neuroni.

L'idea su cui si fonda questo dispositivo quindi, è di avere il neurone come elettrodo che tramite l'emissione di un segnale cellulare stimoli la modulazione di canale del dispositivo. Modulazione che viene poi letta tramite la misura di corrente tra drain e source.

Infine, modulando l'elettrodo di gate si dovrebbe essere in grado di polarizzare l'interfaccia con il neurone, che viene quindi stimolato ad emettere un segnale cellulare.

Nel capitolo seguente ([5.2](#)) viene dimostrato il funzionamento della struttura in esame. Tuttavia, l'ipotesi sul come essa funzioni è ancora piena di interrogativi:

- La capacità che modula il canale è data dalla formazione di un doppio layer capacitivo, o dalla forte vicinanza (~5nm) tra neuroni e semiconduttore?
- La modulazione della corrente è dovuta ad un effetto body sul OFET, o ad una modulazione di canale sull'OECT?
- Quali sono i principi alla base della stimolazione?

5.2 - Dati sperimentali

L'interesse che porta ad affrontare uno studio approfondito dell'OCST è sostenuto anche dai risultati che si sono ottenuti sperimentalmente. Alcune delle misure effettuate sugli OCST e sul P13 (misure di bagnabilità, spettri di fotoluminescenza e caratteristiche I_D-V_D) sono già state presentate nel capitolo [3.3](#).

I test di funzionamento del dispositivo sono stati svolti utilizzando neuroni del ganglio della radice dorsale, prelevati da topi appena nati.

I neuroni, vengono mantenuti all'interno di una soluzione fisiologica comprendente i seguenti composti (in mM): 140 molecole di NaCl, 4 molecole di KCl, 2 molecole di $MgCl_2$, 2 molecole di $CaCl_2$, 10 molecole di HEPES (sostanza tampone per mantenere stabile il pH della cultura cellulare) e 5 molecole di glucosio.

L'effettiva biocompatibilità del P13 (funzionalizzato), è stata verificata mantenendo la cultura cellulare (depositata sopra il semiconduttore) in vitro per dieci giorni, durante i quali, delle misure al microscopio (*Fig. 5-1,2*) mostrano l'effettiva aderenza e alla superficie del semiconduttore ma, soprattutto mostrano la continua crescita dei neuriti dimostrando come il P13 sia in grado di sostenere la vita di queste cellule.

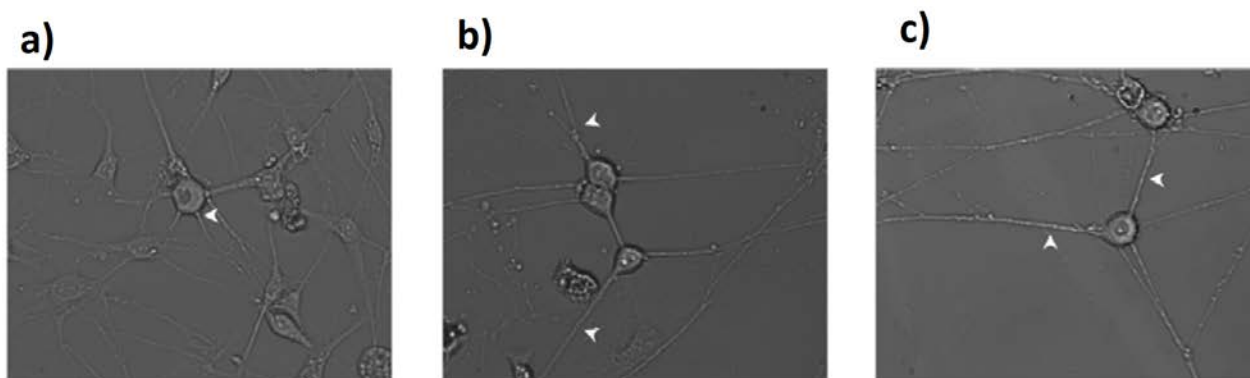


Fig. 5-1: Immagini al microscopio dopo 3 giorni (a)), dopo 7 giorni (b)) e dopo 10 giorni (c))

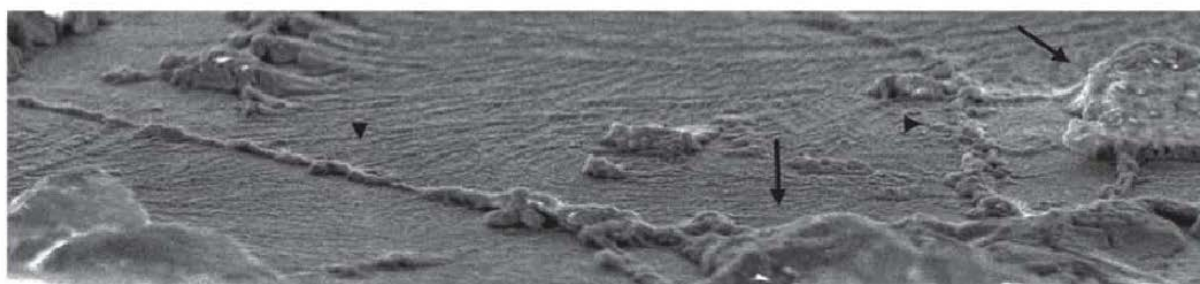


Fig. 5-2: Immagine ottenuta tramite microscopio elettronico a scansione (SEM)

Inoltre, misure ripetute durante i 10 giorni di incubazione, mostrano tramite l'ausilio di una pipetta di Patch-Clamp, che i neuroni mantengono le loro capacita di emissione degli impulsi elettrici (Fig. 5-3).

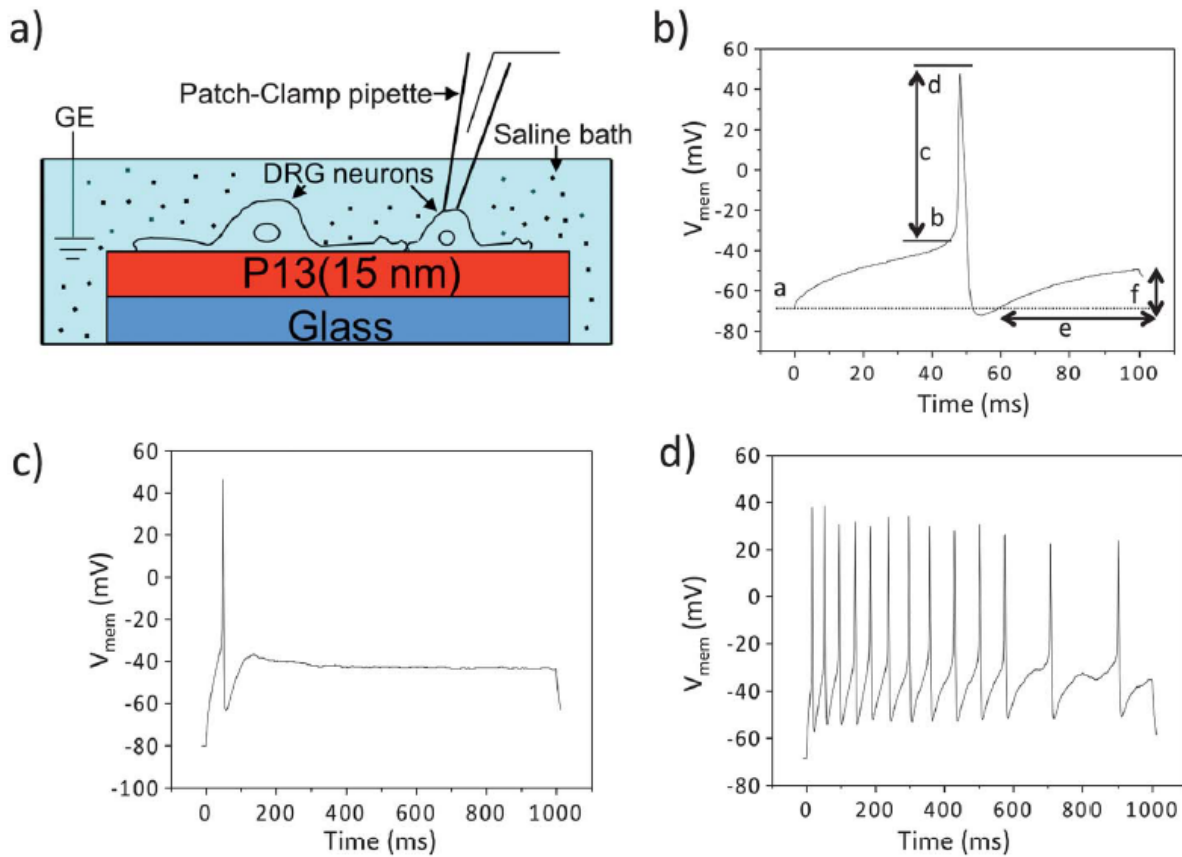


Fig. 5-3: Schema del sistema di test (a)). Tracce relative alle forme d'onda degli impulsi neuronali misurate nel tempo (b) c) d)).

Per quel che riguarda il funzionamento dell'OCST in Fig. 5-4 viene mostrato uno schema di come le varie parti del dispositivo vengano connesse tra loro.

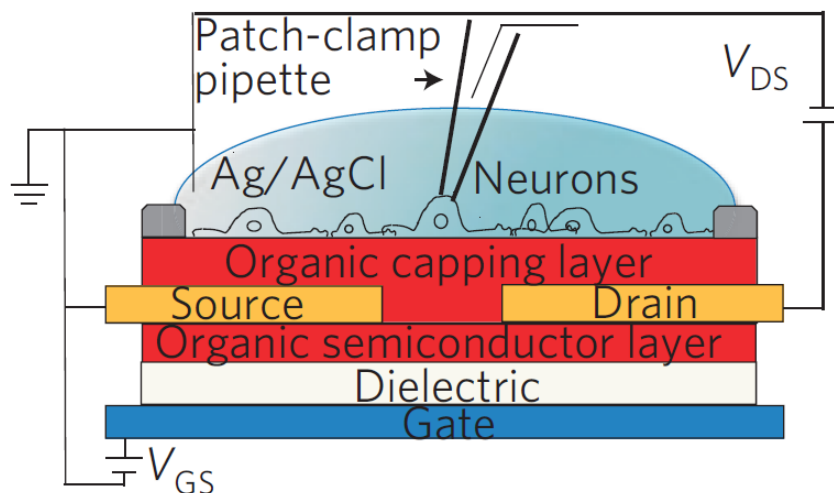


Fig. 5-4

Con suddetto schema sono state fatte sia le misure di stimolazione cellulare, sia quelle di monitoraggio degli impulsi trasmessi dai neuroni.

Nel primo caso, il protocollo di misura (*Fig. 5-5*) ha previsto l'applicazione di un treno di impulsi di tensione ad ampiezza crescente (da 0V fino a 1V).

Gli impulsi venivano applicati al terminale di gate, mentre il drain veniva messo a massa. Ogni impulso era ritardato dal successivo di 500ms (le assenze di impulsi che si vedono in figura sono dovuti allo strumento che ha automaticamente imposto un ritardo di 1s).

Simultaneamente all'applicazione degli impulsi, veniva monitorato il potenziale di membrana V_{mem} di un neurone.

A prova del funzionamento del dispositivo, in corrispondenza degli impulsi al gate, sono stati letti degli impulsi di $V_{mem} < 0$. Quando la tensione di gate supera approssimativamente gli 800mv, si rilevano degli impulsi positivi equivalenti agli impulsi di trasmissione neuronale.

Questo ha dunque dimostrato la potenzialità dell'OCST come stimolatore di segnali neuronali.

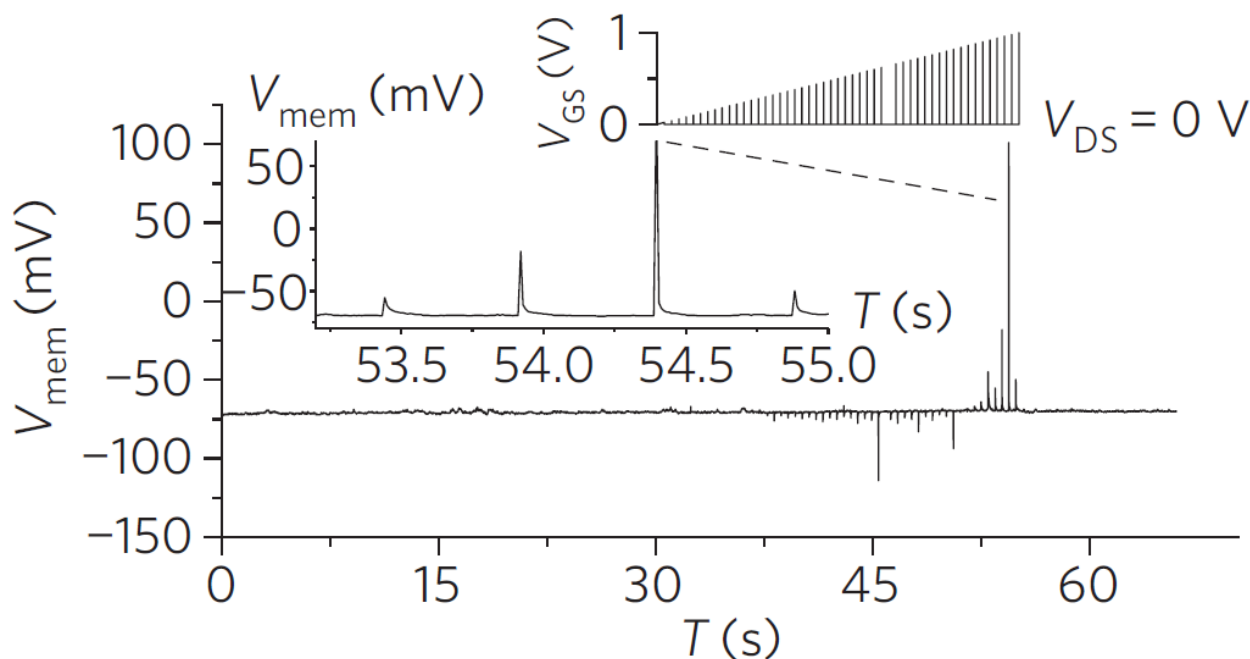


Fig. 5-5

Nel caso della lettura dei segnali cellulari invece, il protocollo (*Fig. 5-6*) consiste nell'applicare impulsi di corrente crescenti ai neuroni (*Fig. 5-6,a*), mantenendo gate e drain a massa. In corrispondenza di tali impulsi di corrente, sempre tramite la pipetta di patch-clamp, vengono letti i relativi impulsi di tensione generati dai neuroni (*Fig. 5-6,b*).

In queste condizioni si va a monitorare la corrente di drain attraverso una resistenza da $1\text{k}\Omega$ applicata all'elettrodo di drain ai capi del quale un amplificatore ne amplifica la tensione misurata V_{ext} .

Si ottiene dunque una misura del rumore in uscita dal transistor (*Fig. 5-6,c*), tuttavia in corrispondenza degli impulsi di tensione generati dai neuroni, si misurano degli impulsi (segnati da asterischi rossi in *Fig. 5-5,c*) nella lettura in uscita

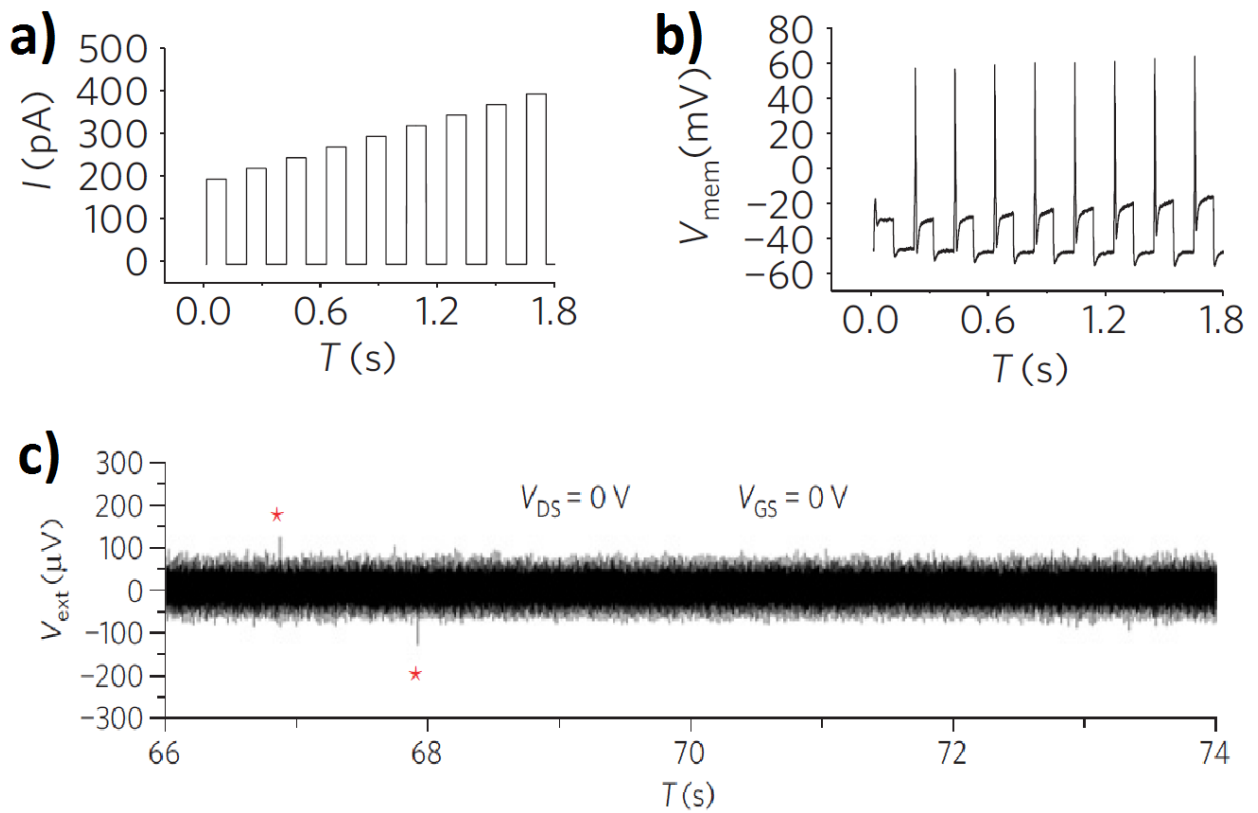


Fig. 5-6

5.3 - Tecniche di studio

Per quanto detto nel capitolo [5.1](#), l'OCST è un dispositivo a quattro terminali (quadripolo) e come tale una sua caratterizzazione elettrica richiede di effettuare un discreto numero misure:

- Per caratterizzare un bipolo (resistenze, diodi, ecc.) è sufficiente una sola I-V.
- Per caratterizzare un tripolo, ad esempio un transistor, occorrono due caratteristiche I-V. Una volta scelto il terminale di riferimento (source), si misurano le correnti in funzione della tensione di uno dei due terminali rimasti, al variare della tensione del terzo terminale (che funge da parametro).
- Per caratterizzare un quadripolo (OCST), le misure di I-V sono tre. Anche in questo caso occorre decidere un terminale di riferimento (source messo a massa). Per ogni I-V occorre misurare almeno tre correnti (una per ogni terminale diverso dal source) in funzione della tensione di uno dei tre terminali rimasti, utilizzando i restanti terminali come parametri.

Non disponendo di alcuna trattazione teorica sul funzionamento dell'OCST, una completa caratterizzazione di un tale dispositivo è sicuramente di difficile comprensione. Non bisogna dimenticare inoltre, che a complicarne l'analisi vi è la presenza di una soluzione salina interfacciata con il semiconduttore.

Si è dunque scelto di iniziare lo studio da strutture più semplici, ma soprattutto, note.

È già stato sottolineato più volte che l'OCST si basa sulla struttura del transistor a film sottile OFET. Sono stati quindi realizzati dei TFT in P13 con lo stesso layout dell'OCST, e su di questi si è svolta l'intera caratterizzazione (cap. [6](#)).

Sono stati inoltre analizzati dei TFT "CST-like" ([6.5](#)), ovvero dei TFT a cui sopra è stato aggiunto anche lo strato di capping in P13, realizzando così esattamente la stessa struttura dell'OCST, a meno della salina con i neuroni.

Tali strutture hanno lo scopo di andare ad analizzare le performance del P13 come semiconduttore, e di studiare in modo più approfondito eventuali differenze tra il TFT di base ed il TFT con capping.

Infine, la seconda struttura che è stato deciso di studiare, è la struttura verticale che forma l'OCST. Sono quindi stati analizzati diversi condensatori realizzati secondo quanto verrà riportato nel capitolo [7](#), comprensivi della vaschetta in cui inserire la fisiologica in cui immergere un elettrodo di platino per "simulare il neurone".

Lo studio di tali strutture non solo è importante per comprendere gli accoppiamenti capacitivi tra i due elettrodi, ma anche per analizzare la stabilità dei materiali in presenza di un liquido ionico.

6 - Caratterizzazione di OFET in P13

Il primo passo verso la caratterizzazione di un OCST, è quello di studiarne la sua struttura base, ovvero il TFT mostrato in *Fig. 6-1*.

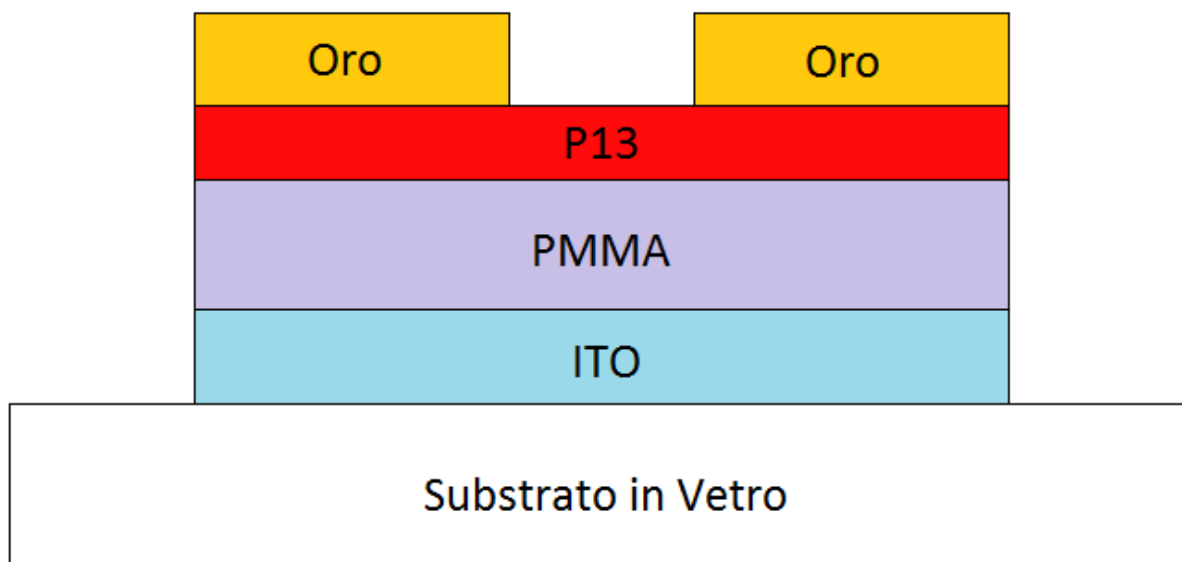


Fig. 6-1

L'analisi di tale struttura prevede una completa caratterizzazione delle caratteristiche di I-V (cap. [6.2](#)) e l'estrapolazione dei suoi parametri principali quali la tensione di soglia e la mobilità degli elettroni nel canale (cap. [6.3](#)).

Infine è stata applicata la tecnica di "Deep Level Transient Spectroscopy" (cap. [6.4](#)) descritta nel capitolo [4](#), e sono state osservate importanti differenze con i transistor alla quale è stato aggiunto il capping layer imitando maggiormente la struttura dell'OCST (cap. [6.5](#)).

6-1 – Descrizione del banco di misura

Tutti i dispositivi sono stati testati all'interno di una probe station completamente schermata dai disturbi esterni. Per effettuare i contatti sugli elettrodi si è fatto uso di micro-punte fissate a dei manipolatori. Per portare i collegamenti all'esterno della probe station si sono usati tre cavi coassiali (gate, source e drain) cablati direttamente ai supporti dei manipolatori.

La parte di acquisizione è stata affidata ad un parameter a quattro SMU (Source Measurement Unit) con il quale sono state possibili tutte le misure riportate. Lo strumento è dotato di uscite con cavi triassiali che limitano il leakage tra il conduttore di segnale e la calza esterna per mezzo di una calza di guardia. Nel connettersi alla probe station, essendo quest'ultima già schermata, si è sacrificata la schermatura a vantaggio della calza di guardia per mantenere ridotto il leakage.

6.2 - Caratteristiche Tensione-Corrente

Attraverso un parameter Agilent B1500 sono state misurate la caratteristica di uscita (Fig.6- 2) e la trans-caratteristica (Fig. 6-3).

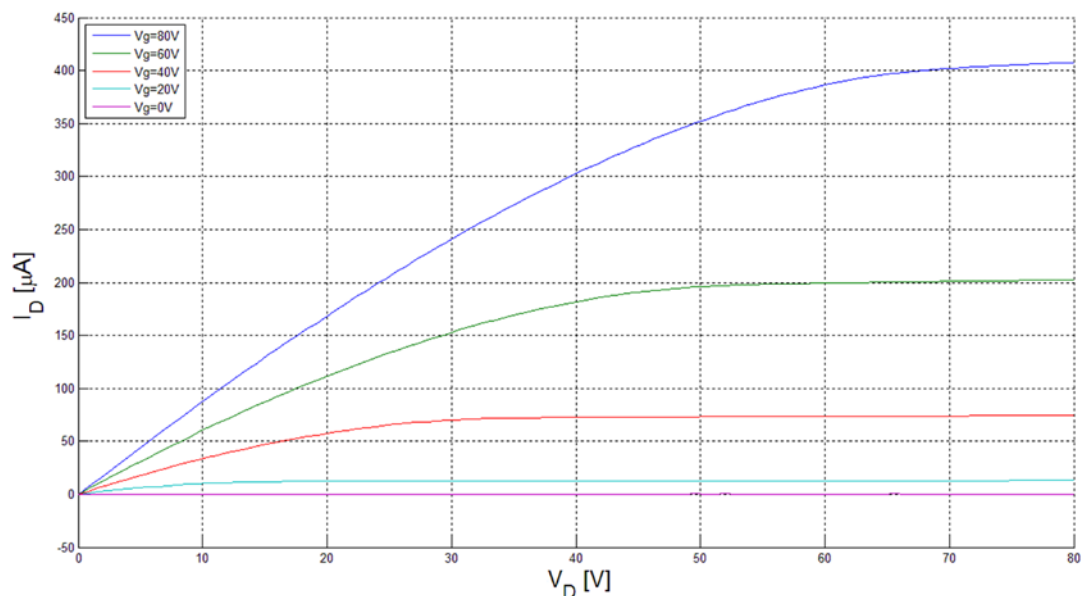


Fig. 6-2

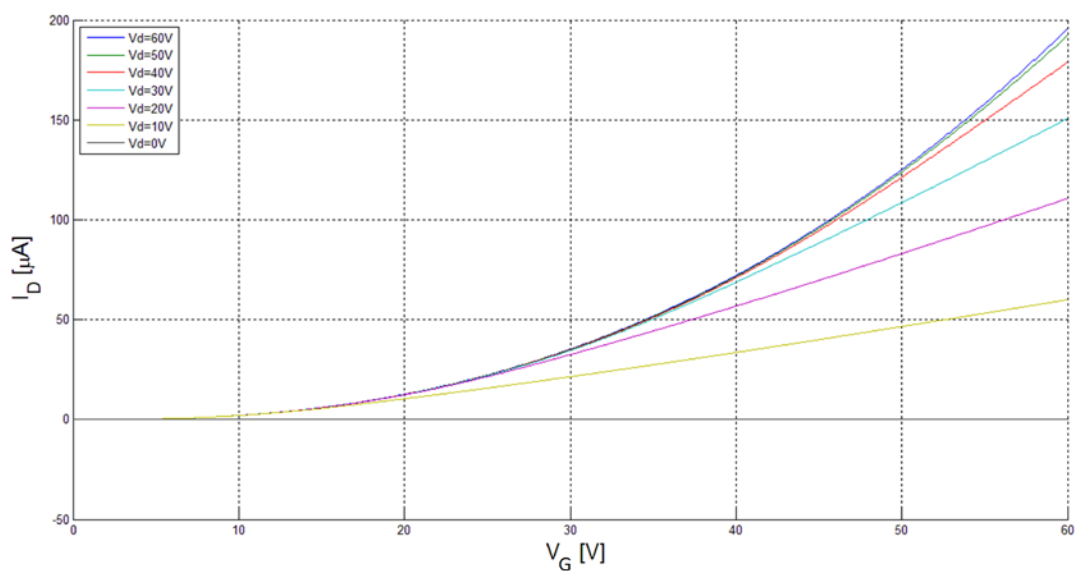


Fig. 6-3

Questi risultati mostrano come tale struttura abbia un ottimo comportamento come transistor, dove sono ben evidenti le regioni lineare e di saturazione.

Da tali grafici si può vedere come la resistenza del contatto di source (responsabile dell'iniezione dei elettroni) sia limitata, e come vi sia una buona modulazione della carica nel canale.

Un'ulteriore prova a favore del buon comportamento da transistor è data dalla misura della corrente di sottosoglia (con $V_{DS} = 60V$: Fig. 6-4) dalla quale si può osservare come vi sia l'effettivo “spegnimento” del transistor quando la tensione di gate (V_{GS}) tende a zero.

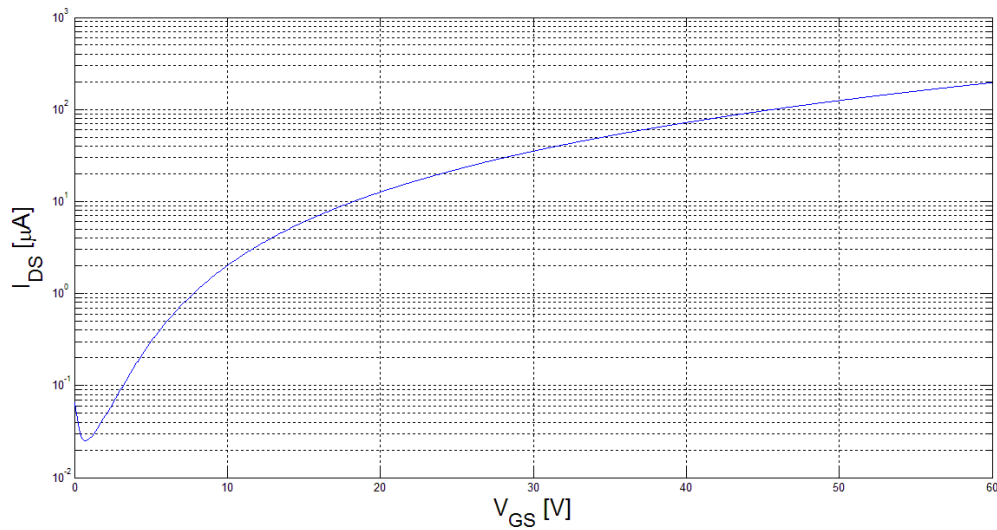


Fig. 6-4

La presenza di un minimo di corrente in Fig. 6-4 è dovuto alla corrente di leakage. Tale corrente non è direttamente attribuibile ad un passaggio di carica tra gate e canale attraverso il PMMA, ma è associabile ad un leakage diretto tra gate e drain (misura prelevata al drain) a causa delle grandi dimensioni degli elettrodi in aggiunta al fatto che l'ITO (elettrodo di gate) sia della stessa larghezza dell'intera struttura.

