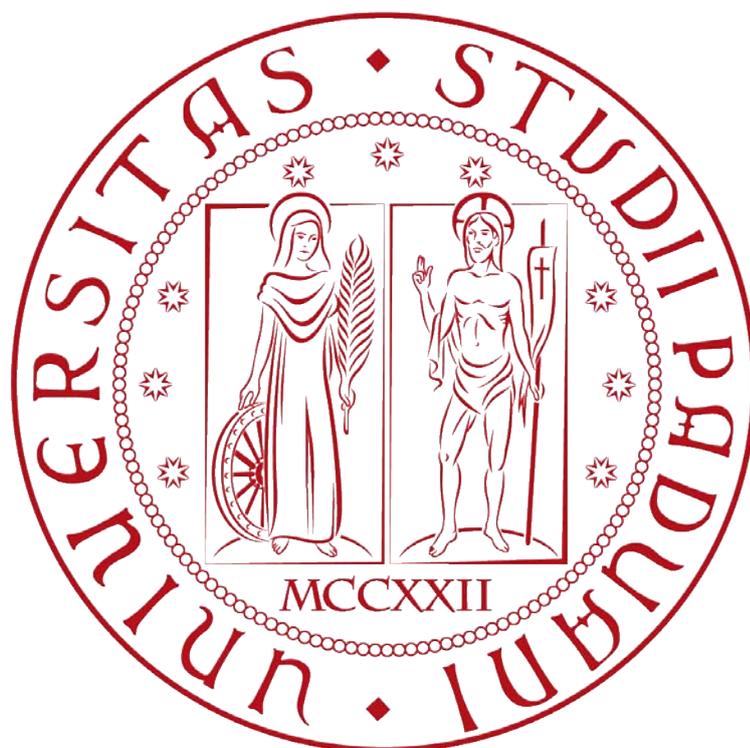


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica



Sviluppo di un sistema per
la caratterizzazione degli stati trappola
in TFT organici basato sulla tecnica DLTS

Relatore:
Prof.
Andrea CESTER

Presentata da:
Stefano BULBARELLA

Correlatore:
Nicola WRACHIEN

Anno Accademico 2014/2015



Sviluppo di un sistema per
la caratterizzazione degli stati trappola
in TFT organici basato sulla tecnica DLTS

Stefano Bulbarella

9 Dicembre 2014

Indice

Introduzione	i
1 Composti organici semiconduttori	1
1.1 L'atomo di carbonio nel sistema organico	1
1.1.1 Ibridazione degli orbitali atomici	1
1.2 Composti organici	4
1.3 Sistemi coniugati	4
1.3.1 Risonanza nei sistemi coniugati	5
1.3.2 Orbitali nei sistemi coniugati	7
1.4 Interazione tra orbitali molecolari	7
2 Difetti nel film organico	11
2.1 Difetti puntuali	12
2.2 Difetti di linea (dislocazioni)	13
2.3 Difetti superficiali	14
2.4 Interfacce	14
2.5 I difetti nei materiali amorfi	15
3 Eccitone, Polarone e trasporto di carica	17
3.1 Spettro di assorbimento ed emissione	17
3.2 L'eccitone	19
3.3 Trasferimento di energia tra molecole	20
3.4 Il polarone	22
3.5 Il trasporto di carica	23
3.5.1 Caso intramolecolare	23
3.5.2 Caso intermolecolare e modello <i>Hopping</i>	24
3.6 Modello a soglia di mobilità	25
3.6.1 Concentrazione portatori nel <i>Gap</i>	26
3.7 Drogaggio, materiali tipo <i>n</i> e tipo <i>p</i>	27
4 Sistema Metallo-Isolante-Semiconduttore	29
4.1 Calcolo del livello di fermi in un film organico	29
4.1.1 Iniezione e accumulo di portatori in un film organico	30
4.1.2 Stima della mobilità	31
4.1.3 Diagramma a bande	32
4.2 Capacità nel sistema MIS	33
4.2.1 Stati di interfaccia	35

4.3	Corrente nel film organico	36
4.3.1	Regime SCL	36
4.3.2	Regime TCL	37
4.3.3	Il diodo organico	40
4.4	Transistor organico: OFET	40
5	Deep Level Transient Spectroscopy	45
5.1	Basi della DLTS	46
5.1.1	Modello Hopping e DLTS spectrum	49
5.1.2	Classica C-DLTS	51
5.1.3	I-DLTS	52
5.2	Fitting per l'estrapolazione dei parametri	53
5.2.1	Fitting con τ_i fissati	54
5.2.2	Fitting con τ_i liberi	57
6	Ottimizzazione del Setup di misura	59
6.1	Misure I-DLTS con setup standard	59
6.2	Setup di misura ottimizzato per dispositivi organici	61
6.3	Caratterizzazione OTFT	68
6.3.1	Corrente di saturazione e mobilità	70
6.3.2	Risultati sperimentali	71
6.4	Determinazione dei parametri I-DLTS	75
7	Risultati I-DLTS	79
7.1	Corrente finale fase di Sampling	80
7.2	Fitting 1000 esponenziali fissati	82
7.2.1	Dipendenza dalla tensione di Filling	83
7.2.2	Dipendenza dallo sweep in temperatura	85
7.3	Fitting esponenziali liberi	86
7.3.1	Risultati su un range di temperatura più ampio	95
7.3.2	Dipendenza dalla tensione di Filling	95
7.4	Confronto dei due metodi	96
7.5	Conclusioni	99

Introduzione

Il lavoro svolto ha lo scopo di ispezionare la distribuzione di difetti, intrinseci o meno, presenti nei dispositivi organici al fine di effettuare caratterizzazioni più complete e contemporaneamente fornire informazioni utili per migliorarne le tecniche di fabbricazione.

Si cercherà di adattare la tecnica DLTS, già ampiamente utilizzata nei dispositivi inorganici, al caso organico. In particolare si utilizzerà la variante I-DLTS che va a valutare i transienti di corrente al variare della temperatura.

Oltre che all'approccio teorico diverso sarà necessario ridefinire i parametri principali della misura per adattarli al dispositivo sotto test, uno dei parametri più critici sarà la temperatura che non dovrà superare determinati valori per non degradare il dispositivo durante le misure.

Parametri non meno importanti saranno le tensioni impiegate, essendo l'isolante ancora piuttosto spesso le tensioni necessarie ad accendere l'OTFT saranno più alte.

Molto importante sarà la parte di elaborazione dei dati, è infatti necessario mettere a punto un metodo di elaborazione diverso da quello convenzionale che tenga conto della presenza di molti difetti soprattutto dati dal disordine molecolare del semiconduttore. Verranno messi a confronto due metodi basati su approcci molto diversi per valutarne gli aspetti positivi e negativi.

Interessante sarà provare a distinguere difetti intrinseci prevedibili dalla teoria del materiale semiconduttore organico da eventuali impurità o difetti di interfaccia frutto delle diverse tecniche di fabbricazione.

In fine si cercherà di determinare le energie di attivazione dei difetti e confrontare i risultati derivanti da dispositivi depositati su campioni diversi. Verrà inoltre analizzata la ripetibilità della misura per assicurare la fattibilità del metodo proposto.

Capitolo 1

Composti organici semiconduttori

Per comprendere come avvenga la conduzione su materiali organici è necessario dapprima comprendere a fondo il comportamento dell'atomo di carbonio che per definizione costituisce la base dei materiali organici. Particolarmente interessante è studiare l'ibridazione degli orbitali atomici che permette al carbonio di formare diversi legami con altri atomi per poi passare ai sistemi coniugati e alla configurazione degli orbitali su tali sistemi.

1.1 L'atomo di carbonio nel sistema organico

La configurazione elettronica del carbonio scritta in modo abbreviato è $1s^2 2s^2 2p^2$ il che comporta normalmente il posizionamento di due elettroni con spin opposto per ogni orbitale s e altri due sull'orbitale p per minimizzare l'energia (Figura 1.1).

Spesso però accade che avendo due elettroni spaiati nell'orbitale p un elettrone dell'orbitale $2s$ venga promosso all'orbitale $2p$ al costo di un modesto contributo di energia che porta l'atomo in uno stato eccitato e gli permette di formare fino a quattro legami.

Questo processo non potrebbe avvenire se l'atomo di carbonio fosse isolato, in realtà però l'energia necessaria per promuovere l'elettrone è più che compensata dall'energia liberata dalla formazione dei due nuovi legami ora possibili portando l'atomo in una configurazione più stabile di quella di partenza, tale meccanismo prende il nome di *Ibridazione*.

1.1.1 Ibridazione degli orbitali atomici

L'ibridazione è un procedimento di combinazione matematica di un certo numero di orbitali (orbitali s , p , d) con contenuto energetico poco diverso (quindi orbitali di valenza) di uno stesso atomo che permette di ottenere nuovi orbitali ibridi equivalenti (isoenergetici) con i lobi orientati lungo le direzioni dei possibili legami che l'atomo centrale di una o più molecole può formare con altri atomi, questi nuovi orbitali prendono il nome di orbitali *Ibridi*.

La caratteristica più importante degli orbitali ibridi è il loro "carattere direzionale". Il numero di orbitali ibridi ottenuti è uguale al numero di quelli che vengono combinati, cosicché il numero totale di orbitali di valenza dell'atomo non cambia.

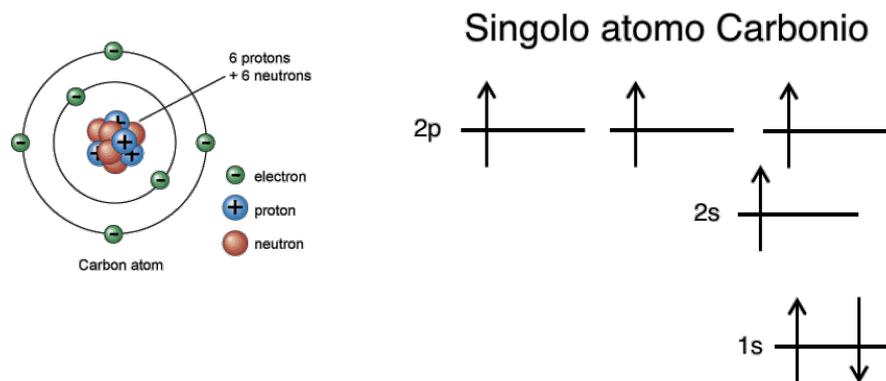


Figura 1.1: Schematizzazione atomo di carbonio e configurazione elettronica che permette quattro legami covalenti.

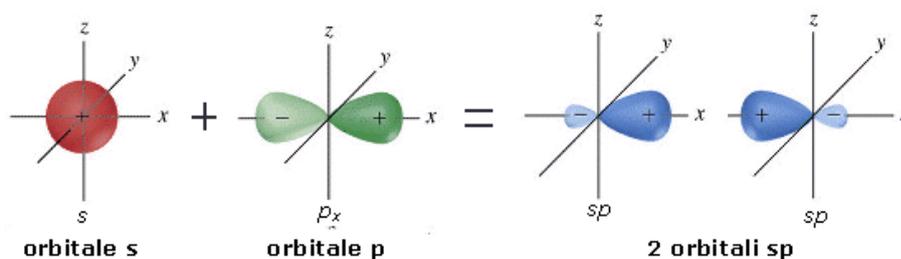


Figura 1.2: Ibridazione sp .

L'ibridazione consente di stabilire la forma geometrica di una molecola o di uno ione; dovendo studiare l'atomo di carbonio vengono considerate le ibridazioni degli orbitali s e p :

- **Ibridazione sp** : Avviene quando si sovrappongono gli orbitali s e p_x formando due nuovi orbitali sp isoenergetici che vanno a disporsi sul piano ortogonale a quello su cui giacciono i rimanenti due orbitali p_y e p_z (Figura 1.2).
- **Ibridazione sp^2** : Si ha quando gli orbitali s , p_x e p_y si combinano e formano tre nuovi orbitali isoenergetici. I quattro elettroni di valenza del carbonio si dispongono tre sugli orbitali ibridi sp^2 e uno sull'orbitale non ibrido p_z . I tre orbitali ibridi giacciono su un piano formando un angolo di circa 120° mentre l'orbitale che non partecipa all'ibridazione è disposto perpendicolarmente al piano in cui giacciono gli altri tre (Figura 1.3).
- **Ibridazione sp^3** : L'orbitale s e i tre orbitali p si combinano in modo da formare quattro orbitali ciascuno dei quali contiene per $1/4$ le caratteristiche dell'orbitale s e per $3/4$ quelle dell'orbitale p . I quattro nuovi orbitali si orientano secondo una geometria tetraedrica, formando fra loro angoli di circa 109° (Figura 1.4).

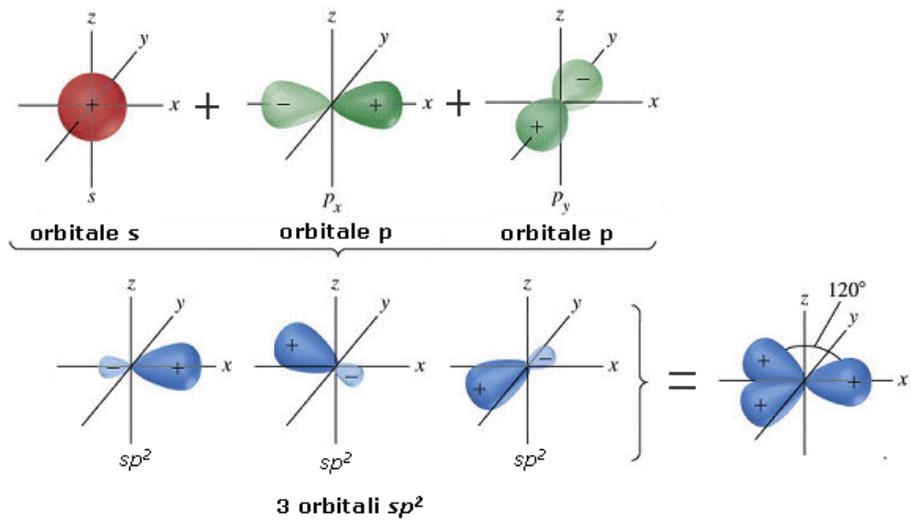


Figura 1.3: Ibridazione sp^2 .

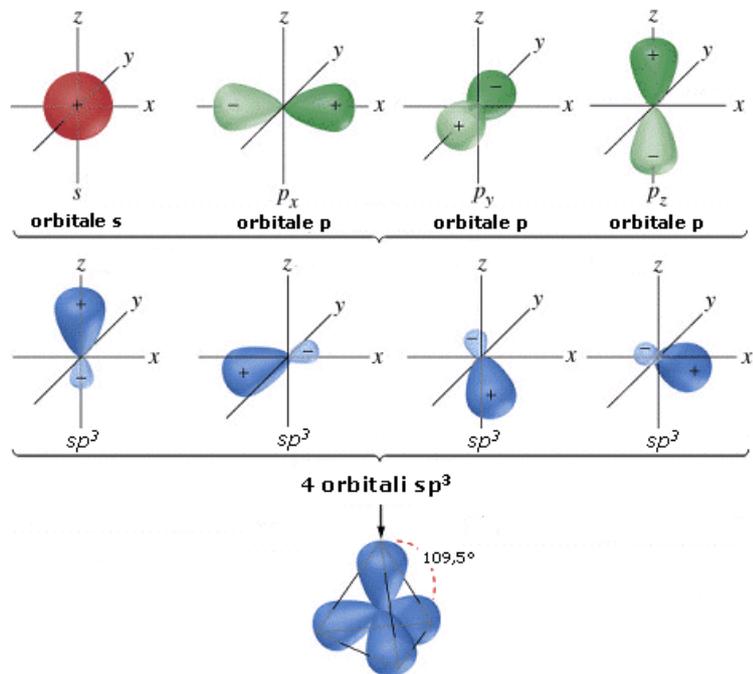


Figura 1.4: Ibridazione sp^3 .

1.2 Composti organici

I composti organici sono per definizione costituiti da uno scheletro di atomi di carbonio e idrogeno a cui possono essere legati altri atomi o gruppi di atomi (più frequentemente si tratta di ossigeno, azoto, fosforo, zolfo ecc.). Lo scheletro del composto organico può formare strutture complesse come: catene, catene ramificate, anelli e anelli multipli.

Il composto molecolare prende nomi diversi in funzione della sua struttura e dai gruppi che lo compongono:

- **Molecola:** E' un composto con struttura e peso molecolare ben definito.
- **Monomero:** E' un gruppo di atomi la cui struttura lo rende particolarmente adatto a combinarsi ricorsivamente con altri gruppi identici e formare macromolecole con struttura periodica.
- **Oligomero:** E' una macromolecola costituita da una serie di monomeri di lunghezza nota e quindi il suo peso molecolare è noto e ben definito.
- **Polimero:** E' costituito da una sequenza idealmente infinita di monomeri, in pratica il numero limitato di monomeri permette di determinarne esattamente il peso molecolare.

Nei materiali utilizzati come semiconduttori per l'elettronica organica si parlerà sempre di molecole in quanto la struttura è ben definita e uguale su tutto lo spessore del materiale.

1.3 Sistemi coniugati

Un sistema si dice coniugato quando tra gli atomi si alternano legami covalenti doppi e singoli. La struttura di queste molecole è formata da catene più o meno lunghe di atomi di carbonio oppure da anelli di atomi di carbonio (Figura 1.5).

In un sistema di questo tipo gli orbitali p non ibridi si estendono su tutta la molecola, formando un sistema di orbitali molecolari con molteplici livelli energetici in grado di accogliere tutti gli elettroni che in questo modo non sono più legati al particolare atomo ma possono muoversi lungo tutta la catena o all'anello (Figura 1.5), per questo motivo prendono il nome di *elettroni delocalizzati* (Figura 1.6).

Saranno proprio questi elettroni che non essendo legati al particolare atomo del sistema potranno partecipare alla conduzione intramolecolare.

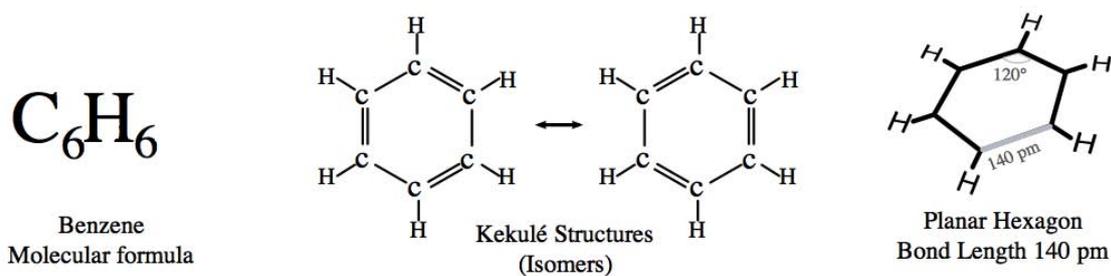


Figura 1.5: Esempio di sistema coniugato: La molecola del Benzene.

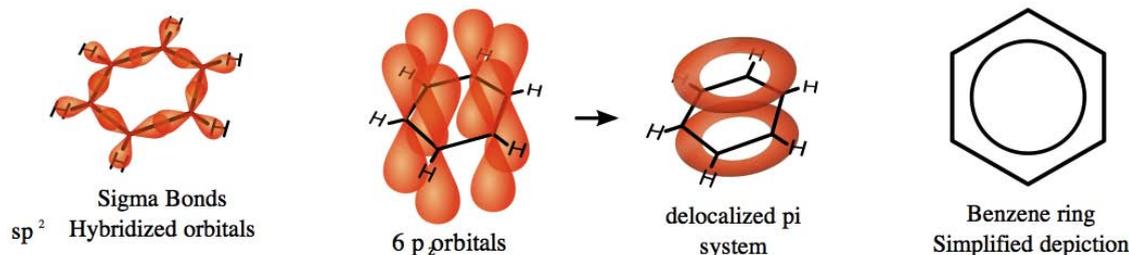


Figura 1.6: Delocalizzazione degli elettroni degli orbitali ibridati sp^2 del Benzene.

1.3.1 Risonanza nei sistemi coniugati

La risonanza è un concetto quantomeccanico introdotto da Pauling per descrivere lo stato di legame di una molecola, altrimenti non descrivibile attraverso una normale formula di struttura. Per descrivere la molecola si utilizzano pertanto più formule di struttura, dette *formule limite* (o strutture contribuenti o *formule canoniche* o *strutture di risonanza*), aventi la medesima connettività, ma diversa disposizione degli elettroni superficiali.

Le diverse strutture limite si differenziano solo per la posizione dei legami multipli (elettroni π) e dei doppietti solitari (Figura 1.8). La molecola reale è detta ibrido di risonanza ed avrà una configurazione elettronica intermedia tra quelle delle formule-limite.

Viene definita *energia di risonanza* la differenza tra l'energia della molecola reale (misurata) e quella della sua struttura di risonanza più stabile (calcolata).

Un ibrido di risonanza è tanto più stabile (elevata energia di risonanza) quanto più numerose e tra loro equivalenti dal punto di vista energetico sono le sue strutture-limite. E' allora evidente che se una delle strutture-limite risulta molto più stabile di tutte le altre, l'ibrido assomiglierà a tal punto a quest'ultima da rendere la risonanza poco evidente e si potrà pertanto accettare la struttura più stabile come una buona approssimazione della reale struttura molecolare.

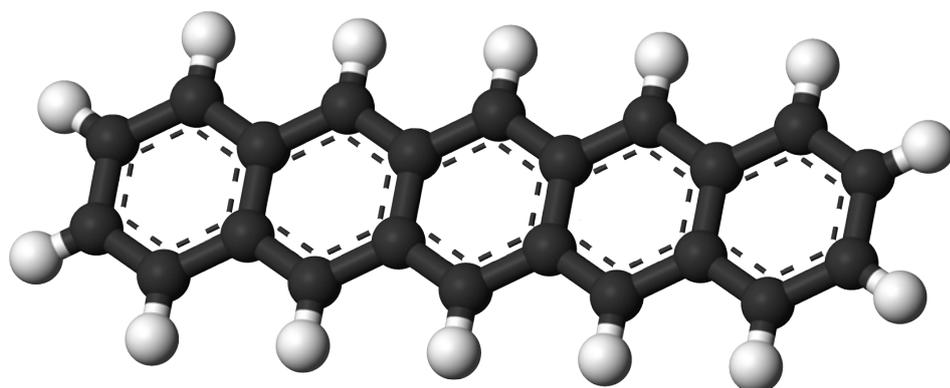


Figura 1.7: Esempio di catena di sistemi coniugati. I cinque anelli di benze-
ne formano la molecola del Pentacene, molto utilizzata agli inizi dell'elettronica
organica.

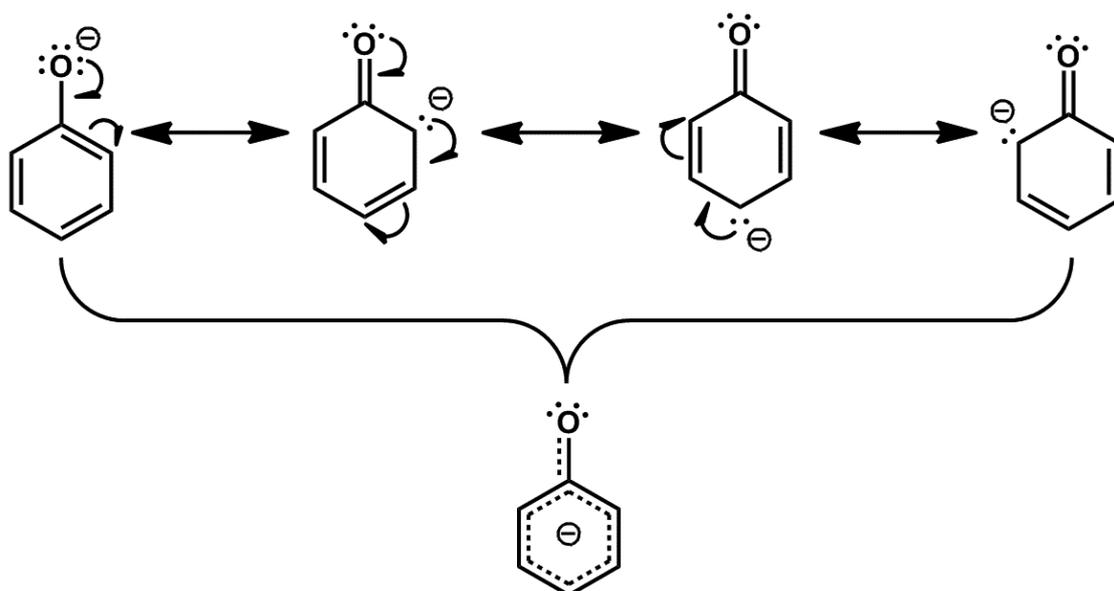


Figura 1.8: Esempio di risonanza, l'elettrone può essere condiviso tra due atomi
all'interno della sistema coniugato, anche se non cambia lo stato del sistema com-
plessivo le particolari configurazioni del sistema sono diverse fra loro. In basso è
rappresentato il simbolo utilizzato per indicare la risonanza nel particolare sistema
coniugato.

1.3.2 Orbitali nei sistemi coniugati

Per comprendere la disposizione degli orbitali molecolari in un sistema del tipo in esame si consideri un sistema coniugato con $2N$ atomi di carbonio a struttura ciclica.

Gli atomi di carbonio formano quindi N legami singoli alternati ad N legami doppi; a ciascun legame C-C corrispondono due orbitali molecolari σ e σ^* fortemente localizzati (Figura 1.9).

Entrambi gli elettroni di legame occupano l'orbitale molecolare σ con spin opposto, i rimanenti $2N$ orbitali p formano N orbitali π e N orbitali π^* .

Le energie dei legami π saranno simili tra loro ma tutte inferiori a quella dell'orbitale atomico p e superiori all'energia dell'orbitale molecolare σ ; le energie dei legami π^* saranno anch'esse simili tra loro ma tutte superiori a quelle degli orbitali atomici p ed inferiori a quella dell'orbitale molecolare σ^* .

Tra i $2N$ livelli energetici che si sono creati due sono particolarmente interessanti:

- **HOMO** : *Highest Occupied Molecular Orbital* l'orbitale molecolare a più alta energia che contiene almeno un elettrone anche a 0 K, di fatto questo è l'orbitale π a più alta energia.
- **LUMO** : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* l'orbitale molecolare a più bassa energia che a 0 K non contiene nessun elettrone, questo coincide con l'orbitale molecolare π^* a più bassa energia.

A questo punto risulta abbastanza semplice mettere in relazione il caso Organico con lo studio classico del caso Inorganico, il livello del LUMO corrisponde alla banda di conduzione, il livello dell'HOMO corrisponde alla banda di valenza e la distanza energetica tra questi due livelli rappresenta una sorta di banda proibita paragonabile quindi all'*Energy Gap*.

1.4 Interazione tra orbitali molecolari

Quando due molecole coniugate vengono messe a contatto, i rispettivi orbitali molecolari (di simile livello energetico) tendono a sovrapporsi parzialmente formando un nuovo orbitale comune alle due molecole che permette ad un elettrone di spostarsi da una molecola all'altra con relativa facilità; questo tipo di orbitali prende il nome di *Orbitale intermolecolare*.

A differenza del caso inorganico, dove gli atomi sono legati da legami covalenti molto forti, nel caso di molecole organiche le forze in gioco sono molto più deboli (forze di Van der Waals, Figura 1.10) non permettendo alle molecole di stare abbastanza vicine per condividere pienamente gli elettroni; il risultato è che l'elettrone non è effettivamente delocalizzato ma tenderà sempre a rimanere nella molecola originaria.

La delocalizzazione dell'elettrone dipenderà inoltre dall'orientazione delle molecole, spesso le geometrie delle molecole organiche utilizzate come semiconduttori sono tali da favorire la sovrapposizione degli orbitali solo con particolari orientamenti (in particolare per molecole formate da catene come il pentacene).

L'estensione del concetto ad un numero elevato di molecole porta alla formazione

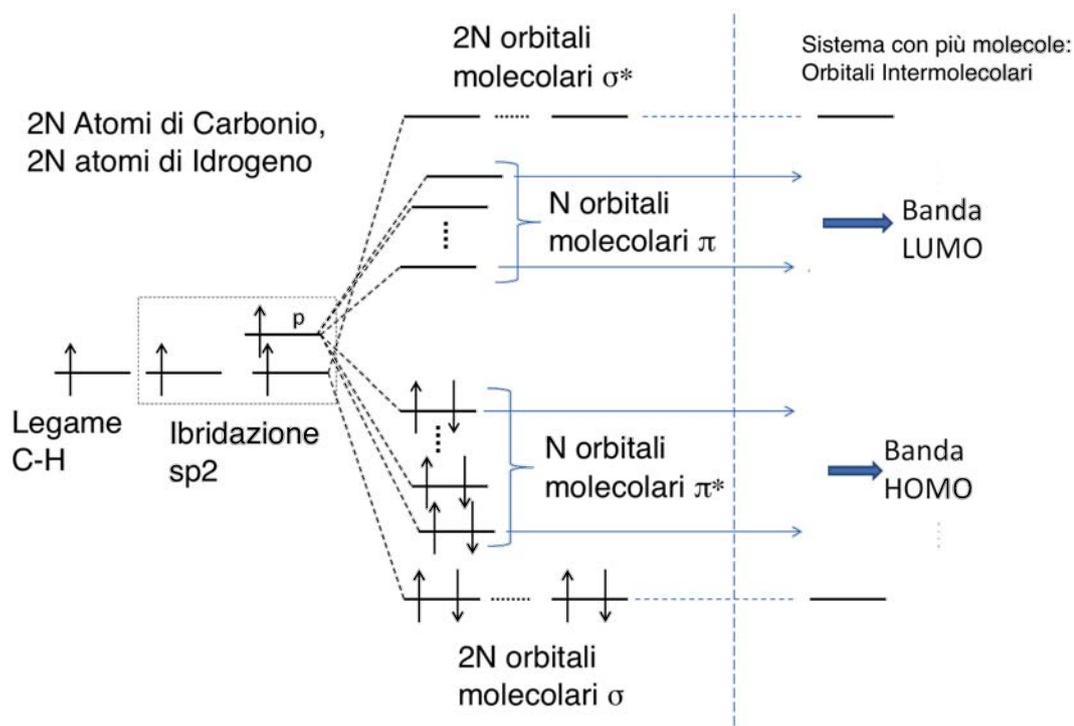


Figura 1.9: Disposizione degli elettroni sugli orbitali molecolari instaurati in una molecola con 2N atomi di carbonio. Le interazioni tra più molecole formano delle bande di energia che possono essere ricondotte al caso inorganico.

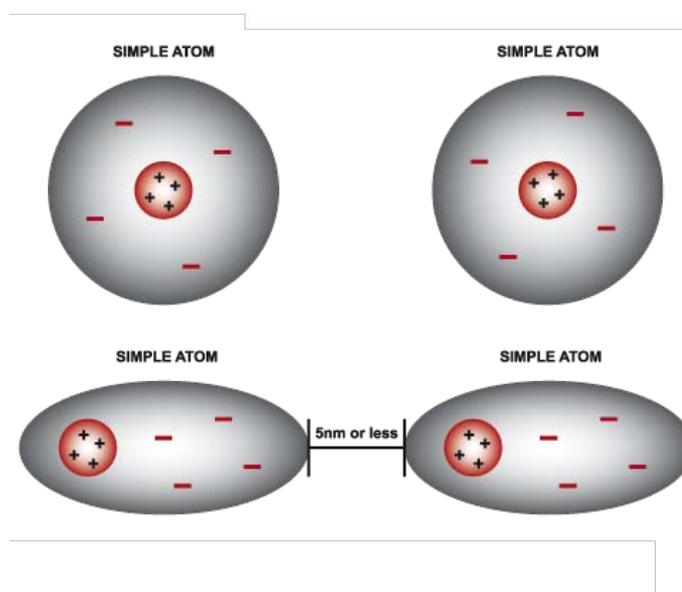


Figura 1.10: In chimica, le forze di Van Der Waals, sono forze attrattive o repulsive tra molecole. Il termine forza di van de Waals include tre tipi diversi di interazione intermolecolari: forza dipolo permanente-dipolo permanente, forza dipolo permanente-dipolo indotto e forza dipolo indotto istantaneo-dipolo indotto istantaneo.

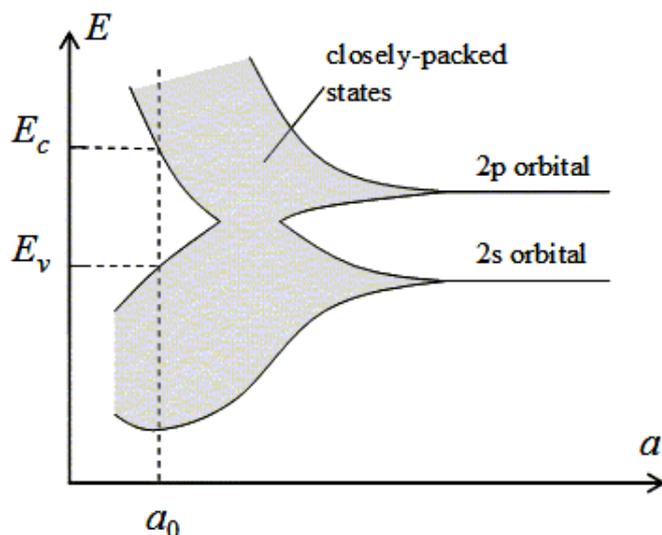


Figura 1.11: Formazione della banda di conduzione e della banda di valenza nel silicio.

di vere e proprie bande di energia, la banda che ha origine dall'HOMO è detta *Banda di trasporto delle lacune*, mentre la banda che ha origine dal LUMO prende il nome di *Banda di trasporto per gli elettroni*.

Anche se il concetto di banda diventa molto simile al caso inorganico va sottolineato che l'ampiezza della banda di valenza nel silicio è di circa 20 eV (Figura 1.11), mentre nel caso organico un valore tipico potrebbe essere attorno ad 1 eV a causa della piccola distanza energetica che si trova tra livelli degli orbitali molecolari.

Capitolo 2

Difetti nel film organico

L'aggregazione delle molecole costituisce il *composto molecolare* che, in funzione dell'ordine con cui si dispongono tali molecole, viene suddiviso in tre classi:

- **Cristallino** : Tutte le molecole sono perfettamente ordinate secondo una ben definita direzione e la periodicità è mantenuta su tutto il composto (Figura 2.1 a sinistra).
- **Policristallino** : Solo alcuni blocchi (grani) presentano una struttura cristallina, alle interfacce tra un blocco e l'altro si ha l'interruzione della periodicità del reticolo (Figura 2.1 in centro).
- **Amorfo** : Le molecole sono disposte in ordine sparso e non presentano quasi mai un ordine ed una periodicità, non esiste un reticolo ben definito (Figura 2.1 a destra).

Analogamente a quanto succede per i semiconduttori inorganici il reticolo di solidi organici presenta dei difetti il cui numero dipende sostanzialmente dalle condizioni in cui si è formato il cristallo e alle condizioni esterne a cui è sottoposto (temperatura, pressione e sostanze con cui viene a contatto). I principali difetti sono:

- **Difetti puntuali** : Interessano un particolare punto del reticolo cristallino.
- **Difetti di linea (dislocazioni)** : Interessano una o più linee del reticolo cristallino.
- **Difetti superficiali** : Interessano un intero piano del reticolo.
- **Interfacce** : Sono generati dal contatto di due materiali con composizione molecolare diversa.

Le tecniche attualmente utilizzate nell'elettronica organica producono per lo più una struttura amorfa del materiale semiconduttore introducendo una quantità di difetti strutturali ben maggiore di quanto accade nella fabbricazione di dispositivi a base di silicio per alte prestazioni.

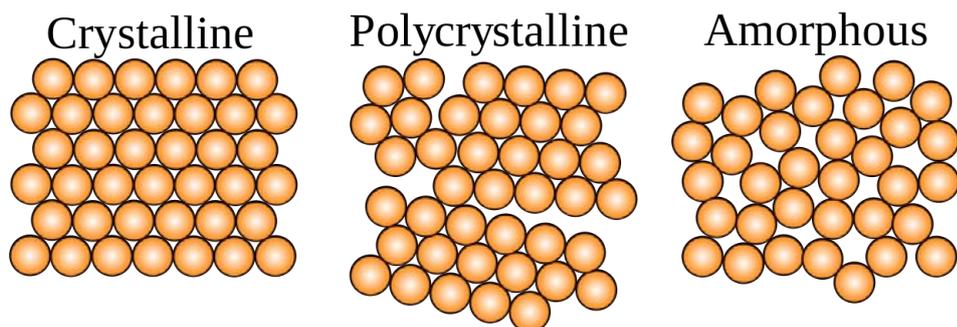


Figura 2.1: Classificazione dei composti molecolari. Nel caso di composti organici si ha quasi sempre a che fare con molecole disordinate; realizzare un film organico cristallino richiede tecniche il cui costo vanificherebbe spesso i vantaggi dell'uso del semiconduttore organico.

2.1 Difetti puntuali

Per difetti puntuali si intendono quei difetti che coinvolgono pochi atomi e che sono localizzati in una particolare posizione del reticolo. L'effetto della variazione della periodicità del cristallo introduce localmente una variazione dei livelli energetici permessi generando centri di scattering per il portatore e abbassandone localmente la mobilità.

Se l'energia del difetto si trova all'interno di una banda proibita tale difetto può funzionare da centro di ricombinazione capace quindi di intrappolare carica e rilasciarla con una particolare rate funzione della temperatura.

Questo tipo di difetti può subire un processo di migrazione o diffusione con probabilità crescente al crescere della temperatura, i più semplici tipi di difetti puntuali sono (Figura 2.2):

- **Vacanza** (Figura 2.2 (D)): Detto anche difetto Schottky, indica la mancanza di un atomo nella posizione della struttura cristallina
- **Impurità sostituzionale** (Figura 2.2 (A)): Si parla di questo tipo di difetto quando in una data posizione del reticolo cristallino si trova un atomo diverso da quello che la periodicità del cristallo prevederebbe; è il caso dei droganti aggiunti nei semiconduttori inorganici.
- **Impurità interstiziale** (Figura 2.2 (C)): Un atomo diverso da quelli costituenti il cristallo viene a trovarsi in una posizione intermedia nel reticolo cristallino.
- **Auto-interstiziale** (Figura 2.2 (B)): In questo caso l'atomo in eccesso è dello stesso tipo di quelli costituenti il cristallo.

