

INDICE

0. PREMESSA dell'autore	2
1. PREMESSA AL TESTO – chimica: simbologia e nomenclatura	3
1.1 NOMENCLATURA DI BASE	3
1.2 RAPPRESENTAZIONE DELLE MOLECOLE	3
2. INTRODUZIONE	5
3. BREVE PANORAMICA SULL'ELETTRONICA A FILM SOTTILE (THIN-FILM ELECTRONICS)	6
3.1 SGUARDO D'INSIEME	6
3.2 TRANSISTORS ORGANICI – evoluzione storica delle prestazioni	7
4. OTFTs	9
4.1 ARCHITETTURA DEI DISPOSITIVI	9
4.2 PROBLEMATICHE LEGATE ALLA SCELTA DEI MATERIALI: una introduzione	9
4.2.1 DIELETTRICO DI GATE	9
4.2.2 RESISTENZE DI CONTATTO	10
4.3 pOFETs	11
4.3.1 MECCANISMO DI CONDUZIONE DELLE LACUNE NEI POLIMERI	11
4.3.1.a CONDUZIONE INTRA-MOLECOLARE	11
I) conducibilità intrinseca	11
II) drogaggio	11
4.3.1.b CONDUZIONE INTER-MOLECOLARE	13
4.3.1.c FENOMENI DI OSTACOLO ALLA CONDUZIONE	14
I) stati trappola nei semiconduttori policristallini e all'interfaccia dielettrico-semiconduttore	14
II) portatori caldi (hot carriers)	15
4.3.2 RELAZIONE TENSIONE-CORRENTE nei MOSFETs in silicio monocristallino	17
4.3.3 COMPORTAMENTO ELETTRICO – caratteristiche ed estrazione dei parametri	18
4.3.4 MOBILITA' PER EFFETTO DI CAMPO IN DIPENDENZA DALLA POLARIZZAZIONE DI GATE – cenni	21
4.4 nOFETs	22
4.4.1 MECCANISMO DI CONDUZIONE	22
4.4.2 PANORAMICA SULLE PRESTAZIONI	26
5. APPLICAZIONI	27
5.1 ELETTRONICA DELLE AMPIE SUPERFICI	27
5.1.1 DISPLAY SU SUPPORTO PLASTICO	27
5.1.2 ELETTROTESSILE	28
5.2 SENSORI	28
5.3 CIRCUITI	29
6. PROSPETTIVE FUTURE	30
6.1 CONFRONTO POLIMERI – SILICIO	30
6.2 BARRIERE ALLA DIFFUSIONE SU LARGA SCALA DEI DISPOSITIVI ORGANICI	30
6.2.1 OSTACOLI ALL'INGRESSO SUL MERCATO	30
6.2.2 SFIDE TECNOLOGICHE	30
APPENDICE A – definizioni	32
APPENDICE B – regimi di funzionamento nei TFTs in silicio policristallino	37
APPENDICE C – pOTFTs: un modello avanzato	39
APPENDICE D – elenco delle formule di struttura delle molecole organiche citate nel testo	41

PREMESSA dell'autore

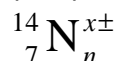
L'autore della presente tesina riconosce il proprio debito nei confronti del testo **D.R. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram and J. Zhang, "Printed Organic and Molecular Electronics", Kluwer Academic Publishers, 2004**; esso ha fornito le basi teoriche per una prima comprensione e approccio a tematiche per lui nuove, e da cui poi egli ha sviluppato i dovuti approfondimenti. Il testo è presente in background alla intera tesina, non solo nella divisione di massima della medesima per argomenti ma anche e soprattutto in sezione 4.3 laddove si utilizzano i risultati numerici e i concetti teorici riportati nel testo per dare una descrizione delle performance dei dispositivi pOFETs. Il testo verrà da qui in avanti contrassegnato come *reference* [1].

1. PREMESSA AL TESTO – chimica: simbologia e nomenclatura [2],[3]

Si fornisce una breve sintesi della simbologia e nomenclatura di base in uso nella chimica generale e organica.

1.1 NOMENCLATURA DI BASE

Ad ogni atomo (si usa anche parlare di *specie atomica*) è associato un set di numeri che ne descrive le principali caratteristiche fisico-chimiche. Nell'esempio riportato (azoto):



- la lettera (N) esprime il *simbolo chimico* associato all'atomo in esame, come riportato nella Tavola Periodica degli Elementi;
- il numero in pedice sx (7) è detto *Numero atomico Z* ed indica il numero di protoni presenti nel nucleo (coincidente col numero di elettroni per stati non ionizzati). Esso è caratteristico della specie atomica; vi è dunque corrispondenza biunivoca tra atomo/simbolo chimico e numero atomico;
- il numero in apice sx (14) è detto *Numero di massa A* e indica il numero di *nuclidi*, ovvero di costituenti del nucleo; per differenza, il valore $A - Z$ indica il numero di neutroni presenti. Atomi aventi pari valore di Z ma diverso valore di A sono detti *isotopi* della specie atomica in esame;
- il numero in pedice dx (indicato come n in questo esempio) indica il numero di atomi del tipo considerato (azoto, nel nostro esempio) presenti nella molecola in esame;
- il numero in apice dx (indicato come x in questo esempio) corredato da segno indica l'eventuale stato di ionizzazione, ovvero l'avvenuta acquisizione (segno $-$) o cessione (segno $+$) di x elettroni da parte dell'atomo in esame.

Elemento $\hat{=}$ sostanza costituita da atomi appartenenti ad una sola specie. Può presentarsi sotto diverse forme:

- monoatomica: l'elemento è costituito da un solo atomo, come nel caso dei gas nobili (es. elio \leftrightarrow He);
- molecolare: l'elemento è costituito da più atomi della stessa specie (es. ozono \leftrightarrow O₃);
- insieme continuo di atomi uniti da legame covalente o metallico; non sono elementi le sostanze che presentino legami ionici, in quanto tale legame si realizza tra specie atomiche diverse.

Composto $\hat{=}$ sostanza costituita da atomi di specie diverse.

1.2 RAPPRESENTAZIONE DELLE MOLECOLE

Si distinguono due tipi di formula, ampiamente utilizzati nella descrizione delle molecole:

- *formula bruta* o *molecolare*: riporta in sequenza, tipicamente ordinati per elettronegatività⁽¹⁾ crescente, gli atomi che compongono l'elemento o composto (o il modulo elementare⁽²⁾ nel caso di strutture continue) espressi con il loro simbolo chimico e recanti in pedice dx il numero di atomi di quel tipo presenti.
- *formula di struttura*: riporta gli atomi presenti e i legami che intercorrono tra di essi, dando una versione grafica/spaziale della molecola. Nelle formule planari la disposizione reciproca delle specie atomiche (angoli e distanze) tipicamente non è fedele alla realtà; questo succede per evitare sovrapposizioni, in modelli semplici il cui scopo è indicare la presenza di certe specie atomiche e dei legami che tra esse intercorrono piuttosto che la collocazione spaziale precisa (più utile invece nella descrizione di molecole aventi siti attivi di rilievo, come per esempio catalizzatori metallici e proteine).

Per ovviare in parte a questo difetto e fornire una qualche descrizione della tridimensionalità della molecola sono state introdotte negli anni diverse convenzioni grafiche; in particolare viene qui utilizzata la notazione sui legami introdotta dal premio Nobel Giulio Natta (*proiezione di Natta* – si veda sotto).

Nella realizzazione della formula di struttura vengono seguite alcune regole generali:

A. per modelli bidimensionali:

- ogni atomo compare con il simbolo chimico associato.
- i legami covalenti sono rappresentati da barrette parallele unenti gli atomi legati, una per ogni coppia di elettroni (*doppietti*) condivisi. Nella notazione di Natta, invece, dato un piano di riferimento, tipicamente quello dello scheletro di carbonio nel caso dei polimeri, ogni atomo che uscendo dal piano stesso si leghi ad atomi giacenti sul piano è associato al simbolo di legame \blacktriangle mentre se entra nel piano è associato al simbolo \vdots oppure \vdots . Si veda come esempio la formula di struttura del polietilene riportata in sezione 4.3.1.

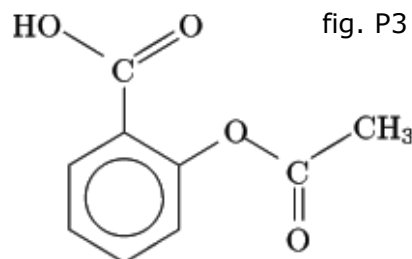
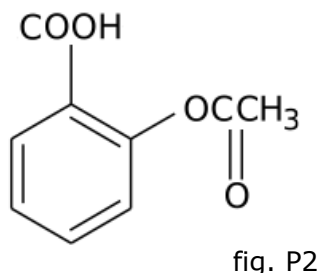
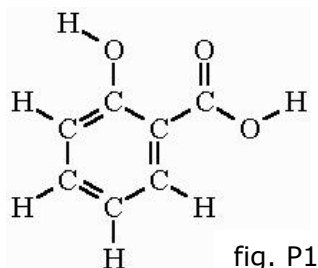
- eventuali elettroni di valenza non legati vengono segnati come puntini (convenzione di Lewis) intorno al simbolo chimico dell'atomo cui quegli elettroni fanno riferimento. Per molecole complesse questo accorgimento viene omesso.

- per molecole organiche (come i polimeri), data la presenza di lunghe catene di atomi di carbonio cui spesso si legano atomi di idrogeno, è abitudine ricorrere ad una forma semplificata detta *formula scheletrica*: la catena è rappresentata da una linea spezzata in cui ogni vertice è un atomo di carbonio; gli atomi di idrogeno ad essi legati vengono omessi (si veda come esempio la formula di struttura dell'antracene riportata in Appendice D). Questa convenzione viene seguita anche nei modelli tridimensionali. Eventuali legami di ordine⁽³⁾ non unitario (doppi o tripli) sono rappresentati come di consueto. Eventuali atomi di altre specie possono essere rappresentati nel modo usuale (ogni singolo atomo con i suoi legami) oppure dandone la formula bruta inserita nella formula di struttura, specie nel caso si voglia sottolineare la presenza di particolari gruppi funzionali^{A12} oppure mettere in risalto lo scheletro di carbonio della molecola.

Per polimeri molto lunghi è anche abitudine indicarne la formula di struttura nella forma del monomero^{A21} racchiuso tra parentesi, con a pedice segnato il numero di volte che tale monomero viene ripetuto.

Le catene di carbonio possono eventualmente richiudersi su se stesse, e in questo caso può verificarsi il fenomeno della *risonanza*^{A29}. La presenza di risonanza può essere esplicitamente segnalata con un anello circolare nella formula di struttura.

Qui sotto, diverse formule di struttura (tra loro equivalenti, sebbene la terza sia più precisa poiché indica esplicitamente la presenza di risonanza) della molecola di acido acetilsalicilico, la comune aspirina - formula bruta $C_9H_8O_4$



B. per modelli tridimensionali:

l'utilizzo di elaboratori grafici consente la realizzazione di modelli tridimensionali accurati, ai quali si possono dare gradi diversi di dettaglio nonché associare convenzioni diverse. Una delle convenzioni principali riguarda la colorazione degli atomi, raffigurati come sfere. Ai fini della lettura di questa tesina ci si riferisca alla convenzione standard Corey-Pauling-Kultin (CPK), le cui principali associazioni specie atomica – colore sono riportate di seguito (si veda <http://www.umass.edu/microbio/rasmol/rascolor.htm> per un elenco completo).

Principali associazioni cromatiche nella convenzione CPK

H	idrogeno	bianco
C	carbonio	grigio o nero
S	zolfo	giallo ocra
N	azoto	azzurro
O	ossigeno	rosso

Si segnala che si possono incontrare convenzioni diverse, dal momento che quasi tutti i software di elaborazione grafica consentono di ridefinire i colori associati ad ogni specie atomica. Qui sotto, due modelli tridimensionali per la molecola di acido acetilsalicilico. Si noti come nel primo gli atomi di carbonio siano in verde anziché in nero come nel secondo. Inoltre queste due elaborazioni a differenza di altre possibili non distinguono tra legami singoli e doppi.

fig. P4

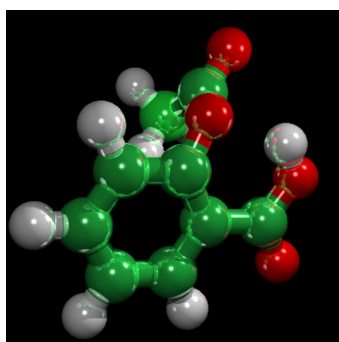
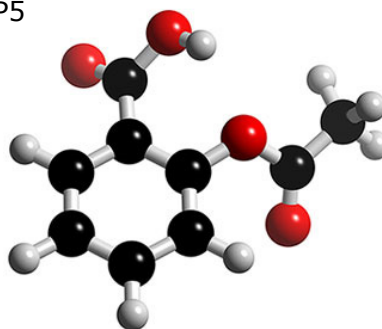


fig. P5



NOTE:

- (1) *elettronegatività*: misura della tendenza di un atomo ad attrarre a sé gli elettroni di legame in una molecola; in quanto tale non è proprietà del singolo atomo quanto della configurazione molecolare in cui esso viene a trovarsi. Si indica con la lettera greca χ ed è un numero puro.
- (2) con ciò intendendo la cella elementare nel caso dei cristalli inorganici, l'unità molecolare nel caso dei cristalli organici^{A4}, l'elemento stesso nel caso dei metalli puri, l'elenco di elementi e composti presenti nel caso di sostanze amorfe.
- (3) ordine di legame: numero di coppie elettroniche che partecipano al legame tra due atomi.

Si avvisa che le formule di struttura delle molecole organiche citate nel testo sono riportate tutte insieme in Appendice D.

REFERENCES:

- [2] G. Favero, R. Bertani, D. A. Clemente, G. De Paoli, P. Di Bernardo, M. Gleria, B. Longato, U. Mazzi, G. A. Rizzi, U. Russo and M. Vidali, "Chimica generale e inorganica", CEA, 2^a edizione **2006**
- [3] J. McCurry, "Chimica Organica", Ed. Piccin, **2009**

figura P1: www.chem.purdue.edu/gchelp/molecules/aspirin.gif

figura P3: prelevata da <http://it.wikipedia.org/>

figura P4: <http://www.exploratorium.edu/wsw/projects/chemistry/index.html>

figura P5: www.3dchem.com/imagesofmolecules/Aspirin.jpg

2. INTRODUZIONE [1]

Quando si parla di solidi organici ci si riferisce a composti costituiti in percentuale prevalente da carbonio e idrogeno, nei quali il primo costituisce lo scheletro lungo il quale il solido si sviluppa; a questo si legano gli atomi di idrogeno insieme ad altre specie atomiche, per lo più ossigeno (si prenda ad esempio la molecola di lignina riportata in Appendice D) ma anche azoto, cloro, fosforo. Nel contesto dell'elettronica organica tuttavia il termine *organico* è utilizzato (e sarà utilizzato, da ora in avanti) per riferirsi ad una sottocategoria di solidi organici: le materie plastiche, ovvero materiali con struttura oligomerica^{A21} o polimerica^{A21}.

L'utilizzo delle plastiche in elettronica è recente, sebbene la prima osservazione di conduttività e fotoconduttività^{A8} all'interno di un solido organico (un cristallo di antracene) risalga al 1906. Questo disinteresse, da spiegarsi col fatto che i solidi organici sono tipicamente ottimi isolanti elettrici, venne meno quando nel 1941 il premio Nobel Albert Szent-Györgyi suggerì la possibilità che certi processi biologici potessero essere spiegati con il trasferimento di cariche elettriche lungo catene molecolari; tuttavia è solo nel 1980 che iniziano i primi studi sistematici sull'argomento.

Uno dei primi componenti identificati a mostrare una buona conducibilità elettrica fu il complesso perilenebromo, con una conducibilità di circa 1 S/cm (per fare un paragone, la conducibilità nei metalli inorganici è dell'ordine di 10⁴ S/cm). Nel 1960 venne sintetizzato il TetraCianoChinodimetano (TCNQ) avente conducibilità a temperatura ambiente pari a 100 S/cm.

Oltre ad essere conduttori elettrici, si è presto scoperto che certi materiali organici erano capaci di emettere luce nel visibile se eccitati otticamente o elettricamente. Questo fenomeno è alla base dello sviluppo successivo dei LEDs organici, citati in sezione 5.1.1.

Nel 1973 venne sintetizzato il primo vero metallo organico^{A20}, il complesso donatore-accettore^{A2} tetratiafulvalene-tetracianochinodimetano (TTF-TCNQ), con conducibilità elettrica prossima a 8000 S/cm.

Nel 1977 Heeger, Shirakawa, MacDiarmid e collaboratori (tutti della University of Pennsylvania) scoprirono che era possibile variare la conducibilità elettrica del poliacetilene (struttura in sezione 4.3.1), un polimero coniugato, di undici ordini di grandezza – da isolante a semiconduttore o conduttore – aggiungendo al materiale donatori o accettori in tracce (*drogaggio estrinseco* – si veda la sezione 4.3.1), una pratica già nota per i semiconduttori inorganici come il silicio ma mai dimostrata fino allora per i polimeri. Questa e altre osservazioni aprirono la strada all'uso dei solidi organici come layer attivi nei transistor a film sottile (**OTFTs** – Organic Thin Film Transistors), di cui si tratta in sezione 4.

Più recentemente, alla classe dei solidi organici impiegati negli OTFTs si sono aggiunti il fullerene e i suoi derivati; di questo particolare elemento e dei suoi composti si discute in sezione 4.4.

L'interesse nei confronti degli OTFTs e dell'elettronica organica in generale rimane alto, principalmente per la capacità dei componenti organici di adattarsi a superfici plastiche, quindi leggere e flessibili; questo ha aperto la strada ad una serie di applicazioni che verranno presentate in sezione 5.

3. BREVE PANORAMICA SULL'ELETTRONICA A FILM SOTTILE (THIN-FILM ELECTRONICS)

3.1 SGUARDO D'INSIEME

L'elettronica a film sottile nasce per rispondere ad alcune esigenze nei cui confronti il silicio (mono)cristallino^{A33} risulta essere inadeguato. In primo luogo esso è disponibile solo sotto forma di wafer rigidi e fragili di 20÷30cm di diametro, inadatti per applicazioni su grandi superfici o su supporti curvi e flessibili come la plastica. In secondo luogo l'incremento esponenziale delle performance dei componenti in silicio monocristallino è andato di pari passo con i costi: è noto come il mercato dell'elettronica di consumo basata su questo tipo di silicio possa esistere solo ammortizzando i costi attraverso una produzione di massa su scala mondiale, e questo mal si concilia con la richiesta di componenti elettronici ultra-economici; questi ultimi tuttavia devono essere necessariamente destinati ad applicazioni capaci di tollerare performance più modeste. Un esempio che ben concilia queste problematiche è rappresentato dagli schermi LCD, nei quali l'accensione e spegnimento di ogni pixel è affidato a 3 transistor: la superficie da ricoprire è ampia, i costi vanno mantenuti bassi per non limitarne il mercato e le performance richieste non sono alte (i tempi di risposta dei componenti in silicio monocristallino sono esageratamente bassi per le esigenze di *refresh rate* di uno schermo)

È a questo punto che entrano in gioco i Thin-Film Transistors (TFTs – struttura in figura 3.1). A differenza dei transistor in silicio che sono ricavati sulla superficie di un wafer di silicio monocristallino, i TFTs possono essere fabbricati su qualsiasi substrato, depositando in sequenza i diversi materiali funzionali nella forma di pellicole sottili di materiale amorfo^{A32} o policristallino^{A17}.

Concettualmente i TFTs sono transistor a effetto di campo (FETs – Field Effect Transistors), in quanto modulano la corrente nel canale conduttivo attraverso un campo elettrico trasversale, funzione dei potenziali di gate-source e drain-source; per questo motivo ci si riferisce loro anche col nome di TFT-FETs. Il canale si apre in prossimità dell'interfaccia semiconduttore-dielettrico ed è molto sottile (fino a 10nm).

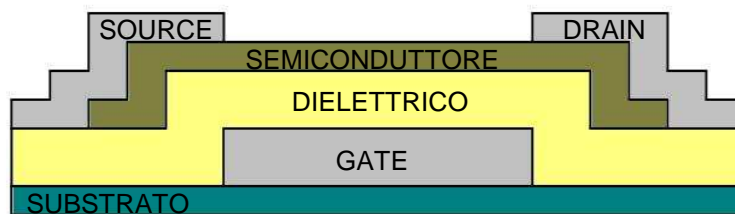


figura 3.1

Le performance elettriche di un TFT dipendono molto dalla scelta dei materiali, con questo riferendosi in particolar modo al semiconduttore impiegato come strato di canale (*layer attivo*) ma anche al dielettrico: gli effetti all'interfaccia tra i due sono infatti causa di molte delle non idealità registrate e di cui si tratta in sezione 4.

Come materiale semiconduttore si è fatto negli anni largo uso del silicio amorfo idrogenato (a-Si:H). La struttura atomica del silicio amorfo è caratterizzata dalla presenza di un ordine a corto raggio, basato sullo schema tetraedrico del silicio monocristallino, combinato con una mancanza di ordine a lungo raggio; questo determina la presenza di una significativa densità di siti di legame non occupati. L'accorpamento dell'idrogeno nel silicio amorfo permette la passivazione di una porzione significativa di questi siti, con ciò eliminando un grosso ostacolo alla conduzione. Tuttavia la struttura complessiva rimane disordinata. Il moto dei portatori di carica in un materiale dipende fortemente dalle collisioni con difetti atomici, impurità ionizzate e fononi^{A7}; nel caso in esame ci si deve aspettare quindi bassi valori di mobilità (per gli elettroni risulta essere dell'ordine di $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Questo a sua volta determina la minore velocità di commutazione tra gli stati ON e OFF alla base del calo nelle performance cui si accennava sopra.

3.2 TRANSISTORS ORGANICI – evoluzione storica delle prestazioni [1]

Concettualmente i transistor organici non sono altro che TFT-FETs nei quali il layer attivo è formato da una pellicola di materiale organico. Le loro prestazioni sono nel complesso equiparabili a quelle degli a-Si:H TFTs; le considerazioni di opportunità in merito a quando preferire i primi e quando i secondi sono rimandate alla sezione 5.

Il primo effetto di campo in un materiale organico è stato osservato nel 1983 in un TFT nel quale il layer attivo era poliacetilene e il dielettrico silicone. Nonostante le basse performance, dovute a impurità e difetti, era la prova che la conduttività nei polimeri coniugati poteva essere modulata non solo attraverso il drogaggio ma anche tramite un campo elettrico.