Inoltre, ai fini di studiare il dispositivo nelle regioni di funzionamento si sono effettuate altre due misure con range di tensione di 1V:

- La prima è una misura di I_D al variare di V_D tra 0V e 1V, con $V_G = 0V$ (Fig. 6-5)
- La seconda è una misura di I_D al variare di V_G tra 0V e 1V, con $V_D = 1V$ (Fig. 6-6)

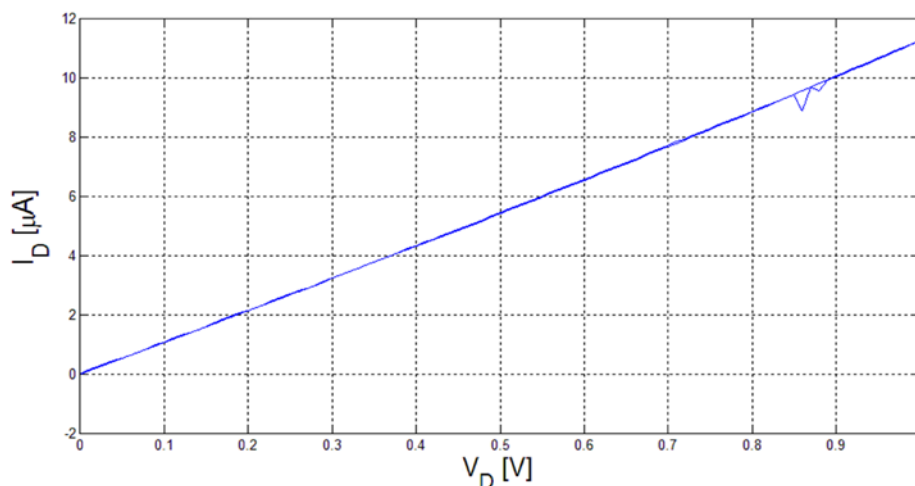


Fig. 6-5

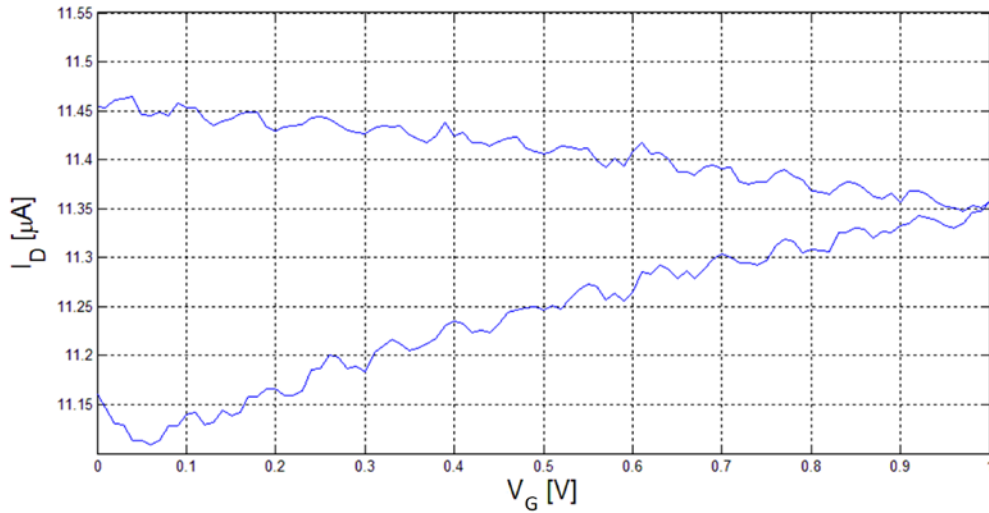


Fig. 6-6

Si può osservare come la corrente vari linearmente con la tensione di drain, denotando un comportamento puramente resistivo, ma di maggior importanza non vi è nessuna modulazione di corrente al variare della tensione di gate.

Con queste polarizzazioni quindi non vi è una significativa variazione di carica all'interfaccia isolante-semiconduttore, dunque nelle misure di impedenza che verranno trattate nel capitolo 7 si potrà trascurare un'eventuale regione di carica spaziale in tale regione.

6.3 - Tensione di soglia e mobilità

Nel ricavare la tensione di soglia e la mobilità del OTFT è utile richiamare le espressioni mostrate nel capitolo 2.2:

- La mobilità in un TFT assume la forma $\mu(V_{GS}) = \mu_0 \left(\frac{V_{GS} - V_T}{V_0} \right)^\alpha$
- La corrente in saturazione è data da $I_{DSsat} = \frac{\mu_0 C_i}{(\alpha+2)V_0^\alpha} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T)^{\alpha+2}$

Per cominciare occorre ricavare il valore del parametro α , e per fare ciò riscriviamo l'equazione di I_{DSsat} nel modo seguente:

$$I_{DSsat} = k \cdot (V_{GS} - V_T)^{\alpha+2}$$

Dove k racchiude in se tutti i termini indipendenti dalla tensione V_{GS} .

Si calcola ora la trans-conduttanza del transistor g_m :

$$g_m \triangleq \frac{dI_{DSsat}}{dV_{GS}} = k(\alpha + 2) \cdot (V_{GS} - V_T)^{\alpha+1}$$

Se si calcola il rapporto tra I_{DSsat} e g_m si ottiene quanto segue:

$$\frac{I_{DSsat}}{g_m} = \frac{1}{\alpha + 2} V_{GS} - \frac{V_T}{\alpha + 2}$$

Quest'ultima espressione rappresenta l'equazione della retta $y = mx + q$, dove $y = \frac{I_{DSsat}}{g_m}$, $x = V_{GS}$,

$$m = \frac{1}{\alpha + 2} \text{ e } q = -\frac{V_T}{\alpha + 2}.$$

Ora si possiedono tutte le informazioni teoriche per la stima di α .

Si parte dunque da una misura di corrente in regione di saturazione di Fig. 6-7. In questo caso si è scelto di effettuare la misura di I_D - V_G applicando una tensione di drain costante pari a $V_{DS} = 60V$, garantendo così la saturazione in tutto il range di scansione di V_{GS} .

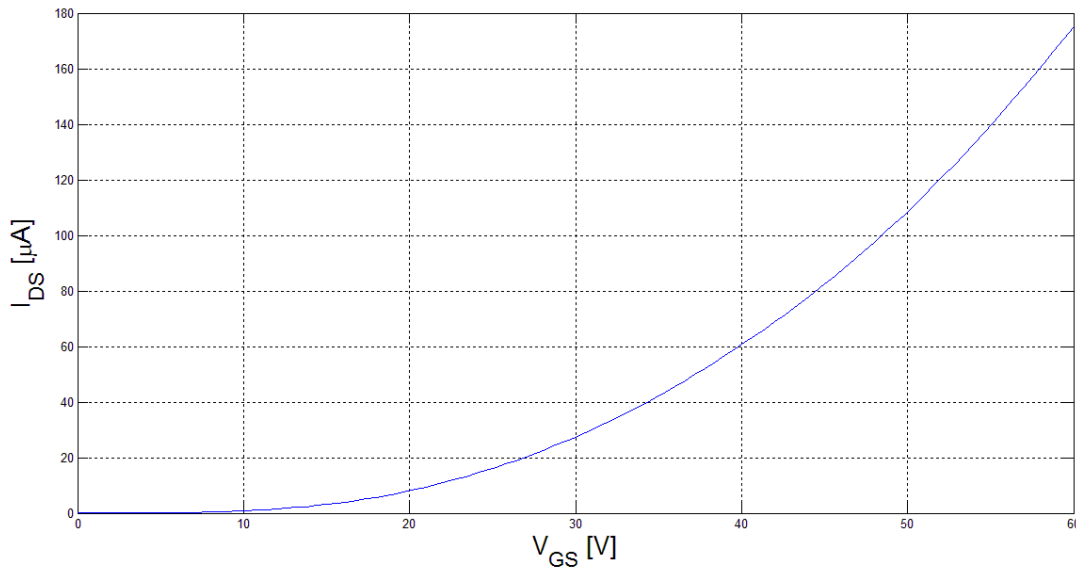


Fig. 6-7

Si procede quindi con il calcolo della trans-conduttanza effettuando il rapporto incrementale (dati campionati) tra I_{DS} e V_{GS} (rispettivamente misurate ed imposte), ottenendo così il grafico di Fig. 6-8, dove si vede che l'andamento è crescente e leggermente non lineare, in accordo con quanto detto fin ora.

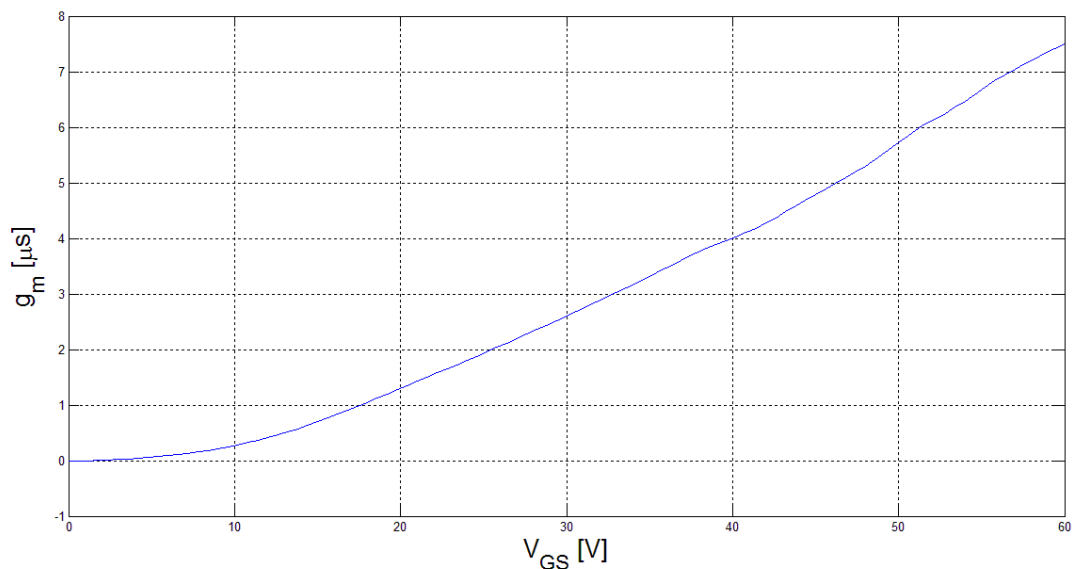


Fig. 6-8

Si può quindi ottenere la retta $y = mx + q$ graficando il rapporto I_{DS}/g_m in funzione della tensione V_{GS} applicata (Fig. 6-9).

Il grafico ottenuto mostra due picchi a basse tensioni. Questo è dovuto al leakage di corrente tra gate e drain (direttamente tra i due elettrodi, senza passare per il gate), corrente che decresce all'aumentare di V_{GS} . La corrente misurata è quindi la somma tra la corrente di canale e la corrente di perdita, dando luogo così ad un cambio di segno nella derivata (g_m). Calcolando quindi I_{DS}/g_m si ha uno zero per basse tensioni al denominatore, che dà luogo ai due picchi di Fig. 6-9.

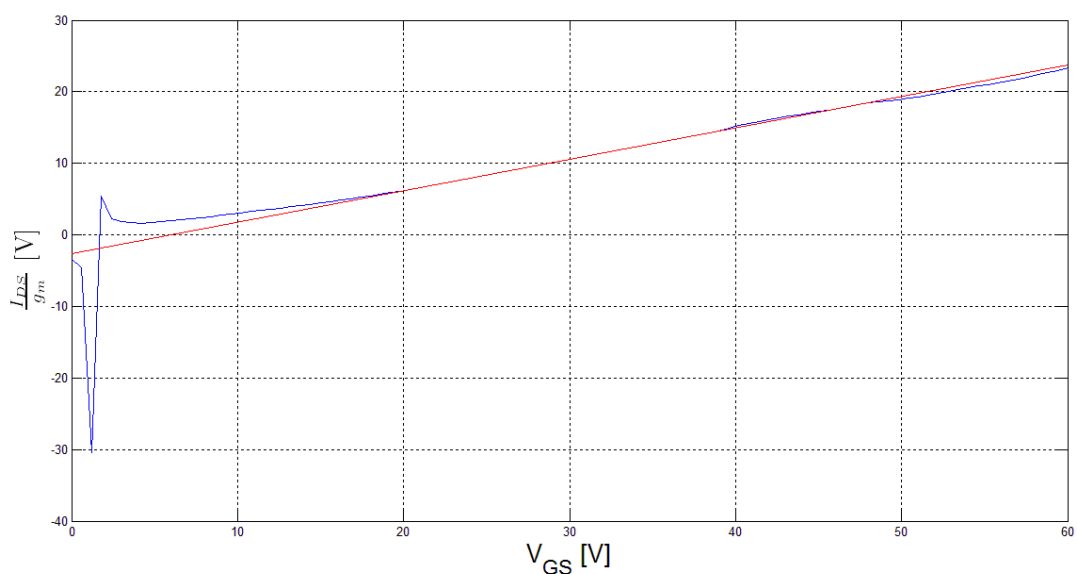


Fig. 6-9

Effettuando un'interpolazione lineare della curva in *Fig.6-9* (linea rossa), si possono estrapolare i parametri m e q dalla quale si possono calcolare non solo il parametro α , ma anche la tensione di soglia V_T :

- $\alpha = \frac{1}{m} - 2 = 0.285$
- $V_T = -q \cdot (\alpha + 2) \cong 6V$

Per quel che riguarda la mobilità si può osservare che:

$$I_{DSsat} = \mu(V_{GS}) \frac{C_i}{(\alpha + 2)} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T)^2$$

Da cui,

$$\mu(V_{GS}) = \frac{I_{DSsat}}{\frac{C_i}{(\alpha + 2)} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T)^2}$$

Secondo quest'ultima espressione si può quindi graficare la mobilità del transistor in funzione della tensione di gate applicata (*Fig. 6-10*)

Dove tutti i parametri sono noti:

- α e V_T appena calcolati
- $\frac{W}{L} = \frac{15 [\text{mm}]}{70 [\mu\text{m}]} \cong 214$; noto a partire dal layout del transistor
- $C_i = 7.08 \text{ nF/cm}^2$ ottenuta da una misura di capacità in condizione di saturazione

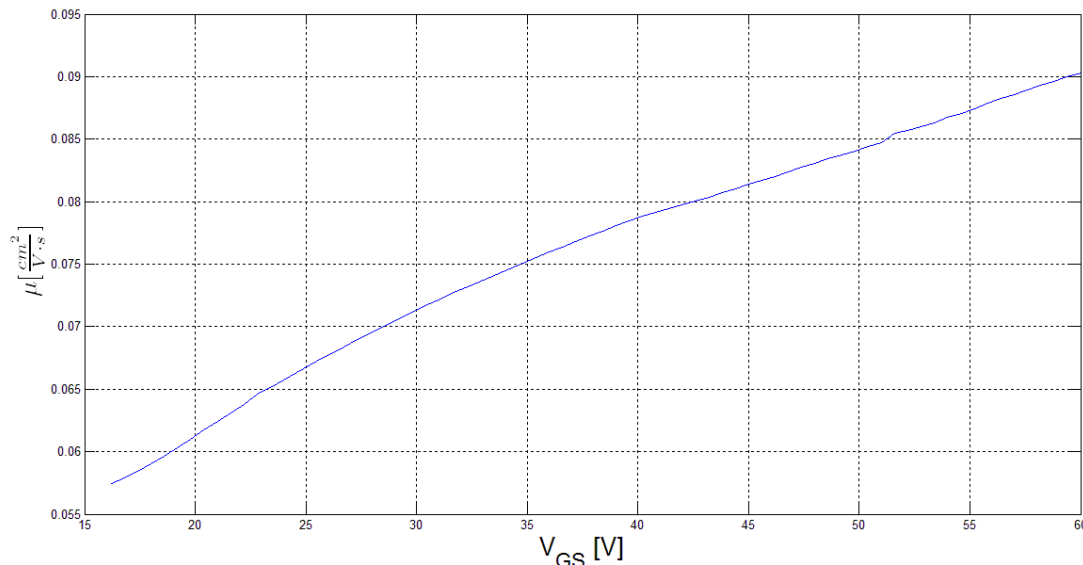


Fig. 6-10

Si osservi come effettivamente la mobilità aumenti con la tensione di gate, come descritte nel capitolo [2.2](#). Inoltre è importante far notare come i valori di mobilità (soprattutto per alti campi) siano del tutto onorevoli per un transistor organico.

6.4 - Applicazione della DLTS

Dopo aver messo a punto ed implementato la tecnica di spettroscopia dei difetti (DLTS, capitolo 4) su di un transistor organico in DH4T (capitolo 4.2), si è voluto effettuare lo stesso studio su di un altro materiale.

Essendo il P13 un n-trasportatore, al contrario del DH4T, tutte le condizioni di filling, con relative spiegazioni dei fenomeni alla base del transiente misurato, visti nel capitolo 4.2, risultano valide anche per i transistor in P13 a patto di un cambio di segno. Questo perché la struttura dei due transistor analizzati (p-TFT e n-TFT) é la stessa in entrambi i dispositivi (*Fig. 6-1*). Quello che cambia è solo il materiale utilizzato per realizzare il film semiconduttore, ed essendo il P13 un semiconduttore di tipo *n*, a parità di regione di funzionamento, le polarizzazioni sono le duali rispetto ad un p-trasportatore.

Dunque, analogamente a quanto fatto con i transistor in DH4T, si è imposto una condizione di filling della durata di 100s dopo i quali si sono svolti altri 20s di sensing. Questo è poi stato ripetuto a diverse temperature (10, 15 e 20°C), ottenendo i transienti riportati nel capitolo 9.8.

Le polarizzazioni di filling e sensing, sono state dettate in parte dall'esperienza ottenuta con lo studio degli stati trappola nel DH4T, in parte a partire dalla caratteristica di uscita di *Fig. 6-2*:

- $V_{DF} = 0V$ e $V_{GF} = -50V$
- $V_{DS} = 40V$ e $V_{GS} = 40V$

Una volta misurati i transienti, si sono ricavate le costanti di tempo dei transistori, permettendo di tracciare i diagrammi di Arrhenius di *Fig. 6-11* e di ricavare i seguenti parametri:

- $\sigma^2 = 0.0027eV^2$
- $\sigma = 52meV$
- $E_D = 103meV$

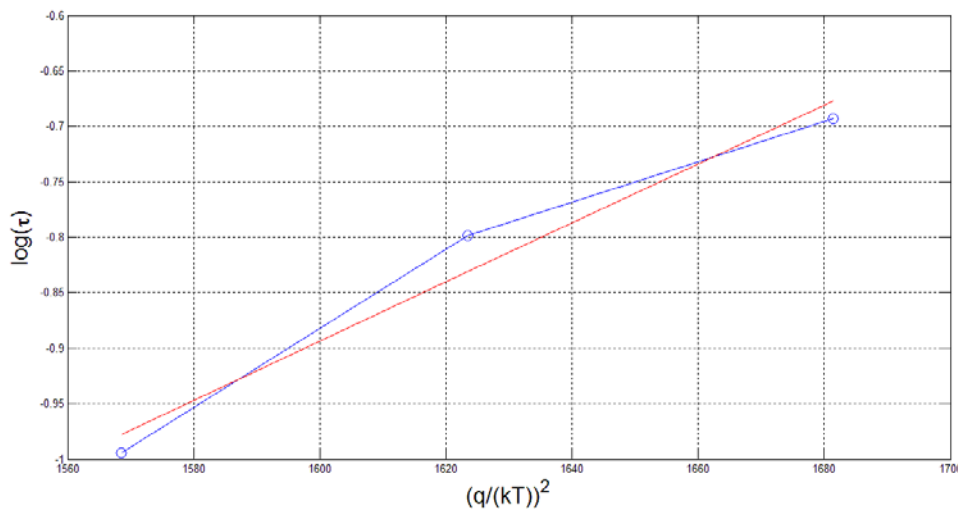


Fig. 6-11

6.5 – Aggiunta del capping layer

Nel capitolo [3.3](#) è già stato riportato come l'aggiunta di un capping layer non alteri le proprietà del transistor in P13, anche dopo un'esposizione prolungata ad una cultura cellulare.

Quello che si vuole osservare in questo capitolo invece, è la stabilità dei transistor non incapsulati.

A tale scopo si sono confrontati O-TFT con e senza capping layer, dopo un'esposizione ad agenti atmosferici per un periodo di 30 giorni.

Passato tale periodo i transistor sono stati incapsulati con l'aggiunta di un “getter”, ovvero un piccolo foglio che agisce da trappola per le impurità, il quale viene posizionato sopra i dispositivi prima dell'incapsulamento.

Se nel capitolo [3.3](#) non veniva evidenziata nessuna differenza rilevante tra i due dispositivi (TFT e TFT+capping), lo stesso non si può dire per i transistor appena descritti.

Per quel che riguarda gli OTFT senza il capping layer, il periodo esposizione non riporta alcuna alterazione significativa rispetto alle caratteristiche riportate nel capitolo [6.2](#).

Per quanto riguarda invece i transistor con i 50nm di P13 aggiuntivo, si osserva un forte degrado delle prestazioni (*Fig. 6-12*).

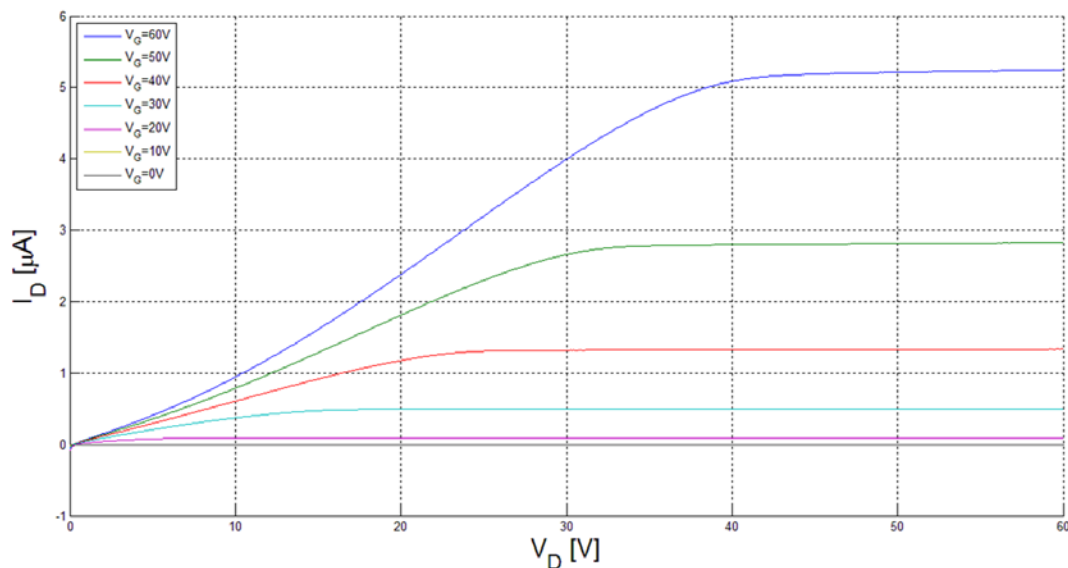


Fig. 6-12

Questo degrado è spiegabile da un forte assorbimento di impurità all'interno del materiale semiconduttore. Tali impurità sono attribuibili agli agenti atmosferici ai quali sono stati sottoposti i dispositivi e che nel caso dell'OTFT con capping layer, hanno trovato una “buona” superficie assorbente attraverso la quale diffondere all'interno del transistor.

Una volta ricco di impurità quindi, il transistor è caratterizzato da un forte degrado della mobilità, e ad un aumento della tensione di soglia.

Ovviamente alla base di tale assorbimento vi è la presenza del capping layer.

In un O-TFT privo del secondo strato di P13, è presente una minima regione esposta e malgrado questa sia proprio la regione più di interesse (regione di canale), lo strato semiconduttore è molto sottile. Uno spessore di 15nm cresciuto in modo uniforme al di sopra di un'unica superficie appositamente trattata per la crescita del P13, garantisce una buona cristallografia del materiale, che espone in modo compatto le catene alcano (idrofobe), limitandone l'assorbimento di specie chimiche indesiderate.

D'altro canto invece, nei TFT con capping layer, l'aggiunta di un'ulteriore strato spesso 50nm, non solo aumenta sensibilmente la superficie di semiconduttore esposta agli agenti atmosferici, ma introduce un maggior grado di disordine nella disposizione delle molecole di P13. Infatti, più uno film è spesso, più alto sarà il grado di disordine negli ultimi strati depositati, inoltre questo secondo film viene depositato sopra una superficie non planare composta da materiali diversi (P13 e l'oro degli elettrodi). Il tutto causa una minor cristallinità del semiconduttore, in cui le molecole di P13 non sono disposte in modo compatto le une con le altre, ne tantomeno orientate tutte nella stessa direzione. Dunque la superficie esterna non è più caratterizzata da catene idrofobe ben ordinate, ma da una struttura "caotica" equivalente, dal punto di vista macroscopico, ad una spugna, nella quale risulta semplice per diverse specie chimiche diffondere all'interno.

Nel dimostrare quanto appena detto, diviene fondamentale il getter inserito con l'incapsulamento. Tale superficie attira verso di se tutte le impurità precedentemente entrate nel semiconduttore che viene, in un certo senso, "ripulito" da questi agenti estranei.

Questo processo è chiaramente non immediato, tanto più che le impurità maggiormente critiche si trovano in prossimità del canale e quindi lontano dal getter.

Tuttavia è possibile osservare come dopo un periodo di 70 giorni vi sia stato un netto miglioramento delle proprietà del transistor in esame (*Fig. 6-13*).

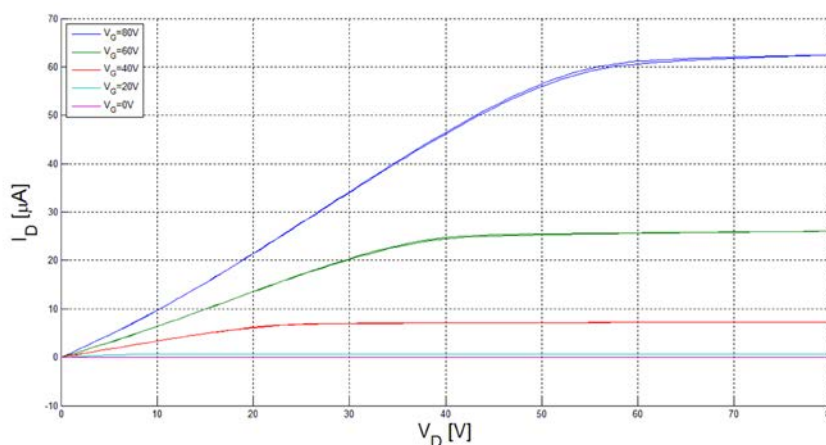


Fig. 6-13

Essendo tale processo, di “purificazione” del materiale, dettato unicamente dalla diffusione delle impurità verso il getter, una tecnica per accelerarne il fenomeno risulta quella di aumentarne la temperatura. Di fatto, la diffusione è legata all’agitazione termica dei materiali, ed in assenza di un gradiente di concentrazione, tende a favorire una diffusione casuale.

Tuttavia la presenza del getter fa sì che il processo di diffusione abbia una direzione preferenziale e quindi l’aumento di temperatura diviene un fattore che agevola lo spostamento delle sostanze parassite.

La verifica di quanto detto si può trovare in *Fig. 6-14*, ottenuta dopo aver sottoposto il dispositivo ad una temperatura di 100°C per la durata di un’ora e poi lasciato raffreddare lentamente per 24 ore (processo termico che favorisce anche l’annealing del P13). Tuttavia accelerare tale processo va a causare instabilità ad alti campi, a causa della maggior mobilità (temporanea) delle impurità. Tale misura va confrontata con la misura in *Fig. 6-13*, che è stata svolta subito prima del processo termico.

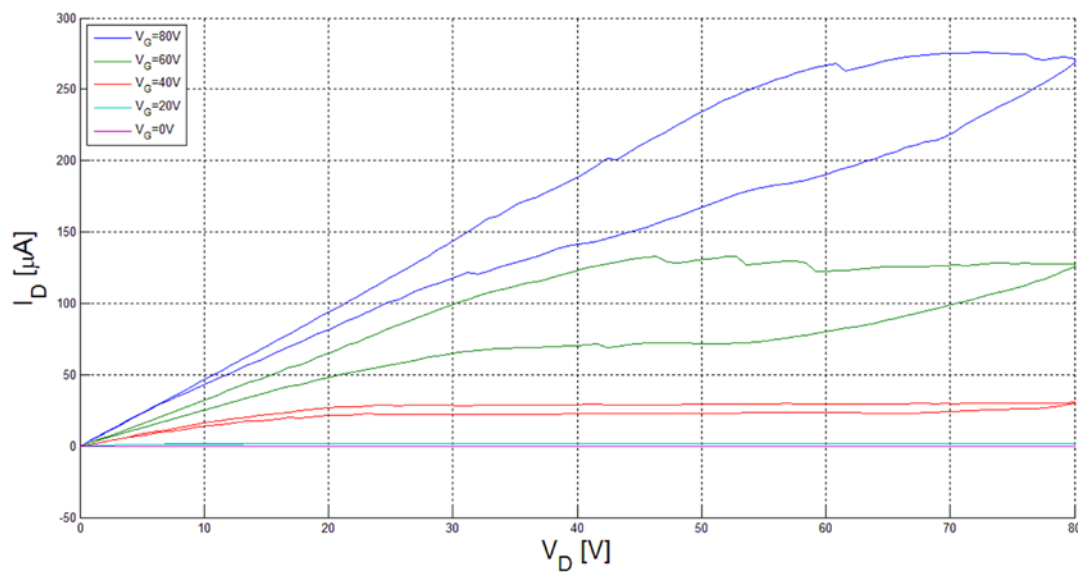


Fig. 6-14

Infine, in Fig. 6-15 la caratterizzazione dopo ulteriori 30 giorni dal trattamento termico in cui sono sparite le instabilità precedentemente osservate in Fig. 6-14 (si sono comunque scelte tensioni di misura “ridotte”), a riprova che il processo di cattura di ioni da parte del getter è un processo lungo che mette in luce le limitazioni e criticità nel processo di deposizione del capping layer.

