



UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA

Tesi di Laurea Triennale in
INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE

**Elettronica organica:
funzionamento e applicazioni**

Relatore
Prof. Gaudenzio Meneghesso

Candidato
Fabio Boscolo

Correlatore
Prof. Andrea Cester

Anno Accademico 2012/2013

Indice

1	Introduzione alla chimica organica	7
1.1	Il carbonio	7
1.2	Semiconduttori	8
1.3	Mobilità nei semiconduttori organici	11
1.3.1	<i>Multiple Traps and Release</i> model MTR	12
1.3.2	Hopping model	13
1.3.3	Variable Range Hopping model VHR	15
1.4	Principali tipi di trappole	16
2	Realizzazione di semiconduttori organici	17
2.1	OVPD	17
2.1.1	Sublimazione e raccoglimento	19
2.1.2	Trasporto e miscelazione	22
2.1.3	Deposizione	23
2.2	Inkjet printing	24
2.2.1	Stampa a getto d'inchiostro continuo	26
2.2.2	Stampa a getto d'inchiostro <i>Drop-On-Demand</i> DOD	27
3	Transistor organici	31
3.1	Struttura del transistor	31
3.2	Funzionamento del transistor	32
3.2.1	Resistenza di contatto e mobilità	34
3.2.2	Modello analitico della R_C	35
3.2.3	<i>Transfer Line Method</i> TLM	39
3.2.4	Dipendenza della mobilità dalla V_G	41

4	Applicazioni	43
4.0.5	E-textiles	43
4.0.6	E-Skin	45
4.0.7	Tatuaggi elettronici	45
4.0.8	ORFID	46

Introduzione

Lo sviluppo dell'elettronica e la reale possibilità di sfruttare le sue potenzialità è strettamente legata a due caratteristiche fondamentali, ovvero: l'applicabilità della tecnologia a determinati scopi e l'accessibilità economica dei dispositivi realizzati. Questi due aspetti non sempre vengono soddisfatti in quanto l'elettronica basata su semiconduttori inorganici come il silicio presenta alcuni limiti. Per questo motivo negli ultimi decenni l'elettronica organica sta riscontrando un crescente successo.

Un dispositivo elettronico viene definito organico nel momento in cui il suo funzionamento dipende da materiali semiconduttori organici, vale a dire polimeri conduttori o piccole molecole che hanno come elemento base il carbonio.

La diversità dei materiali organici utilizzabili e la possibilità di produrli con tecniche diverse fa in modo che si possano ottenere dispositivi di vario genere che però devono essere studiati con modelli appropriati. Questo aspetto se da un lato risulta positivo in termini di versatilità, dall'altro ne complica lo studio.

Lo scopo di questo elaborato è dare una panoramica generale degli aspetti fondamentali che differenziano l'elettronica organica da quella inorganica, partendo dal principio di funzionamento e dalle tecnologie implementative, arrivando alle possibili applicazioni.

Capitolo 1

Introduzione alla chimica organica

1.1 Il carbonio

L'atomo di carbonio presenta una configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$, con quattro elettroni in orbitali di valenza che possono dar luogo ad altrettanti legami. Al fine di raggiungere la configurazione più stabile possibile, esso ha la facoltà di ibridare gli orbitali $2s$ e $2p$ ottenendo, a seconda dei casi, degli orbitali sp^3 , sp^2 ed sp . Il caso di maggior interesse, che descriviamo nel seguito, è l'ibridazione sp^2 .

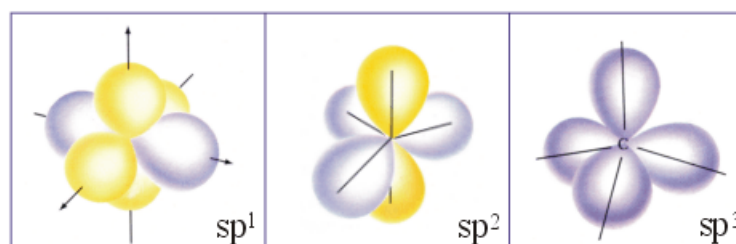


Figura 1.1: Rappresentazione degli orbitali più esterni dell'atomo di carbonio nei casi di ibridazione sp^1 , sp^2 e sp^3 . In giallo sono indicati gli orbitali puri ed in viola quelli ibridi.

Come si può osservare dalla Figura 1.1 l'atomo assume una forma in cui i tre

lobi sp^2 , formati in seguito all'ibridazione, si trovano in un piano ortogonale all'asse dell'orbitale p_z non ibridato. Questa struttura permette la formazione di un reticolo tra atomi di carbonio le cui caratteristiche verranno spiegate in seguito. Gli orbitali ibridati formano legami di tipo σ in quanto l'asse di simmetria è sovrapposto a quello internucleare. Questo tipo di legame, essendo molto forte, crea una zona ad alta densità elettronica lungo il piano della molecola. Al contrario gli orbitali p_z formano un legame covalente di tipo π che, essendo molto più debole, fa in modo che si crei una regione a bassa densità elettronica sopra e sotto il piano della molecola, come si può vedere in figura 1.2. Questo tipo di legame viene detto legame coniugato ed è comune a tutte le molecole che formano i dispositivi organici in quanto conferisce loro proprietà di semiconduttori.

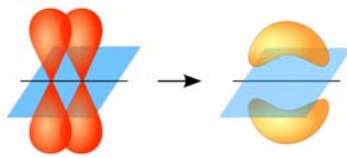


Figura 1.2: Legame coniugato: in blu il piano formato dai legami σ . In rosso vengono evidenziati gli orbitali p che danno luogo ad un legame π . In giallo, a destra, viene evidenziata la zona a bassa densità elettronica.

A differenza dei legami forti, che si instaurano tra atomi per formare la molecola, quelli che legano tra loro le varie molecole sono molto deboli. Essi consistono sostanzialmente nelle forze di Van Der Waals, grazie alle quali il materiale risultante possiede proprietà elastiche, come è rappresentato in figura 1.3.

1.2 Semiconduttori

Inizialmente i semiconduttori furono definiti come tutti quei solidi non metallici che hanno una conducibilità elettrica intermedia tra i conduttori e gli isolanti. Questa definizione, tuttavia, non chiarisce molti comportamenti che

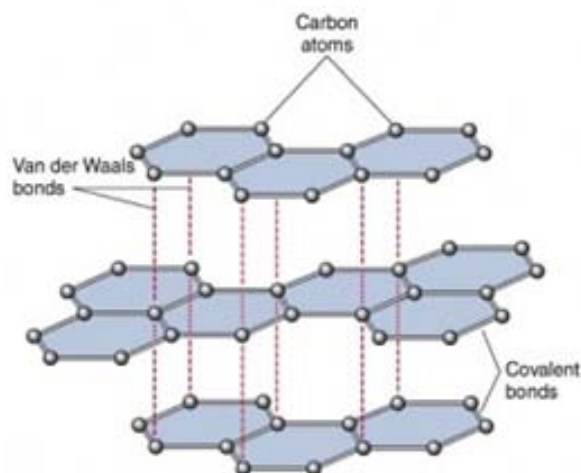


Figura 1.3: Rappresentazione grafica delle forze di Van Der Waals che agiscono tra le varie molecole.

assumono i semiconduttori rispetto ai conduttori, tra i quali l'aumento della conducibilità all'aumentare della temperatura. Per ovviare a questa mancanza, con l'avvento della meccanica quantistica venne introdotto il modello a bande per la conduzione, e i semiconduttori vennero definiti come: materiali isolanti a basse temperature, che tuttavia presentano un notevole incremento della conducibilità con l'aumentare della temperatura. Di conseguenza i semiconduttori sono isolanti aventi una piccola distanza tra banda di valenza e banda di conduzione, la quale a temperatura ambiente viene in parte raggiunta da portatori di carica presenti nella banda di valenza. Questo modello presuppone che gli elettroni all'interno del semiconduttore godano di un elevato grado di libertà, in particolare si possano muovere all'interno del reticolo in ogni direzione. Come si vedrà in seguito questo modello non potrà rappresentare al meglio i semiconduttori organici.

Conduzione della corrente

Com'è stato accennato in precedenza, ciò che permette la conduzione di corrente all'interno dei semiconduttori organici è la presenza del legame coniugato. La presenza di legami π sopra e sotto il piano molecolare permette di

accedere con più facilità agli elettroni presenti in tali zone a bassa densità elettronica. Ciò vuol dire che fornendo agli atomi di carbonio un'energia maggiore o uguale all'energia di ionizzazione, è possibile strappargli un elettrone e provocare un moto di cariche. Ovviamente questo moto di cariche si traduce in una corrente elettrica nel momento in cui viene applicato un campo elettrico, che le impone una determinata direzione e verso.

È importante osservare però che a differenza dei semiconduttori inorganici, i portatori di carica non possiedono tre gradi di libertà. Essi sono vincolati in primo luogo dalla struttura della molecola e poi anche dalla struttura della catena di molecole che costituiscono il semiconduttore organico. Questo fattore è determinante nello studio delle caratteristiche di questi materiali in quanto inevitabilmente presenteranno delle malformazioni. Queste imperfezioni, che verranno elencate in seguito, prendono il nome di trappole. Infatti esse si comportano come degli ostacoli per i portatori di carica e in questo modo alcuni percorsi all'interno del semiconduttore saranno bloccati, vale a dire che anche se i portatori di carica possiedono un'energia che in generale gli permette di saltare da un atomo all'altro, si trovano imprigionati.

Da queste considerazioni è chiaro che non sarebbe opportuno trattare allo stesso modo semiconduttori organici e inorganici. Quello che viene fatto è associare agli orbitali più esterni che vanno a formare i legami π attraverso la condivisione dei loro elettroni, uno stato: Highest Occupied Molecular Orbitals, mentre vengono denominati Lowest Unoccupied Molecular Orbital LUMO gli orbitali π di antilegame che rappresentano il primo livello energetico non occupato da elettroni. Al fine di ricondursi al modello a bande usato nei semiconduttori inorganici viene associato allo stato HOMO la funzione di banda di valenza mentre allo stato LUMO quello di banda conduzione.

Come è stato spiegato il semiconduttore organico è caratterizzato al suo interno da numerosi percorsi dettati dalla struttura della catena di molecole. Ad ogni percorso è possibile associare una certa energia determinata da diversi fattori interni ed esterni, quello che è interessante notare è che se si rappresenta graficamente la distribuzione dell'energia di questi percorsi (vedi figura 1.4) si nota che si vengono a formare due livelli ben distinti come se fossero delle bande. Come è stato appena spiegato, non essendo propriamen-

te delle bande gli vengono assegnati i nomi di stati. In conclusione si può affermare che il modello a bande usato per i semiconduttori inorganici vale per quelli organici solo a livello statistico.