Nel 1988 questo primo modello venne perfezionato portando la mobilità a $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e il rapporto di modulazione della corrente a 10^5 . Quest'ultimo parametro è il rapporto tra la corrente di drain massima (per stato ON) e minima (per stato OFF) ed è indicato anche come rapporto ON/OFF; valori alti del rapporto ON/OFF sono desiderabili poiché implicano che il transistor si stia comportando da amplificatore nel primo stato e da interruttore aperto nel secondo, mostrando quindi una grande corrente di drain da acceso e una corrente trascurabile da spento.

Questi primi esemplari di OTFT utilizzavano materiali organici macromolecolari (cioè polimeri) come strato semiconduttore. Parallelamente si indagava la possibilità di utilizzare materiali piccolo-molecolari (oligòmeri), che a differenza dei polimeri tendono a disporsi in configurazioni geometriche regolari sulla media scala (dette *cristalliti* o *grani cristallini*). Come è lecito aspettarsi, la regolarità favorisce la conduzione delle cariche; in nessun caso comunque si raggiungono le performance dei MOSFETs in silicio cristallino.

Il primo OTFT oligomero con buone prestazioni risale al 1988; presentava un rapporto ON/OFF pari a 10^3 e mobilità di $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,

Una tappa importante è stata raggiunta nel 1997, quando per la prima volta un transistor organico raggiunse le prestazioni di un TFT in silicio amorfo. La pellicola organica era stata realizzata in pentacene, un oligòmero coniugato; i valori di rapporto ON/OFF e mobilità delle lacune registrati furono 10^8 e $1.5 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ rispettivamente. Questo risultato è da attribuirsi a due fattori: da un lato la presenza di anelli aromatici^{A1} (si veda la formula di struttura in Appendice D) che provvede alla delocalizzazione^{A34} degli elettroni lungo l'asse molecolare, dall'altro la citata tendenza degli oligòmeri a formare pellicole ordinate. Nell'immagine sotto, un film di pentacene policristallino; la scala cromatica è indicativa della profondità.

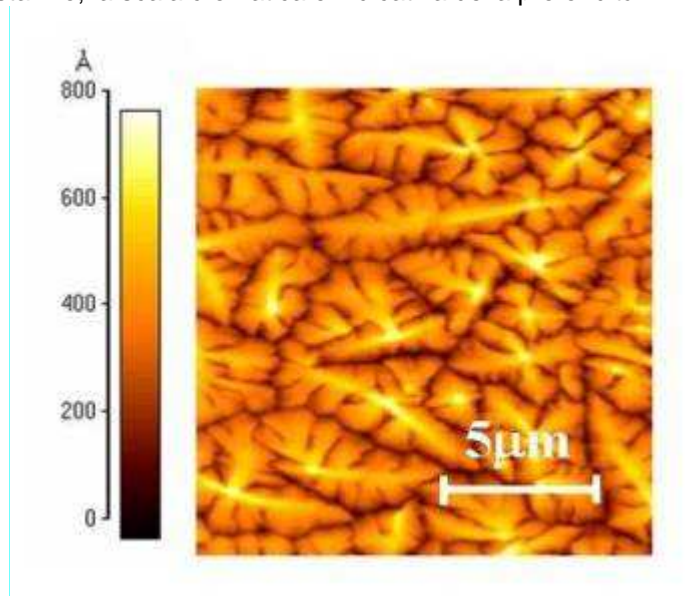


figura 3.2

Gli OTFTs polimerici, non potendo giovare di tale proprietà di autoallineamento, hanno raggiunto prestazioni analoghe solo in seguito allo sviluppo di tecniche di sintesi avanzate, tali da permettere la fabbricazione di pellicole altamente ordinate. A questo risultato ha contribuito la scelta di polimeri regioregolari^{A25} (ovvero polimeri in cui i *gruppi laterali* legati ai carboni sono disposti con elevata regolarità lungo la catena polimerica), tali da favorire la sovrapposizione tra orbitali di molecole vicine portando così a un miglior trasporto inter-molecolare delle cariche.

Il grafico sotto riporta l'incremento della mobilità al migliorare della tecnologia, fino al 2002. I valori attualmente riportati in letteratura [4] non differiscono molto da quelli massimi del grafico.

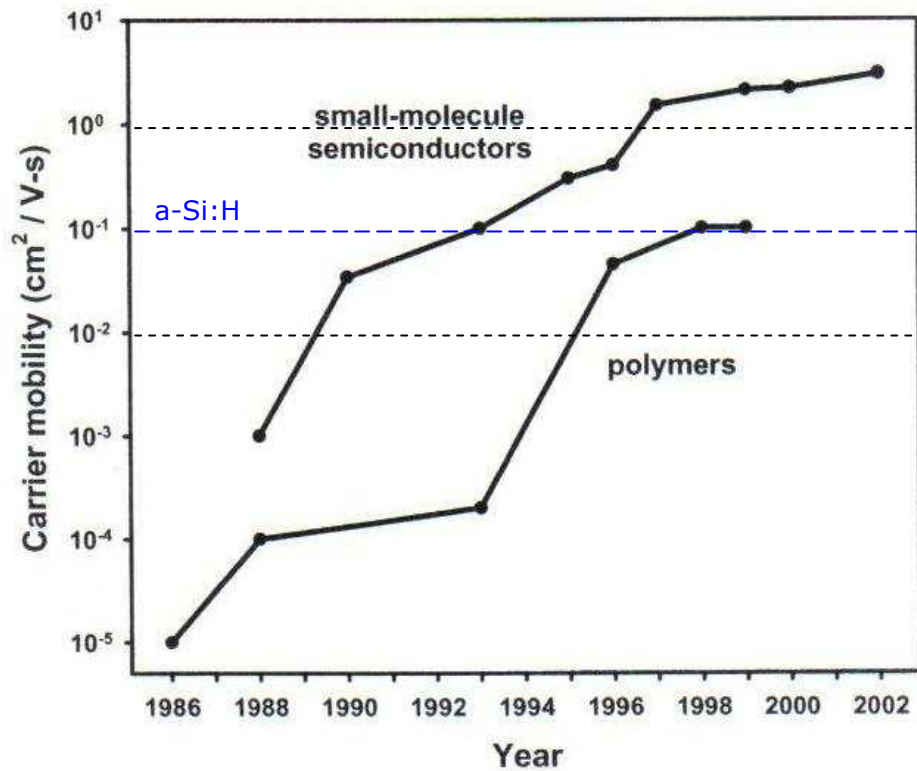


figura 3.3

NOTA: per motivi storici, legati al meccanismo di conduzione nei polimeri (si veda in merito la sezione 4.3.1), i dati qui riportati si riferiscono a semiconduttori organici tipo p. Dati analoghi per OTFTs tipo n vengono presentati in sezione 4.4

REFERENCES:

[4] A. Facchetti, "Semiconductors for Organic Transistors", *Materials Today*, vol.10, Issue 3, pp. 28-37, March 2007, reperibile tramite <http://www.sciencedirect.com>

figura 3.2: <http://www.faculty.jacobs-university.de/dknipp/group/research.htm>

figura 3.3: prelevata dalla fonte [1]

4. OTFTs

4.1 ARCHITETTURA DEI DISPOSITIVI

Nello studio degli OFETs vengono utilizzate strutture verticali con isolamento di gate. Se ne distinguono i quattro tipi riportati in figura 2.2.3, a seconda che il gate venga configurato sopra il layer attivo (A, B) o a contatto con il substrato (C, D), e che i contatti di source e drain siano complanari al canale (A, D) o in assetto sfalsato rispetto ad esso (B, C).

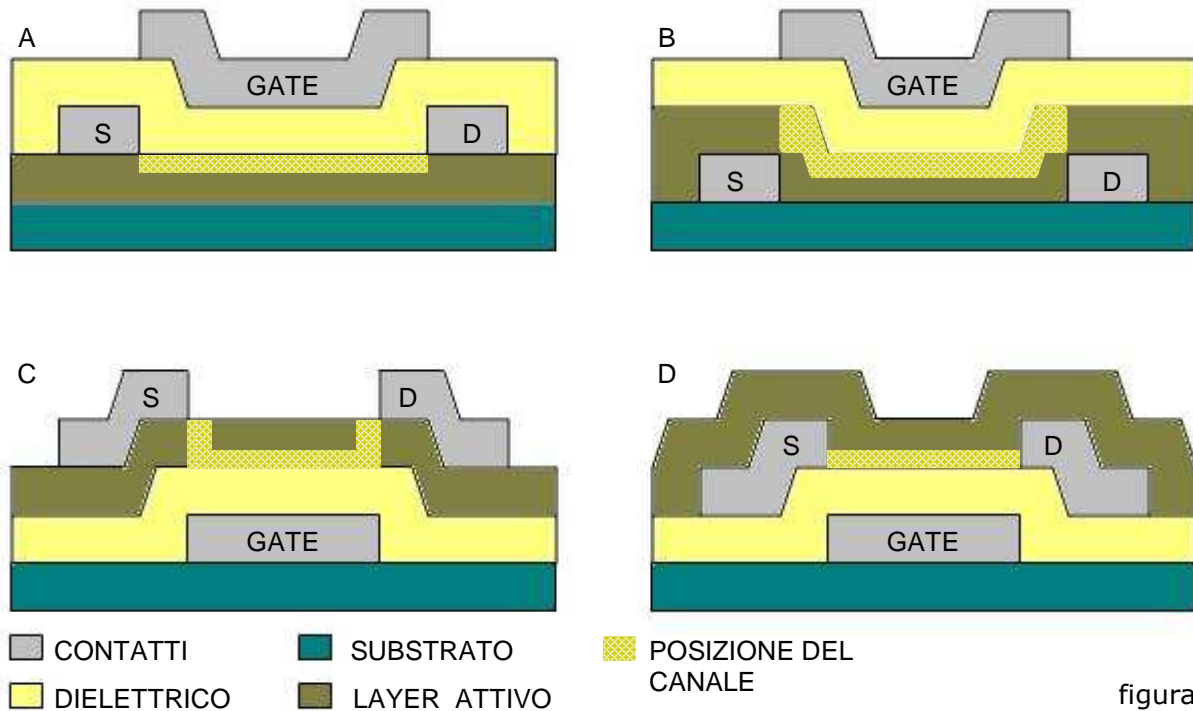


figura 4.1

Le architetture più utilizzate sono le C e D e prendono il nome rispettivamente di top-contact (TC) e bottom-contact (BC) a seconda della posizione dei contatti di source e drain rispetto al layer attivo. In alternativa si può indicare esplicitamente la collocazione del gate oltre a quella dei contatti di source e drain, mantenendo per TC e BC il significato appena introdotto. Così, per esempio, la struttura B è BC/TG (bottom contact/top gate).

Può capitare che, ai fini dei test, la coppia substrato-gate venga sostituita con un più sbrigativo strato di silicio facente anche funzione di gate. In questo caso il dielettrico è ossido di silicio.

4.2 PROBLEMATICHE LEGATE ALLA SCELTA DEI MATERIALI: una introduzione

4.2.1 DIELETTRICO DI GATE [1]

La scelta dell'isolante di gate è fondamentale in quanto influisce sulla corrente di drain, e ciò non solo perché la corrente è linearmente proporzionale alla capacità del dielettrico, ma anche e soprattutto perché dal grado di regolarità nell'interfaccia tra dielettrico e strato attivo dipendono fenomeni (si veda il successivo § 4.3.1) che influenzano il comportamento degli OFETs: *charge trapping* (influenza la tensione di soglia del dispositivo e la pendenza di sottosoglia^{A22}) e *trap-assisted hopping* (determina la comparsa di correnti di perdita al gate). Pertanto sarebbe preferibile utilizzare materiali dotati di alta costante dielettrica e bassa densità di difetti attivi all'interfaccia, non fosse che le due cose sono tra loro incompatibili: al crescere della prima aumenta la polarità e quindi il disordine energetico all'interfaccia, con conseguente calo della mobilità. Dovendo scegliere risulta preferibile sacrificare un'alta capacità di gate a vantaggio della mobilità; in questo caso come isolante viene utilizzato ossido di silicio, che ha una costante dielettrica non troppo alta e fornisce una base liscia e regolare a livello atomico sulla quale depositare lo strato attivo, così da promuoverne l'ordine molecolare. In alternativa si può sostituire lo strato di dielettrico con una struttura isolante multistrato che alterni film organici e inorganici: i primi provvedono a fornire flessibilità e buon interfacciamento, i

secondi una costante dielettrica alta; il difetto implicito è un aumento dello spessore del dispositivo che comporta un calo della flessibilità complessiva.

4.2.2 RESISTENZE DI CONTATTO [1]

I contatti di source e drain sono responsabili dell'iniezione ed estrazione delle cariche e giocano un ruolo critico nel dispositivo. C'è da notare che di base gli elettrodi di source e drain sono in contatto diretto col semiconduttore, ovvero non vi sono strati di interfacciamento drogati come nei MOSFETs, così che regione di source (drain) e contatto di source (drain) coincidono.

Questa tematica è tanto attuale quanto complessa e in questa sede ci limiteremo a fornire una panoramica delle problematiche esistenti.

Il problema principale in cui si incorre consiste nel fatto che le giunzioni metallo-polimero tendono ad essere di tipo Schottky anziché ohmiche, e questo comporta una barriera di potenziale ΔV alla conduzione che può essere anche superiore a quella dovuta alla resistenza stessa di canale. La situazione migliora solo parzialmente utilizzando contatti organici anziché metallici, mentre sono state investigate strutture ibride metallo/organico/layer risultate equiparabili alle regioni drogate di source/drain, con un miglioramento delle proprietà di iniezione della carica.

Superare questo problema richiede una scelta accurata del materiale di contatto tale da allineare il livello energetico di conduzione nel semiconduttore organico col livello di Fermi E_F del metallo. Nel caso dei pOFETs le cariche sono lacune, e vengono condotte in banda di valenza, cioè nel livello HOMO^{A13} della molecola; di conseguenza si chiedono valori alti della funzione lavoro^{A11} Φ_{met} del metallo così da allineare E_F con E_{homo} . I metalli che meglio soddisfano questa richiesta sono oro ($\Phi_{\text{met}} = 5.1\text{eV}$) e platino ($\Phi_{\text{met}} = 6.35\text{eV}$). Viceversa nel caso degli nOFETs si chiederà di allineare E_F con E_{lumo} ^{A15} per agevolare la transizione degli elettroni attraverso la giunzione, e quindi saranno da preferire metalli con bassi valori della funzione lavoro ($2\div 3\text{eV}$).

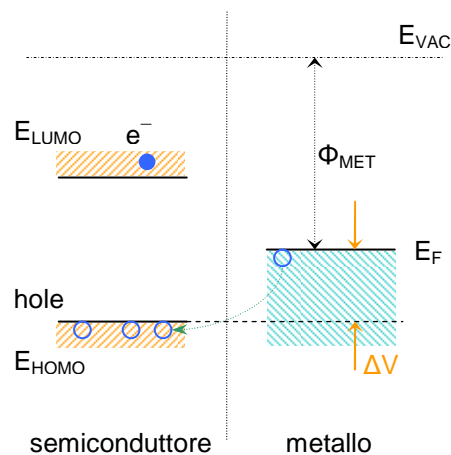


figura 4.2

Nell'immagine, ΔV è la barriera di potenziale alla conduzione delle lacune ed E_{vac} è il livello energetico del vuoto ($\text{vac} = \text{vacuum}$), cioè idealmente lo zero energetico.

Il discorso fin qui fatto sembrerebbe rendere il problema dei contatti di facile soluzione; tuttavia quello esposto è solo un modello semplificato della giunzione, che non tiene conto degli effetti di disturbo all'interfaccia. Oltre a stati trappola interfacciali, che possono essere controllati con una accurata scelta dei materiali e del processo di fabbricazione, è presente un effetto particolare e di difficile previsione: la formazione di uno strato di dipoli elettrici. Questo fenomeno dipende dalle interazioni elettrochimiche all'interfaccia tra semiconduttore organico e metallo e in quanto tale non è proprietà dei singoli materiali quanto della coppia; l'effetto consiste in un aumento anche considerevole (fino a 1eV) di ΔV . Si noti che l'architettura del dispositivo pesa sul risultato finale, in quanto una struttura BC espone al layer un'area di interfaccia maggiore di una struttura TC.

Le resistenze di contatto R_d ed R_s corrispondenti a questa situazione risultano essere non lineari e difficili da modellizzare; tuttavia un modello che volesse descrivere accuratamente un OFET dovrebbe tenerne conto, e adeguare le formule sui valori effettivi di V_{gs} e V_{ds} successivi alla caduta di tensione ai contatti. Questo carattere non lineare cala al crescere dell'ordine strutturale della pellicola organica all'interfaccia di contatto, segno che l'iniezione delle cariche ne viene agevolata. Ulteriori miglioramenti sono ottenibili interponendo tra metallo e layer attivo monostrati organici SAM (self-assembling monolayers – monostrati

autoassemblanti) capaci di interfacciarsi bene col metallo ad una interfaccia e promuovere l'ordine morfologico del layer all'altra.

4.3 pOFETs

4.3.1 MECCANISMO DI CONDUZIONE DELLE LACUNE NEI POLIMERI

Si procede ora col descrivere il meccanismo di conduzione che agisce nel layer organico dell'OFET. La trattazione verrà sviluppata su tre livelli: conduzione intra-molecolare, conduzione inter-molecolare, fenomeni di ostacolo alla conduzione nel layer organico. Quanto seguirà viene detto per polimeri, ma si estende agli oligòmeri.

4.3.1.a CONDUZIONE INTRA-MOLECOLARE

I) CONDUCEBILITÀ INTRINSECA

I conduttori organici sono materiali costituiti da polimeri insaturi^{A14} coniugati^{A34}.

Normalmente i solidi organici sono isolanti, cioè gli elettroni non hanno la possibilità di muoversi liberamente nella molecola. Nei polimeri tradizionali infatti gli elettroni di valenza dei carboni lungo la catena centrale formano legami covalenti (di tipo σ) tra orbitali ibridi sp^3 . Tali elettroni σ hanno bassa mobilità e non contribuiscono alla conduttività elettrica del materiale.

La situazione è completamente diversa nei sistemi insaturi. Questi possiedono uno scheletro di carbonio nel quale si alternano legami σ singoli e doppi (sovrapponendo orbitali ibridi di tipo sp^2) mentre resta disponibile un elettrone di valenza nell'orbitale

p non ibridato giacente sul piano normale al polimero; questo orbitale stabilisce un legame π ^{A34} con gli altri orbitali p adiacenti dando vita a legami coniugati lungo tutta la catena.

Ad esempio (figura 4.3) l'etilene contiene un doppio legame C=C che una volta aperto (come necessario al processo di polimerizzazione) dà vita al polietilene, saturo e quindi isolante. Il poliacetilene invece (precursore^{A23} l'acetilene, che contiene un triplo legame C≡C) è insaturo e ciò lo rende un sistema coniugato.

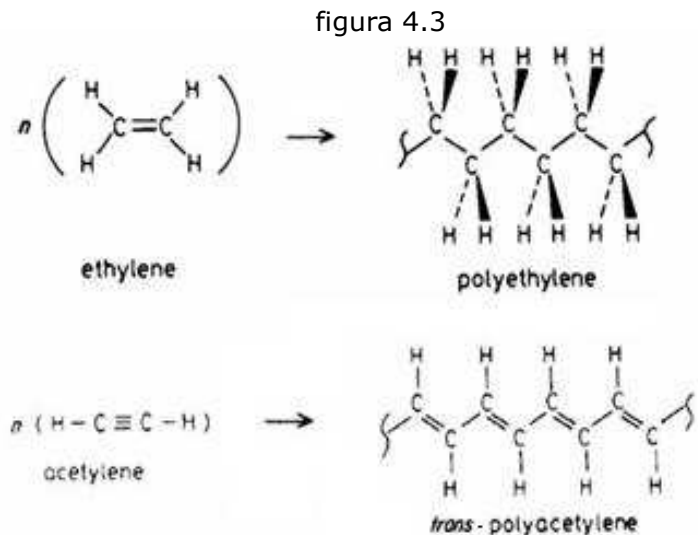
All'aumentare del numero di legami coniugati, ovvero all'aumentare della lunghezza della catena polimerica, diminuisce il valore dell'*energy gap* tra la banda di valenza VB (formata dagli orbitali π ^{A34} di *legame*) e quella di conduzione CB (formata dagli orbitali π^* di *antilegame*). Tale valore tende asintoticamente a 1.3÷2eV, troppo alto per avere eccitazione spontanea da VB in CB a temperatura ambiente. Da un punto di vista fisico, la ragione di questo fenomeno risiede nel fatto che il sistema π è solo parzialmente delocalizzato a causa della *distorsione di Peierls*⁽⁴⁾, e ciò implica che gli elettroni non sono completamente liberi di muoversi (come succede invece nei metalli). Ciononostante questi sistemi mostrano una conduttività elettrica nettamente superiore rispetto a quella dei sistemi non coniugati.

II) DROGAGGIO

Per avere una migliore conducibilità è necessario drogare il polimero, addizionandolo con sostanze diverse capaci di generare dei sistemi *bipolaronici* (che qui descriviamo). La formazione di questi sistemi determina la comparsa nell'*energy gap* di livelli intermedi tra VB e CB capaci di alzare la conducibilità da $10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ fino a $10^3\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Un forte ordine reciproco tra catene adiacenti alza ulteriormente questo valore.

È bene mettere subito in chiaro che il drogaggio nei polimeri non è di tipo sostituzionale (come avviene nel silicio) ma piuttosto un trasferimento elettronico, cioè un processo redox. Si parla anche di drogaggio *intrinseco*, contrapposto a quello *estrinseco* consistente nell'aggiunta di metallo in polvere (fino al 50% della massa totale) al solido organico; in quest'ultimo caso viene anche usato il termine di *metalli sintetici*.

Un criterio importante per la selezione di polimeri potenzialmente conduttori è quindi la facilità con cui il sistema può essere ossidato o ridotto. Questo criterio giustifica la scelta di polimeri coniugati, poiché gli



elettroni π ^{A34} possono essere facilmente aggiunti o rimossi senza perturbare troppo lo scheletro σ che tiene insieme il polimero.

La reazione di ossidazione porta via un elettrone da un punto della catena e lo cede poi ad un altro punto della catena, che conseguentemente si riduce (la cessione dell'elettrone comporta un riarrangiamento dei legami che porta ad una commutazione dei legami doppi e semplici sulla porzione di catena interessata dal fenomeno). Questo elettrone localizzato lascia dietro di sé una lacuna localizzata in un settore distorto del polimero (settore che è esteso in lunghezza a più atomi adiacenti); questo complesso costituisce un *polarone* ^{A24}. Si osservi come la distorsione strutturale sia possibile solo in virtù del maggiore grado di libertà spaziale che possiede un polimero rispetto a un reticolo cristallino rigido, come il silicio.

Il polarone si manifesta nella struttura a bande attraverso stati localizzati simmetrici, interni al gap VB-CB, con il livello più basso occupato dall'elettrone.