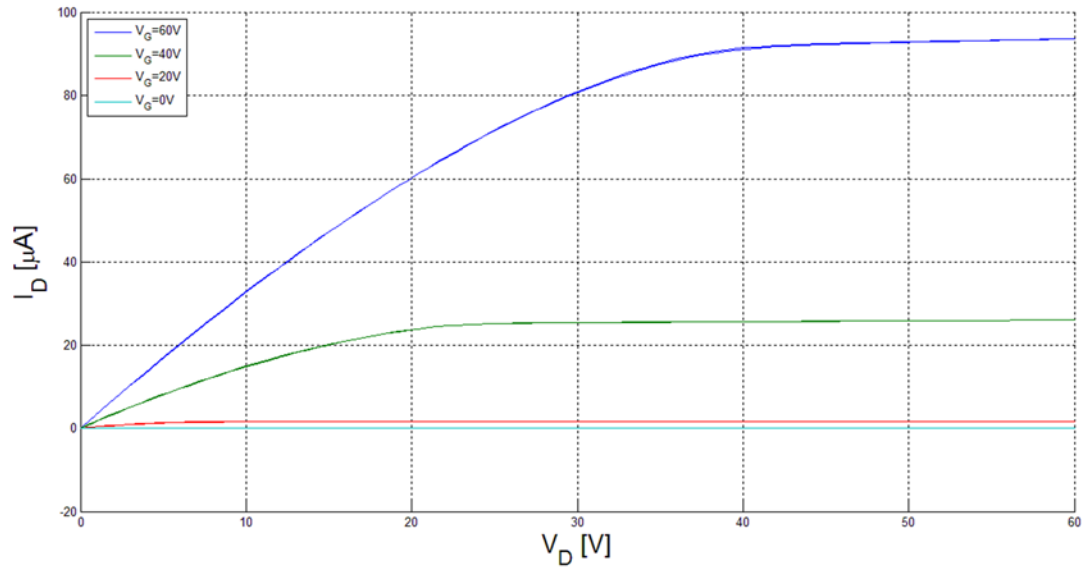


Fig. 6-15

7 - Caratterizzazione degli Stack

Ai fini di studiare le diverse interfacce che compongono il dispositivo multistrato, sono state fornite delle strutture Stack sulle quali poter svolgere misure di corrente e di impedenza.

Ogni tipo di struttura è stato completamente analizzato e dalle misure fatte sono stati estrapolati dei modelli circuitali ed è stata analizzata la stabilità dei materiali nelle diverse condizioni operative.

È importante notare il fatto che ogni struttura venga corredata di un'apposita vaschetta in cui introdurre la soluzione salina in cui immergere l'elettrodo di platino, nonostante la presenza della soluzione fisiologica sia introdotta solo a dispositivo completo, ovvero nella sola struttura comprendente lo strato di capping (sezione [7.6](#)).

Risulterebbe infatti intuitivo usare la salina come contro-elettrodo (come riferimento di massa è stata presa la salina in tutte le misure) solo nell'ultima struttura, mentre per le altre strutture realizzare un semplice condensatore depositando un elettrodo metallico, come può esserlo l'oro.

Tuttavia, risulta importante comprendere come i diversi materiali che compongono l'O-CST interagiscano elettrochimicamente con una soluzione ionica, per quanto i vari gruppi ionici che compongono la soluzione sono molto piccoli rispetto alle dimensioni molecolari del materiale semiconduttore e possono quindi diffondere con o senza l'applicazione di un campo elettrico, interagendo con le diverse interfacce del dispositivo in esame.

7.1 – Descrizione del banco di misura

I dispositivi sotto test sono stati posizionati all'interno di un box interamente metallico per schermare eventuali rumori esterni. Per contattare i dispositivi si è fatto nuovamente uso dei manipolatori che montano una micro punta nel caso degli elettrodi di ITO e oro, mentre montano un filo di platino nel caso si debba contattare la salina. Tutte le misure in corrente sono svolte tramite un parameter a due canali di uscita. Le misure di impedenza invece, sono state ricavate attraverso un analizzatore di spettro di impedenza con un range di frequenze compreso tra 10Hz e 32MHz.

Tutti i cablaggi sono stati realizzati con cavi coassiali (non ci sono problemi di leakage per le tensioni di interesse).

7.2 – Conduzione ionica

Nell'analizzare gli stack che formano la struttura verticale dell'O-CST, è fondamentale comprendere i principi base della conduzione per mezzo di una soluzione elettrolitica (nel nostro caso NaCl: soluto presente in maggior concentrazione nella coltura batteriologica).

Si ha di fatto a che fare con una cella elettrochimica la cui modellizzazione è suddivisibile in quattro fasi legate ad altrettanti processi fisici:

- Conduzione di bulk
- Formazione di un doppio layer capacitivo
- Trasferimento di carica all'interfaccia
- Diffusione

Conduzione di bulk

Essendo una soluzione un mezzo isotropo e omogeneo, si può osservare che il moto degli ioni non presenta una direzione preferenziale e che gli ioni stessi (sia positivi che negativi) sono distribuiti in modo uniforme in tutto (nella regione di bulk) il solvente. Ne consegue che presa una qualunque sezione di soluzione ed integrandone la carica la risultante totale è nulla.

L'applicazione di una differenza di potenziale impone una direzione preferenziale al moto degli ioni. Dunque il trasporto di carica lontano dalle interfacce è legato alla deriva degli ioni (sia anioni che cationi) che si muovono sotto l'azione del campo elettrico applicato. La velocità di spostamento degli ioni viene limitata dalla viscosità del solvente che agisce come una resistenza secondo la nota legge

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

Dove ρ è la resistività della soluzione che nel caso della salina utilizzata, è stata calcolata attraverso una misura di conducibilità:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{16.66 [mS/cm]} \cong 60 \Omega \cdot cm$$

Mentre i parametri della dimensione della cella L e A (lunghezza e area) non sono in generale noti con precisione e quindi la resistenza viene solitamente calcolata attraverso una misura di EIS.

Formazione di un doppio layer capacitivo

Spostando ora l'interesse verso gli elettrodi, l'aggiunta di una superficie solida (in generale di una seconda fase) ha come effetto immediato la perdita dell'isotropia degli ioni. Ovvero non è più possibile affermare che le particelle nel liquido siano libere di muoversi in una qualsiasi direzione.

Come diretta conseguenza si ha che l'integrale della carica di una sezione parallela all'interfaccia (assunta piana per semplicità) è in generale diverso da zero.

Si ha di fatto un adsorbimento di una specie ionica da parte dell'elettrodo (sia esso metallo e semiconduttore), che risponde con un eccesso di carica di segno opposto (elettroni o lacune) all'interfaccia. Si ha quindi uno strato di carica elettronica nell'elettrodo (con formazione di una regione di carica spaziale nel caso di un semiconduttore) ed uno strato di carica ionica in soluzione che formano quello che viene chiamato doppio layer capacitivo.

All'interfaccia tra solido e liquido si ha così una caduta di potenziale in una regione di spazio molto sottile (pochi nanometri). Tale caduta di potenziale è legata alla quantità di carica coinvolta e quindi all'adsorbimento che l'elettrodo presenta nei confronti del soluto.

Un primo modello prevede la formazione di uno strato compatto di ioni (strato di Helmholtz) parallelo all'interfaccia che neutralizza interamente la carica nell'elettrodo. Tuttavia tale rappresentazione non è sufficientemente accurata, in quanto il modello di Helmholtz prevede che il valore di capacità associato alla formazione del double layer sia indipendente dal potenziale applicato alla cella, mentre l'evidenza sperimentale confuta tale ipotesi.

Tale modello può essere esteso introducendo la presenza di un strato diffuso di ioni la cui concentrazione diminuisce allontanandosi dall'interfaccia secondo la statistica di Maxwell-Boltzmann.

Dunque una modellizzazione sufficientemente attendibile prevede che all'interfaccia, a diretto contatto con l'elettrodo, vi sia uno strato di particelle dovute al solvente che vengono adsorbite. In seguito vi è il layer compatto di Helmholtz parzialmente interdiffuso in entrambe le direzioni ortogonali all'interfaccia.

Per concludere si ha lo strato diffuso in cui la concentrazione di ioni passa da quella corrispondente allo strato compatto a quella di bulk.

Analizzando il profilo di potenziale si ha dunque che a partire dall'interfaccia il potenziale cala linearmente in una regione di spazio molto ristretta (strato compatto) per poi assumere un andamento esponenziale che si estingue molto rapidamente.

Per quanto detto dunque la formazione di tale layer è legata a molte variabili tra cui la scelta dell'elettrodo, il tipo di solvente e le specie ioniche con relative concentrazioni, impurità ed irregolarità della superficie, temperatura e potenziale degli elettrodi.

Trasferimento di carica all'interfaccia

Avendo in una regione molto sottile di spazio due accumuli di carica opposta, non sorprende che vi possa essere un trasferimento di carica dall'elettrodo alla salina e viceversa. Questo passaggio di carica avviene per mezzo di reazioni di ossido-riduzione e corrosione all'interfaccia ed è, in prima approssimazione, linearmente legato al potenziale elettrico applicato.

Più rapidamente avviene la reazione chimica e più la resistenza associabile a questo processo è piccola.

È importante osservare che in queste reazioni di ossidazione (corrosione e ossidoriduzione) si ha la presenza di ioni metallici che possono diffondere nella soluzione e viceversa ioni facenti parte del soluto originale che possono diffondere nel semiconduttore, soprattutto se si raggiungono polarizzazioni sufficienti da innescare fenomeni di elettrolisi.

Diffusione

Infine occorre tenere presente della diffusione degli ioni che dipende dalla frequenza del piccolo segnale. Infatti ad alte frequenze gli ioni non devono percorrere “grandi” distanze, come invece succede per le basse frequenze.

Per descrivere la diffusione si possono usare le leggi di Flick:

- Prima legge di Flick: $j_o(x, t) = -D_o \left(\frac{\partial C_o(x, t)}{\partial x} \right)$
- Seconda legge di Flick: $\frac{\partial C_o(x, t)}{\partial t} = D_o \left(\frac{\partial^2 C_o(x, t)}{\partial x^2} \right)$

Dove D_o è il coefficiente di diffusione e C_o è la concentrazione di bulk della specie ionica O .

Risolvendo le equazioni di cui sopra imponendo opportune condizioni al contorno che tengono conto sia della forma che della dimensione della cella elettrolitica si può ottenere l'impedenza di Warburg:

$$W = \frac{Z_0}{\sqrt{j\omega}} \tanh \sqrt{j\tau_d \omega}$$

Con,

$$Z_0 = \frac{RT}{n^2 F^2 C_o A \sqrt{D_o}} \text{ e } \tau_d = \frac{d^2}{D_o}$$

Dove R è la costante molare dei gas, n è il numero di portatori coinvolti, F è la costante di Faraday e d .

Modello della cella elettrolitica

Mettendo assieme quanto detto fin'ora possiamo ottenere il modello circuitale di Randles (*fig. 7-1*) dove R_s rappresenta la conduzione di bulk, R_{ct} rappresenta il trasferimento di carica, C_{dl} la capacità del doppio strato e W l'impedenza di Warburg

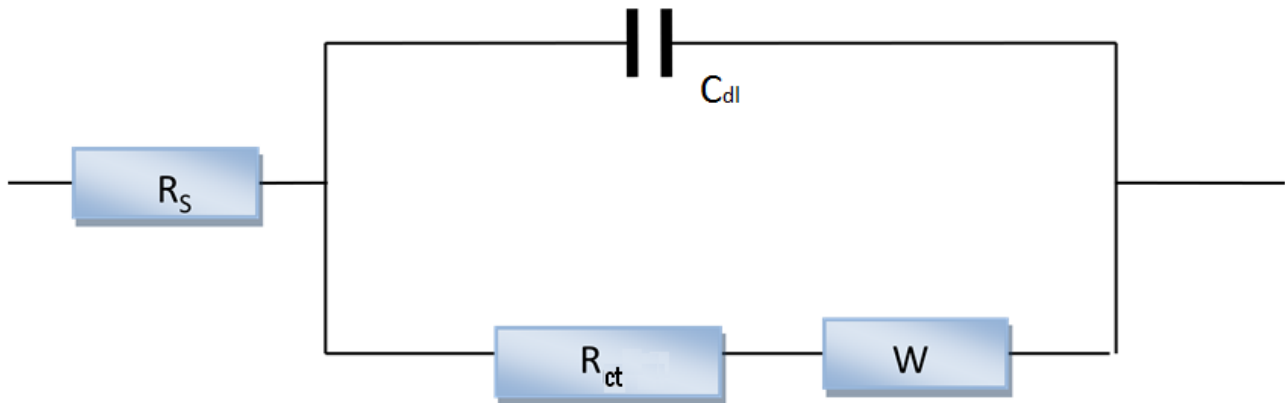


Fig. 7-1

È importante notare come dal punto di vista pratico, e forse anche più intuitivo, risulta più semplice calcolare il circuito di *fig. 7-2*, dove l'impedenza di Warburg viene messa in serie al parallelo RC e tale semplificazione viene supportata dal fatto che non vi è grossa differenza nella risposta in frequenza tra i due circuiti (*fig. 7-1* e *fig. 7-2*).

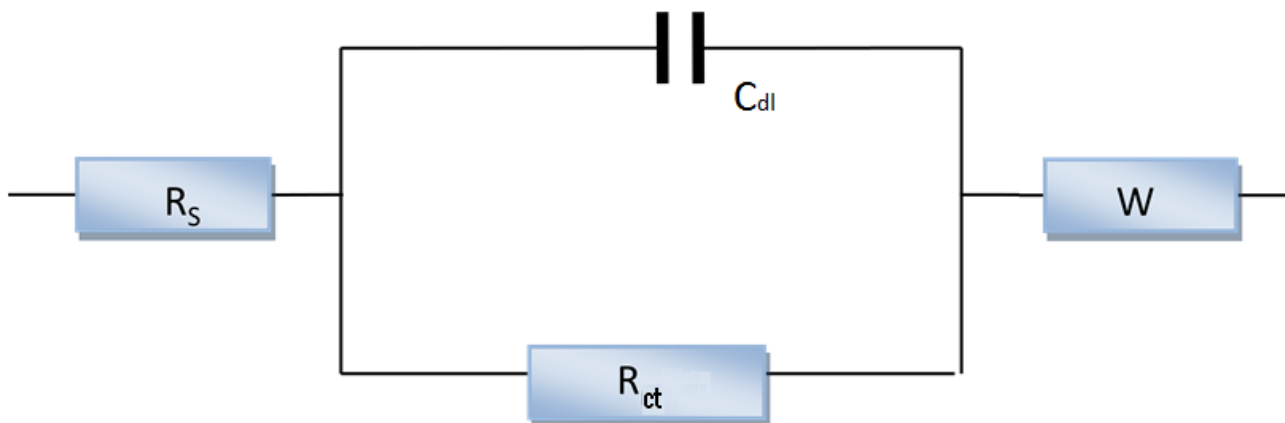


Fig. 7-2

7.3 - Stack ITO-PMMA-Salina

In Fig. 7-3 viene mostrata la struttura (non in scala) del stack misurato.

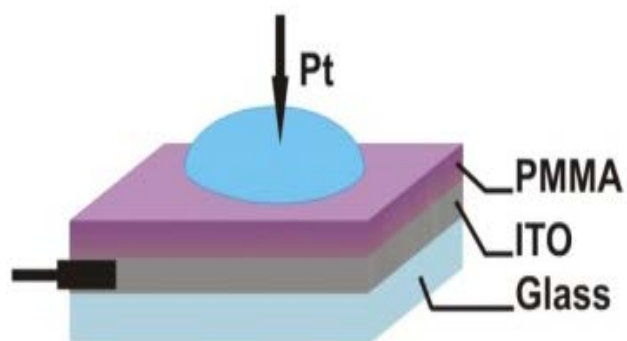


Fig. 7-3

Come prima cosa è stata svolta una misura di corrente (Fig. 7-4) in un intervallo di tensioni tra 0V e 1V. Tale misura è chiaramente caratterizzata da una marcata isteresi.

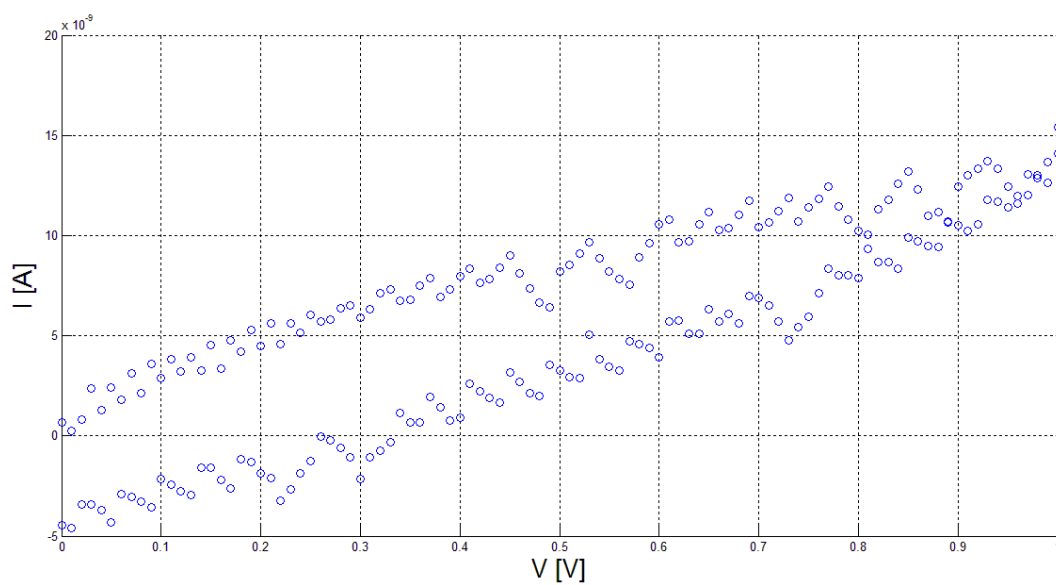


Fig. 7-4

Andamenti di questo tipo sono indice di un intrappolamento di carica all'interno del materiale e sono accentuati dall'applicazione di un bias di tensione, come viene mostrato in Fig. 7-5 dove è stato applicato una bias di 1V per dieci minuti.

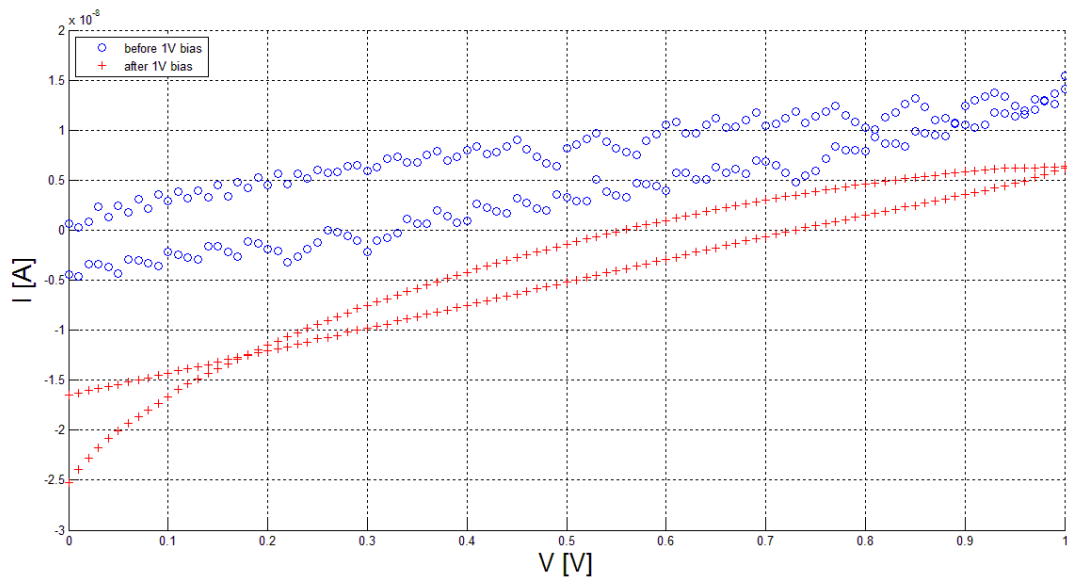


Fig. 7-5

Questo intrappolamento di carica è dovuto all'infiltrazione di ioni negativi (Cl^-) all'interno del PMMA. Gli ioni una volta penetrati all'interno dell'isolante agiscono creando un delta di carica negativo che si sovrappone alla tensione applicata spiegando l'isteresi ed il cambio di segno della corrente.

Inoltre occorre ricordare che questi dispositivi non possono essere incapsulati, e quindi sono sottoposti a tutti gli agenti atmosferici che come si è visto nel capitolo [6.5](#) possono diffondere facilmente all'interno dei materiali.

La diffusione degli ioni all'interno del materiale non è causa solo dell'isteresi di corrente, ma causa anche difficoltà nelle misure di impedenza (valido per tutti gli stack):

- Ad alte frequenze l'intrappolamento (primi punti della misura), la presenza di un transitorio dovuto all'applicazione di un bias altera il punto di lavoro durante la misura
- A basse frequenze la diffusione degli ioni dovuti all'applicazione di un piccolo segnale può essere tale da far sì che le particelle cariche penetrino in profondità alterando nuovamente punto di lavoro.

Infine è stata applicata una tecnica di "Electrochemical Impedance Spectroscopy" (EIS) in un range da 500kHz a 10Hz. Non è stato possibile scendere a frequenze più basse a causa dei bassi valori di corrente misurati a cui viene sovrapposto un forte rumore.

La misura di EIS (*Fig. 7-6*) è stata svolta dapprima applicando un bias di 0V, in seguito applicando un bias di 1V.

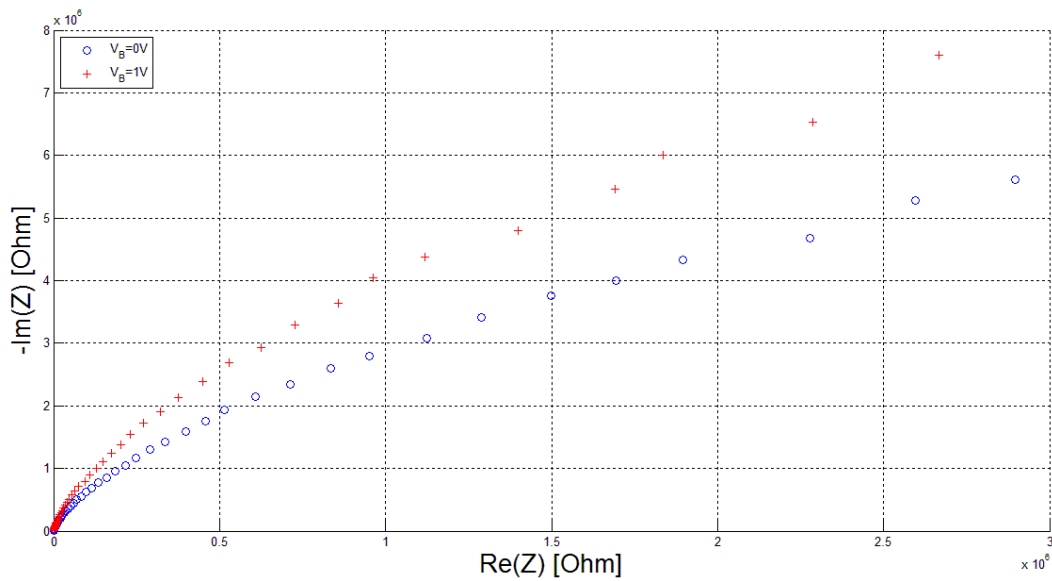


Fig. 7-6

Dai cambiamenti che si osservano nel passare da $V_B = 0V$ a $V_B = 1V$ si può ipotizzare che l'aumento di tensione provochi un leggero aumento di resistenza in un modello $C_p R_p$. Questo però non può essere affermato con certezza in quanto risulta difficile effettuare un'interpolazione delle curve misurate, sia a causa dei problemi citati sull'instabilità del punto di lavoro, sia per la scarsità di punti in bassa frequenza che in questo caso non permettono di osservare in modo sufficientemente accurato la risposta della salina.

Tuttavia, ulteriori misure effettuate su di un diverso dispositivo nominalmente con la stessa struttura, mettono in luce (*Fig. 7-7*) un diverso contributo, evidenziando un'instabilità nel processo di deposizione del PMMA.

L'andamento di *Fig. 7-7* rispecchia la forma teorica della cella di Randles (*Fig. 7-1*) ed assumendo quindi che l'innalzamento della curva sia attribuibile ad un aumento di R_{CT} si deduce che bias positivi abbiano come effetto la riduzione delle reazioni chimiche che causano il trasferimento di carica favorendo la formazione del doppio strato capacitivo.

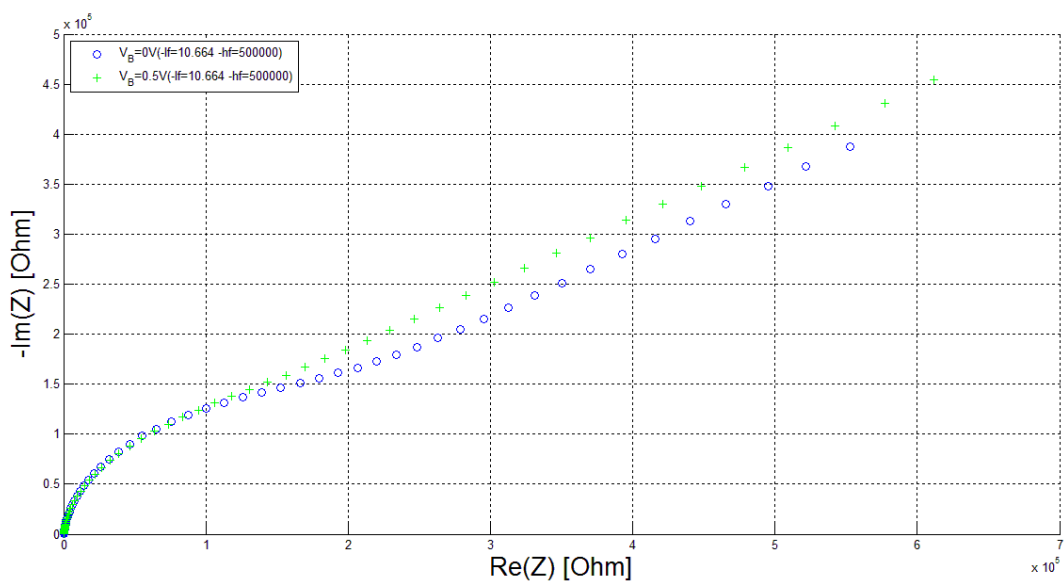


Fig. 7-7

Utilizzando il modello proposto di Fig. 7-2 si è potuto realizzare una prima interpolazione (Fig. 7-8), che tuttavia risente ancora di imperfezioni che non escludono l'instabilità del dispositivo.

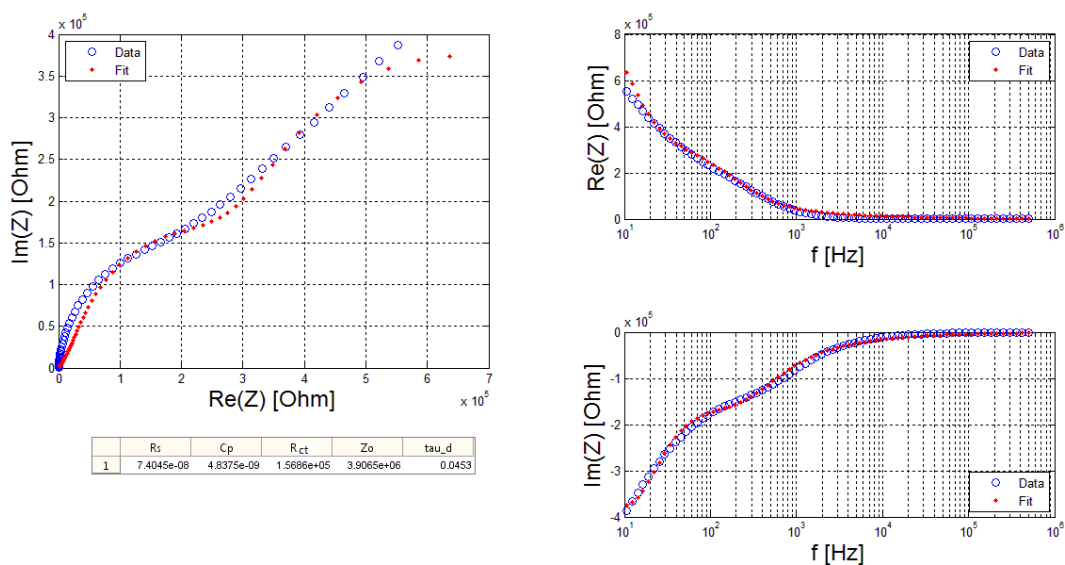


Fig. 7-8

7.4 - Stack ITO-PMMA-P13-Salina

In Fig. 7-9 viene mostrata la struttura relativa a questo capitolo.

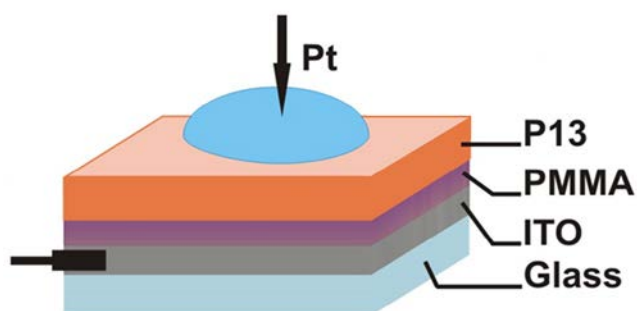


Fig. 7-9

Si ha già avuto modo di osservare come una vasta superficie di P13 (soprattutto se spesso), esposta agli agenti atmosferici, sia caratterizzata dall'assorbimento di impurità. Questo, unito all'aggiunta di una soluzione ionica, fa sì che anche questa struttura sia caratterizzata da forti isteresi (Fig. 7-10). Inoltre la deposizione di uno strato aggiuntivo di materiale ne aumenta la resistenza con conseguente misure di corrente molto ridotte.

