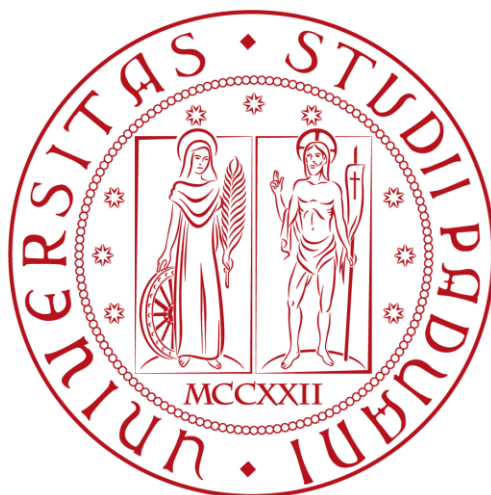


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica



STUDIO E MODELLIZZAZIONE DI TRANSISTOR ORGANICI
PER INTERFACCIAMENTI BIDIREZIONALI CON NEURONI

Relatore: prof. Andrea Cester

Laureando: Ivan Tomasino

Correlatori: Nicola Wrachien
Nicolò Lago

Anno Accademico 2014/2015



STUDIO E MODELLIZZAZIONE DI TRANSISTOR
ORGANICI PER INTERFACCIAMENTI CON
NEURONI

Ivan Tomasino

12 Ottobre 2015

Sommario

1	INTRODUZIONE	7
2	STATO DELL'ARTE DEI BIOSENSORI	9
2.1	COS'È UN BIOSENSORE?	9
2.2	BIOMATERIALI ORGANICI E INORGANICI PER INTERFACCE NEURONALI	11
2.3	CLASSIFICAZIONE DEI SEGNALI NEURONALI	15
3	INTRODUZIONE ALL'ELETTRONICA ORGANICA	17
3.1	L'ATOMO DI CARBONIO	17
3.2	COMPOSTI ORGANICI	22
3.3	ORBITALI NEI SISTEMI CONIUGATI E ORBITALI INTERMOLECOLARI	23
3.4	ECCITONE, POLARONE E TRASPORTO DI CARICA	26
3.4.1	ECCITONE	26
3.4.2	POLARONE	28
3.4.3	TRASPORTO DI CARICA	29
3.4.3.1	TRASPORTO INTRAMOLECOLARE	29
3.4.3.2	TRASPORTO INTERMOLECOLARE	29
3.5	MOBILITÀ E DIAGRAMMA A BANDE	31
3.6	DROGAGGIO	32
3.7	GIUNZIONE METALLO-SEMICONDUZIONE ORGANICO	34
3.8	INTERFACCE NEI SEMICONDUZIONE ORGANICI	35
3.9	CORRENTE NEL FILM ORGANICO	36
4	OTFT-ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR	39
4.1	STRUTTURA DI UN OTFT	39
4.2	FUNZIONAMENTO DI UN OTFT	40
4.3	CONTATTI E RESISTENZE	43
5	P13: N,N'-DITRIDECIPERILENE-3,4,9,10-TETRACARBOSSILICO DIIMIDE	45
5.1	CARATTERIZZAZIONE DEL P13	45
5.2	MORFOLOGIA DEL FILM	48
6	OCST: ORGANIC CELL STIMULATING AND SENSING TRANSISTOR	53
6.1	FABBRICAZIONE	56
6.2	DATI SPERIMENTALI	58
7	CARATTERIZZAZIONE DI TRANSISTOR ORGANICI A FILM SOTTILE	65
7.1	PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI	66
7.1.1	SETUP DI MISURA	66
7.1.2	CONFRONTO TRA CARATTERIZZAZIONI RAMPATE E QUASI STATICHE	66
7.1.3	MISURE IMPULSATE	68

7.1.3.1	MISURE SINGLE-PULSE SUL GATE	69
7.1.3.2	MISURE SINGLE-PULSE SUL DRAIN	70
7.1.4	TRANSITORI DI CORRENTE	73
8	ANALISI E MODELLIZZAZIONE DEGLI STACK	77
8.1	EIS: ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY	77
8.2	PRESENTAZIONE DEI DATI	79
8.3	ELEMENTI IN CIRCUITI EQUIVALENTI E SIGNIFICATI FISICI	79
8.3.1	RESISTENZA.....	80
8.3.2	CONDENSATORE	81
8.3.3	INDUTTANZA	84
8.3.4	ELEMENTO DI WARBURG	85
8.3.5	ELEMENTO A FASE COSTANTE (CPE)	85
8.3.6	MODELLI ELETTROCHIMICI NOTEVOLI	87
8.3.6.1	ELETTRODO A POLARIZZAZIONE IDEALE.....	87
8.3.6.2	ELETTRODO POLARIZZABILE	88
8.3.6.3	CELLA DI RANDLES	89
8.3.6.4	MODELLO DI DE LEVIE.....	91
8.4	MODELLO CIRCUITALE EQUIVALENTE PER L'INTERFACCIA ORGANICO/ELETTROLITA	92
8.4.1	SETUP DI MISURA	93
8.4.2	ANALISI DELLA SUPERFICIE DEL CAMPIONE.....	95
8.4.3	FUNZIONALIZZAZIONE CON PDL	95
8.4.4	LAVAGGIO E DEPOSIZIONE CON NaCl	96
8.4.5	PROTOCOLLO EIS	96
8.4.6	DERIVAZIONE DEL MODELLO.....	97
9	CONCLUSIONI.....	111
10	BIBLIOGRAFIA	113

1 INTRODUZIONE

Insieme all'ingegneria genetica, alle tecniche immunologiche e all'ingegneria proteica, i biosensori sono un argomento trainante nella ricerca e nelle applicazioni biotecnologiche e negli ultimi decenni stanno registrando un crescente interesse e notevoli progressi.