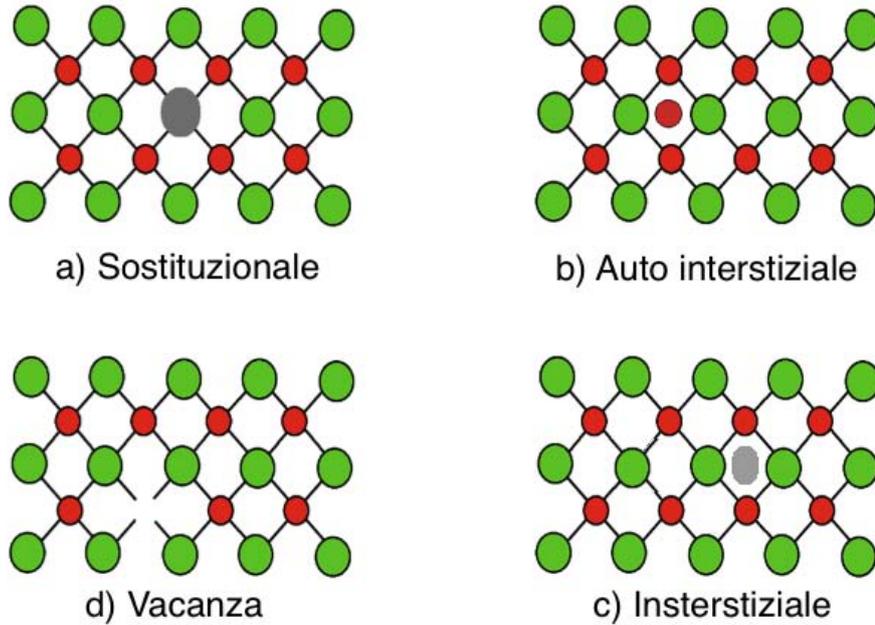


Figura 2.2: Quattro diversi difetti puntuali presenti nei materiali semiconduttori organici e non. Nel caso dell'organico sono spesso presenti delle impurità intrappolate durante i processi di fabbricazione (caso C).

2.2 Difetti di linea (dislocazioni)

La dislocazione, o difetto di linea, è un difetto del cristallo dovuto a una deformazione della struttura cristallina centrata intorno ad una linea (detta linea di dislocazione).

Le dislocazioni si possono creare durante la solidificazione dei solidi cristallini ma si possono anche formare a seguito della deformazione plastica di questi solidi (caso tipico su materiali organici), dell'addensamento di vacanze e del disadattamento atomico nelle soluzioni solide.

Le dislocazioni si suddividono principalmente in due classi dette *dislocazione a spigolo* e *dislocazione a vite*. Se la deformazione individua uno slittamento di due piani cristallini (Figura 2.3 (A)), cioè se partendo da un atomo ci si può spostare lungo i legami e cambiare piano cristallino si parla di dislocazione a vite; se invece si trova la mancanza di un'intera linea di atomi da un determinato punto in poi (o analogamente in un determinato punto inizia un nuovo piano cristallino) si parla di dislocazione a spigolo (Figura 2.3 (B)).

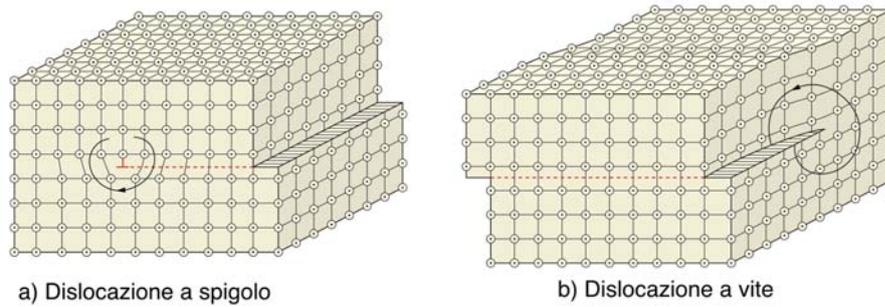
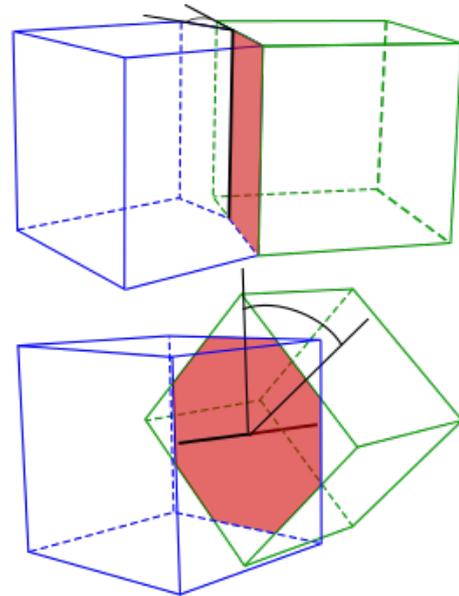


Figura 2.3: A sinistra un esempio di dislocazione a spigolo, un'intera linea di molecole si trovano ad avere dei legami pendenti. A destra una dislocazione a vite.

2.3 Difetti superficiali

Questi difetti sono sostanzialmente costituiti dai bordi di grano che vanno a formarsi spesso in fase di solidificazione e cristallizzazione, la superficie di contatto fra i cristalli viene considerata difettiva in quanto poco densa e quindi piena di legami pendenti e difetti puntuali che tendono a favorire i processi di diffusione.

In funzione della posizione dei due grani a contatto si distinguono due tipi di difetti superficiali: *Difetti di flessione* (Figura a lato in alto) e *Difetti di torsione* (Figura a lato in basso).



2.4 Interfacce

Il perimetro del cristallo sarà, anche nel migliore dei casi, una discontinuità del reticolo e quindi in ogni caso genererà una serie di nuovi livelli energetici disponibili per il portatore di carica, ovviamente questo tipo di difetti saranno tanto maggiori quanto più piccole sono le dimensioni del cristallo rendendo i difetti di interfaccia molto importanti per i transistor a film sottile.

Anche il contatto con un materiale diverso da quello di bulk genera ulteriori stati energetici permessi che ostacolano il trasporto dei portatori nel film in prossimità dell'interfaccia (Figura 2.4 sinistra). In particolare le rugosità dei materiali all'interfaccia ostacola la conduzione in quanto il portatore deve fare un "salto" più lungo (Figura 2.4 destra) per muoversi nel materiale semiconduttore (questo concetto verrà approfondito parlando della conduzione di corrente sui film organici) [3].

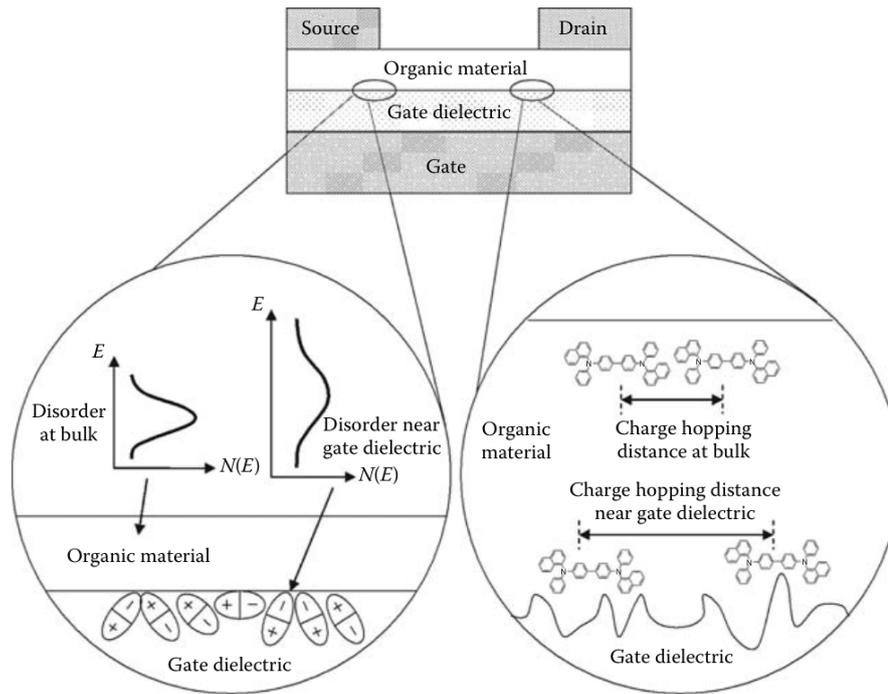


Figura 2.4: A sinistra l'effetto del disordine molecolare sulla densità di stati energetici permessi. A destra l'effetto di irregolarità all'interfaccia tra Gate e materiale semiconduttore organico.

2.5 I difetti nei materiali amorfi

Nel caso di materiali organici è molto difficile ottenere un solido cristallino di dimensioni utili, il più delle volte vengono a formarsi soltanto dei piccoli grani che localmente possono essere considerati cristallini; tuttavia l'unione di questi grani può formare un solido in cui i difetti di vario tipo ammettono una certa periodicità che permette di applicare il modello di Kronig-Penney per poter parlare di bande di energia permesse e non anche se molti stati energetici intermedi che funzioneranno da centri di ricombinazione.

Questo tipo di materiali prendono il nome di *Solidi policristallini*, nel caso in cui non siano nemmeno individuabili grani di dimensioni apprezzabili si parla invece di solidi *Amorfi*; anche nel secondo caso è comunque applicabile la teoria delle bande con alcuni accorgimenti.

Capitolo 3

Eccitone, Polarone e trasporto di carica

3.1 Spettro di assorbimento ed emissione

Dopo aver considerato che anche nei semiconduttori organici si trovano delle bande di energia tra le quali un elettrone può saltare, assorbendo ad esempio un fotone, diventa importante considerare che ogni stato energetico viene ulteriormente discretizzato in funzione dello stato vibrazione della molecola (Figura 3.1).

Le vibrazioni molecolari avvengono quando gli atomi di una molecola hanno un moto periodico oscillante attorno ad una posizione di equilibrio, anche se la molecola si trova in moto traslatorio o rotatorio uniforme; è facile intuire che più complessa è la molecola maggiore sarà il numero di stati vibrazioni permessi.

Si consideri ora il caso in cui un fotone vada ad eccitare la molecola costringendo un elettrone a passare dallo stato energetico fondamentale E_0 allo stato energetico eccitato E_1 . Per il principio di Frank-Condon la traslazione elettronica che subisce l'elettrone può avvenire solo mantenendo invariata la distanza di legame (cioè può avvenire solo verticalmente nel diagramma degli stati energetici permessi) questo significa che dopo aver assorbito il fotone la molecola potrebbe aver cambiato anche il suo stato vibrazionale trovandosi quindi in uno stato instabile (Figura 3.2). Per raggiungere uno stato stabile la molecola rilascerà un fonone portandosi allo stato vibrazionale base.

In maniera analoga si può spiegare come avviene il passaggio dallo stato elettronica E_1 a quello inferiore E_0 generando l'emissione di un fotone (oltre che all'emissione di un fonone), interessante è notare che a causa dei moti vibrazioni l'energia dei fotoni emessi sarà sempre inferiore all'energia dei fotoni assorbiti.

In termini energetici si può quindi affermare che il Gap ottico è più piccolo del Gap energetico tra banda di conduzione (LUMO) e banda di valenza (HOMO).

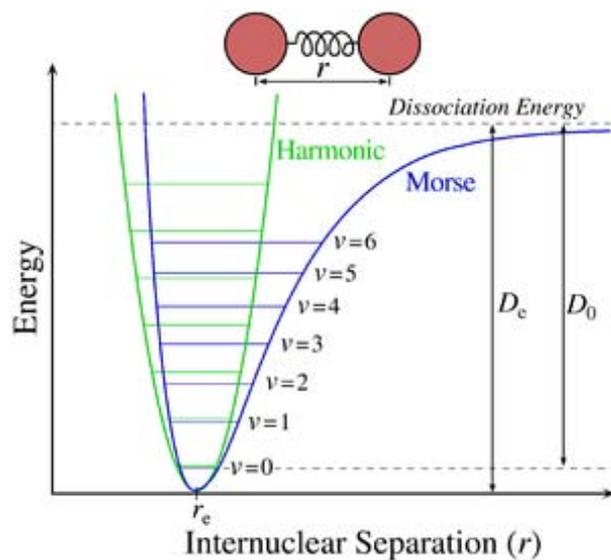


Figura 3.1: Quantizzazione di uno stato energetica in funzione degli stati vibrazioni in cui può trovarsi la molecola.

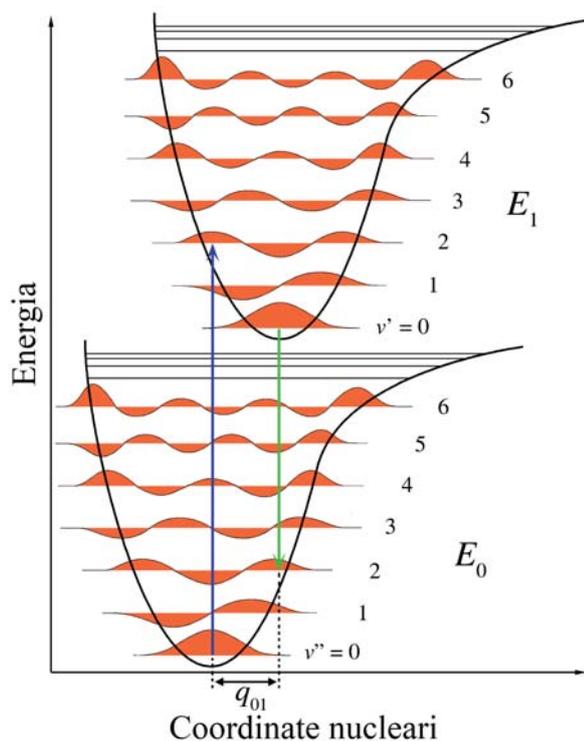


Figura 3.2: Il principio di Franck-Condon afferma che una transizione elettronica da un livello vibrazionale ad un altro è più probabile quanto più le funzioni d'onda corrispondenti ai due stati sono sovrapposte. Ecco perché nell'esempio la transizione dallo stato vibrazione $v = 0$ del livello E_1 porta la molecola nello stato vibrazione $v = 2$ del livello E_3 .

3.2 L'eccitone

In meccanica quantistica un **Eccitone** è una quasi particella che descrive lo stato eccitato di un materiale. Nel caso di interesse il materiale è un semiconduttore e quindi l'eccitone è rappresentabile come lo stato legato di un elettrone e di una lacuna che orbitano uno intorno all'altra e interagiscono tra loro mediante la forza coulombiana.

Si consideri ad esempio la molecola di pentacene (formata dalla catena di cinque anelli di benzene), se la molecola si trova nello stato fondamentale si avranno tutti i livelli sopra al LUMO vuoti e rispettivamente tutti quelli sotto all'HOMO occupati.

Si supponga ora che la molecola venga portata in uno stato eccitato dopo aver assorbito ad esempio un fotone, ciò significa che, in un particolare punto della molecola un elettrone è stato promosso da un livello dell'HOMO (lasciando quindi una vacanza) ad un livello del LUMO. In questa condizione l'elettrone appena promosso può facilmente passare dall'orbitale π^* dell'atomo di partenza ad un altro orbitale π^* di uno degli atomi vicini lasciando l'atomo originario carico positivamente.

Anche se la molecola complessivamente resta neutra l'elettrone e la vacanza possono spostarsi da un anello all'altro del pentacene generando regioni elettricamente cariche.

L'energia dell'eccitone dipende da diversi fattori quali l'energia potenziale elettrostatica del dipolo, l'energia elastica dovuta alla deformazione del reticolo circostante e dalla costante dielettrica del materiale. Proprio in base all'energia si distinguono due tipi di eccitoni (Figura 3.4):

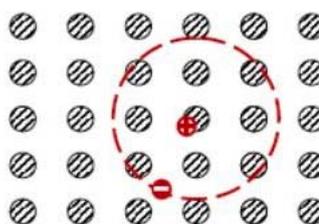
- **Eccitoni di Wannier-Mott:**

Sono eccitoni a bassa energia tipicamente presenti nei semiconduttori organici dove l'elevata costante dielettrica riduce il campo elettrico e l'energia elettrostatica della coppia elettrone-lacuna.

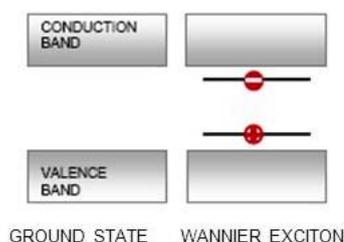
L'elevata concentrazione di portatori produce un effetto schermante permettendo alla coppia di allontanarsi ed essere quindi relativamente liberi.

L'energia termica è in grado di scindere definitivamente la coppia, per questo motivo l'eccitone Wannier-Mott viene anche chiamato *eccitone di trasporto*.

Wannier exciton (typical of inorganic semiconductors)

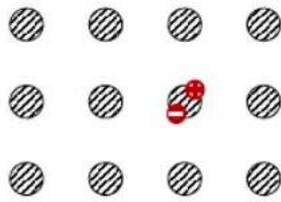


SEMICONDUCTOR PICTURE

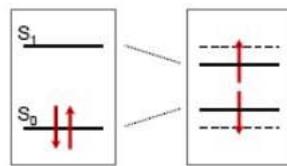


binding energy ~10meV
radius ~100Å

Frenkel exciton
(typical of organic materials)



MOLECULAR PICTURE



GROUND STATE FRENKEL EXCITON

binding energy $\sim 1\text{eV}$
radius $\sim 10\text{\AA}$

- **Eccitoni Frenkel** : Sono eccitoni ad alta energia tipicamente presenti in materiali a bassa costante dielettrica e bassa concentrazione di portatori.

Al contrario dell'eccitone Wannier-Mott nell'eccitone Frenkel la distanza elettrone-lacuna è molto ridotta, l'energia termica non è in grado di spezzare la forte interazione coulombiana tra le due particelle che tendono a ricombinarsi riportando la molecola allo stato fondamentale.

3.3 Trasferimento di energia tra molecole

Al fine di studiare la conduzione di un semiconduttore organico si valutano i due principali fenomeni che regolano il passaggio di energia tra molecole.

L'energia di un eccitone può essere trasmessa da una molecola all'altra in due modi:

- **Forster Resonant Energy Transfer** : Questo tipo di trasferimento di energia (abbreviato con FRET) avviene per risonanza dipolo-dipolo, si basa sull'interazione coulombiana tra le due molecole ed avviene senza emissione di luce (da questo il termine *risonanza*). Il trasferimento di energia dal donatore all'accettore può avvenire solo se l'energia in eccesso è uguale a quella necessaria per eccitare la molecola dell'accettore. L'efficienza di questo trasferimento è accettabile fino a distanze di circa 10 nm e diminuisce molto velocemente all'aumentare della distanza tra le molecole.

Poiché questo tipo di trasferimento è innescato dal decadimento della molecola donore e la molecola accettore è nello stato fondamentale, il trasferimento FRET avviene solo tra stati di singoletto (Figura 3.3).

- **Dexter Energy Transfer** : Chiamato anche trasferimento per risonanza di scambio, avviene solo tra molecole molto vicine in quanto consiste nello scambio dell'elettrone dallo stato eccitato del donore a quello dell'accettore (Figura 3.4); perché questo avvenga è necessario che i loro orbitali molecolari siano parzialmente sovrapposti.

L'efficienza di questo tipo di trasferimento resta apprezzabile solo nell'intorno

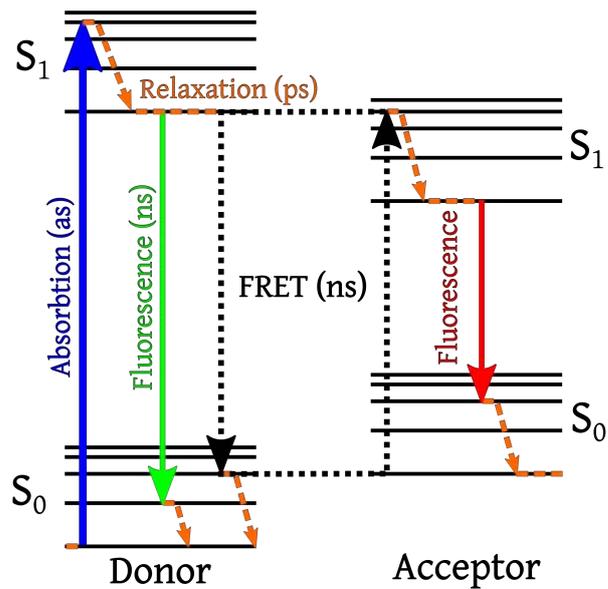


Figura 3.3: Trasferimento di energia FRET. Nell'esempio viene assorbito un fotone sul blu, il rilassamento allo stato vibrazionale a minor energia permette la generazione del fotone verde nell'atomo donore oppure il trasferimento di energia all'atomo accettore e la conseguente emissione di un fotone rosso a più bassa energia (energia persa per rilassamento sullo stato vibrazionale base).

di 1-2 nm, a differenza del FRET può avvenire tra stati con spin diverso purché lo spin totale del sistema sia mantenuto.

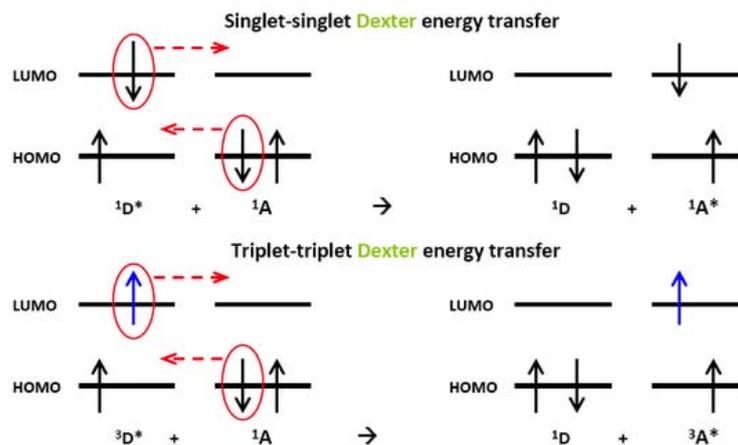


Figura 3.4: Trasferimento di energia DEXTER. In questo caso il trasferimento di energia avviene scambiando un elettrone dall'atomo donore all'atomo accettore anche tra stati vibrazionali diversi.

3.4 Il polarone

Si consideri il caso in cui si sia formato un eccitone, come già detto le due cariche sono delocalizzate, quindi libere di spostarsi all'interno della molecola, si consideri inoltre che la distanza tra la molecola eccitata ed una seconda molecola (ad esempio nelle stato fondamentale) sia sufficientemente piccola da permettere il trasferimento di carica. In questo caso la carica totale della molecola di partenza non è più nulla, di conseguenza viene interrotta la coniugazione del sistema con relativa deformazione dei legami (sia sulla molecola donore che su quella accettore).

La carica elettrica unita alla deformazione reticolare (Figura 3.5) da essa indotta costituisce uno stato eccitato elettricamente carico, quello che viene quindi chiamato *Polarone*.

L'energia e le dimensioni del polarone dipendono dal tipo di deformazione indotta dalla carica nel reticolo e quindi dalla risposta degli ioni del reticolo e delle nuvole elettroniche. Proprio in funzione del tempo di permanenza della carica in un dato punto del reticolo vengono distinti tre tipi di polaroni:

- *Polarone Elettronico* : E' costituito dalla combinazione tra portatore libero e deformazione delle nuvole elettroniche degli atomi/molecole che circondano la molecola portatrice. Si parla di poltrone elettronico se la carica resta "ferma" per circa 0.1-1 fs.
- *Polarone Molecolare* : Quando il portatore elettronico resta nella stessa posizione per tempi sufficientemente lunghi i legami covalenti della molecola subiscono una redistribuzione di carica allo scopo di stabilizzare l'energia complessiva della molecola portatrice, distanze e angoli dei legami cambiano e si adattano alla presenza della carica. Il tempo di rilassamento è nell'ordine di 1-10 fs.

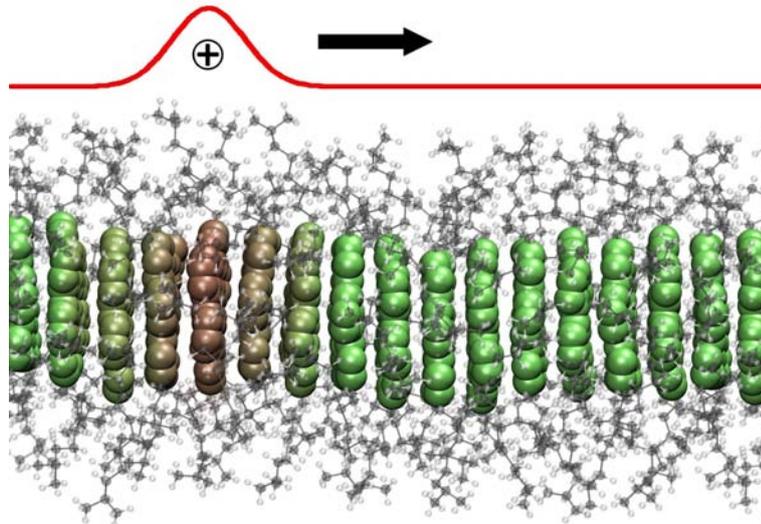
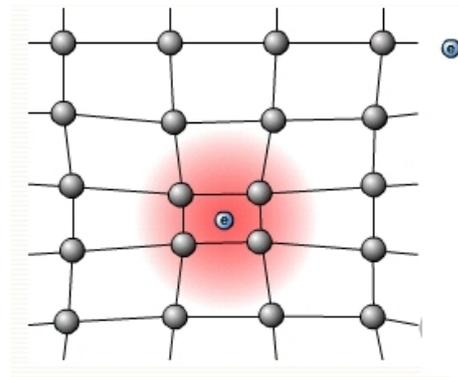


Figura 3.5: Il concetto di polarone come stato eccitato di una molecola che riesce a "spostarsi" all'interno di un reticolo più o meno regolare.

- *Polarone Reticolare* : Per tempi molto lunghi di permanenza sul particolare punto del reticolo si ha una deformazione che si estende a più di una molecola, perché questo avvenga sono necessari dai 100 fs a pico-secondo.



3.5 Il trasporto di carica

Per studiare il trasporto della carica appena descritta, il polarone, è necessario distinguere il caso in cui si stia parlando di movimento della carica all'interno della molecola ed il caso in cui invece il movimento coinvolga più di una molecola. Nel primo caso si parlerà di *Trasporto intramolecolare*, nel secondo invece si parlerà di *Trasporto intermolecolare*.

3.5.1 Caso intramolecolare

Da quanto detto finora risulta evidente che essendo delocalizzato il portatore può spostarsi velocemente da una parte all'altra della molecola, considerando le dimensioni della molecola il cammino percorso dal portatore sarà senza urti e la sua quantità di moto avrà una unica direzione in quanto particella carica.

Tuttavia per poter parlare di corrente elettrica è necessario che ci sia un flusso netto di carica che attraversa la molecola (devono quindi essere coinvolti più portatori), per ottenerlo è necessario porre la molecola tra due elettrodi ed applicare tensione di modo che il campo elettrico generato sposti la nuvola elettronica verso

la parte a potenziale più basso permettendo alla carica presente nei livelli HOMO sopra il livello di Fermi di migrare verso l'elettrodo negativo lasciando delle vacanze che possono essere riempite da nuova carica proveniente dall'elettrodo positivo. Per trovare una relazione tra tensione elettrica, corrente e dimensioni della molecola viene usato il modello di *Landauer*, il quale considera la molecola una buca di potenziale.

Tale modello considera che gli elettrodi abbiano una quantità infinita di portatori, e che quindi la corrente elettrica sia limitata soltanto dalla densità di stati disponibili in banda di conduzione nell'organico. Considerando che solo gli elettroni del catodo con energia compresa tra E_F e $E_F - qV_A$ possono dare un contributo alla corrente (quelli ad energie più basse non trovano un livello energetico disponibile all'anodo) si può scrivere:

$$I = \int_{E_F - qV_A}^{E_F} = qn(E)v(E)dE \quad (3.1)$$

Dove q è la carica elementare, $v(E) = \hbar k/m$ è la velocità di gruppo, $n(E) = \sqrt{2m}/h\sqrt{E}$ è il numero di elettroni liberi con energia E e vettore d'onda k e in fine V_A è la tensione applicata. Sostituendo nell'integrale diventa:

$$I = \int_{E_F - qV_A}^{E_F} = \frac{2q}{h}dE = G_0V = \frac{V}{R_0} \quad (3.2)$$

Dove $G_0 = 2q^2/h$ è detta *conduttanza quantica* (quindi R_0 prende il nome di *Resistenza quantica*). Il valore $R_0 = 12.9k\Omega$ è teoricamente costante e indipendente dalla lunghezza del conduttore a conferma che la teoria è basata sulla delocalizzazione del portatore all'interno della molecola.

3.5.2 Caso intermolecolare e modello *Hopping*

La teoria classica, basata sulla parziale sovrapposizione degli orbitali molecolari, assume che tutti gli elettroni nel reticolo si comportino come in un gas ideale, che i portatori siano perfettamente delocalizzati, che il libero cammino medio sia abbastanza più lungo di una cella elementare e che la velocità del portatore nell'attraversare la cella non permetta al reticolo di rilassarsi.

Per quanto riguarda l'elettronica organica invece i portatori di carica, come detto in relazione ai sistemi coniugati, non sono completamente delocalizzati e dovendo attraversa molecole e polimeri di dimensioni ben maggiori di quello del singolo atomo tendono a modificare il reticolo e quindi a formare polaroni molecolari se non addirittura reticolari (l'energia necessaria a spostare il poltrone deve comprendere anche quella necessaria per deformare il reticolo).

Diretta conseguenza di questo è la ridotta mobilità dei portatori nei semiconduttori organici che si aggira nell'intorno dell'unità, sarà quindi proprio la mobilità più che il livello energetico a stabilire se un portatore è in grado di partecipare o meno alla conduzione.

Il modello utilizzato per spiegare lo spostamento di un portatore in un materiale amorfo è il modello *Hopping* (Figura 3.6). Per poter usare questo modello è richiesto che il portatore trascorra un certo tempo all'interno della molecola di un

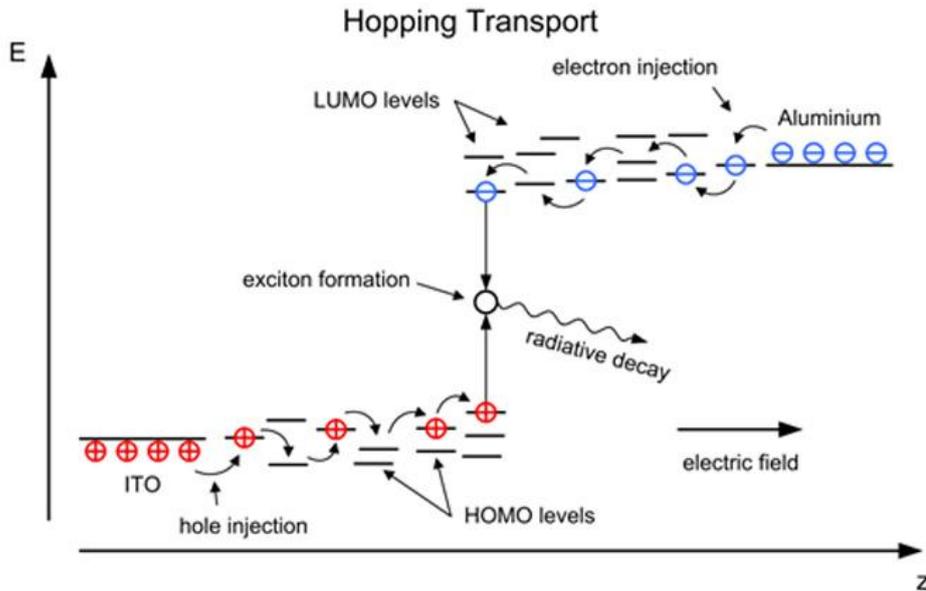


Figura 3.6: Modello a bande di una struttura complessa. Trasporto di carica per Hopping, il portatore "salta" tra una molecola e l'altra, la temperatura influisce direttamente sulla barriera di potenziale che incontra il portatore.

reticolo, che la distribuzione spaziale degli stati energetici che formano la banda sia uniforme ma irregolare e che il numero di livelli disponibili sia abbastanza elevato da poter parlare di "banda di energia". Sotto queste ipotesi il trasporto di carica è associato al movimento dei polaroni che viene descritto come una serie di salti tra uno stato e l'altro.

Per rendere possibile il salto è necessario abbassare il livello energetico delle trappole applicando una tensione esterna; lo spostamento del portatore tra una molecola e l'altra avverrà o attraverso un fonone (se la temperatura è abbastanza elevata) o per effetti tunnel (basse temperature). La probabilità con cui avviene lo spostamento dipende soltanto dalla temperatura, dall'altezza di barriera ΔE e dalla distanza L tra le molecole:

$$P_{hopp} = e^{-\alpha L - \frac{\Delta E}{kT}} \quad (3.3)$$

A questo punto diventa lecito parlare di *Mobilità* anche per i semiconduttori organici come rapporto tra la velocità di deriva del polarone ed il campo elettrico a cui viene sottoposto.

3.6 Modello a soglia di mobilità

Per mantenere un'analogia con il caso inorganico si possono considerare come stati in banda di conduzione o di valenza tutti gli stati energetici derivanti dalla sovrapposizione degli orbitali molecolari di molecole vicine, dove quindi il portatore si trova ad essere effettivamente abbastanza delocalizzato da considerarsi libero di muoversi (e quindi con mobilità relativamente alta), al contrario stati energetici derivanti da difetti nel reticolo costituiscono delle "trappole" essendo legati alla

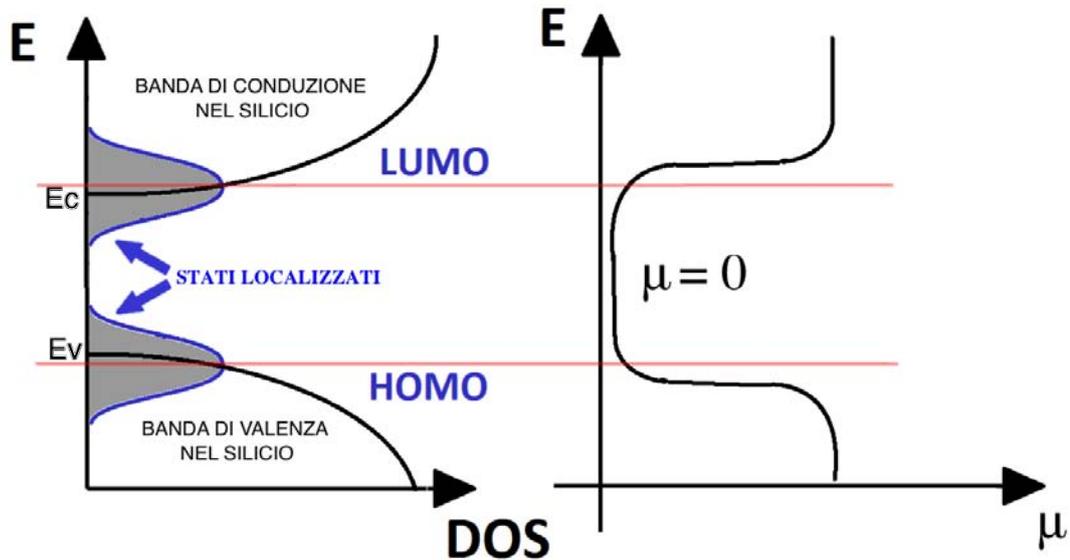


Figura 3.7: Schematizzazione modello a soglia di mobilità. Con "Banda di conduzione" e "Banda di valenza" sono indicati i livelli energetici con mobilità relativamente alta per elettroni e lacune; gli stati localizzati si comportano invece da trappole per elettroni e lacune.

particolare molecola (e quindi a bassa mobilità).

La presenza di una quantità di difetti molto elevata nei semiconduttori organici porta quindi ad usare un modello a *soglia di mobilità* piuttosto che a soglie energetiche per costruire un diagramma a bande da usare in modo analogo al caso inorganico (Figura 3.7). Purtroppo non è possibile stabilire con esattezza il valore di mobilità in quanto tutti i portatori, con pesi diversi, contribuiscono alla conduzione; anche l'iniezione di ulteriori portatori da parte di elettrodi esterni andrà quindi a modificare la mobilità.

3.6.1 Concentrazione portatori nel *Gap*

Si consideri ora la distribuzione Fermi-Dirac $f(E)$ per analizzare la concentrazione di portatori che si trovano "intrappolati" (o meglio non delocalizzati) negli stati a bassa mobilità in condizioni statiche. Come mostrato in Figura 3.7 la distribuzione degli stati in un solido organico $G(E)$ (prodotto tra la distribuzione della banda di conduzione e la distribuzione degli stati localizzati) assume una forma circa gaussiana la cui dispersione attorno al valore massimo dipende dal grado di disordine del materiale. Di conseguenza la densità di portatori $n(E)$, risultante dal prodotto $G(E)f(E)$, avrà anch'essa una forma circa gaussiana (Figura 3.8).

Considerando che in un materiale organico la densità di stati $G(E)$ può essere espressa come:

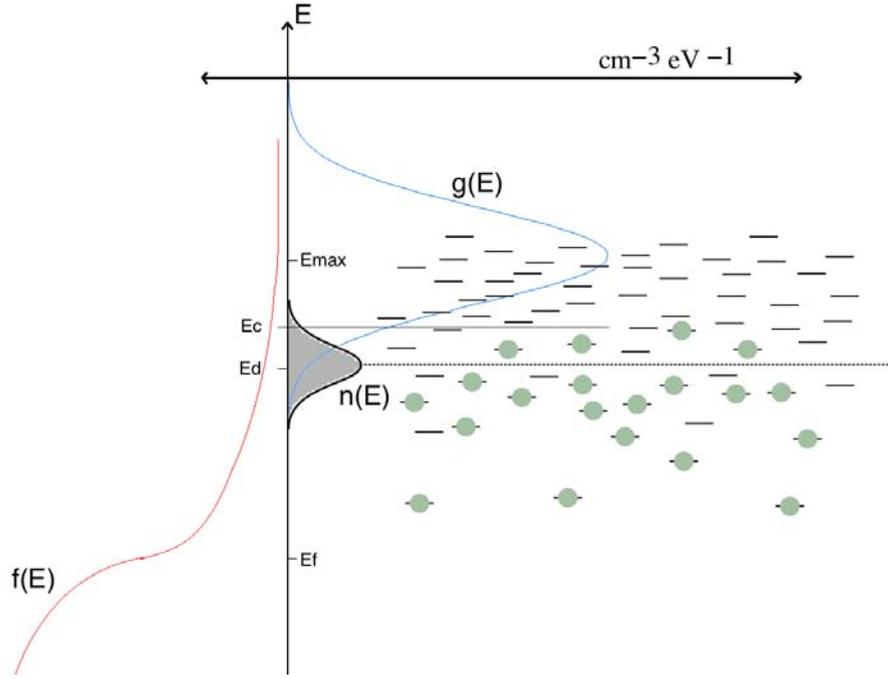


Figura 3.8: Determinazione concentrazione di portatori non delocalizzati in funzione della densità di stati permessi $G(E)$ e della distribuzione Fermi-Dirac $f(E)$ [6].

$$G(E) = \frac{N_S}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(E - E_{max})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (3.4)$$

si può calcolare $n(E)$ assumendo per semplicità che sia $E_{max} = 0$:

$$n(E) = G(E)f(E) = \frac{N_S}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{E^2}{2\sigma^2} - \frac{E - E_F}{KT}\right] \quad (3.5)$$

Il picco della funzione 3.5 è in $E_D = -\sigma^2/KT$; questo sarà quindi il livello energetico dei difetti intesi come imperfezioni intrinseche del materiale, che verranno studiati mediante la tecnica DLTS opportunamente modificata (nel caso inorganico si considerano soltanto concentrazioni ad energia singola di difetti).