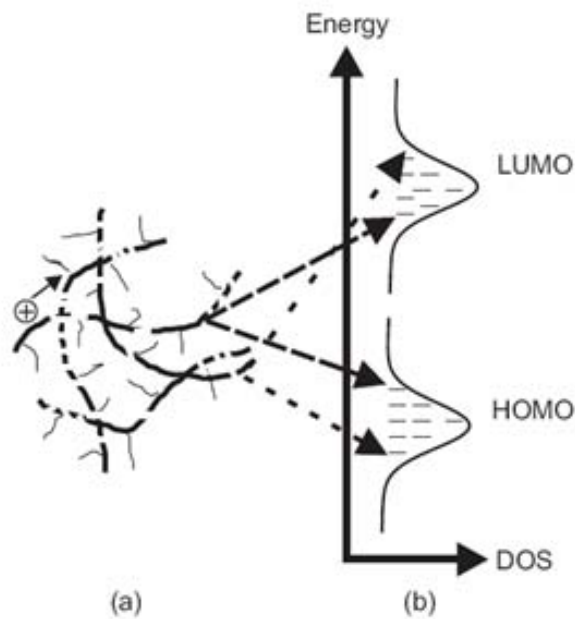


Figura 1.4: a) Rappresenta i vari percorsi che le cariche possono effettuare all'interno del reticolo che talvolta sono interrotti. b) Grafico che rappresenta la funzione di densità di probabilità per l'energia associata ai vari percorsi.

1.3 Mobilità nei semiconduttori organici

I semiconduttori organici potendo essere costituiti da diversi tipi di molecole di diversa grandezza e forma, presentano alcune caratteristiche comuni tra loro ed altre inevitabilmente diverse. Uno dei parametri fondamentali è la mobilità, in particolare come essa può variare. Di seguito vengono proposti alcuni modelli che, in base alle varie applicazioni, sono più o meno adatti a prevedere il comportamento del semiconduttore organico.

1.3.1 *Multiple Traps and Release* model MTR

Il modello MTR utile per materiali amorfi dove i portatori di carica sono omogeneamente distribuiti, distingue in due classi i vari tipi di trappole. Tutte le trappole che possiedono un'energia superiore di $k_B T$, come si vede dalla figura 1.5, vengono considerate inaccessibili, cioè le cariche che vi si trovano non possono essere rilasciate attraverso eccitazione termica. Al contrario le trappole con energia intermedia tra quel valore e lo stato HOMO possono essere liberate.

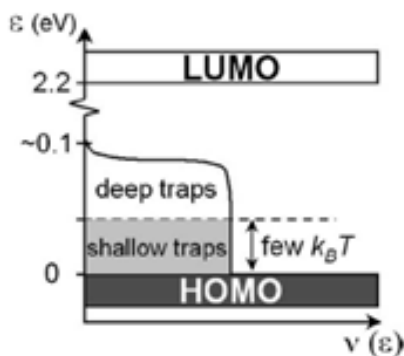


Figura 1.5: Rappresentazione dell'energia delle trappole confrontata con l'energia degli stati LUMO e HOMO.

Nel modello si assume che tutte le cariche già presenti nel materiale o eventualmente quelle iniettate si trovino con probabilità circa uguale a uno in qualche trappola e che vengano successivamente rilasciate attraverso l'eccitazione termica. In questo modo la mobilità viene espressa attraverso l'equazione:

$$\mu_D = \mu_0 \alpha \exp \left[-\frac{E_T}{k_B T} \right] \quad (1.1)$$

Dove μ_0 è la mobilità di bordo banda, α è il rapporto tra la densità effettiva degli stati di trasporto e la densità delle trappole, E_T l'energia degli stati trappola. È stato inoltre dimostrato che il trasporto di carica dipende dall'energia degli stati trappola, dalla temperatura e dalla tensione elettrica eventualmente applicata.

1.3.2 Hopping model

Lo hopping model fa riferimento a dei semiconduttori organici dove il flusso di cariche è ostacolato dalle vibrazioni del reticolo e dalle sue malformazioni chimiche e fisiche. Per tener conto di questi aspetti viene usato il modello Polaron, ovvero un modello che fornisce il valore dell'energia necessaria ad un elettrone per spostarsi tra due livelli energetici. Questo si traduce nella somma dell'energia elastica ed elettrostatica che deve possedere un elettrone per spostarsi da uno stato i ad uno stato j :

$$\nu_{i \rightarrow j} \propto \frac{1}{\sqrt{E_r T}} \exp \left[-\frac{(E_j - E_i + E_r)^2}{4E_r kT} \right] \quad (1.2)$$

dove E_r rappresenta l'energia di riorganizzazione intramolecolare.

In questo modello i due parametri principali sono l'*hopping rate* tra i vari stati e la densità di tali stati (DOS). Per quanto riguarda il primo parametro esistono due espressioni valide in contesti diversi, entrambe ricavate mediante il metodo Monte Carlo. La prima, di Miller- Abrahms, originariamente usata per semiconduttori inorganici dopati, è valida solo a basse temperature e in condizioni di minima vibrazione del reticolo. Si esprime tramite:

$$\kappa_{ij} = \nu \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{k_B T}\right) & \epsilon_j > \epsilon_i \\ 1 & \epsilon_j < \epsilon_i \end{cases} \quad (1.3)$$

dove ν rappresenta il tentativo di *hopping frequency*, R_{ij} la separazione tra i siti i e j , γ è il fattore di sovrapposizione, ϵ_i e ϵ_j è l'energia dei siti i e j .

La seconda, di Marcus, valida al contrario della precedente in situazioni di alte temperature e vibrazioni del reticolo si esprime mediante

$$\kappa_{ij} = \frac{t^2}{\hbar} \left[\frac{\pi}{k_B T \lambda_{reorg}} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{(\lambda_{reorg} + \epsilon_i - \epsilon_j)^2}{4\lambda_{reorg} k_B T} \right] \quad (1.4)$$

Per quanto riguarda il secondo parametro ad ogni percorso all'interno del reticolo è associata una certa energia (la quale va a definire gli stati LUMO e HOMO). Tenendo presente che i portatori di carica si spostano a salti da

un sito ad un altro all'interno del reticolo, l'energia che possiedono questi siti dipende dall'energia degli stati a cui appartengono. In questo modello la distribuzione dell'energia ϵ segue un andamento gaussiano:

$$Q(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp -\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2} \quad (1.5)$$

Dipendenza dalla temperatura e da un campo elettrico esterno nello hopping model

Prendendo in considerazione quanto appena detto è possibile constatare sperimentalmente che: in assenza di campi elettrici esterni la mobilità dipende dalla temperatura secondo l'equazione:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 \right] = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^2 \right] \quad (1.6)$$

dove σ rappresenta il parametro che tiene conto del disordine energetico interno. Come si può vedere dall'equazione all'aumentare della temperatura aumenta anche la mobilità, questo perché un aumento di temperatura corrisponde ad un aumento dell'energia interna che facilita ai portatori di carica il superamento degli ostacoli dovuti al disordine del reticolo.

Più complicata è invece la trattazione della dipendenza della mobilità da un campo elettrico esterno. Infatti, mentre per la dipendenza dalla temperatura si teneva conto solo del disordine energetico, l'applicazione di un campo elettrico esterno può avere riscontri positivi e negativi. Esso può facilitare l'estrazione dei portatori di carica dagli atomi, ma avendo una ben determinata direzione e verso li costringe a seguire dei percorsi obbligati che non sempre sono ottimali. Come conclusione, il modello sperimentale si traduce nella seguente equazione:

$$\mu(\tilde{\sigma}, \Sigma, F) = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2}{3} \tilde{\sigma} \right)^2 \right] \left\{ \begin{array}{ll} \exp[C(\tilde{\sigma}^2 - \Sigma^2)F^{1/2}] & \Sigma > 1.5 \\ \exp[C(\tilde{\sigma}^2 - 2.25)F^{1/2}] & \Sigma < 1.5 \end{array} \right. \quad (1.7)$$

dove Σ tiene conto del disordine geometrico del reticolo.

Una cosa da non sottovalutare nell'utilizzo di questo modello è che non viene tenuto conto della densità di portatori di carica all'interno del materiale, la quale è sperimentalmente provato influisce sulla mobilità in modo considerevole. Basti pensare che se c'è un'alta concentrazione di portatori di carica la maggior parte delle trappole sono già riempite permettendo alle altre di non risentire della presenza.

1.3.3 Variable Range Hopping model VHR

Un'estensione del modello Hopping è rappresentato da VHR model (*Variable Range Hopping*). Quest'ultimo vuole modellizzare il caso in cui si abbia a che fare con semiconduttori organici amorfi, dove i portatori di carica sono fortemente localizzati. Il modello trova fondamento nella teoria sviluppata da Vissenberg and Matters nel 1998, dove si dice che una carica può compiere un salto tanto più grande quanto è minore la sua energia di attivazione (Variable Range Hopping). Applicando un campo elettrico esterno al semiconduttore, si ottiene in alcune regioni un incremento di portatori di carica i quali andranno a riempire man mano tutti gli stati energetici. In questo modo le cariche che si trovano ad un'energia più elevata richiedono in media minor energia di attivazione per spostarsi da un sito ad un altro. Tenendo in considerazione il percolation criterion nel caso in cui vi sia applicato un campo elettrico esterno:

$$B_c = \frac{N_B}{N_s} \simeq \frac{\pi N_t T_0^3}{(2\alpha)^3 T_F^2 (2T_F - T)} \exp\left(\frac{E_F + K_B T_F s_c}{k_B T_0}\right) \quad (1.8)$$

dove: B_c rappresenta un parametro che tiene conto di quanti legami sono presenti in un sito, N_B e N_s la densità dei legami e la densità dei siti. Da questa equazione si può ricavare quella della mobilità in funzione della temperatura, del campo elettrico e della densità di carica:

$$\mu = \frac{\sigma_0}{e} \left[\frac{T_0^4 \sin\left(\pi \frac{T}{T_0}\right)}{B_c (2\alpha)^3 T_F^2 (2T_F - T) T} \right] \quad (1.9)$$

Questo modello è molto utile in quanto sintetizza in un'unica equazione la dipendenza della mobilità dai tre parametri principali. Ciò che sarà utile in seguito sarà la mobilità nel caso in cui si stia studiando un transistor:

$$\mu_{FE} = \frac{\sigma_0}{e} \left(\frac{\pi \left(\frac{T_0}{T}\right)^3}{(2\alpha)^3 B_c \Gamma\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \Gamma\left(1 + \frac{T_0}{T}\right)} \right) \quad (1.10)$$

1.4 Principali tipi di trappole

I difetti di natura fisica o chimica che si possono trovare all'interno delle catene possono essere localizzati in un singolo punto o estendersi per esempio lungo la sovrapposizione di due catene o nelle zone di confine. Generalmente il risultato si traduce in una diminuzione dell'energia disponibile nei dintorni del difetto. Se l'impurità si trova all'interno del reticolo, essa può fungere da trappola di lacune nel caso in cui possieda minore energia di ionizzazione, mentre se possiede una più elevata affinità elettronica tenderà a comportarsi come una trappola per elettroni. Di conseguenza l'effetto negativo dell'impurità dipende da quali sono i portatori maggioritari.

Gli atomi di carbonio non ibridati sp^2 sono da considerare allo stesso modo. Se le impurità si trova tra due molecole, anche se quest'ultima non presenta le caratteristiche descritte prima, contribuisce lo stesso a diminuire la densità molecolare e quindi aumentare l'energia di polarizzazione (seppur la molecola o l'atomo che costituisce l'impurità è molto più piccola di quelle che ha intorno a se).

Anche deformazioni del reticolo possono contribuire negativamente, per esempio compressioni possono comportare un aumento dell'energia di polarizzazione e quindi di fatto costituire delle trappole per le cariche. Gli allungamenti del reticolo hanno come effetto quello di diminuire l'energia di polarizzazione, essi permettono la creazione di zone vuote all'interno del reticolo che influiscono negativamente sul passaggio degli elettroni. Il parametro che tiene conto di questi aspetti negativi è la mobilità. Ovviamente le impurità o le deformazioni del reticolo contribuiranno a diminuirlo.