La determinazione di un gran numero di analiti è di rilevanza scientifica e tecnologica nel controllo dei processi nelle industrie chimiche, farmaceutiche e alimentari. Anche in medicina, il monitoraggio selettivo e sensibile di una specifica sostanza è indispensabile per la diagnosi e la terapia di malattie.

Lo scopo ormai è realizzare biosensori altamente selettivi e sensibili, facili da usare e da introdurre in un ambiente anche complesso come può essere il corpo umano.

In questo panorama si inserisce l'elettronica organica con i Field-Effect Transistors (OFETs).

Quest'ultimi, noti anche come Organic Thin-Film Transistors (OTFTs), data la loro biocompatibilità e la loro peculiare caratteristica di poter sostenere sia una conduzione elettronica che una conduzione ionica, hanno permesso lo sviluppo di svariati sensori (gas detector, light sensing, food safety detection, medical diagnostic, ecc.).

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

In particolare è stata sviluppata una struttura in grado di leggere e stimolare segnali neuronali, nota con l'acronimo di OCST (Organic Cell Stimulating and Sensing Transistor).

L' OCST è un biosensore utilizzato per ripristinare o integrare determinate funzioni nervose perse a seguito di incidenti o malattie (sordità, paralisi, cecità, epilessia, Parkinson) interfacciando neuroni e dispositivi esterni.

Il materiale di cui è composto tale dispositivo è un composto organico derivato dal perilene conosciuto con il nome di P13: N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide, che mostra notevoli proprietà elettroniche e chimiche.

È un dispositivo dalle indubbe potenzialità ma è ancora in una fase iniziale di sviluppo e necessita prima di tutto di un modello teorico che ne semplifichi l'uso e la comprensione dei segnali da esso misurati e che definisca i parametri chiave e/o limitanti. Bisogna quindi capire e approfondire i meccanismi fisici alla base del funzionamento di questo sensore, i ruoli delle diverse interfacce, dove avviene la conduzione e come agisce il potenziale cellulare. Lo scopo ultimo è chiaramente raggiungere i livelli di affidabilità e prestazionali richiesti per le applicazioni in vivo. Non essendoci

alcuna trattazione teorica sull'OCST ed essendo il suo studio tuttora in atto, si è deciso innanzitutto di approfondire, con l'aiuto di diverse tecniche di caratterizzazione elettriche, la risposta dinamica di TFT organici realizzati con differenti materiali (compreso il P13), per poi passare ad analizzare e modellizzare l'OCST partendo dallo studio di strutture più semplici, gli STACK. Sono state effettuate caratterizzazioni elettriche, misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) e misurazioni non invasive (profilometria ottica e ESEM).

Entrambi questi filoni di studio hanno portato a risultati mai osservati prima:

- La velocità di formazione e di scomparsa del canale negli OTFT è legata alla profondità dei livelli HOMO e LUMO.
- Modello circuitale equivalente che descrive completamente i fenomeni fisici che avvengono negli STACK; tale modello è stato applicato con successo anche all'OCST.

2 STATO DELL'ARTE DEI BIOSENSORI

2.1 COS'È UN BIOSENSORE?

I biosensori sono strumenti analitici che incorporano un elemento biologicamente attivo in contatto con un trasduttore di segnale chimico-fisico per determinare selettivamente e reversibilmente la concentrazione o l'attività di specie chimiche in un qualsiasi campione (figura 2.1).

Il primo esempio di biosensore fu messo a punto nel 1962 da Clark e Lyons; era un'evoluzione dell'elettrodo ad ossigeno di Clark, sviluppato nel 1956, il quale fu accoppiato con l'enzima glucosio ossidasi e serviva per monitorare la concentrazione di glucosio nel sangue.

Da quel momento prese il via la ricerca in questo nuovo affascinante ambito: nel 1975 la Yellow Springs Instruments C.O. commercializzò il primo analizzatore di glucosio basato su biosensore e l'anno dopo seguì un analizzatore per il lattato (La Roche); da quegli anni si registrano molti progressi nella tecnologia dei biosensori con trasduttori elettrochimici, calorimetrici e ottici.

Gli sforzi ormai sono sempre più rivolti alla miniaturizzazione dei biosensori e negli ultimi vent'anni l'attenzione si sta spostando sui biosensori a semiconduttore, realizzati mediante la modifica biochimica di field effect transistors sensibili ai gas o agli ioni.