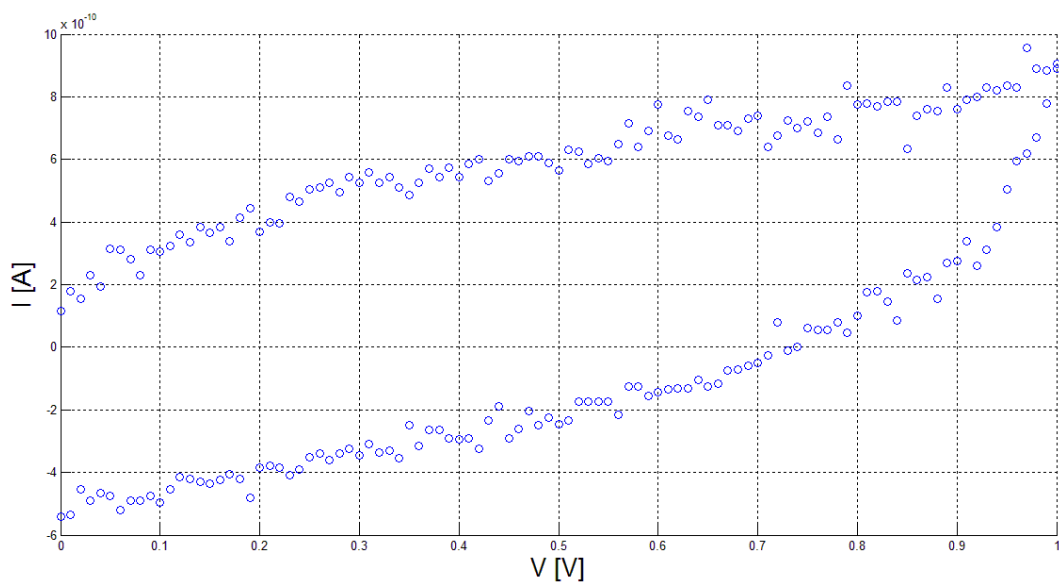


Fig. 7-10

Si può inoltre notare, come misure ripetute in cui vi sia l'applicazione di un bias, comportino anche l'aumento della corrente (*Fig. 7-11*). Questo porta ad ipotizzare che l'applicazione di bias superiori al volt possano in qualche modo ridurre lo spessore del film, con conseguente riduzione della resistenza serie.

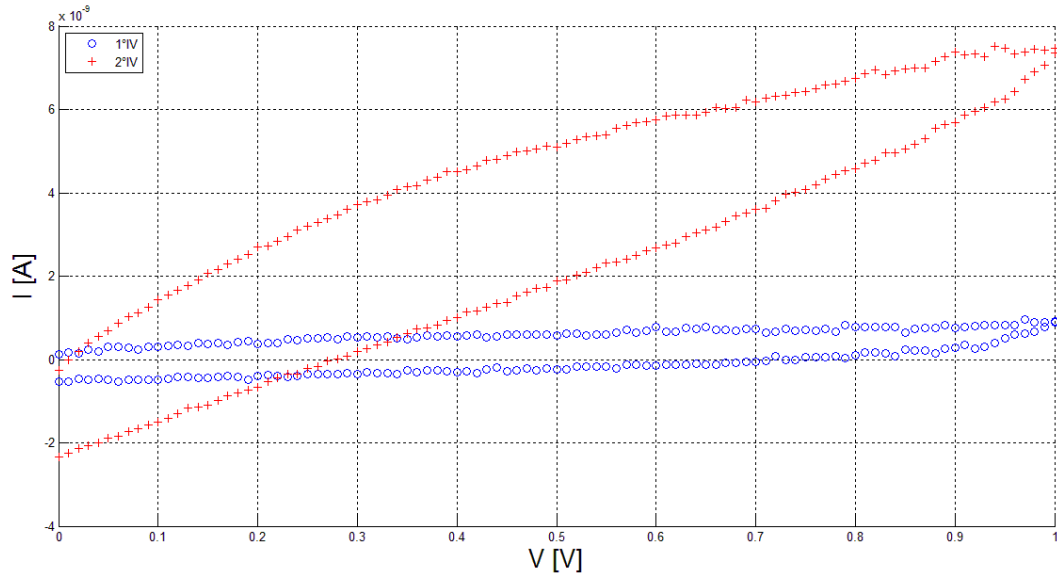


Fig. 7-11

Anche per questa struttura si sono svolte misure di EIS (da 500kHz a 10Hz, *Fig. 7-12*) ed ancora una volta sono affette da rumore e difficoltà di interpolazione. Tuttavia, potendo trascurare la formazione di una regione di carica spaziale all'interfaccia PMMA-P13 (vedi capitolo [6.2](#)) si può ritenere valido lo stesso modello utilizzato per descrivere la struttura precedente (cap. [7.3](#)).

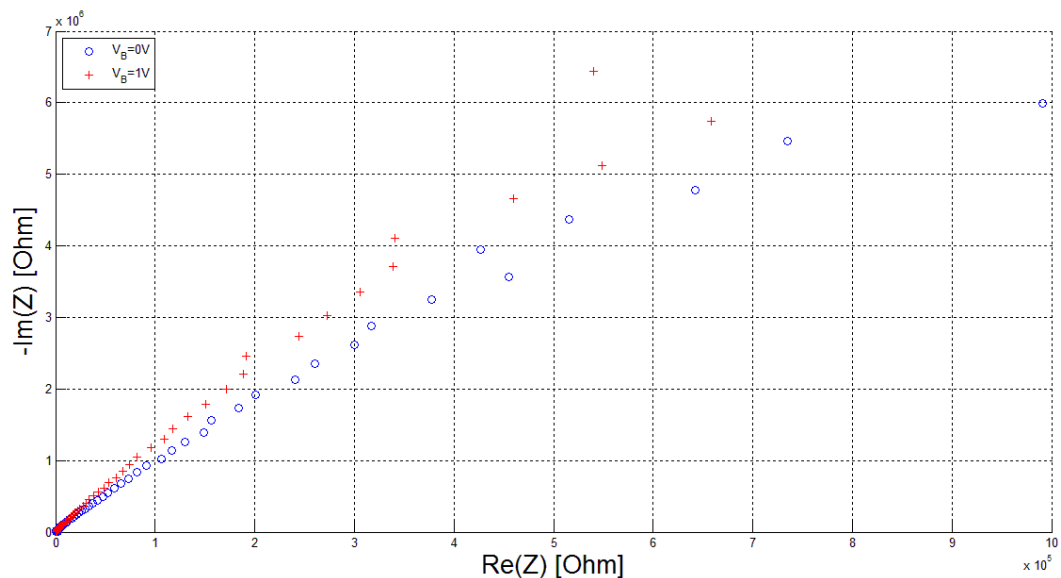


Fig. 7-12

Le misure di EIS vengono utili anche per verificare l'ipotesi sul calo della resistenza. In Fig. 7-13 sono rappresentate due EIS con bias $V_B = 0$, in cui viene evidenziata la regione ad alta frequenza dove l'intercetta con l'asse reale coincide con la resistenza serie R_S .

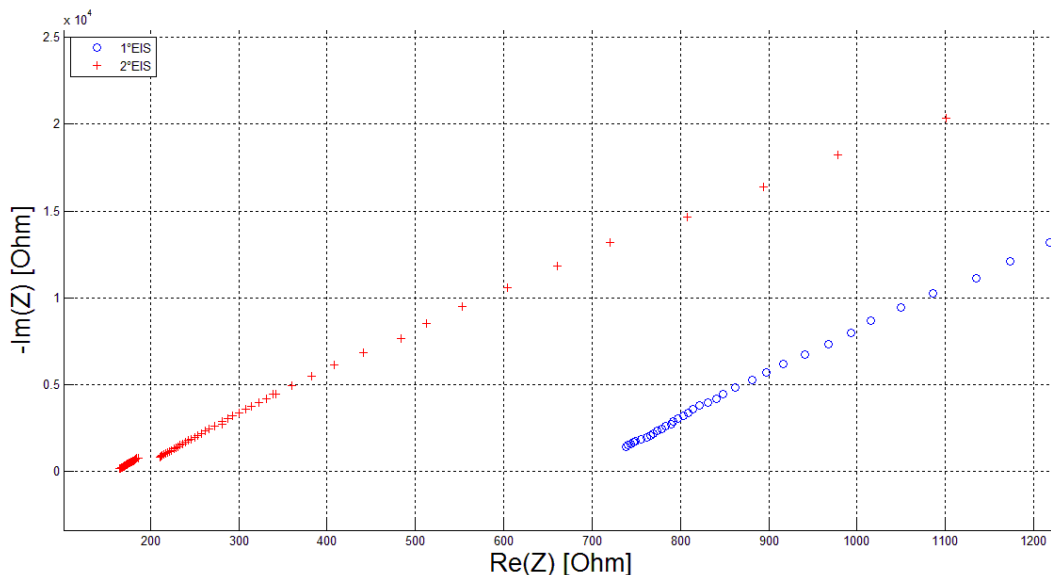


Fig. 7-13

Questi risultati mettono in luce come l'applicazione di tensioni dell'ordine del volt o superiori si ripercuotano con una corrosione-scioglimento del P13.

Malgrado le misure prima e dopo l'applicazione di bias di 2V non abbiano evidenziato variazione macroscopiche del pH della soluzione, è importante notare che per i campi di interesse si ottiene l'elettrolisi dell'acqua con conseguente sintesi di idrossido di sodio che agisce come solvente per molti materiali organici.

Questo fenomeno è stato verificato ad occhio nudo con le strutture dei capitolo [7.5](#) e [7.6](#) (l'oro e 50nm di P13 sono ben visibili contro la semitrasparenza del PMMA e di 15nm di P13) in cui si è ottenuto un completo scioglimento dello strato di oro e dello strato di capping (P13) a seguito dell'applicazione di un bias in tempi che vanno dai dieci ai trenta minuti a seconda della tensione. In assenza di bias applicati la presenza della salina non ha mostrato alterazioni nemmeno dopo un periodo di 3 giorni.

Infine, come ulteriore prova a dimostrazione dei transitori dovuti all'intrappolamento di carica in Fig. 7-14 viene mostrato una misura di corrente durante l'applicazione di un bias di 1V.

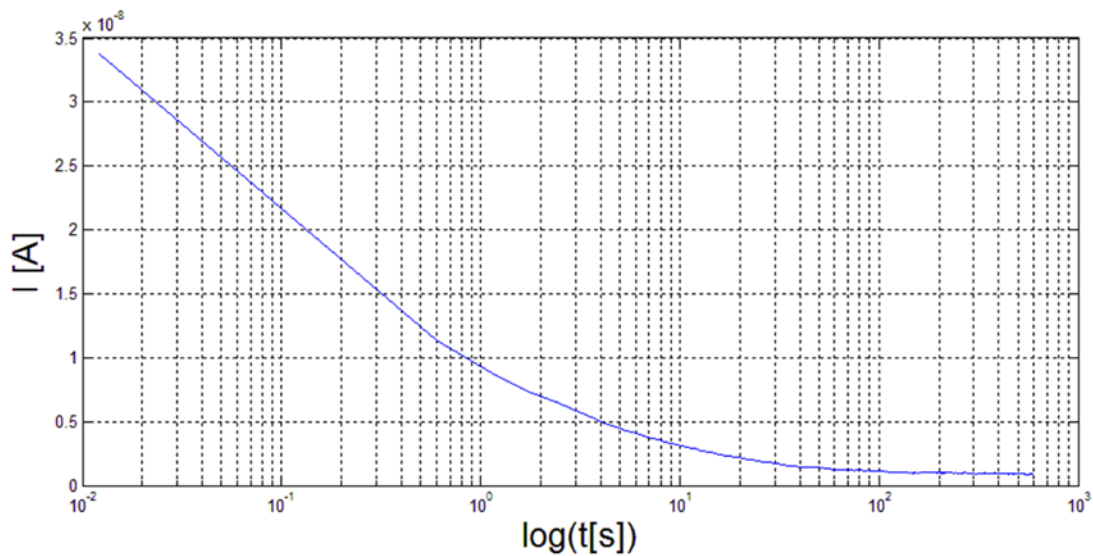


Fig. 7-14

7.5 - Stack ITO-PMMA-P13-Au-Salina

La struttura di Fig. 7-15, tramite la possibilità di contattare l'oro, permette tre tipi di caratterizzazione:

- Connessione tra ITO e oro (in cui è stato preso l'oro come riferimento)
- Connessione tra oro e salina (in si prende nuovamente la salina come riferimento)
- Connessione tra ITO e salina (sempre con riferimento sulla salina)

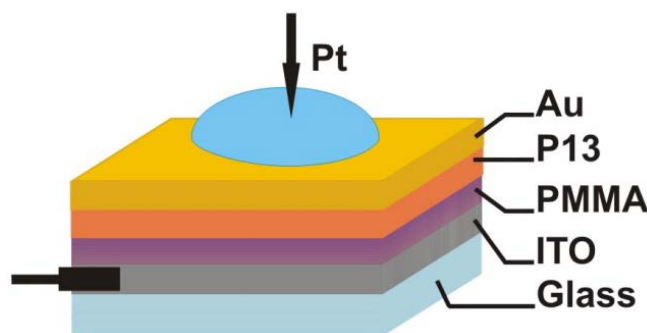


Fig. 7-15

Connessione tra ITO e oro:

In queste condizioni si è alla presenza di un classico condensatore a facce piane parallele. Come per la struttura del capitolo [7.4](#), la corrente misurata (*Fig. 7-16*) è molto ridotta e la presenza di una marcata isteresi evidenzia come gli ioni riescano a filtrare attraverso lo strato d'oro.

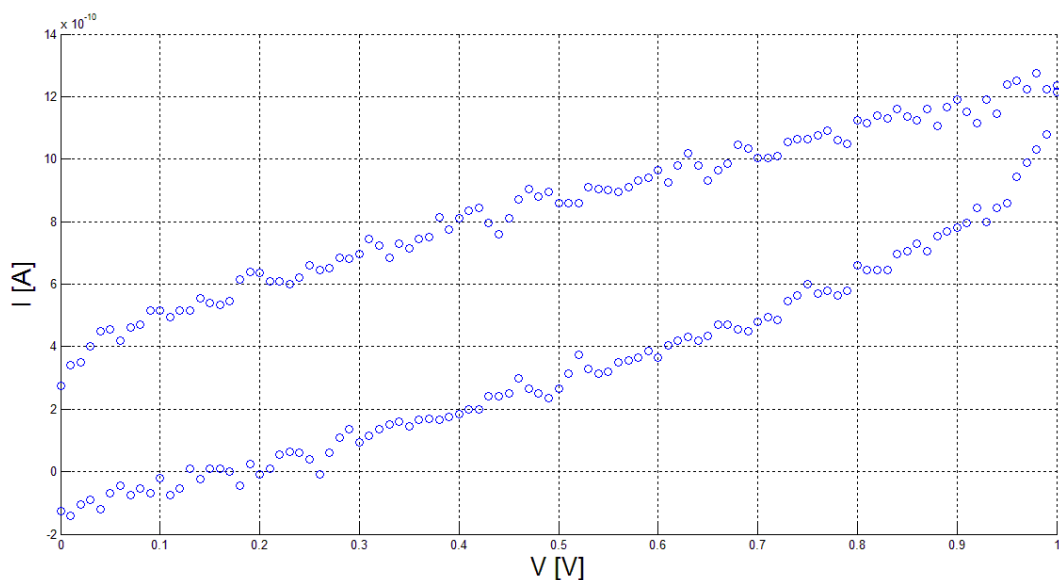


Fig. 7-16

A causa dei ridotti valori di corrente le misure di EIS in bassa frequenza risentono molto del rumore, il che non ha permesso di portare la scansione in frequenza sotto i 10Hz (*Fig. 7-17*), in cui non sono evidenti variazioni dipendenti dal bias applicato.



Fig. 7-17

Misurando invece una struttura contraddistinta da una scarsa qualità del PMMA, verificata dalla misura di corrente di *Fig. 7-18* (affetta da fenomeni di charge trapping), è possibile ottenere una misura d'impedenza meno affetta dal rumore (*Fig. 7-19*) in cui ci si è spinti fino a 50mHz.

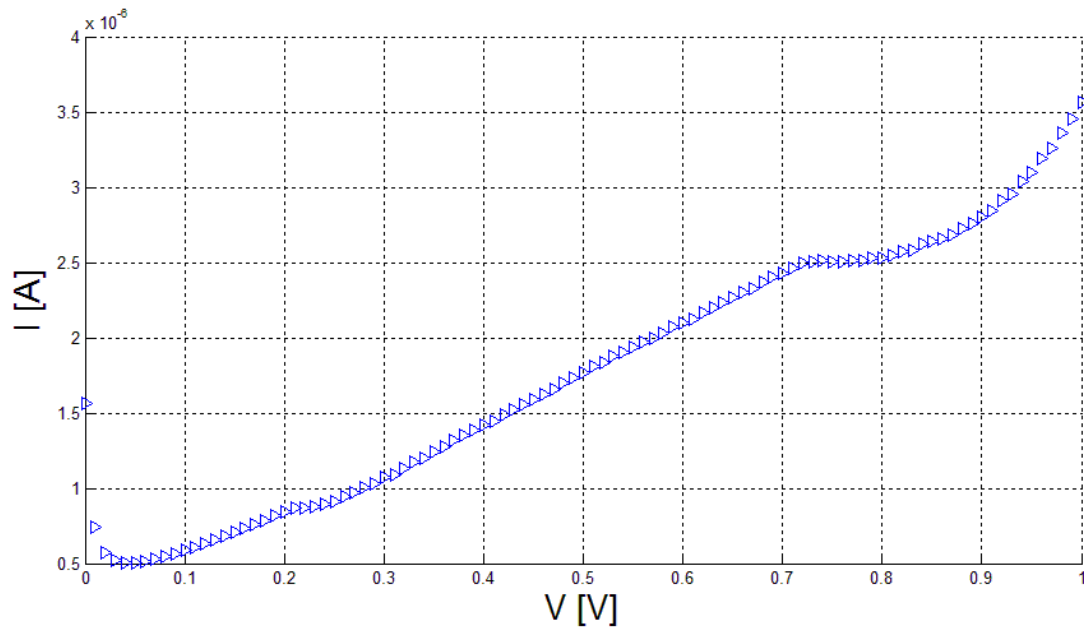


Fig. 7-18

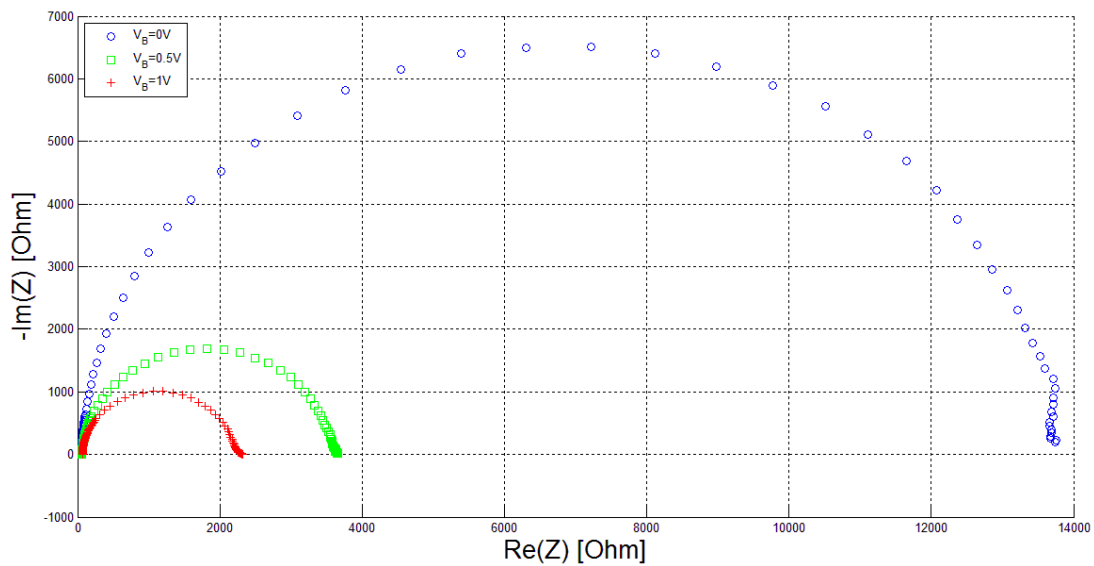


Fig. 7-19

Chiaramente il modello più appropriato a descrivere tale circuito è quello di un condensatore C_p in parallelo a una resistenza R_p (con aggiunta di una resistenza serie R_s) come mostrato in Fig. 7-20.

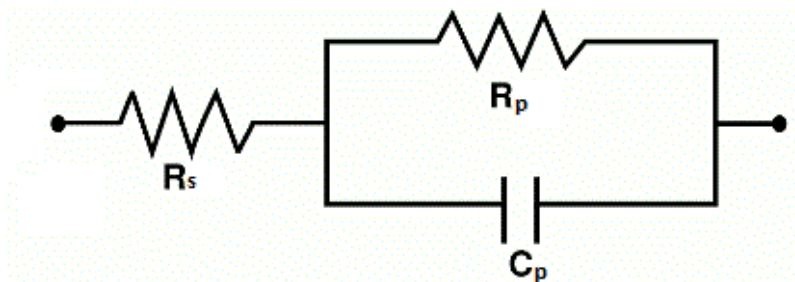


Fig. 7-20

Interpolando i dati di Fig. 7-19 si può verificare tale modello (interpolazioni riportate al capito [9.9](#)), e comprendere come la riduzione dei lobi al crescere di V_B sia dovuta a un calo della resistenza parallelo. Questo è attribuibile alla non linearità della corrente, che cresce secondo una potenza della tensione applicata (modello SCL, cap. [1.5](#)).

Connessione tra oro e salina:

Tale connessione vede una soluzione ionica confinata tra due elettrodi, costituendo una cella elettrolitica a tutti gli effetti. Ci si aspetta dunque che il comportamento sia descritto da una cella di Randles (Fig. 7-1).

La misura di corrente (Fig. 7-21 e Fig. 7-22), che è in accordo con la conducibilità misurata (cap. [7.2](#)), mette in luce un comportamento simile a quello di un diodo che non dipende dalla polarizzazione ed è quindi legato all'innescarsi di reazioni chimiche che favoriscono il trasferimento di carica con gli elettrodi (ossidazione), oppure legato all'aumento della concentrazione e/o mobilità degli ioni liberi (elettrolisi).

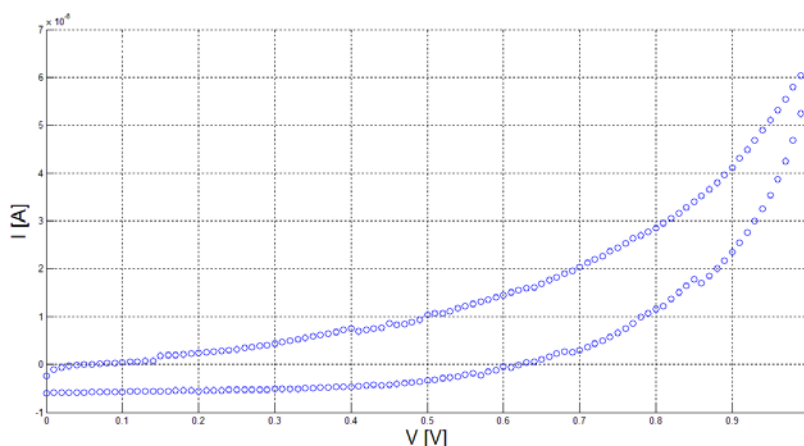


Fig. 7-21

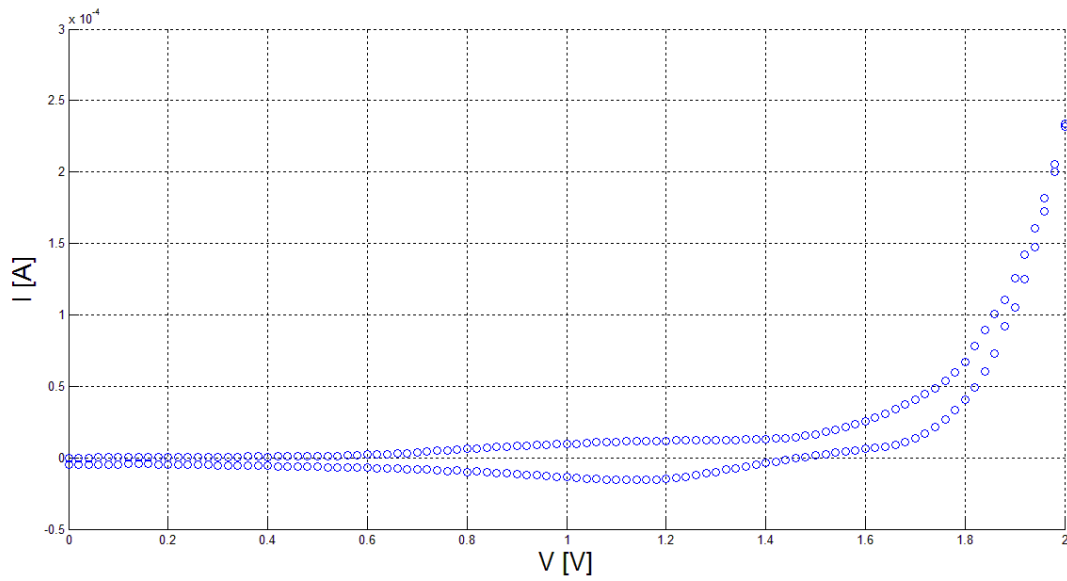


Fig. 7-22

Dato l'elevato valore di corrente misurato, si è potuto svolgere le misure di EIS dai 500kHz fino ai 50mHz (Fig. 7-23).

Assumendo valido il modello di Randles i diversi comportamenti osservati al variare di V_B si possono attribuire all'aumento della corrente, per quanto il parametro Z_0 nell'impedenza di Warburg è inversamente proporzionale al quadrato del numero di portatori iniettati: $Z_0 \propto \frac{1}{n^2}$.

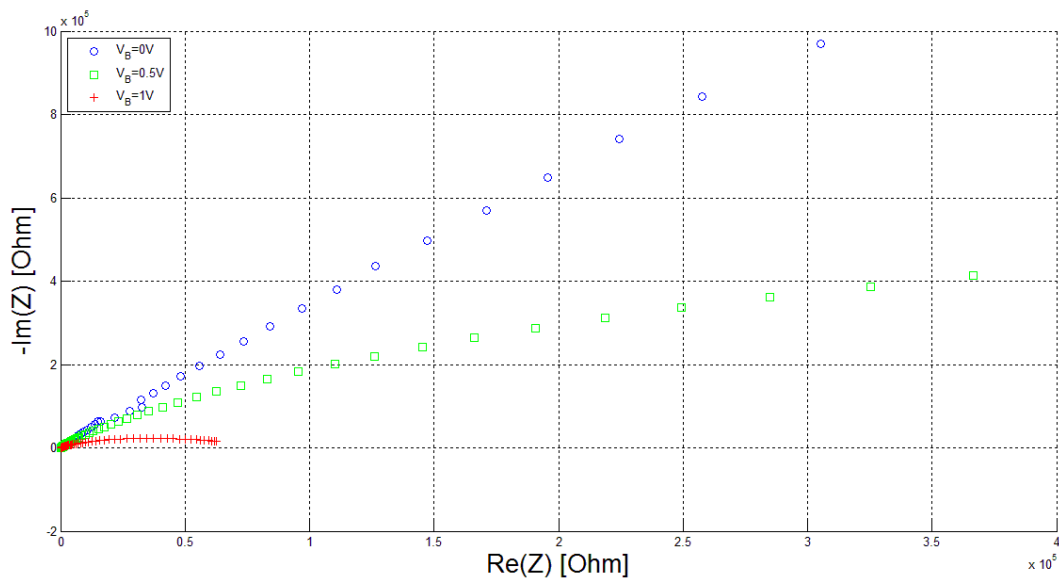


Fig. 7-23

Si sono quindi provati diversi modelli per osservare quale fosse il più adatto a interpolare la curva misurata (con $V_B = 1V$) e quello che è risultato il più attendibile (Fig. 7-24), seppur con qualche discrepanza, è stato il modello semplificato della cella di Randles (Fig. 7-2).

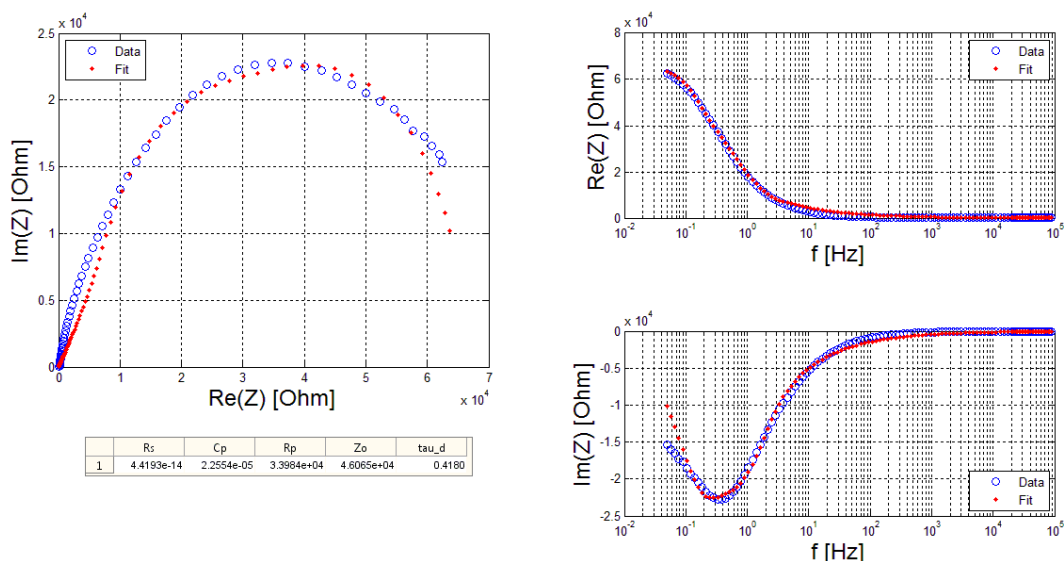


Fig. 7-24

A ulteriore prova della validità del modello, nuove misure a bias nullo (Fig. 7-25) hanno messo in luce il tipico andamento descritto dalla cella di Randles, seppur a più alte frequenze (EIS tra 500kHz e 1kHz), mettendo in evidenza la dipendenza dalla qualità delle superfici. Questo indica un trasferimento di carica molto veloce (R_{CT} piccola), e quindi la dipendenza dal bias è legata principalmente alle variazioni di bulk (concentrazione e mobilità: elettrolisi).

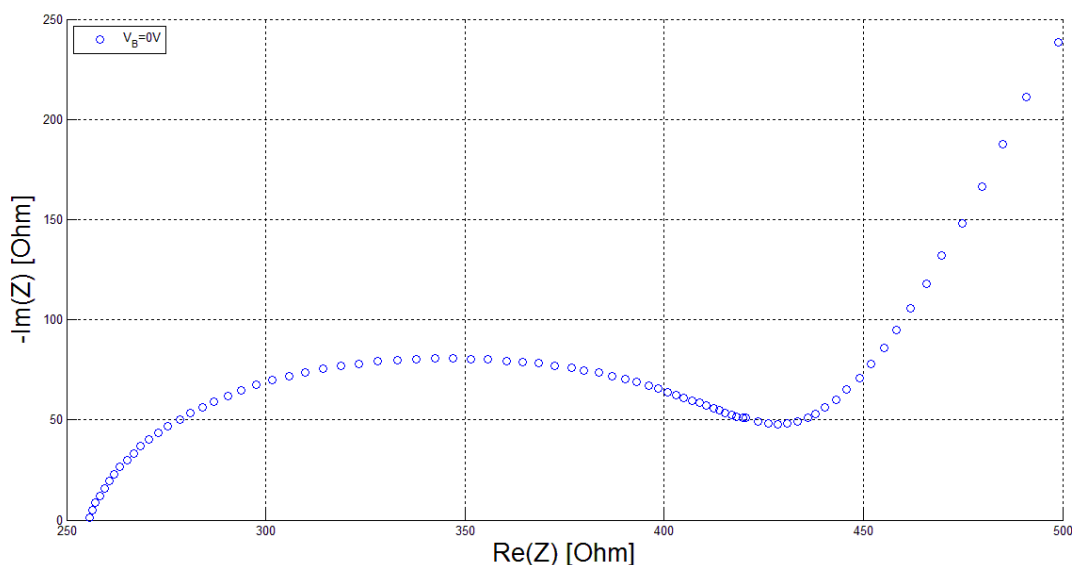


Fig. 7-25

Infine una misura di corrente nel tempo con $V_B = 1V$ (Fig. 7-26), mette in mostra un transiente dell'ordine dei minuti, associabile a transitori dovuti all'assorbimento degli ioni all'interfaccia con gli elettrodi.