3.7 Drogaggio, materiali tipo n e tipo p

Nell'elettronica organica la bassa purezza dei materiali utilizzati introduce un drogaggio intrinseco con concentrazioni attorno a 10^{17} impurità/ cm^3 , il che significa che parlare di drogaggio come si fa per i semiconduttori inorganici vorrebbe dire aggiungere una concentrazione di materiali (datori o accettori) tali da rendere l'organico un conduttore o un isolante. Deve quindi essere rivista la definizione di *drogaggio* che in elettronica organica indica un qualsiasi processo che induce un trasferimento di carica durante il quale una molecola o una parte di essa si *ossida* (drogaggio p) o si *riduce* (drogaggio n).

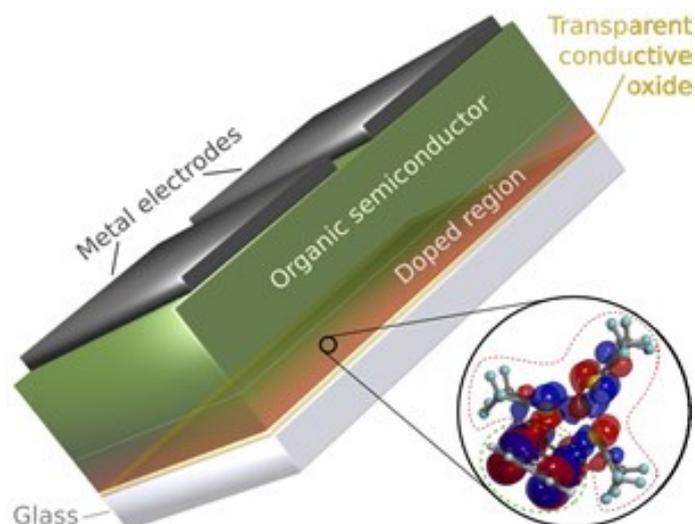


Figura 3.9: Esempio di drogaggio indotto dal contatto con l'ITO.

I metodi di drogaggio più comuni sono il drogaggio chimico ed il drogaggio interfacciale. Nel primo caso si inseriscono gruppi funzionali alla molecola organica base in modo da renderle propense al trasporto di carica negativa piuttosto che positiva (il classico esempio è la sostituzione dell'idrogeno con il fluoro sul pentacene per avere un drogaggio tipo n). Nel secondo caso invece il solo contatto del materiale organico con un determinato substrato è sufficiente a indurre una polarizzazione che, considerato lo spessore tipico del film, è sufficiente a spostare il livello di fermi su tutto il semiconduttore (Figura 3.9).

Le definizioni di materiale “Tipo n ” o “Tipo p ” diventano:

- **Tipo n** : Se è possibile accumulare uno strato di elettroni, iniettare e trasportare elettroni.
- **Tipo p** : Se è possibile accumulare uno strato di lacune, iniettare e trasportare lacune.
- **Ambipolare** : Se è possibile cambiare le proprietà del semiconduttore facendolo passare da p ad n ad esempio cambiando la tensione applicata ai suoi capi.

L'aggiunta intenzionale di drogaggio può comunque anche nel caso organico spostare ulteriormente le caratteristiche del materiale ottenendo semiconduttori p ed n che possono studiati con la trattazione classica.

Capitolo 4

Sistema

Metallo-Isolante-Semiconduttore

4.1 Calcolo del livello di fermi in un film organico

Considerando che per un semiconduttore organico il posizionamento delle bande viene fatto in funzione della mobilità e che le tecniche standard di deposizione di film organici non garantiscono una buona cristallizzazione del materiale si valuti da subito il caso in cui siano presenti difetti sia di tipo donore che di tipo accettore (materiale amorfo). Si consideri inoltre che le distribuzioni dei difetti $D_{TA}(E)$ e $D_{TD}(E)$ siano del tipo:

$$D_{TD}(E) = D_{TDV}e^{-\frac{E-E_V}{E_T}} \quad D_{TA}(E) = D_{TAC}e^{\frac{E-E_C}{E_T}} \quad (4.1)$$

Dove rispettivamente D_{TDV} e D_{TAC} indicano rispettivamente la densità di difetti donori per $E = E_V$ e la densità di difetti accettori per $E = E_C$. Considerando che i difetti accettori sono pieni sotto il livello di fermi E_F (e quindi carichi negativamente) e che dualmente i difetti donori sono vuoti sopra il livello di fermi (e quindi carichi positivamente) possiamo calcolare la carica intrappolata nei difetti come:

$$Q_n = -q \int_{-\infty}^{E_F} D_{TA}(E)dE \quad Q_p = q \int_{E_V}^{\infty} D_{TD}(E)dE \quad (4.2)$$

In condizioni di equilibrio la carica totale deve essere nulla, con questa ipotesi possiamo calcolare il livello di fermi dal bilanciamento delle due cariche:

$$qD_{TDV}E_Te^{-\frac{E_F-E_V}{E_T}} = qD_{TAC}E_Te^{\frac{E_F-E_C}{E_T}} \rightarrow E_F = \frac{E_C + E_V}{2}E_T \ln \left(\sqrt{\frac{D_{TDV}}{D_{TAC}}} \right) \quad (4.3)$$

La simmetria del sistema garantisce che per $D_{TDV} = D_{TAC}$ si ha $E_F = E_I$ cioè il livello di fermi si piazza in mezzo al Gap, altrimenti E_F si sposterà più verso la banda di valenza o di conduzione, ecco confermato che anche solo la presenza di difetti di un particolare tipo può indurre un drogaggio fittizio.

Se oltre ai difetti nell'organico vengono inseriti dei droganti la neutralità di carica imposta per calcolare il livello di Fermi dovrà tener conto anche di un'ulteriore

contributo N_D ed N_A , quindi l'equazione da risolvere sarà del tipo:

$$\int_{E_I}^{E_F} [D_{TA}(E) + D_{TD}(E)]dE = N_D - N_A \quad (4.4)$$

Interessante è notare che se la distribuzione dei due tipi di difetti è uguale e uniforme (accettori sulla metà superiore del gap e donori sulla metà inferiore) il livello di fermi si calcola facilmente con:

$$E_F = E_I + \frac{N_D - N_A}{D_T} \quad (4.5)$$

4.1.1 Iniezione e accumulo di portatori in un film organico

Al calcolo del livello di Fermi va ora aggiunto il contributo di una carica Q introdotta, ad esempio, da elettrodi esterni. Per fare questo calcolo approssimativo si consideri che il drogaggio non sia troppo elevato e che quindi il livello di fermi iniziale ϕ_F si trovi nella parte centrale del gap e che sia verificato $q(N_D - N_A) \simeq q^2 D_T \phi_F$. Il livello di Fermi dell'organico E_{Fin} non è più in condizioni di neutralità si sarà alzato, indicando con $\phi = E_{Fin} - E_I$, $\phi_F = E_F - E_I$ e $\Delta\phi = \phi - \phi_F$ l'equazione da risolvere diventa la seguente:

$$-q^2 D_T \Delta\phi + qn_{V0}e^{-\frac{q\Delta\phi}{kT}} - qn_{C0}e^{\frac{q\Delta\phi}{kT}} + Q = 0 \quad (4.6)$$

Dove come D_T prende lo stesso significato del caso precedente in cui si calcolava E_F , mentre:

$$n_{C0} = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \quad n_{V0} = N_V e^{-\frac{E_V - E_F}{kT}} \quad (4.7)$$

sono le concentrazioni di portatori liberi nelle due bande di trasporto (N_C ed N_V sono invece gli stati permessi). Dall'eq 4.6 si possono distinguere tre casi interessanti:

- $|\Delta\phi|$ abbastanza piccolo: La carica è derivante dal termine lineare e quindi dai difetti, il livello di Fermi si sposta linearmente in funzione della carica Q iniettata.
- $\Delta\phi$ positivo e grande: Domina l'esponenziale positivo, cioè domina la carica degli elettroni. Lo spostamento del livello di Fermi dipende dal logaritmo della carica $-Q$.
- $\Delta\phi$ negativo e grande: Domina l'esponenziale negativo e quindi il contributo delle lacune. Lo spostamento del livello di Fermi dipende dal logaritmo di Q .

Il passaggio tra il primo e gli altri due case indica proprio il riempimento dei difetti e l'inizio del comportamento dell'organico come un semiconduttore classico in quanto i portatori vanno effettivamente ad occupare le bande di trasporto.

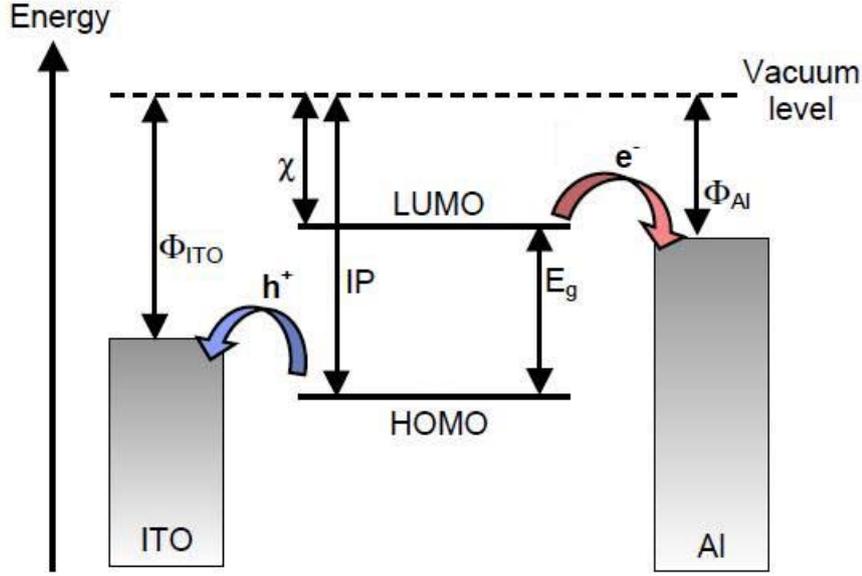


Figura 4.1: Posizionamento qualitativo delle bande in un sistema Metallo-Semiconduttore-Metallo con anodo a sinistra in ITO (*Indium Tin Oxide*), e catodo a destra in alluminio.

4.1.2 Stima della mobilità

Si assuma per semplicità che la distribuzione di difetti sia la stessa usata nell'equazione 4.1 con l'unica differenza di considerare per semplicità $D_{TDV} = D_{TSC} = D_T$, si calcolino ora le densità di elettroni n_T e di lacune p_T nei difetti con:

$$p_T = \int_{E_F}^{\infty} D_{TD}(E)dE = D_T E_T e^{\frac{E_V - E_F}{E_T}} \quad n_T = \int_{-\infty}^{E_F} D_{TA}(E)dE = D_T E_T e^{\frac{E_F - E_C}{K T}} \quad (4.8)$$

E analogamente nelle bande di trasporto:

$$p = N_V e^{\frac{E_V - E_F}{K T}} = n_i \left[\frac{p_T}{D_T E_T} \right]^{\frac{E_T}{K T}} \quad n = N_C e^{\frac{E_F - E_C}{K T}} = n_i \left[\frac{n_T}{D_T E_T} \right]^{\frac{E_T}{K T}} \quad (4.9)$$

Fissato il livello di Fermi, una frazione dei portatori è negli stati liberi e la parte rimanente negli stati mobili. E' possibile quindi associare ai portatori una mobilità efficace, pari alla media ponderata delle mobilità dei portatori, pesata con la concentrazione degli elettroni in funzione dell'energia. Assumendo nulla la mobilità delle trappole e detta μ_p e μ_n le mobilità di lacune e elettroni in banda di trasporto si possono calcolare le mobilità medie come:

$$\mu_{p,eff} = \frac{p\mu_p}{p + p_T} \simeq \frac{p\mu_p}{p_T} \quad \mu_{n,eff} = \frac{n\mu_n}{n + n_T} \simeq \frac{n\mu_n}{n_T} \quad (4.10)$$

Dove si è considerato che la carica nelle trappole sia molto maggiore di quella in banda di trasporto.

Ora sostituendo le 4.9 sull'equazione 4.10 risulta:

$$\mu_{p,eff} \simeq \mu_p \frac{n_i}{D_{T0} E_T} \left[\frac{p_T}{D_{T0} E_T} \right]^{\frac{E_T}{K T} - 1} = \mu_{p0} \left(\frac{p_T}{p_{T0}} \right)^\alpha \quad (4.11)$$

$$\mu_{n,eff} \simeq \mu_n \frac{n_i}{D_{T0} E_T} \left[\frac{n_T}{D_{T0} E_T} \right]^{\frac{E_T}{kT} - 1} = \mu_{n0} \left(\frac{n_T}{p_{T0}} \right)^\alpha \quad (4.12)$$

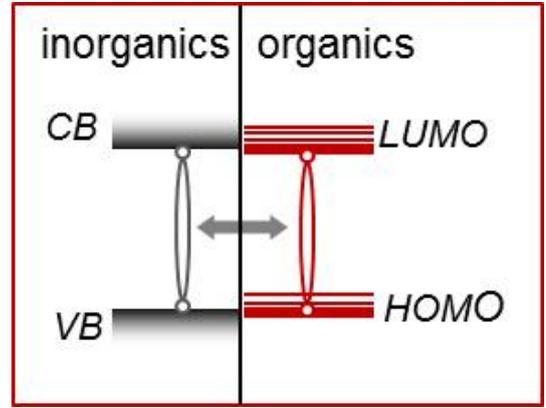
Dove p_{T0} e n_{T0} rappresentano la concentrazione di lacune ed elettroni in equilibrio, μ_{p0} e μ_{n0} rappresentano invece le mobilità medie all'equilibrio. Particolare importanza avrà il parametro $\alpha = (E_T/kT) - 1$ dal quale risulterebbe che la mobilità tende a calare con l'aumentare delle temperatura.

Di fatto nella realtà si è visto che la mobilità tende a crescere al crescere della temperatura, il che significa che l'aumento degli elettroni ad alta energia domina sul calo di mobilità, per cui la mobilità media dei portatori aumenta.

4.1.3 Diagramma a bande

Una volta raggiunta l'analogia con il sistema inorganico si può applicare la teoria del modello a bande anche nel caso organico con i dovuti accorgimenti. Sia indicato con $\phi(x)$ la caduta di potenziale nel film in funzione della posizione x , con ρ la carica e con ε_S la costante dielettrica.

Per $x = 0$ si intenda l'interfaccia semiconduttore-substrato, le x crescenti vanno quindi verso il metallo che si troverà alla posizione $t_S + t_I$.



Il profilo di potenziale si ricava sempre risolvendo l'equazione di Poisson con le dovute condizioni al contorno:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_S} \quad (4.13)$$

La carica immagazzinata nel semiconduttore dipende principalmente dai difetti e si può esprimere in funzione del potenziale con $\rho_{TOT}(\phi) = -q^2 D_T \phi(x)$ per cui l'equazione di poisson diventa:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{\phi(x)}{\lambda} \quad \rightarrow \quad \lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_S}{q^2 D_T}} \quad (4.14)$$

La cui soluzione generale per il potenziale e per il campo elettrico è:

$$\phi(x) = A \sinh\left(\frac{x}{\lambda}\right) + B \cosh\left(\frac{x}{\lambda}\right) \quad E(x) = -\frac{A}{\lambda} \cosh\left(\frac{x}{\lambda}\right) - \frac{B}{\lambda} \sinh\left(\frac{x}{\lambda}\right) \quad (4.15)$$

Considerando dapprima per semplicità il sistema metallo-semiconduttore dove si può assumere $\phi(x) = 0$ nelle regioni neutre lontano dal contatto e $\phi_i = \phi_M - \phi_S$ al contatto, è del tipo:

$$\phi(x) = \phi_i e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (4.16)$$

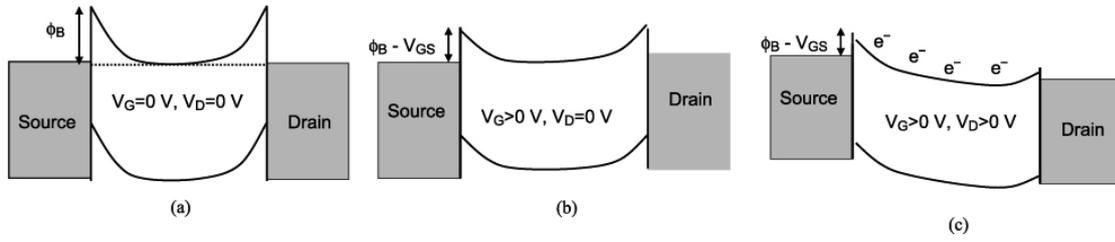


Figura 4.2: Piegamento delle bande con l'applicazione della tensione di Gate.

Il passaggio al sistema MIS viene fatto come per i semiconduttori inorganici, la presenza di molti difetti nel semiconduttore introduce però una differenza fondamentale nello studio delle regioni di funzionamento. Poiché la carica spaziale non è determinata dal drogaggio, ma solo dai difetti, non ha senso parlare di inversione dei portatori, si parla piuttosto di saturazione dei difetti.

Portare in conduzione il film organico in un OTFT (Organic Thin Film Transistor) significa applicare una tensione al Gate sufficiente a far aumentare la concentrazione dei portatori mobili tanto da superare quella dei portatori “fissi”, questo può avvenire solo immettendo abbastanza carica da saturare i difetti.

4.2 Capacità nel sistema MIS

Per calcolare la capacità del sistema MIS è conveniente ragionare prima sulla capacità solo del film organico C_S . Per determinare C_S è necessario trovare le espressioni esatte (cioè calcolare i parametri A e B dell'equazione 4.15) del campo elettrico e del potenziale nel film in quanto:

$$C_s = \left| \frac{dQ_S}{d\phi_S} \right| \quad Q_S = -\varepsilon_S(E_S - E_0) \quad (4.17)$$

Trattando solamente il caso di substrato isolante con spessore idealmente infinito le condizioni al contorno sono $E_0 = 0$ e $\phi_s = \phi(t_S) = B \cosh(t_S/\lambda)$. Utilizzando la 4.13 si possono scrivere i profili del potenziale lungo tutto il film come:

$$\phi(x) = \phi_S \frac{\cosh\left(\frac{x}{\lambda}\right)}{\cosh\left(\frac{t_S}{\lambda}\right)} \quad E(x) = \frac{\phi_S}{\lambda} \frac{\cosh\left(\frac{x}{\lambda}\right)}{\cosh\left(\frac{t_S}{\lambda}\right)} \quad (4.18)$$

Usando la 4.17 posso calcolare la carica Q_S nel film e quindi la capacità:

$$Q_S = -\varepsilon_S \frac{\phi_S}{\lambda} \tanh\left(\frac{t_S}{\lambda}\right) \quad C_S = \frac{\varepsilon_S}{\lambda} \tanh\left(\frac{t_S}{\lambda}\right) \quad (4.19)$$

Risulta ora utili mettere in relazione la caduta di tensione sul film con la tensione applicata al Gate. In perfetta analogia con il caso inorganico la tensione di Gate si ripartisce in funzione delle costanti dielettriche e si ha:

$$V_G - V_{FB} = \phi_S + E_S \frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_I} t_S = \phi_S \left(1 + \frac{C_S}{C_I}\right) = n\phi_S \quad (4.20)$$

Il calcolo appena fatto vale per sia per tensioni positive che negative, se però la caduta di tensioni sul film è abbastanza grande (in modulo) da spostare il livello di Fermi agli estremi del Gap, la concentrazione di carica totale con l'isolante diventa comparabile con la concentrazione di carica nei difetti. Diventa quindi utile definire due valori limite oltre i quali il calcolo della capacità del film va rivista, la *soglia di accumulazione delle lacune* ($V_{ACC,H}$) e la *soglia di accumulazione per gli elettroni* ($V_{ACC,E}$).

La prima è la tensione di Gate alla quale la concentrazione di lacune libere in banda HOMO all'interfaccia tra film ed isolante eguaglia la concentrazione spaziale di carica positiva immagazzinata nei difetti all'interfaccia. La seconda invece indica la tensione alla quale la concentrazione di elettroni liberi in banda di conduzione LUMO all'interfaccia Organico-Isolante eguaglia la concentrazione spaziale di carica negativa immagazzinata nei difetti all'interfaccia.

La densità di carica immagazzinata nei difetti all'interfaccia tra semiconduttore e isolante ($x = t_S$) è:

$$\rho_S = -q^2 D_T \phi_S \quad (4.21)$$

Nello stesso punto, trascurando la concentrazione di lacune rispetto a quelle di elettroni (approssimazione lecita in quanto nel caso in esame ϕ_S è abbastanza grande), la concentrazione di portatori liberi in banda di conduzione è:

$$\rho_n(\phi_S) = -qn_{C0} e^{\frac{q\phi_S}{kT}} \quad (4.22)$$

Imponendo l'eguaglianza tra la 4.21 e la 4.22 e risolvendo ricorsivamente l'equazione in ϕ_S si trova il valore della caduta di tensione sul film della tensione di accumulazione degli elettroni ϕ_V ; analogamente si trova ϕ_C .

Il calcolo della tensione da applicare al Gate direttamente per avere tali cadute di tensione si calcola facilmente come (considerando la ripartizione di tensione di Gate):

$$V_{ACC,H} = V_{FB} + \phi_V \left(1 + \frac{C_S}{C_I}\right) \quad V_{ACC,E} = V_{FB} + \phi_C \left(1 + \frac{C_S}{C_I}\right) \quad (4.23)$$

E' ora possibile valutare la capacità C dell'intero sistema MIS come:

$$C = \frac{dQ}{dV_G} = \frac{d(Q_S + Q_n + Q_p)}{dV_G} \quad (4.24)$$

Dove le espressioni di Q_n e Q_p si possono trovare in funzione delle tensioni di soglia di accumulazione appena descritte:

$$Q_n = -C_I(V_G - V_{ACC,E}) \quad Q_p = -C_I(V_G - V_{ACC,H}) \quad (4.25)$$

Vengono ora distinti i tre casi (Figura 4.3):

- **Accumulazione Spaziale:** I contributi di Q_n e Q_p sono trascurabili, C è il risultato della serie $C = (C_S C_I) / (C_S + C_I) = C_S / n$.
- **Accumulazione di Elettroni:** In questo caso Q_S non contribuisce al calcolo della capacità in quanto è costante, Q_p è nulla, di conseguenza $C = C_I$.
- **Accumulazione di Lacune:** Dualmente Q_n è nullo e Q_S costante, quindi ancora a una volta $C = C_I$.

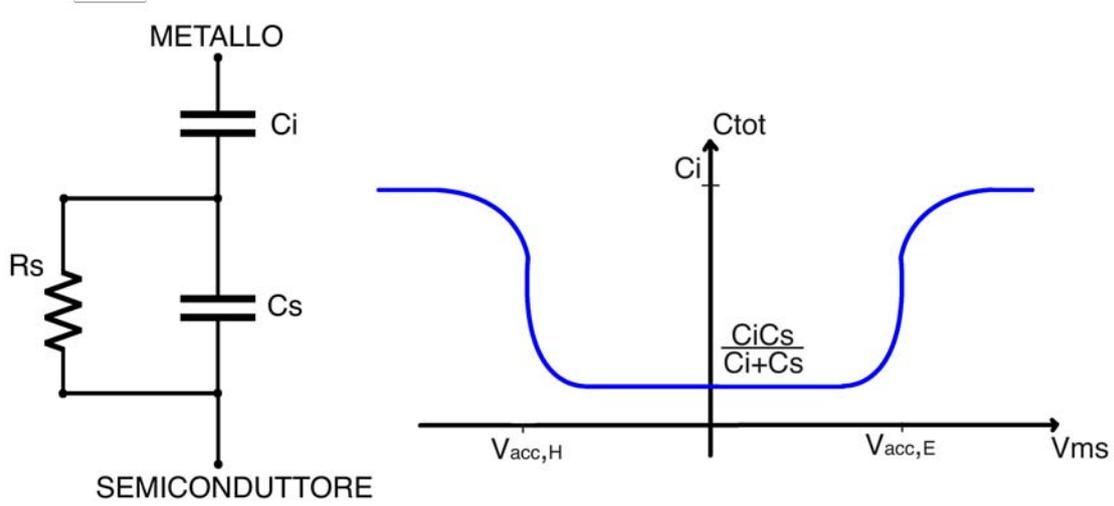


Figura 4.3: A sinistra il circuito equivalente a costanti concentrate del sistema MIS. A destra il valore della capacità totale ai capi del sistema MIS.

4.2.1 Stati di interfaccia

Nell'elettronica organica a film sottile i difetti di matching tra un materiale e l'altro, in particolare tra semiconduttore ed isolante di Gate, introducono ulteriori livelli energetici localizzati che contribuiscono a modificare il funzionamento del TFT. Si consideri come al solito che la distribuzione energetica di tali difetti sia uniforme, e che siano di tipo accettore nella metà superiore del gap e di tipo donore nella parte inferiore.

L'applicazione di una tensione di gate, oppure il semplice piegamento di bande al contatto introduce una variazione del livello di fermi all'interfaccia che va a liberare o intrappolare carica nei difetti. In generale la carica all'interfaccia è $Q_{IT} - q^2 D_{IT} \phi_S$ (dove con D_{IT} si indica la densità dei difetti di interfaccia), tale carica va ad aggiungersi a quella già considerata, modificando la 4.20 come segue:

$$V_{GV_{FB}} = \phi_S + \frac{E_S \varepsilon_S + (Q_{IT})}{\varepsilon_I} = \phi_S + \frac{C_S \phi_S + q^2 D_{IT} \phi_S}{C_I} = \phi_S \left(1 + \frac{C_S + C_{IT}}{C_I} \right) \quad (4.26)$$

La presenza degli stati di interfaccia cambia anche i valori delle tensioni di accumulazioni per elettroni e lacune:

$$V_{ACC,E} = V_{FB} + \phi_C \left(1 + \frac{C_S + C_{IT}}{C_I} \right) \quad (4.27)$$

$$V_{ACC,H} = V_{FB} + \phi_V \left(1 + \frac{C_S + C_{IT}}{C_I} \right) \quad (4.28)$$

4.3 Corrente nel film organico

Nel considerare la corrente attraverso il film organico (inserito in un sistema MIM) supponiamo per semplicità che l'allineamento delle bande ai contatti organico-metallo sia abbastanza buono da non limitare la conduzione, si suppone quindi che la barriera di potenziale che i portatori trovano al contatto sia abbastanza bassa da essere scavalcata con la sola energia termica. Sotto queste ipotesi si distinguono due regimi di funzionamento in funzione del tipo di carica dominante nel film:

- **Regime ohmico:** Il numero di portatori iniettati è molto minore della concentrazione di portatori liberi maggioritari presenti nel semiconduttore, il campo elettrico lungo il film è costante E_0 e generato idealmente da due distribuzioni superficiali di carica $+Q_D$ all'anodo e $-Q_D$ al catodo, con L lunghezza del film e V_D tensione applicata, dalla legge di Ohm risulta:

$$J = qN_D\mu \frac{V_D}{L} \quad Q_D = \varepsilon E_0 = \frac{\varepsilon J}{qN_D\mu} \quad \tau_R = \frac{Q_D}{J} = \frac{\varepsilon}{qN_D\mu} \quad (4.29)$$

Dove con τ_R si è indicato il tempo di transito che quindi non dipende dalla tensione applicata.

- **Regime Space Charge Limited (SCL):** In questo caso la carica libera preesistente nel film è trascurabile rispetto alla carica iniettata dall'elettrodo. In questo caso la carica totale $\rho(x)$ è dominata dai portatori iniettati.
- **Regime Trapped Charge Limite (TCL):** Anche in questo caso la carica libera preesistente nel film è trascurabile rispetto alla carica iniettata dall'elettrodo, nel caso TCL però la presenza di difetti limita la corrente; la carica $\rho(x)$ è dominata dalla carica iniettata e dalla carica fissa Q_S intrappolata nei difetti.

4.3.1 Regime SCL

Per studiare il regime SCL si fanno le seguenti ipotesi:

- Contatto ohmico che inietta portatori, in questo modo si può trascurare la caduta di tensione al contatto e considerare nullo il campo elettrico in $x=0$.
- Film privo di portatori liberi. La carica mobile è data solo dai portatori iniettati.
- Film senza drogaggio. Non c'è carica fissa dovuta ai droganti ionizzati
- Non ci sono difetti, quindi Q_S è nulla.
- Mobilità dei portatori costante su tutto il film ed indipendente dai portatori.
- Si considera il caso in cui gli unici portatori liberi siano elettroni.

Utilizzando le solite equazioni che legano carica, campo elettrico e potenziale:

$$J = -\mu\rho(x)E(x) \quad \frac{dE(x)}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad \frac{dV(x)}{dx} = E(x) \quad (4.30)$$

si può esprimere la densità di corrente J solamente in funzione del campo elettrico come:

$$J = \mu E(x)\varepsilon \frac{dE(x)}{dx} \quad (4.31)$$

e quindi integrando entrambi i membri da 0 a x e imponendo la condizione al contorno $E(0) = 0$ si ricava:

$$E(x) = \sqrt{\frac{2Jx}{\mu\varepsilon}} \rightarrow V(0) = 0 \rightarrow V(x) = \sqrt{\frac{2J}{\mu\varepsilon}} \frac{2}{3} x^{3/2} \quad (4.32)$$

Sostituendo $x = L$ ed invertendo la relazione sopra si può trovare la densità di corrente in funzione della tensione applicata agli elettrodi V_D :

$$J = \frac{9}{8}\mu\varepsilon \frac{V_D^2}{L^3} \quad (4.33)$$

Trovata la densità di corrente si possono definire una “Resistenza del film” R_D ed una capacità C_D ; il calcolo della resistenza risulta immediato dalla legge di ohm $R_D = V_D/J$, per il calcolo della capacità è invece necessario calcolare la densità di carica attraverso il film $\rho(x)$ (che a differenza del regime ohmico non è costante) per poi integrarla e trovare la carica Q_D , in formule:

$$\rho(x) = -\varepsilon \frac{dE}{dx} = -\varepsilon \frac{3}{2} \frac{V_D}{L} \frac{1}{\sqrt{2xL}} \quad (4.34)$$

$$Q_D = \left| \int_0^L \rho(x) dx \right| = \frac{3}{2} \varepsilon \frac{V_D}{L} = \varepsilon E_D \quad (4.35)$$

$$C_D = \frac{dQ_D}{dV_D} = \frac{3}{2} \frac{\varepsilon}{L} \quad (4.36)$$

4.3.2 Regime TCL

Si consideri inizialmente che nel film siano presenti difetti con energia costante e posta vicino agli estremi del gap, per semplicità si considerino trappole per elettroni aventi quindi livello energetico vicino alla banda di conduzione. Indicando con n_D la frazione di difetti occupati dagli elettroni e con n_C la frazione di elettroni che si trovano in banda LUMO, usando la distribuzione di Maxwell-Boltzman, si ha:

$$n_D = N_D e^{-\frac{q(E_D - E_F)}{KT}} \quad n_C = N_C e^{-\frac{q(E_C - E_F)}{KT}} \quad (4.37)$$

Si definisca ora una nuova variabile θ che indica il rapporto tra elettroni liberi ed elettroni vincolati $\theta = n_C/n_D$.

Usando le equazioni 4.30 e considerando che la densità di carica in questo caso vale:

$$\rho(x) = -qn_C(x) - qn_D(x) \quad (4.38)$$

possiamo ricalcolare la densità di corrente:

$$J = \mu \frac{\theta}{1 + \theta} \varepsilon \frac{dE(x)}{dx} E(x) \quad (4.39)$$

e procedendo come fatto nel caso di semiconduttore senza difetti si trova l'espressione della densità di corrente:

$$J = \frac{9}{8} \frac{\theta}{1 + \theta} \mu \varepsilon \frac{V_D^2}{L^3} \quad (4.40)$$

Considerare i difetti superficiali nel calcolo di J ha in un certo senso modificato la mobilità dei portatori abbassandola di un fattore $\theta/(1 + \theta)$.

Per studiare il caso di difetti profondi invece si fanno alcune ipotesi semplificative:

- I difetti hanno comportamento accettore e sono distribuiti energeticamente secondo la relazione :

$$D_T(E) = D_{T0} e^{\frac{E - E_{F0}}{E_T}} \quad (4.41)$$

- Tutti gli stati sotto il livello di fermi sono pieni con probabilità 1 e tutte le trappole all'interno del gap e sopra al livello di fermi sono vuote con probabilità 1 (quindi neutre).
- L'eventuale drogaggio introduce N_D stati donatori concentrati al livello E_C e i droganti sono tutti ionizzati (quindi la presenza di drogaggio muove semplicemente il livello di fermi verso l'alto).

Indicando con $\Delta E = E_F - E_{F0}$ la variazione del livello di Fermi dovuta all'applicazione di una tensione V_D ai capi del sistema MIM, posso calcolare la carica netta indotta nel film è quella intrappolata nei difetti proprio nell'intervallo di energia ΔE :

$$n_T = \int_{E_{F0}}^{E_F} D_T(E) dE = D_{T0} E_T \left(e^{\frac{\Delta E}{E_T}} - 1 \right) \simeq n_{T0} e^{\frac{\Delta E}{E_T}} \quad (4.42)$$

Analogamente calcolo il numero di portatori in banda di conduzione:

$$n_C = N_C e^{-\frac{E_C - E_{F0}}{kT}} e^{\frac{E_F - E_{F0}}{kT}} = n_{C0} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (4.43)$$

Applicando il modello a soglia di mobilità, la densità di corrente è data solo dai portatori con mobilità non nulla:

$$J = q[n_C(x) + n_T(x)] \frac{\mu_n n_C(x)}{n_C(x) + n_T(x)} E(x) = -\rho(x) \mu_{n,eff} E(x) \quad (4.44)$$

Dove è stata definita una "mobilità efficace per gli elettroni" $\mu_{n,eff}$:

$$\mu_{n,eff} = \frac{\mu_n}{1 + n_T(x)/n_C(x)} \quad (4.45)$$

La soluzione generale del sistema formato dalle equazioni 4.30, 4.44 e 4.45 risulta difficile, per semplificare si valutano le soluzioni in due casi particolari:

- La carica mobile è trascurabile rispetto alla carica fissa ($n_C \ll n_T$).

- La carica fissa è trascurabile rispetto alla carica mobile ($n_T \ll n_C$).

Il primo dei due casi da considerare può essere visto come una generalizzazione del caso SCL con l'aggiunta dei difetti profondi, per studiarlo si semplifica l'espressione della carica mobile con $\rho(x) = -qn_T(x)$, per cui si può riscrivere la mobilità come:

$$\mu_{n,eff} = \mu_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\alpha \quad (4.46)$$

$$\mu_0 = \mu_n \frac{n_{C0}}{n_{T0}} \quad \alpha = \frac{E_T}{KT} - 1 \quad \rho_0 = -qn_{T0} \quad (4.47)$$

Ora possiamo esprimere la densità di corrente, ed utilizzando la 4.30 sostituire la derivata dal campo elettrico alla densità di carica:

$$J = \mu_0 \varepsilon \left(\frac{\varepsilon}{\rho_0} \right)^\alpha \left(\frac{dE(x)}{dx} \right)^{(\alpha+1)} E(x) \quad (4.48)$$

Dopo aver esplicitato il campo elettrico integro a sinistra in dE , a destra in dx e impongo $E(0) = 0$ per trovare l'espressione del campo elettrico. Integrando ancora tra 0 ed L in dx trovo l'espressione della tensione V_D :

$$V_D = \left[\left(\frac{\nu}{\nu-1} \right)^{\nu-1} \frac{J}{M\varepsilon} \right]^{\frac{1}{\nu}} \frac{\nu}{2\nu-1} L^{\frac{2\nu-1}{\nu}} \quad (4.49)$$

$$M = \frac{\mu_0 \varepsilon^\alpha}{\rho_0^\alpha} \quad \nu = \alpha + 2 \quad (4.50)$$

E' ora possibile esplicita la densità di corrente, il campo elettrico massimo (per unità di superficie) e la carica nel film (per unità di superficie) in funzione della tensione applicata (i parametri J_0 e V_0 sono stati introdotti solo per compattare la scrittura):

$$J = J_0 \left(\frac{V_D}{V_0} \right)^\nu \quad E_D = \frac{2\nu-1}{\nu} \frac{V_D}{L} \quad Q_D = \varepsilon \frac{2\nu-1}{\nu} \frac{V_D}{L} \quad (4.51)$$

Nel secondo caso di approssimazione ($n_T \ll n_C$), cioè quando la tensione applicata è abbastanza grande da avvicinare il livello di Fermi ad E_C , la carica accumulata diventa praticamente solo mobile (gli stati trappola sono tutti pieni) e quindi $\rho(x) = -qn_C(x)$ con $\mu(x) = \mu_n$. La soluzione in questo caso coincide con quella del modello SCL.

Se nel film organico sono presenti entrambi i tipi di difetti si può considerare la nuova mobilità media come:

$$\mu_{n,eff} = \frac{\mu_n \mu_C}{n_C + n_D + n_T} \quad (4.52)$$

Che nel caso la tensione applicata si relativamente alta:

$$\mu_{n,eff} \simeq \theta \mu_n \quad (4.53)$$

4.3.3 Il diodo organico

Si consideri di contattare al film organico due metalli, i quali hanno funzioni lavoro l'uno allineata alla banda LUMO (Φ_K , catodo) e l'altro allineata alla banda HOMO (Φ_A , anodo). Il primo sarà quindi in grado di iniettare elettroni nell'organico, il secondo inietterà lacune dalla parte opposta.

Come per un normale diodo a semiconduttore inorganico applicando una tensione negativa all'anodo si alzano le barriere sia per l'iniezione di elettroni sia per l'iniezione di lacune, non permettendo il passaggio di corrente il film diventa un isolante. Se si applica invece una tensione positiva sull'anodo tale che $V_D > \Phi_A - \Phi_K = \Phi_{AK}$ i contatti organico-metallo diventano ohmici e quindi entrambi gli elettrodi possono iniettare carica. Il film è quindi percorso da una corrente di lacune dall'anodo al catodo e da una corrente di elettroni dal catodo all'anodo.

La corrente che attraversa il diodo, in relazione alla trattazione teorica, può essere semplicemente scritta:

$$J = J_0 \left(\frac{V_D - \Phi_{AK}}{V_0} \right)^\nu \quad (4.54)$$

Dove il termine Φ_{AK} viene interpretato come la tensione di soglia del diodo e quindi indicato anche con V_{ON} .

4.4 Transistor organico: OFET

Dopo avere studiato singolarmente il comportamento di un film organico si cerca ora di scrivere le equazioni che regolano la corrente ai capi di un sistema più complesso, l'**OFET** (Organic Field effect transistor).

La prima fondamentale differenza da considerare per l'OFET è che per portare in conduzione il film organico è necessario accumulare portatori in prossimità del Gate di modo da diminuire la resistenza del film e permettere il passaggio di corrente tra Drain e Source; non è di fatto possibile "svuotare" il film per mandarlo in inversione come si fa per il silicio in quanto quasi sempre il semiconduttore è intrinseco, e quindi non ci sono portatori da svuotare per invertire il drogaggio.

In realtà nei transistor organici ad effetto di campo lo spessore del layer organico semiconduttore è sempre molto sottile (spesso costituito da qualche strato molecolare cresciuto singolarmente) per questo si parla di **O-TFT** (*Organic Thin Film Transistor*).