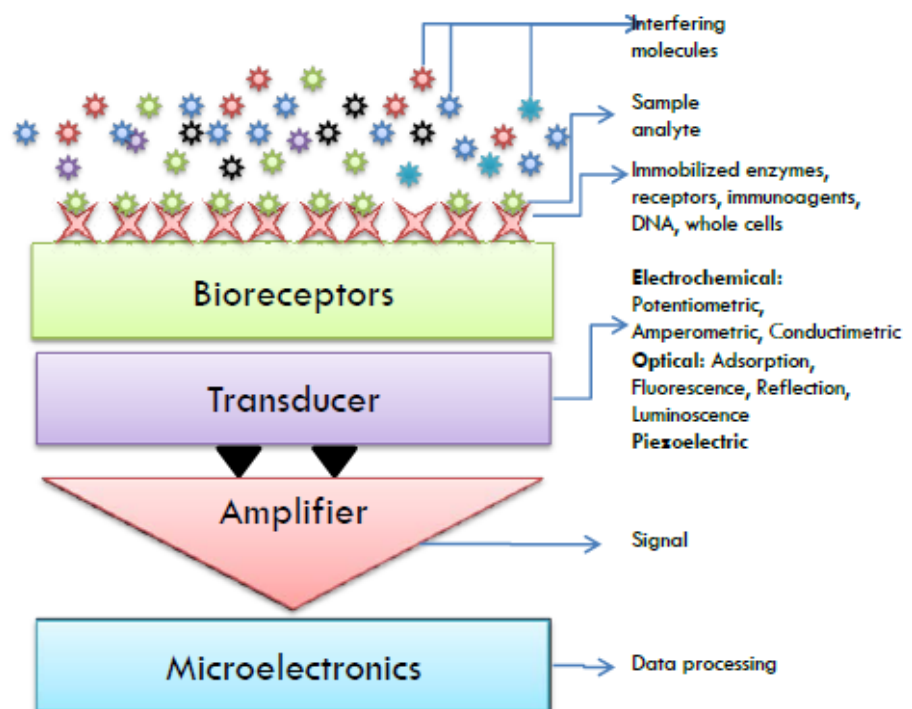


Figura 2.1: principio di funzionamento di un biosensore

Oggi i biosensori sono stati sviluppati per eseguire ispezioni in diversi campi applicativi tra cui: l'analisi ambientale, l'analisi chimico-industriale e la diagnostica clinica medica.

Nell'analisi ambientale sono stati sviluppati e studiati diversi biosensori per il rilevamento di pesticidi e di inquinanti nelle acque fluviali, per la rilevazione di microrganismi patogeni all'interno delle acque e nell'aria, per scopi anti-terroristici, per determinare le sostanze tossiche prima e dopo il biorisanamento e per eseguire analisi di sostanze inquinanti su acqua e aria.

Nell'analisi chimico industriale invece sono stati sviluppati diversi biosensori tra cui: dispositivi per misurazioni analitiche di acido folico, biotina, vitamina B12 ed acido pantotenico come alternativa ai test microbiologici e per la rilevazione di organo fosfati. Altri impieghi sono lo screening di farmaci negli alimenti, come antibiotici e stimolatori della crescita (in particolare in carne e miele), e per il rilevamento di metaboliti tossici come le micotossine.

Per quanto riguarda invece la diagnosi clinica, sono stati sviluppati biosensori in grado di misurare la glicemia in pazienti diabetici, la concentrazione di ormoni, di vitamine, di agenti patogeni ed altre molecole di interesse biomedico.

Per un'immediata diagnosi di patologie come l'arresto cardiaco vengono usati biosensori capaci di determinare il riconoscimento di proteine plasmatiche e la visualizzazione di una bassa ossigenazione del sangue data dall'ischemia del miocardio.

In questo ampio panorama si inseriscono i biosensori organici, dispositivi bidirezionali capaci di interfacciarsi con il mondo biologico ed essere quindi impiantati anche all'interno di organismi viventi per monitorare, replicare o rigenerare determinate funzionalità vitali. Parliamo di microchip non solo organici e biocompatibili ma anche dotati di un'elevata sensibilità, flessibili, trasparenti, economici e bioriciclabili.

È indubbio che un così vasto argomento richieda competenze provenienti da differenti discipline della chimica e della biochimica, della biologia, dell'elettronica e della fisica ma le prospettive di sviluppo enormi e il grandissimo interesse della comunità scientifica attorno a questi dispositivi aprono a scenari plurimi estremamente vasti e affascinanti, basti solo pensare ai passi avanti che si possono fare nella cura di malattie neurodegenerative come il Parkinson o nella diagnosi precoce di eventi epilettici o ancora nella rigenerazione del tessuto nervoso periferico compromesso da incidenti traumatici.

2.2 BIOMATERIALI ORGANICI E INORGANICI PER INTERFACCE NEURONALI

L'obiettivo di un'interfaccia neuronale è creare una connessione tra il mondo esterno e il sistema nervoso stimolando o registrando segnali dal tessuto nervoso stesso.

Le interfacce neuronali sono realizzate con elettrodi impiantabili che trasducono segnali bioelettrici in segnali elettrici e viceversa (figura 2.2).

Gli elettrodi neuronali si sono evoluti in termini di materiali, chimica, forma e dimensione per modificare le proprietà elettriche e meccaniche e raggiungere la biocompatibilità con il tessuto nervoso. La tabella in figura 2.2.1 riassume i principali materiali utilizzati per le interfacce neuronali.