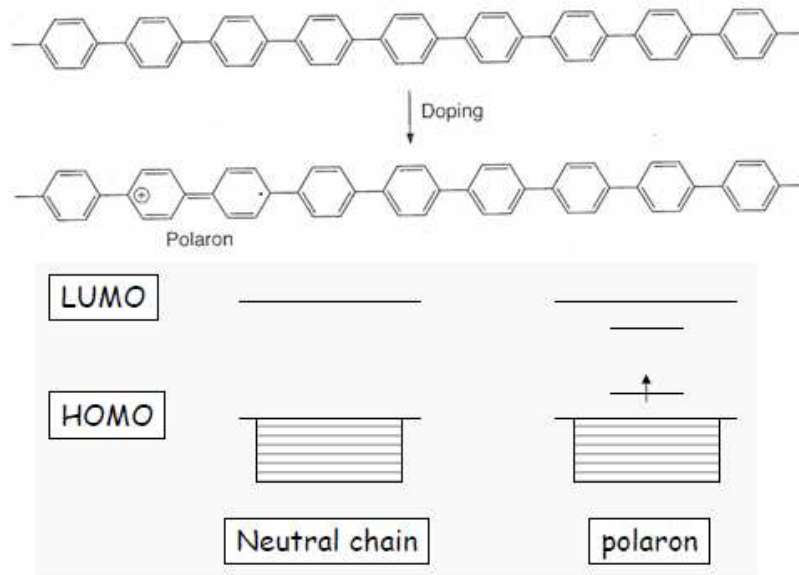


figura 4.4

Se ora si estrae un secondo elettrone dal polimero possono verificarsi due casi: l'elettrone viene rimosso da una seconda sezione della catena, generando un altro polarone (a); oppure viene rimosso l'elettrone già rimosso dalla prima sezione (quindi lo si separa definitivamente dal polimero) dando vita ad una struttura detta *bipolarone*, costituita da due cationi però fortemente accoppiati dalla distorsione locale del polimero (b).

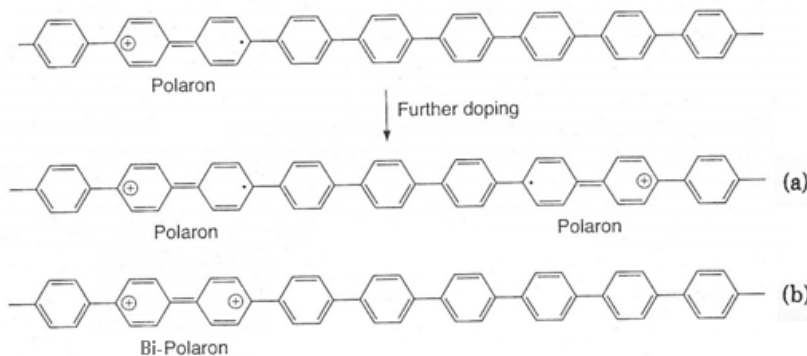
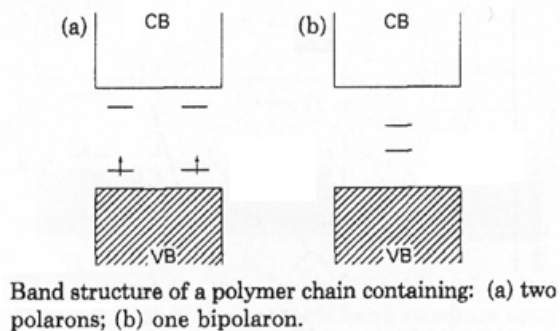


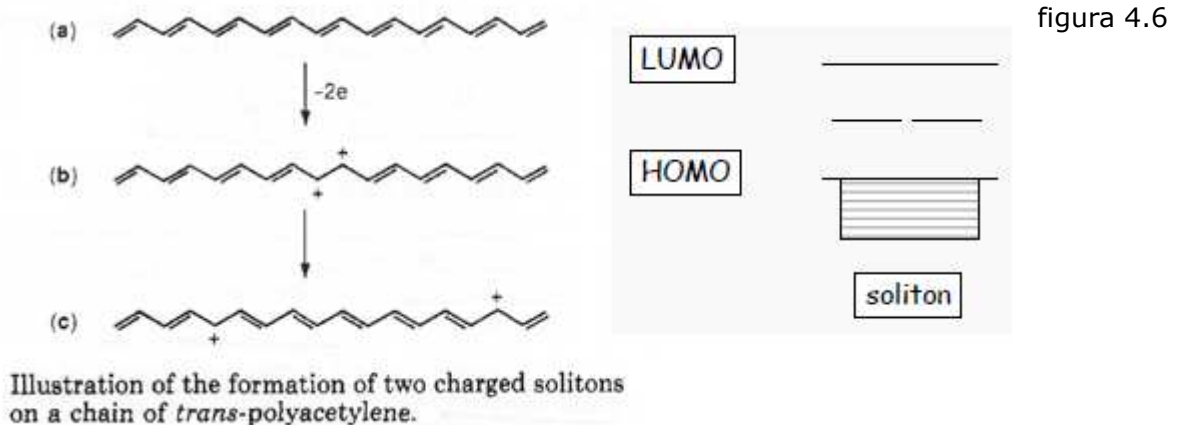
figura 4.5



Questa seconda situazione è in genere quella che si verifica poiché risulta essere più conveniente (stabile) da un punto di vista energetico (in sostanza i due cationi abbassano lo stato energetico complessivo condividendo la stessa distorsione reticolare). Ciò implica peraltro che l'energia guadagnata attraverso la distorsione reticolare è maggiore della repulsione coulombiana tra le due cariche, di segno uguale e confinate nella medesima regione di spazio.

Se si formano molti bipolaroni i livelli energetici relativi possono fondersi e formare una banda continua, responsabile della conducibilità nei polimeri drogati. Equivalentemente si può dire che i bipolaroni costituiscono delle buche di potenziale tramite le quali gli elettroni possono spostarsi lungo la catena (aggirando i problemi dovuti alla distorsione di Peierls), anche se trattandosi di un drogaggio tipo p è formalmente più corretto dire che a spostarsi sono i polaroni.

In alcuni casi (dipendenti dalla geometria del polimero) può risultare più stabile per la molecola separare i due cationi che prendono così ciascuno il nome di *solitone*. Ogni solitone separa la catena in domini speculari (rispetto all'alternanza dei legami – si osservi come la capacità dei solitoni di invertire i legami al loro passaggio sia diretta conseguenza del forte accoppiamento col reticolo). In figura è riportato il caso del trans-Poliacetilene.



In questo caso ovviamente la conduzione è affidata al movimento del solitone lungo la catena.

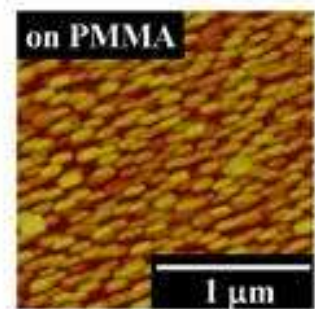
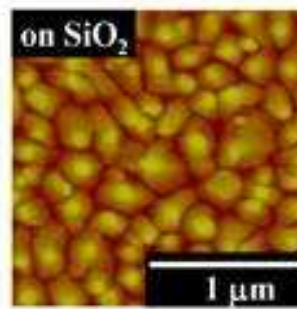
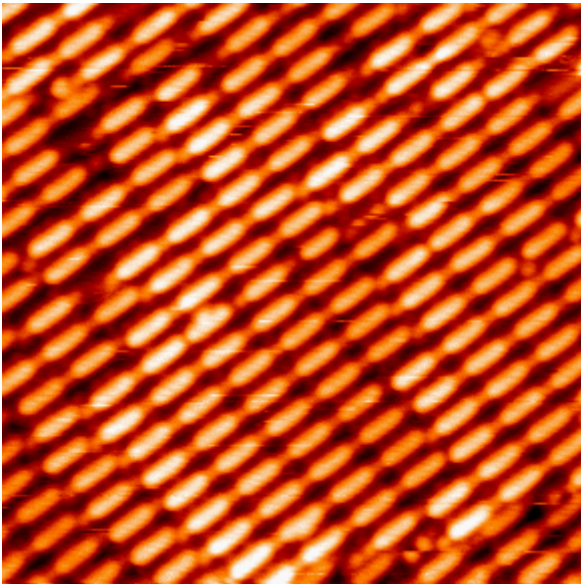
Riassumendo, la conduzione all'interno di un polimero drogato avviene lungo la dorsale e coinvolge stati localizzati (polaroni, bipolaroni, solitoni) accoppiati con lo scheletro molecolare; tali stati possono viaggiare lungo la catena polimerica senza cambiare forma, commutando i legami da semplici a doppi (e viceversa) al loro passaggio.

Si osservi come la presenza dei polaroni renda gli OTFTs dei dispositivi intrinsecamente "a svuotamento" (canale già formato), cioè *normally on*.

4.3.1.b CONDUZIONE INTER-MOLECOLARE

La dinamica fin qui descritta riguardava il trasporto di carica lungo la dorsale polimerica, quindi il trasporto *intramolecolare* (si parla anche di trasporto uno-dimensionale). Per quanto concerne invece il trasporto *intermolecolare*, tridimensionale, che permette alla carica di attraversare per intero il film polimerico, la conduzione deve procedere coinvolgendo gli stati localizzati dal momento che il libero cammino medio dei portatori nei materiali organici è breve; questo viene realizzato attraverso fenomeni come l'effetto tunnel e i salti (*hopping*) assistiti da fonone (dunque la conduzione cresce con la temperatura, anche se non linearmente poiché dipendono dalla temperatura anche effetti parassiti di contatto e all'interfaccia). La probabilità che questi si verifichino è fortemente influenzata dalla morfologia della pellicola sottile e dalla densità di "impacchettamento" (*packing*) delle catene al suo interno; una bassa mobilità è direttamente correlata ad un basso ordine strutturale.

I film sottili polimerici hanno una morfologia complessa. Le catene polimeriche interagiscono per mezzo di ponti a idrogeno e legami di van der Waals, e finiscono per disporsi in fasci piatti che poi si affiancano e sovrappongono a costituire delle fibre. In figura 4.7 sotto, un fascio fortemente ordinato di molecole di pentacene.



▲ figura 4.8

◀ figura 4.7

Il comportamento elettronico della pellicola è fortemente controllato dall'ordinamento reciproco dei fasci; è evidente infatti che la conducibilità in polimeri casualmente orientati dipende dal cammino che risulta accessibile alle cariche per organizzare una corrente macroscopica di elettroni tra due contatti, dunque è ragionevole aspettarsi che l'ordine strutturale del film abbia una pronunciata influenza sul trasporto delle cariche e sulle caratteristiche elettriche del dispositivo. Detto altrimenti, la mobilità è agevolata dalla presenza di cristalliti il più estesi possibile.

Allo stato attuale la realizzazione di pellicole altamente ordinate è costosa ma fattibile; esse hanno mostrato di migliorare sensibilmente le proprietà di mobilità e quindi di conducibilità del film, seppure i valori restino più bassi di quelli tipici dell'elettronica inorganica.

Va sottolineato come la capacità dei fasci di ordinarsi dipenda anche dal grado di ordine del substrato su cui il layer organico è stato depositato. In figura 4.8 sopra, la differenza nel grado di ordinamento di un film di pentacene depositato su ossido di silicio (a sinistra) e su polimetilmetacrilato, una plastica (sigla PMMA – a destra); il primo presenta grani cristallini di dimensioni maggiori rispetto al secondo.

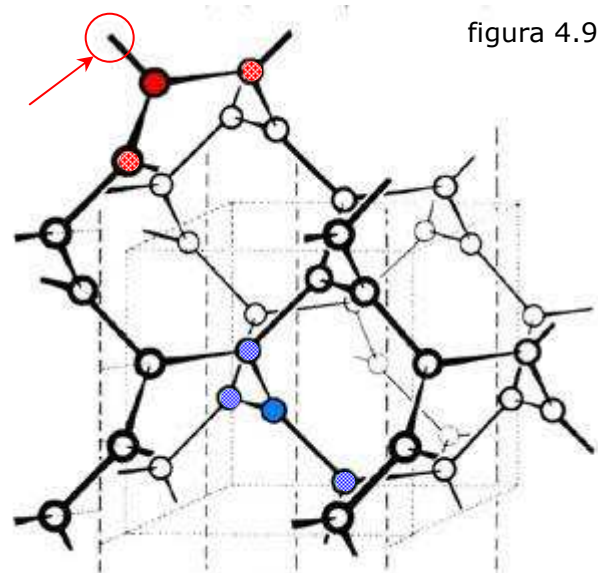
In chiusura di paragrafo si vuole sottolineare come la differenza di comportamento tra OTFTs polimerici ed oligomerici abbia una componente intrinseca nel meccanismo fisico della conduzione. Le cariche possono muoversi efficientemente lungo l'asse delle molecole in virtù della delocalizzazione; invece il trasporto intermolecolare deve coinvolgere hopping ed effetto tunnel, tali da consentire alla carica di percorrere distanze macroscopiche. Quest'ultimo rappresenta il collo di bottiglia per la mobilità nelle pellicole polimeriche, che essendo meno ordinate delle oligomeriche hanno distanze inter-molecolari in media maggiori.

4.3.1.c FENOMENI DI OSTACOLO ALLA CONDUZIONE

1) STATI TRAPPOLA NEI SEMICONDUTTORI POLICRISTALLINI E ALL'INTERFACCIA DIELETTICO-SEMICONDUTTORE

In generale in un film di materiale policristallino, sia esso organico o inorganico come il silicio, sono presenti fenomeni di ostacolo alla conduzione dovuti a difetti strutturali:

- legami insaturi, che possono aprirsi e utilizzare il doppietto, ora non più condiviso, per legarsi a due elettroni in moto sottraendoli al processo conduttivo;
- legami deboli, che possono rompersi;
- punti localmente distorti del reticolo (*i.e.* configurazioni non cristalline) che danno vita a siti di legame deboli o non passivati (ossia disponibili; sono detti legami pendenti o *dangling bonds*) all'interno del grano cristallino; lo stesso si verifica, e con maggiore densità, ai bordi di separazione tra grani cristallini adiacenti;



- dangling bonds alla superficie di contatto tra strati di materiale diverso; vengono detti *stati interfacciali di superficie*. Gli unici rilevanti ai fini dell'ostacolo che pongono alla conduzione sono quelli all'interfaccia dielettrico-layer attivo, essendo che in un TFTs la conduzione interessa solo l'area nella sua stretta prossimità.

Nell'esempio di figura 4.9, considerando la molecola come in sé finita e non parte di una molecola più grande, ogni atomo (in blu) può condividere in un legame fino a tre elettroni; quando uno o più di questi elettroni non vengono impiegati costituiscono dei dangling bounds (cerchiato in rosso).

Sotto il profilo energetico, questi difetti determinano la comparsa nell'energy gap del semiconduttore di stati energetici localizzati detti *trappole* (traps); queste sono occupabili dai portatori che perdono così la possibilità di partecipare alla conduzione di corrente. Gli stati trappola indotti da legami insaturi sono localizzati circa a metà gap e vengono detti "stati profondi" (*deep states*); quelli dovuti a legami deboli, distorti o pendenti sono localizzati in prossimità della banda di valenza o di conduzione e vengono detti "stati di coda" (*tail states*). Entrambi gli stati possono essere di due tipi:

- **stati donori**, associati ad atomi del reticolo ionizzati negativamente.
- **stati accettori** (acceptor like), neutri in assenza di legami (*stato vuoto*), si caricano negativamente non appena intrappolano un elettrone (in questa situazione lo stato viene detto *pieno*). I dangling bonds costituiscono stati accettori.

Per quanto riguarda gli OFETs, il forte accoppiamento tra cariche e catene organiche fa sì che il disturbo introdotto dagli stati interfacciali col dielettrico conti meno se comparato ai TFTs in silicio policristallino. Parallelamente la minor compattezza dei grani organici rispetto ai cristalliti di silicio rende i primi più soggetti a difetti strutturali interni al layer attivo.

II) PORTATORI CALDI (hot carriers)

Viene qui descritto il fenomeno dei portatori caldi nei transistor a effetto di campo. Esso viene presentato per i MOSFETs in silicio cristallino ma è presente anche negli OFETs, anche se in misura minore a causa del già citato forte accoppiamento tra carica e reticolo organico.

Elettroni o lacune immersi in un campo elettrico e dotati di elevata energia cinetica sono detti *portatori caldi*. Si considerino gli elettroni presenti nel canale di un nMOSFET (analoghe considerazioni valgono per le lacune in un pMOSFET). Essi vengono accelerati dal campo elettrico presente, acquisendo energia e disperdendola attraverso gli urti col reticolo in cui si muovono (*scattering*^{A30} elettrone-fonone); se però l'energia guadagnata è troppo elevata lo scattering non riesce a disperderla tutta e l'elettrone diventa un portatore caldo. Ciò conferisce all'elettrone una probabilità non trascurabile di compromettere l'integrità strutturale del reticolo (ionizzandolo) come anche di uscire dal canale e penetrare nell'ossido di gate o nel bulk. Gli scenari sono molteplici:

- A.** l'elettrone può trapassare completamente l'ossido raggiungendo il gate; in questo caso si viene a misurare una corrente di perdita (*gate leakage current*) al gate;
- B.** sia che l'elettrone raggiunga il gate, sia che penetri solo parzialmente nell'ossido rimanendovi intrappolato (*charge trapping*), il suo passaggio attraverso l'interfaccia ossido-semiconduttore degrada quest'ultima creando degli stati trappola; questi non solo riducono, intrappolandoli, i portatori liberi nel canale, ma penalizzano anche tramite scattering la mobilità delle cariche libere in moto in prossimità dell'interfaccia. Le trappole inoltre possono fungere da trampolino permettendo ad altri portatori caldi di penetrare nell'ossido;
- C.** l'elettrone può cedere la sua energia per impatto generando un eccitone^{A5}, il quale sotto l'effetto del campo elettrico verticale tra gate e bulk si può dissociare in una lacuna calda (che penetra nel bulk) e un elettrone caldo (che penetra nell'ossido di gate);

Le lacune calde sono meno penetranti degli elettroni caldi ma generano trappole più spesso (nel 2.5% dei casi contro lo 0.7% degli elettroni caldi).

Una prolungata iniezione di portatori caldi determina danni permanenti, tali da modificare le principali caratteristiche tensione-corrente del dispositivo. Il degrado interessa soprattutto la parte di canale più vicina al drain, l'unica sottoposta ad un elevato picco di campo elettrico laterale (quello diretto lungo il canale).

I cambiamenti nelle caratteristiche sono imputabili a tre fattori che agiscono a diversi livelli nella struttura del transistor, e così riassumibili:

1. *Intrappolamento di carica* nell'ossido: determina uno spostamento della tensione di soglia del MOSFET. La presenza di carica positiva determina negli nMOS uno *shift* di soglia negativo (dal

momento che richiama elettroni alla regione di interfaccia, agevolando la formazione del canale), mentre cariche negative spostano la soglia a valori più alti. Nei pMOS i ruoli si invertono.

2. *Carica intrappolata all'interfaccia* tra ossido e canale: determina un cambiamento nella trasconduttanza imputabile allo *scattering* coulombiano generato da tale carica (viene ridotta la mobilità dei portatori di canale).
3. Presenza di *trappole all'interfaccia*: determinano un calo della pendenza delle caratteristiche in regime di *sottosoglia*^{A9} (la conduzione non può avvenire se prima non sono state riempite le trappole, e questo rallenta la transizione tra gli stati OFF e ON).

Riassumendo, le cariche iniettate contribuiscono dapprima a riempire gli stati trappola situati nell'energy gap; col crescere di $|V_{gs}|$ e del livello di iniezione delle cariche, gli stati trappola vengono riempiti e il livello di Fermi del layer attivo nella regione di interfaccia con l'ossido di gate raggiunge la soglia di mobilità (cioè di conduzione). Le cariche iniettate si muovono (attraverso polaroni, salti o effetto tunnel) sotto l'influenza del campo elettrico e raggiungono il morsetto di uscita. Le performance sono largamente limitate da disordine molecolare, densità e distribuzione di stati trappola (*traps*) elettricamente attivi, presenza di impurità, proprietà d'interfaccia tra ossido di gate e layer attivo; la breve lunghezza di *screening*^{A31} fortunatamente limita il numero totale di cariche interagenti con le trappole.

NOTE:

(4) Distorsione di Peierls o transizione di Peierls o dimerizzazione: distorsione che affligge la struttura di un cristallo monodimensionale rendendolo energeticamente più stabile ma producendo periodiche fluttuazioni nella densità degli elettroni (dette onde di densità di carica) che riducono la sovrapposizione tra funzioni d'onda^{A10} di elettroni adiacenti abbassando il grado di delocalizzazione; questo effetto è detto anche di *disordine debole*, contrapposto alle distorsioni reticolari (*disordine forte*) generate da legami non passivati o impurità.

BIBLIOGRAFIA della sezione 4.3.1:

Per la stesura di questa sezione sono state analizzate diverse fonti (necessariamente, dovendo l'autore acquisire familiarità coi concetti che andava ad esporre), prendendo da molte soltanto concetti o definizioni; queste ultime vengono comunque segnalate per completezza. Un discorso analogo varrà per la bibliografia della sezione 4.4.1. In merito al meccanismo di conduzione per polaroni l'autore riconosce l'importanza assunta dalla fonte [5] per chiarezza e linearità di esposizione.