A seconda della posizione dello strato di semiconduttore organico possono assumere quattro diverse configurazioni, con riferimento alla Figura 4.4:

- a) *BottomGate - BottomContact*: Il Gate del transistor è a diretto contatto con il substrato e i contatti di Drain e Source sono sotto al semiconduttore e a contatto con il dielettrico.
- b) *BottomGate-TopContact*: Anche in questo caso il Gate è a contatto con il substrato ma gli altri due contatti si trovano sopra al semiconduttore.
- c) *TopGate - BottomContact*: Il Gate viene posto sopra al dielettrico, si depono quindi il semiconduttore direttamente sul substrato assieme ai contatti di Drain e Source.

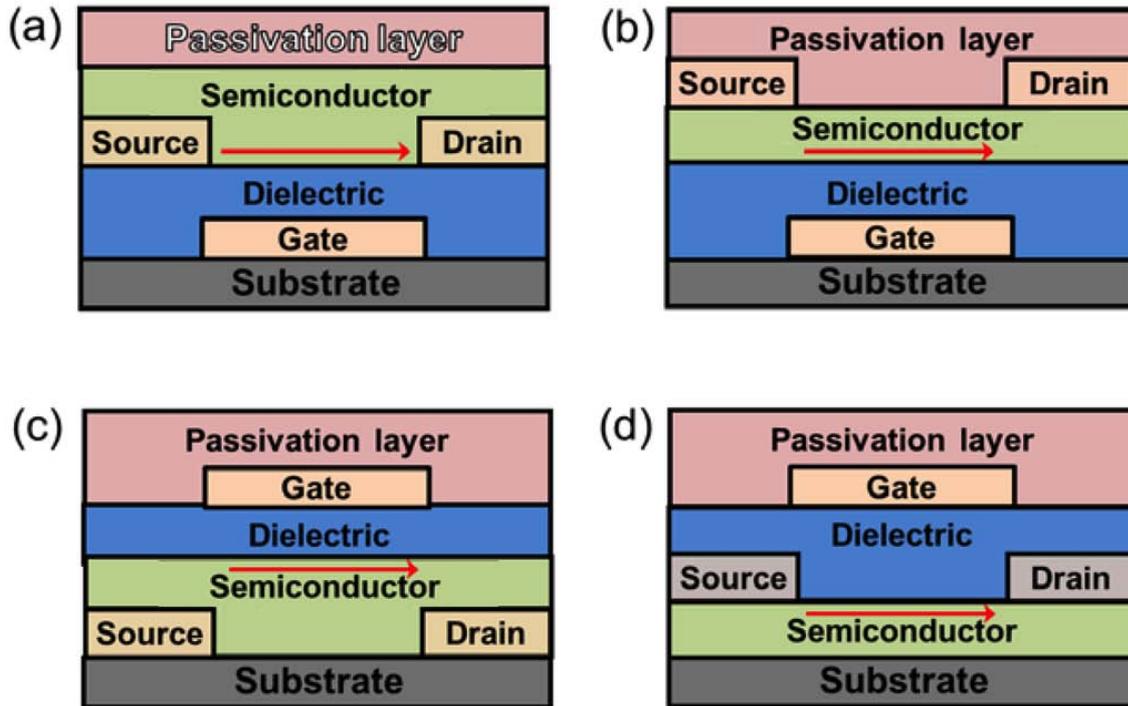


Figura 4.4: Quattro strutture classiche di O-TFT.

- d) *TopGate - TopContact*: A differenza della figura C questa struttura ha i contatti di Drain e Source allo stesso livello del dielettrico, quindi direttamente sopra all'organico.

L'esistenza di molte strutture per transistor organici conferma la facilità con la quale il materiale organico può essere inserito in uno stack, questo non succede ad esempio per il silicio dove la posizione dell'ossido (che funge da dielettrico) è fissata al di sopra del semiconduttore considerando che viene "cresciuto" sopra al substrato (che nel caso inorganico è spesso lo stesso materiale che funge da semiconduttore).

Funzionando in accumulazione la definizione di tensione di soglia per un transistor OFET è proprio uguale alla definizione della tensione di accumulazione (di elettroni o di lacune) data in 4.23, cioè il transistor sarà considerato acceso appena la concentrazione di portatori liberi in prossimità del Gate eguaglierà la quantità di portatori intrappolati nei difetti.

Il calcolo della corrente I_{DS} non può seguire esattamente quello teorico in quanto non si conosce alla perfezione il tipo, la quantità e la distribuzione dei difetti nel film; è però sicuro che nel film saranno presenti molti stati trappola derivanti principalmente da reticoli non omogenei delle molecole, stati di interfaccia ed impurità. Per questo motivo si usa ora un approccio più sperimentale (basato sugli studi di transistori con semiconduttore inorganico amorfo), che può partire dalla definizione di mobilità:

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{V_G - V_T}{V_0} \right)^\alpha = k(V_G - V_T)^\alpha \quad (4.55)$$

Dove k e α sono parametri determinati sperimentalmente, mentre la tensione di soglia V_T coincide con la tensione di accumulazione come già detto per il diodo

organico.

La carica elettrica nel canale è direttamente proporzionale alla tensione di Gate secondo la relazione:

$$Q_n = C_I(V_G - V_T) \quad \rightarrow \quad \mu = \mu_0 \left(\frac{Q_n}{Q_0} \right)^\alpha \quad Q_0 = C_I V_0 \quad (4.56)$$

Questa relazione è la stessa relazione trovata per il sistema MIM con la sola differenza che la carica Q_n rappresenta una densità superficiale di carica e non spaziale in quanto lo spessore del film organico in esame si aggira attorno a 1-2 nm.

Per trovare l'espressione di I_{DS} si procede in modo analogo a quanto fatto per FET in silicio, si assume che:

- Resistenza di contatto agli elettrodi nulla.
- Il canale è lungo L e largo W.
- Canale di tipo n e $V_G > V_T$
- Sia $V_{DS} > 0$ con il Source collegato a massa.
- Sia $V(y)$ la caduta di tensione lungo il canale all'interfaccia tra semiconduttore ed isolante.

Lungo il canale, alla generica coordinata y , la densità superficiale di carica elettrica di portatori liberi è:

$$Q_n = C_I[V_G - V_T - V(y)] \quad (4.57)$$

La corrente elettrica che attraversa il canale in y vale $I = WQ_n(y)v(y)$ dove con $v(y)$ si indica la velocità dei portatori che può essere scritta come:

$$v(y) = \mu E(y) = \mu_0 \left(\frac{Q_n}{Q_0} \right)^\alpha \frac{dv(y)}{dy} \quad (4.58)$$

Sostituendo la 4.58 e la 4.57 sull'espressione della corrente si trova:

$$WQ_n(y)\mu_0 \left(\frac{Q_n}{Q_0} \right)^\alpha \frac{dV(y)}{dy} = \frac{\mu_0 W C_I^{\alpha+1} [V_G - V_T - V(y)]^{\alpha+1} dV(y)}{Q_0^\alpha dy} \quad (4.59)$$

Integrando ora in dy ambo i membri da 0 a L si trova l'espressione della corrente in funzione di V_{GS} e V_{DS} :

$$I_{DS} = \frac{\mu_0 C_I}{(\alpha + 2) V_0^\alpha} \frac{W}{L} [(V_{GS} - V_T)^{\alpha+2} - (V_{GS} - V_T - V_{DS})^{\alpha+2}] \quad (4.60)$$

Questa espressione della corrente vale fino a che il transistor si trova in zona lineare che equivale ad imporre:

$$C_I[V_{GS} - V_T - V(L)] > 0 \quad V_{DS} < V_{GS} - V_T \quad (4.61)$$

In saturazione invece la corrente vale:

$$I_{DSsat} = \frac{\mu_0 C_I}{(\alpha + 2) V_0^\alpha} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_T)^{\alpha+2} \quad (4.62)$$

Da notare che se si impone $\alpha = 0$ le equazioni trovate sono uguali a quelle del MOSFET.

Il caso di nOFET va esteso a quello del pOFET con i dovuti cambi di segno, infatti un film organico in generale trasporterà il portatore che gli viene iniettato al contatto, in particolare se i contatti sono allineati alla banda HOMO si avrà un trasporto di lacune e quindi un pOFET (in genere il metallo con funzione lavoro adatta è l'oro), se invece i contatti hanno una funzione lavoro allineata con il LUMO si avrà un trasporto di elettroni e quindi un nOFET (in questo caso l'alluminio ha una funzione lavoro adatta).

Capitolo 5

Deep Level Transient Spectroscopy

I difetti di cui si è discusso introducono dei livelli energetici all'interno del Gap che possono funzionare in maniera diversa in funzione del rate di cattura (c_n per gli elettroni e c_p per le lacune) che li caratterizzano. Si distinguono principalmente tre casi (Figura 5.1):

- **Centri di ricombinazione** : Quando i rate di cattura sono circa uguali $c_n \simeq c_p$
- **Trappole per elettroni** : Quando la trappola interagisce principalmente con gli elettroni $c_n \gg c_p$
- **Trappole per lacune** : Quando la trappola interagisce principalmente con le lacune $c_p \gg c_n$

Con la tecnica DLTS si cercherà quindi di caratterizzare il più possibile tale difetto, applicando la teoria che viene utilizzata anche per i semiconduttori inorganici rivista nei punti in cui le differenze tra organico e inorganico diventano importanti. La tecnica DLTS si basa sull'applicazione di un impulso di filling con lo scopo di piegare le bande del semiconduttore per permettere la cattura di un portatore in una trappola; una successiva inversione della tensione applicata andrà a liberare

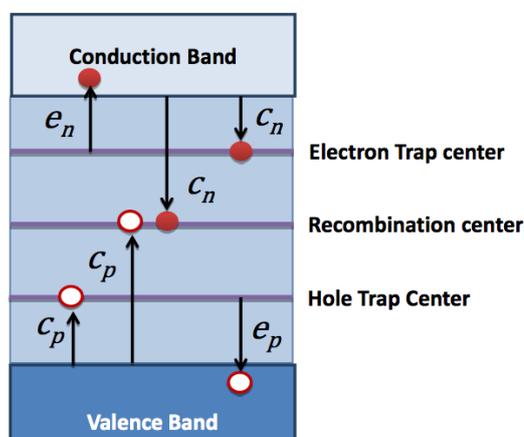


Figura 5.1: Tre casi di trappole con interazioni diverse con i portatori.

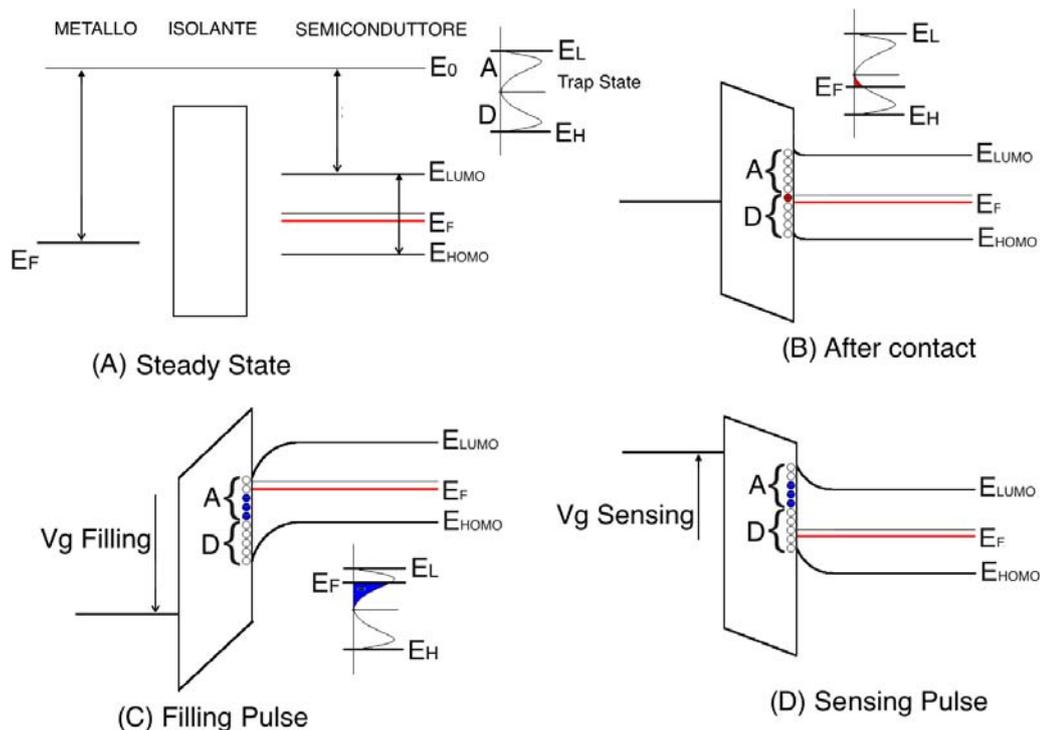


Figura 5.2: Piegamento delle bande nelle fasi della tecnica DLTS (si ipotizza un semiconduttore tipo P). (A) Condizione iniziale delle bande del sistema MIS (ITO-PMMA-DH4T) prima di mettere a contatto i layer. (B) Piegamento delle bande dopo il contatto e svuotamento di pochi difetti donori nell'intorno del mid-Gap. (C) Fase di Filling, vengono riempiti i difetti accettori, formazione di carica negativa all'interfaccia. (D) Piegamento delle bande in fase di Sensing, prima di raggiungere l'accumulo di lacune deve liberarsi la carica che all'inizio del Sensing resta ferma all'interfaccia.

la trappola. L'analisi dei transienti delle grandezza fisiche direttamente collegate all'emissioni di portatori fornirà dati interessanti relativi alla trappola.

5.1 Basi della DLTS

Il principio sul quale si base questa tecnica è riempire le trappole del film organico attraverso un impulso, che verrà chiamato *Impulso di Filling* per poi mandare in conduzione il transistor (*Fase di Sampling*) ed osservare l'andamento della corrente di Drain I_{DS} . Dal transiente misurato alle varie temperature si cercherà di ricavare la dipendenza dalla temperatura delle componenti che inizialmente limitano la corrente; la successiva analisi dei dati permetterà di valutare se i transienti di corrente sono effettivamente legati al rate di emissione di una trappola.

In relazione alla Figura 4.2 si cerca di trovare quindi la relazione tra l'andamento della corrente durante il transiente iniziale ed il rate di emissione $e(T)$. Indicando con Δ_{n_t} il numero di elettroni catturati da $(N_t - n_t)$ stati trappola vuoti

durante il tempo Δt si può scrivere:

$$\Delta n_t = \sigma_n \langle v_n \rangle n (N_t - n_t) \Delta t \quad (5.1)$$

con N_t concentrazione totale di stati trappola profondi, n_t numero di trappole occupate, n concentrazione di elettroni, σ_n e $\langle v_n \rangle$ sezione d'urto¹ e velocità termica efficace degli elettroni.

Il rate di cattura degli elettroni c_n è dato dal rapporto tra degli e lettoni liberi per unità di tempo ed il numero di trappole vuote:

$$c_n = \frac{\Delta n_t / \Delta t}{N_t - n_t} \quad (5.2)$$

Combinando la 5.1 e la 5.2 posso scrivere il rate di cattura di elettroni (e analogamente di lacune) in funzione del numero di portatori liberi, la sezione di cattura e la velocità termica efficace:

$$c_n = \sigma_n \langle v_n \rangle n \quad c_p = \sigma_p \langle v_p \rangle p \quad (5.3)$$

All'equilibrio termico il numero di elettroni emessi dalle trappole ed il numero di elettroni catturati dovrà essere uguale:

$$e_n n_t = c_n (N_t - n_t) \quad e_p = c_p (N_t - n_t) n_t \quad (5.4)$$

Dove e_n , e_p sono i rate di emissione rispettivamente di elettroni e lacune.

Sempre all'equilibrio termico possiamo scrivere il rate di occupazione delle trappole come il rapporto tra trappole occupate e trappole totali, quindi:

$$\frac{n_t}{N_t} = \frac{c_n}{c_n + e_n} = \frac{e_p}{e_p + c_p} \quad (5.5)$$

Il tasso di occupazione delle trappole può anche essere espresso in funzione del livello di Fermi utilizzando la distribuzione di Fermi-Dirac:

$$\frac{n_t}{N_t} = \left\{ 1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\left(\frac{E_t - E_F}{KT} \right)} \right\}^{-1} \quad (5.6)$$

Dove g_0 e g_1 sono fattori di degenerazione che tengono conto delle trappole completamente piene o completamente vuote.

Combinando la 5.5 e la 5.6 si possono trovare i rapporti tra emissione e cattura in funzione del livello di fermi:

$$\frac{e_n}{c_n} = \left\{ \frac{g_0}{g_1} e^{\left(\frac{E_t - E_F}{KT} \right)} \right\} \quad \frac{e_p}{c_p} = \left\{ \frac{g_0}{g_1} e^{\left(\frac{E_F - E_t}{KT} \right)} \right\} \quad (5.7)$$

Si considera per semplicità il caso di trappole di elettroni in un materiali tipo n . All'equilibrio termico possiamo scrivere la concentrazione di elettroni con l'equazione

¹La sezione d'urto, indicata spesso con σ , può essere pensata come l'area geometrica misurata attorno ad una particella bersaglio all'interno della quale la presenza di una seconda particella genera fenomeni di interazione tra i due corpi.

4.9, se ora si sostituisce proprio nell'equazione 4.9 l'eq 5.7 e si tiene conto dell'eq 5.3 si può scrivere il tasso di emissione delle trappole in funzione della temperatura:

$$e_n(T) = \sigma_n \langle v_n \rangle \frac{g_0}{g_1} e^{-\frac{E_C - E_t}{kT}} \quad (5.8)$$

Dove la velocità media efficace ed il numero di stati permessi in banda di conduzione possono essere scritti come:

$$\langle v_n \rangle = \sqrt{\left(\frac{3kT}{m^*}\right)} \quad N_C = 2M_C \sqrt{\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^3} \quad (5.9)$$

Dove M_C è il numero di *conduction band minima* e m^* è la masse effettiva dell'elettrone.

Esprimendo la sezione d'urto in funzione dell'energia di attivazione della trappola:

$$\sigma(T) = \sigma_\infty e^{-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}} \quad (5.10)$$

e sostituendo tale espressione nella 5.8 assieme alla 5.18 si può trovare la dipendenza dell'energia di attivazione $E_{na} = E_{LUMO} - E_{Trap}$ dalla temperatura e dalla relativa sezione d'urto σ_{na} :

$$e_n(T) = \gamma T^2 \sigma_{na} e^{-\frac{E_{na}}{kT}} \quad (5.11)$$

$$\gamma = 2\sqrt{3}M_C(2\pi)^{\frac{3}{2}}k^2m^*h^{-3} \quad \sigma_{na} = \frac{g_0}{g_1}\sigma_\infty \quad (5.12)$$

In generale si può riscrivere l'equazione 5.11 esplicitando l'inverso del rate di emissione che figurerà come una costante di tempo in modo che $\tau_n = 1/e_n$:

$$\tau_n T^2 = \frac{e^{-\frac{E_{LUMO} - E_T}{kT}}}{\gamma \sigma_{na}} \quad \rightarrow \quad \ln(\tau_n T^2) = (E_{LUMO} - E_T) \frac{1}{kT} - \ln(\sigma_{na} \gamma) \quad (5.13)$$

A questo punto la trattazione fatta su materiali inorganici deve subire alcune modifiche per adattarsi al caso inorganico: l'equazione 5.13 rappresenta una retta, in cui la pendenza indica l'energia di attivazione della trappola e l'intercetta da informazioni sulla sezione di cattura; nel caso di materiali organici la dipendenza della "sezione di cattura" (se così si può definire anche per materiali organici) dalla temperatura è di difficile interpretazione, si cercherà proprio tale dipendenza dall'elaborazione dei risultati.

Il modello di emissione utilizzato per arrivare all'equazione 5.11 è quello SRH dell'emissione termoionica di una trappola, difficilmente questo potrà essere applicato nel caso inorganico considerando che nell'emissione il portatore incontra molti stati disponibili prima di arrivare in conduzione; questo suggerisce di valutare la dipendenza di e_n da T^2 .

Va inoltre considerato che la trattazione fatta ipotizza che la distribuzione di difetti sia puntuale, ovvero concentrata ad una determinata energia; nel caso organico invece si è dimostrato che esiste una distribuzione gaussiana di portatori semi-intrappolati (cioè a mobilità molto bassa) che intrinsecamente si trovano ad un livello poco sotto alla banda LUMO. Anche questi portatori influenzeranno il

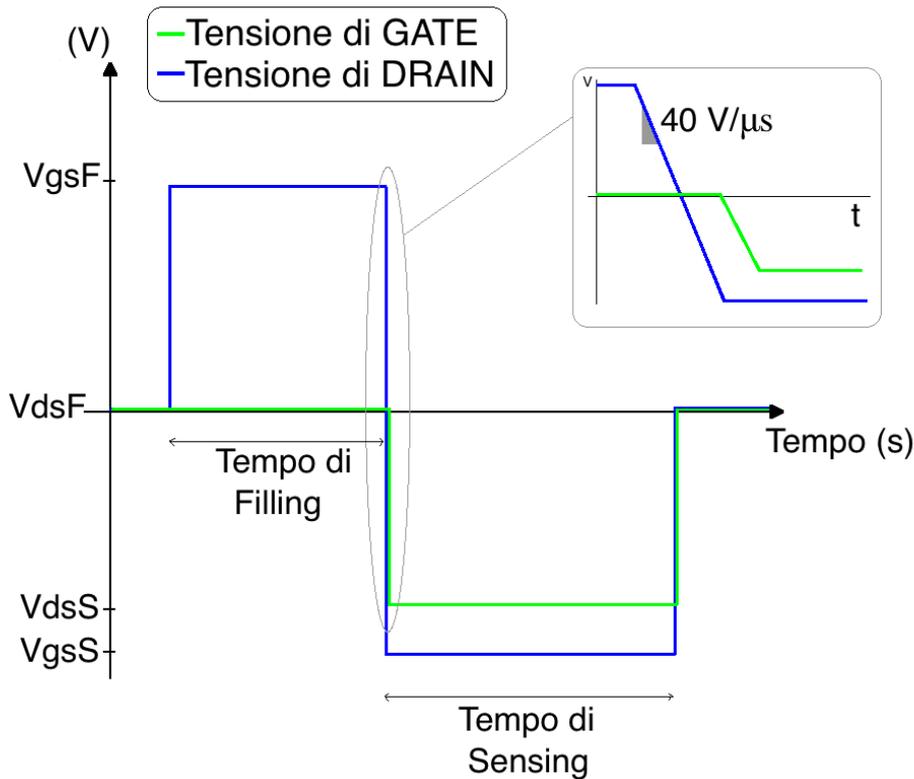


Figura 5.3: Tensioni ai terminali del pTFT durante la misura DLTS. Nel setup utilizzato per i dati riportati lo slew rate delle tensioni di Drain e Gate durante il passaggio tra la fase di filling e quella di sensing è di $40V/\mu s$. L'incapsulamento di V_{GS} su V_{DS} garantisce di non applicare mai al dispositivo più di 60 V tra un terminale e l'altro.

transiente misurato (in particolare per tensioni di filling piuttosto ridotte), la dipendenza dalla temperatura seguirà in questo caso la legge riportata nell'equazione 3.5.

Dopo aver analizzato la relazione tra i rate di emissione e la caratterizzazione della trappole è necessario trovare una grandezza fisica misurabile che sia in qualche modo legata al rate di emissione di una trappola per poter risalire, tramite misure ripetute a temperature diverse, alle caratteristiche della/delle trappola/e che stanno generando il transitorio nella misura della grandezza fisica.

Il metodo convenzionale cerca di valutare il transigente su una misura di capacità (C-DLTS), tuttavia il ragionamento fatto vale anche nel caso in cui si voglia studiare una transigente di corrente (I-DLTS).

In entrambi i casi considerati la tecnica di misura si basa su due impulsi di tensione dati al gate e al drain (Figura 5.3) con lo scopo di "fillare" le trappole e valutarne poi il rilascio.

5.1.1 Modello Hopping e DLTS spectrum

La trattazione fatta sul materiale semiconduttore organico suggerisce di considerare gli effetti che può avere la presenza di molti difetti nella ricerca di una costante

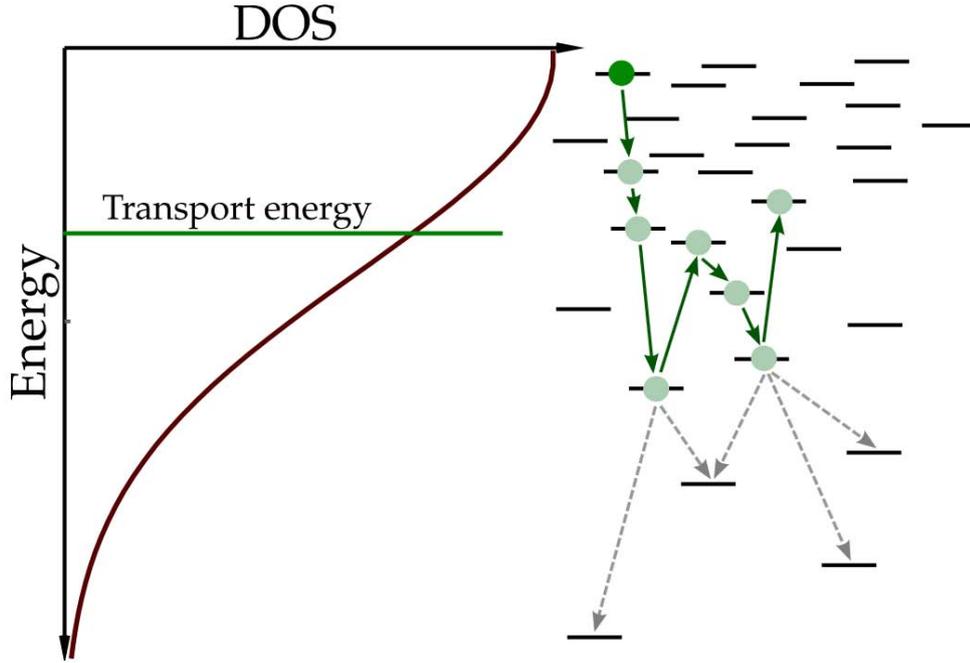


Figura 5.4: Probabilità di hopping su stati energeticamente vicini [6]. In verde sono riportate le transizioni a probabilità rilevante, in grigio quelle a probabilità molto bassa.

di tempo associata ad una trappola.

In particolare si considera che, avvenendo il trasporto di carica per Hopping, è possibile che l'emissione di una trappola di un portatore non avvenga in maniera diretta tra il livello energetico della trappola E_T al livello energetico di trasporto E_{LUMO} (dove il portatore può partecipare alla conduzione) ma avvenga per passaggi tra un livello energetico e l'altro per hopping in un primo momento e solo come ultimo venga fatto il salto in banda LUMO.

Probabilmente quindi la ricerca di contributi esponenziali (immaginando di tracciare una profilo τ - $Pesi$ abbastanza fitto) non darà dei risultati con varianza molto stretta attorno ad un valore, ma darà una somma di distribuzioni gaussiane per ogni trappola presente oltre a quella già prevista dalla trattazione sulla concentrazione di portatori sotto alla banda LUMO intrinsecamente presenti.

Nel valutare il contributo dell'hopping tra stati energetici vicini va però considerato che la densità di stati diminuirà abbastanza velocemente avvicinandosi al mid-gap, di conseguenza l'hopping sarà più probabile nell'intorno dell'energia dell'ipotetico difetto situato energeticamente ad E_T (Figura 5.4).

In particolare sarà sempre maggiore la probabilità di saltare ad un livello energetico più alto in quanto la densità di stati $G(E)$ aumenta esponenzialmente verso la banda LUMO (Figura 5.5). Questo suggerisce che il tempo necessario al portatore per passare alla banda LUMO non sarà molto diverso dal tempo che impiega il portatore a saltare in uno stato energeticamente vicino e poi passare alla banda LUMO. Quando questa considerazione è valida si può dire che la trappola si trova

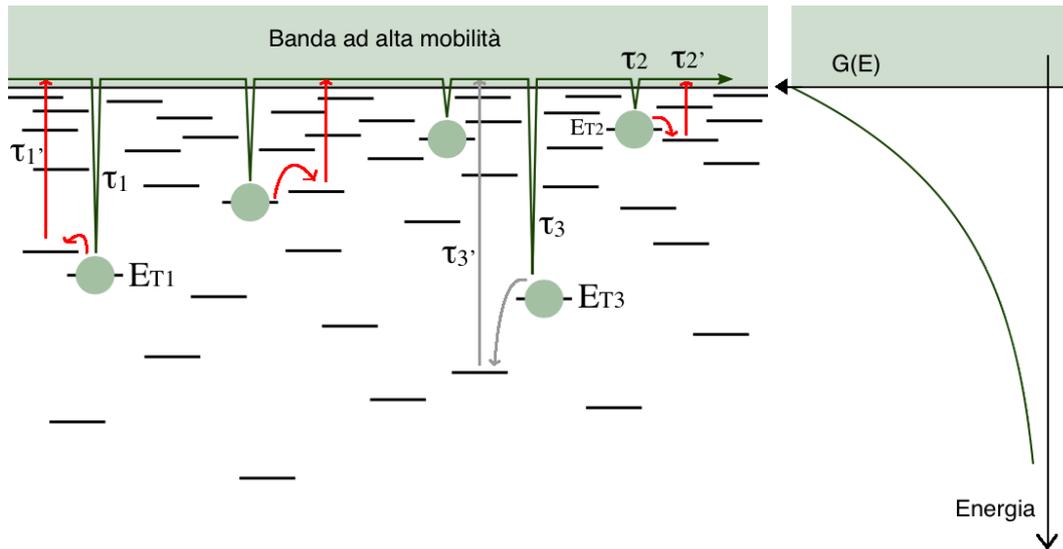


Figura 5.5: Probabilità di hopping e tempo di rilascio della trappola. In rosso sono indicate le transizioni probabili che non variano significativamente i τ_1, τ_2 delle trappole E_{T1}, E_{T2} ; in grigio viene riportata la transizione molto meno probabile che varierebbe sensibilmente τ_3 della trappola E_{T3} .

seguendo l'evoluzione della costante di tempo più rilevante sul transiente.

5.1.2 Classica C-DLTS

L'idea base della DLTS capacitiva introdotta da Lang si basa sull'uso del "rate window" ovvero un sistema per estrapolare il valore delle costanti di tempo dei contributi esponenziali che vanno a formare il transiente, in questo caso capacitivo, successivo alla fase di filling.

Il concetto di rate window può essere applicato in molti modi, il più comune è campionare il valore della capacità in due istanti t_1 e t_2 e graficare il rapporto $\Delta C/C$ in funzione della temperatura per diversi valori di $\Delta T = t_2 - t_1$ (con ΔC si indica la differenza $C(t_1) - C(t_2)$). Tale rapporto sarà piccolo sia per transienti veloci rispetto all'intervallo $t_2 - t_1$ sia per transienti molto più lenti della finestra temporale che si sta osservando (Figura 5.6).

Il grafico appena descritto prende il nome di *DLTS Spectrum* e avrà dei picchi proprio laddove la finestra temporale scelta è molto simile alla costante di tempo del contributo esponenziale, a questo punto ripetendo le misure in fase di sensing a varie temperature e vedendo come tale picco tende a spostarsi si ottengono le coppie di valori τ_i e T_i che permetteranno di valutare quale sia la dipendenza della velocità del transiente dalla temperatura. Si consideri ad esempio il caso di difetti neutri quando sono pieni N_T^0 (*fillati*) e carichi positivamente quando sono vuoti N_T^+ .

In un intervallo generico dt la variazione di stati trappola vuoti dipenderà dal rate di assorbimento durante il filling c_f ed da quello di emissione secondo la formula:

$$\frac{dN_T^0}{dt} = c_f N_T^+ - e N_T^0 \quad (5.14)$$

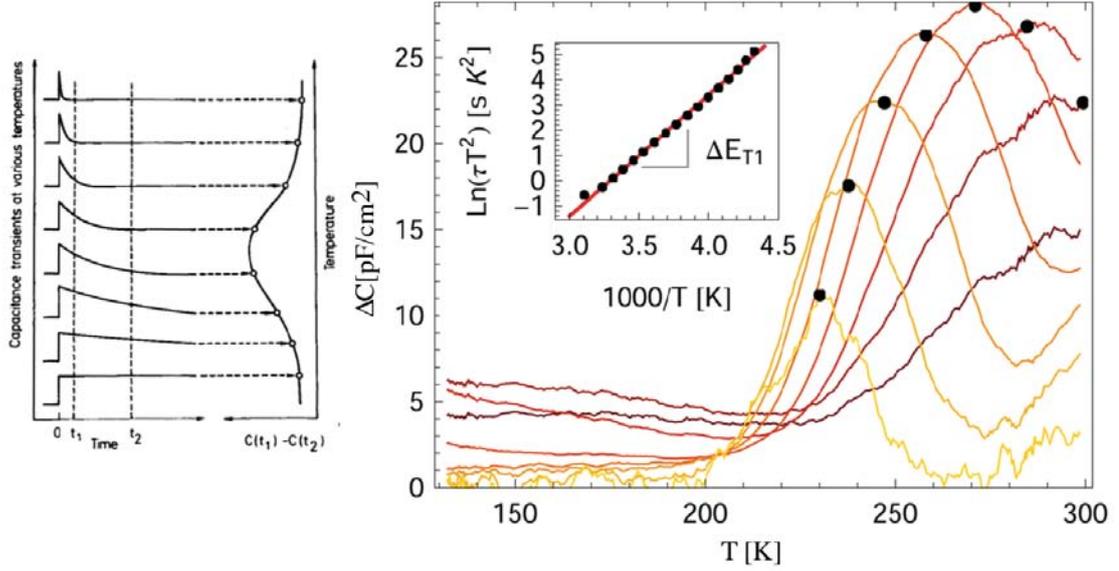


Figura 5.6: A sinistra il concetto di rate window con t_1 e t_2 fissati, a destra un esempio di DLTS spectrum che mostra lo spostamento del picco in funzione della temperatura. Viene inoltre trovata la relazione tra la temperatura e la variazione della costante di tempo graffiando su una retta le coppie di valori τ_i e T_i .

Considerando per semplicità che tutte le trappole siano vuote all'inizio del filling, possiamo esprimere il numero di trappole restato vuote alla fine del filling in funzione del tempo di filling t_f :

$$N_T^0 = N_T[1 - e^{-c_f t_f}] \quad (5.15)$$

Durante la fase di misura invece (*Sensing*) le trappole si libereranno con legge esponenziale:

$$N_T^0 = N_T[1 - e^{-c_f t_f}]e^{-et} \quad (5.16)$$

La capacità misurata sarà esprimibile come la somma di contributi esponenziali con costanti di tempo τ_i , ciascuno legato ad una particolare trappola e pesato secondo un coefficiente A_i :

$$C(t, T)^2 = \frac{q\varepsilon(n_S - N_T^0(t, T))}{2(V + \phi)} = \sum_i A_i e^{\left(\frac{t}{\tau_i}\right)} \quad \tau_i = e_{n,i}^{-1} \quad (5.17)$$

5.1.3 I-DLTS

Basandosi ancora sul modello SRH per la ricombinazione e l'emissione la corrente modulata dall'emissione delle trappole può essere scritta come [1]:

$$J_E(t) = J_0 - \sum_i \frac{W N_{T,i}}{\tau_{E,i}} e^{\left(\frac{-t}{\tau_{E,i}}\right)} \quad (5.18)$$

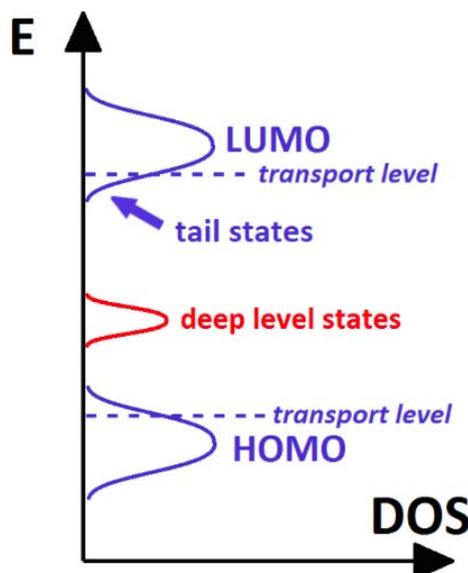
Dove I_0 è il valore di regime della corrente, W è la larghezza della regione di carica spaziale (nel caso dell'OFET diventa la profondità del dispositivo), $N_{T,i}$ è

la densità di trappole del tipo i -esimo e analogamente $\tau_{E,i}$ è la costante di tempo relativa all'emissione della medesima trappola.

Idealmente una volta trovati tutti i contributi esponenziali che danno forma alla corrente di Drain potremmo stimare il numero complessivo di trappole integrando la densità di corrente:

$$N_E = \frac{1}{Wq} \int J_E(t) dt = \sum_i N_{T,i} \quad (5.19)$$

Considerando che nel caso organico ci si aspetta che sia presente contemporaneamente una coda di difetti dovuta alla forma della banda HOMO/LUMO e trappola a livelli energeticamente più profondi dovuti a impurità ed interfacce (Figura a destra) ci si aspetta un numero molto elevato di contributi sull'equazione 5.18.



5.2 Fitting per l'estrapolazione dei parametri

Considerando l'equazione 5.18 e l'equazione 5.17 si cerca un modo per esprimere l'andamento del transiente di corrente e di capacità come somma di esponenziali, lo strumento utilizzato per effettuare un fitting del genere è il tool di MATLAB *Curve Fitting tool*. Si costruisce quindi una funzione ricorsiva contenente un numero prefissato di esponenziali e si chiede al programma di trovare i parametri di interesse che sostanzialmente sono la corrente alla fine del transiente e i parametri legati al singolo contributo esponenziale.

Sarà necessario valutare come impostare i parametri di fitting, in particolare modo diventerà importante decidere quanti contributi esponenziali cercare nel transiente misurato e capire quali siano i parametri da vincolare (oppure limitare attraverso upper-bound e lower-bound) per avere un risultato significativo.

Ipotizzando che nel materiale organico siano presenti molti difetti, magari concentrati attorno a determinati livelli energetici (come succede nel caso della coda di difetti di cui si è discusso), si è deciso di abbandonare l'idea del rate-window ed iniziare a pensare di risolvere il problema mediante un fitting con più di un solo esponenziale.

Per cercare il contributo dei singoli esponenziali sul transiente della corrente si costruisce una funzione di fitting del tipo:

$$I_{DS} = I_0 - (a_1 e^{-t/b_1}) - (a_2 e^{-t/b_2}) - \dots - (a_n EXP e^{-t/b_n EXP}) \quad (5.20)$$

Dove $nEXP$ è il numero di esponenziali che si è deciso di utilizzare per il Fitting, il valore I_0 è il primo parametro da fittare ed indica il valore della corrente alla fine del transitorio, i parametri $a_1, a_2 \dots a_n$ sono i pesi dell' n -esimo contributo esponenziale ed in fine i termini $b_1, b_2 \dots b_n$ sono le costanti di tempo.