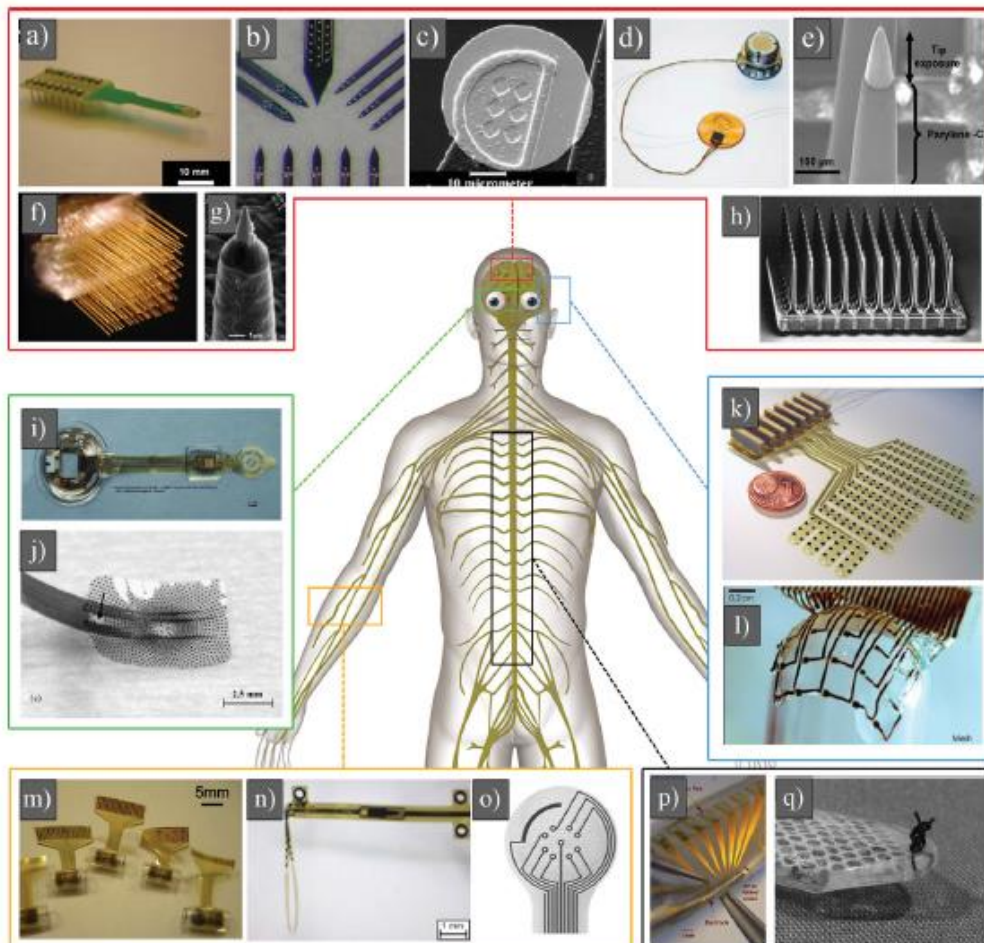


Figura 2.2: a) elettrodo a otto canali sviluppato dall'Università di Michigan; b) ingrandimento che illustra quattro diversi tipi di layout dell'elettrodo di Michigan; c) immagine SEM di un singolo sito in oro dell'elettrodo di Michigan; d) BrainGate microelectrode array (Utah array); e) ingrandimento dell'Utah array; f) serie di schede impilate per formare un array di 128 micropunte; g) immagine SEM di una micropunta; h) immagine SEM di 100 microelettrodi dell'Utah array; i) protesi epiretinale; j) elettrodo per la retina; k) array di elettrodi completamente assemblato; l) maglia di array di elettrodi in PI avvolta su una semisfera di vetro; m) sezione della forma del canale; n) elettrodo multicanale intrafascicolare; o) vista ingrandita di elettrodi rigenerativi; p) MEA avvolta intorno a un filo di simile diametro (2 mm); q) elettrodo epidurale.

Type		Properties			
		Substrate Materials	Electrode Site Materials	Recording duration	Dimension
Wires	Single microwire	Glass or polyimide insulated microwires	Pt/Ir Pt/Ir	62%/1 week 25%/151 weeks	Single wire
	Microwire array	S-isonel (or Teflon)-coated tungsten (or stainless steel)	Tungsten, Ir, Pt/Ir alloy	up to 18 months	3D array with diameters ranging from 20 to 50 μm
	Single NW FET	Quartz/Silicon	Si ₃ N ₄ , Germanium	Seconds In vitro	3D array with diameters ranging from 30 to 200 nm
	Vertical NW array	Silicon-on-insulator	Metal-coated	N/A	3D array 150 nm
Silicon MEMS arrays	Michigan electrode	Silicon w/Silicon dioxide/nitride	Ir Pt	92%/12 weeks 92%/18 weeks	Planar, 2D and 3D array Site area: ca. 1250 μm^2
	Utah array	Silicon coating materials: Parylene-C	Au and Pt	45%/12 weeks 18%/52 weeks	3D array, Site area: ca. 760 μm^2
	Other Si micro-electrode array	Silicon on insulator (SOI) wafer	Cr, Pt	N/A	N/A
Polymer MEMS arrays		Polyimide	Pt	N/A	Site area: ca. 900 μm^2
	Flexible array	Polyimide-platinum-polyimid	N./A	8 weeks	Planar array
	Flexible array	Silk-supported PI array	Cr/Au	4 weeks	Planar array
	Flexible array	Silk array	Cr/Au	4 weeks	Planar array

Figura 2.2.1: comparazione di diverse tecnologie di elettrodi neuronali.

Il requisito principale di questi elettrodi è la comunicazione con quanti più neuroni possibili, garantendo un elevato grado di SNR in un tempo che può andare da qualche ora a anni.

La necessità di garantire contemporaneamente l'integrazione con i neuroni e il funzionamento per lunghi periodi di tempo sta portando ad abbandonare i materiali elettronici inorganici convenzionali, che spesso non sono compatibili meccanicamente e biologicamente con i sistemi biologici e non si integrano con il tessuto nervoso che per sua natura è un tessuto dinamico, morbido, umido e ionico. Lo scopo quindi è riuscire ad imitare con la nanotecnologia i tessuti biologici.

Gli elettrodi con micropunte (figura 1f) sono costruiti principalmente con metalli come il platino, l'oro, l'iridio, acciaio inossidabile e tungsteno. La registrazione neuronale avviene attraverso le punte non isolate dell'elettrodo (figura 1g). Il problema è che questi elettrodi necessitano di una connessione transcutanea e quindi possono originare complicazioni chirurgiche, possono deformarsi durante l'impiantazione e stimolare risposte non desiderate da parte del tessuto.

Ci sono poi gli elettrodi microelettromeccanici (MEMS micro-electro-mechanical system) (figura 1a 1e e 1h) che sono più piccoli e riescono ad incrementare il numero delle sonde.

Nessuno però riesce a superare il mismatch meccanico tra i duri e planari elettrodi e le morbide curvature del tessuto nervoso. Per fare ciò sono stati realizzati ad esempio elettrodi ultrasottili in polyimide su film di seta bioassorbibile (figura 2.2.2). Tutti questi dispositivi comportano sempre un certo grado di infiammazione, acuta o cronica, del tessuto.