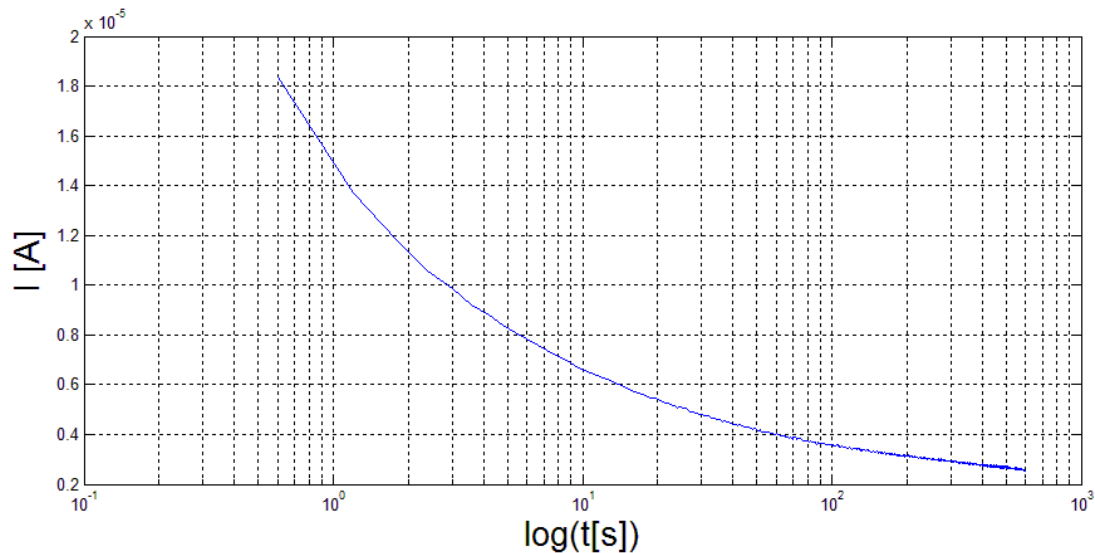


Fig. 7-26

Per concludere si vuole ricordare la corrosione accennata nel capitolo [7.4](#). Alla fine delle misure si è osservato come l'elettrodo in oro sia stato quasi interamente sciolto nel liquido. Questo è stato successivamente verificato con altri dispositivi con la stessa struttura.

La corrosione causa lo scioglimento di ioni di oro nella salina che aumenta quindi la concentrazione totale degli ioni contribuendo al fenomeno messo in evidenza in Fig. 7-13.

Tale fenomeno risulta inoltre meno accentuato se, a parità di bias, si va ad applicare una polarizzazione tra ITO e salina, questo perché in queste condizioni la caduta di potenziale all'interfaccia oro salina risulta minore rispetto all'applicazione della stessa tensione direttamente sull'oro.

Connessione tra ITO e salina:

A questo punto la struttura (Fig. 7-15) può essere vista come la serie dei due sottosistemi (ITO-Oro in serie a Oro-Salina).

Di conseguenza anche il modello circuitale sarà dato dalla serie dei due modelli in precedenza usati come descritto in Fig. 7-27.

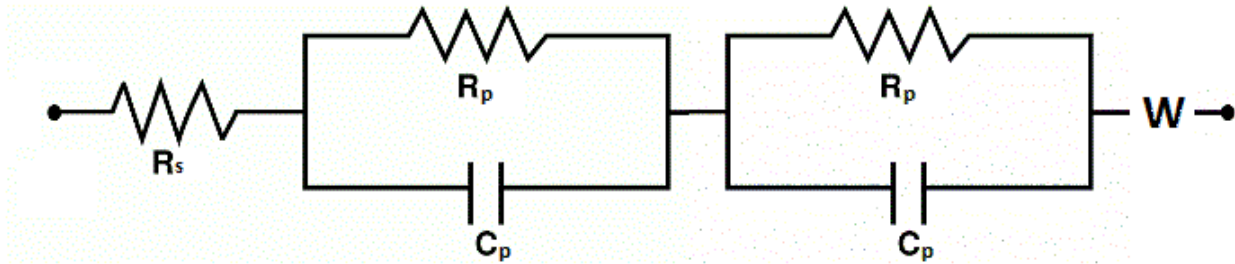


Fig. 7-27

Per quel che riguarda la misura di corrente, ovviamente quest'ultima sarà limitata dalla struttura compresa tra ITO e oro, come è mostrato in Fig. 7-28.

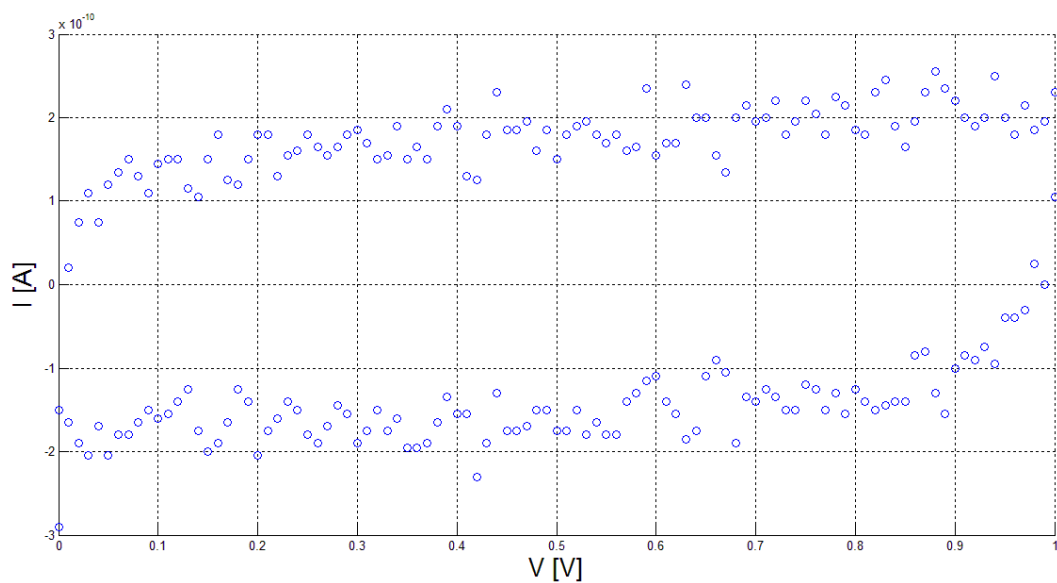


Fig. 7-28

Lo stesso dicasi per le misure di EIS (tra 500kHz e 10Hz, Fig. 7-29), che non comunicano nessuna informazione aggiuntiva a quanto già osservato nei sottocasi precedenti.



Fig. 7-29

7.6 - Stack ITO-PMMA-P13-Au-P13-Salina

In Fig. 7-30, è mostrata la struttura a stack completa. Come per il capitolo [7.5](#) sono possibili le tre diverse connessioni tramite l'accessibilità nel contattare l'oro.

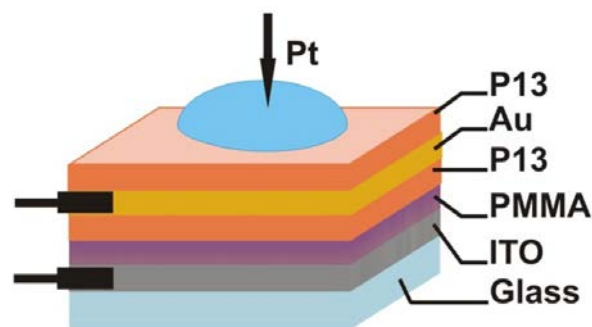


Fig. 7-30

Connessione tra ITO e oro:

Per quel che riguarda le misure tra ITO e oro viene ad essere tutto analogo a quanto osservato nel capitolo precedente (7.5). Tuttavia la presenza del capping layer (50nm di P13) rende più improbabile l'infiltrazione di ioni in profondità fin tanto che non viene applicato un bias per lunghi periodi, garantendo una misura di corrente quasi priva d'isteresi (Fig. 7-31).

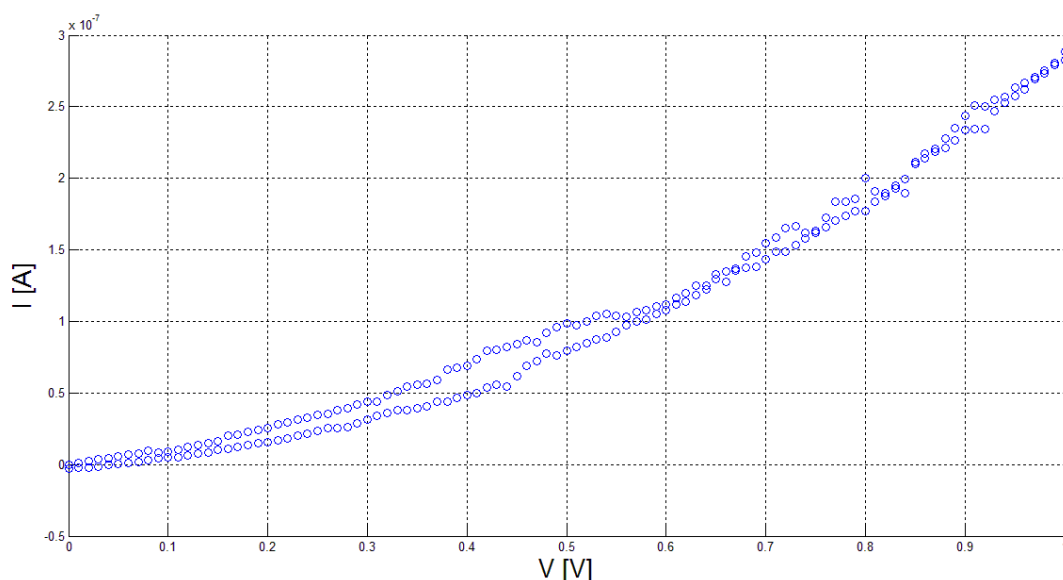


Fig. 7-31

Connessione tra oro e salina:

In questa topologia vale quanto affermano nel capitolo 7.4, infatti, tolto il PMMA, si ha la stessa struttura già analizzata.

Il modello circuitale che meglio descrive lo stack oro-P13-salina è quindi ancora una volta la cella di Randles (Fig. 7-1).

Essendo assente il PMMA, ci si aspetta un netto aumento della corrente rispetto a quanto misurato nel capitolo 7.4, nonostante un maggior spessore del capping layer (50nm) rispetto al layer attivo (15nm), che va comunque paragonato coi 450nm del PMMA.

In Fig. 7-32 è raffigurata la curva I-V d'interesse che conferma quanto appena affermato.

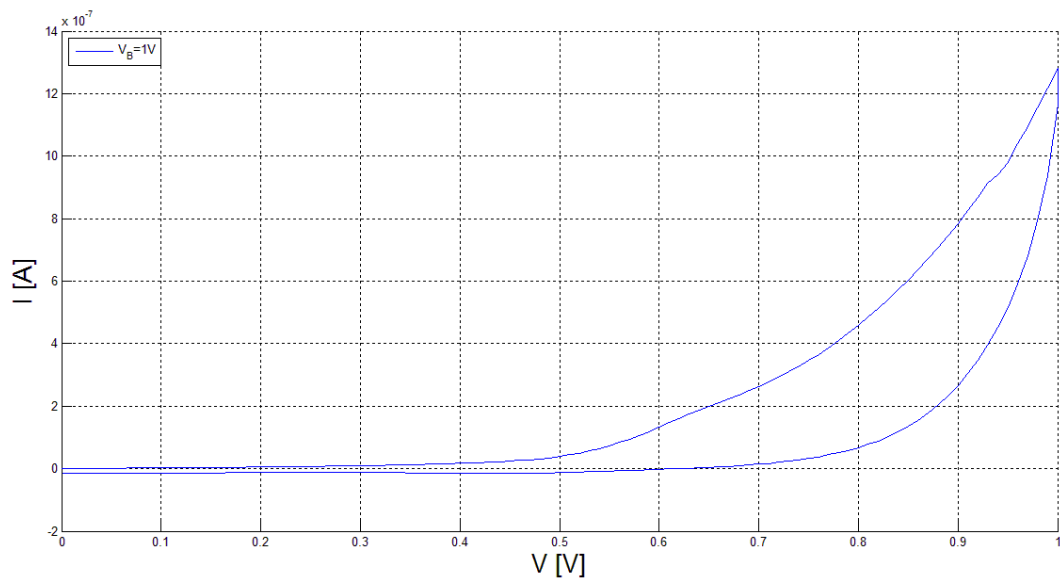


Fig. 7-32

Come si è visto più volte, una maggior corrente aumenta il rapporto segnale rumore, e di conseguenza si è potuto spingere la misura di EIS fino a 50mHz ($V_B = 1V$ Fig. 7-33), mettendo bene in evidenza il contributo dovuto al doppio layer capacitivo (primo lobo) e il contributo dovuto alla diffusione (secondo lobo).

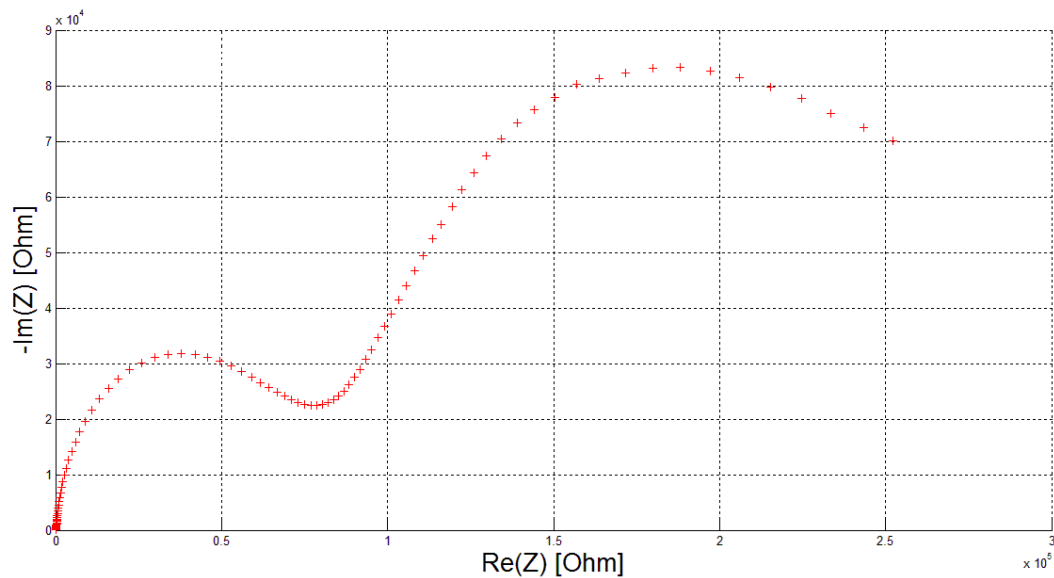


Fig. 7-33

È importante confrontare questa misura (*Fig. 7-33*) con le corrispondenti misure della struttura oro-salina del capitolo [7.5](#) (*Fig. 7-23,24,25*).

Nella misura della sola salina, non è evidente, o quasi, il contributo dovuto alla formazione del doppio strato capacitivo, e la misura di EIS è interamente dominata dalla diffusione Nernst.

Aggiungendo invece il P13 al di sopra dell'oro compare nettamente (con un bias sufficientemente elevato), un contributo dovuto senza dubbio alla capacità che si forma in seguito ad un adsorbimento di ioni da parte del capping layer.

Ai fini di comprendere il funzionamento dell'OCST, questo è sicuramente un dato d'interesse, infatti, quanto detto prova la formazione di un doppio layer all'interfaccia salina-semiconduttore che può portare alla realizzazione di un water-gate FET a bassa tensione di soglia e quindi sensibile ai deboli impulsi dei neuroni.

Tuttavia, l'elevato passaggio di corrente che misurato è indice di un rapido trasferimento di carica d'interfaccia, che equivale a una corrente di leakage tale da vanificare la modulazione di canale, nascondendo così il segnale che si vuole effettivamente misurare con il dispositivo finito.

Infine un'ultima nota sulla corrosione del materiale.

Come si è visto nel capitolo [7.5](#) applicare un "forte" bias tra oro e salina dà il via a reazioni chimiche tali da sciogliere l'oro.

La presenza dei 50nm di capping che, oltre a fornire l'interfacciamento con i sistemi biologici, serve a proteggere gli elettrodi in oro, risulta stabile anche dopo giorni (con bias), non tanto a causa delle proprietà del materiale, ma a causa della forte caduta di tensione che ha luogo lungo tutta la struttura.

Diventa critica, infatti, l'applicazione di bias elevati agli elettrodi (drain e source dell'OCST), poiché la caduta di tensione sul P13 non impedisce l'innescarsi di reazioni di ossidazione ed elettrolisi. Una volta innescate tali reazioni chimiche anche le molecole di P13 vengono sciolte, lasciando scoperti gli elettrodi che, privi di protezione, vengono sciolti a loro volta.

Connessione tra ITO e salina:

Analogamente a quanto già visto, il modello della struttura completa è la serie dei due modelli descrittivi nelle rispettive connessioni (ITO-oro e oro-salina). Il circuito equivalente della struttura è dunque quello già discusso di *Fig. 7-27*, le cui caratteristiche misurate vengono limitate dalla presenza del PMMA, che limita la corrente al di sotto del nA.

8 - Conclusioni

L'OCST si rivela essere un'ottima alternativa alle tecnologie attuali per quel che riguarda la biosensoristica a livello neuronale. Per un rapido confronto si possono analizzare brevemente alcune soluzioni sulla base di pochi e semplici parametri:

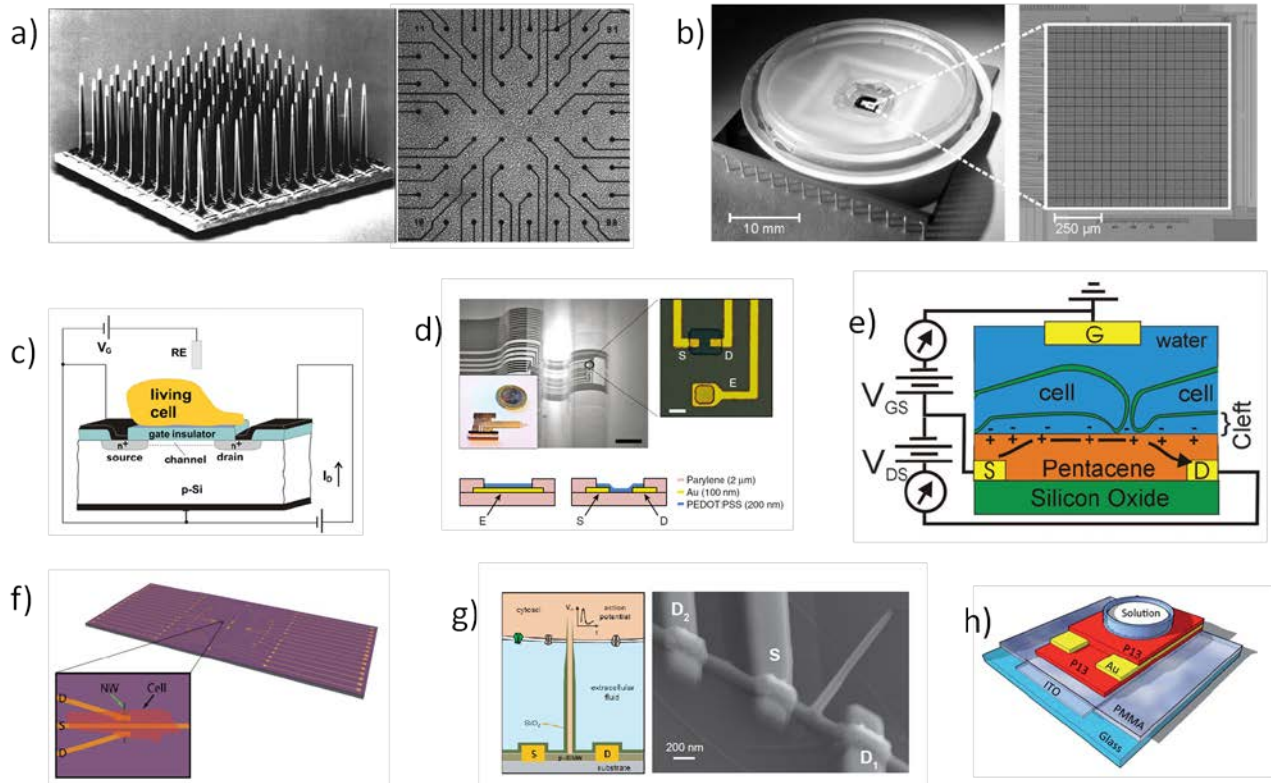
- Biocompatibilità
- Stimolazione intracellulare o extracellulare
- Ricezione intracellulare o extracellulare

Sulla base di questi tre parametri si può definire come “soluzione ottimale”, quella tecnologia in grado di garantire la biocompatibilità dei materiali, e la possibilità di stimolare e ricevere i segnali neuronali per via extracellulare (soluzione più favorevole all'applicazione in vivo).

È ora semplice un confronto basato sulle principali tecnologie:

- Patch Clamp Pipette. La tecnica consente la stimolazione e la lettura di segnali, sia per via intracellulare sia per via extracellulare, ed è la tecnica principe per i test di laboratorio. È l'equivalente all'uso di una stazione a micro punte per le caratterizzazioni elettriche.
- Micro-Electrodes Array (MEA). Una matrice di elettrodi permette l'interfacciamento con un significativo numero di neuroni, e ne permette la triangolazione dei percorsi neurali. I MEA possono essere planari (anche organici e quindi biocompatibili) permettendo un buon accoppiamento per via extracellulare che consente la lettura dei segnali, oppure possono essere realizzati sotto forma di tanti piccoli aghi (tipicamente in silicio: non biocompatibile), solitamente utilizzati per via intracellulare (data la non planarità della superficie) permettendo anche la stimolazione delle cellule. Tale tecnologia soffre dell'assenza di un'amplificazione intrinseca dei segnali ed è quindi affetta da problemi legati al rumore.
- Multi Capacitor Array. Una matrice di condensatori può essere realizzata per effettuare la stimolazione delle cellule, la soluzione non permette letture efficienti dei segnali in quanto manca un'amplificazione intrinseca. Inoltre tale matrice viene spesso realizzata con tecnologia CMOS, e manca quindi la biocompatibilità dei materiali.
- Field-Effect Transistors (FET). Le strutture basate su FET risolvono i problemi dovuti all'amplificazione dei segnali, e ne esistono diverse strutture. Ad esempio vi sono i FET in silicio ultra scalati e i BIT-FET (branched intracellular nano tube-FET) in grado di effettuare stimolazione intracellulare. Esistono inoltre soluzioni planari, con materiali organici e non, che tuttavia non sono in grado di stimolazioni efficienti (matrice di FET in silicio, matrice di FET organici, nanowire FET, ecc...). Oppure TFT organici a water gate FET, in grado di stimolare e ricevere i segnali, ma che non consente applicazioni in vivo.

Considerando ora l'OCST si può affermare come esso garantisca la biocompatibilità dei materiali e la possibilità di leggere e stimolare l'attività dei neuroni per via extracellulare (capitoli [3.3](#) e [5.2](#)) rendendo tale tecnologia molto interessante per le applicazioni biomedicali in vivo.



a): MEA ad ‘aghi’ e planare; **b):** array di condensatori MOS; **c):** FET in silicio; **d)** FET+elettrodo organici; **e):** water-gate FET; **f):** NW-FET; **g):** BIT-FET; **h):** OCST

Malgrado le potenzialità dell'OCST, questi dispositivi presentano tuttora una serie di problematiche (le principali delle quali sono state discusse nei capitoli [6.5](#) e [7](#)) che non solo ne limitano il funzionamento, ma rendono ardua la caratterizzazione delle strutture in quanto vi sono spesso problemi di non ripetibilità (strutture topologicamente uguali danno risultati diversi).

Tra i primi posti vi è sicuramente il problema legato agli ioni della soluzione che, sotto l'azione delle tensioni operative, riescono a “filtrare” attraverso tutti gli strati che compongono l'OCST. Queste infiltrazioni non solo rendono più complessa l'estrapolazione di un valido modello a partire dalle misure, ma, cambiando il punto di lavoro “efficace”, possono alterare la qualità del segnale misurato dal neurone, fino al caso estremo in cui non si rilevi alcun impulso.

Occorre dunque affinare la comprensione su quale sia il massimo degrado che questi ioni comportino alla misura, in modo da poter sapere fino a che punto siano essi trascurabili.

Un'ulteriore criticità è data dal capping layer. Questo strato è di fondamentale importanza da una parte perché serve ad interfacciarsi con il sistema biologico, dall'altra perché protegge dalla corrosione degli elettrodi. È quindi importante la scelta del materiale e la qualità dello stesso in quanto non solo è soggetto alla deriva di ioni a causa del campo elettrico, ma l'esposizione ad agenti atmosferici causa la diffusione di diversi tipi di impurità all'interno dello stesso.

Si rivela quindi necessario un maggior studio sulle possibili alternative al P13, o allo sviluppo di tecniche di deposizione più raffinate, per garantire una buona copertura degli elettrodi. Ad ogni modo, una volta trovato il materiale più adatto (sia pure il P13), occorre definire un massimo valore di campo elettrico nella zona comprensiva gli elettrodi, capping e salina, in modo da garantire (anche attraverso la definizione di una nuova struttura ad hoc) l'integrità dei materiali. Questo perché la presenza di una soluzione ionica e polare, non solo è in grado di corrodere gli elettrodi, ma anche il semiconduttore stesso.

Ulteriori problematiche riscontrate sono legate alla temperatura di esercizio dell'OCST. Da una parte vi è la mobilità degli elettroni che risulta molto variabile tra -10°C e $+40^{\circ}\text{C}$. Questo non solo ha effetti sulla caratterizzazione del dispositivo, ma si può riscontrare come avvicinandosi ai 40°C (il dispositivo deve operare almeno a 37°C) la mobilità di ioni ed altre impurità non sia più trascurabile.

Anche in questo caso può essere decisiva la scelta del materiale, anche se è altamente probabile che dati i bassi campi elettrici a cui è sottoposto il dispositivo, le variazioni di temperatura non diano variazioni significative alle proprietà di lettura e stimolazione dell'OCST.

Infine è stata riscontrata una difficoltà dal punto di vista strutturale dei dispositivi (stack, cap. [7](#)) dovuta al contenitore della soluzione salina applicato al di sopra dei campioni da misurare. Il problema che ne risulta non ha nulla a che vedere con l'applicazione finale, in quanto non si aggiunge alcun contenitore, ma è una complicazione aggiunta nella fase di caratterizzazione. Questo poiché viene posta una struttura verticale solida, di diversi millimetri di lunghezza, al di sopra del dispositivo il cui spessore totale è poco più di mezzo micrometro. Dunque, se il contenitore è soggetto ad una leggera sollecitazione meccanica, quest'ultima si ripercuote in modo distruttivo sulla base di appoggio fornita dall'OCST (o struttura simile).

Tali dispositivi sono quindi molto fragili, ed a volte la rottura non è subito evidente tramite caratterizzazioni I-V a causa del comportamento a diodo della salina.

Questo problema tipicamente strutturale e di caratterizzazione, unito ad una trasporto di carica di interfaccia molto rapido, rende difficile provare la teoria ipotizzata sul funzionamento del dispositivo:

- La stimolazione per mezzo di un accoppiamento capacitivo tale che quando la tensione di gate è sufficientemente elevata, la caduta di tensione all'interfaccia neurone-capping (salina a massa) è tale da stimolare l'emissione di segnali da parte del neurone (che vede una differenza di gradiente di concentrazione di ioni tra l'esterno e l'interno della membrana)
- La lettura dei segnali neuronali è invece dovuta alla presenza di un doppio layer capacitivo tra capping e neurone. Il neurone diviene quindi l'elettrodo di gate di un EGOFET con tensione di soglia molto ridotta, e dunque il segnale misurato altro non è che la modulazione di canale (che si forma nel capping layer) per mezzo del neurone.

Con lo scopo di verificare tale ipotesi è stato misurata l'equivalente struttura EGOFET tramite water-gate in platino e non si è potuto vedere alcuna modulazione di canale. Tuttavia a causa dei problemi strutturali, dell'intrappolamento di carica, e di una ridotta resistenza al trasferimento di carica d'interfaccia (che maschera la formazione del doppio layer capacitivo), questi ultimi risultati non sono direttamente attribuibili all'assenza di un doppio layer capacitivo in prossimità del P13, la cui formazione in presenza del capping layer è stata dimostrata nel capitolo [7.6](#).

È quindi di fondamentale importanza ottenere una maggior stabilità, sia nel processo produttivo dei campioni di test, sia nei materiali in presenza di soluzioni fortemente ioniche.