5.2.1 Fitting con τ_i fissati

Inizialmente si è deciso di fissare il valore degli esponenziali (calcolati automaticamente una volta scelto il valore di quello più "lento" e di quello più "veloce") chiedendo quindi al programma di fitting di calcolare soltanto la corrente finale I_0 e tutti i pesi dei relativi contributi esponenziali. Il risultato è sembrato da subito deludente in quanto non potendo essere il numero degli esponenziali abbastanza elevato da avere una fitta distribuzione, era improbabile che tra gli esponenziali forniti al programma ci fossero anche quelli che effettivamente comparivano come contributo sul transiente.

La mancanza dell'effettiva costante di tempo genera una serie di pesi non nulli su molti contributi esponenziali con costante di tempo vicina a quella mancata (Figura 5.8), di conseguenza diventa molto difficile seguire l'evoluzione di un contributo al variare della temperatura.

Una possibile soluzione è stata cercare di utilizzare i pesi dei contributi per ordinare le costanti di tempo; di fatto si è cercato di associare un particolare contributo esponenziale ad un particolare peso e ricercare nella misura successiva quale contributo avesse lo stesso peso e tracciare così l'evoluzione di ogni costante di tempo in funzione della temperatura. Purtroppo neanche questo metodo non è riuscito a mostrare nessun tipo di risultato importante.

Un'altra soluzione è stata far variare il numero degli esponenziali e distribuirli in maniera logaritmica piuttosto che lineare. Utilizzando un numero di contributi esponenziali variabile da 30 a 100 e distribuendolo in maniera logaritmica in un intervallo ragionevole considerata la forma del transiente (alcune prove di fitting con numero di contributi esponenziali variabili sono riportate in Figura 5.7) si è invece notato che c'è un effettivo trend di dipendenza dalla temperatura in accordo con quella che potrebbe essere l'emissione di una trappola (Figura 5.8).

Il problema di questo tipo di approccio è stato da subito evidente: far fare al programma tanti fitting con un numero elevato di esponenziali per decidere quale di questi fornisca solo pochi "pesi" dominanti richiede un tempo troppo elevato se si considera che il procedimento andrebbe ripetuto per tutte le temperature. Nelle prove fatte su un set di misura sembrava che il numero di esponenziali adatto cambiasse in funzione della temperatura, era quindi da scartare l'idea di fissare il numero dopo il primo fitting.

Tornati all'idea del singolo fitting si è cercato di alzare il numero di esponenziali impiegati per garantire una buona densità delle costanti di tempo; purtroppo si è visto che il numero di contributi necessario rendeva il fitting molto lento. Sono comunque state fatte delle prove con 200 costanti di tempo ottenendo ottimi fitting della corrente di Drain.

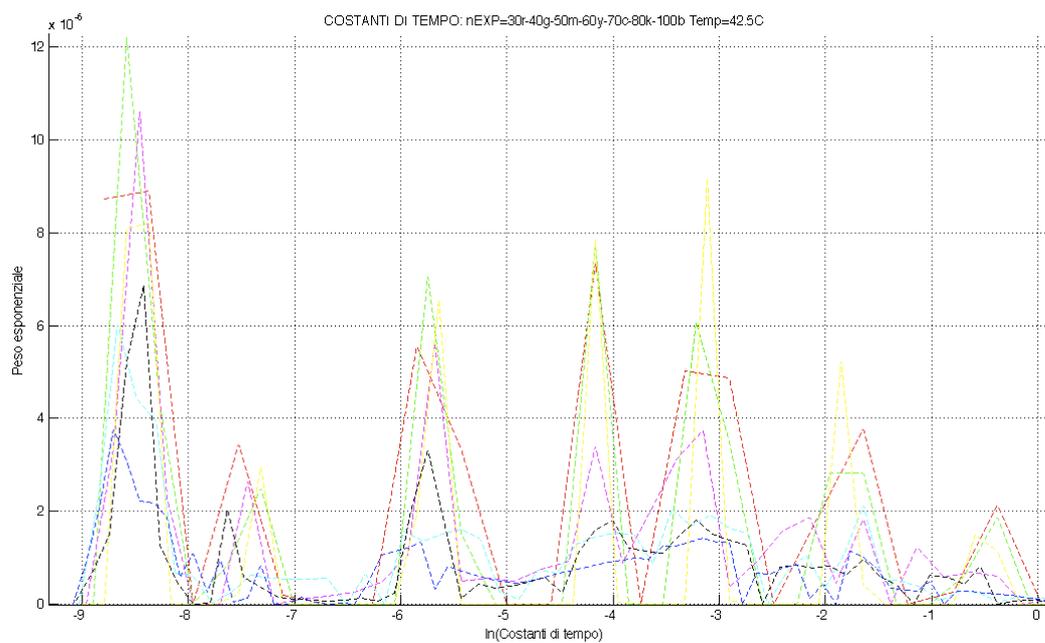


Figura 5.7: Confronto di Fitting fatti con numeri diversi di contributi esponenziali su una misura con $V : GSf = 40V$ e $V_{DSf} = 0V$, $V_{GSs} = 50V$ e $V_{DSs} = 50V$ sul dispositivo n2 del blocco SP261A3.

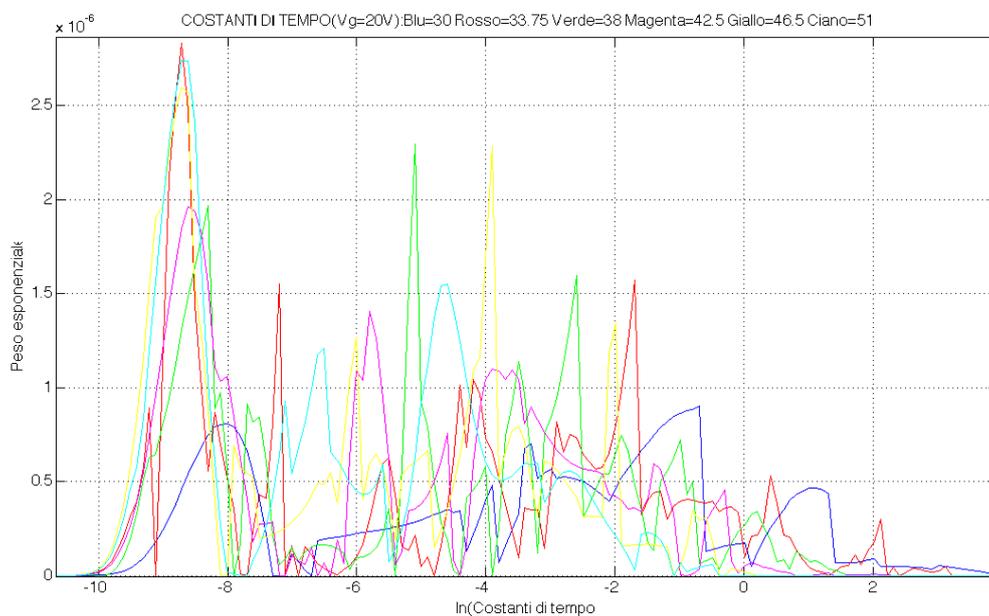


Figura 5.8: Risultato di un fitting con 200 esponenziali con $V : GSf = 40V$ e $V_{DSf} = 0V$, $V_{GSs} = 50V$ e $V_{DSs} = 50V$ sul dispositivo n2 del blocco SP261A3.

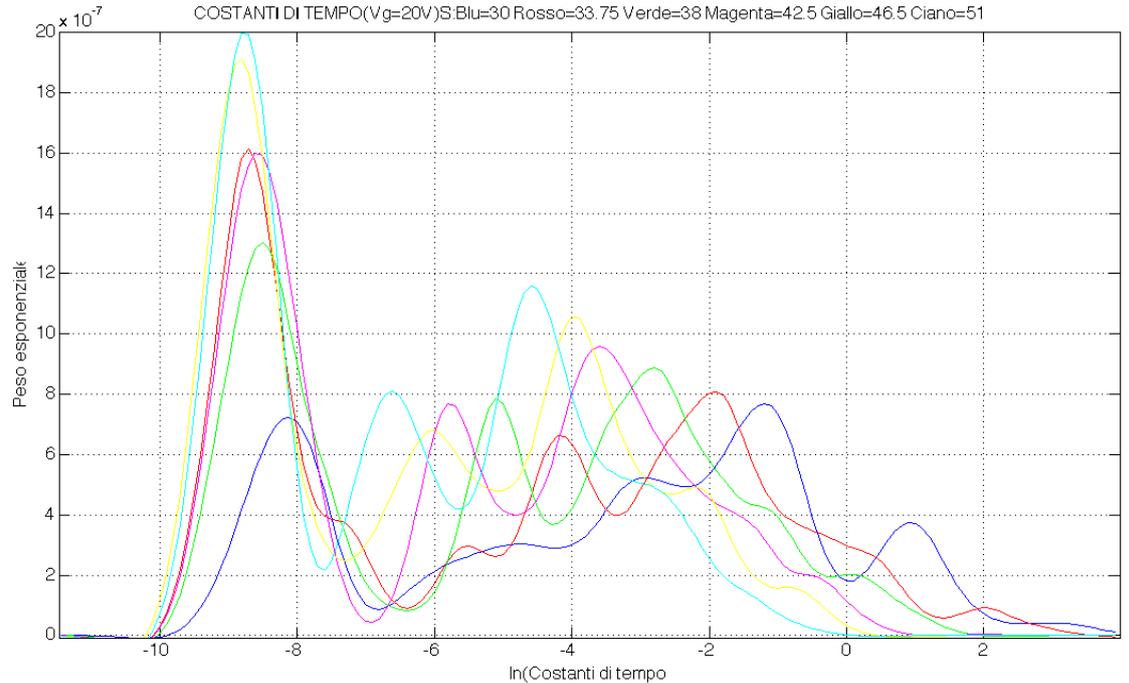


Figura 5.9: Applicazione dello smoothing spline sui dati della Figura 5.8. Sembra che la distribuzione della concentrazione di difetti resti uguale e che trasli verso costanti di tempo maggiori con l'abbassarsi della temperatura.

I risultati però hanno confermato che anche 200 costanti di tempo non erano sufficienti per ottenere una buona distribuzione (Figura 5.8), tuttavia sembrava che i picchi dominanti seguissero un trend riconducibile a quello ipotizzato.

Per ottenere una distribuzione più significativa si è dapprima utilizzata la funzione Smothing-Spline di MATLAB, con questa funzione infatti si sono costruite delle curve che seguono l'andamento dei dati nella Figura 5.8 ma rimuovono gli spike dovuti al fitting disordinato generato da MATLAB (Figura 5.9). In questo modo sembra effettivamente che la "distribuzione" dei pesi si mantenga costante e trasli, all'aumentare della temperatura verso costanti di tempo più alte (quindi transistori più lenti).

Usare la funzione di MATLAB Smoothing Spline introduce comunque una distorsione del risultato del fitting, la ricostruzione del transiente di corrente a partire dalla funzione di fitting con pesi e τ fittati non rimarca bene i dati di partenza. Questo tipo di soluzione viene quindi abbandonata (almeno fino a quando il numero di contributi massimi valutabili è nell'intorno di poche centinaia) anche se dimostra che esiste un trend in temperatura che può probabilmente essere ricondotto ad una emissione termica delle trappole.

5.2.2 Fitting con τ_i liberi

Risultati invece molto più interessanti sono stati ottenuti lasciando a MATLAB il compito di trovare anche le costanti di tempo dei contributi esponenziali presenti nel transiente di corrente, unico parametro da impostare a priori diventerebbe così il numero di contributi esponenziali dominanti.

Per determinare tale parametro si sceglie di eseguire un fitting preliminare con 20 esponenziali (immaginando che i contributi dominanti effettivi siano meno), ipotizzando che forzando il programma a trovare un certo numero di esponenziali questo trovi dei "gruppi" aventi τ_i simili attorno al valore che effettivamente compare nel transiente e pesi simili.

I risultati hanno confermato questa ipotesi, permettendo così di capire da un solo fitting, non troppo complesso, quanti siano i contributi che effettivamente compaiono. Considerando che in un intervallo di temperatura abbastanza piccolo il numero di contributi esponenziali resti costante (cioè non sia attivino altre trappole all'aumentare della temperatura) è ragionevole che eseguendo il fit su tutti i transienti e ordinando le costanti di tempo si riesca a seguire una singola trappola. Per velocizzare ulteriormente i tempi necessari per l'elaborazione dei dati si decide di fornire al programma di fitting anche i punti di partenza delle costanti di tempo, dopo il primo fitting si usano quindi i valori delle costanti di tempo trovate come *Starter Point* per il secondo fitting e così via. In questo modo si garantisce anche che ordinando in maniera crescente le costanti di tempo del primo risultato anche le altre lo saranno senza doverle riordinare alla fine.

Una volta isolati gli andamenti dei vari contributi esponenziali si cercherà di capire quale sia la legge che lega il rate di emissione della trappola con la temperatura, teoricamente in questo modo si potranno ottenere informazioni sulla trappola interessata e in particolare l'energia di attivazione.

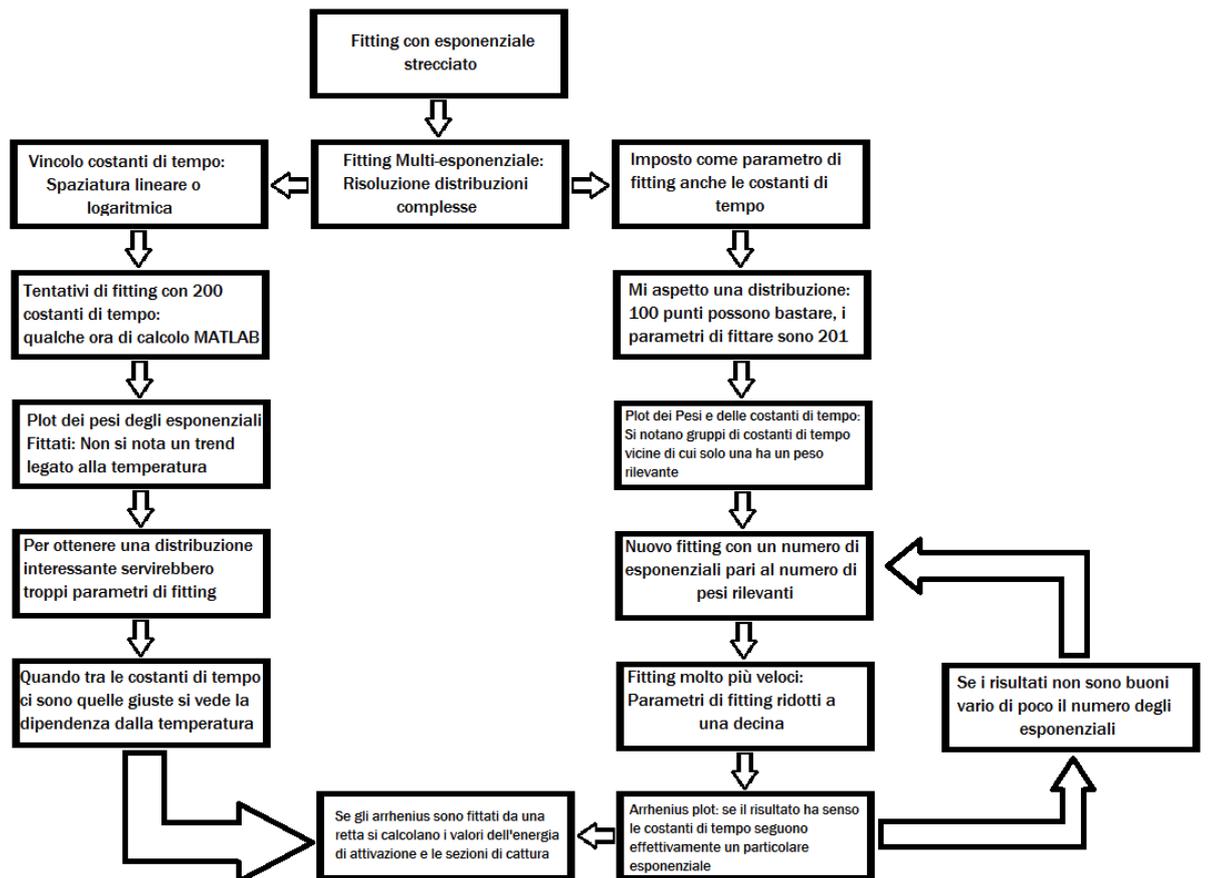


Figura 5.10: Flusso di lavoro per determinare il modo migliore di valutare i transienti di corrente o di capacità. Una tecnica già ampiamente utilizzata si basa sul fitting con esponenziale strecciato, il coefficiente di stretch viene relazionato alla distribuzione in energia della trappola.

Capitolo 6

Ottimizzazione del Setup di misura

La caratterizzazione generale viene da subito effettuata nel laboratorio MOSLAB con l'utilizzo della Probe Station e l'analizzatore parametrico Agilent B1500A, le successive caratterizzazioni sono state fatte portando in temperatura il dispositivo. Prima di iniziare a costruire un setup di misura per effettuare l'analisi delle trappole mediante I-DLTS si è utilizzata la strumentazione già largamente utilizzata per dispositivi inorganici nel laboratorio HEMT.

Purtroppo per tali dispositivi non è necessario abbassare la temperatura per ispezionare i transienti di corrente, di conseguenza nei setup già esistenti è possibile soltanto alzare la temperatura del dispositivo. La temperatura massima per un dispositivo organico può essere ragionevolmente fissata su $50 - 60^{\circ}C$, quindi il numero di step in temperatura nelle prime misure è stato molto ridotto; inoltre avendo a che fare con dispositivi pieni di difetti è ragionevole pensare che sia più utile "rallentare i transienti" abbassando la temperatura.

Dopo che le prime misure hanno dimostrato la fattibilità della cosa si è deciso di costruire un nuovo setup di misura, basato sull'utilizzo di due celle peltier, con il quale si potesse abbassare la temperatura del dispositivo a circa $-30^{\circ}C$ e rapidamente riportarlo a temperature nell'intorno dei $+60^{\circ}C$. L'utilizzo di due celle peltier in serie ha permesso di variare in maniera piuttosto veloce la temperatura trascurando di fatto la capacità termica dell'intero setup.

Si è deciso comunque di caratterizzare termicamente il setup a causa della scarsa conducibilità termica del substrato in vetro; si è potuto così stimare con relativa precisione la temperatura effettiva del film organico.

6.1 Misure I-DLTS con setup standard

Il setup di misura utilizzato è basato su una probe station per contattare il dispositivo (dotata di un chuck termico per alzare la temperatura dei campioni), un paio di impulsatori per generare le tensioni di Gate e di Drain (amplificate da due amplificatori ad alta tensione) ed un oscilloscopio (Figura 6.1).

Dopo aver fatto una prima caratteristica di uscita ($I_D - V_D$) allo scopo di valutare il punto ottimale per andare a valutare l'andamento della corrente di drain dopo la fase di filling si è scelto il p-TFT numero 8 del blocco SP261A3. Si è da subito

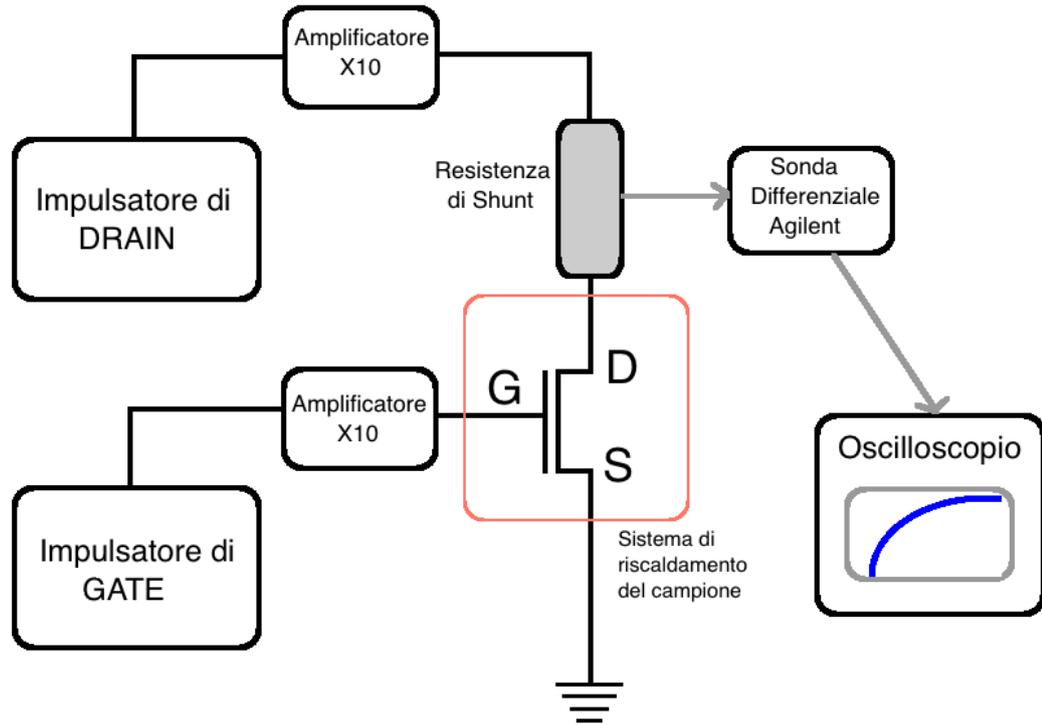


Figura 6.1: Primo setup di misura utilizzato nel laboratorio HEMT. Da questo setup sono stati misurati transienti come quello in Figura 6.2.

scelto di effettuare il Sensing con il dispositivo in piena conduzione per minimizzare l'errore relativo sulla misura di corrente, le tensioni scelte sono $V_{GS,s} = -60V$ e $V_{DS,s} = -60V$.

E' stato fatto un set di misure per valutare le variazioni dei transienti di corrente al variare della tensione di Filling di Gate $V_{GS,f}$. Usando per tutte le misure un tempo di filling di $T_f = 100s$, le tensioni di filling sono state $V_{GS,f} = 0V$ con $V_{DS,f} = 0, -40, -60, -80V$ e $V_{DS,f} = 0V$ con $V_{GS,f} = -60, -40, -0, +40V$. Analizzando i risultati si è visto che per avere dei transienti di corrente di Drain abbastanza marcati è necessario utilizzare tensioni di filling positive e piuttosto alte, si sono scelti così $V_{GS,f} = 60V$ e $V_{DS,f} = 0V$ per effettuare almeno le prime misure.

Per quanto riguarda le temperature si è scelto di andare di 5 gradi alla volta partendo da $35^{\circ}C$; il chuck termico poteva soltanto scaldare il dispositivo, di conseguenza la temperatura minima controllabile risultava almeno una decina di gradi sopra a quella ambiente. Così facendo si sono ottenute 5 misure a temperature diverse (da 35 a $55^{\circ}C$), sufficiente per valutare la relazione tra il transiente e la temperatura. Per evitare che ci sia un istante in cui la tensione tra due terminali del TFT superi i 100 Volt durante il passaggio Filling-Sensing si è inserito un delay tra le commutazioni delle tensioni di Drain e Gate (incapsulamento) di modo che la tensione di Gate sia la prima ad essere cambiata passando da $+60V$ a $-60V$ e dopo $t_{incap} = 100\mu s$ anche la tensione di Drain viene portata a regime; il sensing della corrente di drain inizia nel momento in cui la tensione di Drain si porta a regime. Lo strumento utilizzato per effettuare il sensing della corrente nel laboratorio

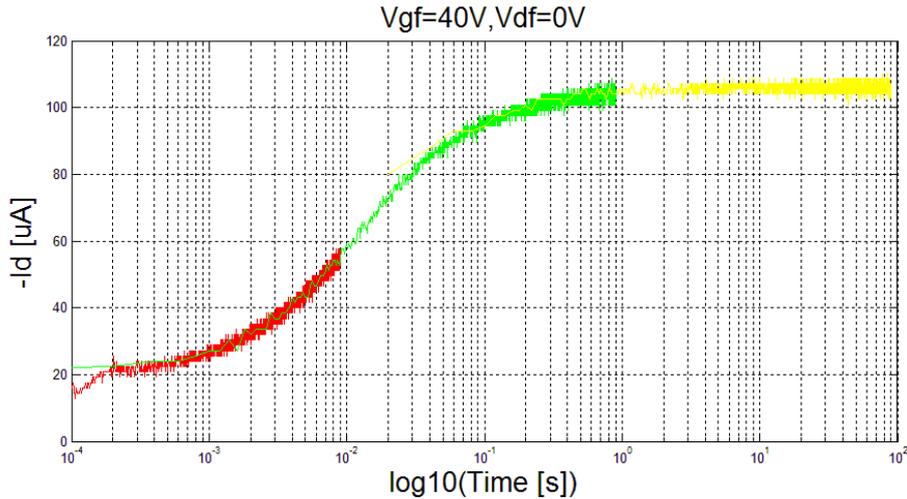


Figura 6.2: Esempio di transiente misurato sul blocco SP261A dispositivo 4 a temperatura ambiente con $V_{GSf} = 40V$, $V_{DSf} = 0V$. Nei diversi colori si vedono le quattro misure fatte dall'oscilloscopio, il buon matching tra una misura e l'altra assicura la ripetibilità della misura

HEMT è stato un oscilloscopio che andava a legge la tensione in uscita da una sonda differenziale al cui ingresso era collegata una resistenza shunt di precisione messa in serie al Drain.

Purtroppo l'oscilloscopio non può utilizzare un asse dei tempi logaritmico adatto a valutare transienti esponenziali rapidi, per superare il problema il programma LabView effettuava quattro diverse misure campionando la corrente di Drain con intervalli via via crescenti.

Nel valutare i dati si è visto che tra le quattro misure, negli istanti temporali che venivano campionati più volte, la corrente di Drain era tendenzialmente la stessa garantendo che la misura fatta era abbastanza ripetibile (Figura 6.2).

6.2 Setup di misura ottimizzato per dispositivi organici

Considerando che i dispositivi organici a relativamente alte temperature (superiori ai 60 gradi centigradi) tendono a degradarsi in velocemente, si decide di realizzare un setup di misura che permetta di variare la temperatura del campione nell'intervallo $-35C - 60^{\circ}C$. Il modo più semplice per realizzarlo è stato utilizzando due celle Peltier poste in serie per rendere più veloci i cambi di temperatura e raggiungere la minima temperatura richiesta.

Riadattando un dispositivo di controllo per celle peltier già realizzato in laboratorio (si è aggiunto un sistema di raffreddamento a liquido Corsair H100i) si sono dovuti disegnare e far realizzare i supporti per tenere il vetrino dei dispositivi a contatto con la superficie della Peltier e contemporaneamente contattare il dispositivo (Figura 6.4).



Figura 6.3: Setup di misura realizzato in laboratorio MOSLAB, si distinguono il controllore delle celle peltier, il portacampioni con le connessioni per i terminali dell'OTFT ed il sistema di raffreddamento/riscaldamento.

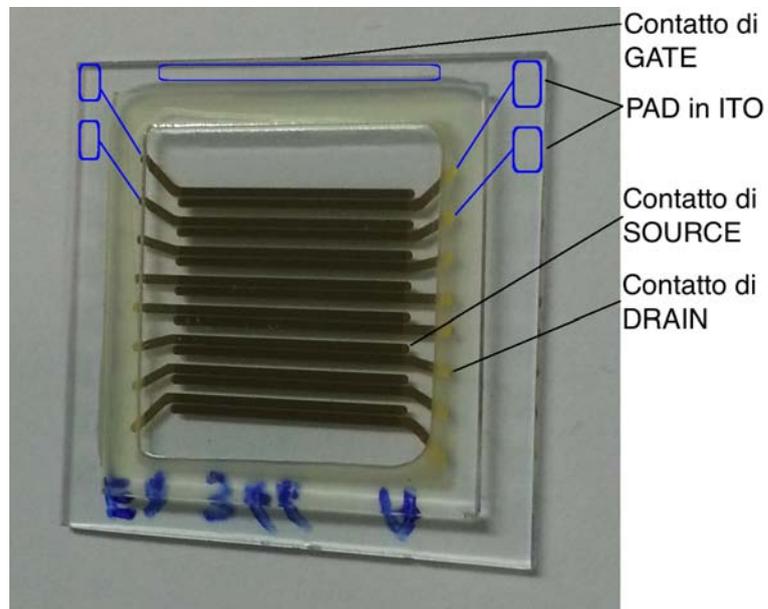


Figura 6.4: Esempio di vetrino sul quale sono costruiti i dispositivi TFT organici. Ai lati si vedono appena i PAD semi-trasparenti in ITO direttamente collegati ai contatti di Drain (per convenzione sulla destra) e di Source (sulla sinistra). Il PAD di Gate è comune a tutti e si può contattare sia sulla parte superiore che su quella inferiore.

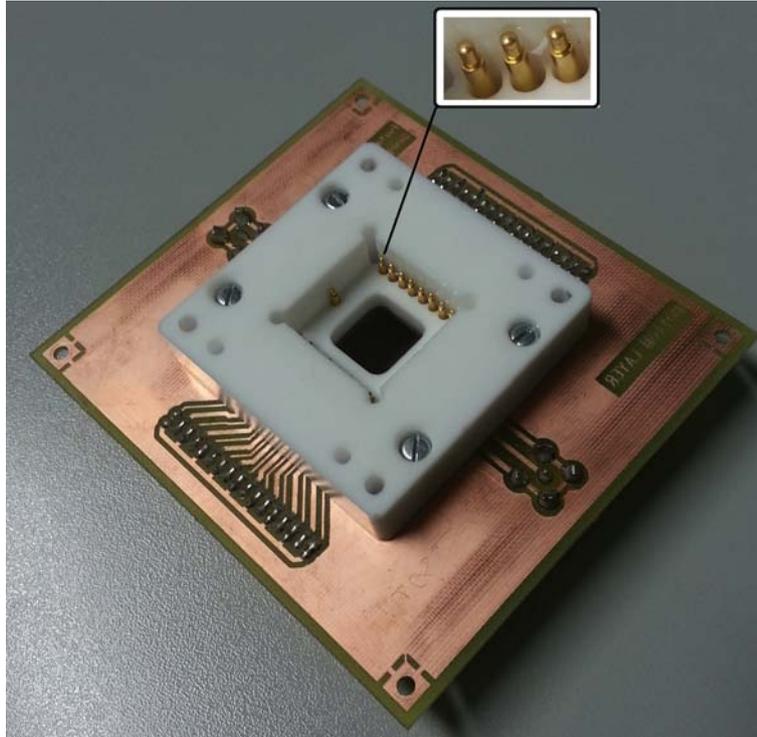


Figura 6.5: Vista superiore del portacampioni, il dispositivo sarà inserito al centro de i pioli dorati contatteranno le piazzole realizzate in ITO con il centrale del cavo BNC. I pioli sono ammortizzati di modo da adattarsi alla posizione del campione e garantire il miglior contatto possibile.

L'idea è stata di utilizzare un ponte termico in alluminio che da una parte sia completamente a contatto con la cella e dall'altra vi sia appoggiato il vetrino campione contenente gli 8 transistor da analizzare. Si sono quindi realizzati un supporto in plastica (Figura 6.7) per assemblare le parti del nuovo setup ed un ponte termico (Figura 6.8) per trasportare il calore delle celle peltier al dispositivo.

Per contattare il dispositivo si è invece utilizzato un portacampioni già esistente (Figura 6.5 e Figura 6.6), anche questo riarrangiato per facilitare il montaggio dell'intera struttura. Il tutto è stato assemblato in modo da essere facilmente smontato per cambiare il campione sotto test.

Nel montaggio dei componenti si è deciso di usare il portacampioni in modo che i pistoncini d'orati per i contatti dei terminali dell'OTFT spingessero verso il basso il vetrino, in questo modo i contatti aiutano a mantenere premuto il dispositivo al ponte termico garantendo un buon passaggio di calore al campione. Dopo tale scelta si avrebbe potuto aumentare la superficie di contatto tra ponte termico e dispositivo in quanto, riscaldando da sotto e non da sopra, i contatti non limitano l'area massima (Figura 6.9); dai risultati sembra comunque che il dispositivo venga portato in temperatura abbastanza velocemente e che la temperatura misurata dal sensore immediatamente sotto al dispositivo (posto nel foro più piccolo visibile in Figura 6.8) sia una buona misura della temperatura almeno del vetrino sotto del

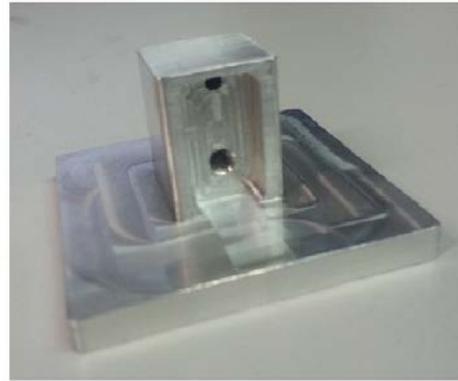
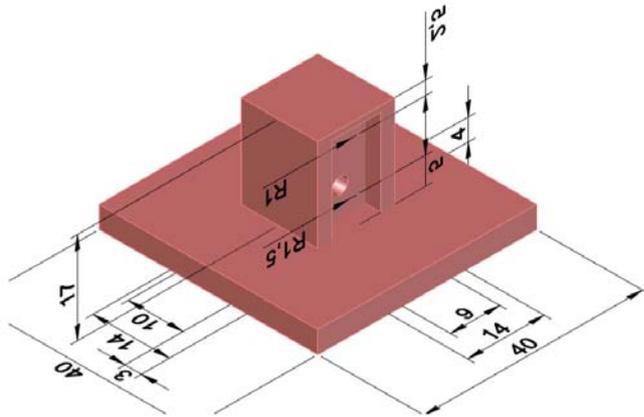


Figura 6.8: Ponte termico realizzato in alluminio, la base maggiore andrà ad appoggiarsi sulla cella Peltier, la base minore si appoggerà direttamente su vetrino dei dispositivi. Il foro in alto è stato fatto per contenere la PT1000 che permetterà la lettura della temperatura appena sotto al dispositivo.

campione e quindi del film organico depositato sopra.

Per facilitare le connessioni ai terminali sono stati disegnate due board che consentono di collegare direttamente i BNC al dispositivo sotto test (uno per ogni terminale di Drain e Source e due di Gate, Figura 6.10), non viene usata la calza esterna dei BNC.

Sulla facciata inferiore del ponte termico viene appoggiata la prima delle due celle peltier, subito dopo si trova la seconda peltier ed in fine viene messa la piastra del dissipatore a liquido (Figura 6.11). Il dissipatore H100i è stato pensato per CPU, è dotato di un sensore che comanda direttamente la velocità delle ventole rallentandole quando la temperatura misura è relativamente bassa. Per adattarlo al nostro setup le ventole sono state collegate direttamente all'alimentazione, inizialmente il controllo di velocità delle ventole non permetteva di stabilizzare la temperatura perchè se la faccia della peltier a contatto con il dissipatore tendeva a raffreddarsi (cioè si stava riscaldando il dispositivo) le ventole rallentavano non permettendo al dissipatore di scaldare la seconda peltier ed innescando un ciclo che impediva al controllore di portare il dispositivo alla temperatura impostata.

Lo stack completo del setup di misura è composto quindi da: dissipatore, celle peltier, ponte termico, plastica di supporto, piastra di base per il campione, vetrino campione, portacampioni con contatti ammortizzati e in fine PCB di connessione con prese BNC (Figura 6.12 e Figura 6.13).

Per cercare di affinare la stima della temperatura del film organico si è cercato di caratterizzare termicamente l'intero setup di misura, è ragionevole pensare che essendo posto tra due vetri di spessore non trascurabile il film organico si trovi ad una temperatura sensibilmente diversa da quella imposta dalle celle sulla facciata

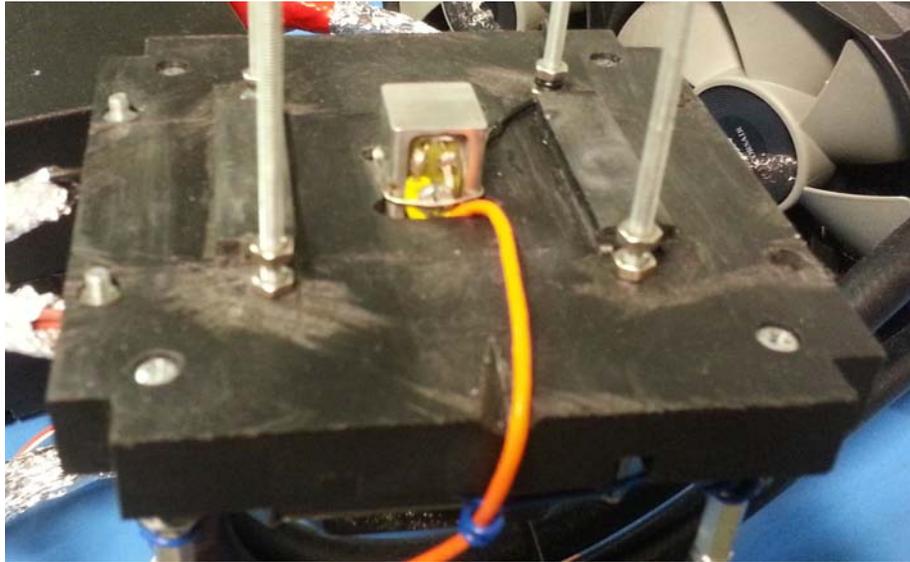


Figura 6.9: Montaggio del ponte termico sul supporto di plastica realizzato per poter assemblare tutto lo stack del setup di misura. Il cavo arancione che si vede è un micro-coassiale che va a collegare al controllore la sonda PT1000 posizionata in un foro fatto appena sotto alla superficie sulla quale andrà posato il campione.

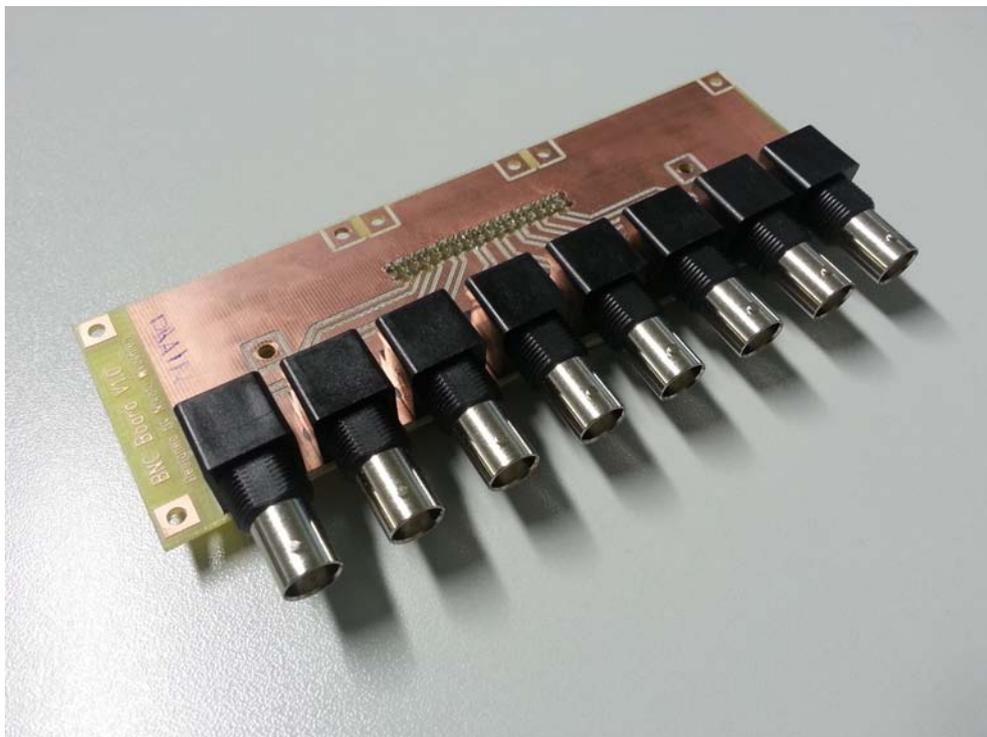


Figura 6.10: Conessioni BNC per i terminali degli 8 TFT presenti in un vetrino, sotto è saldato il connettore che andrà inserito nell' strip che si vede in Figura 6.5.