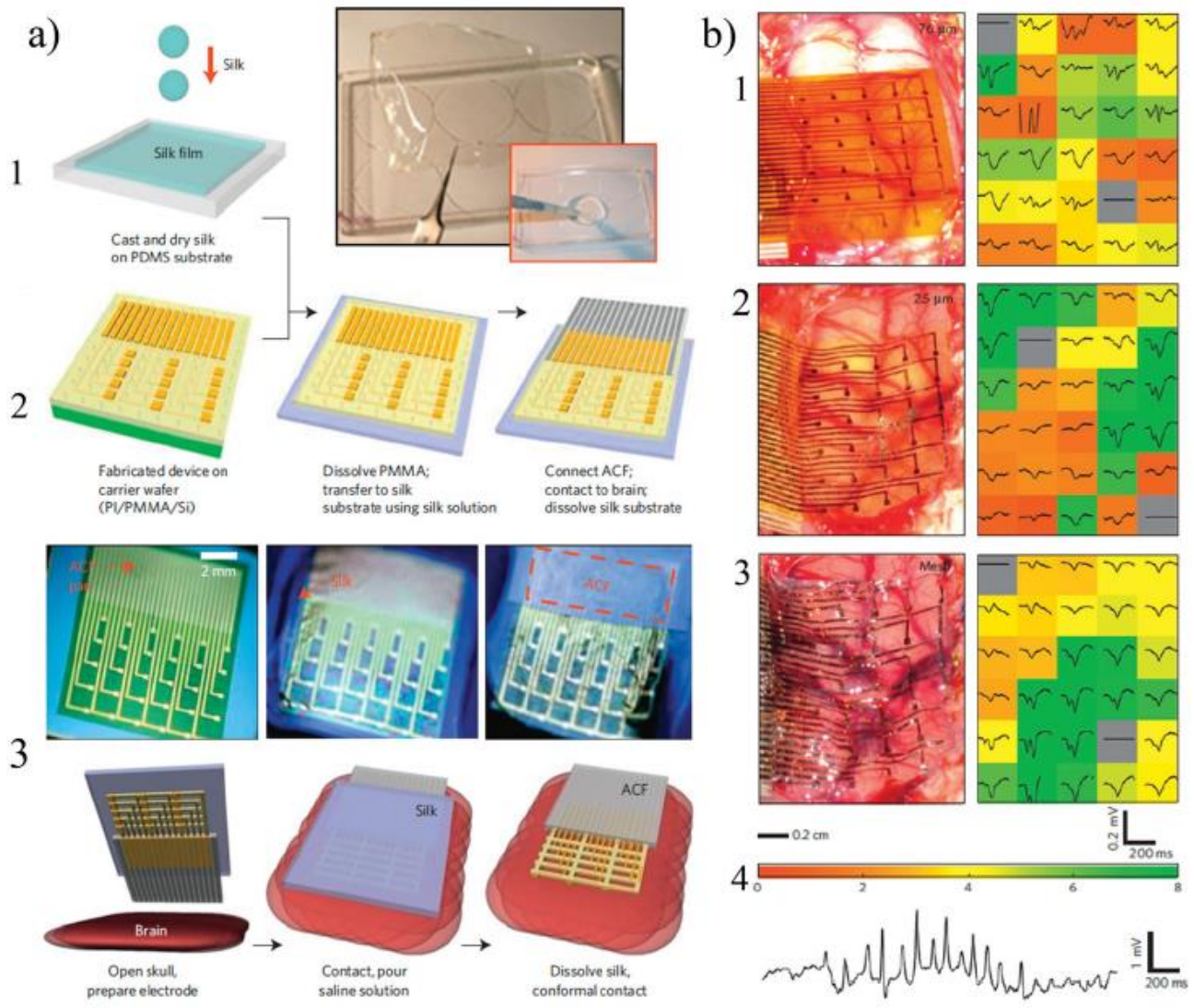


Figura 2.2.2: a) illustrazione schematica che mostra gli step di fabbricazione degli elettrodi di PI su substrato di seta (a1, a2) e esempio di applicazione clinica (a3, a4); b) fotografie e dati di esperimenti effettuati su un cervello di felino (sinistra) e risposta media di ciascun elettrodo (destra) dove i colori rappresentano l'ampiezza dello scarto quadratico medio (rms).

Per ridurre al minimo i traumi e le infiammazioni locali dovute all'impiantazione dell'elettrodo bisogna agire sulle sue proprietà chimiche, fisiche e meccaniche. Una strategia per controllare la risposta infiammatoria e migliorare l'integrazione con il tessuto nervoso consiste nel modificare

chimicamente la superficie del sensore con composti antinfiammatori, proteine e molecole bioattive. A questo bisogna aggiungere l'utilizzo di materiali che garantiscano un'elevata sensibilità e stabilità a lungo termine e, a partire dagli anni 70, quando fu scoperto il poliacetilene, l'attenzione si sta spostando sempre più verso i polimeri conduttori (CPs).

I CPs hanno numerosi vantaggi per le applicazioni biomediche: riescono a intrappolare e rilasciare molecole droganti e biomolecole; possono essere funzionalizzati con biomolecole attive e proteine; riescono a garantire sia una conduzione ionica che elettronica e permettono il trasferimento di carica tra tessuto e il metallo sottostante. Questa proprietà è di fondamentale importanza dato che i tessuti biologici trasportano segnali bioelettrici tramite ioni mentre i metalli conducono carica attraverso elettroni quindi la trasduzione di segnale all'interfaccia elettrodo-tessuto è una conversione tra ioni e elettroni e viceversa.

I CPs che, grazie alla loro buona biocompatibilità, eccellente conduttività e facilità di sintesi, hanno ricevuto più attenzione in ambito biomedicale, in particolare nelle interfacce neuronali, sono (figura 2.2.3): polypyrrole (PPy); polyaniline (PANI); polythiophene (PT); poly3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT).