Capitolo 2

Realizzazione di semiconduttori organici

Negli ultimi decenni si sono susseguite numerose tecnologie atte alla realizzazione di dispositivi elettronici organici. Ciò che spinge il continuo miglioramento di queste tecniche è la possibilità di produrre a basso costo dispositivi elettronici con un ragionevole investimento iniziale. Si possono distinguere due principali tecniche di deposizione del materiale organico: senza contatto o con contatto. Nel primo caso il materiale organico entra in contatto solamente con il supporto su cui è depositato, mentre nel secondo anche con altre parti meccaniche della strumentazione. In seguito verranno trattati unicamente due casi di deposizione senza contatto. Il vantaggio di questa tecnologia sussiste soprattutto nel fatto che viene abbassato il rischio di danneggiamento e contaminazione del prodotto e permette di creare diversi strati di materiale con maggiore precisione di sovrapposizione.

2.1 OVPD

Ad oggi, una delle principali tecnologie per la realizzazione di semiconduttori organici è la *Organic Vapor Phase Deposition* OVPD. Questa tecnologia è destinata a soppiantare la precedente VTE in quanto presenta numerosi aspetti positivi che verranno descritti in seguito.

In linea di principio il processo per ottenere il semiconduttore organico è diviso in tre fasi:

- Sublimazione e raccoglimento
- Trasporto e miscelazione
- Deposizione

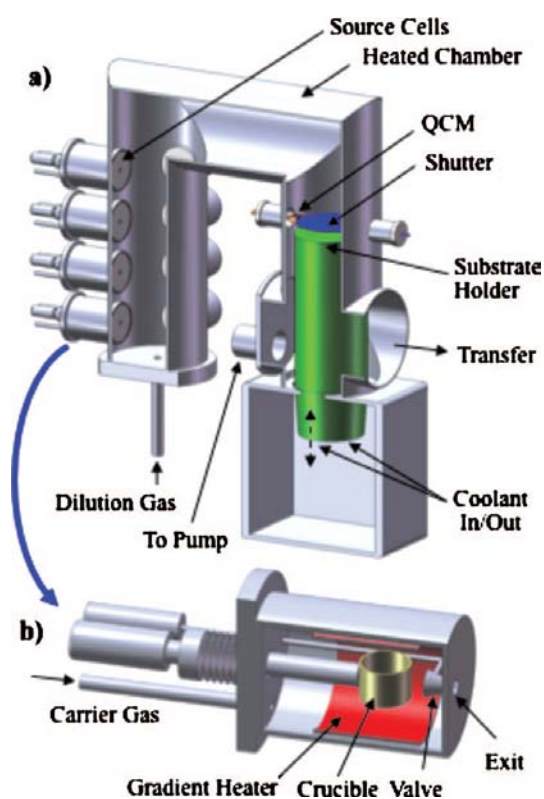


Figura 2.1: Sezione di una macchina che attua la tecnologia OVPD.

La prima fase avviene in celle separate contenenti materiali organici diversi che in seguito formeranno il semiconduttore. La seconda consiste nel trasporto e miscelazione dei vari materiali organici tramite un gas inerte. Il trasporto avviene dalle celle attraverso quella che viene definita la camera di deposizione fino ad un supporto sopra il quale avviene la deposizione. In figura 2.1 è rappresentata la fotografia in sezione di una macchina OVPD e sotto in figura 2.2 il suo principio di funzionamento.

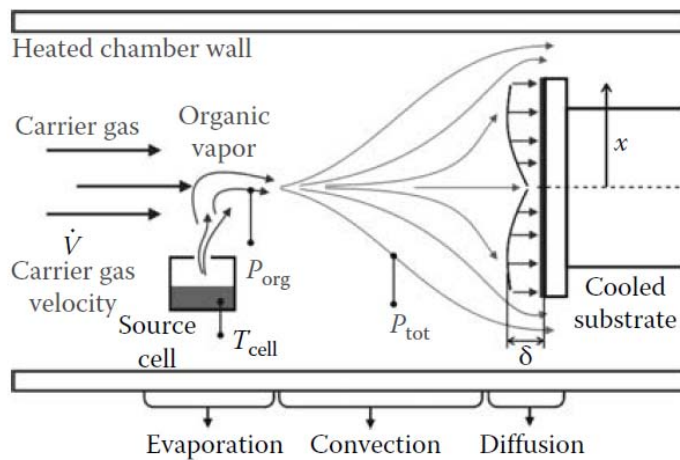


Figura 2.2: Principio di funzionamento di OVPD.

2.1.1 Sublimazione e raccoglimento

Nella figura 2.3 è rappresentato il principio di funzionamento di una cella. Come si può notare i parametri fondamentali per lo studio del suo funzionamento sono la temperatura, la pressione, il flusso di gas inerte iniettato e quello uscente.

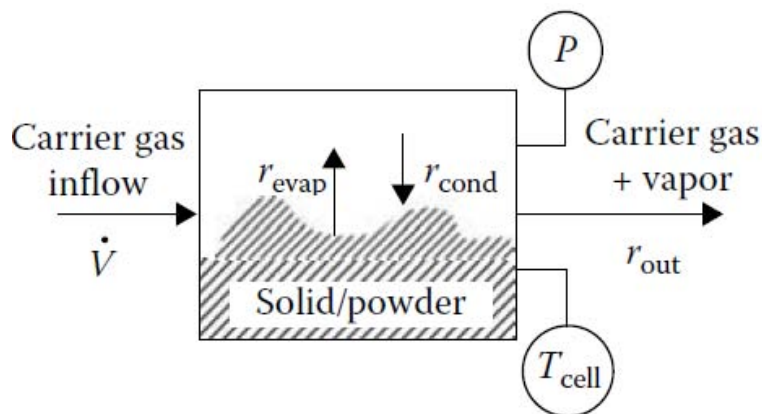


Figura 2.3: Principio di funzionamento di una cella.

Aumentando la temperatura della cella parte del materiale organico sulla superficie sublima e si miscela con il gas iniettato per poi essere trasportato

all'esterno della cella attraverso l'apertura di una valvola. Come si può vedere dai grafici sottostanti di figura 2.4 esiste una forte dipendenza tra le varie grandezze caratterizzanti il funzionamento della cella.

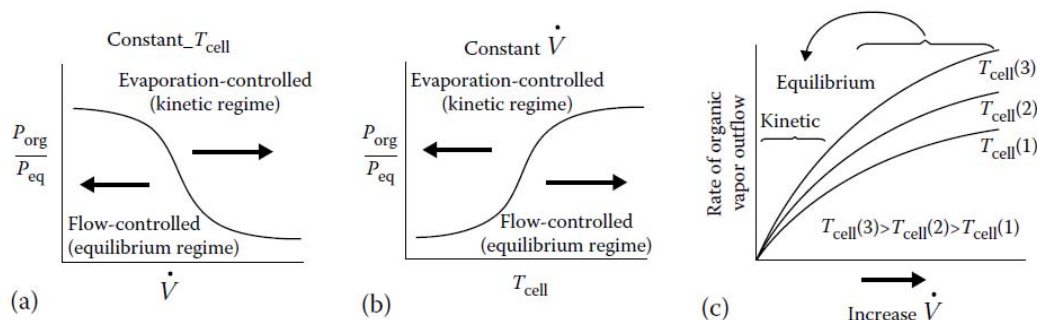


Figura 2.4: (a) Grafico in cui si nota che a temperatura costante se vi è un basso flusso di gas inerte l'ambiente della cella tende a saturarsi di molecole organiche, mentre la concentrazione tende a diminuire all'aumentare del flusso. (b) Grafico in cui si vede che mantenendo costante il flusso, se si aumenta la temperatura aumenta inevitabilmente il rate di sublimazione delle molecole e quindi aumenta la concentrazione di molecole organiche nel gas all'interno della cella. (c) E' rappresentata la dipendenza della quantità di materiale organico uscente dalla cella dal flusso di gas e dalla temperatura.

Ciò che interessa calcolare per quanto riguarda questa fase è la quantità di materiale organico uscente dalla cella e come questo può essere regolato. È lecito affermare che il rate di materiale organico in uscita r_{out} è:

$$r_{out} = r_{evap} - r_{cond} \quad (2.1)$$

dove r_{evap} è il rate di evaporazione e r_{cond} è quello di condensazione all'interno della cella come è schematizzato in figura 2.3. Per quanto riguarda r_{cond} , esso dipende dal parametro α che quantifica la probabilità che le molecole scontrandosi tra loro o con la superficie si ricombinino e quindi si ridepositino sul fondo:

$$r_{cond} = P_{org} A_e \frac{1}{\sqrt{2\pi M_{org} k_b T}} \alpha \quad (2.2)$$

Dove: A_e è l'area effettiva della parete della cella e del materiale organico, M_{org} è la massa molecolare, il termine a denominatore rappresenta la frequenza delle collisioni con la parete, k_b è la costante di Boltzman e T la temperatura. In modo simile R_{evap} :

$$r_{evap} = P_{eq} A_e \frac{1}{\sqrt{2\pi M_{org} k_B T}} \quad (2.3)$$

All'equilibrio $P_{eq} = P_{org}$, in altre condizioni invece $\alpha P_{org} = P_{eq}$ di conseguenza inserendo nell'equazione iniziale si trova:

$$r_{out} = (P_{eq} - P_{org}) \alpha A_e \frac{1}{\sqrt{2\pi M_{org} k_B T}} \quad (2.4)$$

L'equazione di Clausius–Clapeyron, relativa al punto di equilibrio della cella è:

$$P_{eq} = P_0 \exp\left(\frac{-\Delta H^{vap}}{RT_{cell}}\right) \quad (2.5)$$

Dove ΔH^{vap} è l'entalpia di vaporizzazione del materiale organico, R la costante universale dei gas. Se ipotizziamo che il gas e il materiale organico si mescolino perfettamente all'interno della cella si ottiene che:

$$r_{out} = \dot{V} \frac{P_{org}}{RT_{cell}} \quad (2.6)$$

dalle equazioni precedenti di conseguenza si ottiene:

$$P_{org} = \frac{P_0 \exp\left(\frac{-\Delta H^{vap}}{RT_{cell}}\right)}{\frac{\dot{V}}{RT_{cell}} + \frac{\sqrt{2\pi M_{org} k_B T}}{\alpha A_e}} \quad (2.7)$$

$$r_{out} = \frac{P_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_i^{vap}}{RT_{cell}}\right)}{\frac{RT_{cell}}{\dot{V}} + \frac{\sqrt{2\pi M_{org} k_B T}}{\alpha A_e}} \quad (2.8)$$

Usando come unità di misura del flusso di gas il centimetro cubo per minuto scm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*) si ottiene:

$$\dot{V} = \frac{T_{cell}}{T_{std}} \frac{P_{std}}{P_{cell}} \dot{V}_{sccm} \quad (2.9)$$

Dove \dot{V}_{sccm} è V espresso in sccm $T_{std} = 298$ K e $P_{std} = 760$ tor sono costanti standard.