Figura 6.11: Dissipatore per CPU H100i utilizzato nel setup di misura.

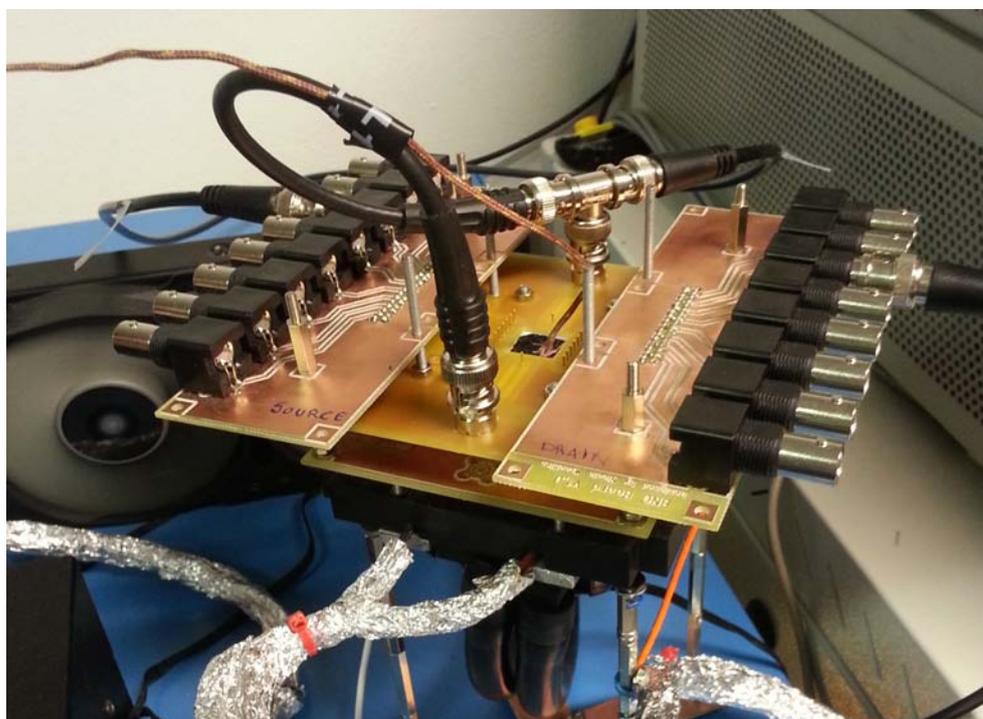


Figura 6.12: Stack completo del setup utilizzato per misurare i transienti di corrente su OTFT nel laboratorio MOSLAB.

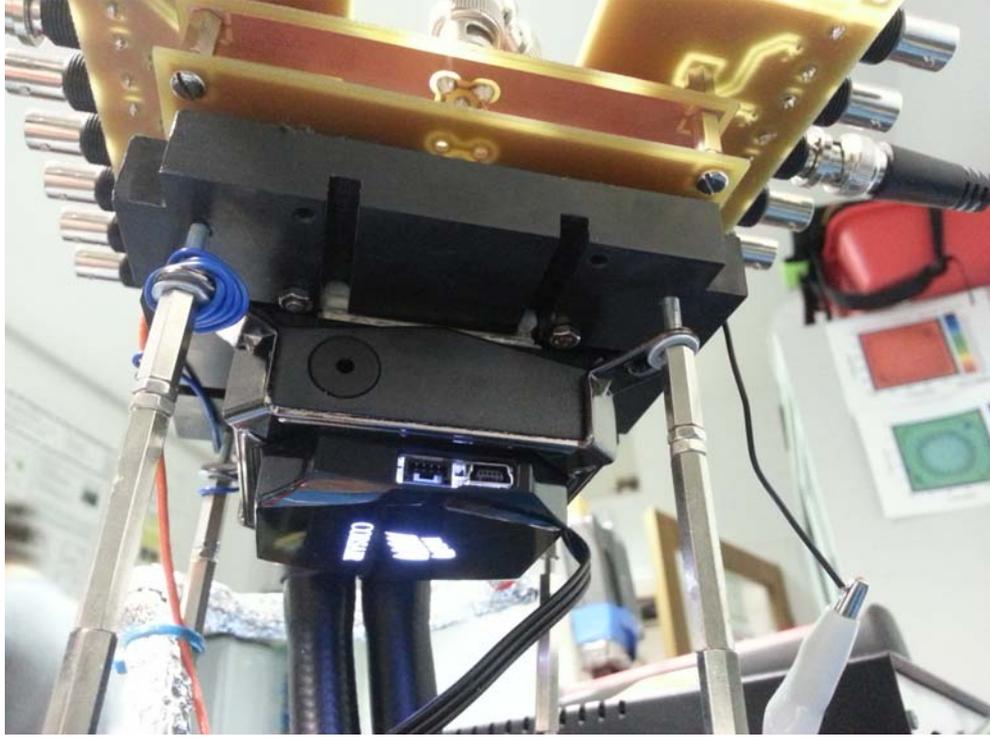


Figura 6.13: Stack completo del setup visto da sotto.

superiore del ponte termico.

Una volta posto sul portacampioni il vetrino e montati tutti i pezzi, effettuando uno sweep in temperatura, sono state misurate le temperature immediatamente sotto al vetrino (con il sensore di temperatura a cui fanno direttamente riferimento le celle peltier) e sulla faccia superiore attraverso una termocoppia. Considerando la struttura dei campioni utilizzati (Figura 6.14) si calcola la temperatura del film considerando la resistenza termica del vetro, presente sia sopra che sotto, e la resistenza termica del sottile strato di azoto tra il vetrino sopra e i contatti in oro. Considerando che lo spessore dei vetri è di $t_v \simeq 1mm$ da entrambi i lati e che lo spessore di azoto sopra l'OTFT è di circa $t_a \simeq 0,2mm$ si calcolano le due resistenze termiche di interesse come:

$$R_{thV} = t_v * \lambda_v = 1m\Omega \quad R_{thA} = t_a * \lambda_a = 7,7m\Omega \quad (6.1)$$

La temperatura del film si calcola con un ragionamento analogo al partitore di tensione, risulta quindi (dati riportati in Figura 6.15):

$$T_{film} = T_{sotto} + \frac{R_{thV}}{R_{thV} + R_{thA} + R_{thV}} (T_{sopra} - T_{sotto}) \quad (6.2)$$

6.3 Caratterizzazione OTFT

Tutti i dispositivi utilizzati per le misure utilizzano come isolante di gate il PMMA (abbreviazione di *dihexylquaterthiophene*), il materiale organico semiconduttore è

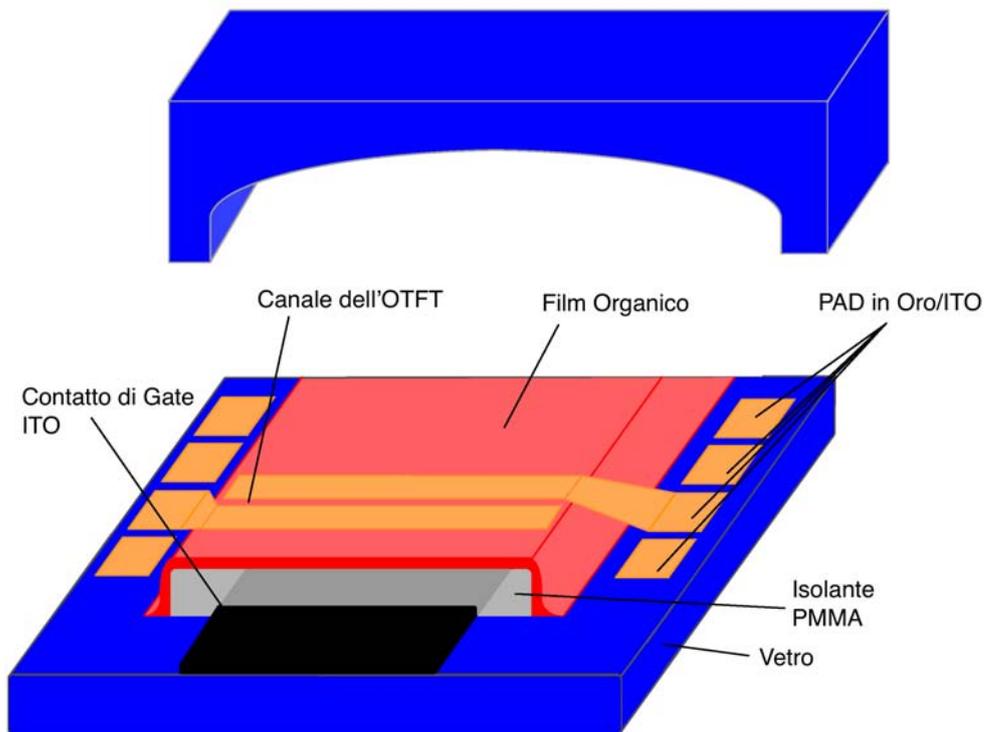


Figura 6.14: Schematizzazione del profilo del campione. I PAD laterali possono essere fatti in oro o direttamente in ITO, il PMMA impedisce il contatto tra i PAD di Drain e Source dal Gate.

T_{sotto}	T_{sopra}	Delta T	$T_{\text{sotto}} - T_{\text{amb}}$	Delta T_{film}	T_{film}
-30,0	4,5	34,5	54,0	3,56	-26,44
-25,0	6,0	31,0	49,0	3,20	-21,80
-20,0	7,3	27,3	44,0	2,81	-17,19
-15,0	8,6	23,6	39,0	2,43	-12,57
-10,0	10,5	20,5	34,0	2,11	-7,89
-5,0	12,1	17,1	29,0	1,76	-3,24
0,0	14,0	14,0	24,0	1,44	1,44
5,0	16,1	11,1	19,0	1,14	6,14
10,0	18,2	8,2	14,0	0,85	10,85
15,0	19,7	4,7	9,0	0,48	15,48
20,0	21,4	1,4	4,0	0,14	20,14
25,0	23,5	-1,5	1,0	-0,15	24,85
30,0	25,7	-4,3	6,0	-0,44	29,56
35,0	27,8	-7,2	11,0	-0,74	34,26
40,0	30,6	-9,4	16,0	-0,97	39,03
45,0	32,8	-12,2	21,0	-1,26	43,74
50,0	34,4	-15,6	26,0	-1,61	48,39

Temperatura ambiente: 23,7 °C

Figura 6.15: Temperature misurate ai due lati del dispositivo e relativa stima della temperatura del film organico come fatto nell'equazione 6.2.

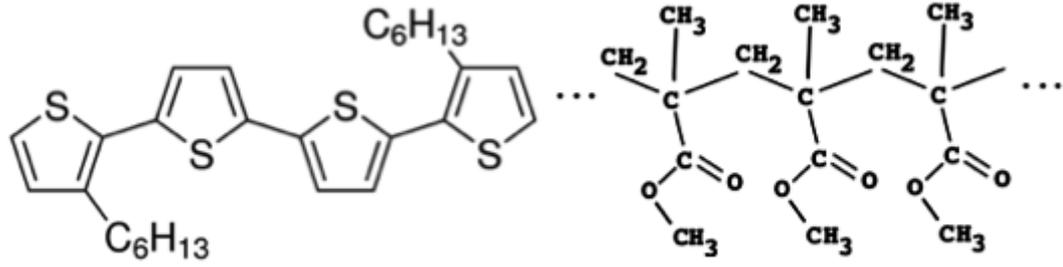


Figura 6.16: A sinistra la struttura chimica del DH4T (materiale semiconduttore organico usato nei dispositivi misurati), a destra la struttura del PMMA (utilizzato invece come isolante di gate).

invece un p-trasportatore ed è usualmente indicato come DH4T (abbreviazione di *Polimetilmetacrilato*). Le strutture chimiche dei due layer fondamentali dell'OTFT sono riportate in Figura 6.16.

Per caratterizzare il dispositivo vengono estrapolati i parametri fondamentali k , α e ν dalla caratteristica $V_{GS} - I_{DS}$ con $V_{GS} = V_{DS}$ (TFT chiuso a diodo). Verrà inoltre ricavata la dipendenza della mobilità dalla tensione di Gate al variare della temperatura.

Cortocircuitando i terminali Drain e Source sarà invece valutata l'impedenza serie tra il Gate e gli altri due terminali al fine di stabilire il valore di C_I , C_S e R_S .

6.3.1 Corrente di saturazione e mobilità

In relazione all'equazione 4.62 ci si propone di estrapolare dalla caratteristica $I_{DS} - V_{GS}$ (con $V_{GS} = V_{DS}$) i parametri k' , α , V_T . Per fare ciò si decide di costruire un grafico avente sulle ordinate il rapporto tra l'integrale di I_{DS} in dV_{DS} e sulle ascisse la corrente I_{DS} , in questo modo dalla retta risultante si estrapolano i valori di ν e V_T :

$$I_{DS,sat} = k'(V_{DS} - V_T)^\nu \quad k' = \frac{\mu_0 C_I W}{\nu V_0^{\nu-1} L} \quad \nu = \alpha + 2; \quad (6.3)$$

$$\frac{\int I_{DS} dV_{DS,sat}}{I_{DS,sat}} = \frac{(V_{DS} - V_T)^\nu}{\nu + 1} \quad \nu = \frac{1}{m} - 1 \quad V_T = -q(\nu + 1) \quad (6.4)$$

Dove con m e q si sono indicati rispettivamente la pendenza e l'intercetta della retta interpolatrice.

In relazione all'equazione 4.55 posso scrivere la corrente di Drain in funzione della mobilità come:

$$I_{DS} = \mu \frac{C_I W}{\nu L} (V_{DS} - V_T)^2 \quad (6.5)$$

a questo punto si può quindi valutare il grafico della mobilità in funzione della tensione di Gate e confrontarlo per temperature diverse come mostrato in Figura 6.20.

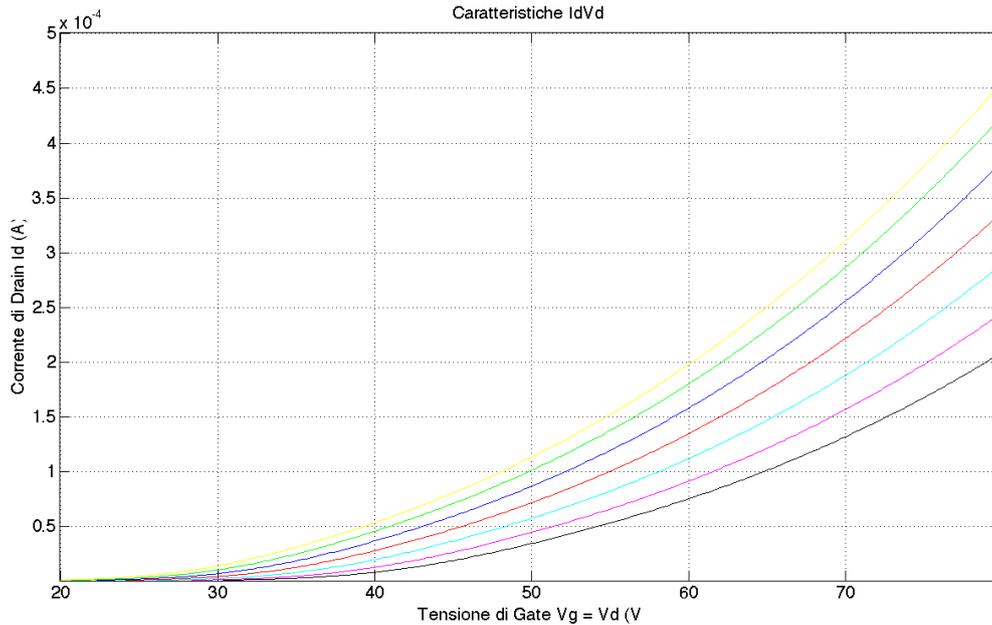


Figura 6.17: Misure $I_D - V_D$ fatte sul dispositivo 2 del lotto MM956. In nero è mostrata la caratteristica a $-30^\circ C$, in ordine sono poi mostrate le caratteristiche a step di $+10^\circ$.

6.3.2 Risultati sperimentali

Viene eseguita la caratterizzazione su tutti i dispositivi presenti e funzionanti (quindi dal numero 1 al numero 7) sul vetrino MM956 al fine di correlare le caratteristiche estrapolate dalla caratterizzazione con i risultati ottenuti dai transienti di corrente. Dalle misure $I_D - V_D$ vengono sostanzialmente ricavati la tensione di soglia V_T e il parametro ν come esplicitato dall'equazione 4.62. Un esempio di misure fatte con in transistor chiuso a diodo sono rappresentate in Figura 6.17.

Da tali misure (effettuate a step di $+5^\circ$) sono stati estrapolati i valori messi a confronto sui grafici 6.18 e 6.19, come prevedibile si vede che la tensione di soglia aumenta al calare della temperatura mentre al contrario cala la corrente massima.

Dalla Figura 6.18 si nota una dipendenza quasi lineare tra la tensione di soglia e la temperatura per tutti e sette i dispositivi analizzati, ciò è attribuibile al fatto che la mobilità aumenta notevolmente all'aumentare della temperatura (comportamento ragionevole considerando che il trasporto di carica avviene per Hopping), abbassando così il valore di V_T (Figura 6.20).

Sempre dalla Figura 6.18 si nota che la tensione di soglia è massima nei dispositivi centrali del blocco MM956; come emerso dalla trattazione teorica sul sistema MIS la tensione di soglia dipende fortemente dallo spessore dell'isolante che in questo caso è PMMA. Sembra quindi che lo spessore del PMMA sia minimo agli estremi del dispositivo (quindi in corrispondenza con i dispositivi 1 e 8) e massimo nel centro.

Questa ipotesi può trovare conferma considerando che, essendo il PMMA deposi-

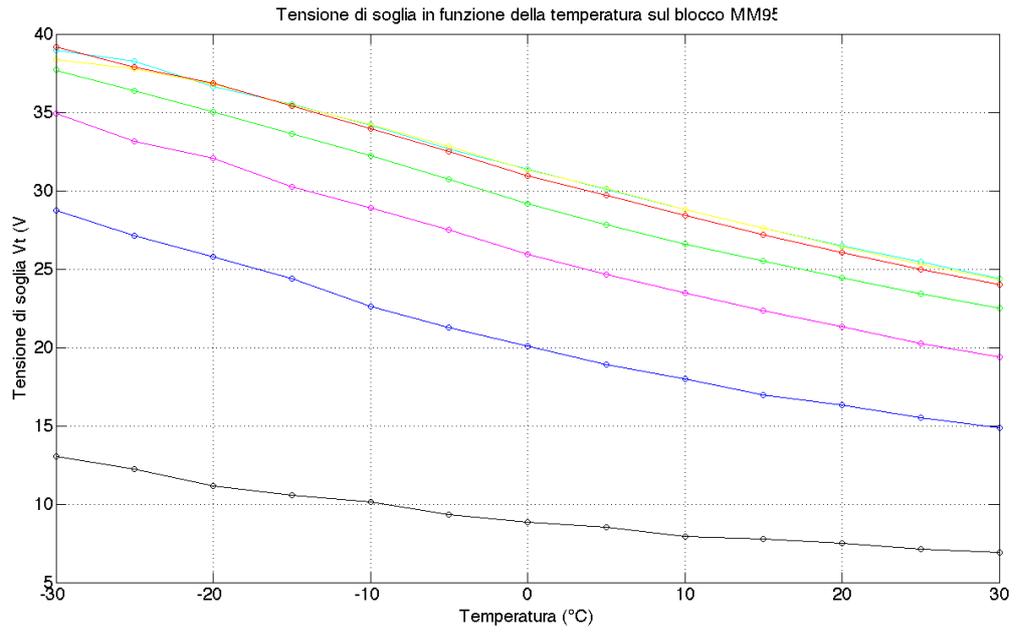


Figura 6.18: Dipendenza della tensione di soglia V_T dalla temperatura per i dispositivi del blocco MM956. ai colori sono associati i dispositivi: Nero=1 Blu=2 Magenta=3 Verde=4 Ciano=5 Giallo=6 Rosso=7

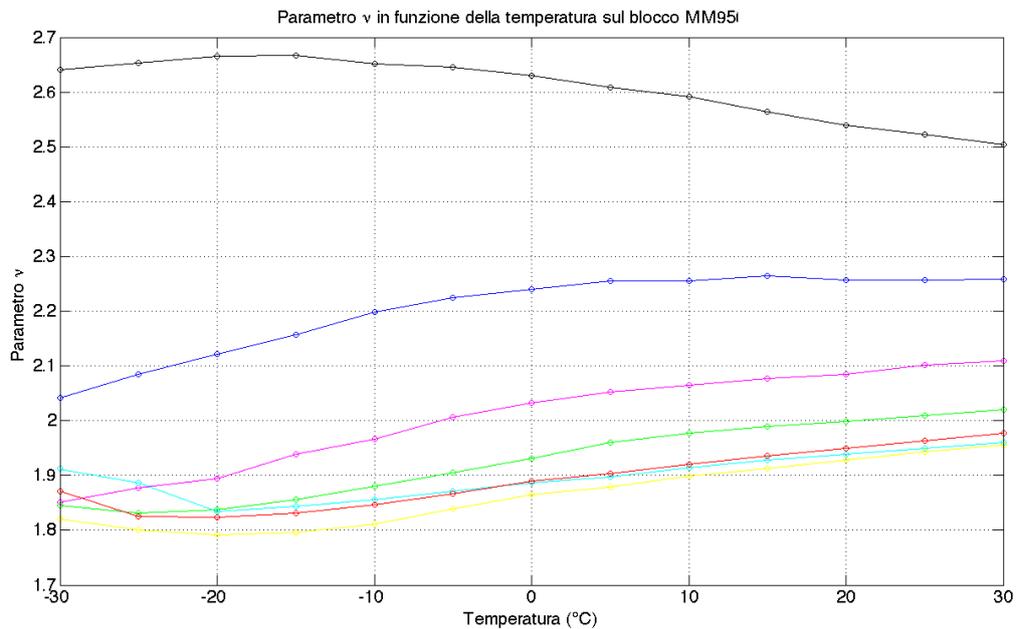


Figura 6.19: Con corrispondenze uguali a quelle riportate in Figura 6.18 sono qui riportati gli andamenti del parametro ν in funzione della temperatura.

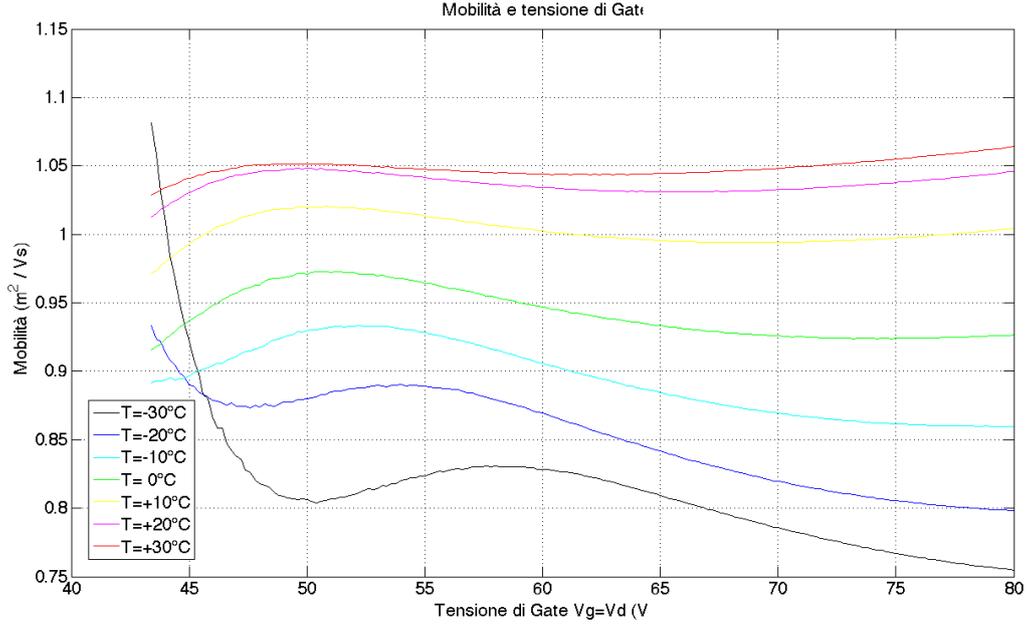


Figura 6.20: Esempio andamento della mobilità in funzione della tensione di Gate al variare della temperatura per il dispositivo quattro del blocco MM956.

tato per spin-coating, il materiale tenda a distribuirsi in maniera poco uniforme, rimanendo concentrato nel punto in cui viene deposto inizialmente.

Con riferimento alla Figura 4.3 si cerca di misurare la capacità dell'isolante C_I e la capacità del film organico C_S cortocircuitando i terminali di Source-Drain e misurando l'impedenza con il modello $C_S - R_S$ tra il Gate e gli altri due terminali. Per quanto riguarda la C_I si può fare un calcolo approssimativo considerando che i dati forniti dal costruttore sono $t_{PMMA} \simeq 400nm$ e $\epsilon_{PMMA} \simeq 3,5\epsilon_0$:

$$C_I = \frac{\epsilon_{PMMA}}{t_{PMMA}} A_C \simeq 1,4nF \quad (6.6)$$

Dove con A_C si è indicata l'area delle facce del condensatore equivalente formato dai due elettrodi di Drain-Source (aventi un'area equivalente di $1,2 \times 0,2$ cm) ed il Gate. A titolo di esempio viene riportata la caratteristica CV fatta sul dispositivo 4 del blocco ED366 (Figura 6.21)

In questo caso si ha $C_{MAX} \simeq 805pF$ valore ragionevolmente simile a quello stimato (si considera che è molto alta soprattutto l'incertezza sullo spessore dell'isolante).

Di più complessa interpretazione è relazione tra R_S e la tensione di Gate (Figura 6.22), sembra infatti comparire un picco nell'intorno della tensione di soglia. Questo picco sembra poter essere riconducibile all'effetto di carica intrappolate nel PMMA [6], l'argomento non sarà approfondito in questo lavoro.

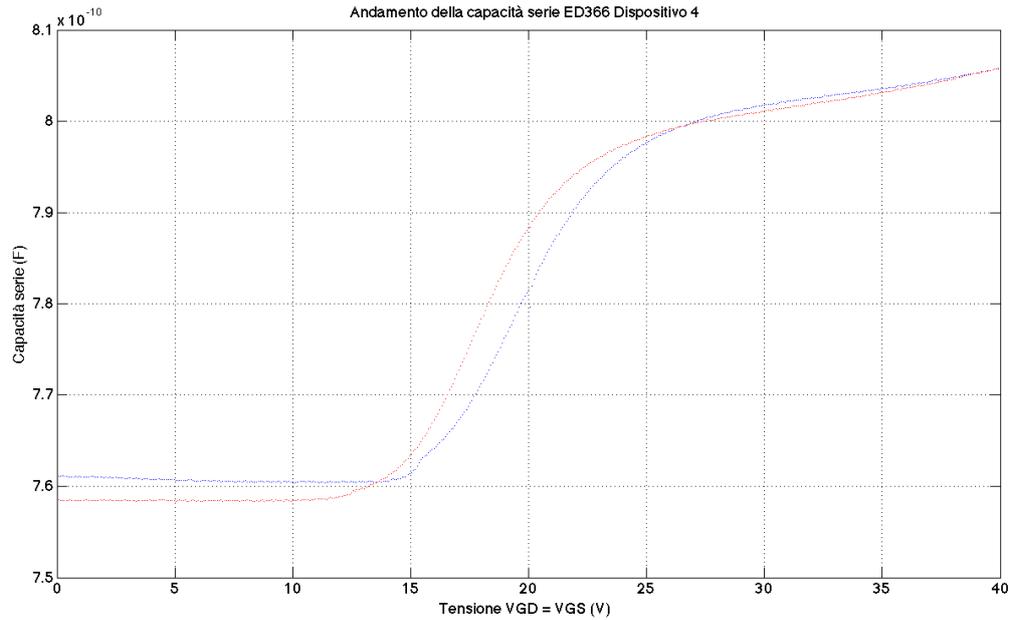


Figura 6.21: Caratteristica CV (misura di C_S) fatta sul dispositivo 4 del blocco ED366. In rosso è riportata la caratteristica fatta a $T = 25^\circ C$ mentre in blu quella fatta per $T = 0^\circ C$. Sembra che effettivamente la caratteristica tenda ad assestarsi, per tensioni negative non si vedeva un aumento della capacità.

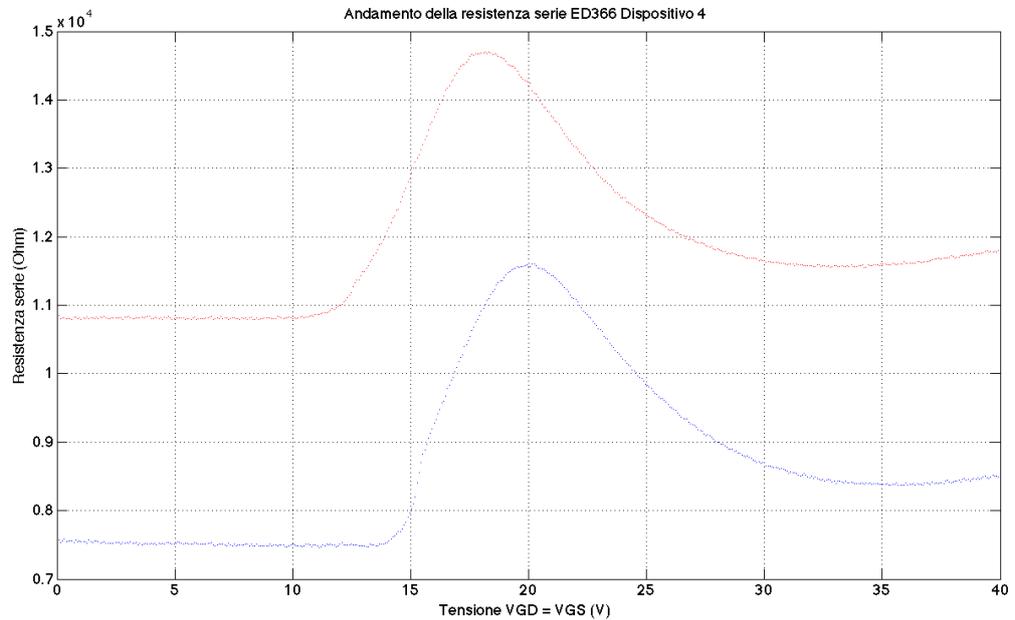


Figura 6.22: Caratteristica CV (misura di R_S) fatta sul dispositivo 4 del blocco ED366. In rosso è riportata la caratteristica fatta a $T = 25^\circ C$ mentre in blu quella fatta per $T = 0^\circ C$.

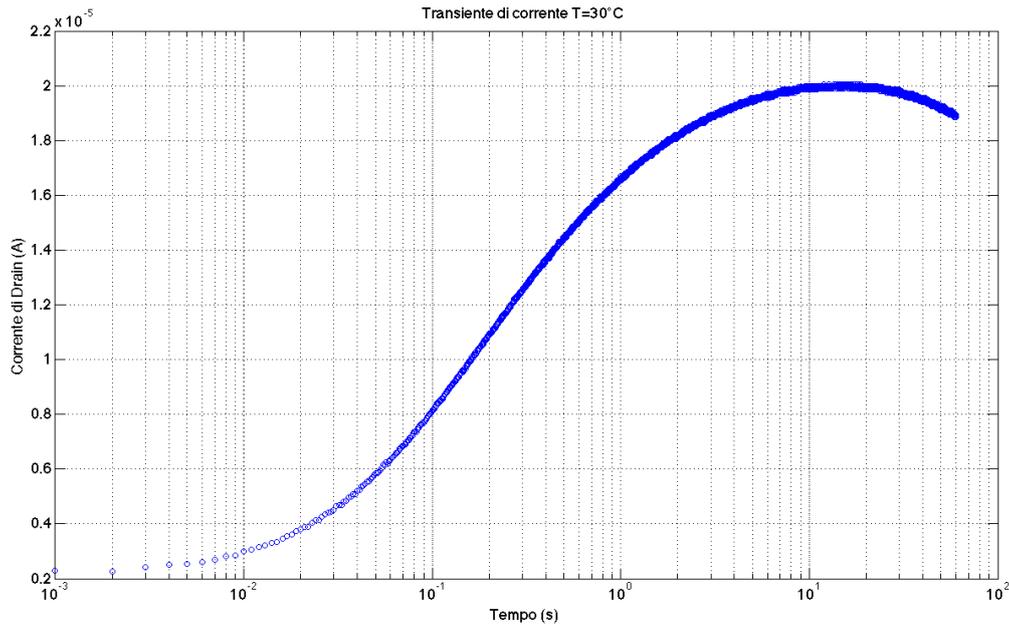


Figura 6.23: Esempio di transiente (dispositivo 2 blocco SP261A1) affetto da degrado del dispositivo. Per questa fase di sampling erano stati impostati i valori $V_{GS} = -80V$ e $V_{DS} = -80V$.

6.4 Determinazione dei parametri I-DLTS

I parametri da scegliere nell'effettuare le misure dei transienti sono principalmente la tensione di filling di Gate V_{GSf} (Figura 5.3), il tempo di filling t_f (durata dell'impulso di Gate) e il punto in cui andare ad effettuare il sensing della corrente di Drain (quindi la coppia di valori V_{GSs} e V_{DSs}).

Dalle prime prove effettuate è risultato che il punto di Sampling non è significativo ai fini del calcolo dell'energia delle trappole, tuttavia per tensioni troppo elevate si nota un degrado del dispositivo che tende a far diminuire la corrente di Drain se mantenuto acceso per lunghi periodi (Figura 6.23).

Per evitare che il degrado del dispositivo vada ad inserire contributi errati nel fitting si fissa per tutte le misure a $V_{GSf} = -60V$ e $V_{DSf} = -60V$; in questo modo si garantisce che il transistor organico sia sempre ben acceso durante la fase di Sensing e che il degrado non sia significativo nella misura del transiente.

Nel determinare la tensione di filling ideale si considera che maggiore sarà la tensione di filling e maggiore sarà il numero di trappole coinvolte nel filling (Figura 5.2), applicando alte tensioni di filling teoricamente si riuscirebbe a "fillare" trappole molto profonde considerando che aumenta la caduta di potenziale sul film organico. Sono state fatte alcune misure DLTS per valutare l'effetto della variazione di tensione di filling (Figura 6.24), come era prevedibile il ΔI_{DS} aumenta all'aumentare della tensione di filling confermando che il numero di trappole coinvolte nel transiente è in prima approssimazione direttamente proporzionale alla tensione di filling.

Di fatto dalle prime prove di fitting è emerso che per tensioni di filling superiori a

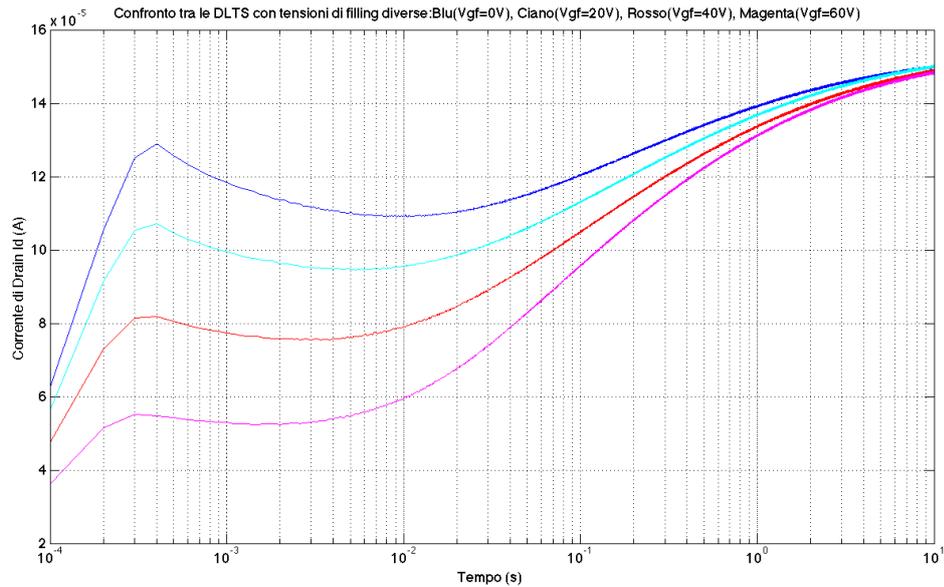


Figura 6.24: DLTS effettuate con tensioni di filling di Gate da $0V$ a $60V$ a passi di $20V$, la tensione di Drain durante il Filling è sempre $0V$.

$V_{GSf} = 50V$ diventa difficile valutare i risultati in quanto non si vede una particolare dipendenza dalle temperature dei contributi esponenziali.

Verranno quindi fatte diverse prove con tensioni di filling comprese tra $20V$ e $60V$, i risultati ottenuti dopo aver applicato i metodi di fitting descritti verranno messi a confronto per valutare quale sia la V_{GSf} più adatta (Figura 6.24).

Per quanto riguarda i tempi di filling si è cercato di utilizzare valori alti rispetto a quelli normalmente fissati per dispositivi inorganici in quanto la "velocità" degli OTFT è intrinsecamente molto più bassa e le misure vengono fatte a bassa temperatura (ragionevolmente l'abbassamento della temperatura fa diminuire la probabilità di cattura di un portatore).

Inoltre usare tempi di filling relativamente lunghi permette di cancellare l'effetto di capacità termica dell'intero setup, considerando che dalle misure fatte la temperatura (sulla parte superiore dell'OTFT) si assesta ad un valore stabile solo dopo circa due minuti e che per tempi di filling superiori ai trenta secondi il transiente di corrente non mostrava alcuna dipendenza dalla durata della fase di filling (Figura 6.25) si è deciso di fissare $t_f = 120s$.