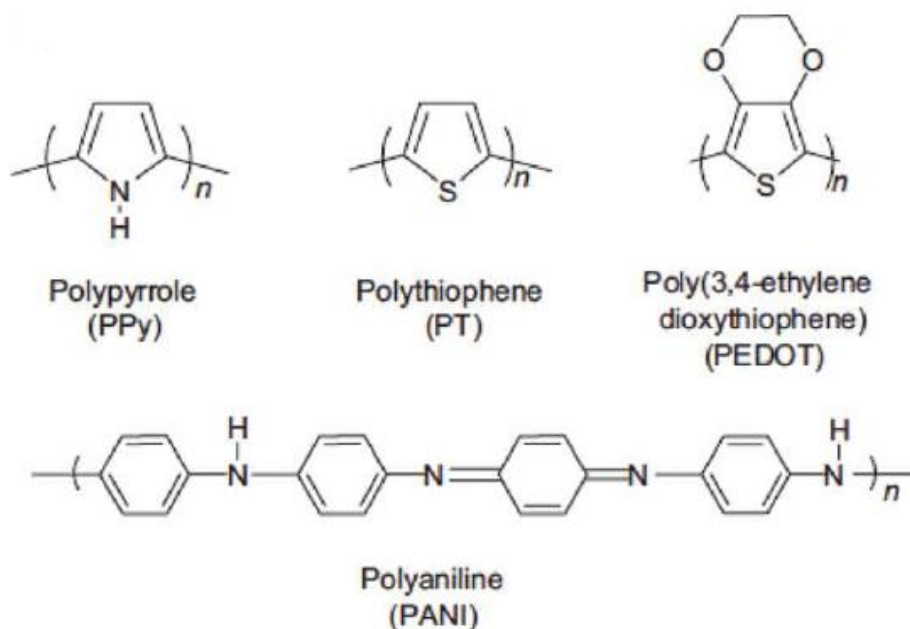


Figura 2.2.3: strutture chimiche di alcuni polimeri conduttori.

2.3 CLASSIFICAZIONE DEI SEGNALI NEURONALI

Le protesi neuronali possono registrare due tipi di segnali: il potenziale basale (EEG, ECoG, LFP) e il potenziale d'azione (spike) (figura 2.3). Il potenziale basale è stato largamente misurato nell'uomo attraverso tecniche come l'elettroencefalogramma (EEG) o l'elettrocorticogramma (ECoG) mentre solo recentemente stanno cominciando a diffondersi i dispositivi in grado di misurare i potenziali d'azione. I segnali EEG sono a bassa frequenza (5-300mV, <100Hz) e sono misurati in modo non invasivo, i segnali ECoG hanno frequenze più elevate (0.01-5mV, <200Hz) e possono essere monitorati solo in modo invasivo posizionando elettrodi epicorticali sulla corteccia cerebrale.

I segnali LFP (<1mV, <200mHz) e i potenziali d'azione (500uV, 0.1-7kHz) sono registrati attraverso degli elettrodi inseriti all'interno della massa cerebrale. Tuttavia queste tecniche, per quanto largamente usate, hanno una serie di svantaggi: invasività, incompatibilità biologica, rigidità meccanica, larghezza di banda limitata, elevato rumore, instabilità temporale dei contatti e una circuiteria di controllo complessa.

L'abilità di registrare potenziali d'azione da singoli neuroni o stimolare i neuroni stessi dipende da un trade-off tra la dimensione e le proprietà elettriche (tra selettività e sensibilità) dell'elettrodo.

Idealmente, la superficie di un microelettrodo dovrebbe avere un'area geometrica quanto più piccola possibile per comunicare con i singoli neuroni (selettività) e allo stesso tempo una bassa impedenza (sensibilità) per mantenere e migliorare la qualità del segnale sia in fase di registrazione che di stimolazione. Tuttavia diminuendo l'area geometrica l'impedenza inevitabilmente aumenta. I CPs riescono ridurre in modo significativo l'impedenza dell'elettrodo rispetto ai metalli convenzionali perché aumentano l'area superficiale efficace per il trasferimento di carica ione-elettrone all'interfaccia.

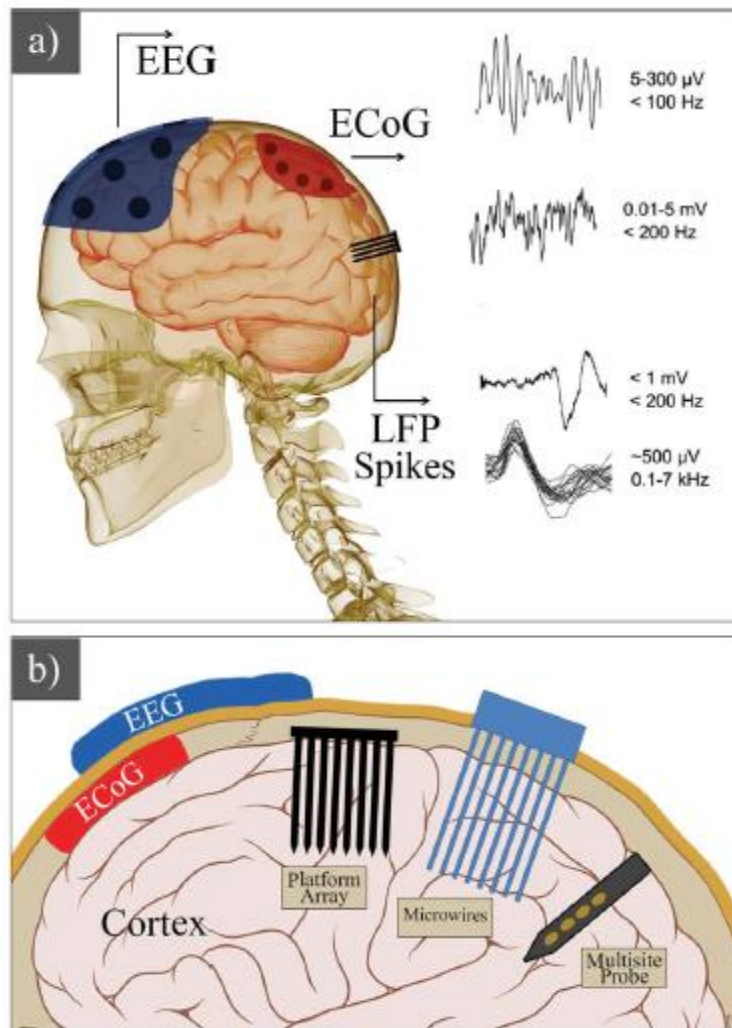


Figura 2.3: a) segnali nervosi (EEGs, ECoGs, LFPs, spikes) e loro proprietà; b) elettrodo EEG sul cranio, elettrodo ECoG sulla corteccia cerebrale, diversi tipi di elettrodi invasivi.