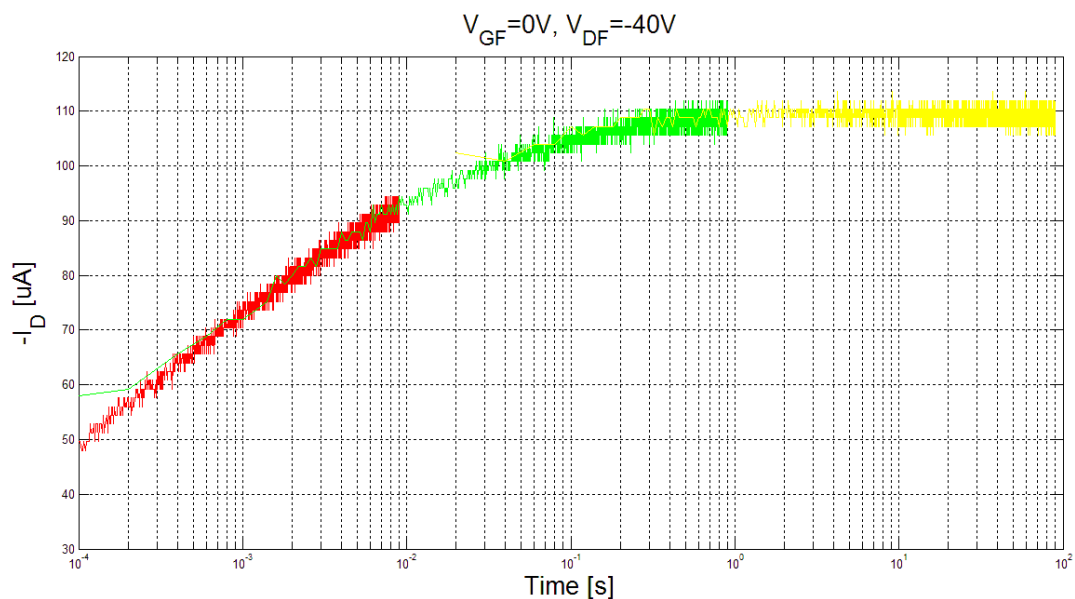
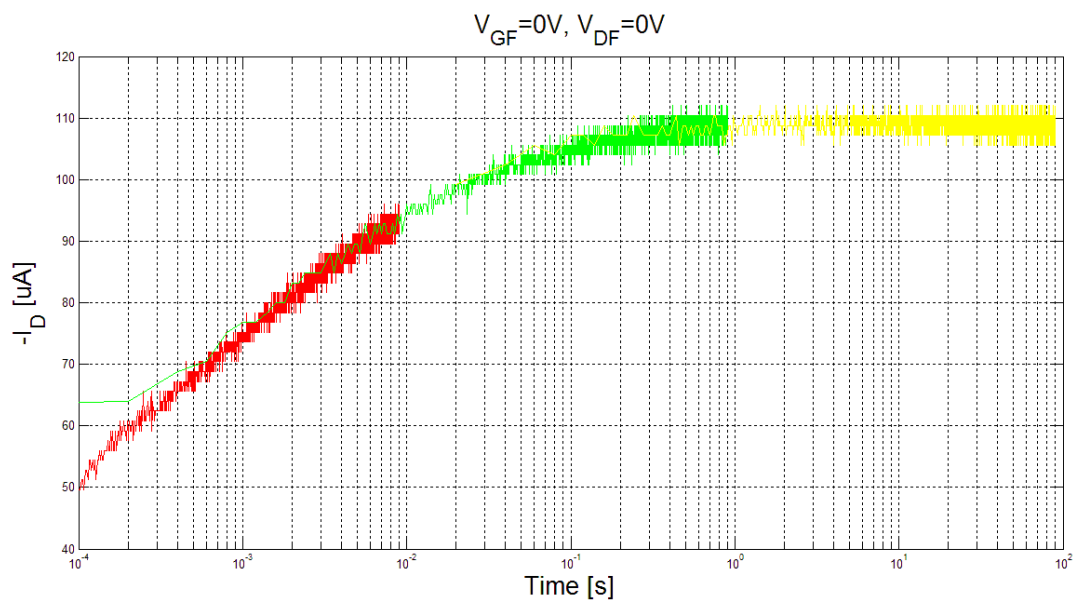
9 - Dati Supplementari

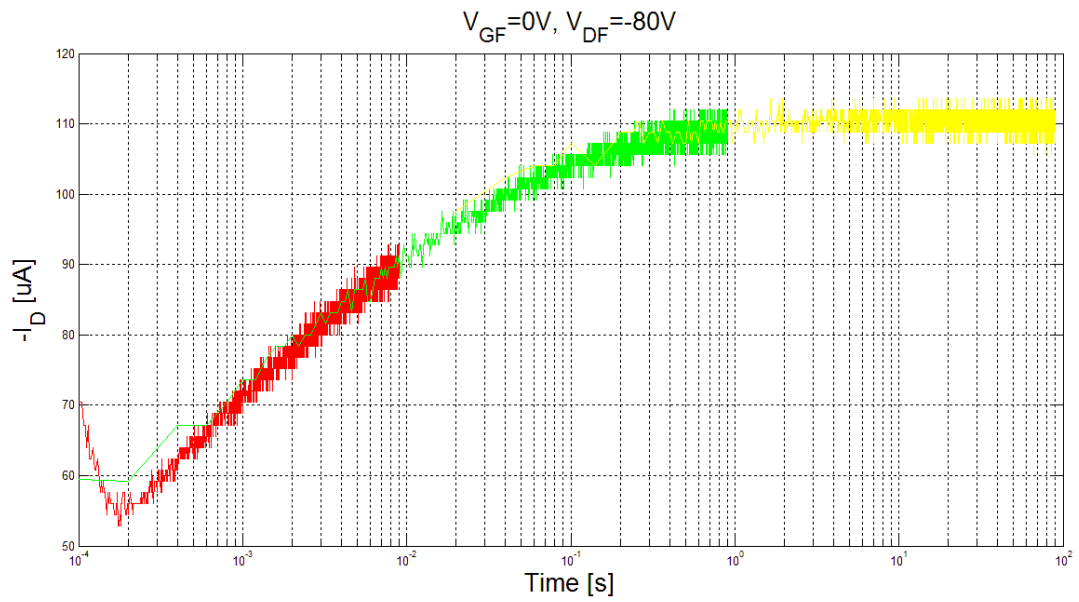
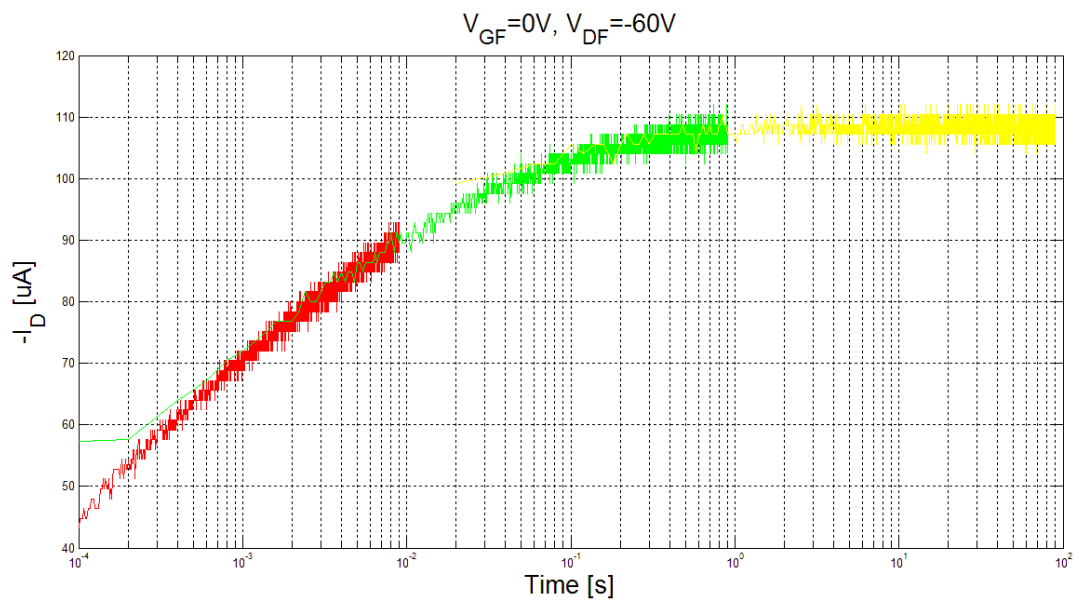
9.1 - 1°SET di transienti su p-TFT in DH4T

Le misure rappresentate di seguito sono state raccolte con un oscilloscopio campionando alla massima velocità in tre fasi e poi sovrapposte in un unico grafico:

- 1° campionamento della durata di 100s (curva gialla)
- 2° campionamento della durata di 1s (curva verde)
- 3° campionamento della durata di 10ms (curva rossa)

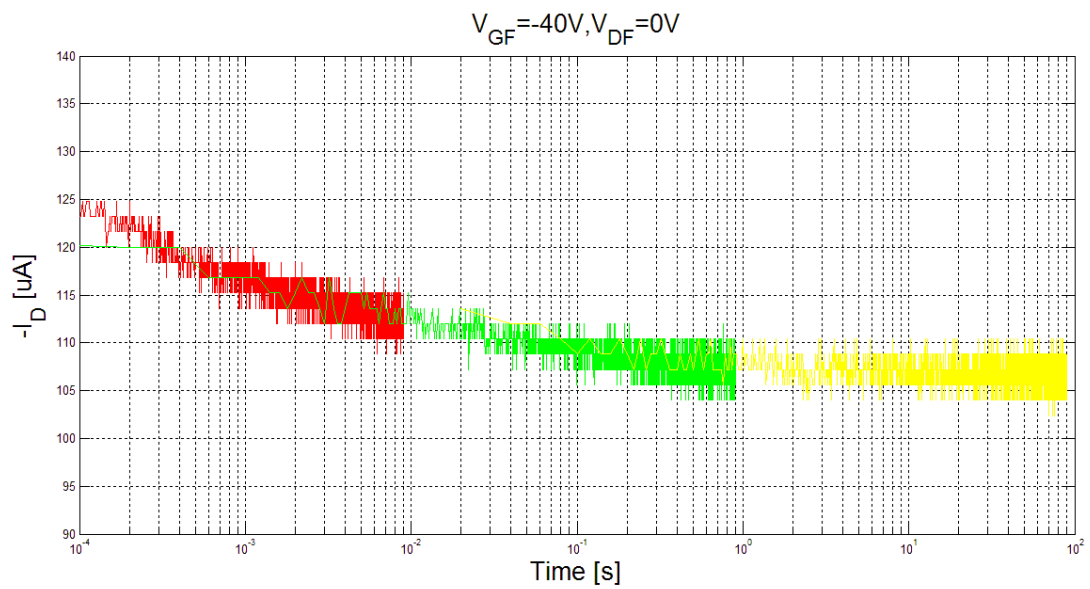
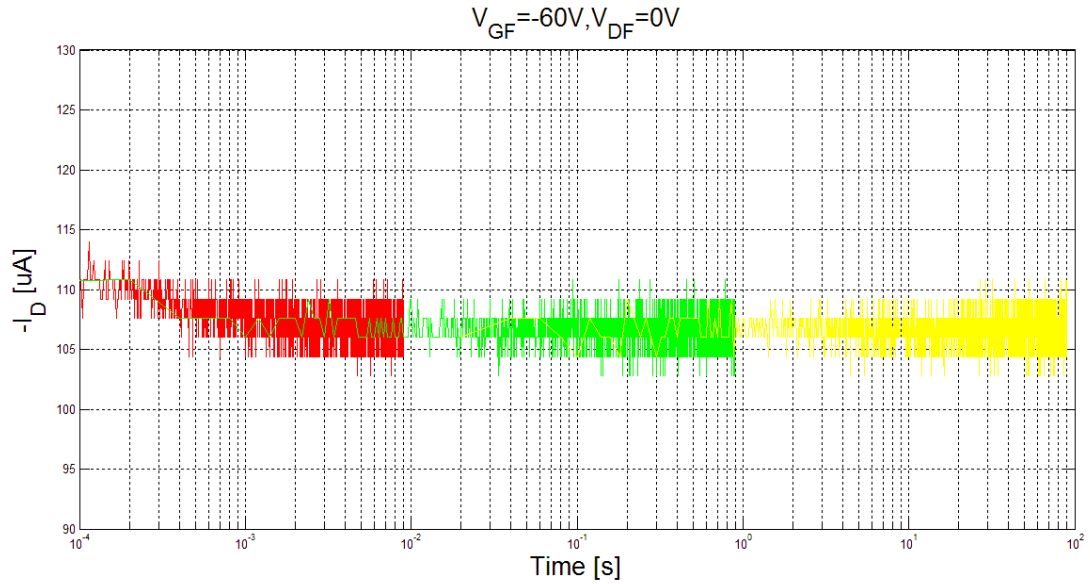
Ogni campionamento corrisponde ad un singolo sensing, preceduto da un relativo filling della durata di 100s.

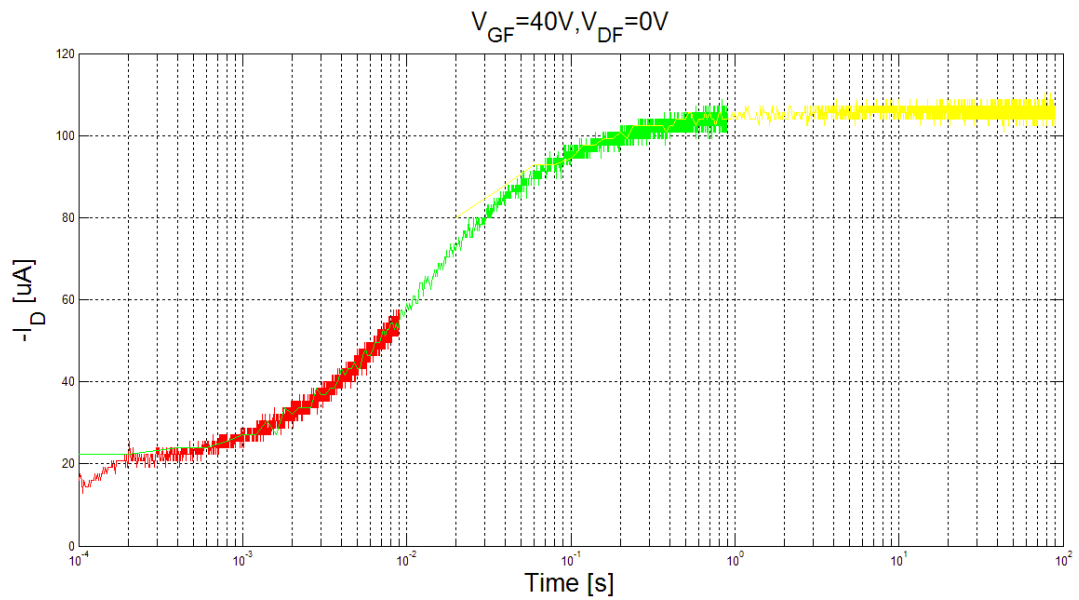
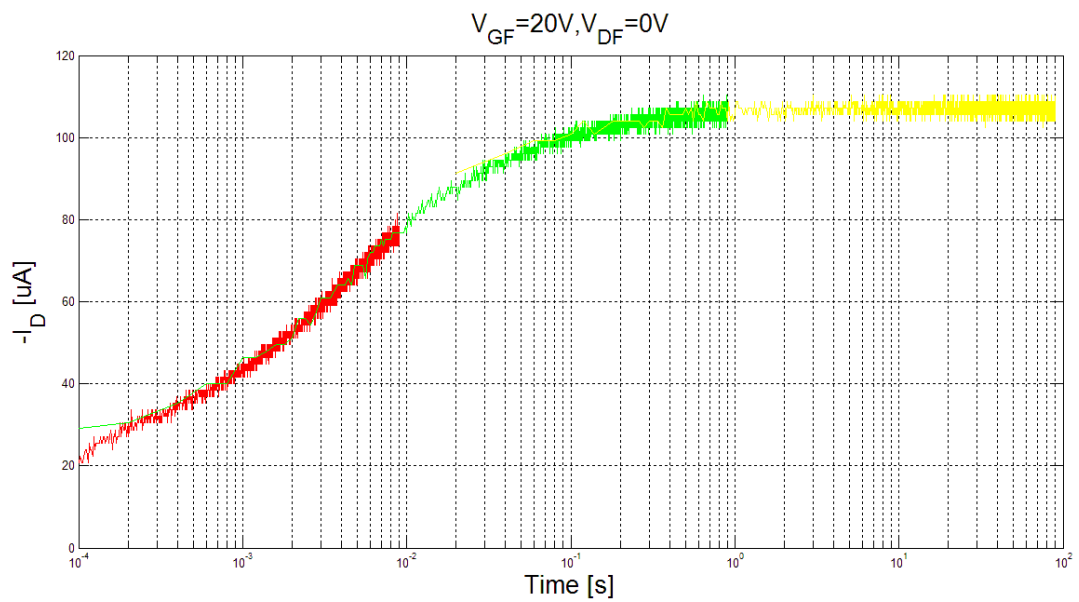




9.2 - 2°SET di transienti su p-TFT in DH4T

Anche in questi grafici, il transitorio capacitivo dovuto agli elettrodi è stato tralasciato e si osservano i transienti dai 100 μ s in poi (vedi capitolo [9.1](#)).

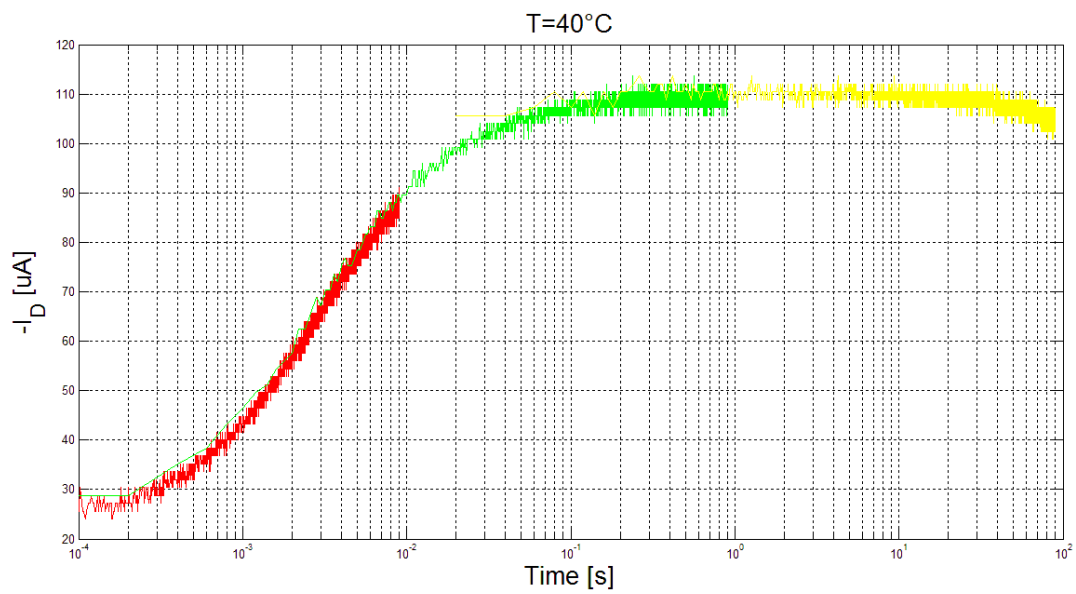
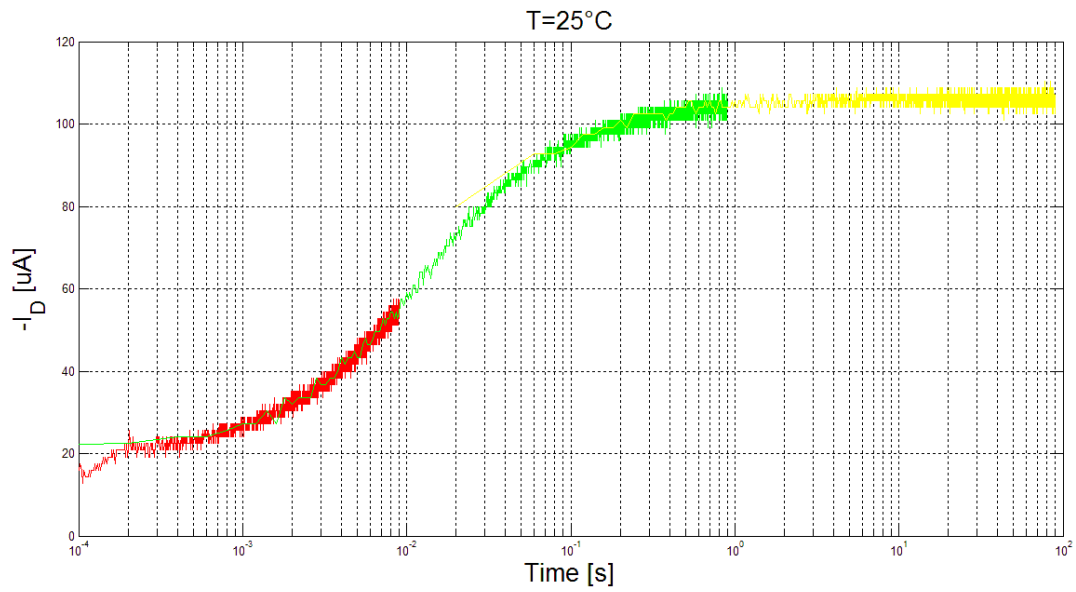


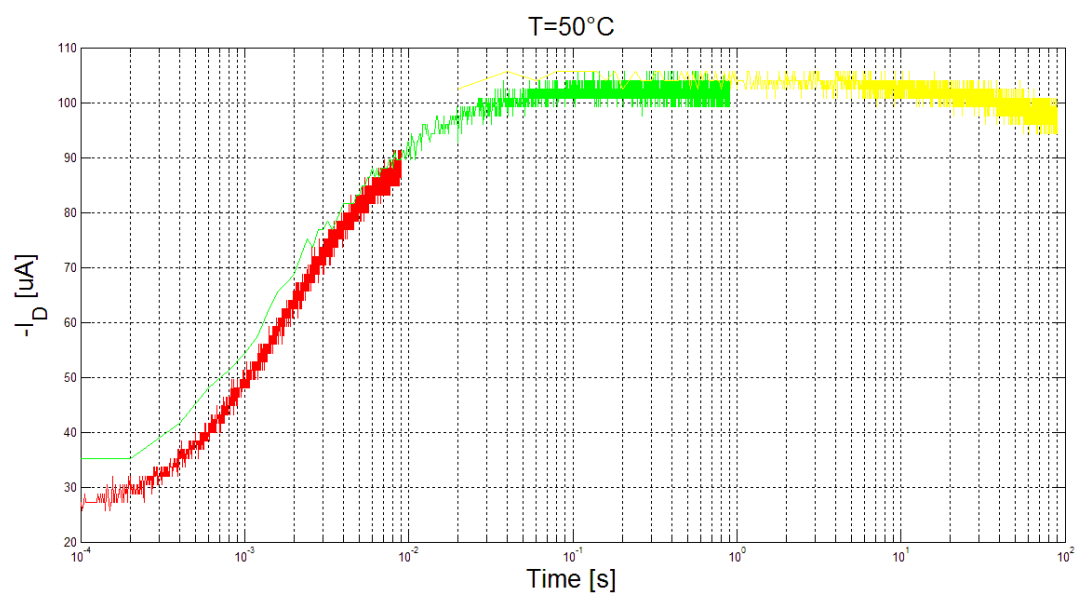
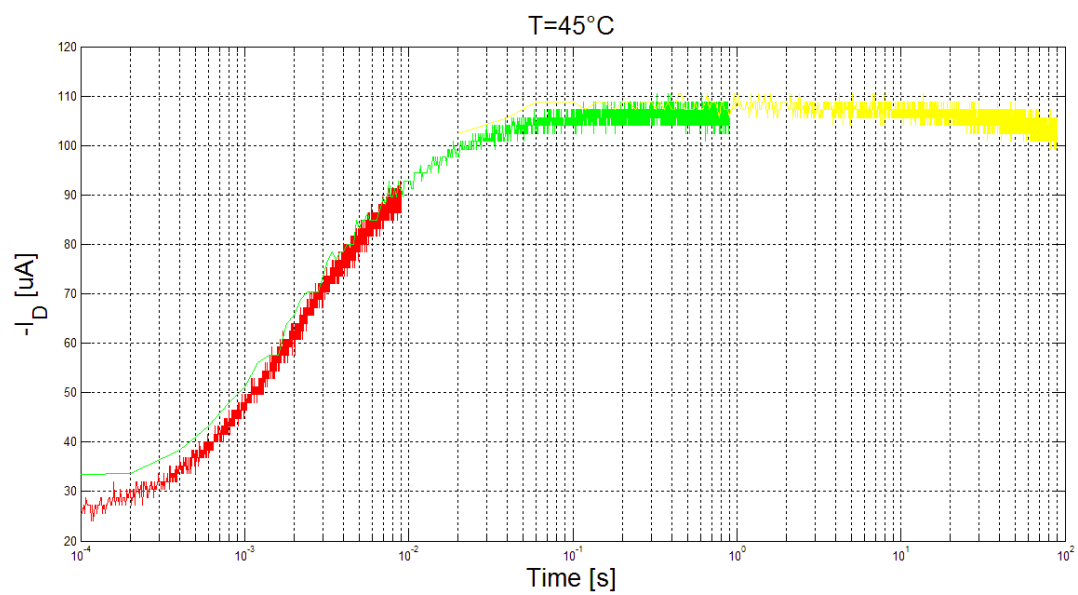


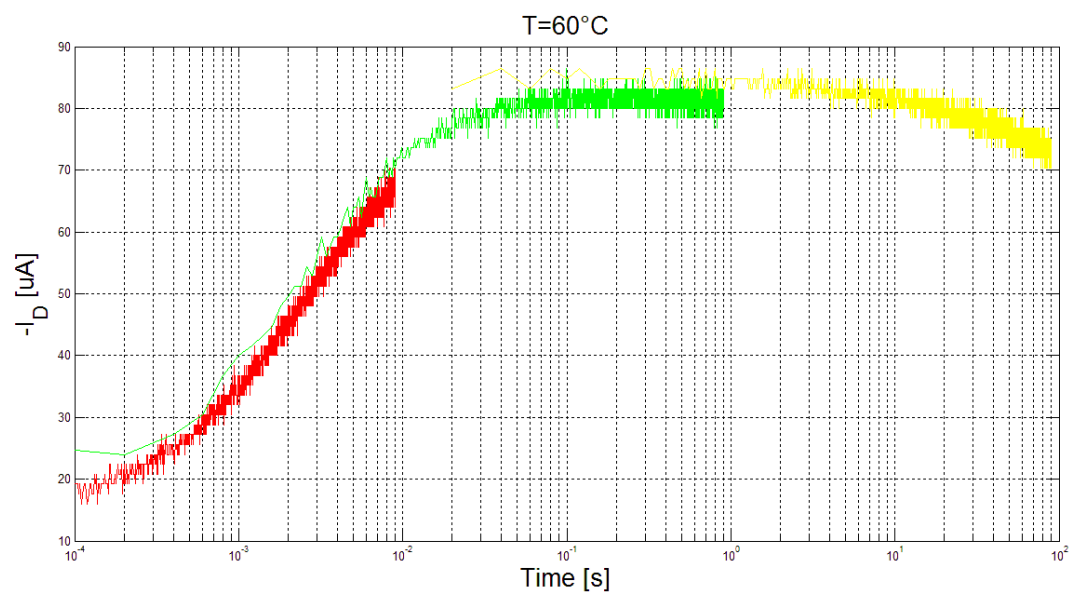
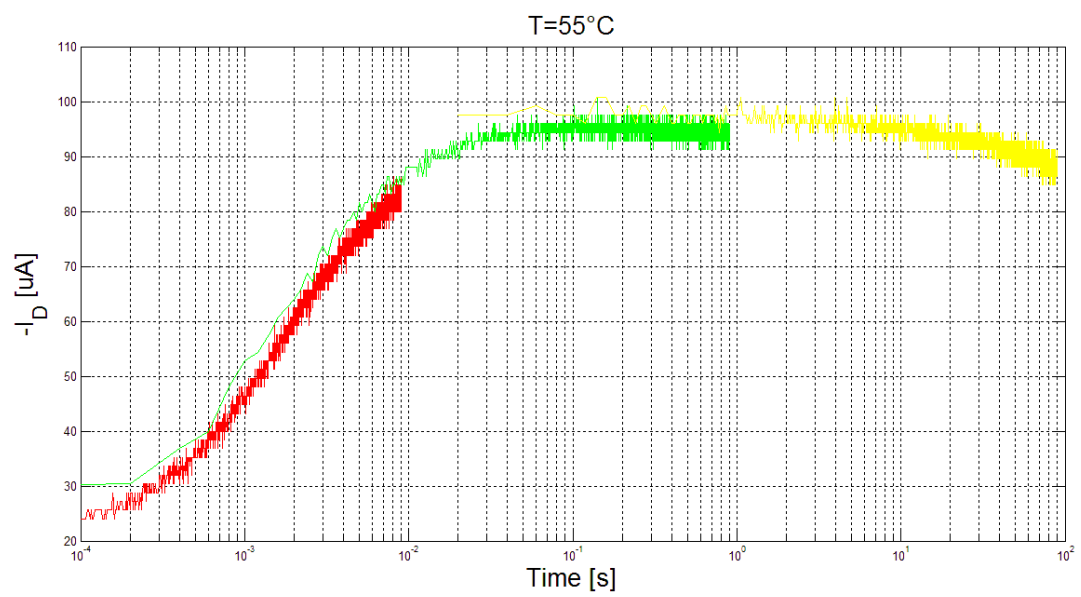
La misura con $V_{GF} = 40V$ è stata effettuata facendo commutare prima il gate e poi il drain, per evitare di far cadere 100V tra i due elettrodi.

9.3 - 3°SET di transienti su p-TFT in DH4T

Come nei paragrafi precedenti ([9.1](#) e [9.2](#)), misure riportate a partire da 100 μ s.