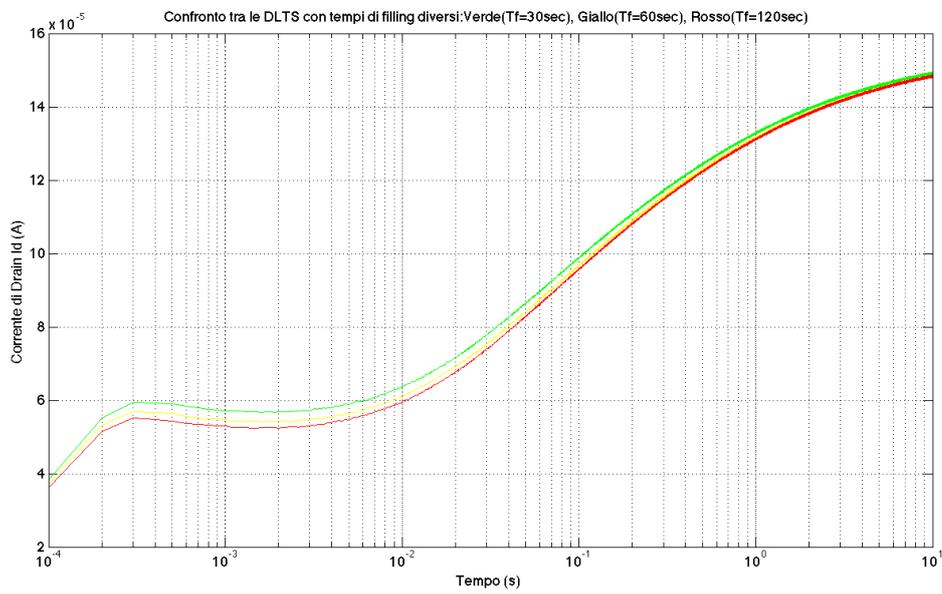


Figura 6.25: DLTS fatte con tempi di filling di 30-60-120 secondi. Le tensioni di filling sono sempre $V_{GSf} = 60V$ e $V_{DSf} = 0V$.

Capitolo 7

Risultati I-DLTS

Considerando che sono molte le incognite nell'applicare la tecnica I-DLTS ai dispositivi organici (DLTS effettuata tramite il sensing della corrente di drain di un TFT) si decide di valutare i transienti di corrente su un set di temperature basse (da $-30^{\circ}C$ a $0^{\circ}C$ con passi di $5^{\circ}C$) e successivamente valutarlo per temperature positive utilizzando gli stessi range e step in temperatura.

Una volta scelti i parametri fondamentali per effettuare le misure I-DLTS si sono analizzati vari dispositivi provenienti da tre lotti diversi: SP261A1, MM956 ed ED956.

Per questioni di tempo necessario all'elaborazione dei dati verranno fatte soltanto alcune prove di fitting con molti contributi esponenziali a costanti di tempo fissate; utilizzando il cluster di calcolo Blade del Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione si sono eseguiti alcuni fitting con 1000 esponenziali con tempi di circa dieci giorni per ogni set di misure. Verrà invece ampiamente utilizzato il metodo di fitting con esponenziali liberi grazie a tempi di elaborazione ridotti.

Nel caso di fitting fatti con molti contributi esponenziali a τ_i fissati si cercherà di valutare i risultati al fine di stabilire se sia possibile eseguire una deconvoluzione delle distribuzioni trovate per ottenere una distribuzione della concentrazione dei difetti in funzione dell'energia di attivazione.

Raggiunti i risultati del fitting, solo nel caso di τ_i liberi, si cercherà di costruire dei grafici di Arrhenius per verificare se l'evoluzione dei contributi esponenziali segue o meno una delle due leggi previste; per quantificare la qualità dell'Arrhenius risultante si riporterà l'R-square che è definito come il rapporto tra la somma dei quadrati della regressione (SSR) e la somma dei quadrati totale (SST) calcolati secondo le equazioni:

$$SSR = \sum_{i=1}^n w_i (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad SST = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \bar{y})^2 \quad (7.1)$$

$$R - square = \frac{SSR}{SST} \quad (7.2)$$

L'R-square può avere valori compresi tra 0 ed 1, un valore pari a 1 indica che il fit segue il 100% dei dati di partenza, cioè la curva trovata sta esattamente sopra ai campioni forniti per il fitting. Usando il procedimento descritto si effettuano le sette misure dei transienti per il set a temperature negative e altre sei misure di

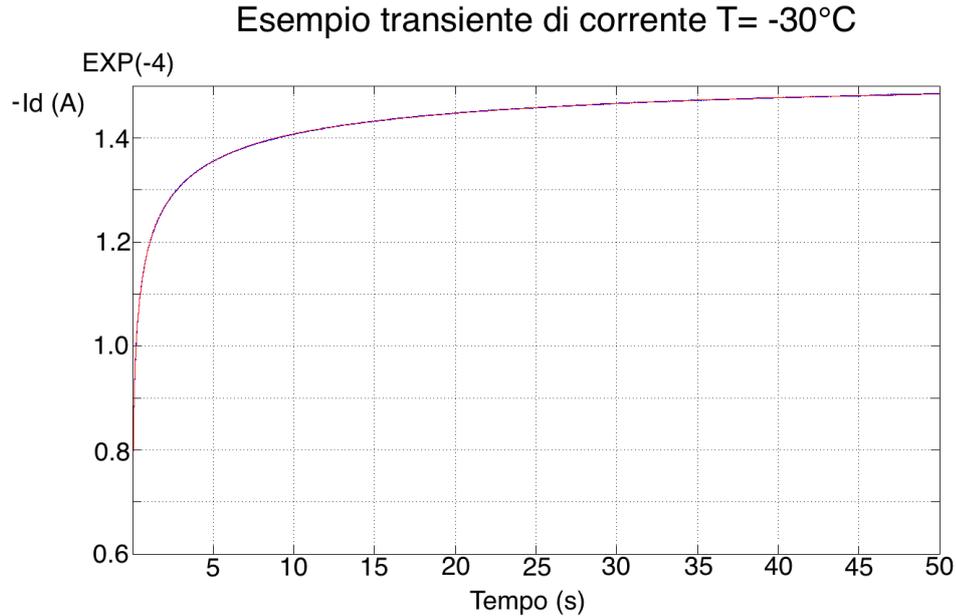


Figura 7.1: Esempio di transiente misurato sul dispositivo due del blocco MM956 a $+30^{\circ}\text{C}$. In blu sono graficati i punti derivanti dalla misura con il B1500, in rosso il risultato di un fitting fatto con quattro contributi esponenziali.

transienti per il set a temperature positive.

La corrente di Drain misurata sembra passare da transienti di durata attorno al minuto per le bassissime temperature, per poi arrivare a transienti di qualche secondo per temperature poco più alte di quella ambiente (Figura 7.1 e Figura 7.2). Non potendo utilizzare nel Parameter Analyzer B1500 la scala logaritmica si decide di cambiare la finestra di Sampling solo al passaggio da temperature negative/positive per non introdurre errori derivanti dalla variazione dell'intervallo di quantizzazione.

Una successiva analisi dei risultati mostrerà che il cambio del periodo di campionamento della corrente in fase di Sampling introduce errori nel fitting a τ_i fissati; solo le ultime misure fatte sul blocco ED366 sono state fatte mantenendo costante il periodo di campionamento e queste hanno di fatto fornito i migliori risultati.

7.1 Corrente finale fase di Sampling

Durante le misure I-DLTS si è notata una proporzionalità pressochè diretta della corrente finale della fase di Sensing I_0 dalla temperatura (Figura 7.3); con il termine I_0 si indica la corrente di Drain con tensioni $V_G = -60\text{V}$ e $V_D = -60\text{V}$. Per temperatura di poco superiori a quella ambiente sembra comunque che l'aumento della corrente I_0 tenda ad arrestarsi ad un valore massimo. Il fenomeno potrebbe essere ricondotto ad un rapido degrado del dispositivo oppure ad una saturazione della dipendenza (che sembra lineare) della mobilità in banda di conduzione LUMO dalla temperatura.

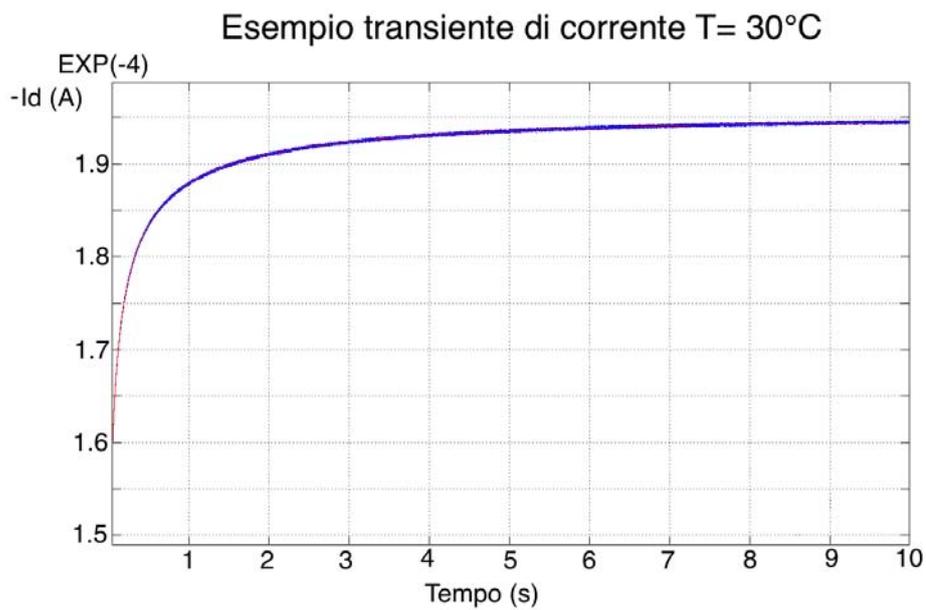


Figura 7.2: Analogamente alla Figura 7.1 viene riportato il transiente di corrente misurato (blu) e fittato (rosso) per il dispositivo numero 2 del blocco MM956 a $-30^{\circ}C$.

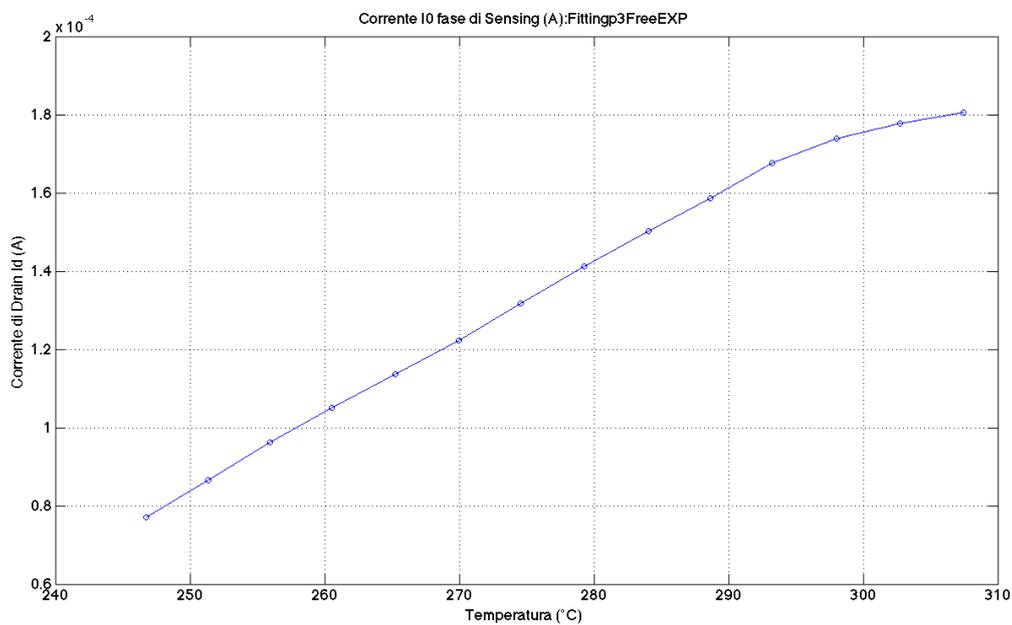


Figura 7.3: Corrente I_0 risultante dal fitting delle fasi di Sensing al variare della temperatura.

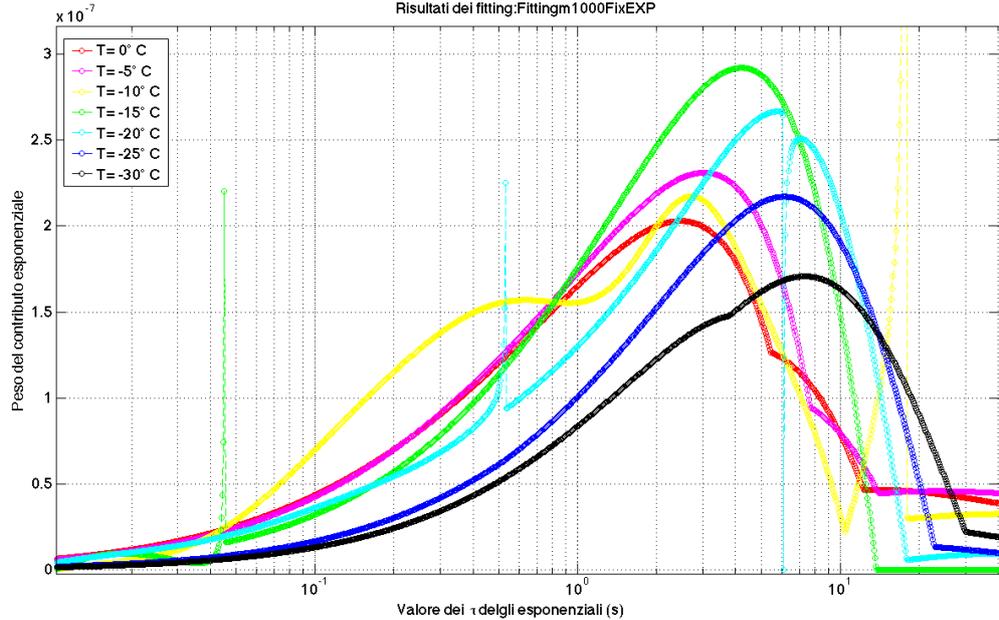


Figura 7.4: Risultato del fitting fatto con 1000 esponenziali sul dispositivo 4 del blocco MM956 per $-30^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$.

7.2 Fitting 1000 esponenziali fissati

Come primo esempio si decide di utilizzare il dispositivo 4 del blocco MM956. Utilizzando un numero molto alto di contributi esponenziali sembra effettivamente che il risultato del fitting sia una distribuzione continua dei pesi dei contributi esponenziali in funzione della costante di tempo τ_i fissata in maniera logaritmica tra un valore minimo ed uno massimo scelto a priori.

In particolare si nota sia sul set di misure fatto per temperature negative (Figura 7.4) che su quello fatto a temperature positive (Figura 7.5) che la distribuzione di difetti tenda a spostarsi a costanti di tempo più veloci all'aumentare della temperatura, cosa che conferma la diretta dipendenza del coefficiente di emissione dalla temperatura.

Nel set di misure a temperature negative sembra sia presente un solo picco nella distribuzione (per $T = -10^{\circ}\text{C}$ si vedono due picchi ma probabilmente il fitting è stato falsato dallo spike a costanti di tempo $\tau \simeq 20\text{s}$) anche se sembra iniziare a comparire un secondo picco per temperature $T = -5^{\circ}\text{C}$ e $T = 0^{\circ}\text{C}$ e $\tau \simeq 6\text{s}$.

Nel set di misure a temperatura positiva si vede la comparsa di un ulteriore contributo avente costante di tempo minore alle due già presenti e pesi che tendono ad aumentare all'aumentare della temperatura.

Sebbene i risultati confermino quanto era prevedibile dalla trattazione teorica fatta risulta ora difficile associare un picco all'evoluzione di una trappola; sembra infatti che il picco principale del risultato del fitting a $T = 5^{\circ}\text{C}$ sia correlabile al picco con costante di tempo minore nel risultato ottenuto per la misura a $T = 30^{\circ}\text{C}$.

Mettendo sullo stesso grafico risultati di fitting fatti sia a temperature positive che negative (Figura 7.6) è più facile apprezzare come la temperatura vada ad at-

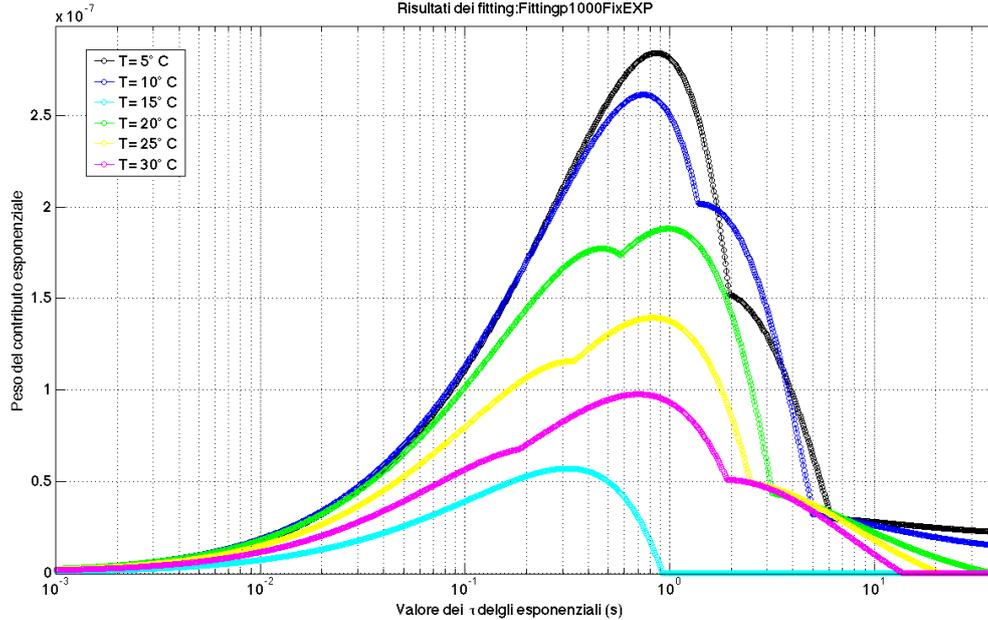


Figura 7.5: Risultato del fitting fatto con 1000 esponenziali sul dispositivo 4 del blocco MM956 per $5^{\circ}C < T < 30^{\circ}C$.

tivare trappole che prima non davano alcun contributo al transiente della corrente di Drain. Il picco principale invece tende a spostarsi verso τ_i più basse in maniera esponenziale confermando la trattazione fatta sul rate di emissione di una trappola.

Per valutare meglio i risultati derivanti da questo metodo è utile normalizzare i pesi dei contributi esponenziali, così che sia più immediato seguire l'evoluzione in temperatura di un picco. A titolo di esempio vengono riportati i risultati ottenuti sul dispositivo cinque del blocco ED366 (Figura 7.7).

7.2.1 Dipendenza dalla tensione di Filling

Viene riportato in Figura 7.8 un confronto dei risultati dei fitting a τ_i fissati per tensioni di filling diverse (si sceglie di mettere a confronto le misure fatte a temperatura $-10^{\circ}C$).

Dalla misura fatta a tensione di filling più bassa si nota un solo contributo con $\tau_1 \simeq 2s$, sembra poi che l'aumento della tensione di filling abbia come effetto la possibile attivazione di due nuove trappole. Alla prima è associata una costante di tempo nell'intorno di $\tau_2 \simeq 0,1s < \tau_1$, la seconda sembra invece comparire per costanti di tempo maggiore alla massima considerata (40 s in questo caso).

Il risultato potrebbe quindi essere effettivamente interpretato come una scansione dell'energy-gap fatta variando la tensione di filling.

Richiamando i risultati ottenuti dalle caratteristiche $I_d V_d$ la tensione di filling adatta dovrebbe tener conto anche dello spesso dell'isolante in quanto il piegamento delle bande dell'organico dipende oltre che dalla tensione applicata al gate anche dal valore di t_{PMMA} .

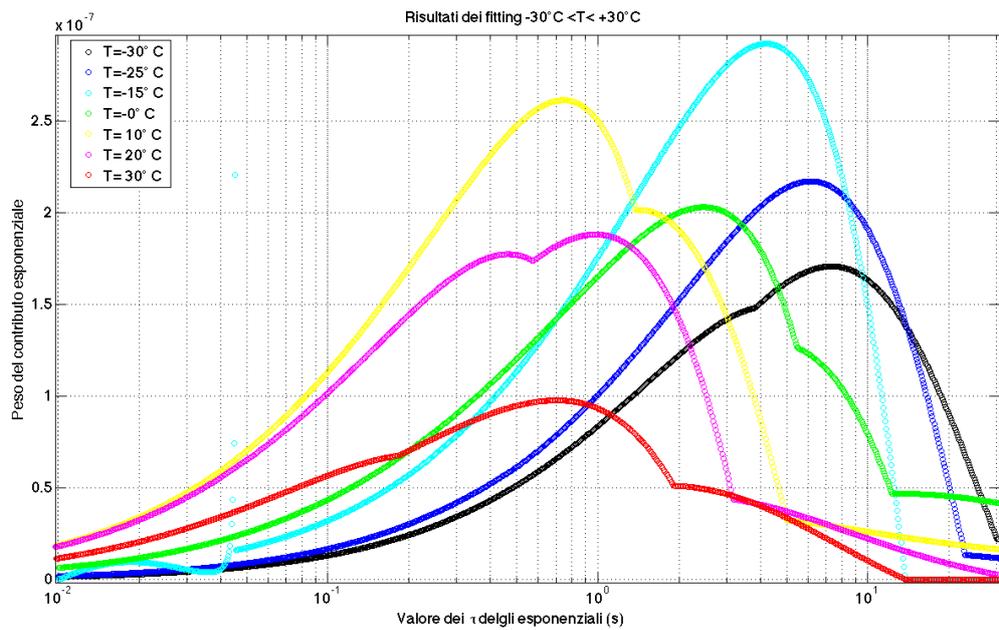


Figura 7.6: Risultato del fitting fatto con 1000 esponenziali sul dispositivo 4 del blocco MM956 per $-30^{\circ}\text{C} < T < 30^{\circ}\text{C}$.

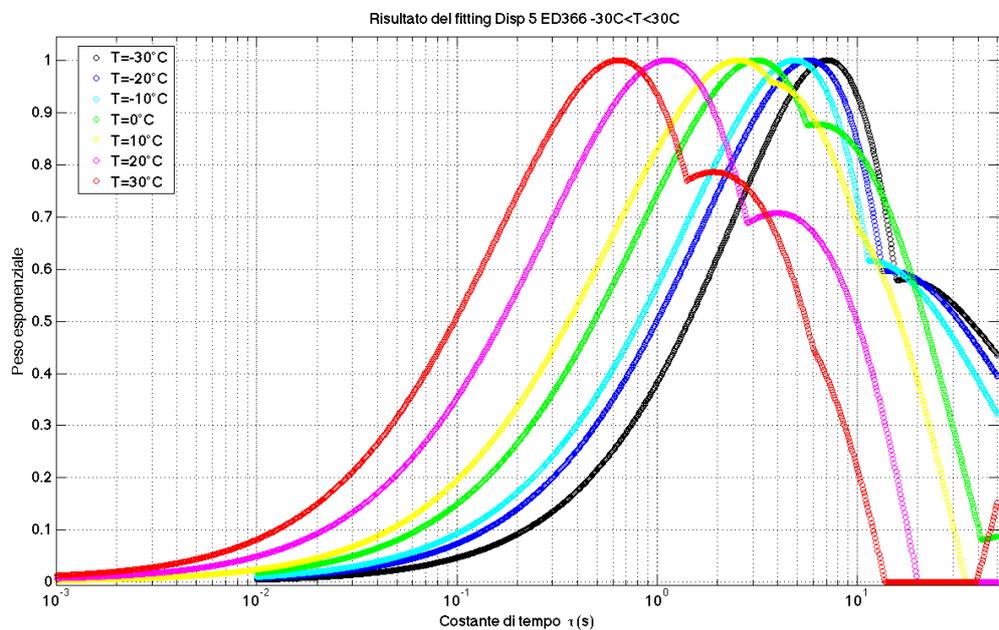


Figura 7.7: Risultato del fitting fatto con 1000 esponenziali sul dispositivo 5 del blocco ED366 per $-30^{\circ}\text{C} < T < 30^{\circ}\text{C}$.

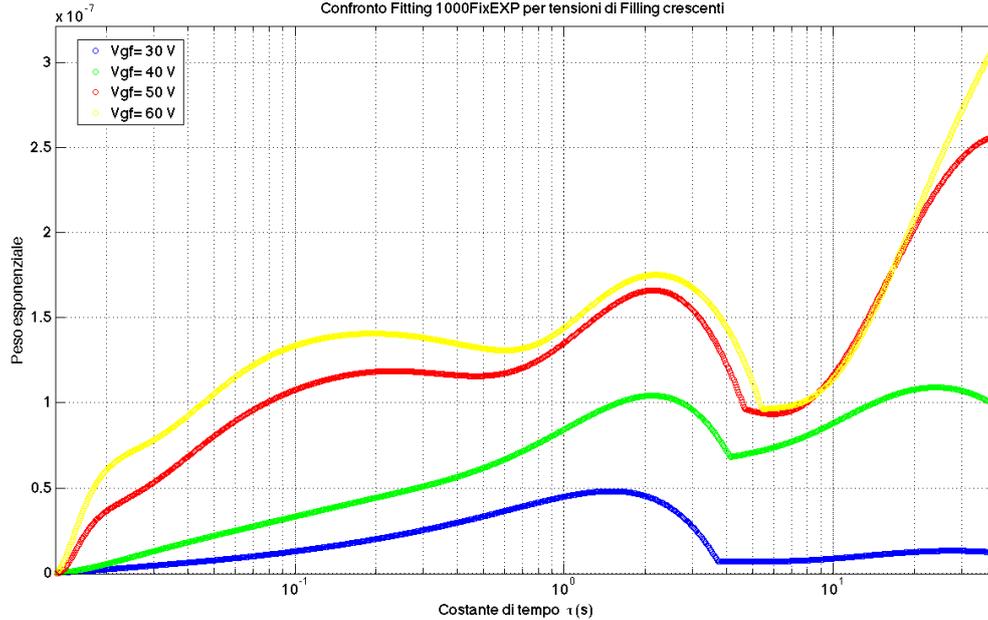


Figura 7.8: Confronto dei risultati del fitting con 1000 contributi esponenziali (costanti di tempo fissate) del set di misure DLTS fatte sul dispositivo due del blocco MM956 a tensioni di filling diverse. Purtroppo l'intervallo fissato non sembra adatto in quanto all'aumentare della temperatura sembra attivarsi una trappola con $\tau \simeq 40s$.

7.2.2 Dipendenza dallo sweep in temperatura

Tutte le misure finora presentate sono state effettuate partendo dalla temperatura più bassa $T = -30^{\circ}C$ alla temperatura massima di $T = +30^{\circ}C$. Al fine di valutare la qualità della stima dell'effettiva temperatura del film organico e contemporaneamente verificare la ripetibilità della misura si decide di mettere a confronto i risultati di due set di misura fatti sullo stesso dispositivo con identici parametri ma sweep di temperatura opposti.

Si sceglie il dispositivo 4 del blocco SP261A1 e si procede con i fitting analogamente a quanto fatto per il dispositivo 4 dell'MM956 ottenendo i due risultati in Figura 7.9.

L'isteresi introdotta dal verso dello sweep in temperatura non sembra importante, inoltre sembra che le misure ed il metodo di fitting sia ben ripetibile anche a distanza di circa dieci giorni uno dall'altro. Anche nei fitting fatti con τ_i liberi sembra confermare che metodo è ripetibile.

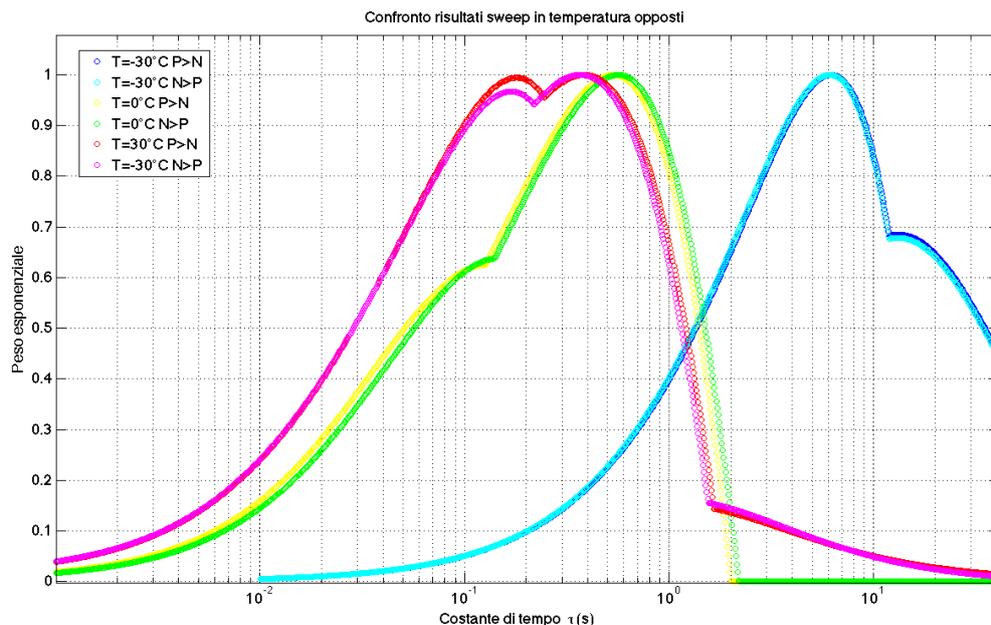


Figura 7.9: Risultato del fitting fatto con 1000 esponenziali sul dispositivo 4 del blocco SP261A1 per le tre temperature $T = -30^{\circ}C$, $0^{\circ}C$ e $30^{\circ}C$ fatti con sweep di temperatura opposti. Le misure con lo sweep da temperature positi a temperature negative è stato fatto circa 10 giorni dopo quello con sweep opposto.

7.3 Fitting esponenziali liberi

Per semplicità si decide di valutare prima i risultati dei fitting per temperature negative e successivamente quelli relativi alle temperature positive analogamente a quanto fatto per il caso di costanti di tempo fissate.

Come descritto dal flusso di lavoro di Figura 5.10 si esegue un primo fitting con 20 esponenziali liberi allo scopo di determinare il numero dei contributi rilevanti.

Per valutare il risultato si costruisce un grafico avente sull'asse delle ascisse il peso dell'esponenziale e su quello delle ordinate la sua posizione (quindi da 1 a 20), in questo modo è facile notare quanti siano i pesi rilevanti forniti dal programma di fitting (Figura 7.10).

Come anticipato nella descrizione del metodo di fitting si nota che tra i contributi con peso rilevante le costanti di tempo non hanno valori molto diversi fra loro, questo fa pensare che in realtà il numero dei contributi esponenziali presenti non sia pari al numero di picchi in Figura 7.10 ma sia minore; infatti graficando i pesi dei contributi in funzione della posizione della costante di tempo dopo aver ordinato in modo crescente i valori dei τ_i (Figura 7.11) si vede che i contributi importanti sono attorno a tre valori.

In Figura 7.11 viene messo sull'asse delle scisse il numero del contributo esponenziale e non il valore della costante di tempo per evitare sovrapposizioni che renderebbero il grafico illeggibile.

La conferma dell'ipotesi è fatta utilizzando un numero di esponenziali uguale

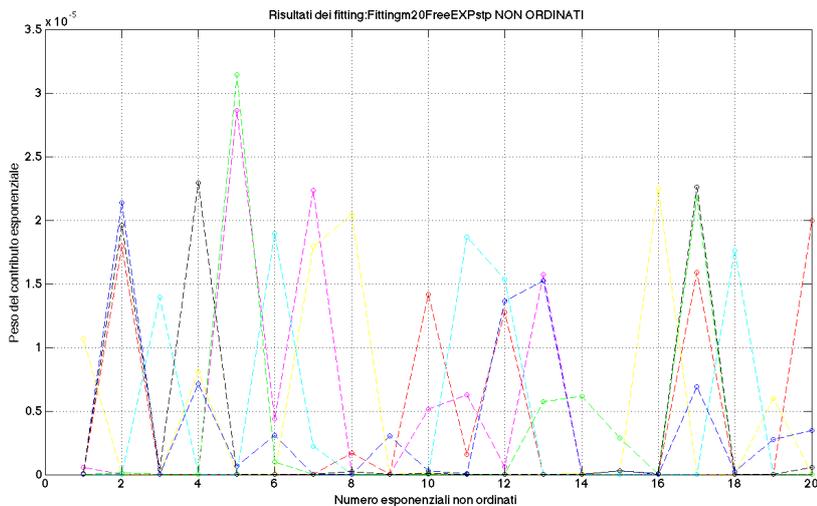


Figura 7.10: Risultato del fitting per il dispositivo due del blocco MM956. I colori indicano: Rosso= $0^{\circ}C$, Magenta= $-5^{\circ}C$, Giallo= $-10^{\circ}C$, Ciano= $-15^{\circ}C$, Verde= $-20^{\circ}C$, Blu= $-25^{\circ}C$, Nero= $-30^{\circ}C$. Da questa immagine sembrerebbe che il numero di contributi variasse da un minimo di quattro ad un massimo di sei.

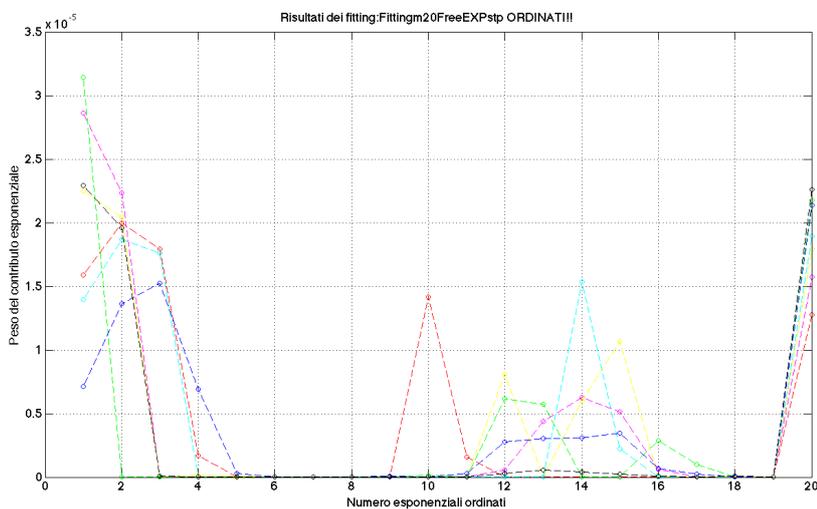


Figura 7.11: Plot degli stessi dati presentati in Figura 7.10. Mettendo sull'asse delle ascisse il numero della costante di tempo dopo averle ordinate in maniera crescente si vede che i contributi rilevanti si raggruppano attorno a tre costanti di tempo.

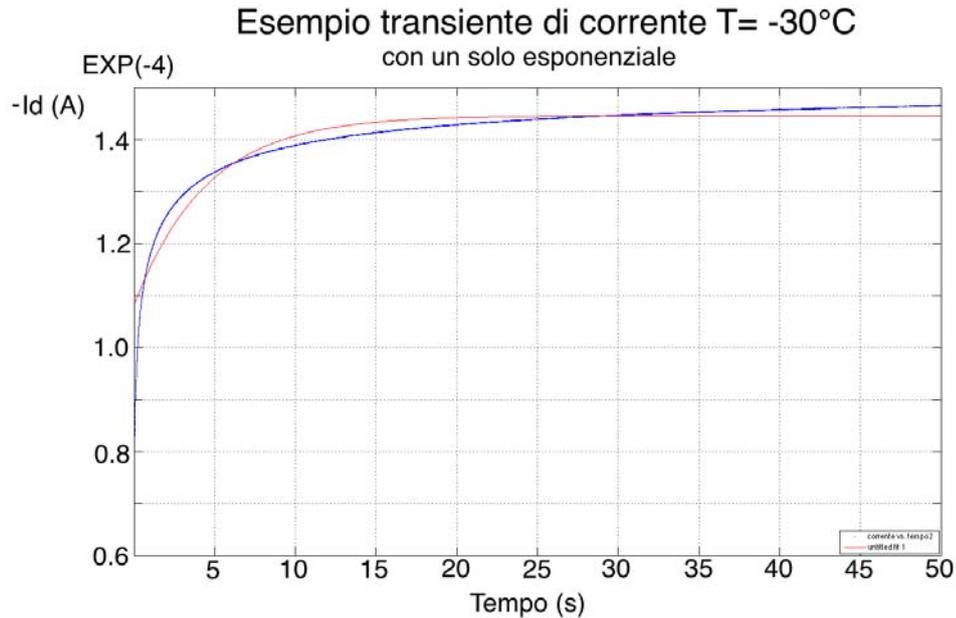


Figura 7.12: Esempio di fitting con un singolo esponenziale. Essendo troppo grande l'errore relativo al fit la costante di tempo associata non può dare una buona indicazione sul contributo esponenziale del transiente.

(o maggiore) a tre, in questo caso il Fitting rimarca perfettamente l'andamento della corrente misurata come mostrato in Figura 7.2. Utilizzando invece uno o due esponenziali il Fitting non riesce a costruire una funzione che segua bene la corrente (Figura 7.12 e Figura 7.13) dimostrando che nel transiente sono presenti almeno tre contributi esponenziali di pesi rilevante come era deducibile dalla Figura 7.11.

Resta ora da capire se il numero di contributi trovati è uguale per tutte le misure oppure varia con la temperatura. Osservando la Figura 7.11 si nota che la trappola con costanti di tempo "medie" tende a scomparire nella misura a -30°C , questo significa che imporre a MATLAB un numero di esponenziali pari ai "gruppi" che vanno a formarsi nei risultati dei fitting con 20 contributi può generare dei risultati errati. Per evitare che ciò accada bisognerebbe cambiare il numero di esponenziali per ogni misura oppure decide un range in temperatura abbastanza stretto per garantire che il numero di contributi resti costante; solo in questo modo un semplice riordinamento delle costanti di tempo trovate dal programma di fitting potrà permettere di associare l'evoluzione di una costante di tempo ad una concentrazione di difetti dominante rispetto a quelle aventi energia vicina ma meno importante.

Interessante è inoltre notare che nell'ampia maggioranza dei casi i pesi delle costanti di tempo tendono ad aumentare all'aumentare della temperatura per contributi esponenziali "veloci"; al contrario per contributi esponenziali lenti i pesi tendono a diminuire all'aumentare della temperatura (Figura 7.14).

Il limite del metodo presentato sta proprio nel fatto di dover cancellare con-

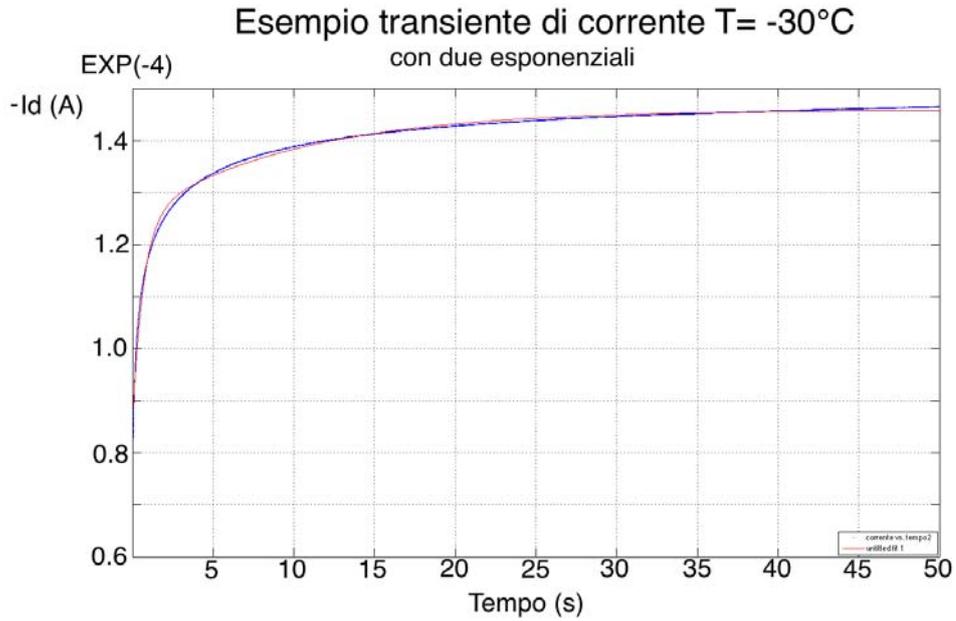


Figura 7.13: Esempio di fitting con due esponenziali. Anche in questo caso si vede che i risultati vanno interpretati nel senso che le due costanti di tempo possono essere considerate come contributi dominanti sulla distribuzione dei contributi.