Si riportano di seguito le fonti relative ai diversi paragrafi di questa sezione (4.3.1):

sezioni 4.3.1.A e 4.3.1.B:

- [5] F. Negri, "Metalli e semiconduttori organici", reperibile all'indirizzo <http://www.ciam.unibo.it/models/fabry/corso-semiconduttori-parte-05-2006-2007.pdf>
- [6] https://sirad.pd.infn.it:18443/papers/Tesi/Sant/2_Effetti%20da%20rad.doc
- [7] E. Tamburri, "Nanocompositi^{A18} innovativi a base di Polimeri conduttori e nanotubi di carbonio: preparazione, caratterizzazione e applicazioni", Tesi di Dottorato (2008), reperibile all'indirizzo <http://dspace.uniroma2.it/dspace/bitstream/2108/485/1/Tesi.pdf>
- [8] C.G. Cameron, "Enhanced Rates of Electron Transport in conjugated-Redox Polymer Hybrids", Tesi di Dottorato (2000), reperibile all'indirizzo <http://mighty.caltech.edu/colin/science/past/PhD/html-thesis/thesis.html>
- [9] http://dcssi.istm.cnr.it/CORSO%20IPERTESTUALE/StatoSolido/RelazStrutt_6/modelli.htm
- [10] C. Bertarelli, "Polimeri semiconduttori: sintesi e proprietà", reperibile all'indirizzo http://home.dei.polimi.it/sampietr/ESO/01%20ESO_polimeri_b.pdf
- [11] <https://corsi.chem.polimi.it/gambarotti/Lezioni/Benzene%20e%20grafite.pdf>

sezione 4.3.1.C:

- [12] F. Driussi, "Indagine sperimentale sulla Fenomenologia e sui Meccanismi fisici di degrado in tecnologie CMOS 0.5-0.25 μm ", Tesi di Laurea (2000), reperibile all'indirizzo <http://www.diegm.uniud.it/driussi/biografia/tesi/html.html>
- [13] A. Pecora, "Caratteristiche elettriche dei TFT a silicio policristallino", 2004; reperibile all'indirizzo [www.fis.uniroma3.it/ tmp/capitolo2.pdf](http://www.fis.uniroma3.it/tmp/capitolo2.pdf)
- [14] http://galileo.cincom.unical.it/corsi/modellistica/Modellistica_files/Appunti%20Modellistica_3.pdf

[15] C. Charbonniaud, S. De Meyer, R. Quéré, J.P. Teyssier, "Electrothermal and trapping effects characterisation of AlGaIn/GaN HEMTs", Gallium Arsenide applications symposium. GAAS 2003, 6-10 October 2003, Munich, reperibile all'indirizzo <http://amsacta.cib.unibo.it/476/>

figura 4.3: prelevata da

http://dcssi.istm.cnr.it/CORSO%20IPERTESTUALE/StatoSolido/Prop_elett_8/metalli_organic.htm

figura 4.4: prelevata dalla fonte [5]

figura 4.5: prelevata dalla fonte [5]

figura 4.6: prelevata dalla fonte [6]

figura 4.7: prelevata da L. Gavioli, M. Fanetti, M. Padovani, D. Pasca and M. Betti, "Quasi 1D pentacene structures assembled on the vicinal Cu(119) surface", Surface Science, 2004, vol.566-568, pp.624-627 reperito tramite <http://uniroma1.cineca.it/>

figura 4.8: prelevata da Horng-Long Cheng, Yu-Shen Mai, Wei-Yang Chou and Li-Ren Chang, "Influence of molecular structure and microstructure on device performance of polycrystalline pentacene thin-film transistors", Applied Physics Letters, vol.90, Issue 17, #171926 (2007), reperibile all'indirizzo <http://research.ncku.edu.tw/re/articles/e/20071214/5.html>

figura 4.9: immagine rielaborata prelevata da

http://dcssi.istm.cnr.it/CORSO%20IPERTESTUALE/StatoSolido/chimstru_2/images/Image86.jpg

4.3.2 RELAZIONE TENSIONE-CORRENTE nei MOSFETs in silicio monocristallino

Il termine di paragone spontaneo per gli OFETs è rappresentato dai MOSFETs in silicio monocristallino, e i modelli più semplici di funzionamento dei primi sfruttano tuttora le equazioni dei secondi; per questo motivo si è ritenuto opportuno riportarle.

Il comportamento di un OFET segue in linea di principio la logica già nota per i MOSFETs a svuotamento in silicio cristallino. Il canale conduttivo è già aperto a $V_{GS} = 0V$; le lacune sono iniettate nel canale dal terminale di drain in seguito all'applicazione di un potenziale $V_{DS} < 0$. Per valori elevati di $|V_{DS}|$ il dispositivo entra in regione di saturazione. Questa descrizione nasconde però due concetti fondamentali: primo, che i meccanismi fisici alla base della conduzione di carica nei dispositivi organici sono molto diversi rispetto a quelli presenti nei MOSFETs in silicio (come approfondito in sezione 4.3.1); secondo, che nonostante questo si possono comunque descrivere bene i componenti organici con le equazioni dei MOSFETs. Di conseguenza, nella trattazione che seguirà si presenterà il comportamento elettrico degli OFETs nell'ottica delle equazioni dei MOSFETs, definendo tanto più "ideale" il loro comportamento quanto più se ne avvicinano.

Vengono elencate le relazioni matematiche che descrivono i pMOSFETs a svuotamento nelle regioni di funzionamento lineare (LIN) e di saturazione (SAT). Si assume:

$$\begin{cases} V_{GS} < 0 \\ V_{Th} > 0 \\ V_{DS} < 0 \\ I_D = I_{DS} < 0 \end{cases} \quad \text{tensione di soglia}$$

Le regioni di funzionamento sono individuate dalle condizioni:

$$V_{GS} < V_{Th} \wedge \begin{cases} V_{DS} > V_{GS} - V_{Th} & \text{ON, LIN} \\ V_{DS} < V_{GS} - V_{Th} & \text{ON, SAT} \end{cases}$$

$$V_{GS} > V_{Th} \quad \text{OFF}$$

In regime di funzionamento LIN vale per la corrente I_D l'espressione:

$$I_D = \frac{W\mu C_i}{L} \left[(V_{GS} - V_{Th})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (1)$$

che per $|V_{DS}| \ll 1$ si semplifica in:

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

In esse si è posto W = larghezza di canale, L = lunghezza di canale, μ = mobilità dei portatori di carica (lacune) nel canale, C_i = capacità per unità di area pari a:

$$C_i = \frac{\epsilon}{t_i} \quad (3)$$

dove ϵ è la costante dielettrica dell'isolante di gate e t_i ne è lo spessore.

Si pone inoltre di chiamare $k' = \mu C_i$.

In regime di funzionamento SAT vale invece la relazione:

$$I_D = \frac{W \mu C_i}{2L} (V_{GS} - V_{Th})^2 = \frac{1}{2} k' \left(\frac{W}{L} \right) (V_{GS} - V_{Th})^2 \quad (4)$$

4.3.3 COMPORTAMENTO ELETTRICO – caratteristiche ed estrazione dei parametri

I parametri elettrici degli OTFTs sono ancora, allo stato attuale, largamente influenzati da fattori parassiti non lineari, non tutti completamente spiegati. Alcuni sembrano essere intrinseci ai materiali organici usati come layer attivo, altri compaiono in seguito alla fabbricazione della pellicola, altri ancora risultano da interazioni all'interfaccia tra strato attivo e dielettrico. Questa stretta dipendenza delle non idealità dalla scelta dei materiali rende difficile sviluppare un modello di comportamento elettrico che sia valido per il generico OFET. Per questo motivo la presente sezione tratta e riporta nel dettaglio solo le misure (con relativi grafici) effettuate da un gruppo di ricerca [1b] per poi farne un confronto sintetico con quelle registrate da altri gruppi.

Nel valutare le proprietà elettriche degli OTFTs i parametri più utili sono la mobilità per effetto di campo, il rapporto di corrente ON/OFF, la pendenza di sottosoglia e la tensione di soglia. Questi parametri vengono estratti dalle caratteristiche I_D - V_{DS} e I_D - V_{GS} usando le relazioni riportate nel paragrafo precedente.

L'apparato sul quale il gruppo (ref. [1b]) ha effettuato le proprie misure consisteva in un OTFT in pentacene con architettura BG/TC fabbricato su un substrato in silicio cristallino drogato facente anche funzione di gate. Il dielettrico era ossido di silicio. Per i contatti di source e drain è stato utilizzato oro. I valori cui fare riferimento nella lettura delle misure sono $L = 50\mu\text{m}$, $W = 270\mu\text{m}$, $t_{ox} = 333\text{nm}$.

La figura 4.10 mostra la caratteristica tensione-corrente (I_D - V_{DS}) per diversi valori di V_{GS} . Le curve rassomigliano molto a quelle dei MOSFETs (che per questo paragrafo sottintenderemo essere in silicio monocristallino) eccetto che per la presenza di una relazione non lineare per $V_{DS} \approx 0$; questa introduce un ritardo alla crescita della I_D ed è indicativa di fenomeni di *charge trapping*.

La conduttanza può essere estratta in zona lineare come:

$$g_d = \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_{DS}} \right)_{V_{DS}=small} \quad (5)$$

mentre la mobilità si può ricavare dalla definizione di transconduttanza utilizzando la (1) e riferendosi al grafico riportato in figura 4.11:

$$g_m = \left(\frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS}=small, const.} = \frac{W \mu C_i}{L} (V_{DS}) \quad (6)$$

Risolvendo nella mobilità si ottiene:

$$\mu = \frac{g_m L}{W C_i} \left(\frac{1}{V_{DS}} \right)_{V_{DS}=small, const.} \quad (7)$$

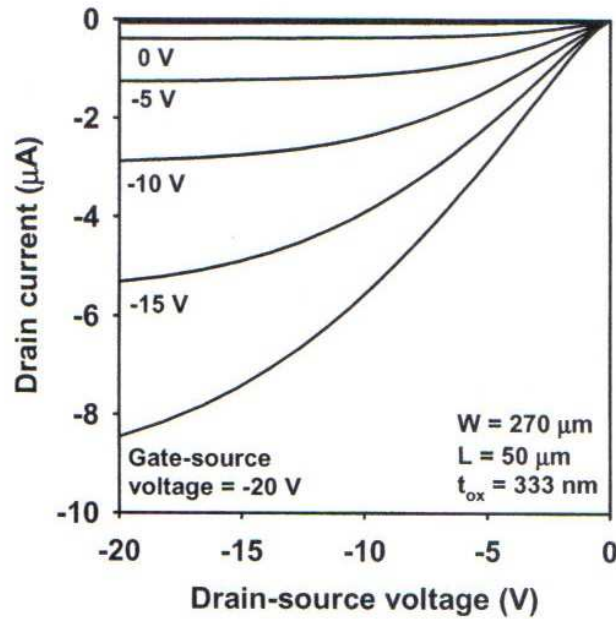


figura 4.10

La figura 4.11 mostra la caratteristica I_d - V_{gs} per $V_{ds} = -1V$. Il valore di soglia, V_{Th} , può essere estratto ricavando la retta linearizzante (*fitting line*) e individuandone l'intercetta con l'asse delle ascisse. Viene riportata anche, calcolata punto per punto, la mobilità massima come indicata dalla (7); come valore complessivo (*mobilità di gruppo*) si prende il valor medio nel range di valori di V_{gs} per i quali il dispositivo è in SAT (valore che risulta essere circa $0.3 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$). Le frecce indicano le scale cui fare riferimento.

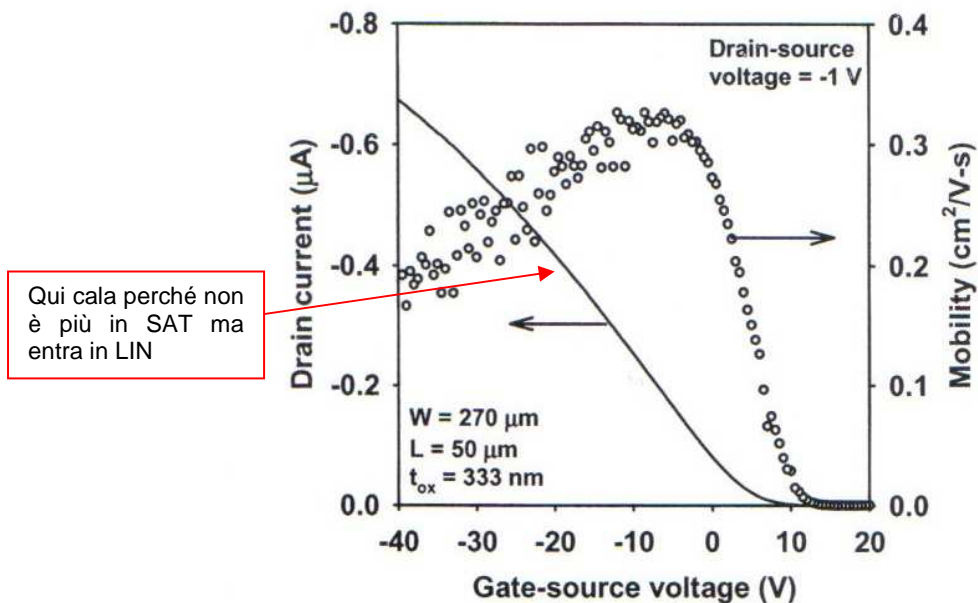


figura 4.11

La mobilità in regione di saturazione viene estratta invece dalla (4); si ottiene:

$$\mu = \frac{2L}{WC_i} \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_{GS}} \right)^2 \quad (8)$$

La figura 4.12 mostra le caratteristiche $\sqrt{I_d} - V_{gs}$ (curve riferite all'asse S_x – gruppo 1) e I_d - V_{gs} (curve riferite all'asse D_x , in scala logaritmica – gruppo 2) misurate per $V_{ds} = -40V$ e $-10V$. Le curve del gruppo 1 sono facilmente rettificabili (fintanto che $|V_{gs}|$ non cresce troppo, poiché allora da SAT si entra in LIN; questo è maggiormente visibile per $V_{ds} = -10V$), consentendo così l'estrazione della mobilità tramite la (8); i valori ricavati risultano essere rispettivamente $0.74 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$ e $0.35 \text{ cm}^2/V\cdot\text{s}$. La differenza risulta da effetti di contatto nonché dalla dipendenza della mobilità dalla polarizzazione del gate (quindi, in corrispondenza, dalla densità planare di portatori nello strato di accumulazione di carica – si veda il successivo §4.3.4).

Le caratteristiche $\sqrt{I_d}$ - V_{gs} e I_d - V_{gs} mostrate in figura 4.12 sono anche utilizzate per estrarre tensione di soglia, pendenza di sottosoglia, e rapporto corrente diretta/inversa. La tensione di soglia si determina estrapolando la *fitting line* come già fatto per l'estrazione della mobilità; il valore dell'intercetta a corrente nulla corrisponde al valore della tensione di soglia. I valori ricavati in figura sono di circa 2V e 7V (>0, in accordo con le ipotesi poste) per $V_{ds} = -40V$ e $-10V$ rispettivamente; segnalano gli autori dello studio, questa differenza è dovuta a effetti di contatto (accennati in sezione 4.2.2), densità degli stati trappola, doping, proprietà di iniezione del contatto di source, tutti elementi non facili da ricavare a priori. V_{Th} rimane quindi un parametro da determinarsi per via sperimentale.

Il rapporto corrente diretta/inversa e la pendenza di sottosoglia sono estratti dalle curve del gruppo 2. Considerando come I_{off} la corrente di perdita del dispositivo in regione di spegnimento si ottiene un rapporto I_{on}/I_{off} pari a 10^6 ; alternativamente la corrente di perdita può essere definita come la corrente per tensione nulla al gate. Usando questa definizione, I_{on}/I_{off} è dell'ordine di $10 \div 100$.

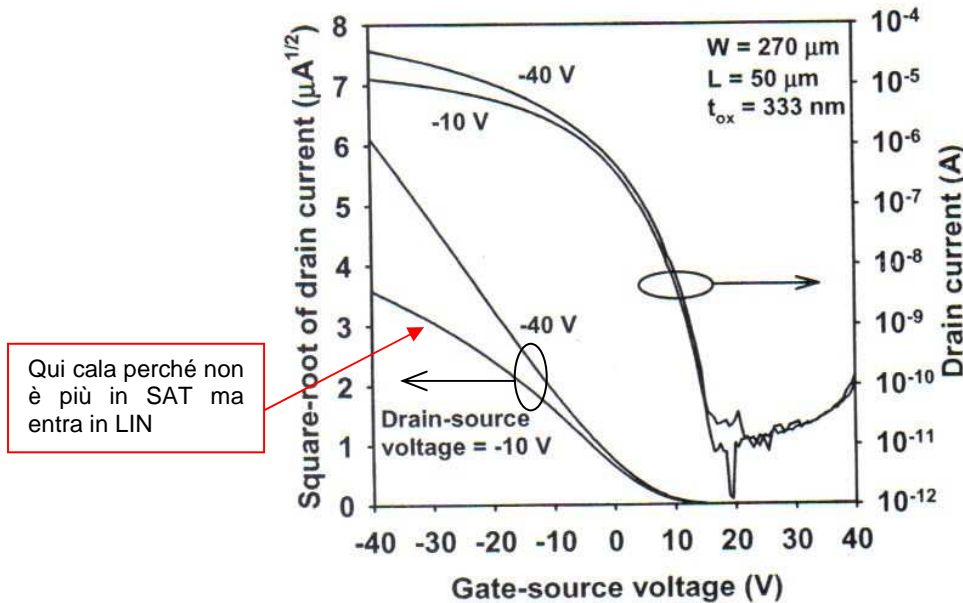


figura 4.12

La pendenza di sottosoglia, indicata con S , descrive la rapidità di accensione del dispositivo ed è definita come la variazione di V_{gs} richiesta per far variare I_d di un fattore 10 (in una regione ben al di sotto della tensione di soglia)^[*]. S è quindi data da:

$$S \triangleq \frac{\partial V_{GS}}{\partial (\log_{10} I_D)} = \left(\frac{\partial (\log_{10} I_D)}{\partial V_{GS}} \right)^{-1} \quad (9)$$

e si può determinare come l'inverso della pendenza della *fitting line* nella regione di sottosoglia della caratteristica di trasferimento (figura 4.12 gruppo 2). Per MOSFETs in silicio la pendenza della retta è prossima ai 60mV/decade; negli OTFTs assume valori più grandi, 0.1÷1 V/decade.

Ultimo parametro di rilievo è la tensione di attivazione V_{on} (si veda l'Appendice B), definita come la tensione a cui la corrente di sottosoglia inizia a salire esponenzialmente. Può essere ricavato anch'esso sperimentalmente dalla figura 4.12 gruppo 2, ricordando che un andamento esponenziale diventa lineare in scala logaritmica.

[*] cioè

$$S = \Delta V_{GS} \Big|_{\Delta(\log_{10} I_D)=1}$$

e questo si verifica per un incremento di I_d di un fattore 10, essendo:

$$\Delta(\log_{10} I_D) = \log_{10}(10I_D) - \log_{10} I_D = (\log_{10} 10 + \log_{10} I_D) - \log_{10} I_D = 1 \quad \square$$

Le espressioni fin qui utilizzate per descrivere gli OTFTs derivano, come già introdotto, da quelle dei MOSFETs e non tengono conto di molte non idealità. La principale limitazione deriva dal fatto che gli elementi che più influenzano le prestazioni complessive del dispositivo (posizione e numero degli stati

trappola, effetti di contatto e di interfaccia, grado di ordinamento del film attivo) sono difficili da modellizzare, derivando parte dalla natura del materiale organico e parte dal processo di lavorazione impiegato. Inoltre gli OFETs reagiscono alle impurità in modo molto particolare: se da un lato ne sono sufficienti piccole concentrazioni per influenzare fortemente la tensione di soglia e la pendenza di sottosoglia (ritardandone quindi i tempi di risposta), dall'altro una volta accesi risultano capaci di funzionare correttamente anche in presenza di concentrazioni tali da guastare un MOSFET.

Presentiamo ora una breve panoramica per campione dei risultati ottenuti negli ultimi anni:

#	ref #	anno	architettura	materiale organico impiegato	mobilità μ [cm^2/Vs]	Ion/Ioff	tensione di soglia [V]	S [V/dec]	note
1	16	2001	BC	pentacene	0.8 (sat) 0.55 (lin)	10^7	8	1	W/L=220 μm /20 μm contatti funzionalizzati*
2	17	2007	TC	pentacene	0.24	7.1×10^4	-1.73	0.27	W/L=200 μm /30 μm
3	18	2009	BC	polyTIPS-pentacene	0.01	4.3×10^3	5.5		spin coating solvente: clorobenzene
4	"	2009	BC	aTIPS-pentacene	5.8×10^{-7}	110	1.7		spin coating solvente: cloroformio
5	"	2009	BC	TIPS-pentacene	1.2×10^{-3}	1.4×10^3	-0.8		spin coating solvente: P-xylene
6	"	2009	BC	TIPS-pentacene	6.6×10^{-4}	3.4×10^2	5.4		spin coating solvente: toluene
7	19	2010	BC	poly-tetracene	0.93×10^{-4}	330	1.2	0.06	W/L=140mm/5mm

* struttura multistrato; source e drain si interfacciano al layer attivo attraverso un monostrato molecolare organico contenente composti di azoto (elettron-accettore), finalizzato ad incrementare la densità di portatori all'interfaccia col contatto. Equivale concettualmente alle regioni fortemente drogate sottostanti source e drain nei MOSFETs.

SIGLE:

a = *amorphous* – amorfo

BC = bottom contact

poly = policristallino

spin coating = deposizione per spin coating da soluzione

TC = top contact

TIPS = triisopropylsilylethynyl

OSSERVAZIONI:

- I numeri 2 e 5 presentano tensione di soglia negativa, cui corrisponde un carattere *normally-off* in contrasto con quanto esposto in sezione 4.3.1.A; questo è da attribuirsi [50] alla presenza di stati trappola tali da inibire la conduzione a $V_{gs} = 0$ V;

L'ampia varietà di risultati testimonia i problemi che ci si trova a dover affrontare al momento di voler progettare un OFET. La grande varietà di materiali di cui si può far uso richiede di operare scelte adeguate per limitare il più possibile gli effetti di interfaccia, promuovere l'ordine strutturale del layer attivo e massimizzare la capacità di iniezione ai contatti. I risultati riportati in tabella servono solo a dare un'idea delle prestazioni raggiunte senza discutere nel dettaglio i materiali impiegati, specie quelli usati nella realizzazione dei contatti che pure, come detto in sezione 4.2, giocano un ruolo critico. La stessa considerazione varrà per i risultati riportati in sezione 4.2.2.

4.3.4 MOBILITA' PER EFFETTO DI CAMPO IN DIPENDENZA DALLA POLARIZZAZIONE DI GATE - cenni

Per i pOTFTs la mobilità risente molto della polarizzazione al gate. L'applicazione di una tensione al gate consente infatti di accumulare cariche nei primi strati molecolari all'interfaccia col dielettrico, riempiendo gli stati trappola e agevolando il processo di conduzione nel canale. Non è banale sottolineare come da un punto di vista fisico l'accumulazione di cariche nel canale conduttivo di un sistema organico consista nella generazione indotta di polaroni all'interfaccia, cioè nelle catene polimeriche costituenti i primi strati del layer attivo.

Il risultato è una dipendenza polinomiale dalla tensione descritta da:

$$\mu = K(V_{GS} - V_{Th})^\gamma \quad (10)$$

dove K e γ sono parametri da determinarsi empiricamente e sono funzioni anche della temperatura. V_{Th} è la tensione di soglia come ricavata dalla caratteristica tensione-corrente.