3 INTRODUZIONE ALL'ELETTRONICA ORGANICA

Per comprendere il funzionamento dei biosensori organici e dell'OCST in particolare, bisogna partire dai concetti base dell'elettronica organica.

L'aggettivo *organica* suggerisce che questo ramo dell'elettronica abbia a che fare con gli *organismi*. Più precisamente i composti della materia vivente sono fatti sempre dagli stessi, pochi, elementi: carbonio, idrogeno, ossigeno, azoto e, meno frequentemente, zolfo, fosforo e pochi altri. Essendo il carbonio sempre presente si suole definire l'elettronica organica come l'elettronica dei composti del carbonio.

3.1 L'ATOMO DI CARBONIO

Il carbonio (C) è il sesto elemento della tavola periodica e ha sei elettroni: due elettroni stanno nell'orbitale 1s, due nell'orbitale 2s e due nel 2p (figura 3.1). Avendo due elettroni nell'orbitale più esterno 2p, il carbonio dovrebbe avere valenza due e formare quindi al massimo due legami (come nel monossido di carbonio CO). Tuttavia il carbonio nella maggior parte dei casi forma quattro legami ed è quindi tetravalente.

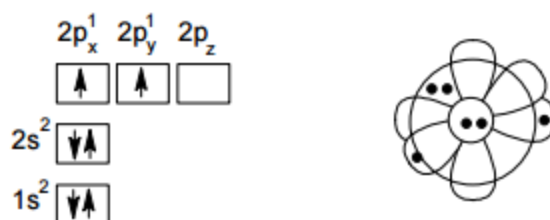


Figura 3.1: rappresentazione schematica degli orbitali e degli elettroni nel carbonio

La tetravalenza del carbonio deriva dal fatto che gli orbitali 2s e 2p hanno energia simile e quindi fornendo un modesto contributo energetico si può "promuovere" un elettrone dall'orbitale 2s al 2p. Si ottengono alcuni orbitali di forma nuova rispetto a quella di partenza: questi orbitali, che risultano da una specie di rimescolamento energetico, vengono definiti come orbitali ibridi. Nei processi di ibridazione del carbonio vengono coinvolti l'orbitale 2s ed i tre orbitali 2p (figura 3.1.2). La promozione dell'elettrone nell'orbitale più alto comporta una spesa energetica iniziale da parte dell'atomo che è tuttavia largamente compensata nel momento in cui esso va a legarsi con altri atomi a formare una molecola dove si avrà un'energia totale del sistema più bassa.

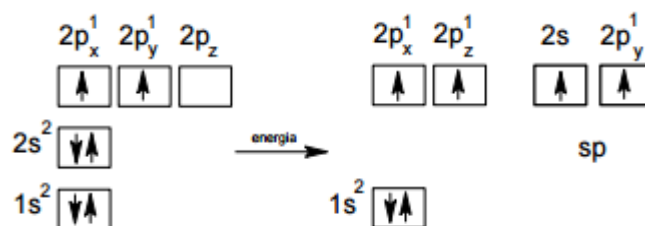


Figura 3.1.2: ibridizzazione del carbonio

Le ibridizzazioni degli orbitali s e p possono essere (figura 3.1.3):

- Sp : un orbitale s e un orbitale p si combinano e formano due orbitali ibridi sp isoenergetici e orientati lungo una linea retta ma in direzione opposta quindi l'angolo tra i due orbitali è 180° . I due orbitali 2p non ibridizzati si dispongono ortogonalmente l'uno rispetto all'altro e all'asse degli orbitali ibridi sp .
- Sp^2 : un orbitale s e due orbitali p si combinano e formano tre orbitali ibridi sp^2 isoenergetici. Questi orbitali ibridi giacciono su un piano e sono diretti verso i vertici di un triangolo equilatero quindi l'angolo tra loro è di 120° . Il quarto elettrone di valenza si trova nel restante orbitale 2p il cui asse è perpendicolare al piano dei tre ibridi sp^2 ;
- Sp^3 : un orbitale s e tre orbitali p si combinano per formare quattro orbitali ibridi sp^3 isoenergetici ognuno dei quali contiene $\frac{1}{4}$ delle proprietà dell'orbitale s e $\frac{3}{4}$ di quelle degli orbitali p. I quattro orbitali ibridi sp^3 sono diretti verso i vertici di un tetraedro regolare e quindi l'angolo tra loro è di 109.5° .