Di conseguenza la 2.8 diventa:

$$r_{out} = \frac{P_0 \exp\left(\frac{-\Delta H^{vap}}{RT_{cell}}\right)}{\frac{RT_{std}}{\dot{V}_{sccm}} \frac{P_{cell}}{P_{std}} + \frac{\sqrt{2\pi M_i k_B T}}{\alpha A_e}} \quad (2.10)$$

Ritrovando in questo modo il comportamento descritto nella figura 2.4c. ΔH^{vap} , α e A_e sono ricavabili sperimentalmente e attraverso gli ultimi due è possibile ottenere facilmente un unico parametro che permette di regolare il flusso della cella.

2.1.2 Trasporto e miscelazione

Dopo essere uscito dalla cella il gas viene diluito ed eventualmente miscelato con quelli uscenti dalle altre celle. Il flusso di gas è fondamentale non solo per il trasporto ma anche perché regola la concentrazione di materiale organico, la temperatura, e altri aspetti che determinano le caratteristiche finali del semiconduttore. Se si assume che i vapori uscenti dalle celle si mescolino perfettamente con il gas trasportatore, si ottiene che la concentrazione totale di materiale organico nella camera è:

$$c = \frac{r_{out}}{\dot{V}_{tot}} \quad (2.11)$$

dove \dot{V}_{tot} è il gas totale che si trova nella zona di deposizione cioè: $\dot{V}_{tot} = \dot{V}_{cam} + \dot{V}_{cel}$ dove questa volta \dot{V}_{cel} è il flusso proveniente dalle celle ricco di materiale organico e \dot{V}_{dil} è il flusso adibito al trasporto e alla diluizione. Come risultato importante si trova che la concentrazione di materiale organico nella camera proveniente dalla i -esima cella è:

$$C_i = \frac{P_{0,i} \exp\left(\frac{-\Delta H_i^{vap}}{RT_{cell}}\right)}{\left[\frac{RT_{std} P_{cell}}{\dot{V}_{scm} P_{std}} + \frac{\sqrt{2\pi M_i k_B T_{cell,i}}}{\alpha A_e}\right] \left[\sum \dot{V}_i + \dot{V}_{dil}\right]} \quad (2.12)$$

Quest'equazione è fondamentale in quanto determina la concentrazione dell'*i*-esimo componente organico che si depositerà per formare il semiconduttore.

2.1.3 Deposizione

Il materiale organico trasportato dal gas scontrandosi con la superficie fredda del supporto si condensa depositandosi sopra. Il rapporto tra il rate di deposizione e l'area in cui si deposita è dato da:

$$j_{org} = \frac{r_{dep}}{A_{sub}} = D_{org} \nabla C_{org} = D_{org} \frac{\frac{P_{org}^{gas}}{RT} - \frac{P_{org}^{surf}}{RT_{surf}}}{\delta}} \quad (2.13)$$

dove D_{org} è la diffusività del gas contenente il materiale organico nel gas trasportatore P_{org}^{gas} e P_{surf}^{gas} sono rispettivamente le pressioni del gas organico distante e vicino al supporto, T temperatura della camera di deposizione e T_{surf} la quella della superficie del supporto. Se il supporto ha una temperatura molto inferiore a quella della camera di deposizione allora anche $P_{org}^{surf} \ll P_{org}^{gas}$ e quindi l'equazione 2.13 diventa:

$$j_{org} = D_{org} \frac{C_{org}}{\delta} \quad (2.14)$$

Combinando le equazioni precedenti si ottiene che per l'*i*-esimo componente organico:

$$j_i = \eta_{dep} \cdot \frac{D_i}{\delta} \frac{P_{0,i} \exp\left(\frac{-\Delta H_i^{vap}}{RT_{cell}}\right)}{\left[\frac{RT_{std} P_{cell}}{\dot{V}_{scm} P_{std}} + \frac{\sqrt{2\pi m \varpi RT_{cell,i}}}{\alpha A_e}\right] \left[\sum \dot{V}_i + \dot{V}_{dil}\right]} \quad (2.15)$$

Dove η_{dep} è l'efficienza della deposizione.

Variando alcuni parametri all'interno della camera di deposizione, per esempio la temperatura del supporto, la pressione della camera e la concentrazione di molecole organiche nel gas è possibile ottenere dei semiconduttori con

caratteristiche diverse. Se per esempio la temperatura del substrato è relativamente alta e il rate di deposizione abbastanza basso, le molecole organiche hanno il tempo e l'energia di formare un reticolo cristallino tridimensionale ordinato.

In questo modo è possibile ottenere semiconduttori planari estesi con alta precisione, adatti a formare larghe aree di interfaccia e reti compenetranti, essenziali per ottenere un'alta efficienza nei pannelli fotovoltaici. Se invece le condizioni di deposizione sono: bassa temperatura del supporto, bassa pressione all'interno della camera di deposizione e alto rate di deposizione, definito rate cinetico, il risultato sarà molto diverso. In quest'ultimo caso infatti non avendo il tempo di formare un reticolo cristallino le molecole condensano velocemente formando un materiale amorfo o formato da tanti piccoli cristalli, che prende la forma del supporto sopra cui si deposita.

Con questi due modi di far avvenire la deposizione è quindi possibile ottenere materiali con struttura amorfa, policristallina o cristallina che permette la creazione di diversi tipi di dispositivi. E' dimostrato sperimentalmente che è possibile depositare uno strato di molecole alla volta e susseguire strati di diverso materiale organico con altissima precisione. Il fatto che il processo sia facilmente regolabile e quindi permetta di ottenere superfici relativamente ampie con le stesse proprietà, struttura e grado di purezza lo rende adatto per la produzione di massa di dispositivi organici.

2.2 Inkjet printing

Ora viene posta attenzione ad un'altra tecnologia utilizzata per la produzione di dispositivi elettronici denominata stampa a getto d'inchiostro. Per inchiostro si intende il materiale organico disciolto in uno o più solventi (in media dai cinque agli otto) il quale inizialmente è posto in un serbatoio. Il serbatoio è collegato ad uno spruzzatore che in modalità diverse, in base alla tecnologia usata, attraverso un ugello spruzza l'inchiostro sotto forma di minuscole gocce sul supporto, dove dopo un breve tempo si asciuga. Queste gocce vengono depositate seguendo uno schema ben preciso regolato oppor-

tunamente via software in base al materiale organico che si vuole produrre come si vede per esempio in figura 2.5.

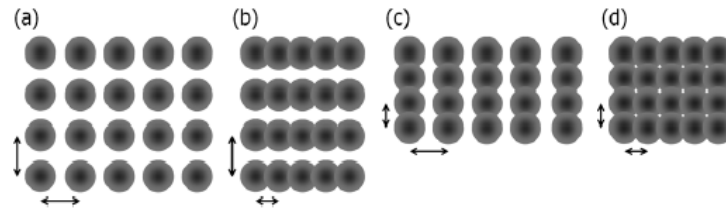


Figura 2.5: Rappresentazione di possibili spaziature tra i punti sopra i quali si depositeranno le gocce.

In questo modo è possibile realizzare forme diverse, anche complicate, in supporti di diversa forma senza aver bisogno di maschere, abbattendo notevolmente i costi di produzione. La notevole precisione che si riesce ad ottenere consente inoltre di minimizzare gli sprechi di materiale organico. In linea teorica non sarebbe difficile raccogliere il materiale organico inutilizzato, ma risulta molto difficile riottenere l'inchiostro con le caratteristiche di partenza, dato che molti solventi sono alquanto volatili. Un altro aspetto positivo di questo metodo di deposizione sta nel fatto che avviene a bassa temperatura e ciò permette di utilizzare supporti di vario tipo come: vetro, silicio, metalli, gomme, plastica e altri materiali sensibili.

Com'è stato detto in precedenza l'inchiostro viene depositato nel supporto sotto forma di gocce che formeranno i vari strati del semiconduttore. Si riesce quindi ad ottenere un prodotto finale in 3D, che in base all'applicazione può presentare strati di materiale organico diverso. Affinché la deposizione di uno strato di diverso tipo dal precedente avvenga con successo occorre che i materiali organici e i solventi utilizzati non si influenzino negativamente danneggiando la struttura del dispositivo che si vuole ottenere.

In generale una volta che l'inchiostro si è asciugato sopra il substrato, e quindi vi è rimasto solo il materiale organico privo dei solventi, lo spessore dello strato organico risulta:

$$d = N_d V_d \frac{c}{\rho} \quad (2.16)$$

dove N_d è il numero di gocce per area, V_d il loro volume e $\frac{c}{\rho}$ è la concentrazione di materiale organico nell'inchiostro.

Uno degli aspetti limitanti di questa tecnologia consiste nella presenza di innumerevoli parametri che determinano la morfologia e l'omogeneità del prodotto. Studi approfonditi hanno individuato i seguenti parametri principali: concentrazione di materiale organico nel solvente, sistema dei solventi, rapporto di miscela, distanza tra i punti, e temperatura del supporto. Ad ogni modo in alcuni casi la combinazione di questi non è sufficiente anche a causa di alcuni parametri ancora sconosciuti o poco prevedibili. Un altro aspetto che chiaramente limita questa tecnologia è il fatto che è possibile usare solo dei materiali organici che si prestano a formare delle soluzioni con dei solventi o che per lo meno restano in sospensione.

In base ai requisiti che deve avere il prodotto finale è possibile modificare alcuni (parametri per esempio la velocità di deposizione) aumentando il numero di spruzzatori, oppure modificare la forma delle gocce che hanno diametro pari a quello dell'ugello.

In seguito vengono riportati due principali metodi di deposizione.

2.2.1 Stampa a getto d'inchiostro continuo

In figura 2.6 è rappresentato il principio di funzionamento della stampa a getto d'inchiostro continuo. L'inchiostro che arriva allo spruzzatore viene espulso in modo continuo (da qui il nome) e l'oscillazione di un cristallo piezoelettrico genera delle onde acustiche che scindono il getto in gocce. L'utilizzo di questo dispositivo è da considerarsi come precauzione, infatti il getto d'inchiostro tende da solo a scomporsi in gocce grazie alla tensione superficiale.

Una volta uscite dall'ugello le gocce vengono caricate elettrostaticamente con l'ausilio di un capo elettrico. In seguito la traiettoria delle gocce che effettivamente sono state caricate viene modificata da un ulteriore campo che dà loro la direzione desiderata verso il supporto. Il supporto muovendosi crea il pattern desiderato. Le gocce che non subiscono il cambio di direzione perché non caricate a sufficienza vengono raccolte e ricondotte allo spruzzato-

re. Questo tipo di stampa permette di eseguire la deposizione dell'inchiostro velocemente, con una limitata precisione

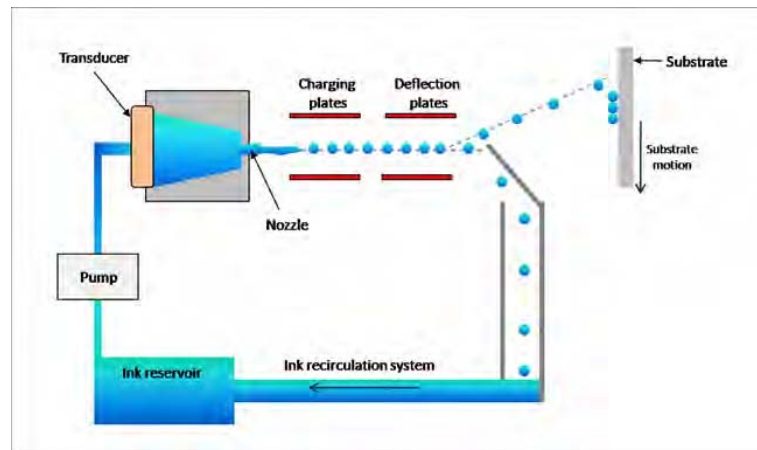


Figura 2.6: Principio di funzionamento di sistema di stampa a getto continuo d'inchiostro.