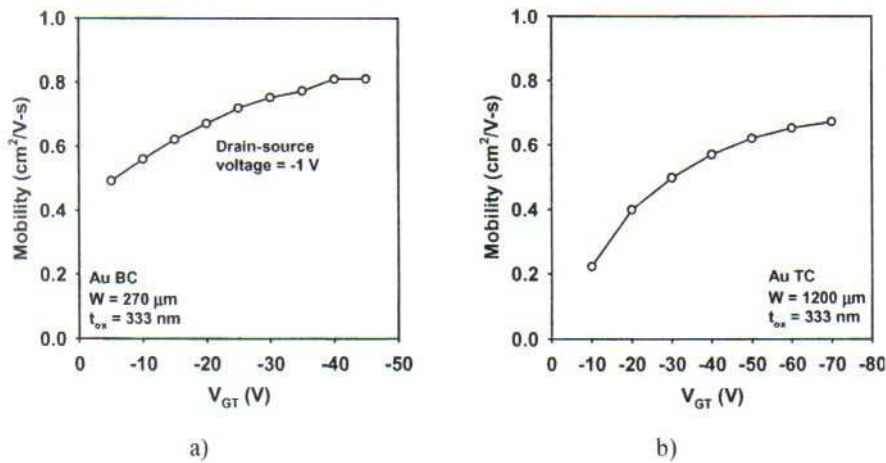


figura 4.13

Si riportano in figura 4.13 gli andamenti misurati della mobilità al crescere del gate bias per il dispositivo visto in sezione 4.3.3.

REFERENCES:

- [1b] D.J.Gundlach, M.S. Shur, T. Jackson, J. Kanicki, S. Martin, A. Dodabalapur and B. Crone, "Electrical Behaviour of Organic Transistors and Circuits"; contenuto in [1]
- [16] D.J. Gundlach, L. Jia and T.N. Jackson, "Pentacene TFT With Improved Linear Region Characteristics Using Chemically Modified Source and Drain Electrodes", IEEE Electron Device Letters, vol.22, #12, December **2001**
- [17] W.M. Tang, K.H. Cheng, C.H. Leung, P.T. Lai, J.P. Xu and C.M. Che, "Improved Performance for OTFT with HfTiO_2 as gate dielectric by N_2O annealing", **2007**
- [18] K.N. Choi, K.S. Kim, K.S. Chung and H. Lee, "Solvent Effect on the Electrical Properties of Triisopropylsilylethynyl (TIPS) Pentacene Organic Thin-Film Transistors", IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, vol.9, #3, September **2009** 489
- [19] R. Sarma, D. Saikia, P. Saikia and P.K. Saikia, "Tetracene based OTFT with Nd_2O_3 -dielectric Layer", J. Sci. Res 2 (2) 214-220, **2010**

4.4 nOFETs

4.4.1 MECCANISMO DI CONDUZIONE

La realizzazione di OTFTs a canale n ha richiesto il superamento di alcune problematiche, assenti invece nei pOFETs, in particolare il forte degrado (reversibile) delle performance se esposti all'aria; nello specifico, i problemi derivano dalla diffusione all'interno del layer attivo di ossigeno, che essendo fortemente elettronegativo tende a sottrarre elettroni alla conduzione. Il bisogno di nOFETs per la realizzazione di circuiti in logica complementare ha spinto a ricercare materiali *air-stable*.

Ora, come accennato in sezione 4.3.1, il drogaggio per ossidazioni ripetute rende i polimeri buoni conduttori di lacune, fortemente accoppiate al reticolo molecolare. Si potrebbe pensare di drogare i polimeri per riduzioni ripetute, così da ottenere un materiale elettrone-donatore; questa via però non è praticabile, in quanto i polimeri in sé non sono sufficientemente elettronegativi per trattenere la carica. Il problema è stato superato demandando questo compito ad elementi terzi, quali gruppi laterali e successivamente intere molecole.

Nella prima categoria, il cui meccanismo di conduzione è molto semplice, rientrano varianti delle molecole già impiegate nella realizzazione di pOFETs come naftalene, oligotiofene, perilene [40] e pentacene, ottenute aggiungendo queste ultime con gruppi laterali elettrone-accettori contenenti fluoro o azoto, specie atomiche fortemente elettronegative. Ciò ha permesso di raggiungere contemporaneamente due risultati: da un lato si fornisce un cammino conduttivo sicuro agli elettroni capace di opporsi all'influenza dell'ossigeno su di essi; dall'altro si promuove, mediante scelta opportuna dei gruppi laterali, l'auto-ordinamento delle

molecole cui consegue una maggiore densità di *packing* del film polimerico, così da limitare la diffusione di ossigeno al suo interno e aumentare la sovrapposizione tra orbitali π .

La seconda categoria, attualmente la più promettente, fa uso di una particolare classe di composti, i derivati del *fullerene*. Il fullerene è un solido covalente costituito da soli atomi di carbonio, uniti in configurazioni pentagonali ed esagonali a formare superfici chiuse che nei casi più semplici assumono struttura "a palla" oppure tubolare. Solitamente si dà il nome di "fullerene" solo alle prime, mentre le seconde vengono indicate come nanotubi (sigla *NT*). Le molecole di fullerene su cui si è concentrata la ricerca in questi anni, nonché le prime ad essere individuate e poi sintetizzate, sono le C_{60} (*buckminsterfullerene* o *buckyballs*) e C_{70} [fig. 4.14]. Esistono tuttavia molte altre versioni stabili (come C_{72} , C_{76} , C_{84} , C_{100}) nonché strutture combinate di fullereni e nanotubi.

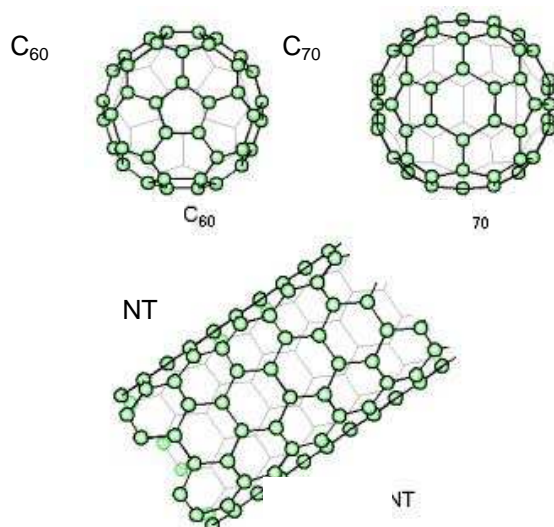


figura 4.14

Per comprendere il ruolo che il fullerene assume nel meccanismo di conduzione è essenziale, a questo punto, introdurre la struttura elettronica.

Nel fullerene C_{60} , il più stabile sotto il profilo energetico, ciascun atomo di carbonio si lega ai vicini tramite tre legami σ tra orbitali ibridi sp^2 , giacenti lungo la direzione di legame, e un legame π , che utilizza il rimanente orbitale p ⁽⁵⁾; quest'ultimo legame, per motivi di stabilità energetica, avviene lungo la giunzione tra due esagoni (*legame 6:6*) anziché tra un esagono e un pentagono (*legame 6:5*), sebbene la delocalizzazione (parziale) cui si accenna sotto porti l'elettrone π a trascorrere del tempo anche sulla giunzione 6:5. In totale, ogni carbonio fa due legami singoli e uno doppio con i carboni adiacenti.

Ora, questa struttura sembrerebbe presentare aromaticità^{A34} degli elettroni π ; tuttavia:

- la mancanza di planarità del fullerene fa sì che gli orbitali p di ogni esagono non siano tra loro paralleli, riducendone così il grado di sovrapposizione;
- gli esagoni faticano ad entrare in risonanza dal momento che i legami 6:6 (in rosso) e 6:5 (in nero) che li costituiscono hanno lunghezze diverse (nel dettaglio, 1.39Å i primi e 1.45Å i secondi).

Ciò che ne deriva è una aromaticità parziale, non estesa a tutta la molecola.

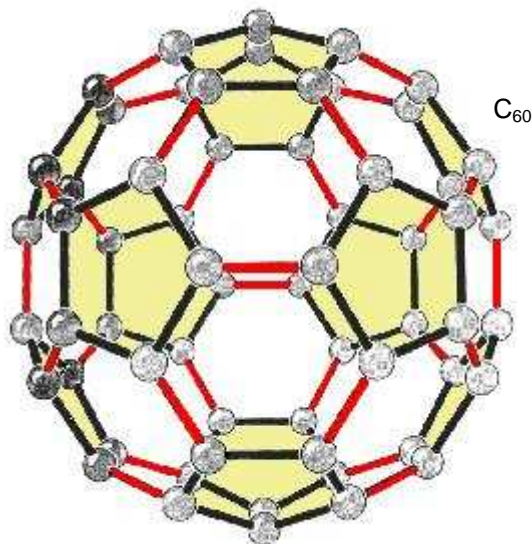


figura 4.15

Nel complesso, questa aromaticità "localizzata" fa sì che gli elettroni π tendano a stare sulle facce esagonali più che su quelle pentagonali del fullerene, dando origine ad aree polari alternate (negative le prime, positive le seconde). Questa anisotropia nella distribuzione degli elettroni intorno alla molecola rende il fullerene intrinsecamente elettrone-accettore con un'alta affinità elettronica (2.65eV). In conclusione, il fullerene in sé è capace di accettare in linea teorica fino a $12e^-$, uno per ogni faccia pentagonale; poi, in soluzione o in presenza di molecole addizionate (vedi sotto) questo numero cala fino a 5-6.

Alternativamente, da un punto di vista energetico si può dire che l'orbitale di antilegame è molto vicino a quello di legame.

Quanto detto si estende al C_{70} per il quale cambia solo il grado di sfericità (il C_{70} è leggermente ellissoidale); l'affinità elettronica nel suo caso vale 2.28eV.

Il fullerene può slegare un doppietto elettronico utilizzato in un legame covalente doppio, e impiegarlo per legare a sé una molecola organica, tipicamente una catena coniugata (che indichiamo per comodità come *addizionata*); in questo modo si realizzano i derivati del fullerene, o fullereni *funzionalizzati*. Questo legame viene indicato come 6,6-closed poiché coinvolge un legame 6:6 e mantiene chiusa la molecola di fullerene (slegato un doppietto resta comunque l'altro a legare i due carboni); in alternativa può verificarsi un legame 6,5-open, che però risulta essere meno stabile.

Dati questi chiarimenti, il meccanismo di conduzione risulta essere molto semplice. In presenza del solo fullerene esso consiste in hopping attivato termicamente (mobilità $\mu \propto T$). Qualora invece il fullerene sia presente nella forma di derivato, la componente addizionata gioca un duplice ruolo: da un lato può essere scelta per essere elettrone-donatore, così da incrementare la capacità di conduzione del mezzo; dall'altro può promuovere l'autoallineamento, permettendo il costituirsi di strutture policristalline. In quest'ultimo caso i singoli fullereni all'interno di ogni grano cristallino si trovano in condizioni ottimali di vicinanza e il meccanismo di hopping viene rimpiazzato da un più efficiente trasporto di banda tra fullereni adiacenti.

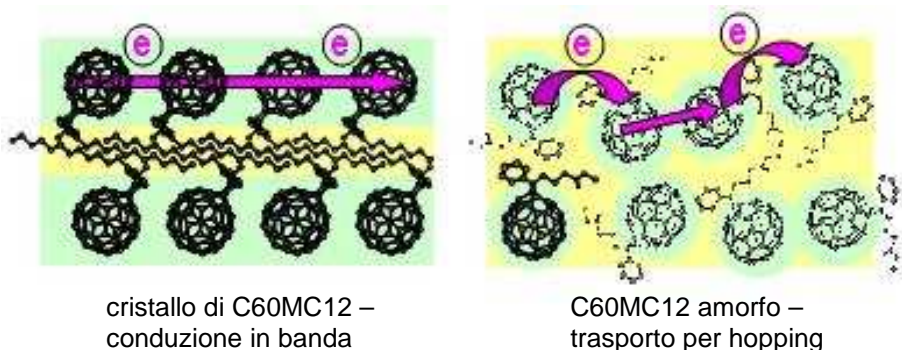


figura 4.16

NOTE:

⁽⁵⁾gli orbitali di tipo sp^2 formano legami coplanari, come nella grafite e nel benzene, mentre nel caso del fullerene questo non avviene. Infatti parlare di orbitali p ed sp^2 distinti è solo una (buona) approssimazione, utile ai fini della nostra esposizione; formalmente, bisognerebbe dire che gli orbitali p ed sp^2 vanno incontro ad una ulteriore ibridazione a seguito della quale si genera in particolare una versione deformata del primo (l'orbitale p acquisisce una componente s), più estesa verso l'esterno della molecola. Inoltre la delocalizzazione (parziale) fa sì che l'elettrone π trascorra del tempo anche sulla giunzione 6:5.

NOTA INTEGRATIVA

A titolo informativo citiamo che l'alta affinità elettronica del fullerene viene sfruttata anche nella realizzazione di celle solari organiche, un campo di ricerca giovane e molto promettente. In questo caso la struttura molecolare è più complessa e consiste in un derivato del fullerene legato ad un polimero elettrone-donatore a formare un CT-complex (complesso a trasferimento di carica). L'assorbimento del fotone da parte del polimero genera un eccitone, poi trasmesso alla componente addizionata che provvede a trasmettere l'elettrone al fullerene ove si delocalizza, rendendo così il processo unidirezionale (impedendo cioè ricombinazioni). Dal fullerene l'elettrone viene trasportato per hopping. A conferma dell'alta affinità elettronica del fullerene si riporta che, in mancanza di trasferimento, la carica può comunque essere mantenuta sul fullerene per un tempo considerevolmente lungo, dell'ordine di qualche decina di μs fino a 1ms; in questo il fullerene è aiutato da una inversione dello spin dell'elettrone rispetto allo stato non eccitato (si parla di *intersystem crossing* da un *singlet ground state*^{A36} ad un *triplet excited state*) che ostacola il processo inverso di ricombinazione.

BIBLIOGRAFIA della sezione 4.4.1:

Per la stesura di questa sezione sono state analizzate molte fonti ma per ciascuna sono state riportate solo le (poche) informazioni necessarie. Alcune delle fonti riguardano il ruolo del fullerene e dei suoi derivati nella conduzione fotoindotta e dunque non avrebbero attinenza con questa tesina, tuttavia alcune delle informazioni in esse contenute sono risultate utili ad una migliore comprensione del comportamento elettrochimico del fullerene; il loro studio peraltro ha motivato l'autore a inserire la NOTA INTEGRATIVA di fine sezione 4.4.1. Queste fonti sono qui raccolte sotto la voce "extra".
Si riportano di seguito le fonti e i relativi argomenti ad esse associati:

Sulle proprietà elettrochimiche del fullerene:

- [20] P. Unwin, "Fullerenes: an overview", <http://www.ch.ic.ac.uk/local/projects/unwin/Fullerenes.html>
- [21] D.M. Guldi and N. Martin, "Fullerene architectures made to order; biomimetic motifs – design and features", *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 1978-1992
- [22] http://www.millsian.com/molecules/allotropes_carbon.shtml, citazione da R. Mills, "The Grand Unified Theory of Classical Physics", June **2008**
- [23] P.W. Fowler and A. Ceulemans, "Electron Deficiency of the Fullerenes", *Journal of Physical Chemistry*, **1995**, 99, 508-510
- [24] F. Diederich, "Covalent fullerene chemistry", *Pure and Applied Chemistry*, vol.69, #3, pp. 395-400, **1997**
- [25] R. C. Haddon, R. E. Palmer, H. W. Kroto and P. A. Sermon, "The fullerenes: powerful carbon-based electron acceptors", *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering*, vol.343, #1667, A Postbuckminsterfullerene View of the Chemistry, Physics and Astrophysics of Carbon (Apr. 15, **1993**), pp. 53-62
- [26] <http://www.tutorgig.com/ed/Fullerene>
- [27] S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis and R.C. Haddon, "Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1105-1113
- [28] G. Scorrano, "Fullereni", in <http://77.238.3.64/Portale/homePage.html> (Treccani.it)

Sul meccanismo di trasporto della carica:

- [29] "n-Type Organic Thin Film Transistors Prepared by Printing Method", AIST Press, released on November 8, **2004**, reperibile all'indirizzo http://www.aist.go.jp/aist_e/latest_research/2004/20041118/20041118.html
- [30] T. Kanbara, K. Shibata, S. Fujiki, Y. Kubozono, S. Kashino, T. Urisuc, M. Sakai, A. Fujiwara, R. Kumashiro and K. Tanigaki, "N-channel field effect transistors with fullerene thin films and their application to a logic gate circuit", *Chemical Physics Letters*, 379(3-4): 223-229, **2003**

Extra:

- [31] Y. Wang and A. Suna, "Fullerenes in Photoconductive Polymers. Charge Generation and Charge Transport", *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, 101, 5627-5638
- [32] R. Koeppel and N.S. Sariciftci, "Photoinduced charge and energy transfer involving fullerene derivatives", *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2006**, 5, 1122-1131
- [33] <http://www.answers.com/topic/singlet>
- [34] <http://www.answers.com/topic/triplet-state>
- [35] R.E. Haufler, L.S. Wang, L.P.F. Chibante, C. Jin, J. Conceicao, Y. Chai and R.E. Smalley, "Fullerene triplet state production and decay: R2PI probes of C60 and C70 in a supersonic beam", *Chemical Physics Letters*, vol.179, Issues 5-6, 3 May **1991**, pp. 449-454
- [36] D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, and J. C. Hummelen, "Temperature dependent characteristics of poly.3 hexylthiophene-fullerene based heterojunction organic solar cells", *Journal of Applied Physics*, vol.93, #6, 15 March **2003**
- [37] V.D. Mihailitchi, J.K.J. van Duren, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, J.M. Kroon, M.T. Rispens, W.J.H. Verhees and M.M. Wienk, "Electron Transport in a Methanofullerene", *Advanced Functional Materials*, **2003**, 13, #1
- [38] B. Kraabel, Jan C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger and F. Wudl, "Subpicosecond photoinduced electron transfer from conjugated polymers to functionalized fullerenes", *J. Chem. Phys.* **104** (11), 15 March **1996**
- [39] A. C. Mayer, M.F. Toney, S.R. Scully, J. Rivnay, C.J. Brabec, M. Scharber, M. Koppe, M. Heeney, I. McCulloch and M.D. McGehee, "Bimolecular Crystals of Fullerenes in Conjugated Polymers and the Implications of Molecular Mixing for Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1173-1179

figura 4.14: <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/fticr/fullerene.gif>; immagine rielaborata

figura 4.15: http://www.uni-konstanz.de/sfb513/abstracts/A7_Buckminster_Fulleren_C60.gif; immagine rielaborata

figura 4.16: prelevata dalla fonte [29]

4.4.2 PANORAMICA SULLE PRESTAZIONI

Presentiamo ora una breve panoramica per campione dei risultati ottenuti negli ultimi anni:

#	ref #	anno	architettura	materiale organico impiegato	mobilità μ [cm^2/Vs]	Ion/Ioff	tensione di soglia [V]	W/L	note
1	40	2004		NDI-derivati funzionalizzati con azoto/fluoro	0.10	10^5	20		
2	"	"	TC	polyPDI-CN ₂	0.10	10^5	15		CVD
3	"	"	TC	polyPDI-FCN ₂	0.64	10^4	-20 ÷ -30		CVD D-nOFET
4	"	"	BC	PDI-derivati	$10^{-3} \div 10^{-4}$				
5	"	"	TC	PDI-derivati	$10^{-3} \div 10^{-5}$				drip
6	41	2005	TC	film ordinato fullerene C60	0.4 ÷ 1	$>10^4$	-35	1.4mm / 35 μm	D-nOFET dielettrico organico (BCB)
7	42	2005	TC	polyC60MC12	0.067	10^5	26.1		
8	"	2005	TC	PCBM	0.023	7×10^4	27.3		
9	43	2006	TC	film ordinato fullerene C60	0.6@25°C ÷ 6@250°C			1.5mm / 30 μm	dielettrico organico (BCB)
10	44	2007	BC	TEPP	0.028 ÷ 0.078	$10^5 \div 10^6$	17.9 ÷ 23.4	var.*	
11	"	"	BC	PCBM	0.020 ÷ 0.034	$10^5 \div 10^6$		var.*	
12	45	2010	TC	film ordinato fullerene C60	1	10^2	-0.075		dielettrico ibrido (BCB+Al ₂ O ₃)

* L = 10÷100 μm , W = 3÷40mm

SIGLE:

BC = bottom contact

BCB = divinyltetramethyldisiloxane-bis-(benzocyclobutene)

C60MC12 = C60-fused *N*-methylpyrrolidine-*meta*-C12 phenyl

derivato del fullerene

CVD = Chemical Vapor Deposition – deposizione chimica da fase vapore

drip = drip cast deposition – deposizione per gocciolamento

NDI = naftalene diimide

PCBM = phenyl-C61-butiric acid methyl ester

derivato del fullerene

PDI = perilene diimide

poly = policristallino

TC = top contact

TEPP = {6}-1-(3-(2-thienylethoxycarbonyl)-propyl)-{5}-1-phenyl-[5,6]-C61

derivato del fullerene

OSSERVAZIONI:

- i numeri 3 e 6 presentano un comportamento *normally on* e questo è stato interpretato dagli autori di entrambi gli studi come dovuto a doping non intenzionale in fase di fabbricazione;
- in tutti i casi in cui è stata fatta questa verifica, si è osservato un incremento nell'ordine strutturale del film organico pre-riscaldando il dielettrico prima della deposizione (del layer attivo). Il numero 9 riporta esplicitamente la temperatura del dielettrico al momento della deposizione;
- il dielettrico è inorganico, dove non diversamente specificato;
- in tutti i casi vale che $\mu \propto T$;

REFERENCES relative alla tabella di sezione 4.4.2:

[40] Brooks A. Jones, Michael J. Ahrens, Myung-Han Yoon, Antonio Facchetti, Tobin J. Marks and Michael R. Wasielewski, "High-Mobility Air-Stable n-Type Semiconductors with Processing Versatility: Dicyanoperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximides)", *Angewandte Chemie Int.*, Ed. **2004**, 43, 6363-6366

[41] Th.B. Singh, N. Marjanović, G.J. Matt, S. Günes, N.S. Sariciftci, A. Montaigne Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwödiauer and S. Bauer, "High-mobility n-channel organic field-effect transistors based on epitaxially grown C₆₀ films", *Organic Electronics* 6 (**2005**) 105-110

- [42] M. Chikamatsu, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, K. Saito, K. Yase and K. Kikuchi, "Solution-processed n-type organic thin-film transistors with high field-effect mobility", *Applied Physics Letters* 87, **2005**
- [43] T.D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N.S. Sariciftci, A.M. Ramil, H. Sitter, M. Cölle and D.M. de Leeuw, "High performance n-channel organic field-effect transistors and ring oscillators based on C60 fullerene films", *Applied Physics Letters* 89, **2006**
- [44] S.P. Tiwari, E.B. Namdas, V. Ramgopal Rao, D. Fichou, S.G. Mhaisalkar, "Solution-Processed n-Type Organic Field-Effect Transistors With High ON/OFF Current Ratios Based on Fullerene Derivatives", *IEEE Electron Device Letters*, Vol.28, #10, October **2007**
- [45] P. Stadler, A.M. Track, M. Ullah, H. Sitter, G.J. Matt, G. Koller, T.B. Singh, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, M. G. Ramsey, "The role of the dielectric interface in organic transistors: A combined device and photoemission study", *Organic Electronics* 11 (**2010**) 207-211

5. APPLICAZIONI

5.1 ELETTRONICA DELLE AMPIE SUPERFICI

Come anticipato in sezione 3.1, il silicio cristallino risulta incompatibile in applicazioni che richiedano componenti elettronici distribuiti su ampie superfici, in quanto esso richiede di essere processato a temperature spesso troppo alte per i substrati e su superfici troppo piccole. Per queste applicazioni (si prendano ad esempio gli schermi **AMLCDs** - Active-Matrix^{A19} Liquid Crystal Displays, dove i transistor che comandano i pixel vanno depositi direttamente su vetro) una valida soluzione è costituita dai componenti organici o in silicio amorfo idrogenato, poiché richiedono temperature più basse e sono capaci di coprire uniformemente ampie superfici. Le performance delle due categorie di componenti sono generalmente comparabili, quindi l'unica differenza nel caso di substrati inorganici è rappresentata dai costi (si veda in proposito la sezione 6.2.1); la situazione cambia invece radicalmente per substrati organici, come discusso nel paragrafo successivo.