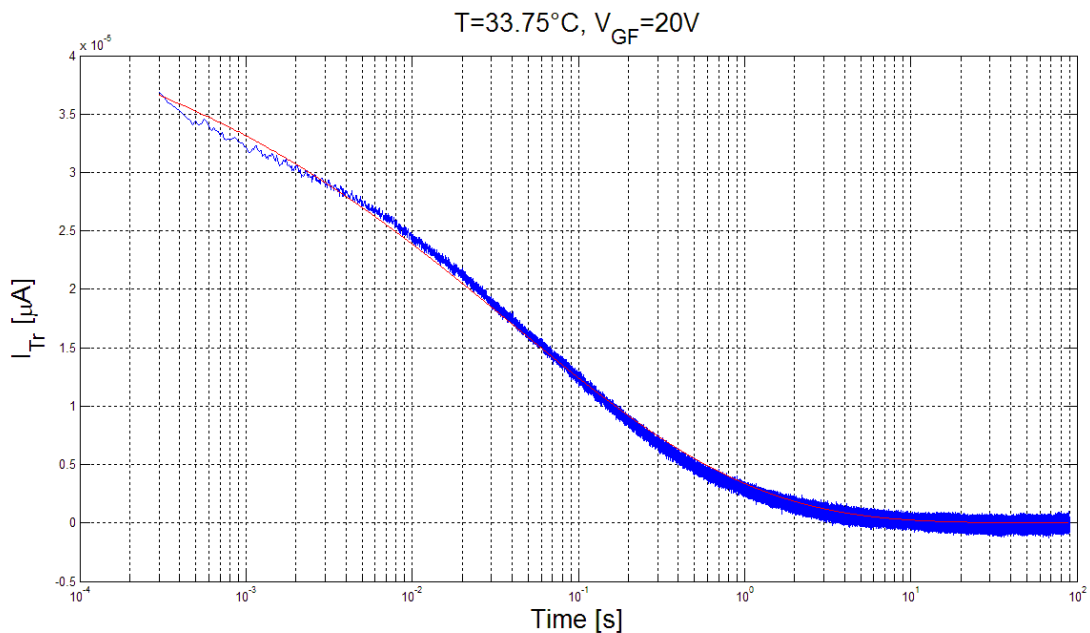
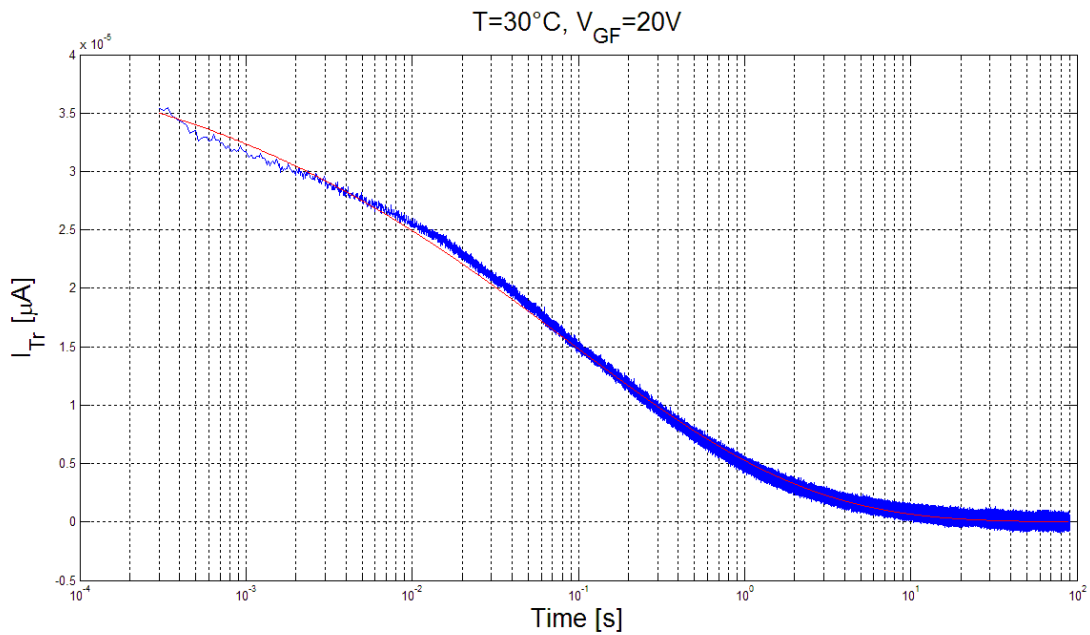


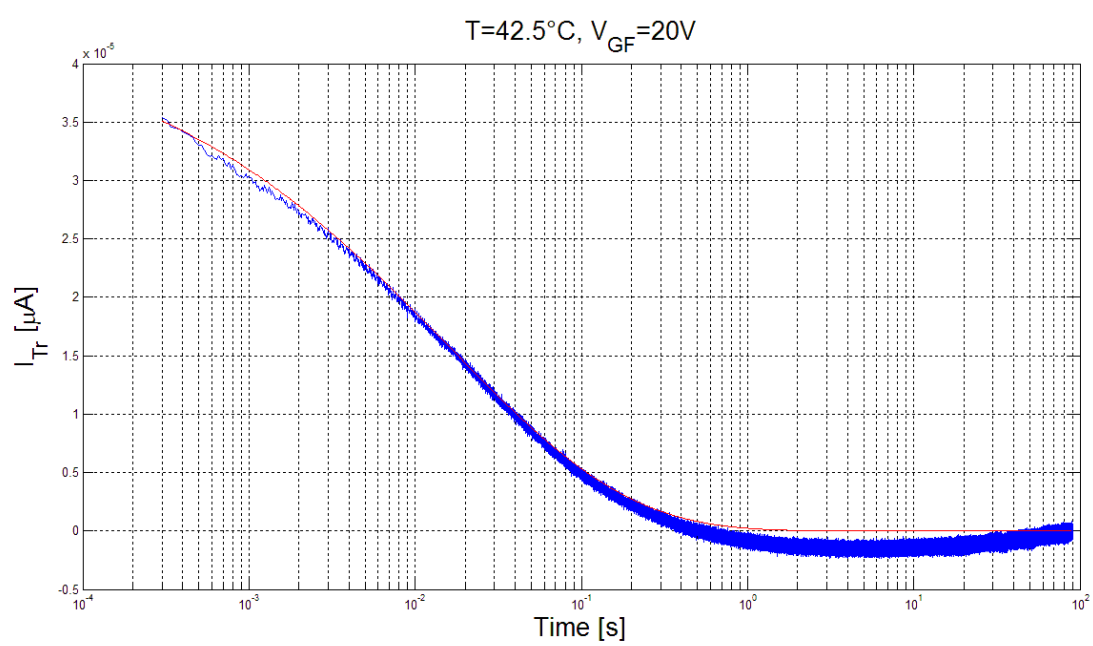
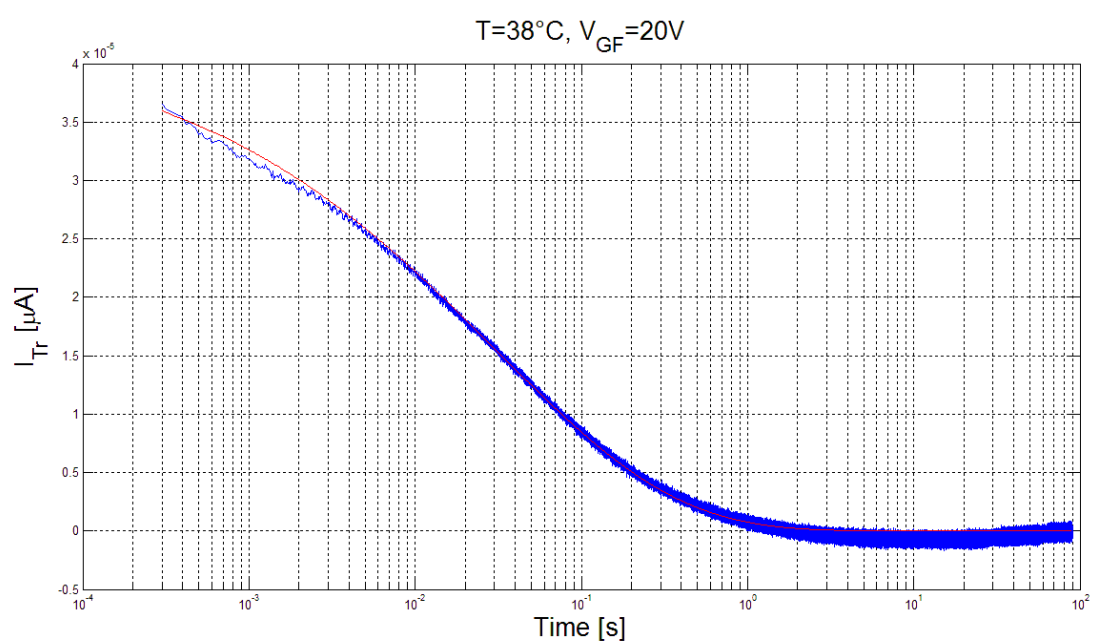
9.4 - Transienti in temperatura con $V_{GF} = 20V$ su p-TFT in DH4T

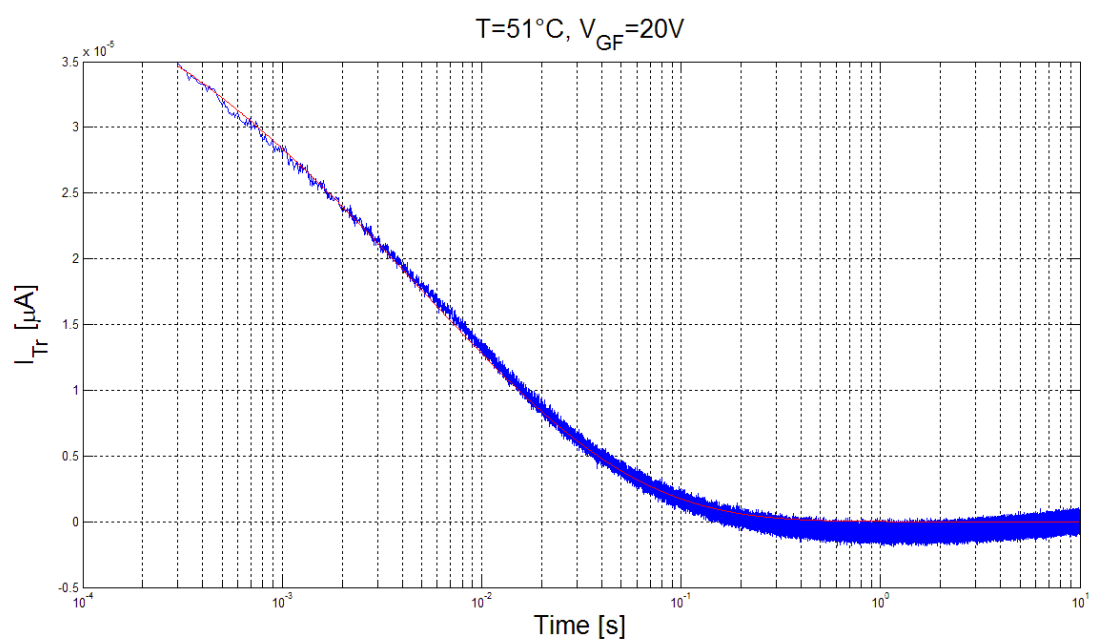
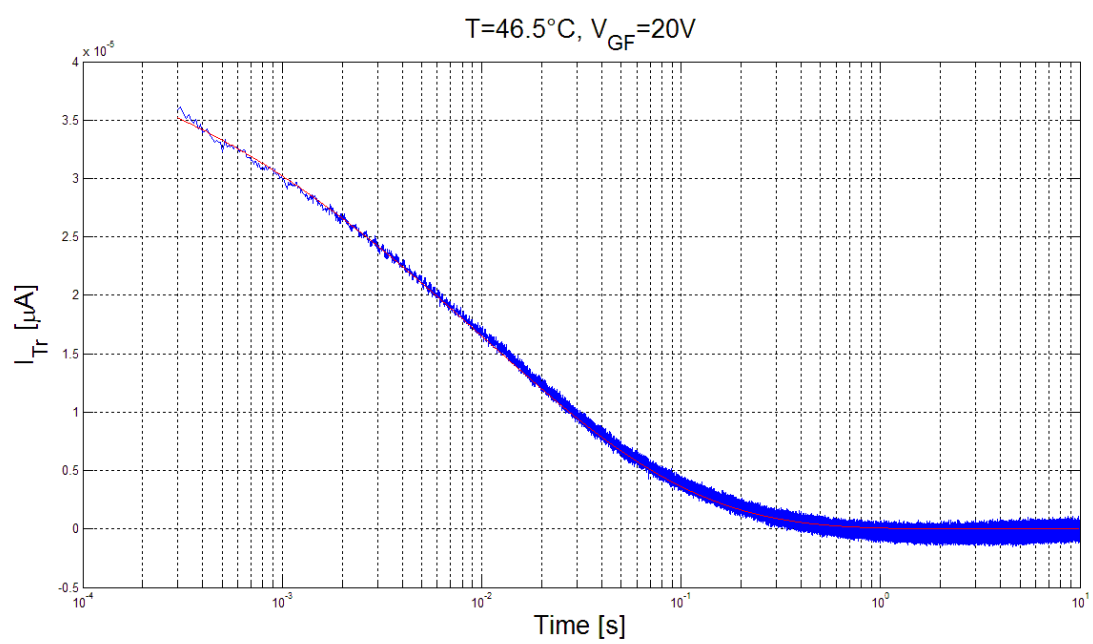
I transienti vengono qui rappresentati mettendo in evidenza la sola dipendenza dal tempo:

$$i_D(t) = I_{inf} - i_T(t)$$

Dove i_D è la corrente di drain, I_{inf} è la corrente all'equilibrio (dopo un tempo molto lungo) ed i_T è il termine transitorio che qui viene rappresentato. Si osservi che in un p-TFT questi tre termini sono tutti negativi.

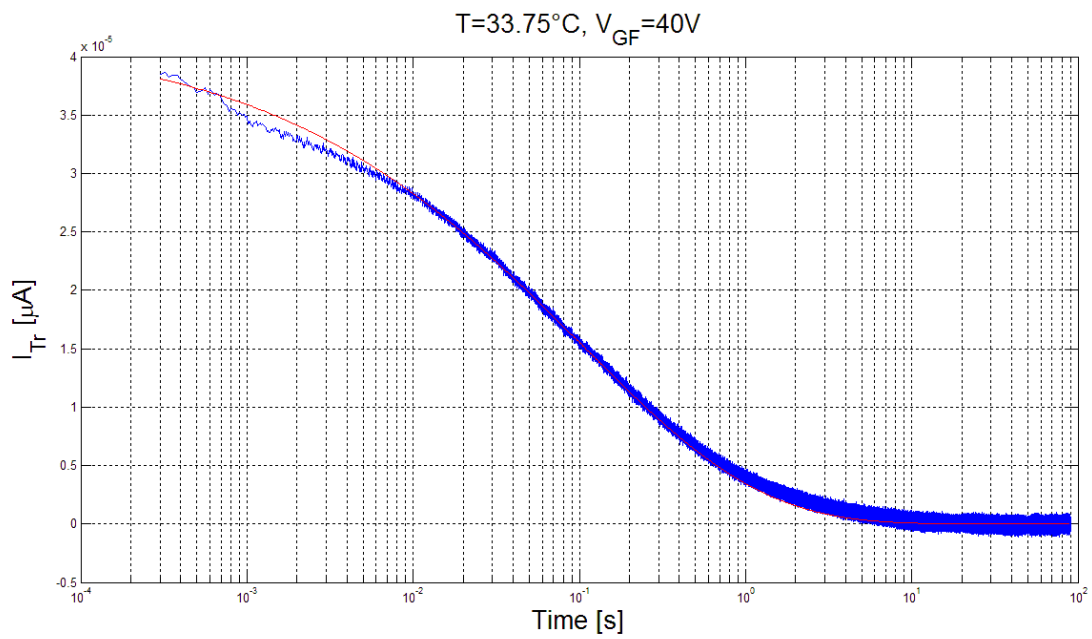
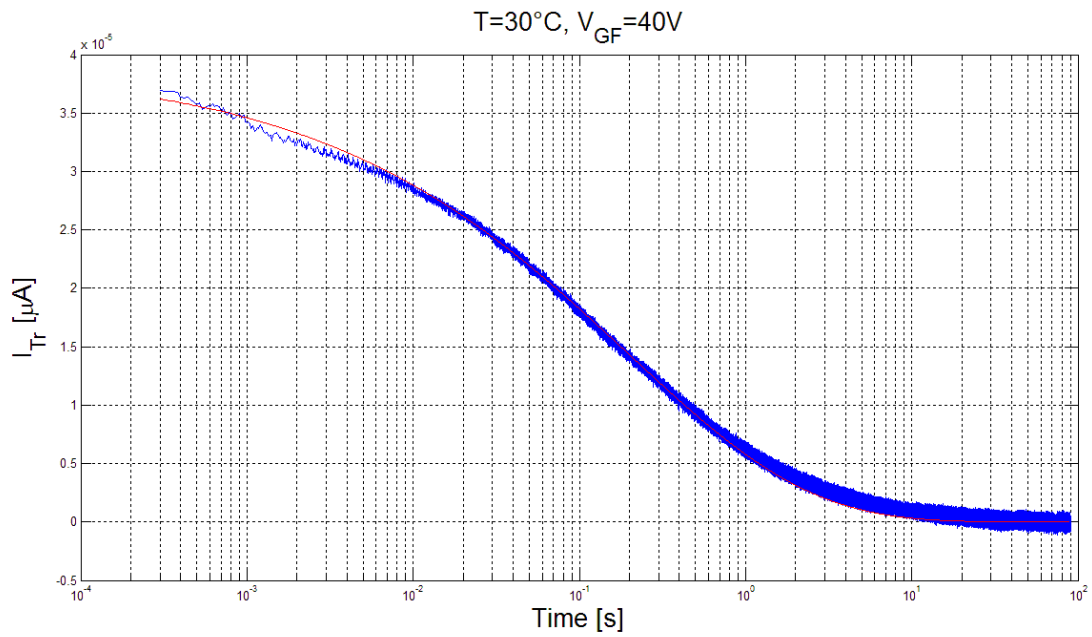


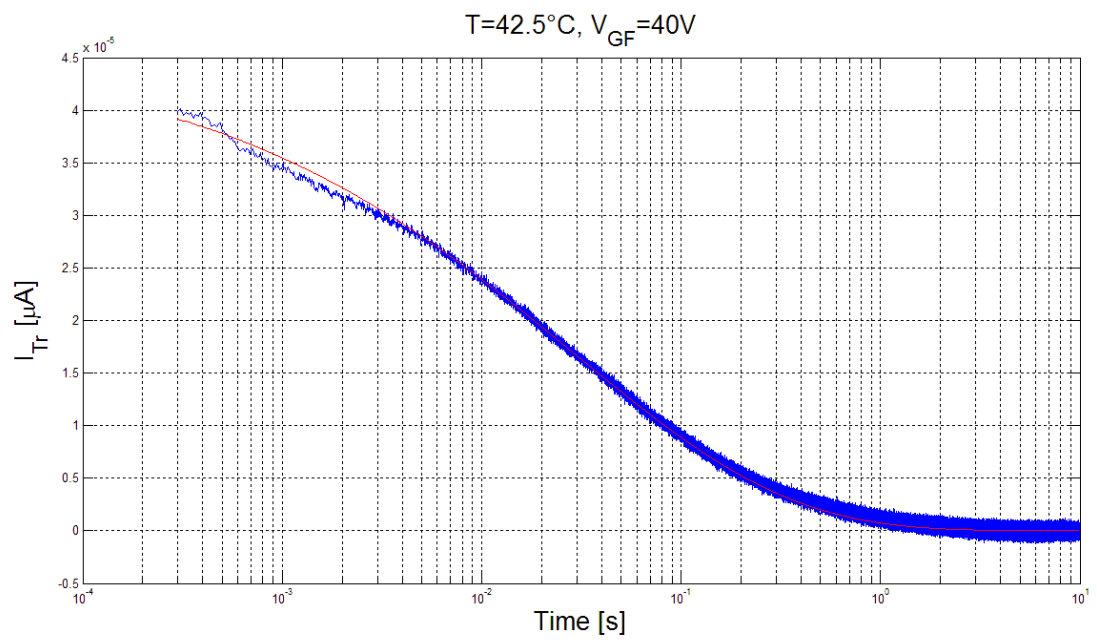
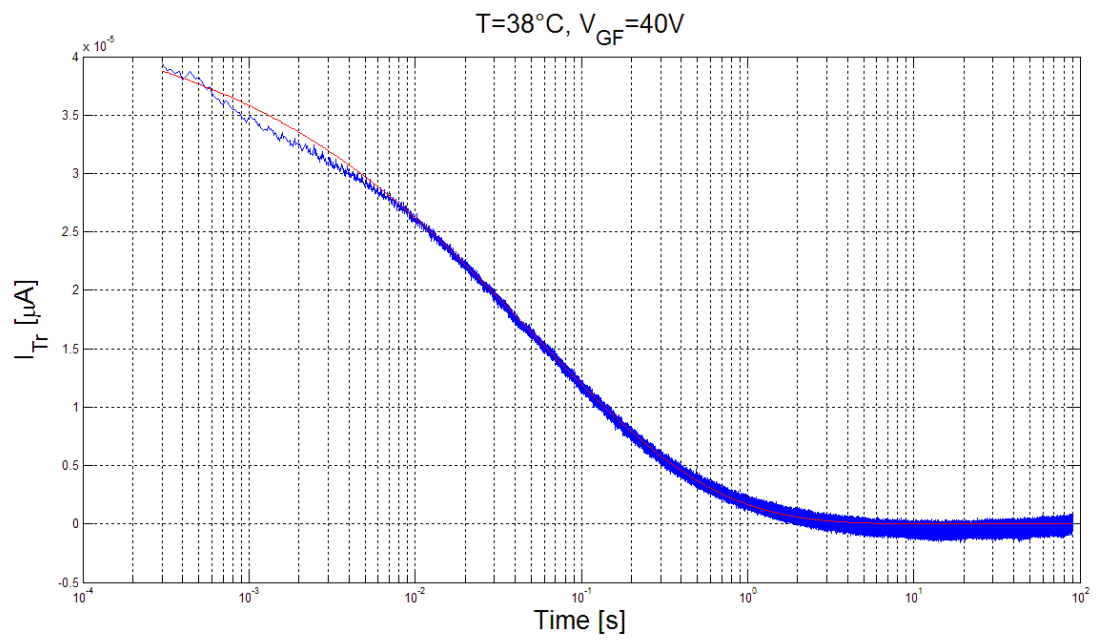


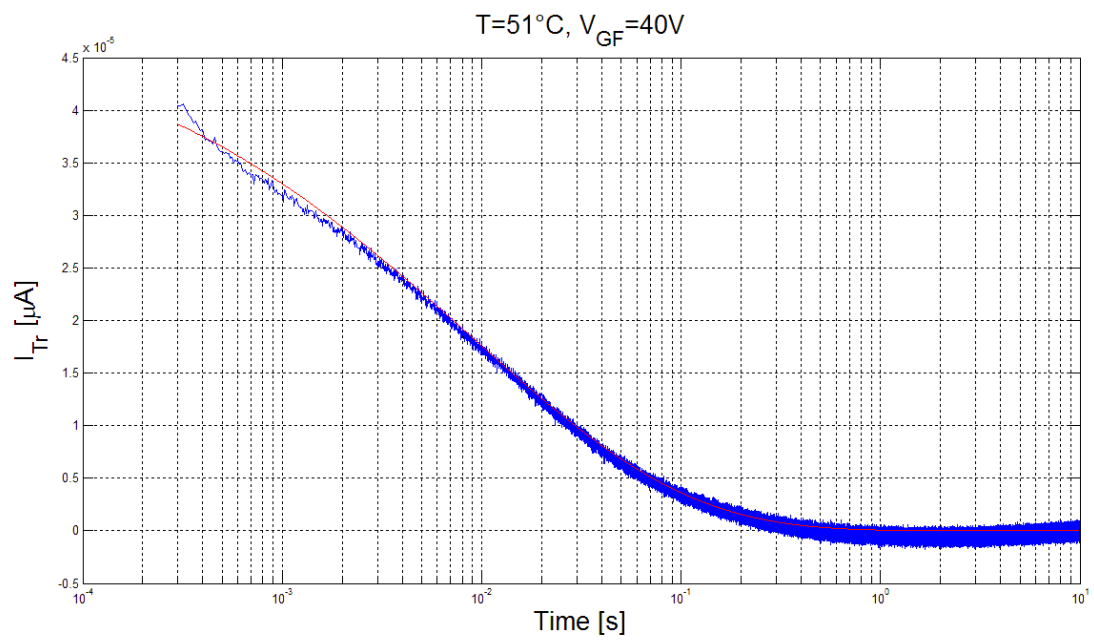
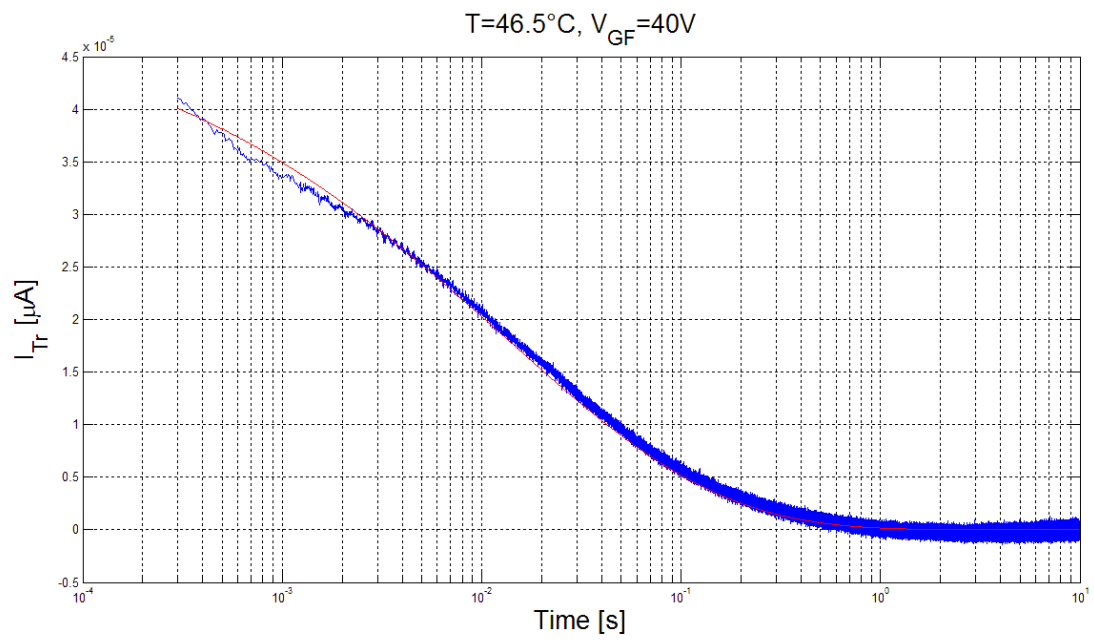


9.5 - Transienti in temperatura con $V_{GF} = 40V$ su p-TFT in DH4T

I transienti sono riportati come descritto nel capitolo [9.4](#).

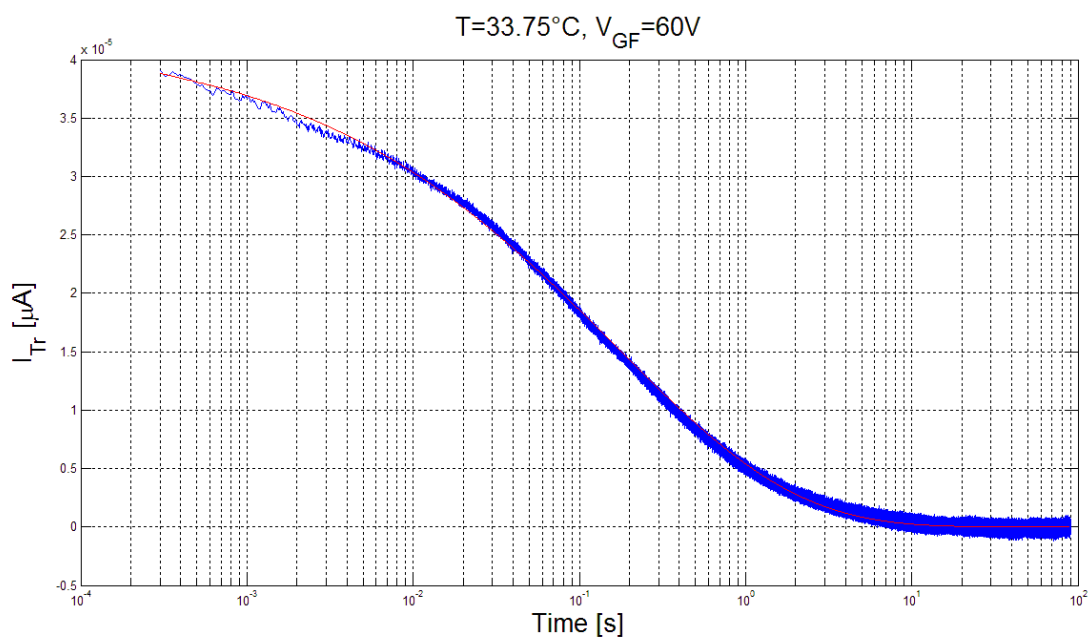
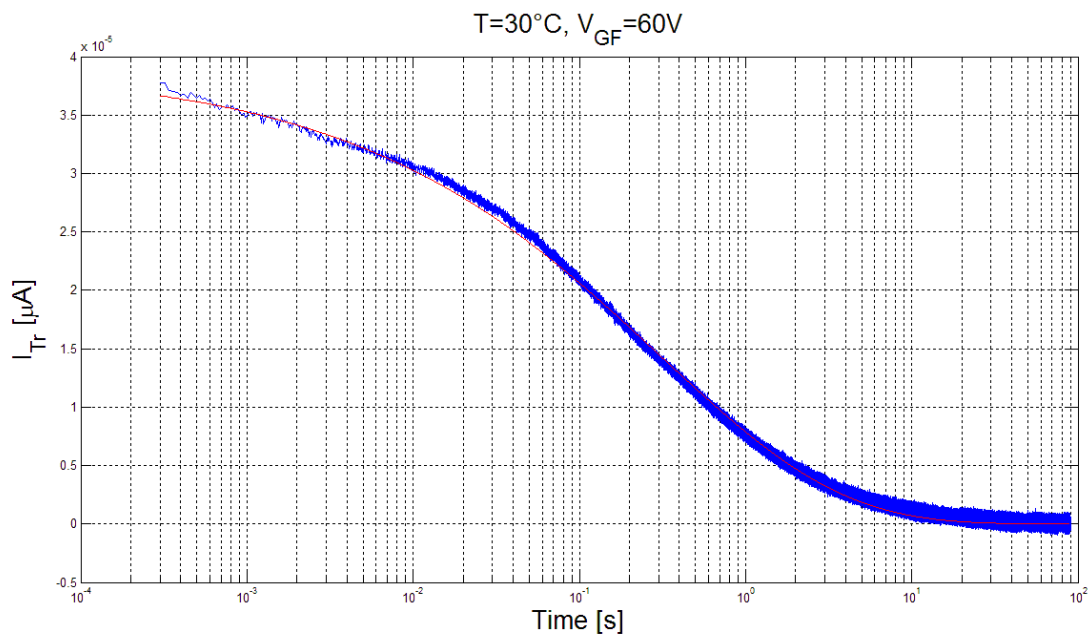