2.2.2 Stampa a getto d'inchiostro *Drop-On-Demand* DOD

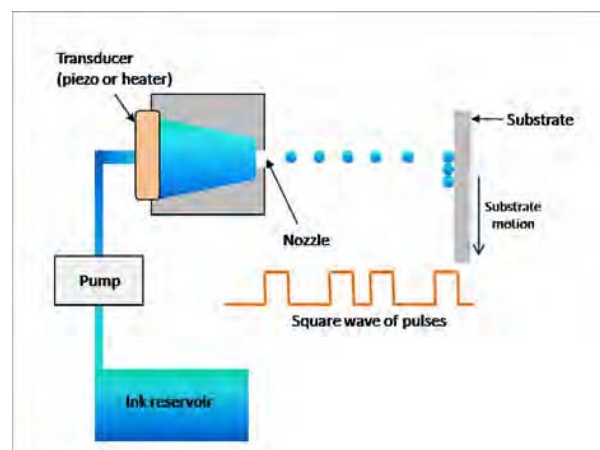


Figura 2.7: Principio di funzionamento di un sistema DOD.

A differenza della precedente, la stampa a getto d'inchiostro definita Drop-On-Demand non prevede nessun tipo di riutilizzo dell'inchiostro non utilizzato, infatti esso deriva da un serbatoio isolato e viene spruzzato ogni qual volta sia richiesto, vedi figura 2.7. Da qui il nome Drop-On-Demand.

Esistono due tipi di DOD a seconda del modo in cui viene espulso l'inchiostro dall'ugello: DOD termico, DOD piezoelettrico.

DOD termico

Come si può vedere dalla figura 2.8 all'interno di ogni spruzzatore di un DOD termico è situata una resistenza. Nel momento in cui è richiesto che venga espulsa una goccia d'inchiostro, viene fatta passare corrente elettrica all'interno della resistenza che si scalda per effetto Joule. Riscaldandosi la resistenza fa aumentare la temperatura dell'inchiostro che vaporizzando fa aumentare la pressione all'interno dello spruzzatore, finché viene espulsa la goccia attraverso l'ugello.

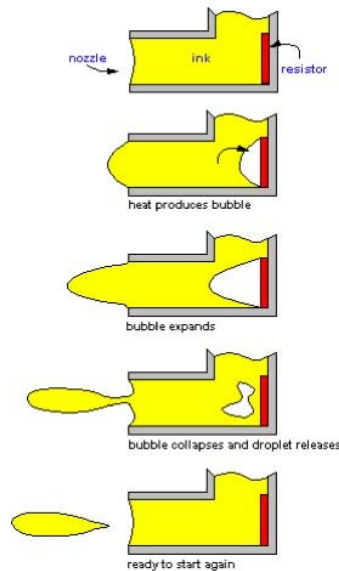


Figura 2.8: Fasi dell'espulsione di una goccia d'inchiostro da un DOD termico.

DOD piezoelettrico

Nel DOD piezoelettrico lo spruzzo d'inchiostro avviene grazie alla deformazione di un materiale piezoelettrico in seguito all'applicazione di un campo elettrico. Al fine di non far uscire inutilmente inchiostro dall'ugello, come si vede dalla figura 2.9, non appena viene espulsa una goccia il materiale piezoelettrico si porta in una posizione di riposo più arretrata che crea una piccola depressione.

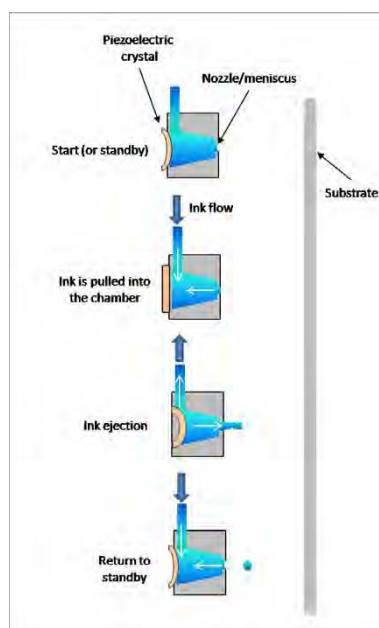


Figura 2.9: Fasi dell'espulsione di una goccia d'inchiostro da un DOD piezoelettrico.

Capitolo 3

Transistor organici

Come è stato spiegato nel capitolo precedente, la produzione di semiconduttori organici è molto più conveniente di quella dei semiconduttori inorganici. All'inizio della produzione di massa dei dispositivi elettronici questo vantaggio non poteva essere sfruttato a causa delle bassissime prestazioni dei materiali organici che si potevano ottenere con la strumentazione disponibile. La causa principale della bassa efficienza di questi semiconduttori derivava dalla loro scarsa purezza e disordine interno. Con il progredire della tecnologia però, questi semiconduttori stanno assumendo un'importanza sempre maggiore, tanto che nel 1970 venne scoperto che anche nei semiconduttori organici era possibile ottenere un effetto di campo simile a quello dei semiconduttori inorganici. Questa scoperta portò alla realizzazione del primo OFET (*Organic Field Effect Transistor*) nel 1983 che spalancò le porte ad un nuovo sviluppo dell'elettronica.

3.1 Struttura del transistor

Il transistor è formato da tre parti principali: semiconduttore, isolante e tre elettrodi chiamati source, drain e gate. Come si può vedere dalla figura 3.1 esistono più configurazioni di OTFT possibili. La scelta tra quale transistor utilizzare dipende oltre che dalla sua applicazione anche dalla tecnologia usata per realizzarlo. In linea generale però, la sua struttura consiste in

due elettrodi: drain e source collegati da un semiconduttore, il tutto separato attraverso un isolante dall'elettrodo gate.

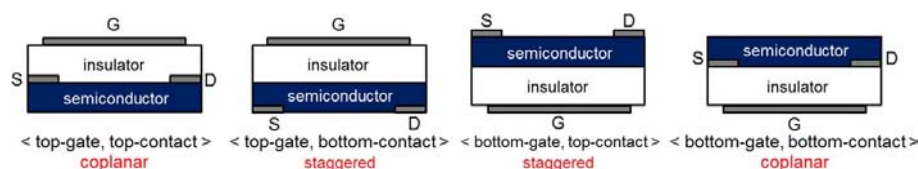


Figura 3.1: Quattro configurazioni base della struttura di un OFET, distinte in base al posizionamento degli elettrodi del semiconduttore organico e dell'isolante.

Convenzionalmente l'aggettivo organico può essere attribuito al transistor solo se almeno il semiconduttore è realizzato con materiale organico. Come spesso accade infatti gli elettrodi sono costituiti da materiali metallici. A differenza dei transistor inorganici, dove troviamo diverse famiglie in base al principio di funzionamento e materiali utilizzati, in quelli organici è stata realizzata prevalentemente la famiglia dei transistor che sfruttano l'effetto di capo a film sottile OTFT (*Organic Thin Film Transistor*). Di conseguenza parlare di OFET o di OTFT è equivalente.

3.2 Funzionamento del transistor

Come è stato detto nel primo capitolo, i semiconduttori organici hanno struttura e proprietà fisico-chimiche molto differenti da quelli inorganici, comunemente vengono associate le caratteristiche che microscopicamente sono molto diverse ma che macroscopicamente portano risultati simili. Una caratteristica che rispecchia questa filosofia è la classificazione dei semiconduttori come "p" o "n". Mentre un semiconduttore inorganico viene definito di tipo p o n in base al fatto che i portatori di carica maggioritari siano rispettivamente lacune o elettroni in seguito ad un opportuno drogaggio, per i semiconduttori organici l'attribuzione segue principi diversi. Ricordando che la conduzione dei portatori di carica è strettamente legata agli stati HOMO e LUMO. Quindi un semiconduttore organico viene definito di tipo p se risulta più semplice

iniettare lacune al suo interno, ovvero il livello di Fermi dell'elettrodo è più vicino allo stato HOMO. Analogamente un semiconduttore organico viene definito di tipo n qualora sia più semplice iniettare elettroni al suo interno, perché il livello di Fermi dell'elettrodo è più vicino allo stato LUMO. Questa differenza, seppur fondamentale, permette lo stesso che possa verificarsi all'interno del semiconduttore un effetto di campo simile ai transistor inorganici.

Come per i transistor inorganici, non appena viene applicata una tensione al gate, l'elettrodo si comporta come un condensatore a facce piane e parallele. In particolare se gli viene applicata una tensione negativa, dall'altra parte dell'isolante viene a crearsi un accumulo di carica positiva uguale in modulo. Questo accumulo di carica si comporta come un canale tra l'elettrodo di drain e quello di source la cui grandezza dipende appunto dal valore della tensione di gate. In pratica, come era stato detto nella descrizione del modello VRH, l'accumulo di cariche nel semiconduttore in prossimità dell'isolante fa in modo che la maggior parte delle trappole presenti in quel luogo vengano riempite e quindi venga modificato il rapporto tra cariche libere e cariche totali.

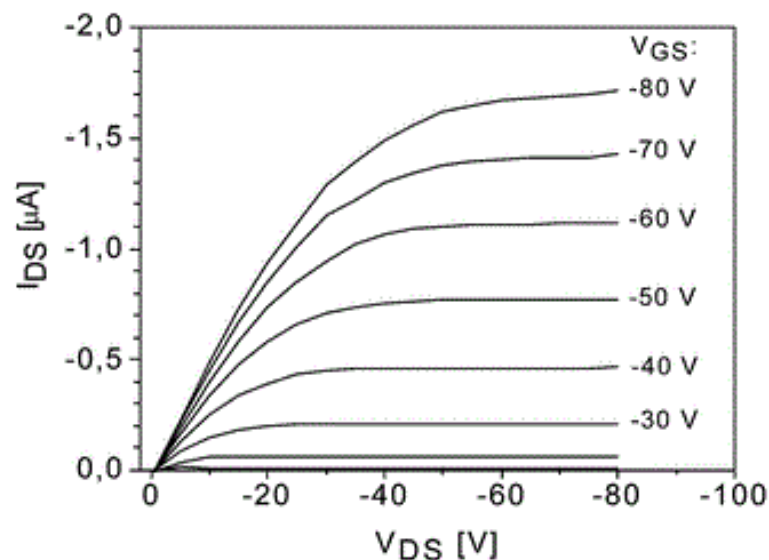


Figura 3.2: Caratteristica d'uscita di un OTFT, le eventuali imperfezioni della caratteristica sono da attribuire alle imperfezioni del semiconduttore.