5.1.1 DISPLAY SU SUPPORTO PLASTICO [1]

I componenti in silicio amorfo idrogenato richiedono temperature di processazione intorno ai 300°C; se questo è sufficiente per consentirne l'uso su substrati come il vetro, essa è tuttavia ancora troppo alta per i substrati organici, che si degradano irrimediabilmente già a 100-200°C. Per questi particolari substrati i componenti organici risultano essere gli unici compatibili. Le applicazioni riferibili a questa categoria nascono quindi non tanto per sfruttare le proprietà dell'elettronica organica quanto perché essa è l'unica funzionale ai substrati plastici, di cui si vogliono sfruttare le caratteristiche di leggerezza, flessibilità ed elasticità.

Le principali applicazioni consistono nella realizzazione di display piatti luminosi, in questo integrando due diversi tipi di componenti organici: OTFTs per l'indirizzamento dei pixel e OLEDs per l'emissione di luce; questi ultimi sono diodi organici fotoemettitori (**OLEDs** – Organic Light-Emitting Diodes) e il loro vantaggio principale consiste nel non necessitare di retroilluminazione. Per tutti i display di questo tipo, realizzati con tecnologia organica su supporto organico, valgono le proprietà di leggerezza, flessibilità, minimo spessore (qualche millimetro).

Questi display sono stati impiegati nella realizzazione di:

- **e-books, e-papers, e-posters.** L'idea di fondo è quella di fornire un display che si comporti come la carta stampata, dotato di funzioni che consentano di inserire segnalibri o note. I display realizzati hanno la notevole proprietà di essere privi di consumo statico di potenza (richiedono energia per cambiare immagine ma non per mantenerla [46]). Nella figura a lato, un e-paper realizzato da Fujitsu Laboratories nel 2005.
- **Schermi televisivi.** In questo settore sono stati raggiunti risultati validi per qualità e dimensioni. Se nel 2001 gli schermi realizzati arrivavano al massimo a 16x16 pixel, recentemente Mitsubishi ha presentato (esposizione internazionale CEATEC 2009 - Tokyo) un modello da 155". Sebbene in generale la qualità dell'immagine sia migliore rispetto agli schermi LCD tradizionali, resta molto lavoro da fare sulla durata di vita media degli OLEDs che in alcuni test si è attestato intorno alle 17mila ore [47] (circa un terzo di quella dei display inorganici oggi in commercio).
- Telefoni cellulari e fotocamere digitali; in questo caso il criterio di scelta non è stato la flessibilità quanto il costo.
- **Schermi semi-trasparenti** da spenti (TOLEDs – transparent organic light-emitting devices).

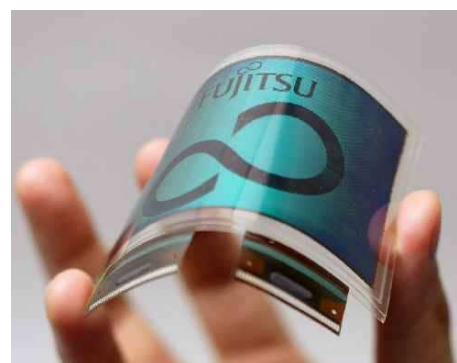


fig. 5.1 – un esempio di e-paper

5.1.2 ELETTROTESSILE [48]

Un'applicazione giovane e di notevole interesse è rappresentata dal cosiddetto **elettrotessile**. Esso consiste nella fabbricazione di componenti elettronici (necessariamente organici, data la flessibilità e area della superficie che devono ricoprire) su fibre plastiche; queste possono poi essere intrecciate [49],[50] insieme a fibre di interconnessione conduttive (metalliche o plastiche) o isolanti e alle comuni fibre tessili per creare circuiti più complessi. L'elettrotessile non va confuso con la semplice integrazione di componenti elettronici in capi di vestiario, poiché in tal caso si tratta di piccoli moduli in silicio agganciati alle fibre e non costruiti su di esse; allo stato attuale tuttavia le due strutture coesistono data la difficoltà nel realizzare alcuni elementi (come le memorie – si veda la sezione 6.2.2) usando tecnologia organica.

Gli usi previsti e in parte realizzati (seppure, come detto, in tecnologia ibrida) spaziano tra sensori di attività biologica per atleti e soldati, fibre termiche comandabili, piccoli display, fino alla realizzazione di effetti più propriamente estetici (quando non mimetici) come abiti che cambiano colore a comando.

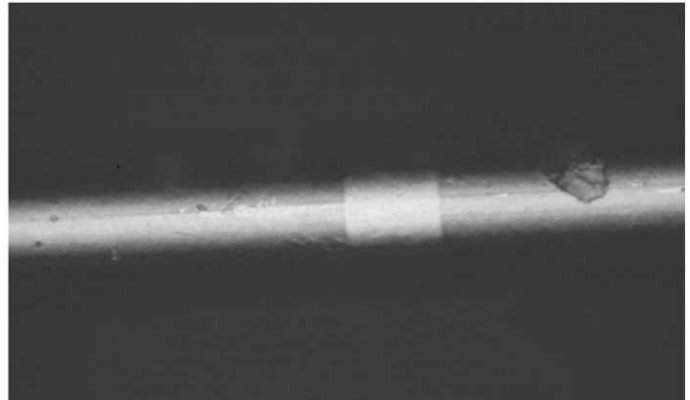
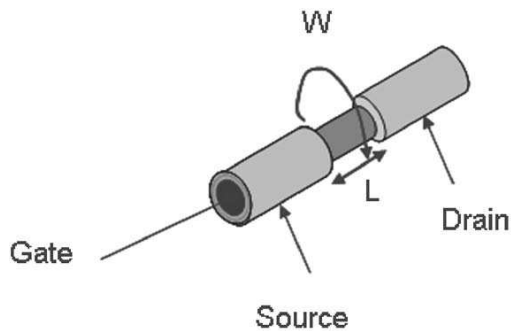


fig. 5.2 – OFET cilindrico su fibra organica con anima in metallo. La fibra viene poi cucita insieme alle comuni fibre tessili

L'alimentazione dei circuiti è affidata a batterie piatte oppure a pannelli fotovoltaici organici. La ricerca attuale si sta indirizzando anche verso l'uso di componenti in materiale piezoelettrico [51], capaci di convertire tensioni meccaniche in elettriche.

5.2 SENSORI [52],[53]

Gli OTFTs hanno trovato applicazione nella fabbricazione di sensori, risultando funzionali in condizioni in cui il silicio non è in grado di operare. Il principio di funzionamento si basa sul fatto che molecole marker possano instaurare deboli legami superficiali col polimero oppure diffondere direttamente all'interno del layer organico, cosa impossibile in un dispositivo di silicio avendo questo una struttura cristallina compatta. In altri

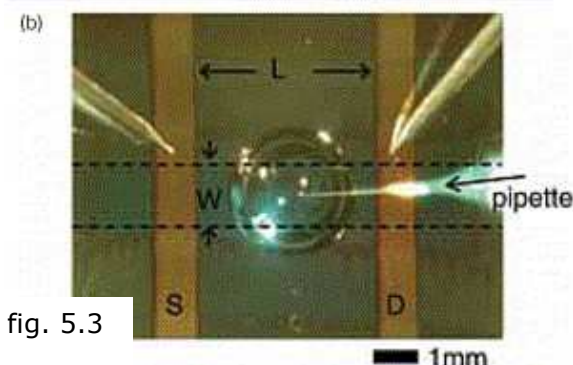
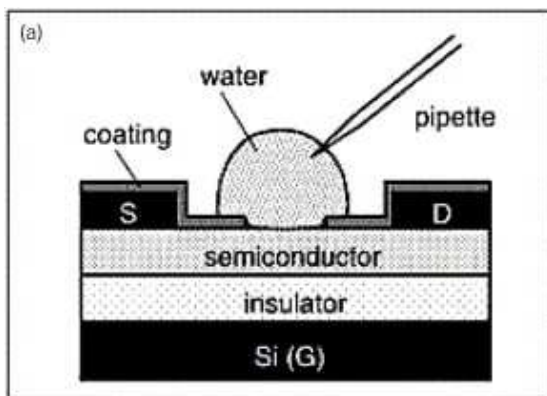


fig. 5.3

casì si possono ingegnerizzare i polimeri con gruppi laterali specificatamente scelti per legarsi a precise molecole bersaglio (e.g. biorecettori come enzimi o anticorpi) [54]; in tal caso il *sensing* è più preciso ma anche meno versatile. Tale contatto tra layer attivo e marker è ottenuto per esposizione diretta: una porzione del canale viene lasciata priva di qualsivoglia copertura, libera di interagire con l'ambiente esterno. L'interazione dei marker con il layer attivo (tramite ponti a idrogeno o legami di Van der Waals) comporta poi un incremento nella tensione di soglia e conseguentemente un calo rilevabile della corrente di drain; pertanto il grado di risposta del sensore dipende fortemente dalla natura polare dei marker e dal numero di siti attivi alla ricezione dei marker nel layer organico (correlati ai difetti al bordo dei grani cristallini, dove la cessazione della regolarità favorisce la presenza di siti di legame non passivati, e alla presenza di gruppi funzionali polari nel polimero attivo). Il sensore può essere riutilizzato operando un refresh (in pratica si contropolarizza il transistor) che libera i siti attivi riportando il dispositivo allo stato originale.

Sono stati realizzati con questo principio **sensori chimici e biochimici**, capaci di operare anche in ambiente

acquoso previa deposizione di uno strato idrofobo sopra source e drain per evitare cortocircuiti. Nell'immagine a lato, un sensore di glucosio disciolto in acqua.

Inoltre la natura fotoeccitabile dei dispositivi organici basati sui derivati del fullerene consente l'impiego di questi dispositivi come sensori di luce.

Si osservi infine come le peculiari caratteristiche dell'elettronica organica consentano la realizzazione di matrici di sensori estese a larghe aree anche flessibili, come ad esempio matrici di sensori di pressione per robots [55].

5.3 CIRCUITI

OTFTs sono stati utilizzati con successo già nel 2004 nella realizzazione di circuiti elementari come **inverter** e **oscillatori ad anello**. Attualmente si sta lavorando su circuiti più complessi (fino a un migliaio di transistors [53]) nonché alla realizzazione di porte logiche in logica CMOS operanti a frequenze di clock di qualche kHz [56].

Si segnala inoltre che sono stati realizzati dispositivi organici capaci di interagire con segnali alle frequenze radio (**RFIDtags** [53] – Radio Frequency Identification Tags ovvero etichette di identificazione a radiofrequenza).

REFERENCES:

- [46] <http://www.fujitsu.com/global/news/pr/archives/month/2005/20050713-01.html>
- [47] "OLED Characterization report: Sony XEL-1 OLED tv", indagine del **2008** realizzata da DisplaySearch e reperibile su <http://www.displaysearch.com/cps/rde/xchg/SID-0A424DE8-28571DB9/displaysearch>
- [48] S. Wagner, E. Bonderover, W.B. Jordan and J.C. Sturm, "Electrotextiles: concepts and challenges", International Journal of High Speed Electronics and Systems, Vol. 12, No.2 (**2002**) 391-399
- [49] E. Bonderover and S. Wagner, "A Woven Inverter Circuit for e-Textile Applications", IEEE Electron Device Letters, vol.25, #5, May **2004**
- [50] A. Bonfiglio, D. De Rossi, T. Kirstein, I.R. Locher, F. Mameli, R. Paradiso and G. Vozzi, "Organic Field Effect Transistors for Textile Applications", IEEE Transactions On Information Technology In Biomedicine, vol.9, #3, September **2005**
- [51] Z.L. Wang, "Remarkable New Clothing May Someday Power Your iPod – The promise of piezoelectric fiber pairs", Nature, 13 February **2008**, reperibile all'indirizzo <http://www.todaysengineer.org/2008/Apr>
- [52] N. Siwak, X. Fan, D. Hines, E. Williams, N. Goldsman and R. Ghodssi, "Chemical sensor utilizing indium phosphide cantilevers and pentacene as a functionalization layer", MEMS 2007, Kobe, Japan, 21-25 January **2007**
- [53] A. Dodabalapur, "Organic and polymer transistors for electronics", Materials Today, vol.9, #4, **2006**. Reperito tramite <http://www.sciencedirect.com>
- [54] G.M. Farinola, L. Torsi, F. Naso, P.G. Zambonin, L. Valli, M.C. Tanese, O.H. Omar, G. Giancane, F. Babudri and F. Palmisano, "Chemical design, Synthesis and thin film supramolecular architecture for advanced performance chemo- and bio-sensing organic field effect transistors", 2nd International Workshop on Advances in Sensors and Interface, **2007**
- [55] T. Someya, H. Kawaguchi and T. Sakurai, "Cut-and-Paste Organic FET Customized Ics for Application to Artificial Skin", **2004** IEEE International Solid-State Circuits Conference
- [56] B. Yoo, A. Madgavkar, B.A. Jones, S. Nadkarni, A. Facchetti, K. Dimmler, M.R. Wasielewski, T.J. Marks and A. Dodabalapur, "Organic Complementary D Flip-Flops Enabled by Perylene Diimides and Pentacene", IEEE Electron Device Letters, **2006**
- [57] M. Maccioni, E. Orgiu, P. Cosseddu, S. Locci and A. Bonfiglio, "Towards the textile transistor: Assembly and characterization of an organic field effect transistor with a cylindrical geometry", Applied Physics Letters 89, **2006**

figura 5.1: <http://www.fujitsu.com/global/news/pr/archives/month/2005/20050713-01.html>

figura 5.2: prelevata dalla fonte [57]

figura 5.3: prelevata dalla fonte [53]

6. PROSPETTIVE FUTURE

6.1 CONFRONTO POLIMERI – SILICIO [1]

L'elettronica polimerica non si sostituisce alla tecnologia del silicio in quanto possiede caratteristiche diverse, che la rendono applicabile in settori distinti (e nuovi). Le principali differenze sono riportate in tabella:

Electronica polimerica	Electronica del silicio
Bassa mobilità dei portatori	Alta mobilità dei portatori
Bassa densità di integrazione	Alta densità di integrazione
Compatibile con substrati larghi e flessibili	Richiede substrati rigidi, quindi fragili
Economica; compatibile con piccoli volumi di produzione	Costosa; richiede una produzione di massa
Funzionale a contatto con l'ambiente esterno	Non funzionale a contatto con l'ambiente esterno

La dimensione del substrato è l'elemento di maggior peso nel momento di dover operare una scelta tra polimeri e silicio, dal momento che maneggiare grandi aree di silicio è difficile (oltre che costoso); il problema delle dimensioni poi è intimamente correlato alla richiesta di substrati flessibili: tanto maggiore è l'area da coprire, tanto più la flessibilità del substrato diventa prioritaria, a causa della natura fragile di larghi substrati rigidi.

6.2 BARRIERE ALLA DIFFUSIONE SU LARGA SCALA DEI DISPOSITIVI ORGANICI

6.2.1 ostacoli all'ingresso sul mercato

Un ostacolo sostanziale all'ingresso delle tecnologie organiche sul mercato è costituito dall'esistenza dell'**industria del silicio**, già consolidata e i cui capitali le consentono di fare ricerca ad un rischio relativo più basso rispetto a quello corso dall'industria dell'elettronica molecolare, giovane e poco affermata. Un esempio eloquente è il caso del fotovoltaico organico che è in diretta competizione con le celle solari in silicio. Recente è anche la notizia che Sony Corporation ha ritirato dal mercato giapponese le televisioni in tecnologia OLEDs, che seppure qualitativamente migliori avevano un costo ancora troppo alto (fino al 50% in più) rispetto agli schermi LCD tradizionali [58].

Un secondo ostacolo sostanziale risiede nella mancanza di **standard** unificati. Questo non riguarda necessariamente tutti i prodotti; per esempio il mercato delle RFIDtags organiche necessita di standard per la comunicazione coi dispositivi di lettura, mentre gli e-papers possono esistere come prodotto stand-alone.

6.2.2 sfide tecnologiche

L'elettronica polimerica deve fare i conti con problematiche di affidabilità (durata di vita media dei componenti) e con la bassa densità di integrazione; peraltro, essendo i componenti organici intesi per applicazioni su larghe aree, ci si devono aspettare tempi di elaborazione dei dati maggiori a causa della bassa mobilità delle cariche nonché dell'incremento di resistenze e capacità parassite lungo le linee di trasmissione.

Un altro elemento da tenere in considerazione è la necessità di integrare componenti logiche diverse. Se i display organici sono ormai ad uno stato tecnologico avanzato, altre applicazioni sono invece ancora fuori portata poiché necessitano di integrare e far dialogare tra loro componenti diverse, alcune ancora poco sviluppate quando non proprio inesistenti. A titolo di esempio la realizzazione di una smart card organica richiederebbe di integrare:

- un (eventuale) display; come visto, la tecnologia dei display organici è già stata sviluppata a livelli soddisfacenti;
- componenti logiche digitali; in questo settore la tecnologia organica ha mosso da pochi anni i primi passi e richiede di essere ulteriormente sviluppata;
- componenti RF (a radiofrequenza) per dialogare con apparati esterni; questo settore è già ad uno stato sviluppato, ed esistono in commercio RFIDtags organiche, sebbene meno performanti delle analoghe in silicio;
- elementi di memoria; costituiscono attualmente uno dei principali fronti della ricerca, e non possono essere sostituiti da componenti in silicio poiché questo alzerebbe di troppo i costi rispetto alle applicazioni per cui l'elettronica organica è pensata.

Gli elementi di **memoria** costituiscono il vero problema. Il processo di fabbricazione su substrato flessibile non consente di lavorare con dettaglio inferiore a $5\div 10\mu\text{m}$, quando le dimensioni minime a cui si lavora oggi il silicio sono di 45 nm e già sono stati realizzati prototipi con canale da 32nm [59]. Di conseguenza una RAM da 256Mbit in silicio occupa un'area di circa 1cm^2 mentre un analogo dispositivo organico dovrebbe occupare oltre 1m^2 (!) Allo stato attuale sono disponibili memorie organiche da qualche mm^2 fino a qualche cm^2 di area e capaci di memorizzare pochi byte. Nell'immagine sotto, una memoria da 16byte realizzata presso la National Chung Hsing University of Taiwan nel 2007 [60].



figura 6.1

Gli studi attuali si stanno concentrando sul rendere non volatili le memorie organiche. I tempi di ritenzione del dato senza refresh si aggirano per ora tra le 24 ore e la decina di giorni, ancora troppo poco per applicazioni commerciali; al tempo stesso però questi dispositivi si stanno dimostrando più robusti di quelli in silicio in condizioni ostili, come l'esposizione diretta all'aria aperta.

In conclusione, per favorire la diffusione dei dispositivi a semiconduttore organico è necessario che essi siano introdotti in applicazioni in cui area e costo del substrato sono più importanti di performance e densità di integrazione. Per queste ultime il silicio è e (verosimilmente) resterà l'opzione più economica e performante; del resto il grande potenziale dell'elettronica organica sta proprio nel portare l'elettronica in settori in cui prima era del tutto assente.

REFERENCES:

[58] <http://www.reuters.com/article/idUSTRE61F0ZO20100216?type=technologyNews>

[59] T. Hermann, S. Flachowsky, R. Illgen, W. Klix, R. Stenzel, J. Höntschel, T. Feudel and M. Horstmann, "Simulation of asymmetric doped high performance silicon on insulator metal oxide semiconductor field effect transistors for very large scale integrated complementary metal oxide semiconductor technologies", *Journal of vacuum science and technology B*, vol.28, Issue 1, pp.C1G7-C1G11, January **2010**

[60] <http://www.physorg.com/news116683215.html>

figura 6.1: prelevata da [60]

APPENDICE A – definizioni

Si riportano in questa sezione alcune definizioni la cui collocazione nel testo avrebbe finito per appesantirne la lettura. Quando non esplicitamente citate, le fonti sono da considerarsi quelle cui le voci sono riferite nel testo.

(1)Anello aromatico: sistema ciclico coniugato^{A34} a struttura planare. In quanto coniugato, esibisce aromaticità^{A34} per delocalizzazione^{A34} degli elettroni degli orbitali p. Gli orbitali p sono bilobati e ortogonali al piano molecolare; l'orbitale π ^{A34} che ne deriva è quindi costituito da due anelli toroidali come illustrato a lato.

In figura A1, gli orbitali atomici p del benzene (a sinistra) e l'orbitale molecolare risultante (a destra). Immagine tratta da

<http://library.thinkquest.org/3659/structures/delocalized-benzene.gif>

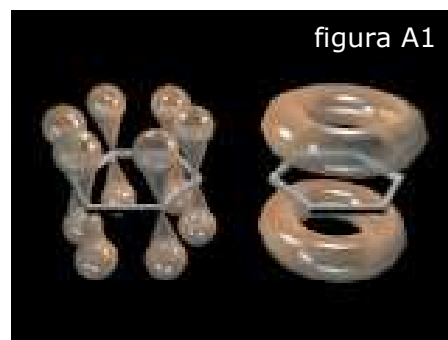


figura A1

(2)Complesso donatore-accettore o complesso a trasferimento di carica: due porzioni di molecola (la stessa molecola o due molecole differenti) che sviluppano una interazione elettrostatica in seguito al trasferimento parziale di carica tra l'uno e l'altro. Più formalmente si può dire che le due forme (neutre e polari) sono tra loro in risonanza^{A29}.

(3)Composto aromatico: composto dotato di uno o più anelli aromatici^{A1} nella sua struttura. L'aromaticità^{A34} si manifesta in questo caso in presenza di anelli coniugati teoricamente molto reattivi, poiché comprendenti legami insaturi, elettroni di valenza non legati ad orbitali vuoti. La stabilità misurata, molto forte, è conseguenza della delocalizzazione elettronica^{A34} o risonanza^{A29} (concetti equivalenti, derivanti il primo dalla teoria degli orbitali molecolari e il secondo dalla teoria del legame di valenza).