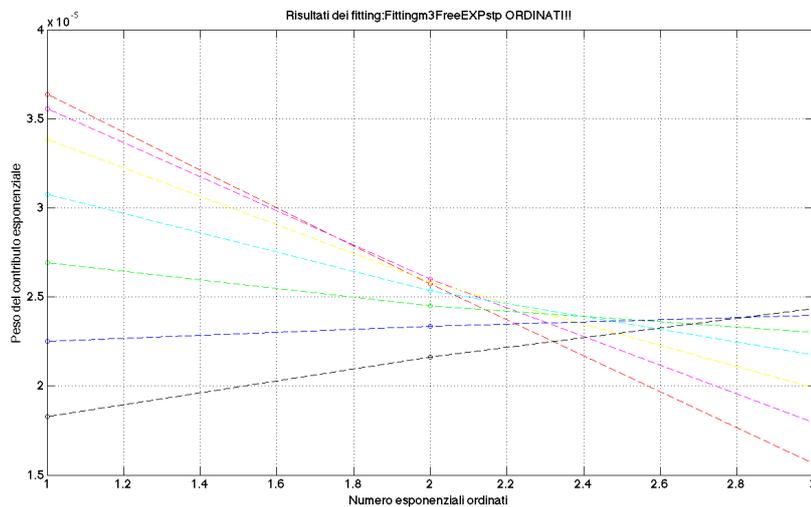


Figura 7.14: Andamento dei pesi in funzione delle costanti di tempo. Il risultato deriva dal fitting con tre esponenziali liberi fatto sul set di misure standard a temperature $-30^\circ < T < 0^\circ\text{C}$ sul dispositivo 4 del blocco MM956 con $V_{Gf} = 30\text{V}$.

tributi non rilevanti per rendere possibile la ricerca dell'evoluzione di sole poche costanti di tempo dominanti e quindi costruire il diagramma di Arrhenius per verificare che il processo di emissione segua una delle due leggi ipotizzate.

Se non sono presenti difetti nel materiale (ovviamente oltre a quelli intrinseci dovuti al disordine molecolare) ci si aspetta che il transiente sia formato dal solo contributo mostrato in Figura 3.8, se così fosse si ipotizza di riuscire a seguire il picco della gaussiana di $n(E)$ con il metodo proposto.

Per costruire un grafico che mostri una dipendenza lineare bisognerebbe quindi mettere sull'asse delle ascisse $1/K^2T^2$ e sull'asse delle ordinate $\ln(\tau_i T^2)$. Così facendo infatti la funzione considerata sarebbe del tipo (in riferimento all'equazione 5.11 e 3.5):

$$\tau_i(T) = \frac{e^{\frac{\sigma^2}{K^2 T^2}}}{\gamma T^2 \sigma_D} \quad (7.3)$$

Dove con σ_D si intende una "sezione di cattura equivalente" , σ l'apertura della gaussiana che rappresenta la densità $n(E)$ ed in fine γ, T e K parametri dell'equazione 5.11.

La retta ottenuta sarebbe del tipo:

$$\ln(\tau_i(T)T^2) = \frac{\sigma^2}{K^2 T^2} - \ln(\gamma \sigma_D) \quad (7.4)$$

Se il grafico così trattato è proprio una retta l'energia associata a quel particolare contributo esponenziale è da intendersi come il livello energetico E_D al quale si trova il picco di portatori semi-liberi dovuto all'equazione 3.5 e quindi, ricavando il parametro σ^2 dal coefficiente angolare della retta trovata, posso calcolare $E_D(T) = -\sigma^2/KT$; da notare è che essendo la distribuzione di difetti dipendente dalla temperatura anche la posizione di E_D sarà dipendente dalle temperatura.

Seguendo invece la trattazione teorica classica ci si aspetterebbe che la legge che regola l'emissione di un portatore sia del tipo 5.18, e quindi si avrebbe che l'energia di attivazione della trappola è direttamente il coefficiente angolare della retta interpolatrice nel grafico $1/KT$ vs $\ln(\tau T^2)$.

Nel costruire i primi grafici di Arrhenius si nota che la dipendenza del rate da emissione dal quadrato della temperatura non è verificata, questo conferma che il modello di emissione SRH non è rispettato nei semiconduttori organici. Togliendo però dall'equazione 5.13 e dalla 5.13 la dipendenza da T^2 sembra che si riesca a trovare una dipendenza lineare tra $\ln(\tau_i) - 1/KT$ e/o tra $\ln(\tau_i) - 1/(KT)^2$.

A titolo di esempio vengono riportati in Figura 7.15, Figura 7.16 e Figura 7.17 tre Arrhenius rappresentanti i risultati ottenuti con un fitting con tre esponenziali liberi fatti sul transiente di corrente del dispositivo 5 del blocco MM956 (le misure sono state fatte su un range di temperatura $T_{in} = -30^\circ : T_{fin} = 0^\circ$); nell'asse delle ordinate viene messo $1/KT$ ipotizzando che i contributi esponenziali siano dati trappole e che quindi la legge di evoluzione delle costanti di tempo sia quella riportata dall'equazione 5.13.

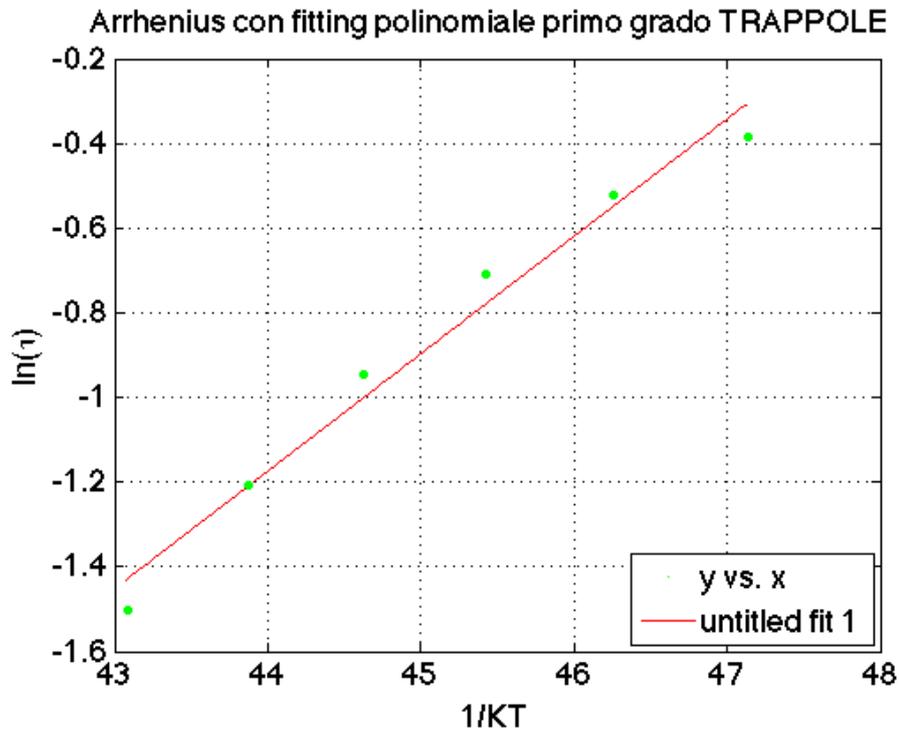


Figura 7.15: Arrhenius costruito considerando l'equazione 5.18. Le misure sono state effettuate sul dispositivo numero cinque del blocco MM956, l'energia estrapolata è $E_{T1} = 277meV$ con $R - square = 0.9776$.

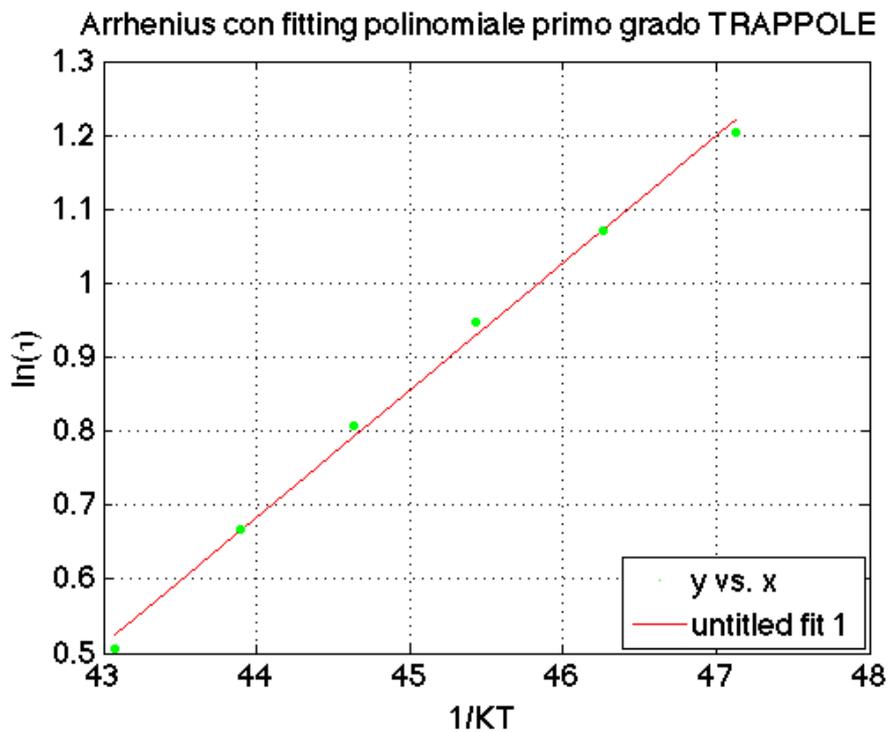


Figura 7.16: Arrhenius costruito considerando l'equazione 5.18. Le misure sono state effettuate sul dispositivo numero cinque del blocco MM956, l'energia estrapolata è $E_{T2} = 172meV$ con $R - square = 0.9963$.

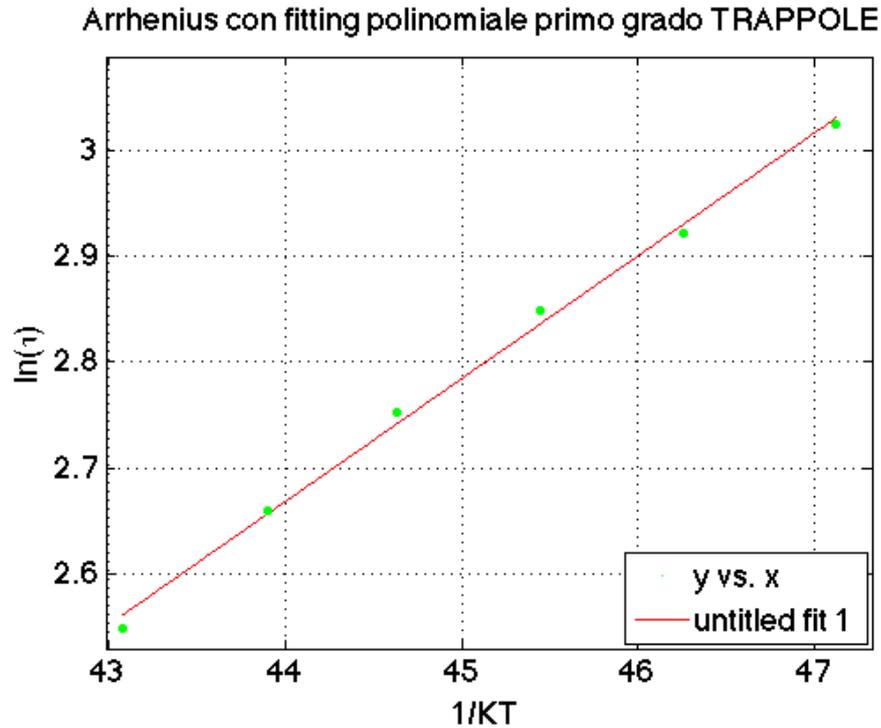


Figura 7.17: Arrhenius costruito considerando l'equazione 5.18. Le misure sono state effettuate sul dispositivo numero cinque del blocco MM956, l'energia estrapolata è $E_{T3} = 116meV$ con $R - square = 0.9964$.

Di più difficile interpretazione sono i risultati derivanti dai transienti effettuati a temperature positive, sempre a titolo di esempio si riportano i risultati ottenuti dal dispositivo 5 del blocco MM956 con un range di temperatura 5° - 30° . Utilizzando soltanto due esponenziali liberi risultano anche in questo caso due evoluzioni delle costanti di tempo interpretabili come trappole. Gli Arrhenius riportati in Figura 7.18 sono stati ricavati in relazione alla Formula 5.13; mentre quelli mostrati in Figura 7.19 sono stati ricavati in relazione all'equazione 7.4.

In questo caso risulta particolarmente evidente che il primo contributo esponenziale non è legato alla distribuzione di difetti intrinseci del materiale perchè l'Arrhenius associato non ha significato.

Il metodo di fitting con esponenziali liberi viene applicato a tutti i dispositivi funzionanti del blocco MM956 utilizzando una tensione di Filling $V_{GSf} = 30V$ (Figura 7.21), tale valore è stato scelto per cercare di non coinvolgere nella misura contributi di trappole profonde ma solo la coda di difetti che intrinsecamente è presente nell'organico. L'equazione utilizzata per calcolare il livello energetico è quella riportata in 7.4, nel calcolo di E_D si è utilizzata la temperatura intermedia di $T = 265K$.

Confrontando i valori delle costanti di tempo trovate dai due metodi impiegati sembra che il metodo a τ_i liberi riesca a trovare anche i contributi che nei risultati ottenuti a τ_i fissati sono ben visibili solo per temperature abbastanza alte.

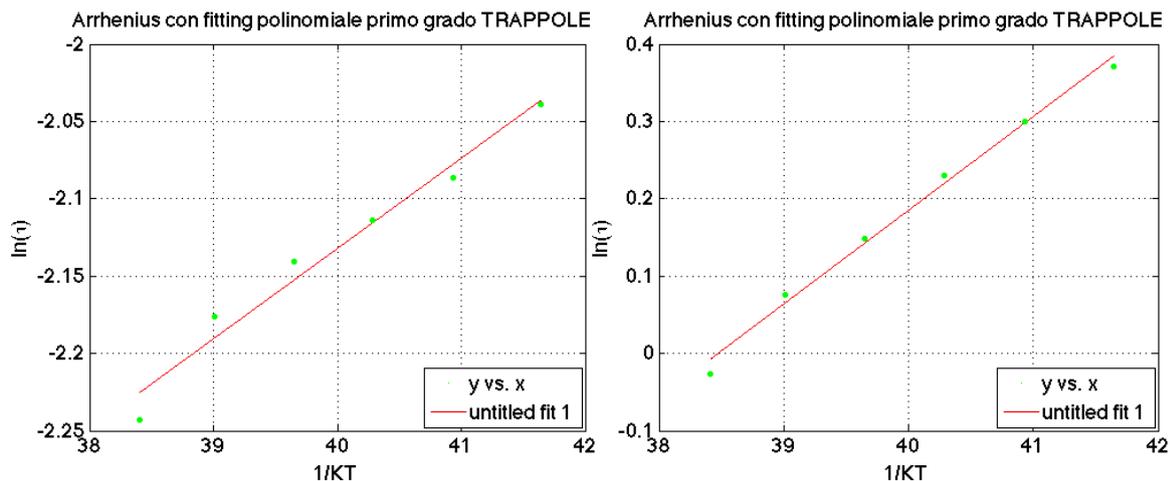


Figura 7.18: Arrhenius ottenuti considerando i due contributi esponenziali legati a trappole. I dati estrapolati sono riportati in Tabella 7.20.

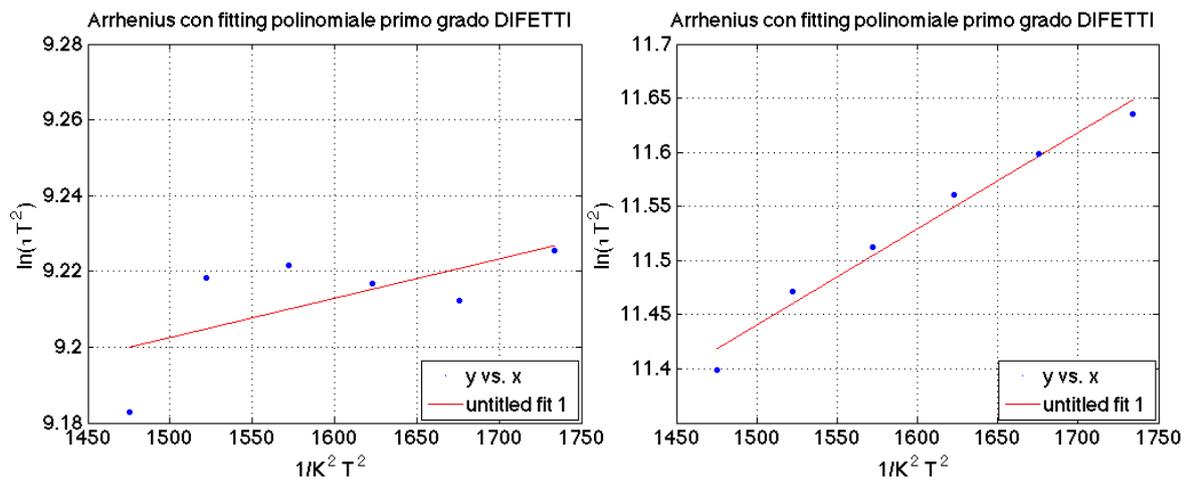


Figura 7.19: Arrhenius ottenuti considerando i due contributi esponenziali legati a difetti intrinseci. I dati estrapolati sono riportati in Tabella 7.20.

Dispositivo	Parametri	T1	T2	T3	T1	T2
MM956	Energia (meV)	277,4	171,9	116,0	58,4	121,2
N5	R-square	0,978	0,996	0,996	0,971	0,993
Trappole	Intercetta	-13,38	-6,88	-2,43	-4,47	-4,66
	MediaPesi	3,81E-005	3,86E-005	3,35E-005	3,99E-005	2,74E-005
MM956	Energia (meV)	117,5	64,4	36,1	4,7	40,5
N5	R-square	0,965	0,992	0,990	0,422	0,978
Difetti	Intercetta	4,99	9,10	12,29	9,05	10,11
	MediaPesi	3,81E-005	3,86E-005	3,35E-005	3,99E-005	2,74E-005

Figura 7.20: Confronto tra i dati estrapolati dagli Arrhenius costruiti ipotizzando prima la presenza di trappole profonde e successivamente considerando la coda di difetti. In blu sono evidenziati i risultati derivanti dal set di misure a temperature negative, in rosso quelli derivanti dal set di misure a temperature positive.

Dispositivo	Parametri	T1	T2	T3	T4
MM956 N 1	<i>Energia</i>	49,1	64,8	65,9	85,5
	<i>R-square</i>	0,985	0,983	0,986	0,995
	<i>Intercetta</i>	-4,34	-3,14	-1,57	-0,65
	<i>MediaPesi</i>	1,95E-005	2,28E-005	2,21E-005	2,38E-005
MM956 N 2	<i>Energia</i>	58,6	68,2	86,8	
	<i>R-square</i>	0,943	0,913	0,994	
	<i>Intercetta</i>	-4,06	-2,23	-0,97	
	<i>MediaPesi</i>	3,04E-005	2,64E-005	2,54E-005	
MM956 N 3	<i>Energia</i>	118,5	92,4	72,6	86,9
	<i>R-square</i>	0,981	0,989	0,972	0,972
	<i>Intercetta</i>	-7,56	-4,51	-1,97	-0,76
	<i>MediaPesi</i>	2,69E-005	2,74E-005	2,30E-005	2,22E-005
MM956 N 4	<i>Energia</i>	153,8	128,5	87,1	91,0
	<i>R-square</i>	0,991	0,999	0,993	0,989
	<i>Intercetta</i>	-9,00	-6,04	-2,55	-0,91
	<i>MediaPesi</i>	2,26E-005	2,59E-005	2,26E-005	2,31E-005
MM956 N 5	<i>Energia</i>	165,9	150,0	102,3	98,5
	<i>R-square</i>	0,964	0,983	0,978	0,982
	<i>Intercetta</i>	-9,46	-6,96	-3,23	-1,24
	<i>MediaPesi</i>	2,08E-005	2,55E-005	2,28E-005	2,34E-005
MM956 N 6	<i>Energia</i>	175,2	114,1	83,9	
	<i>R-square</i>	0,972	0,989	0,991	
	<i>Intercetta</i>	-9,07	-4,24	-0,83	
	<i>MediaPesi</i>	3,41E-005	3,25E-005	3,06E-005	
MM956 N 7	<i>Energia</i>	146,8	135,3	88,9	91,1
	<i>R-square</i>	0,967	0,994	0,983	0,983
	<i>Intercetta</i>	-8,59	-6,30	-2,61	-0,89
	<i>MediaPesi</i>	2,01E-005	2,59E-005	2,40E-005	2,61E-005

Figura 7.21: Raccolta dei risultati ottenuti sul campione MM956.

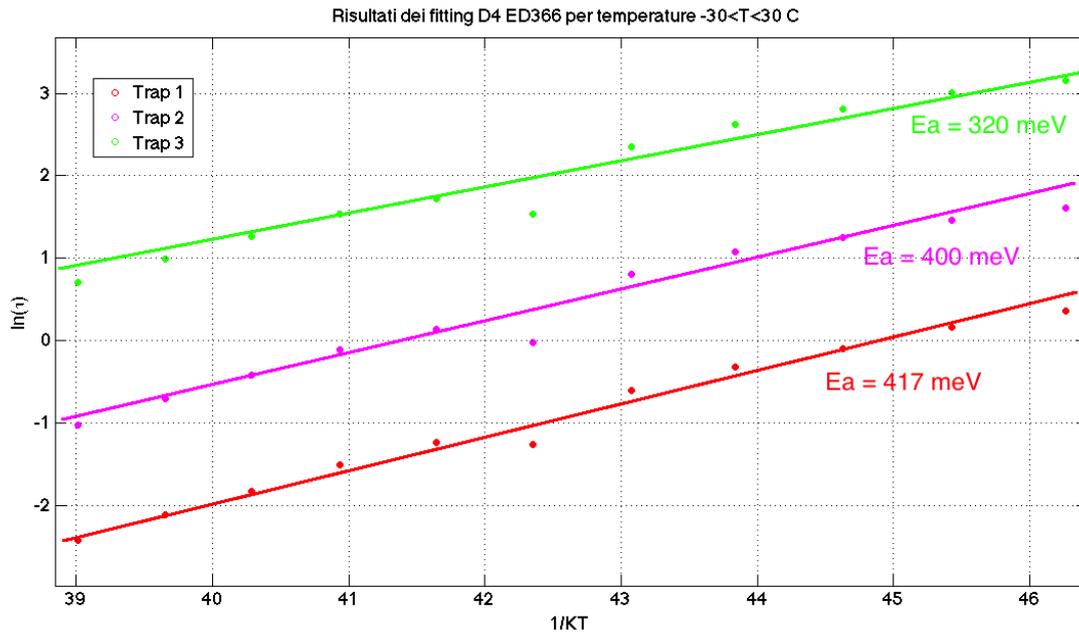


Figura 7.22: Risultati dei fitting con tre esponenziali liberi sul dispositivo 4 del blocco ED366. Il set di misure è stato fatto su un range di temperature $-25^{\circ}C < T < 25^{\circ}C$.

7.3.1 Risultati su un range di temperatura più ampio

Utilizzando un periodo di campionamento costante per tutte le misure si vede che effettivamente si possono costruire dei grafici di Arrhenius che confermano la dipendenza del rate di emissione dalla temperatura. In Figura 7.22 viene riportato il risultato di un fitting fatto con tre contributi esponenziali, considerando la stima dell'energia di attivazione si ipotizza che la trappola sia profonda e quindi si mette sull'asse delle ordinate $1/KT$.

Come già notato in precedenza la misura fatta a $T = 0^{\circ}C$ è quella con errore maggiore, probabilmente la causa è l'acqua che va a formarsi sui contatti allo sciogliersi del ghiaccio formato durante le misure a temperature negative.

7.3.2 Dipendenza dalla tensione di Filling

Si considera il caso delle DLTS fatte per temperature comprese tra $-30^{\circ}C$ e $0^{\circ}C$, si decide di effettuare quattro set di misure sul dispositivo due del blocco MM956 con tensioni di filling $V_{Gf1} = 30V$, $V_{Gf2} = 40V$, $V_{Gf3} = 50V$ e $V_{Gf4} = 60V$; i risultati sono riportati in Tabella 7.23.

Purtroppo si nota che la stessa misura fatta sullo stesso dispositivo a distanza di circa tre settimane (Tabella 7.21 dispositivo N 2) non ha fornito dei risultati esattamente uguali; anche in questo caso il numero di contributi esponenziali trovato è tre, le energie però sono uguali solo in due casi. Questo potrebbe essere la

Dispositivo	Parametri	T1	T2	T3	T4
MM956	Energia	70,1	76,7	98,5	
N 2	R-square	0,982	0,980	0,994	
Vgf= 30 V	Intercetta	-4,38	-2,52	-1,45	
	MediaPesi	3,69E-005	3,65E-005	3,95E-005	
	Energia	48,5	63,2	91,8	
	R-square	0,949	0,942	0,971	
Vgf= 40 V	Intercetta	-3,50	-1,95	-1,18	
	MediaPesi	4,14E-005	3,95E-005	4,15E-005	
	Energia	35,3	53,7	87,5	
	R-square	0,983	0,988	0,991	
Vgf= 50 V	Intercetta	-3,02	-1,57	-1,01	
	MediaPesi	4,76E-005	4,30E-005	4,42E-005	
	Energia	57,2	48,0	59,5	89,7
	R-square	0,988	0,975	0,938	0,965
Vgf= 60 V	Intercetta	-5,00	-2,58	-1,38	-0,90
	MediaPesi	4,15E-005	4,00E-005	3,76E-005	4,16E-005

Figura 7.23: Confronto tra i risultati ottenuti sul dispositivo due del blocco MM956 per tensioni di Filling $20 < V_{Gf} < 70V$ a passi di $10V$.

conferma che l'effettiva distribuzione delle costanti di tempo sia quella mostrata dai fitting con 1000 esponenziali fissati e che il fitting con tre esponenziali liberi dia solo l'evoluzione di tre punti della distribuzione presi in funzione del particolare fitting fatto da MATLAB.

Tuttavia questo conferma il fatto che un campionamento, se pur con pochi punti ma fatto in maniera veloce, può fornire una traccia della distribuzione di difetti per energie all'interno del Gap del semiconduttore organico.

Valutando invece i coefficienti *R-square* sembra che i risultati migliori siano raggiunti per tensioni di filling abbastanza alte, in particolare quella fatto con $V_{Gf} = 50V$ sembra fornire dati rilevanti. Non si nota una dipendenza della profondità della trappola dalla tensione di filling applicata in quanto la trappola più profonda è stata trovata nel set di misure con tensione di filling più bassa.

7.4 Confronto dei due metodi

Per confrontare i risultati prodotti dai due metodi presentati si decide di usare il set di misure fatte sul dispositivo 4 del blocco ED366.

Il risultato ottenuto applicando il metodo a costanti di tempo libere è già stato riportato in Figura 7.22; si riporta invece in Figura 7.24 il risultato ottenuto dal fitting con 1000 τ_i fissati. Nella stessa figura vengono riportate, con tre simboli diversi, anche le costanti di tempo ricavate utilizzando tre contributi esponenziali a τ_i liberi.

Il confronto conferma che il metodo a τ_i liberi fornisce un campionamento della distribuzione effettiva, andando a considerare con τ_2 il picco principale e con τ_1, τ_3 un contributo più lento ed uno più veloce. In particolare τ_3 viene posizionato nel-

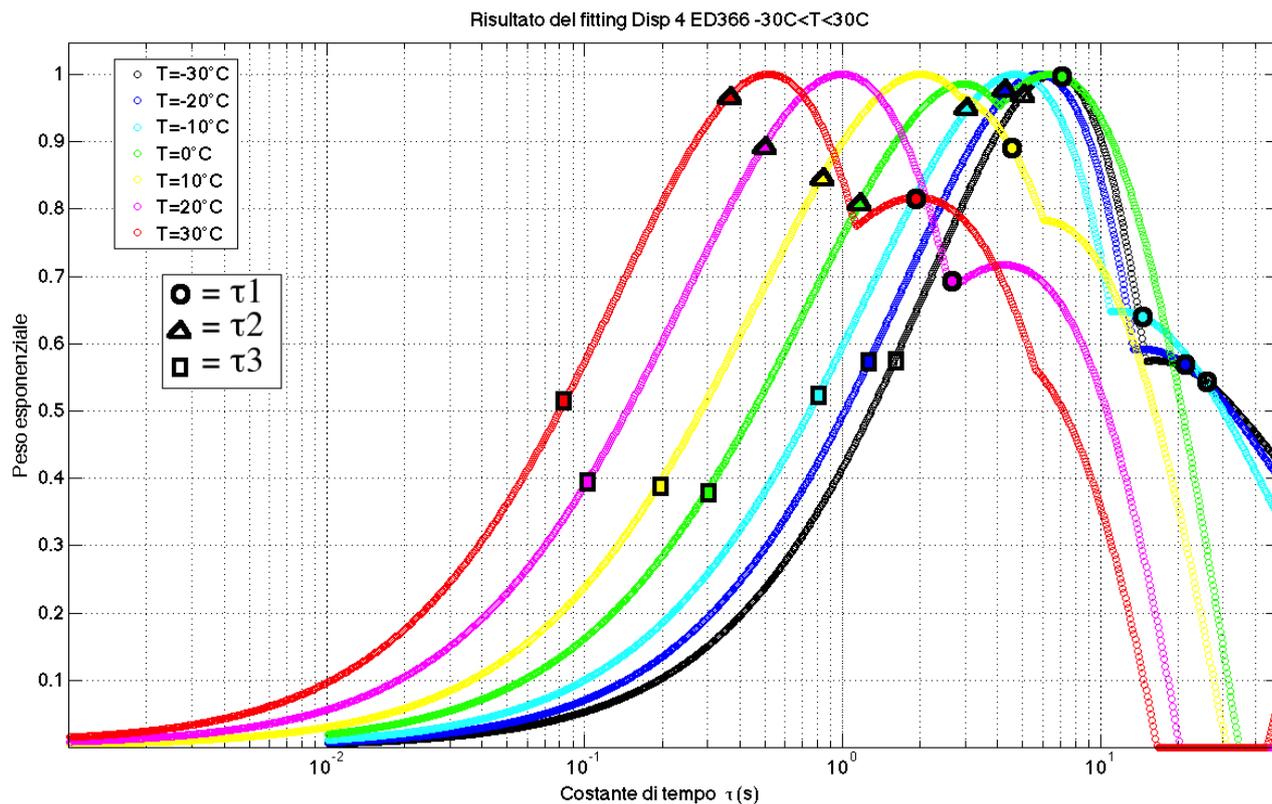


Figura 7.24: Confronto tra i risultati ottenuti dai due metodi di fitting, quello a costanti di tempo fissate e quello ottenuto utilizzando tre contributi esponenziali a costanti di tempo libere.

la parte centrale della coda delle distribuzioni, τ_1 invece non si posiziona in un particolare punto della distribuzione probabilmente a causa dell'errore introdotto dall'upper-bound troppo basso fissato per il fitting con 1000 contributi per temperature negative (linea nera, blue ciano in Figura 7.24).

Come si vede in Figura 7.22 la misura fatta a $T = 0^\circ C$ genera risultati anomali anche nel fitting con τ_i fissati, sarà quindi da valutare l'utilità di fare misure I-DLTS nell'intorno di questa temperatura che risulta critica a causa dello scioglimento del ghiaccio sui contatti.

Arrhenius realizzato con i picchi delle distribuzioni ottenute dai fitting con 1000 contributi a τ fissati (disp. 4 ED366)

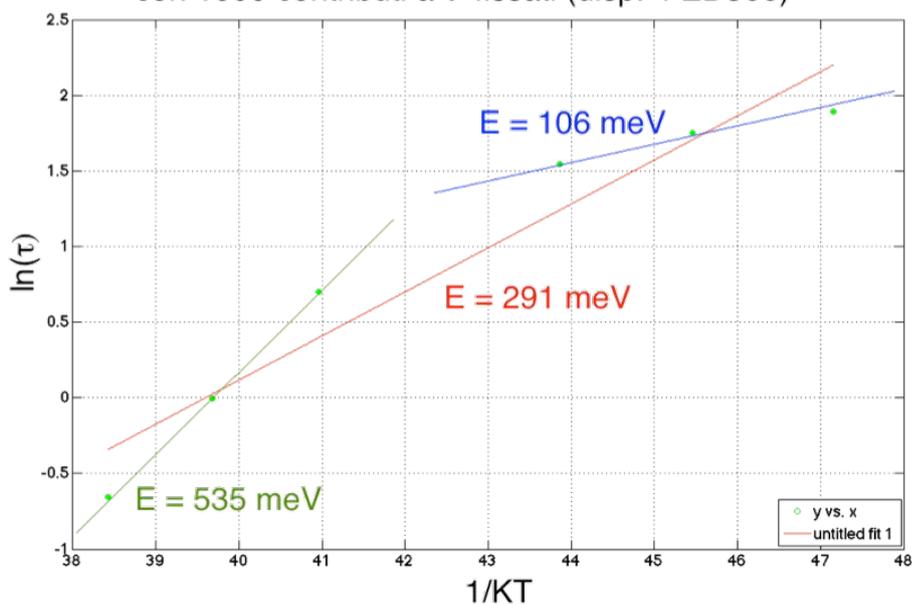


Figura 7.25: Arrhenius plot dei picchi della della distribuzione riportata in Figura 7.24. Con la retta rossa si indica l'errata interpolazione di tutti i punti del grafico, in verde ed in blu si mostrano rispettivamente le rette che interpolano i punti ottenuti a $T > 0^\circ C$ e $T < 0^\circ C$ (si omette il punto ottenuto dalla misura a $T = 0^\circ C$ perchè considerato errato).

Considerando i picchi della distribuzione di Figura 7.24 si costruisce un grafico di Arrhenius per verificare se anche l'evoluzione della costante di tempo del contributo esponenziale più significativo segue la legge di emissione verificata con il metodo a τ_i libere (Figura 7.25). Dall'Arrhenius plot appena descritto risulta che l'interpolazione lineare ha senso solo considerando separatamente i set per temperature $T > 0^\circ C$ e $T < 0^\circ C$; una possibile spiegazione potrebbe essere la comparsa di nuove distribuzioni gaussiane che sommandosi a quelle già presenti spostano il massimo della distribuzione totale che quindi non può seguire la legge di emissione.

7.5 Conclusioni

Le modifiche apportate al setup di misura e alla teoria della I-DLTS hanno permesso di effettuare set di misure concordi alle aspettative garantendo che è possibile ricavare informazioni quantitative e qualitative sugli stati trappola anche per dispositivi organici.

Come ipotizzato le distribuzioni di difetti hanno varianza molto più grande di quanto accade su dispositivi inorganici, questo rende impossibile applicare i metodi standard di elaborazione dei dati. Entrambi i metodi di fitting multiesponenziale proposti hanno risolto il problema permettendo di raggiungere una scomposizione del transiente di corrente in tutti i suoi contributi. Le due soluzioni proposte hanno confermato separatamente che la temperatura influenza il processo; in particolare dal secondo metodo proposto è emerso che il rate di emissione nei dispositivi organici non dipende da T^2 .

Valutando i due tipi di fitting effettuati si può concludere che i risultati più promettenti siano derivanti dal metodo a costanti di tempo fissate, purtroppo per ottenere distribuzioni significative è necessario utilizzare molti contributi che rendono i tempi di elaborazione dei dati molto lunghi e spesso è necessario l'utilizzo di cluster di calcolo. La complessità di elaborazione dei dati non è comunque l'unico svantaggio di questo metodo, infatti passare dalla distribuzione dei τ_i ad un grafico Densità stati-Energia richiede particolare attenzione a causa della continua variazione di trappole stimulate.

Il metodo a costanti di tempo libere, se pur restrittivo dal punto di vista della qualità dei fitting, ha mostrato che è possibile "seguire" pochi contributi dominanti che è lecito immaginare siano generati dai picchi (in energia) della densità di stati trappola.

In entrambi i casi la dipendenza netta dei risultati dalla tensione di filling fornisce la possibilità di considerare separatamente trappole a profondità diverse e, in alcuni casi, anche di natura diversa.

Le misure I-DLTS associate all'utilizzo simultaneo dei due metodi può potenzialmente fornire una caratterizzazione significativa degli stati trappola all'interno del Gap.

Bibliografia

- [1] *Deniz Bozyigit, Michael Jakob, Olesya Yarema, and Vanessa Wood* : Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) on Colloidal-Synthesized Nanocrystal Solids.
- [2] *Davide Bisi, Matteo Meneghini, Carlo de Santi, Alessandro Chini, Michael Dammann, Peter Bruckner, Michael Mikulla, Gaudenzio Meneghesso, Enrico Zanoni* : Deep-Level Characterization in GaN HEMTs-Part I: Advantages and Limitations of Drain Current Transient Measurements.
- [3] *Franky So* : Organic Electronics, Materials, processing, device and application.
- [4] *T.P. Nguyen* : Defect analysis in organic semiconductors.
- [5] *Benedikt Gburek* : Analysis and modelling of charge transport properties in organic field-effect transistors.
- [6] *Jan Oliver Oelerich* : Theoretical Description of Charge Transport in Organic Semiconductors.
- [7] *Don Monroe* : Hopping in Exponential Band Tails.
- [8] *F.P. Weiman, G. Warfield* : The Effects of Oxide Traps on the MOS Capacitance
- [9] *J.G. Tartarin, S. Karboyan, F. Olivieri, G. Astre, L. Bary, B. Lambert* : DLTS, Electrical Lag and Low Frequency Noise Measurements of Trapping Effects in AlGaIn/GaN HEMT for Reliability Studies.
- [10] *Stefan Neugebauer, Julia Rauh, Carsten Deibel, Vladimir Dyakonov* : Investigation of electronic trap states in organic photovoltaic materials by current-based deep level transient spectroscopy.
- [11] *M. Kuik, L. J. A. Koster, G. A. H. Wetzelaer, P. W. M. Blom* : Trap-Assisted Recombination in Disordered Organic Semiconductors