Come per i transistor inorganici viene definita una tensione di soglia V_T della V_G oltre la quale si può affermare che il canale si è formato. Una volta che il canale si è formato, se viene applicata una differenza di potenziale tra il source e il drain è possibile far scorrere corrente attraverso il canale. Come si può vedere dalla figura 3.2, analogamente ai transistor inorganici, si possono distinguere due zone di funzionamento, lineare e di saturazione. La zona di saturazione in particolare viene raggiunta non appena il canale si strozza a causa della elevata corrente di drain I_D e di conseguenza tale corrente non dipende più dalla tensione di drain V_D .

$$I_{Dlin} = \frac{W}{L} \mu C_i (V_G - V_T) V_D \quad (3.1)$$

$$I_{Dsat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_G - V_T)^2 \quad (3.2)$$

3.2.1 Resistenza di contatto e mobilità

La limitazione dei primi transistor organici consisteva prevalentemente nell'elevata resistenza del canale. In seguito al miglioramento della struttura dei semiconduttori organici, però, ci furono notevoli miglioramenti, tanto da far passare il problema in secondo piano rispetto alla resistenza di contatto. La resistenza di contatto è un fenomeno che si verifica nell'interfaccia tra elettrodo di metallo e semiconduttore e in seguito verrà approfondita la sua origine.

Esistono diversi modelli che tengono conto di questa resistenza, che non avendo un valore costante non è facile da determinare. Il primo modello realizzato da Necliudov è ottenuto aggiungendo in serie al gate e al drain due resistenze con valore costante e modificando la mobilità attraverso la formula semi-empirica:

$$\mu = k (V_G - V_T)^\gamma \quad (3.3)$$

dove k e γ sono parametri empirici.

In questo modo si può tener conto dell'effetto della resistenza di contatto R_c aggiungendo alla (1) la caduta di potenziale su queste due resistenze e tenendo presente anche che ora la mobilità dipende da V_G

$$I_{Dlin} = \left(\frac{1}{\left(\frac{W}{L}\right) C_i \mu (V_G - V_T)} + R_c \right) \quad (3.4)$$

Il modello di Street invece, prevede di inserire all'estremità del canale due zone di lunghezza totale d ai capi delle quali cade una tensione V_c . Di conseguenza il canale risulterà di lunghezza $L - d$, mentre la mobilità avrà il valore del modello precedente. Integrando l'equazione:

$$I_D = WC_i \mu [V_G - V_T - V(x)] \frac{dV}{dx} \quad (3.5)$$

Dove $V(x)$ è il potenziale alla distanza x dal source, si ottiene:

$$I_D = C_i \mu \frac{W}{L - d} \left\{ (V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} - \left[(V_G - V_T) V_c - \frac{V_c^2}{2} \right] \right\} \quad (3.6)$$

In particolare si può osservare che per resistenze di contatto con comportamento resistivo, cioè $V_c = R_C I_D$ e $d \ll L$ si riottiene la (3.4).

Con questi due modelli si è tenuto conto della dipendenza della R_c dalla V_G unicamente attraverso la mobilità. In seguito viene proposto un modello per capire l'origine della R_c e un metodo per trovarne sperimentalmente il valore

3.2.2 Modello analitico della R_C

Il TLM (*Transfer Line Method*) è una tecnica utilizzata per calcolare sperimentalmente la resistenza di contatto. Al fine di capirne la causa e di conseguenza giustificare i risultati sperimentali occorre capire quale sia la sua origine fisica. Il transistor a cui si fa riferimento è un OTFT planare che si può vedere in figura 3.1. Il sistema di riferimento utilizzato è riportato in figura 3.3 assieme al grafico rappresentante la distribuzione di lacune nel canale formato all'interno di un semiconduttore organico di tipo p e nell'e-

lettrodo metallico di source. In figura 3.4 sono inseriti invece due grafici che rappresentano la densità di lacune all'interfaccia tra source e il semiconduttore organico di tipo p. Negli stessi grafici sono anche rappresentate due curve tratteggiate Y_{s0} e Y_{sch} che indicano rispettivamente l'estensione della zona interessata dalla concentrazione di lacune lungo l'asse y.

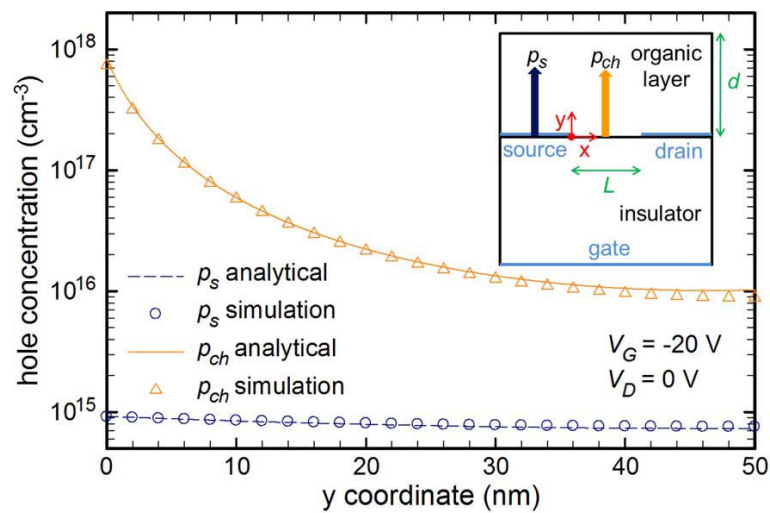


Figura 3.3: Concentrazione di lacune nel canale e nel source.

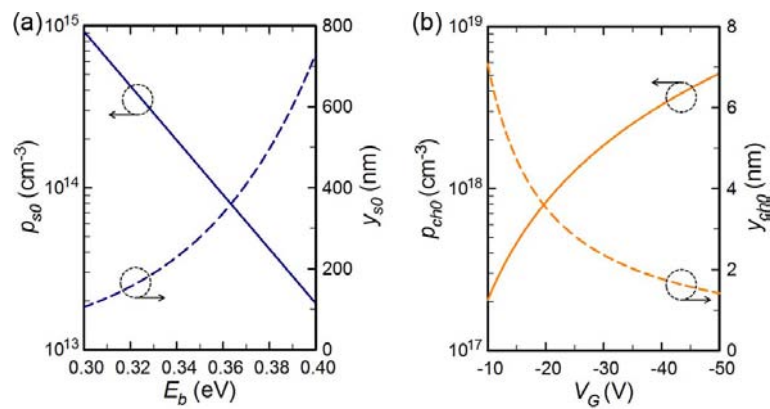


Figura 3.4: (a) Concentrazione di lacune e loro estensione a $y=0$ in funzione di E_b nel source (b) Concentrazione di lacune e loro estensione a $y=0$ in funzione di V_G nel semiconduttore di tipo p.

Nel grafico E_b è la differenza di energia tra il livello di Fermi dell'elettrodo e lo stato HOMO del semiconduttore organico.

Ciò che risulta evidente dall'osservazione delle figura 3.3 e 3.4 è la notevole differenza di concentrazione di lacune all'interfaccia tra canale e source, la quale è la causa della resistenza di contatto. Per ricavare l'estensione della sovrapposizione tra la zona di source a bassa concentrazione di lacune e quella ad alta concentrazione del canale che avviene lungo l'asse x si parte dalle relazioni:

$$x_{ch} = \sqrt{\frac{\epsilon_s kT}{q^2 P_{ch}}} \quad (3.7)$$

$$x_s = \sqrt{\frac{\epsilon_s kT}{q^2 P_s}} \quad (3.8)$$

siccome $P_{ch} \gg P_s$ allora $x_{ch} \ll x_s$, di conseguenza x_{ch} può essere trascurata.

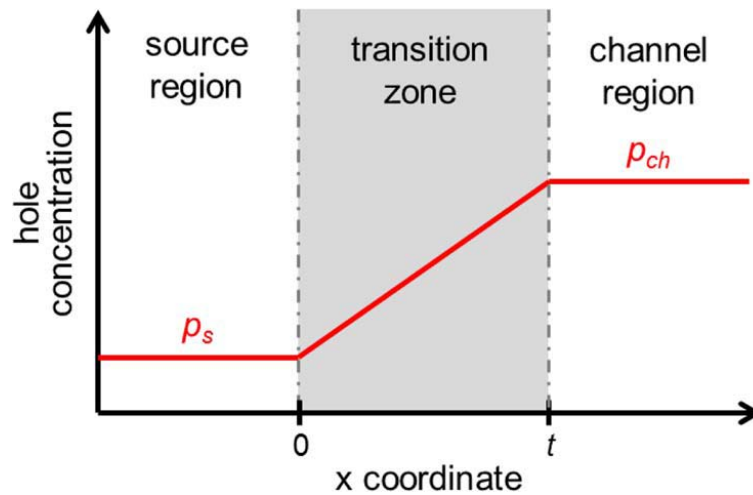


Figura 3.5: Grafico in scala logaritmica che rappresenta la concentrazione di lacune nel source nella zona di sovrapposizione e nel canale.

In figura 3.5 è rappresentata in scala logaritmica la crescita esponenziale di lacune nella zona di sovrapposizione espressa dall'equazione:

$$p(x) = p_s \exp\left(\frac{x}{x_s}\right) \quad (3.9)$$

Di conseguenza è possibile calcolare lo spessore t della sovrapposizione attraverso le equazioni:

$$p(t) = p_s \exp\left(\frac{t}{x_s}\right) \quad (3.10)$$

$$t = x_s \ln\left(\frac{p_{ch}}{p_s}\right) \quad (3.11)$$

Avendo ricavato t , è possibile calcolare la concentrazione media delle lacune nella zona interessata:

$$p_m = \frac{1}{t} \int_0^t p(x) dx = \frac{p_s}{t} \int_0^t \exp\left(\frac{x}{x_s}\right) dx \quad (3.12)$$

A questo punto è possibile ricavare la conduttanza infinitesimale dG del canale di larghezza W :

$$dG = q\mu W \frac{p_m(y)}{t(y)} dy \quad (3.13)$$

Di conseguenza dal reciproco della conduttanza si ottiene la R_c

$$R_c = \frac{1}{G_c} = \frac{\sqrt{\varepsilon_s k T}}{q^2 \mu W} \left[\int_0^d \frac{p_{ch}(y) \sqrt{p_s(y)}}{\ln\left(\frac{p_{ch}(y)}{p_s(y)}\right)^2} dy \right]^{-1} \quad (3.14)$$

Da quest'ultima equazione, e facendo riferimento ai grafici di figura 3.4, si capisce che i parametri principali che caratterizzano la resistenza di contatto sono V_G e E_b , in quanto le concentrazioni di lacune nel canale e nel surce dipendono da essi.

Finora la mobilità è sempre stata considerata costante ma come si vedrà in seguito questo porta ad errori non trascurabili.