(4)Cristallo molecolare/organico: a differenza dei cristalli inorganici, solitamente descritti come reti, un cristallo organico si può vedere come la disposizione tridimensionale altamente ordinata di molecole organiche. Viene riportato a lato in qualità di esempio un cristallo di Cloramfenicolo palmitato.

Si osservi come nel caso dei polimeri la regolarità vada intesa applicata solo allo scheletro in carbonio; i gruppi laterali possono avere orientamenti casuali rispetto all'asse molecolare, anche se più spesso sono proprio le interazioni deboli tra gruppi laterali a promuovere l'ordine strutturale dell'intero complesso.

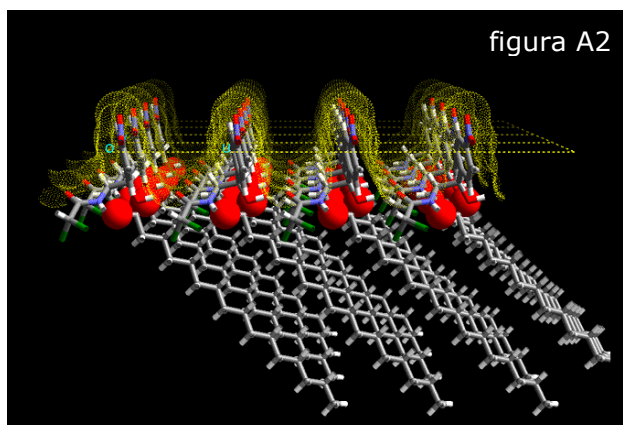


figura A2

Immagine A2 tratta da <http://www.netsci.org/Science/Compchem/feature16.html>

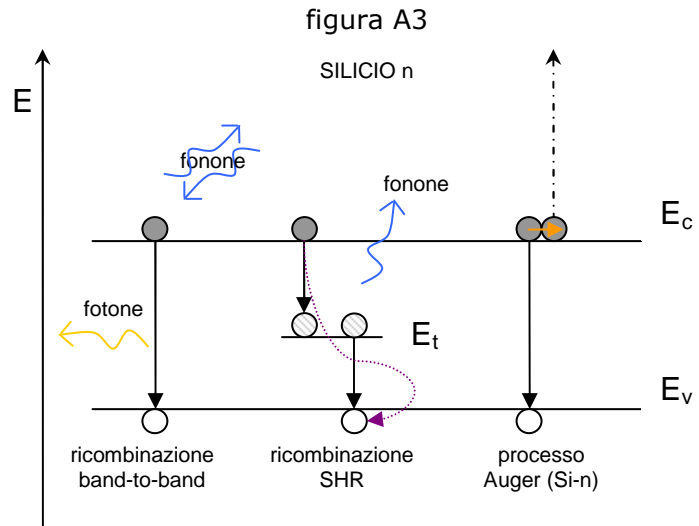
Fonte: G.R. Desiraju, "The supramolecular concept as a bridge between organic, inorganic and organometallic crystal chemistry", Journal of Molecular Structure, vol.1 January 1996, pp. 191-198

(5)Eccitone: quasiparticella^{A28} che descrive lo stato eccitato di un sistema. È raffigurabile come lo stato legato^{A37} di un elettrone e una lacuna (interagenti attraverso la forza di Coulomb) in isolanti o semiconduttori. Un tipico processo di generazione di un eccitone in un semiconduttore è il seguente: un fotone penetra nel semiconduttore eccitando un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione. L'elettrone lascia dietro di sé una lacuna alla quale è attratto per forza di Coulomb. Il legame tra le due particelle (reale la prima, virtuale la seconda) costituisce l'eccitone.

Si osservi come l'energia di legame sia inferiore a quella dell'atomo di idrogeno e le dimensioni maggiori, poiché l'attrazione coulombiana è parzialmente schermata dagli altri elettroni presenti (inoltre viene meno il contributo di attrazione gravitazionale essendo la lacuna priva di massa).

(6)Effetto termoionico o termoelettronico: emissione termicamente indotta di carica da parte di un materiale riscaldato. L'emissione avviene come conseguenza dell'accresciuta energia cinetica degli elettroni in seguito all'aumento di temperatura. In presenza di generatori di corrente altre cariche prendono il posto di quelle emesse, così che il conduttore rimane sempre neutro e le seconde non vengono richiamate indietro.

(7)**Fonone**: quasiparticella^{A28} che descrive un quanto di vibrazione in un reticolo cristallino; è legato al trasporto di onde sonore e calore. I fononi giocano un ruolo importante nel processo di annichilimento dell'eccitone^{A5}. Nei materiali come il silicio (detti a *band gap indiretta*) le coppie elettrone-lacuna ricombinano (ricombinazione *band-to-band*, direttamente dalla banda di conduzione a quella di valenza) attraverso l'assorbimento o l'emissione di un fonone e l'emissione di un fotone; a questi si contrappongono i materiali detti a *band gap diretta* nei quali invece la ricombinazione band-to-band avviene senza la mediazione del fonone, caratteristica che ne fa i materiali principali nella fabbricazione di LEDs e dispositivi LASER.



C'è da dire che la ricombinazione radiativa nei materiali a band gap indiretta è un fenomeno abbastanza raro, trascurabile rispetto ad altri fenomeni come la ricombinazione SHR (Shockley-Hall-Read) e il processo Auger, una variante della ricombinazione band-to-band senza emissione radiativa.

La prima è una ricombinazione assistita, dovuta a impurità o difetti reticolari. Questi determinano stati localizzati di energia (detti anche *stati* o *centri trappola* – si veda la sezione 4.3.1.C), intermedi tra i livelli energetici delle bande di conduzione e valenza, che possono rilasciare o catturare portatori di carica fungendo così da centri di generazione-ricombinazione; in caso di ricombinazione, l'energia viene dissipata sotto forma di calore, quindi di un fonone.

Nel secondo processo, tipico del silicio drogato, l'energia della coppia elettrone-lacuna viene invece ceduta direttamente ad un altro portatore di carica maggioritario (un elettrone nel silicio drogato n, una lacuna nel silicio drogato p).

I fononi possono trovarsi localmente in una condizione di non equilibrio termico; in questo caso si muoveranno nel verso opposto del gradiente di temperatura. In questo moto essi possono interagire con le imperfezioni reticolari o trascinare con sé altre particelle (e.g. elettroni), cedendo loro energia per scattering^{A30}.

Fonte: <http://www.ee.ui.ac.id/~astha/courses/ts/teksem/recomb.htm>

(8)**Fotoconduttività**: aumento della conducibilità elettrica in solidi non metallici dovuto al moto di elettroni e/o lacune originatesi in seguito all'assorbimento di radiazione elettromagnetica (luce).

(9)**Funzionamento in regione di sottosoglia (subthreshold mode)**: modalità di funzionamento di un MOSFET individuata dalla condizione $V_{gs} < V_{Th}$. È presente una debole corrente inversa detta *corrente di sottosoglia (subthreshold current)*. Si veda anche l'Appendice B.

(10)**Funzione d'onda**: funzione che mappa in campo complesso i possibili stati assumibili da un sistema. I valori che essa assume sono ampiezze di probabilità, i cui moduli al quadrato forniscono la corrispondente distribuzione di probabilità che il sistema si trovi in uno degli stati consentiti. L'evoluzione nel tempo della funzione d'onda è descritta dalla equazione di Schrödinger.

In virtù della dualità onda-particella è possibile associare una funzione d'onda a (per esempio) un elettrone; il modulo quadro esprimerà la densità di probabilità di trovare quell'elettrone in una certa regione di spazio ad un dato istante.

La proiezione della funzione d'onda sulla base dei vettori posizione è l'orbitale.

(11)**Funzione lavoro (work function) o lavoro di estrazione**: l'energia necessaria per consentire ad un elettrone di lasciare la superficie di un materiale (definibile equivalentemente come la differenza tra il livello di Fermi^{A16} e il livello di *vacuum* = vuoto); è una caratteristica del materiale e per la maggior parte dei metalli è dell'ordine di alcuni elettronvolt.

(12)**Gruppo funzionale**: una parte ben definita (per composizione chimica e struttura tridimensionale) di una molecola, capace di conferire al composto una reattività tipica simile a quella di altri composti contenenti lo stesso gruppo. Un gruppo funzionale costituisce quindi un sito di reattività chimica per la molecola che lo possiede.

(13)HOMO – LUMO: Highest Occupied Molecular Orbital e Lowest Unoccupied Molecular Orbital. I rispettivi livelli energetici corrispondono all'incirca alla sommità della banda di valenza e alla base della banda di conduzione. La differenza (il *band gap*) funge da misura dell'eccitabilità della molecola.

(14)Legame insaturo: in chimica organica, indica la presenza di legami non tutti semplici (*i.e.* doppi o tripli) tra gli atomi di carbonio costituenti la molecola.

(15)LUMO: vedi HOMO^{A13}.

(16)Livello di Fermi: il più alto livello energetico occupato da un elettrone di conduzione alla temperatura T=0 kelvin. Il concetto di livello di Fermi risulta utile nello studio della conduttività all'interfaccia tra materiali diversi, per esempio in un contatto elettrico metallo-polimero cui venga applicata una tensione per mezzo di un generatore: se la funzione lavoro^{A11} del primo è allineata col livello di Fermi del secondo la conduzione ne risulterà agevolata.

(17)Materiale policristallino: solido costituito dall'aggregazione di più grani (*cristalliti*) di materiale monocristallino. A lato, un esempio di silicio policristallino tratto da <http://it.wikipedia.org/>



figura A4

(18)Materiale nanocomposito: materiale composito avente almeno una dimensione nella scala dei nanometri. Un materiale composito è il risultato di una combinazione tridimensionale di almeno due materiali (detti *costituenti*) tra loro chimicamente differenti, con un'interfaccia di separazione. Nel composto finale ciascun costituente mantiene la propria identità senza dissolversi o fondersi completamente nell'altro.

(19)Matrice passiva (schermo a-): schermo in cui l'indirizzamento dei pixel è fatto indirizzandone riga e colonna. A questo sovrintende un transistor, uno per ogni riga e per ogni colonna (schema di indirizzamento multiplexing). Si contrappone agli schermi a matrice attiva in cui l'indirizzamento di ogni pixel è diretto essendo ciascuno di essi associato ad un transistor che funge da interruttore.

(20)Metalli organici: complessi organici costituiti da motivi molecolari planari sovrapposti i cui elementi hanno natura intrinsecamente monodimensionale (si tratta di aggregazioni di catene polimeriche; per fare un paragone, la grafite è costituita da motivi planari bidimensionali sovrapposti); il termine "metallico" si riferisce alla loro capacità di condurre (comportamento "metallico") trasferendo carica lungo la catena di carboni. Un cristallo organico^{A4}, se conduttore, è un metallo organico.

Fonte: http://dcssi.istm.cnr.it/CORSO%20IPERTESTUALE/StatoSolido/Prop_elett_8/metalli_organic.htm

(21)Monomero: molecola (generalmente semplice) dotata di gruppi funzionali^{A12} tali da consentirle di combinarsi iterativamente con altre molecole a sé identiche a formare macromolecole, queste ultime dette oligòmeri o polimeri a seconda che le unità monomeriche costituenti siano presenti rispettivamente in numero ridotto (fino a una decina o poco più) o elevato.

(22)Pendenza di sottosoglia S (*subthreshold slope*): la derivata della caratteristica $\log(I_{ds}) \setminus V_{gs}$, graficata assumendo V_{ds} costante, per $V_{gs} < V_{Th}$ (in tale regione di funzionamento la caratteristica si presenta lineare con buona approssimazione).

$$S \triangleq \frac{\partial V_{gs}}{\partial \log I_D} \quad [mV / dec]$$

La pendenza di sottosoglia rappresenta pertanto la variazione della tensione V_{gs} che dà luogo ad una variazione di corrente di un fattore 10.

Valori bassi di S indicano una minore durata del transitorio tra gli stati OFF–ON del transistor.

(23)Precursore chimico: se una molecola si ricava per reazione a partire da una seconda molecola meno complessa (che finisce con l'essere integrata nella prima), quest'ultima è detta *precursore chimico* della molecola in esame. Si sottolinea che il termine "precursore" viene riservato solo alla molecola reagente da cui la molecola prodotto deriva le sue proprietà chimiche o strutturali, e non agli altri reagenti.

(24)Polarone: quasiparticella^{A28} costituita da una carica insieme ai fononi generati dal suo campo di polarizzazione.

Un portatore che si muova in un cristallo interagendo (per attrazione o repulsione coulombiana) con gli atomi del reticolo sarà circondato da una regione di polarizzazione del reticolo che quindi risulterà localmente deformato (il campo di polarizzazione agisce al contempo come una barriera di potenziale sul portatore stesso, ostacolandone il moto). Muovendosi attraverso il cristallo la carica porta con sé la distorsione del reticolo, così che è possibile parlare di una nuvola di fononi che circonda il portatore e ne accompagna il moto. Si parla anche di *accoppiamento vibronico*.

Trattando di polimeri, un polarone si forma quando un portatore di carica influenza la geometria locale dei nuclei di carbonio dello scheletro molecolare, alterando le ampiezze dei legami vicini. Questo stato possiede energia intermedia tra le bande di valenza e conduzione.

Alternativamente il polarone può formarsi per ossidoriduzione di una porzione della catena polimerica.

Il concetto di polarone viene usato discutendo i metodi tramite cui rendere conduttore un polimero. Si veda in proposito la sezione 4.3.1.

(25)Polimero regioregolare: polimero costituito da unità ripetute concatenate, con una disposizione dei sostituenti^{A35} sempre uguale.

(26)Proprietà estrinseche: le proprietà che il materiale acquisisce in seguito all'azione di elementi esterni. Metodi di processazione, contatto con altri materiali, interazioni interfacciali sono tutte cause generatrici di proprietà estrinseche; difetti strutturali come quelli dovuti alla presenza di impurità sono considerabili estrinseci se riferiti al materiale puro, intrinseci se riferiti a quello drogato.

(27)Proprietà intrinseche: le proprietà fisico-chimiche interne alla natura di un materiale (e.g. idrosolubilità, conducibilità, proprietà meccaniche, proprietà ottiche, struttura molecolare o reticolare, reattività chimica) conseguenti alla natura degli atomi che lo compongono e ai tipi di legami che intercorrono tra essi.

(28)Quasiparticella: entità di tipo particellare ma virtuale, identificabile in sistemi fisici contenenti particelle interagenti. La quasiparticella può essere pensata come l'insieme della particella singola e della circostante nuvola di particelle spinte via o trascinate dalla prima nel suo moto attraverso il sistema; l'intero gruppo può essere così visto come una particella complessiva non interagente col sistema.

Esempi di quasiparticelle sono il quasielettrone (elettrone nudo + nuvola di polarizzazione elettronica che ne scherma la carica), il fonone^{A7}, l'eccitone^{A5}.

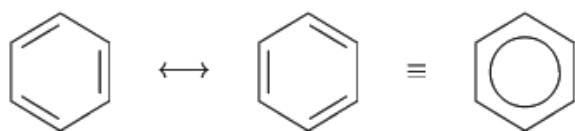
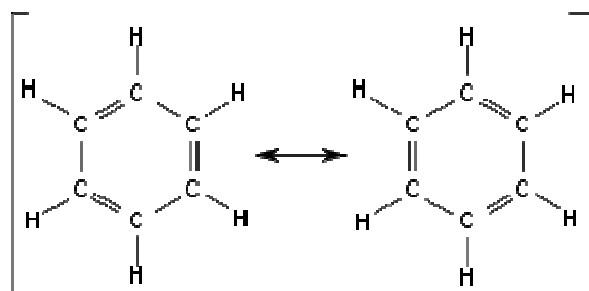


figura A5 – prelevata da www.chemvc.com

(29)Risonanza: si ha risonanza quando una molecola esibisce una struttura a metà tra due strutture limite. In un esempio classico, il benzene (un composto aromatico^{A3}) è l'ibrido di risonanza delle due configurazioni riportate a lato. Ogni carbonio nel benzene è equidistante dai carboni adiacenti, risultando in un esagono perfetto; la distanza di legame è intermedia tra quella di un legame semplice C-C e quella di un legame doppio C=C.

È bene mettere in chiaro che le singole strutture limite non hanno esistenza autonoma, né il benzene oscilla tra l'una e l'altra; esso è una molecola stabile, intermedia tra le due strutture risonanti. In termini di fisica quantistica si può dire che la funzione d'onda^{A10} della molecola di benzene è data dalla combinazione lineare (con coefficienti uguali) delle funzioni d'onda^{A10} delle due strutture limite.

(30)Scattering: termine inglese dell'italiano *dispersione* o *diffusione*, si riferisce a fenomeni di collisione in seguito ai quali si determina la deflessione di una particella dalla sua traiettoria nonché un trasferimento di energia tra le particelle interagenti. Il processo di scattering non include alcun tipo di assorbimento o emissione.

(31)Schermatura (*screening*): fenomeno di attenuazione di un campo elettrico dovuto alla presenza di portatori mobili di carica che ne sopprimono gli effetti a lungo raggio. La distanza entro la quale un campo elettrico fa sentire la sua presenza è detta lunghezza di screening.

(32)Silicio amorfo: forma non cristallina del silicio, priva di ordine a lungo raggio. Il reticolo che costituisce questo solido è continuo ma disordinato e ne consegue che alcuni atomi di silicio hanno dei legami disponibili. Questi siti di legame possono essere passivati usando idrogeno; il solido che si ottiene è detto silicio amorfo idrogenato (a-Si:H).

(33)Silicio (mono)cristallino: forma cristallina pura del silicio, Possiede struttura tetraedrica regolare (a lato) estesa a tutto il solido.

Immagine reperita all'indirizzo

<http://media-2.web.britannica.com/eb-media/15/7515-004-B7FOEB3B.gif>

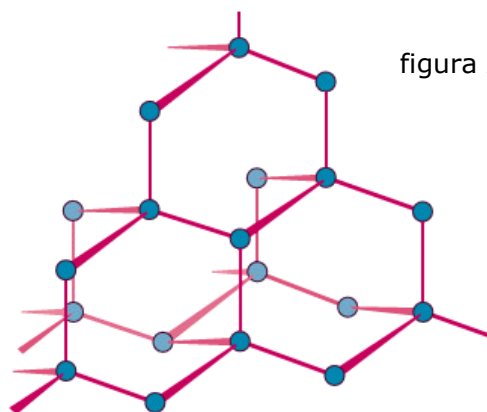


figura A6

©1996 Encyclopaedia Britannica, Inc.

(34)Sistema coniugato: composto organico in cui gli atomi di carbonio alternano legami covalenti semplici e multipli (questi ultimi doppi o anche tripli | esempio $C=C-C=C- \dots$). In presenza di molecole planari (come nel caso dei composti aromatici^{A3}) si ha anche la formazione di orbitali molecolari π (generati dall'ibridazione di orbitali paralleli p di atomi adiacenti) detti di delocalizzazione elettronica, all'interno dei quali i relativi elettroni (ora detti elettroni π) sono liberi di spostarsi e risultano quindi appartenere non più ad un atomo quanto ad un gruppo di atomi. La delocalizzazione, rendendo il legame da locale (biatomico) a globale su scale molecolare (multi-atomico), incrementa la stabilità della molecola e quindi modifica lo stato energetico degli orbitali, abbassandolo; questa proprietà della delocalizzazione è detta aromaticità.

Non è banale osservare come la proprietà di coniugazione sia relativa più alla stabilità del sistema, diretta conseguenza della delocalizzazione, che alla presenza di legami alternativamente semplici e multipli. Così succede che un sistema possa considerarsi coniugato fintanto che atomi adiacenti (non necessariamente di carbonio) lungo una catena possiedono un orbitale p da ibridare, e viceversa che molecole soddisfacenti il requisito sui legami siano solo debolmente coniugate poiché non planari (il mancato allineamento degli orbitali p ostacola la condivisione degli elettroni).

(35)Sostituente: atomo o gruppo di atomi che si sostituisce ad un atomo di idrogeno H in uno scheletro molecolare. In chimica organica, atomo o gruppo di atomi che si sostituisce all'idrogeno H legato ad uno degli atomi di carbonio C costituenti lo scheletro della molecola organica (come ad esempio un polimero).

(36)Stato fondamentale di una molecola: corrisponde alla configurazione elettronica della molecola non eccitata (a riposo), nella quale ogni elettrone occupa l'orbitale disponibile a minore energia compatibilmente col principio di Pauli.

(37)Stato legato: uno stato legato (*bound state*) è l'insieme di due o più particelle che si comportano come un singolo oggetto. L'energia di interazione, cioè il contributo all'energia totale del sistema dato dall'interazione reciproca (e.g. gravitazionale o elettrostatica), è negativa, cioè è necessario spendere energia per separare le particelle.

APPENDICE B – regimi di funzionamento nei TFTs in silicio policristallino ^{[B1],[13]}

Il funzionamento dei TFTs in silicio policristallino è molto simile a quello dei MOSFETs in silicio (mono)cristallino. Vi sono però alcune sostanziali differenze legate alla presenza di stati trappola che alterano la configurazione dell'*energy gap* nei TFTs. Tali stati intrappolano i portatori sottraendoli al processo di conduzione.

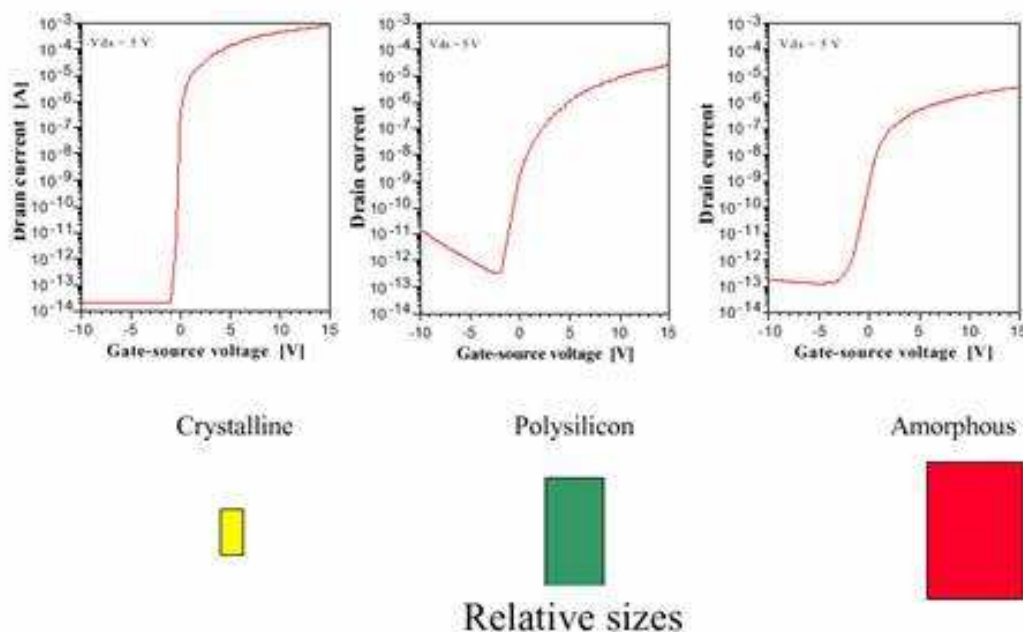
La densità di carica totale ρ è quindi data dalla somma di due contributi ρ_f (densità di carica libera dovuta ai portatori in banda di conduzione o di valenza; si parla anche di *carica mobile*) e ρ_t (densità di carica localizzata dovuta ai portatori intrappolati; si parla anche di *carica fissa*). Essi determinano anche una nuova definizione di mobilità per effetto di campo μ_{fe} (il pedice sta per "field effect"). Se nei MOSFETs monocristallini essa vale μ_0 , nei TFTs policristallini è data dalla relazione:

$$\mu_{fe} = \mu_0 \left(\frac{\rho_f}{\rho_f + \rho_t} \right)$$

E' quindi evidente che la mobilità nei TFTs risulta essere minore, e questo sia per la presenza di carica localizzata negli stati trappola, sia per i processi di diffusione delle cariche libere nei difetti ai bordi dei grani.