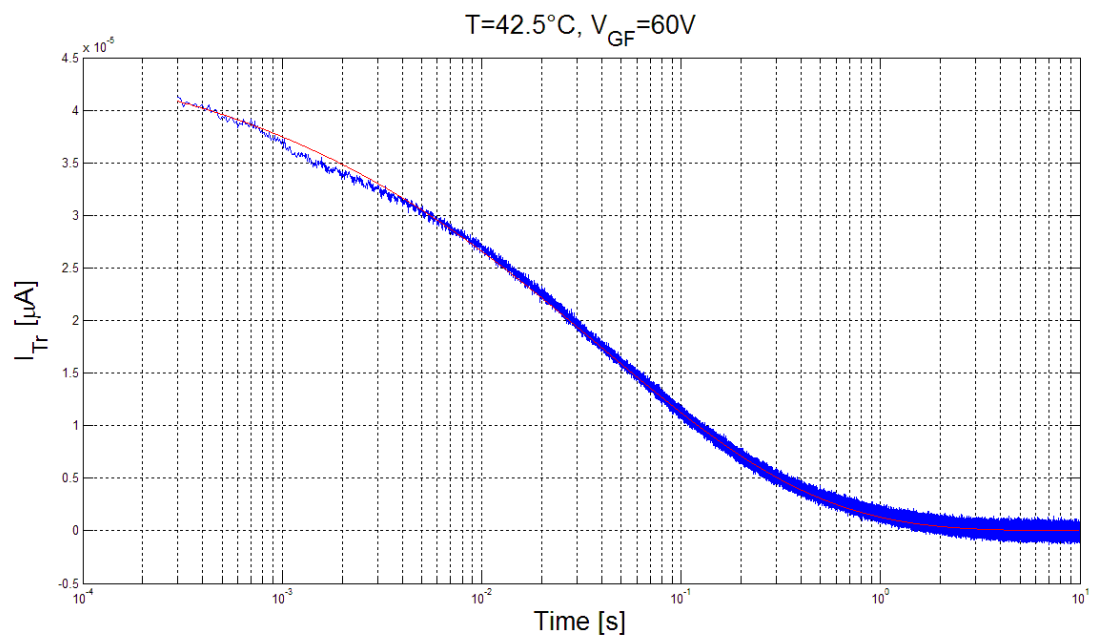
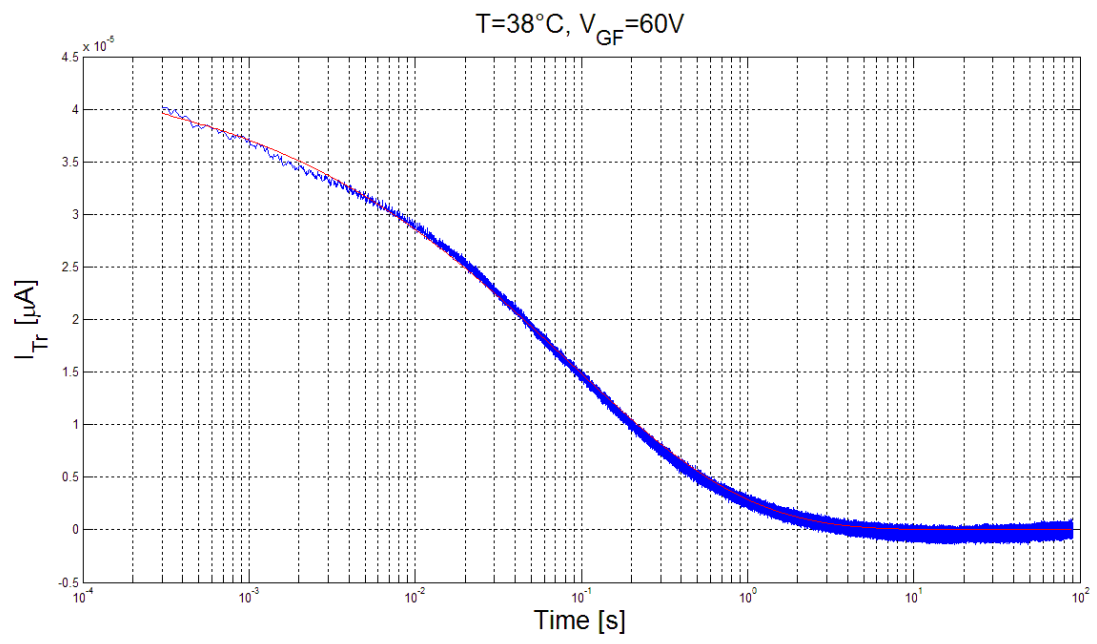


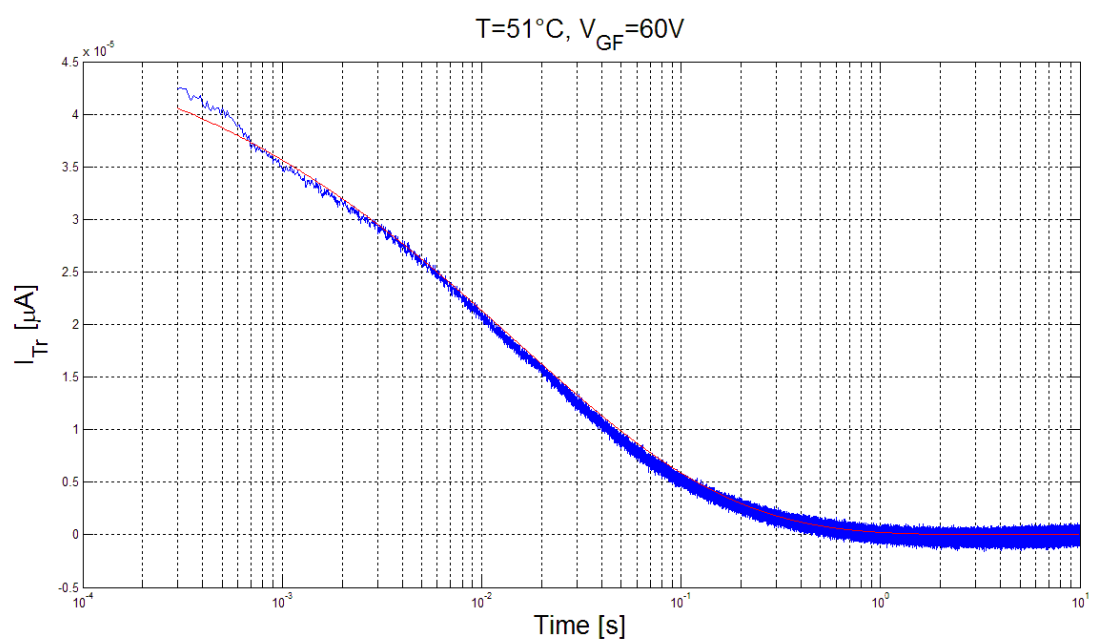
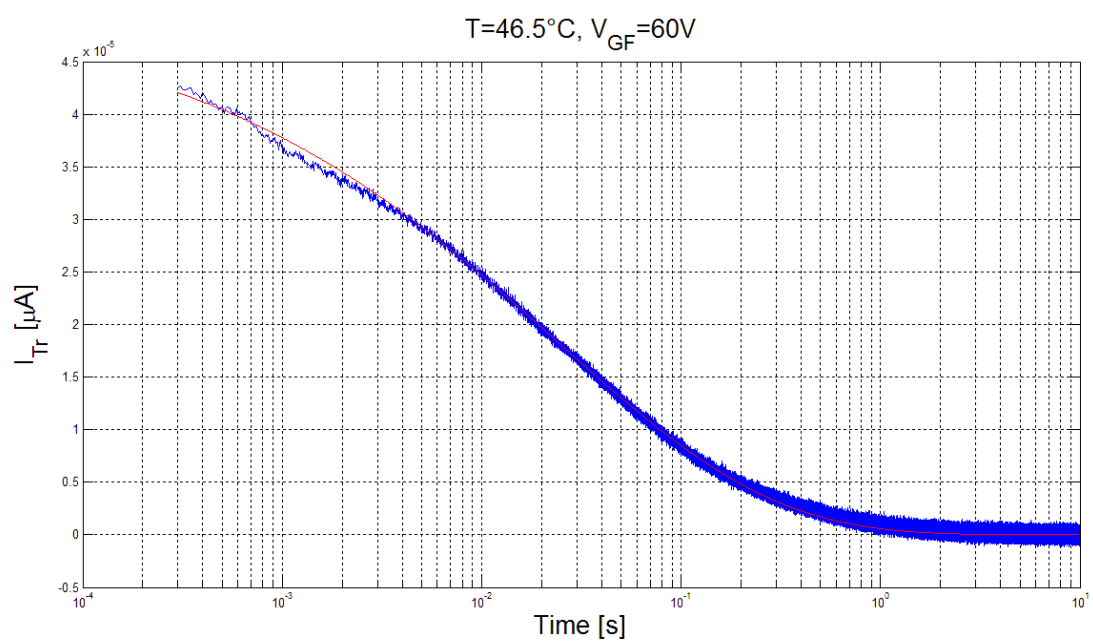


9.6 - Transienti in temperatura con $V_{GF} = 60V$ su p-TFT in DH4T

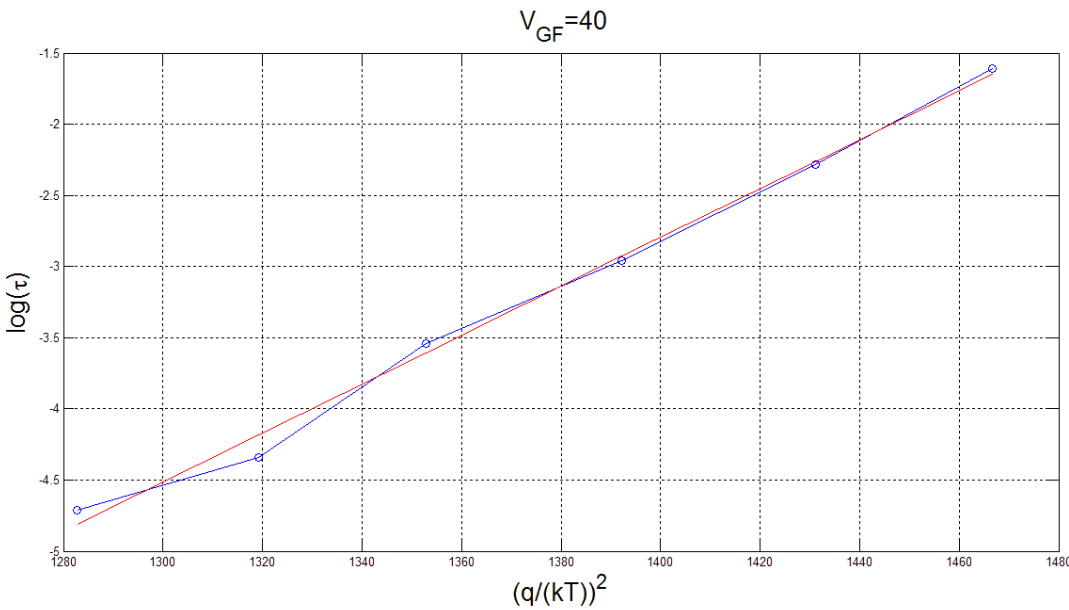
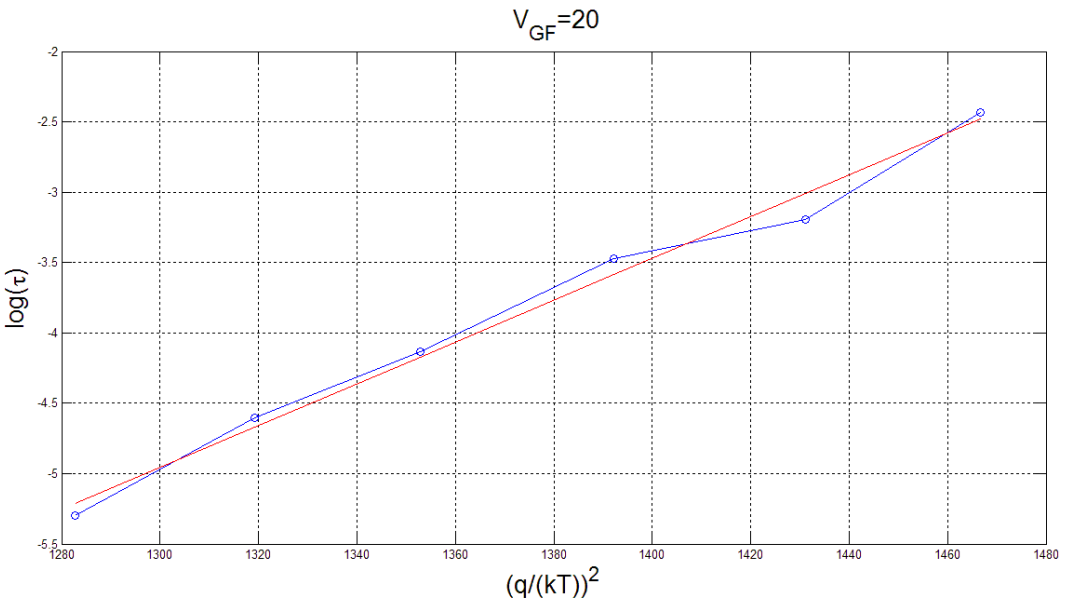
I transienti sono riportati come descritto nel capitolo [9.4](#).

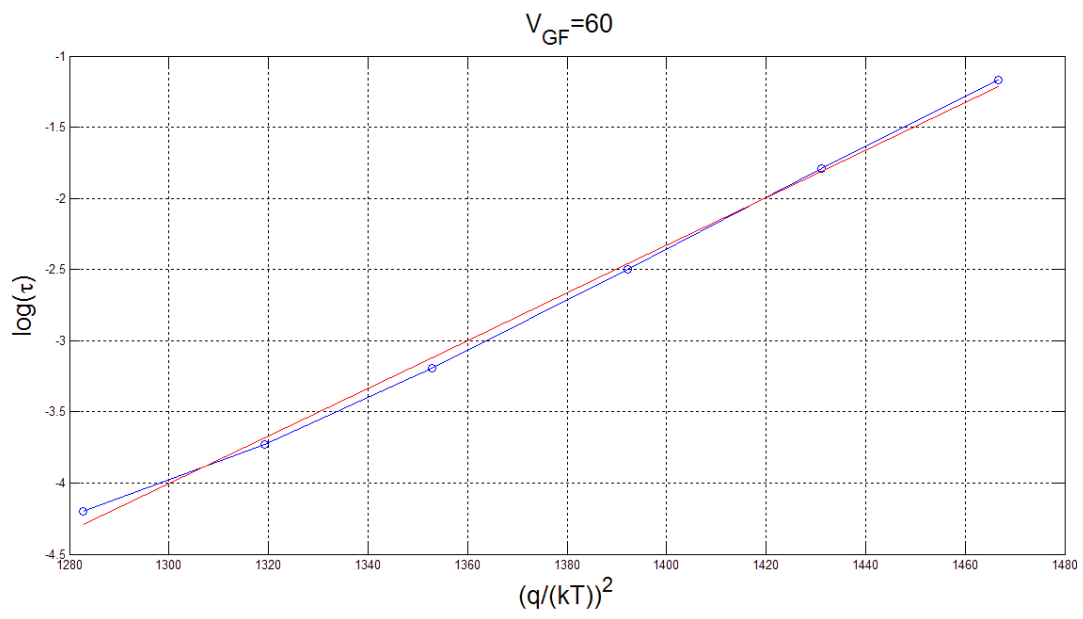




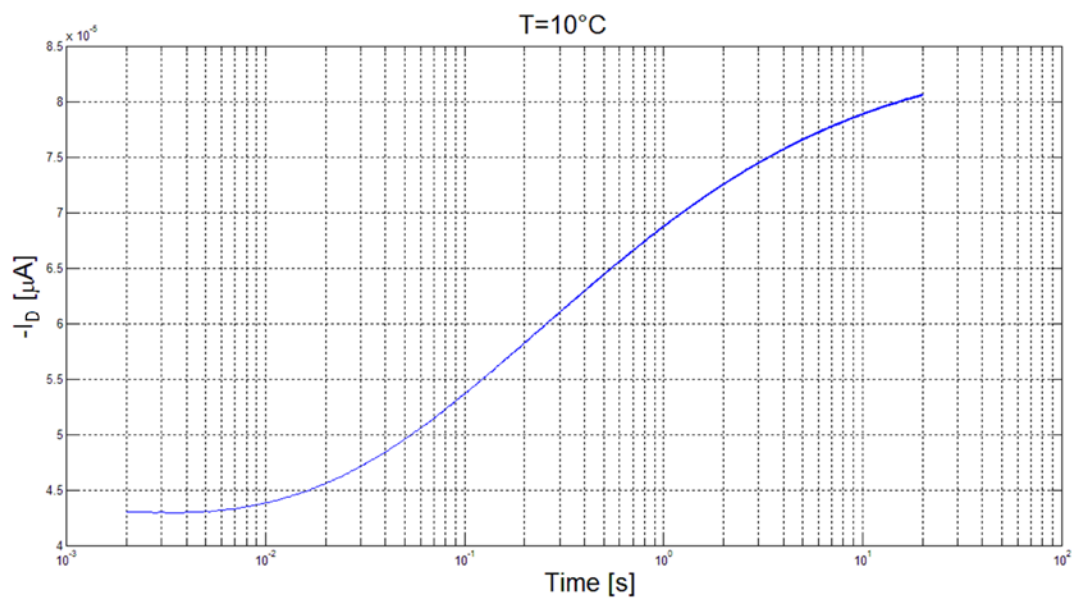


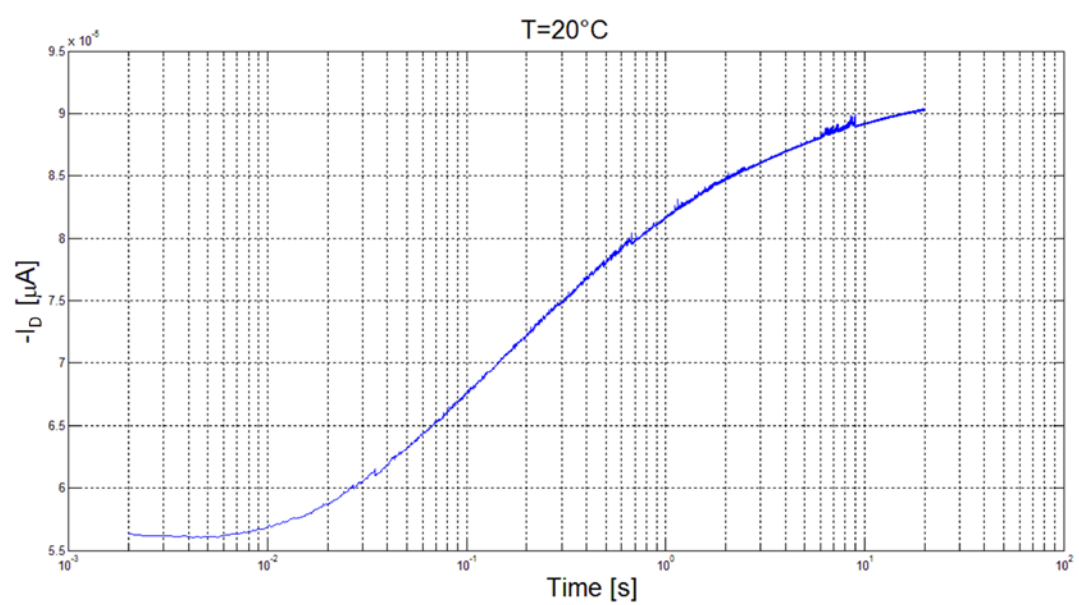
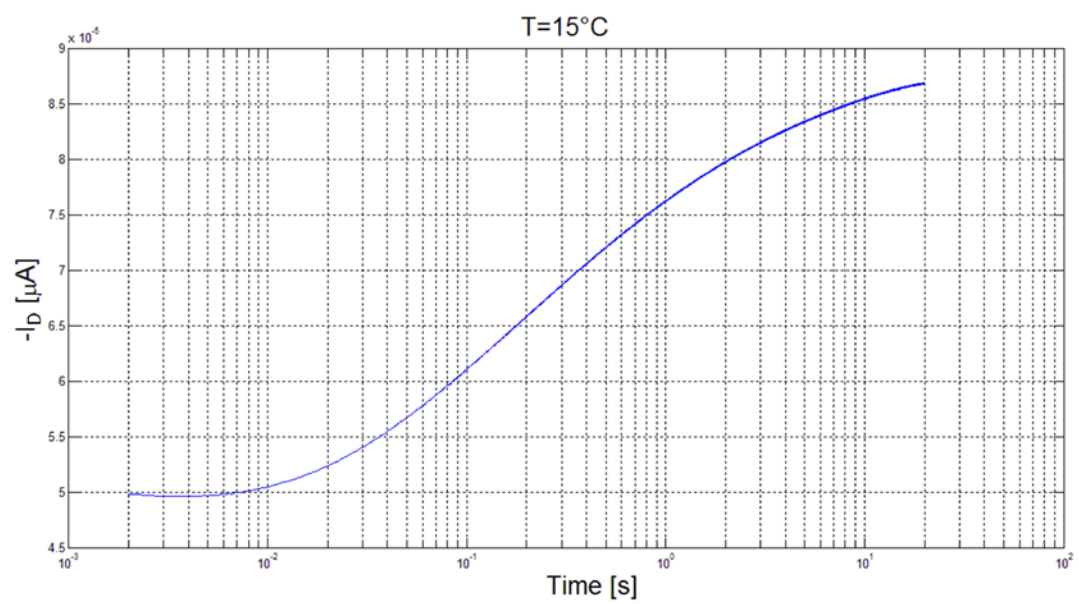
9.7 – Diagrammi di Arrhenius su p-TFT in DH4T





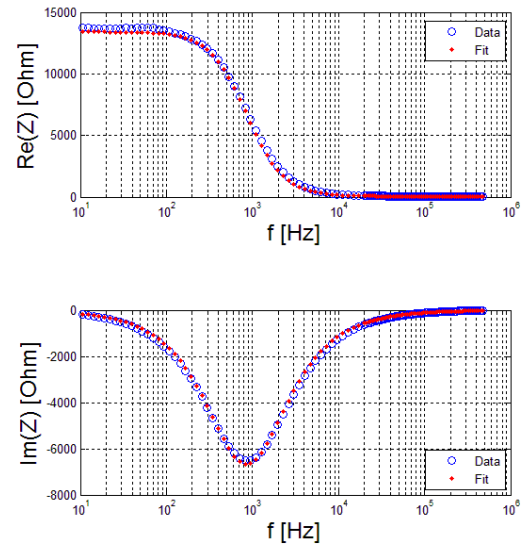
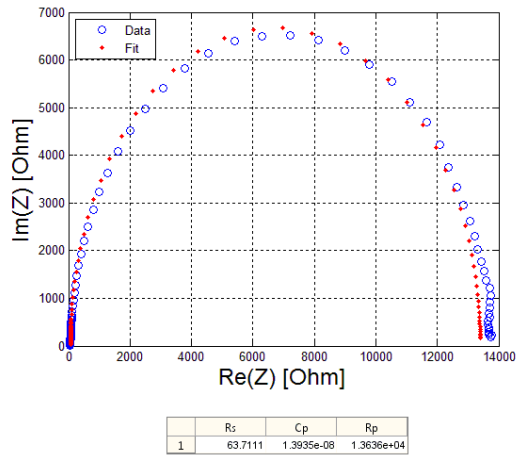
9.8 – Misure di DLTS su n-TFT in P13



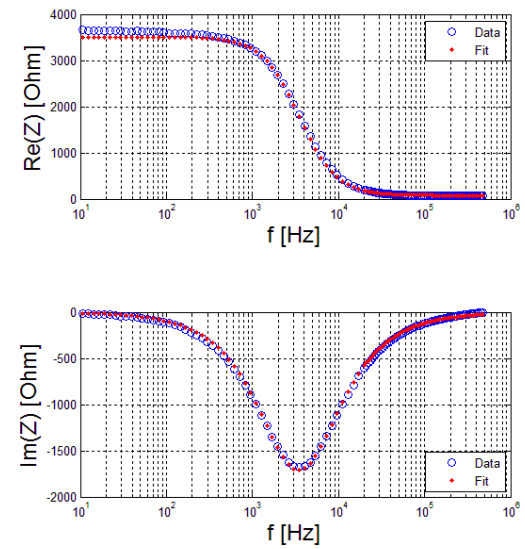
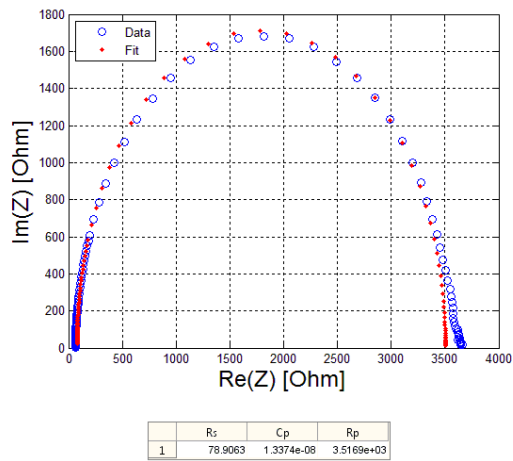


9.9 - Interpolazione della struttura ITO-PMMA-P13-Oro

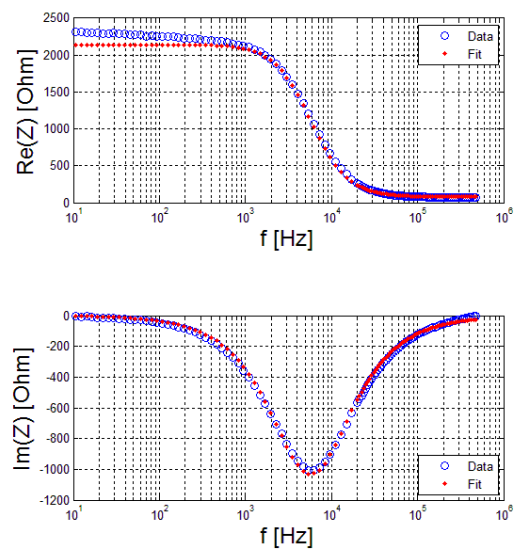
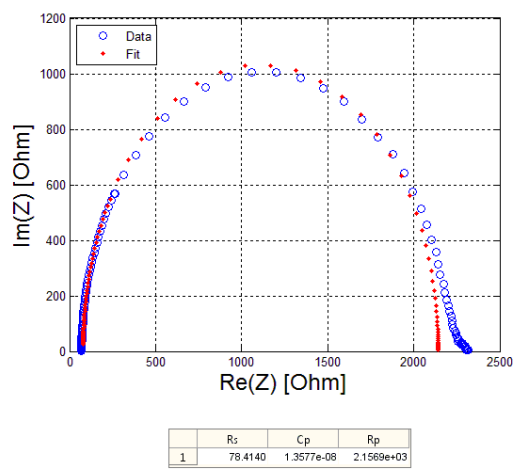
$$V_B = 0V$$



$$V_B = 0.5V$$



$$V_B = 1V$$



10-BIBLIOGRAFIA

- *Dispense di Elettronica Organica e Molecolare*, Andrea Cester
- C. Huang, S. Barlow, and S. R. Marder, “Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics”, **J. Org. Chem.**, 2011, **76**, 2386-2407
- J. L. Segura, R. Gómez, R. Blanco, E. Reinold, and P. Bäuerle, “Synthesis and Electronic Properties of Anthraquinone-, Tetracyanoanthraquinodimethane-, and Perylenetetracarboxylic Diimide-Functionalized Poly(3,4-ethylenedioxythiophenes)”, **Chem. Mater.**, 2006, **18**, 2834-2847
- A. Yu. Kobitski, R. Scholz, I. Vragović, H. P. Wagner, and D. R. T. Zahn, “Low-temperature time-resolved photoluminescence characterization of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride crystals”, **Physical Review B**, 2002, **66**, 153204
- H. S. Seo, M. J. An, Y. Zhang, and J. H. Choi, “Characterization of Perylene and Tetracene-Based Ambipolar Light-Emitting Field-Effect Transistors”, **J. Phys. Chem.**, 2010, **114**, 6141-6147
- S. Toffanin, V. Benfenati, A. Pistone, S. Bonetti, W. Koopman, T. Posati, A. Sagnella, M. Natali, R. Zamboni, G. Ruani, and M. Muccini, “N-type perylene-based organic semiconductors for functional neural interfacing”, **J. Mater. Chem. B**, 2013, **1**, 3850-3859
- P. Lin, and F. Yan, “Organic Thin-Film Transistors for Chemical and Biological Sensing”, **Adv. Mater.**, 2012, **24**, 34-51
- V. Benfenati, S. Toffanin, S. Bonetti, G. Turatti, A. Pistone, M. Chiappalone, A. Sagnella, A. Stefani, G. Generali, G. Ruani, D. Saguatti, R. Zamboni, and M. Muccini, “A transparent organic transistor structure for bidirectional stimulation and recording of primary neurons”, **Nat. Mater.**, 2013, **12**, 672
- D. Bisi, A. Stocco, M. Meneghini, F. Rampazzo, A. Cester, G. Meneghesso, and E. Zanoni, “High-Voltage Double-Pulsed Measurement System for GaN-based Power HEMTs”, **Reliability Physics Symposium IEEE international**, 2014, CD.11.1-CD.11.4
- D. C. Johnston, “Stretched exponential relaxation arising from a continuous sum of exponential decays”, **Physical Review B**, 2006, **74**, 184430
- P. Servati, D. Striakhilev, and A. Nathan, “Above-Threshold Parameter Extraction and Modeling for Amorphous Silicon Thin-Film Transistors”, **IEEE transactions on Electron Devices**, 2003, **50**, 2227-2234

- Q. Wang, J. E. Moser, and M. Grätzel, “*Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells*”, **J. Phys. Chem. B**, 2005, **109**, 14945-14953
- H. Ni, and R. C. Amme, “*Ion redistribution in an electric double layer*”, **Journal of Colloid and Interface Science**, 2003, **260**, 344-348
- M.C. Petty, C. Pearson, A.P. Monkman, R. Casalini, S. Capaccioli, and J. Nagel, “*Application of impedance spectroscopy to the study of organic multilayer devices*”, **Colloids and Surfaces A**, 2000, **171**, 159-166
- M. Frega, C. V. Pasquale, M. Tedesco, M. Marconi, A. Contestabile, M. Nanni, L. Bonzano, G. Maura, and M. Chiappalone, “*Cortical cultures coupled to Micro-Electrode Arrays: A novel approach to perform in vitro excitotoxicity testing*”, **Neurotoxicology and Teratology**, 2012, **34**, 116-127
- M. Eickenscheidt, M. Jenkner, R. Thewes, P. Fromherz, and G. Zeck, “*Electrical Stimulation of Retinal Neurons in Epiretinal and Subretinal Configuration using a Multi-Capacitor-Array*”, **J Neurophysiol**, 2012
- A. Poghosian, S. Ingebrandt, A. Offenhäusser, and M.J. Schöning, “*Field-effect devices for detecting cellular signals*”, **Seminars in Cell & Developmental Biology**, 2009, **20**, 41-48
- T. Cohen-Karni, B.P. Timko, L.E. Weiss, and C.M. Lieber, “*Flexible electrical recording from cells using nanowire transistor arrays*”, **PNAS**, 2009, **106**, 7309-7313
- D. Khodagholy, T. Doublet, P. Quilichini, M. Gurfinkel, P. Leleux, A. Ghestem, E. Ismailova, T. Hervé, S. Sanaur, C. Bernard, and G.G. Malliaras, “*In vivo recordings of brain activity using organic transistors*”, **Nature Communications**, 2013
- M. Bove, M. Grattarola, S. Martinoia, and G. Verreschi, “*Interfacing cultured neurons to planar substrate microelectrodes: characterization of the neuron-to-microelectrode junction*”, **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, 1995, **38**, 255-265
- X. Duan, R. Gao, P. Xie, T. Cohen-Karni, Q. Qing, H.S. Choe, B. Tian, X. Jiang, and C.K. Lieber, “*Intracellular recordings of action potentials by an extracellular nanoscale field-effect transistor*”, **Nature Nanotechnology**, 2012, **7**, 174-179
- T. Cramer, B. Chelli, M. Murgia, M. Barbalinardo, E. Bystrenova, D.M. de Leeuw, and F. Biscarini, “*Organic ultra-thin film transistors with a liquid gate for extracellular stimulation and recording of electric activity of stem cell-derived neuronal networks*”, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2013, **15**, 3897-3905