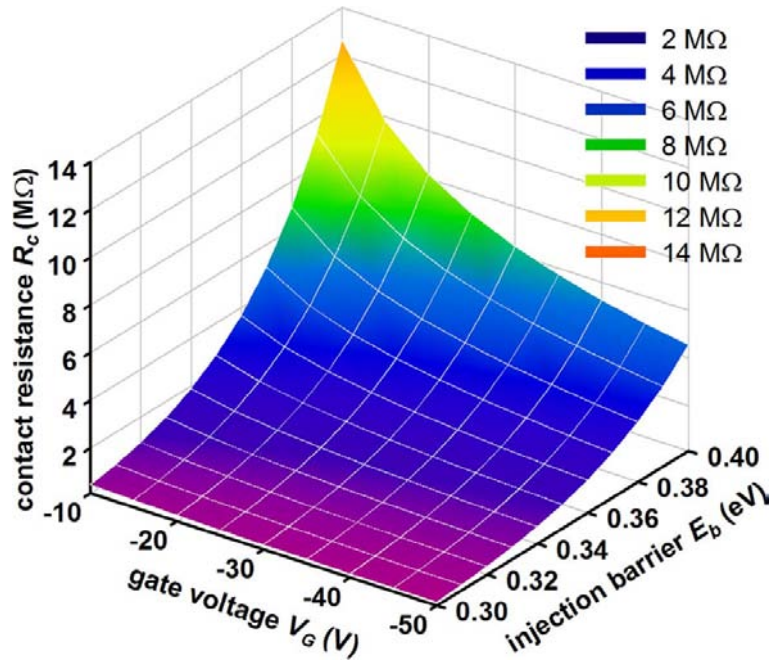


Figura 3.6: Grafico che mostra la dipendenza della R_c dalla V_G e E_b .

3.2.3 *Transfer Line Method TLM*

Il metodo transfer line TLM si basa sul fatto che a differenza della resistenza di contatto, la resistenza opposta dal canale è proporzionale a L . Sfruttando questo fatto si può ricavare la I_D in zona lineare nel modo seguente:

$$I_D = \frac{V_D}{R_{tot}} = \frac{V_D}{R_c + R_{ch}} = \frac{V_D}{R_c + \left[\frac{W}{L} \mu C_i |V_G - V_T| \right] - 1} \quad (3.15)$$

Di conseguenza attraverso la misura della I_D e della V_D è possibile calcolare il valore di R_{tot} :

$$R_{tot} = \frac{V_D}{I_D} = R_c + \frac{L}{W \mu C_i |V_G - V_T|} \quad (3.16)$$

A questo punto è possibile applicare il criterio del TLM realizzando un grafico in cui è rappresentata la variazione della $R_{tot}W$ misurata sperimentalmente in funzione della lunghezza di canale L . Infatti, la regressione lineare della caratteristica ottenuta fornisce il valore di R_c nel punto dove L sarebbe

uguale a zero. Come si vede nel grafico di figura 3.7 la resistenza di contatto decresce all'aumentare del modulo di V_G come ci si aspettava.

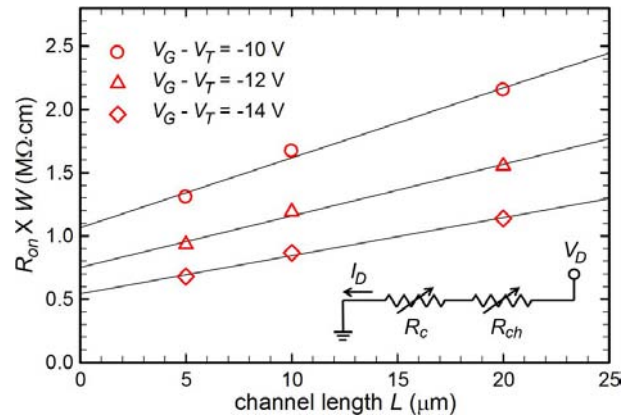


Figura 3.7: Grafico che permette di ricavare la R_c attraverso il metodo TLM.

Se si confrontano i risultati ottenuti sperimentalmente con quelli calcolati analiticamente con l'equazione (3.14) si ottengono dei risultati discordanti, come si vede in figura 3.8. La causa di tale differenza è dovuta al fatto che nella (3.14) la mobilità è stata considerata costante, ma come verrà spiegato nel seguente paragrafo questa approssimazione non si può eseguire.

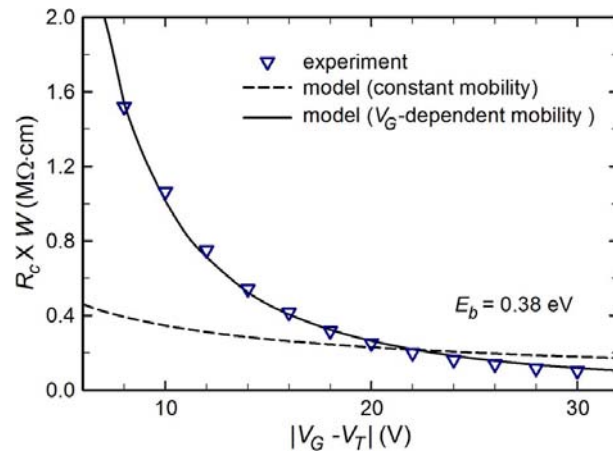


Figura 3.8: Confronto tra i valori di $R_c W$ in funzione di $|V_G - V_T|$ calcolati attraverso la (3.14) con e senza la correzione della mobilità e ricavati con il metodo TLM.

3.2.4 Dipendenza della mobilità dalla V_G

Com'è stato detto nel primo capitolo, la mobilità dei semiconduttori organici varia attraverso l'applicazione di un campo elettrico esterno. Nel caso dei transistor questo si traduce nella formazione del canale tra source e drain. Basandosi sul modello MTR si ottiene la stessa equazione dei modelli esposti precedentemente:

$$\mu = k (V_G - V_T)^\gamma \quad (3.17)$$

Come si può notare dal grafico di figura 3.9 All'aumentare della V_G la mobilità cresce linearmente fino ad un valore critico dove dopo il quale decresce. Questo fenomeno è attribuito all'eccessivo disordine causato dall'elevato campo elettrico. Siccome la maggior parte dei portatori di carica si trova all'interfaccia tra isolante e semiconduttore la mobilità diminuisce. Di conseguenza la dipendenza della mobilità dal campo non può essere trascurata se si vuole stimare analiticamente il valore della R_C . Come si vede dalla figura 3.8 se si usa la (3.17) nella (3.14) i dati sperimentali concordano con quelli analitici.

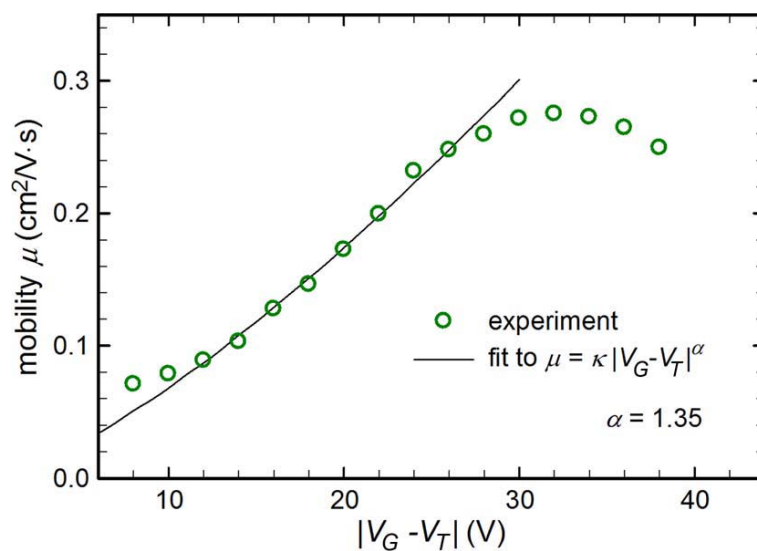


Figura 3.9: Mobilità in funzione di $|V_G - V_T|$.

Capitolo 4

Applicazioni

I dispositivi organici a differenza di quelli inorganici presentano delle prestazioni molto inferiori, per esempio la mobilità di un semiconduttore organico risulta mediamente di tre ordini di grandezza inferiore rispetto ad uno inorganico. Di conseguenza lo sviluppo dell'elettronica organica è strettamente legato alla possibilità di realizzare dispositivi dove le sue caratteristiche vincenti sopperiscono alla bassa efficienza. Com'è stato già accennato nel primo e nel secondo capitolo, i suoi punti di forza consistono nella possibilità di realizzare dispositivi che godono di un'elevata elasticità e che possono essere realizzati con bassi costi di produzione.

Un grande vantaggio dell'elettronica organica rispetto all'inorganica è quello di riuscire a produrre dispositivi flessibili e allungabili. Di conseguenza viene aperta una nuova frontiera di applicazioni dell'elettronica che in passato era impensabile.

Un'applicazione consiste nella possibilità di riprodurre o monitorare alcuni comportamenti umani come si potrà vedere nel seguito.

4.0.5 E-textiles

Per E-textiles si intende parlare di dispositivi non invasivi in grado di monitorare parametri del corpo come postura, respirazione etc che vengono applicati ai vestiti. Un primo esempio, come si vede dalla figura 4.1, consiste in stri-

scie piezoresistive in grado di monitorare la postura di un soggetto e i suoi movimenti.

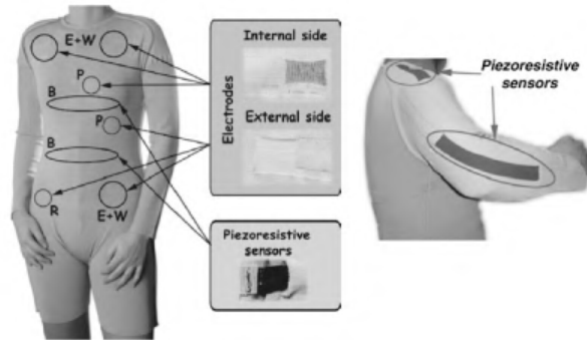


Figura 4.1: Strisce piezoresistive in grado di monitorare la postura di un soggetto e i suoi movimenti.

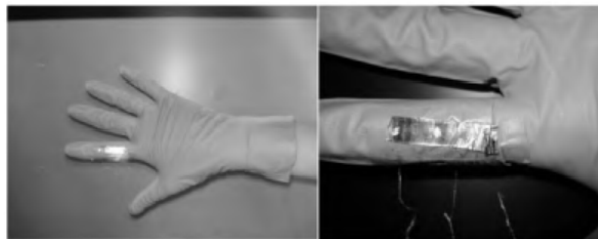


Figura 4.2: Sensore che rileva il movimento del dito.

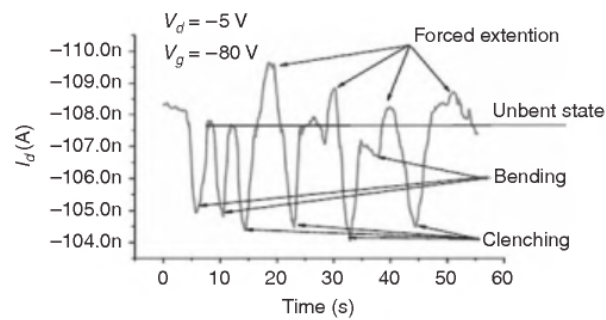


Figura 4.3: Variazioni della I_D in funzione del tempo in base ai movimenti del dito.

In un altro caso, come si può vedere dalla figura 4.2, un sensore è posto nel dito indice di un paziente e in base alla posizione del dito si registra un aumento o una diminuzione della I_D come si vede dalla figura 4.3. Infatti, i sensori di pressione sono di fatto degli OFET, dove una variazione di pressione applicata su di essi genera una variazione della mobilità del canale.

4.0.6 E-Skin

Un'applicazione la si ritrova nell'ambito della robotica, si tratta della realizzazione di pelle elettronica: E-Skin. La pelle umana è in grado di captare attraverso il tatto molte più informazioni contemporaneamente di quante sia capace una E-Skin. In figura 4.4 è rappresentato lo schema di un sensore in grado di misurare variazioni di temperatura e pressione. Questi sensori sono distribuiti per tutta la superficie che si vuole rendere sensibile. Il fatto che nel processo di fabbricazione la deposizione del materiale organico può essere effettuata in molteplici supporti, e che i dispositivi possono subire deformazioni senza essere danneggiati, è possibile ricoprire aree di diverse forme.