Analizziamo più nel dettaglio le conseguenze sui modi operativi. Si considerino tre n-TFTs realizzati nei tre diversi tipi di silicio (cristallino, policristallino e amorfo):

figura B1



Dai grafici riportati si osserva come, nel caso (mono)cristallino, la curva $I_D - V_g$ presenti un ben definito valore della tensione di soglia, mentre nel caso policristallino non vi sia una netta transizione tra gli stati ON e OFF e quindi neppure una netta tensione di soglia. Ciò è imputabile alla presenza di molti stati trappola: affinché la corrente nel TFT raggiunga valori sufficientemente elevati è necessario non solo che il canale sia stato preventivamente formato, ma anche che tutti gli stati trappola siano stati riempiti. Solo quando questo avviene (cosa che richiede valori di V_g più alti rispetto al caso cristallino) il TFT può essere considerato acceso. La tensione di *accensione* o di *attivazione* (V_{ON}) di un TFT policristallino è allora quella per la quale la capacità tra gate e canale diventa costante (stato equivalente al riempimento delle trappole), mentre la tensione di soglia V_{Th} è quella per la quale cominciano ad apparire cariche libere nel canale.

Dalla figura precedente e da quanto detto si possono in definitiva considerare le seguenti regioni operative per gli n-TFTs in silicio policristallino:

- *leakage* (per $V_{gs} \ll V_{Th}$); è presente una corrente di perdita dovuta all'emissione termoionica^{A6} di portatori attraverso gli stati trappola presenti ai bordi dei grani cristallini (vedere la successiva NOTA INTEGRATIVA);

- *sottosoglia* o *subthreshold*. In condizioni di debole inversione la carica mobile (portatori) nel canale è trascurabile rispetto alla carica fissa (intrappolata negli stati accettori profondi) e non contribuisce alla densità di carica spaziale. Il potenziale di superficie non varia lungo il canale se non nelle immediate vicinanze del drain, dove è localizzata la maggior parte degli stati trappola. Il meccanismo prevalente di trasporto è la diffusione;
- *soprasoglia*, analoga alla regione lineare-ohmica nei MOSFETs in silicio cristallino;
- *kink*, l'equivalente della regione di saturazione per i MOSFETs in silicio cristallino. L'effetto presente nella regione di pinch-off è ionizzazione da impatto.

Le condizioni di leakage e sottosoglia sono caratterizzate dalla relazione $\rho_f \ll \rho_t$, quelle di soprasoglia e kink dalla condizione $\rho_f \gg \rho_t$; se $\rho_f \approx \rho_t$ si parla di *regime di transizione* tra le zone di sottosoglia e soprasoglia, cioè tra le condizioni di spegnimento e accensione del dispositivo

NOTA INTEGRATIVA: *corrente di perdita nella regione di spegnimento del transistor*^[B2]

Nella regione di spegnimento del transistor la corrente è dovuta principalmente a due famiglie di fenomeni:

- generazione e ricombinazione termica di carica (elettroni e lacune) mediata da stati trappola localizzati all'interno dell'energy gap del silicio policristallino (teoria SRH);
- generazione di portatori assistita da campo elettrico.

Quest'ultima è dovuta al campo elettrico presente alla giunzione di drain, che in regime di spegnimento è polarizzata inversamente. I meccanismi che regolano questo tipo di generazione sono:

- effetto Poole-Frenkel
- tunnelling assistito da generazione termica
- tunneling tra bande (BBT, band-to-band tunneling)

Effetto Poole-Frenkel (PF): le cariche intrappolate possono essere rimesse in banda di conduzione o di valenza se l'energia termica è maggiore dell'energia di ionizzazione E_i , definita come la differenza tra il minimo della banda di conduzione E_c (o il massimo della banda di valenza E_v , se i portatori maggioritari sono lacune) e il livello di trappola E_t . L'effetto PF consiste in una riduzione ΔE_i dell'energia di ionizzazione E_i in presenza di forti campi elettrici; questo comporta un aumento della probabilità di emissione dell'elettrone (lacuna) dal livello di trappola alla banda di conduzione (valenza), poiché ora è richiesto che l'energia termica sia pari almeno a $E_i^* = E_i - \Delta E_i < E_i$.

Tunnelling assistito da generazione termica: analogamente a quanto descritto per l'effetto PF, si tratta di emissione termica di portatori da uno stato trappola alla banda di conduzione o valenza, solo che questa volta l'effetto di campo elettrico (la riduzione ΔE_i) viene sostituito dall'effetto tunnel. Il risultato è comunque lo stesso: il portatore riesce ad effettuare il salto sebbene il valore dell'energia termica sia inferiore ad E_i .

Tunneling tra bande: per alti valori di campo elettrico è possibile l'effetto tunnel direttamente dalla banda di conduzione a quella di valenza.

REFERENCES:

[B1] "Transistori a film sottile (TFT)"; reperibile all'indirizzo <http://fim.enea.it/organizzazione/fim-mat-nano/transistori-a-film-sottile-tft>

[13] A. Pecora, "Caratteristiche elettriche dei TFT a silicio policristallino", 2004; reperibile all'indirizzo [www.fis.uniroma3.it/ tmp/capitolo2.pdf](http://www.fis.uniroma3.it/tmp/capitolo2.pdf)

figura B1: prelevata dalla fonte [B1]

APPENDICE C – pOTFTs: un modello avanzato

A titolo puramente informativo, allo scopo di comprendere il grado di difficoltà in cui si incorre a voler tenere conto di tutti gli effetti parassiti e non lineari, si riporta testuale dalla fonte [C1] un modello accurato di pOTFT sviluppato sulla base del modello universale di mobilità costante (UCMM – Universal Constant Mobility Model) dei MOSFETs in silicio nonché una sua versione corretta orientata a descrivere meglio il regime di sovrasoglia.

Le equazioni di base di questo modello sono date dalla

$$I_{sat} = \frac{g_{chi} V_{gte}}{1 + g_{chi} R_s + \sqrt{1 + 2g_{chi} R_s}} + I_{leak} \quad (C1)$$

dove

$$V_{gte} = V_T \left[1 + \frac{V_{gt}}{2V_T} + \sqrt{2\delta + \left(\frac{V_{gt}}{2V_T} - 1 \right)^2} \right] \quad (C2)$$

Il parametro δ descrive la larghezza della regione di transizione tra regime di sottosoglia e di sovrasoglia. V_T è la tensione termica. Inoltre

$$g_{chi} = \frac{qn_s \mu W}{L} \quad (C3)$$

$$n_s = 2n_0 \log \left[1 + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{(V_{GS} - V_{Th})}{\eta V_T} \right) \right] \quad (C4)$$

η è un fattore di idealità,

$$n_0 = \frac{\epsilon \epsilon_0 \eta V_T}{2qt_i} \quad (C5)$$

è il valore della densità di elettroni nel canale alla soglia.

Il modello riproduce i regimi di sottosoglia e sovrasoglia e tiene conto delle resistenze di contatto. Il modello per le capacità è descritto dalle seguenti equazioni:

$$C_{gs} = C_f + \frac{2}{3} C_{gc} \left[1 - \left(\frac{V_{sate} - V_{dse}}{2V_{sate} - V_{dse}} \right)^2 \right] \quad (C6)$$

$$C_{gd} = C_f + \frac{2}{3} C_{gc} \left[1 - \left(\frac{V_{sate}}{2V_{sate} - V_{dse}} \right)^2 \right] \quad (C7)$$

dove $C_{gc} = c_{gc} LW$, $V_{sate} = I_{sat} / g_{ch}$ è detta tensione di saturazione effettiva, g_{ch} è la conduttanza di canale estrinseca per bassi valori di V_{ds} ; V_{dse} è detta tensione drain-source effettiva e coincide con V_{ds} per $V_{ds} < V_{sate}$ mentre coincide con V_{sate} per $V_{ds} > V_{sate}$. Per ottenere una transizione più morbida tra le zone lineare e di saturazione, V_{dse} viene interpolata tramite l'equazione

$$V_{dse} = V_{ds} \left[1 + \left(\frac{V_{ds}}{V_{sate}} \right)^{m_c} \right]^{-1/m_c} \quad (C8)$$

dove m_c è la costante che indica l'ampiezza della regione di transizione tra le due zone. Il valore C_f nelle precedenti equazioni è la capacità di parete e di base ed è stimabile, in termini di una linea metallica di lunghezza W , come

$$C_f \approx \beta_c \epsilon_s W \quad (C9)$$

dove β_c è dell'ordine di 0.5 e ϵ_s è la permittività relativa del semiconduttore.

Il modello UCMM tuttavia non descrive in modo sufficientemente accurato la regione lineare né quella di sottosoglia. Inoltre questo modello non include possibili dipendenze della resistenza serie dalla polarizzazione di gate. Un modello più avanzato può tenere conto del fatto che i pentacene-TFTs sono dispositivi accumulatori. In regione di sovrasoglia, molte delle cariche indotte sono intrappolate in stati

localizzati di coda, lasciando solo una frazione della carica totale libera di condurre corrente. Il modello include l'effetto del trapping di cariche in una mobilità empirica del tipo

$$\mu_{FET} = \mu_0 \left(\frac{V_{GS} - V_{Th}}{V_{AA}} \right)^\gamma \quad (C10)$$

dove γ e V_{AA} sono parametri empirici estratti dalla caratteristica I_{ds} - V_{gs} e μ_0 è una costante. Sostituendo μ_{fet} a μ nelle equazioni dell'UCMM che descrivono la dipendenza della corrente di soglia dalla polarizzazione di gate e drain si ottengono curve molto più vicine a quelle misurate sperimentalmente.

REFERENCES:

[C1] K. Lee, M.S. Shur, T.A Fjeldly and T. Ytterdal, "Semiconductor Device Modeling for VLSI", Prentice Hall, **1993**, citato da D.J. Gundlach, M.S. Shur, T. Jackson, J. Kanicki, S. Martin, A. Dodabalapur and B. Crone, "Electrical Behavior of Organic Transistors and Circuits ", inserito in [1]

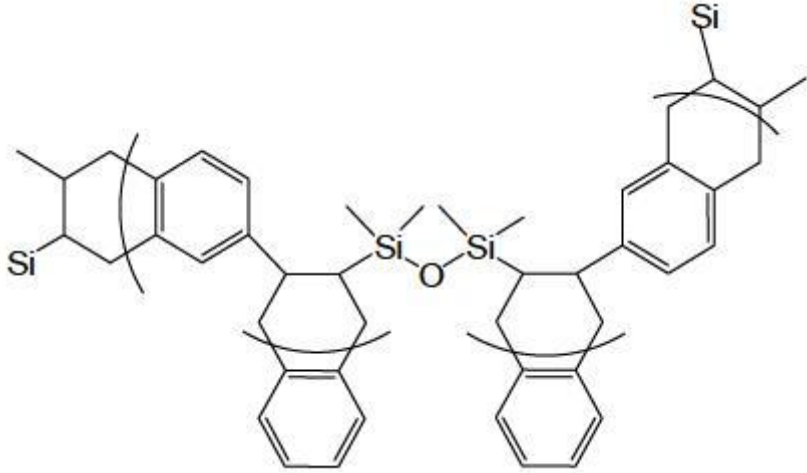
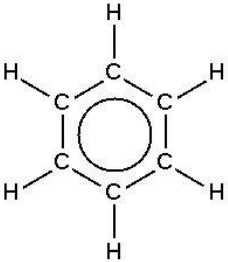
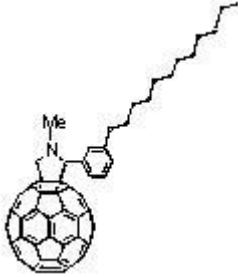
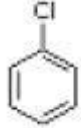
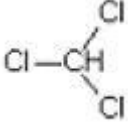
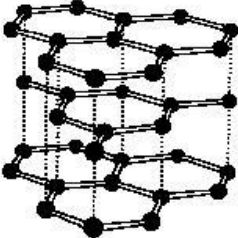
APPENDICE D – elenco delle formule di struttura delle molecole organiche citate nel testo

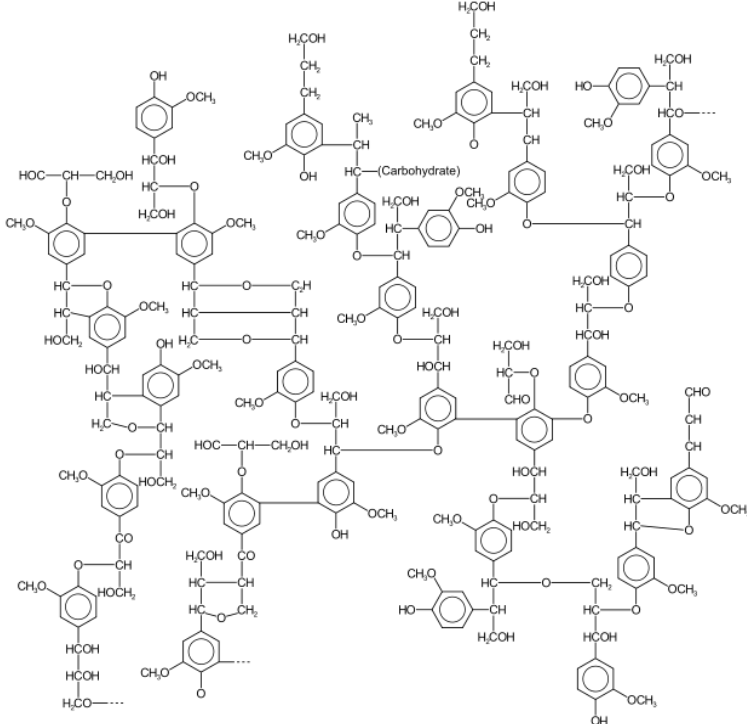
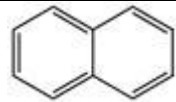
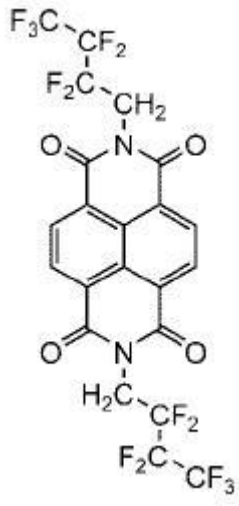
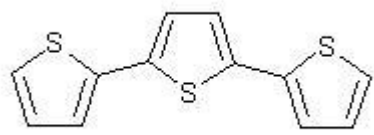
ELENCO FONTI

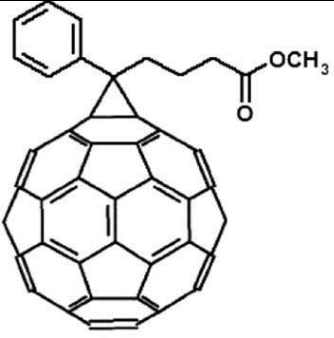
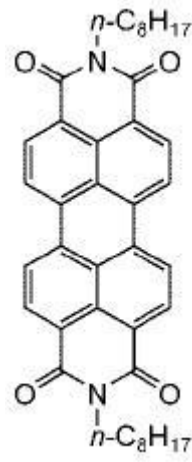
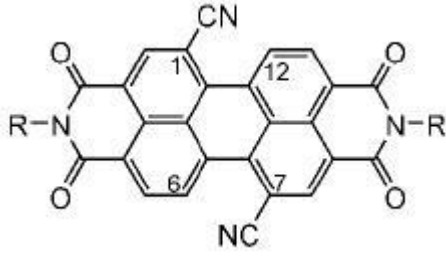
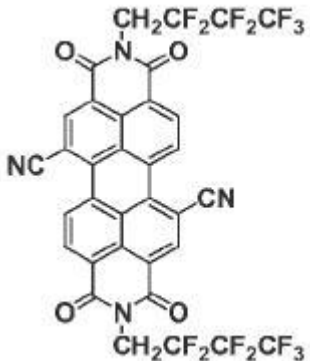
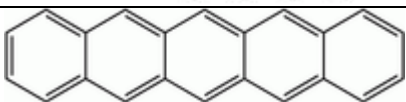
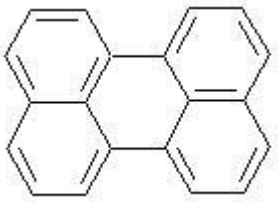
1. acetilene [idrocarburo policiclico aromatico]
http://dcssi.istm.cnr.it/CORSO%20IPERTESTUALE/StatoSolido/Prop_elett_8/metalli_organic.htm
2. BCB = divinyltetramethyldisiloxane-bis-(benzocyclobutene)
<http://www.lios.at/Publications/2006/2006-021.pdf>
3. benzene <http://www.biocrawler.com/w/images/archive/9/9b/20041109200633!Benzene.png>
4. C60MC12 = C60-fused N-methylpyrrolidine-meta-C12 phenyl ref. [29]
5. clorobenzene ref.[18]
6. cloroformio ref.[18]
7. grafite http://www.chem.wisc.edu/~newtrad/CurrRef/BDGTopic/BDGFIGs/3_18graph.gif
8. Lignina* <http://it.wikipedia.org>
9. naftalene <http://it.wikipedia.org>
10. NDI = naftalene diimide ref. [40]
11. oligotiofene http://www.isof.cnr.it/ppage/capob/thiof-ita_file/image001.gif
12. PCBM = phenyl-C61-butyric acid methyl ester ref. [44]
13. PDI = perilene diimide ref. [40]
14. PDI-CN2 ref. [40]
15. PDI-FCN2 B.A. Jones, A. Facchetti, M.R. Wasielewski and T.J. Marks, "Effects of Arylene Diimide Thin Film Growth Conditions on n-Channel OFET Performance", Adv. Funct. Mater. **2008**, 18, 1329–1339
16. pentacene <http://it.wikipedia.org>
17. perilene <http://web.nmsu.edu/~snsn/classes/chem435/Lab7/perylene.gif>
18. poliacetilene
http://dcssi.istm.cnr.it/CORSO%20IPERTESTUALE/StatoSolido/Prop_elett_8/metalli_organic.htm
19. PMMA = polimetilmetacrilato <http://it.wikipedia.org>
20. P-xylene ref.[18]
21. TEPP = {6}-1-(3-(2-thienylethoxycarbonyl)-propyl)-{5}-1-phenyl-[5,6]-C61 ref. [44]
22. Tetracene <http://it.wikipedia.org>
23. TIPS- pentacene [TIPS = triisopropylsilylethynyl]
http://www.sigmaaldrich.com/structureimages/06/a_716006.gif
24. toluene ref.[18]
25. TTF-TCNQ = tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane
<http://www.liu.se/ifm/surfphys/members/slawomirbraun/ttf-tcnq/1.168535/TTF-TCNQchemicalstructure.jpg>

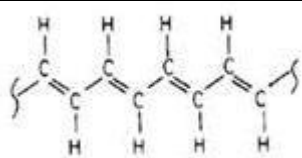
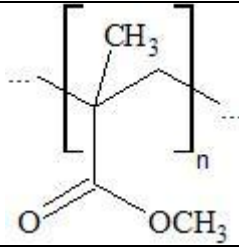

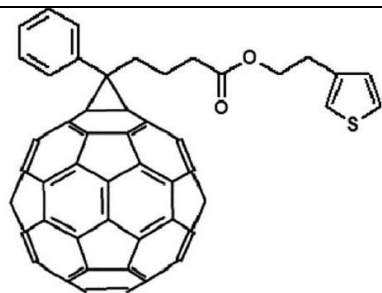
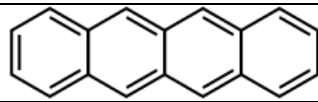
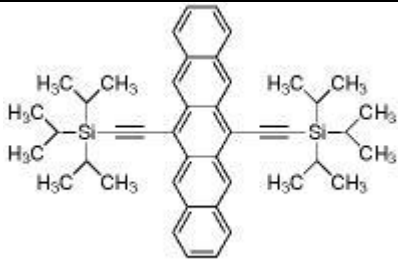
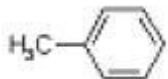
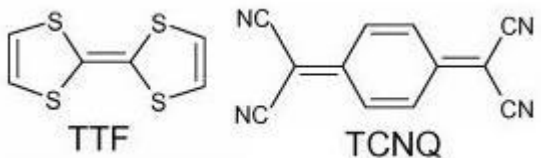
* La molecola di lignina è stata riportata per permettere di apprezzare il ruolo svolto dalla conformazione molecolare nel favorire la conduzione elettrica: una struttura lineare e ordinata come quella del pentacene consente una delocalizzazione globale degli elettroni lungo tutta la molecola, mentre nella lignina (che pure abbonda di anelli aromatici) la delocalizzazione è solo locale, confinata in subregioni, così che le cariche non riescono a transitare da un anello all'altro.

ELENCO FORMULE DI STRUTTURA

#	Formula di struttura	Note
1	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	
2		
3		<p>idrocarburo policiclico aromatico</p>
4		<p>derivato del fullerene</p>
5		<p>idrocarburo aromatico</p>
6		
7		<p>idrocarburo policiclico aromatico</p>

8		
9		oligòmero policiclico aromatico
10		idrocarburo policiclico aromatico
11		

12		derivato del fullerene
13		idrocarburo policiclico aromatico
14		idrocarburo policiclico aromatico
15		
16		oligòmero policiclico aromatico
17		oligòmero policiclico aromatico

18		
19		
20		idrocarburo aromatico
21		derivato del fullerene
22		oligòmero policiclico aromatico
23		Laddove compaiono legami tripli o biforcazioni, non si dimentichi che è sottintesa la presenza di atomi di carbonio
24		idrocarburo aromatico
25		complesso a trasferimento di carica