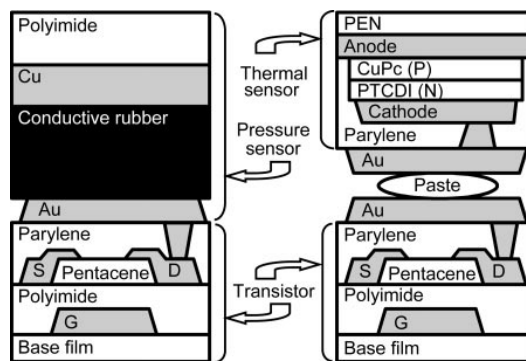


Figura 4.4: Modello di un sensore in grado di captare variazioni di pressione e di temperatura.

4.0.7 Tatuaggi elettronici

Come si può vedere dalla figura 4.5, è possibile realizzare dei dispositivi in grado di restare attaccati alla pelle umana come un tatuaggio. Questi sono

in grado di effettuare in modo continuativo analisi mediche sul paziente in cui sono applicati. Si può notare che anche se i tempi di processazione dei dati non sono brevi come per l'elettronica inorganica, il risultato è lo stesso soddisfacente.

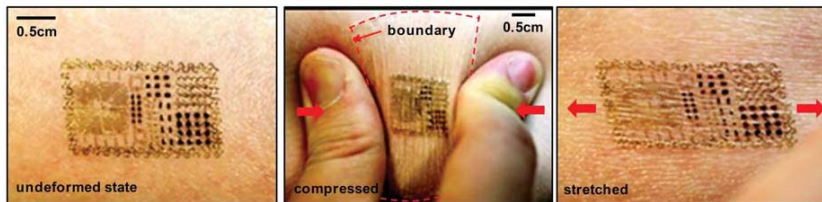


Figura 4.5: Tatuaggio elettronico capace di resistere ad allungamento e compressione.

4.0.8 ORFID

Un'altra applicazione con scopi totalmente diversi è la realizzazione di ORFID organici (*Organic Radio frequency identification*). Gli ORFID sono dei dispositivi che possono essere visti come dei codici a barre leggibili a grande distanza. Infatti essi sono in grado di memorizzare al loro interno delle informazioni che in genere identificano il prodotto a cui sono applicati. Un RFID è composto da tre parti principali:

- 1- Un'antenna, che ricevendo un segnale a radio frequenza, riesce a fornire grazie all'induzione elettromagnetica una piccola corrente elettrica al tag l'ORFID
- 2- Un chip, che converte la corrente elettrica proveniente dall'antenna da AC in DC al fine di caricare un condensatore. Questo condensatore è in grado di immagazzinare un'energia tale da essere in grado di inviare i dati che identificano il tag dell'ORFID
- 3- Un lettore, che inizialmente aveva inviato il segnale di interrogazione e fornito l'energia al tag dell'ORFID, ora attraverso la sua antenna riceve la risposta contenuta del cip ovvero l'ID.

Il grande vantaggio ottenuto realizzando questi dispositivi con materiali organici, oltre al fatto di averli resi flessibili, è l'abbattimento notevole dei costi di produzione. Un esempio di ORFID è riportato in figura 4.6.

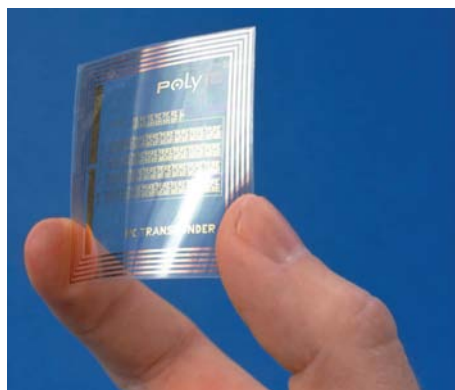


Figura 4.6: ORFID.

Conclusione

Il progressivo sviluppo dei materiali organici, soprattutto in termini di purezza, hanno permesso la realizzazione di semiconduttori sempre più efficienti e con maggiore stabilità rispetto alle degradazioni provocate dall'ambiente. In ogni caso, l'elettronica organica non può essere confrontata direttamente con quella inorganica fino a che le sue prestazioni non raggiungono valori confrontabili. Ciò non toglie che sia possibile apprezzarne alcuni vantaggi come: la produzione di dispositivi elettronici a basso costo, nei casi in cui l'efficienza dei materiali inorganici non è indispensabile, la realizzazione di dispositivi che hanno proprietà inconciliabili con i materiali inorganici, come la flessibilità e l'elasticità.

=== Bibliografia =====

Bibliografia

- [1] Alaa Abdellah, Daniela Baierl, Bernhard Fabel, Paolo Lugli, and Giuseppe Scarpa. Exploring spray technology for the fabrication of organic devices based on poly(3-hexylthiophene). In *9th IEEE Conference on Nanotechnology 2009*.
- [2] Laura Basiricà. *Inkjet Printing of Organic Transistor Devices*. PhD thesis, University of Cagliari, 2012.
- [3] H. Bässler. Charge transport in disordered organic photoconductors. *phys. stat. sol.*, 1993.
- [4] Jay Burton Benziger. Organic vapor phase jet deposition. www.princeton.edu/benziger.
- [5] Jérôme Cornil, David Beljonne, Jean-Philippe Calbert, and Jean-Luc Brédas. Interchain interactions in organic p-conjugated materials: Impact on electronic structure, optical response, and charge. *Adv. Mater.*, 2001.
- [6] Veaceslav Coropceanu, Demetrio Filho, Jérôme Cornil, Yoann Olivier, Robert Silbey, and Jean-Luc Brédas. Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev.*, 2007.
- [7] Daniel R. Gamota, Paul Brazis, Krishna Kalyanasundaram, and Jie Zhang. Printed organic and molecular electronics. *Kluwer Academic Publishers*, 2004.
- [8] Georges Hudziounnou. Semiconducting polymers: Chemistry, physics, and engineering. *Wiley-VCH*, 2000.

- [9] Hiroshi Kawaguchi, Takao Someya, Tsuyoshi Sekitani, and Takayasu Sakurai. Cut-and-paste customization of organic fet integrated circuit and its application to electronic artificial skin. *IEEE JOURNAL OF SOLID-STATE CIRCUITS*, 2005.
- [10] Chang Hyun Kim, Yvan Bonnassieux, and Gilles Horowitz. Charge distribution and contact resistance model for coplanar organic field-effect transistors. *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, 2013.
- [11] Dae-Hyeong Kim, Nanshu Lu, Rui Ma, Yun-Soung Kim, Rak-Hwan Kim, Shuodao Wang, Jian Wu, Sang Min Won, Hu Tao, Ahmad Islam, Ki Jun Yu, Tae il Kim, Raeed Chowdhury, Ming Ying, Lizhi Xu, Ming Li, Hyun-Joong Chung, Hohyun Keum, Martin McCormick, Ping Liu, Yong-Wei Zhang, Fiorenzo G. Omenetto, Yonggang Huang, Todd Coleman, and John A. Rogers. Epidermal electronics. *Science*, 2011.
- [12] Hagen Klauk. Organic electronic materials, manufacturing and applications. *Organic Electronic Materials, Manufacturing and Applications*, 2008.
- [13] Frederik C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solarcells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009.
- [14] Young-Jin Kwack and Woon-Seop Choi. Electrohydrodynamic jet spraying technique for oxide thin-film transistor. *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, 2013.
- [15] Jessica R. Lederman. *Multi-pass spray deposition of polymer thin films for solar cell applications*. PhD thesis, Faculty of the University of Florida, 2011.
- [16] Dexing Li, Liangmin Wang, Qiao Jin, Yuanyuan Hu, and Chao Jiang. Feasible organic thin-film deposition architecture for large-area organic electronics by roller vacuum thermal evaporation. *Appl. Phys. Lett.*, 2011.

- [17] Richard R. Lunt, Brian E. Lassiter, Jay B. Benziger, and Stephen R. Forrest. Organic vapor phase deposition for the growth of large area organic electronic devices. *Appl. Phys. Lett.*, 2009.
- [18] Hagen Marien, Michel S.J. Steyaert, Erik van Veenendaal, and Paul L. Heremans. On the other applications of organic electronics on foil. *IEEE SOLID-STATE CIRCUITS MAGAZINE*, 2012.
- [19] Bernhard Mehlig and Michael Wilkinson. Precise asymptotics for a variable-range hopping model. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 2007.
- [20] Emanuele Orgiu. *Organic Thin-Film Transistors: an Investigation of Device Properties, Applications and Market Perspectives*. PhD thesis, Università degli studi di Cagliari facoltà di ingegneria dipartimento di ingegneria elettrica ed elettronica.
- [21] Jaehoon Park, Jong Mook Kang, Dong Wook Kim, and Jong Sun Choi. Contact resistance variation in top-contact organic thin-film transistors with the deposition rate of au source/drain electrodes. *Thin Solid Films*, 2010.
- [22] Martin Pope and Charles E. Swenberg. Electronic processes in organic crystals and polymers. *Oxford University Press*, 1999.
- [23] Tai-Uk Rim, Chang-Woo Sohn, and Yoon-Ha Jeong. A model of staggered organic thin-film transistors with contact resistance. *Nanotechnology Materials and Devices Conference*, 2009.
- [24] Laura Sanders. Electronic tattoo merges circuitry with human skin. *science news*, 2011.
- [25] Roland Schmechel. Hopping transport in doped organic semiconductors: A theoretical approach and its application to p-doped zinc-phthalocyanine. *AIP*, 2003.
- [26] Joseph Shinar and Ruth Shinar. Organics electronic in sensor and biotechnology. *Mc Graw Hill*, 2009.

- [27] Franky So. Organic electronics : materials, processing, devices and applications. *CRC Press*, 2010.
- [28] Takao Someya, Takayasu Sakurai, and Tsuyoshi Sekitani. Flexible, large-area sensors and actuators with organic transistor integrated circuits. In *Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International*.
- [29] Barbara Stadlober, Ursula Haas, Herbert Gold, Anja Haase, Georg Jankopic, Günther Leising, Norbert Koch, Stefan Rentenberger, and Egbert Zojer. Orders-of-magnitude reduction of the contact resistance in short-channel hot embossed organic thin film transistors by oxidative treatment of au-electrodes. *Adv. Funct. Mater*, 2007.
- [30] Ryan Denomme Rajesh Swaminathan. Organic radio frequency identification. *meetrajesh.com/publications*, 2010.
- [31] Anke Teichler, Jolke Perelaer, and Ulrich S. Schubert. Inkjet printing of organic electronics – comparison of deposition techniques and state-of-the-art developments. *J. Mater. Chem. C*, 2013.
- [32] Fabrizio Torricelli and Luigi Colalongo. Unified mobility model for disordered organic semiconductors. *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, 2009.
- [33] Vincenzo Vinciguerra, Manuela La Rosa, Donata Nicolosi, Giovanni Sicurella, and Luigi Occhipinti. Modeling the gate bias dependence of contact resistance in staggered polycrystalline organic thin film transistors. *Organic Electronics*, 2009.