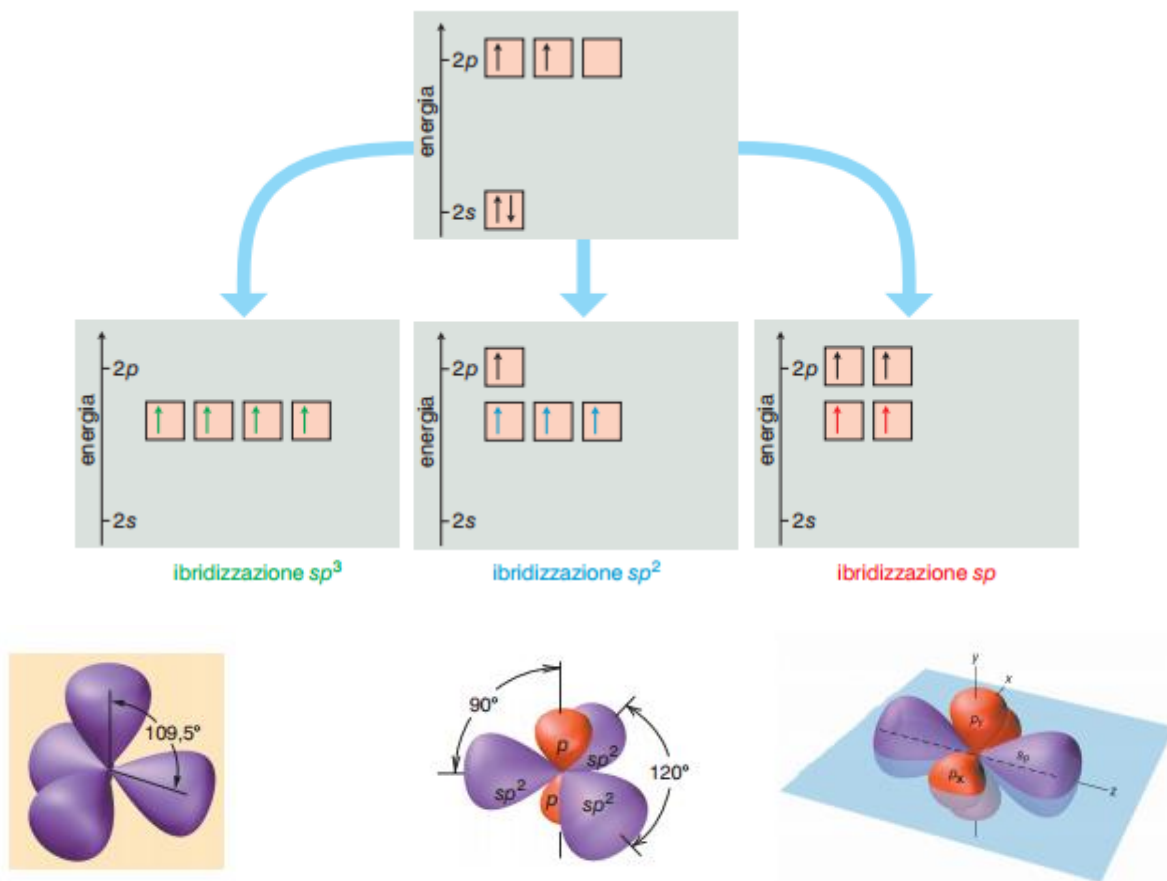


Figura 3.1.3: ibridazione degli orbitali s e p

I legami tra gli atomi sono dovuti alla sovrapposizione degli orbitali del carbonio, ciascuno con un elettrone, con gli orbitali di altri atomi. Come risultato di queste interazioni si ottengono gli orbitali molecolari, che contengono due elettroni e che costituiscono il legame. L'ibridazione sp^2 è tipica dei composti contenenti un doppio legame ed è alla base delle proprietà conduttive dei semiconduttori organici.

Quando due atomi di carbonio ibridati sp^2 si avvicinano per formare un legame doppio, il legame più forte si origina dalla sovrapposizione di due orbitali sp^2 lungo un asse comune e viene detto legame σ , mentre il secondo legame, più debole, si forma dalla sovrapposizione laterale dei due orbitali p e viene indicato come legame π (figura 3.1.4).

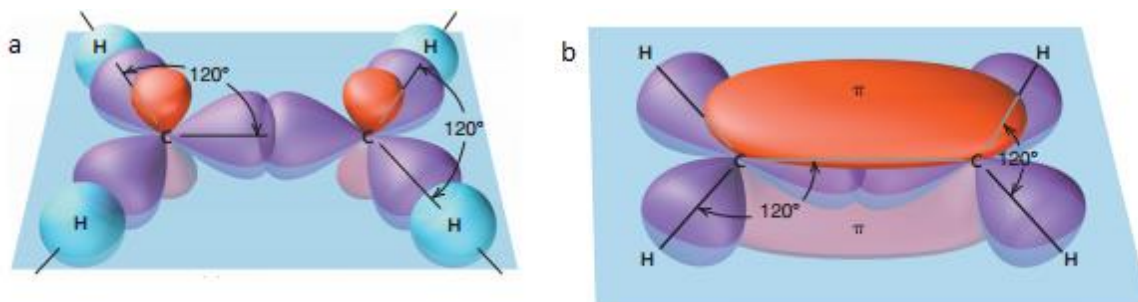


Figura 3.1.4: a) sovrapposizione sp^2-sp^2 per formare il legame σ ; b) sovrapposizione laterale p-p per formare il legame π .

Alla teoria appena descritta, detta del legame di valenza (VB), si affianca la teoria dell'orbitale molecolare (MO) che parte dal presupposto che gli orbitali molecolari sono funzioni d'onda che descrivono la probabilità di trovare l'elettrone nello spazio attorno ai nuclei della molecola.

Questi orbitali molecolari possono essere ottenuti in modo approssimato come combinazione lineare degli orbitali atomici che costituiscono la molecola.

Senza entrare troppo nel dettaglio, analizziamo la molecola più semplice ovvero quella di idrogeno (H_2): detto A il primo atomo di idrogeno e B il secondo, le funzioni d'onda ψ_A e ψ_B , relative all'orbitale atomico 1s di A e di B rispettivamente, possono interagire in modo costruttivo o distruttivo.

Le combinazioni permesse sono solo la somma e la differenza degli orbitali atomici che conducono, rispettivamente, ad orbitali molecolari di legame (ψ_+) e anti-legame (ψ_-):

$$\psi_+ = \psi_A + \psi_B$$

$$\psi_- = \psi_A - \psi_B$$

Nel caso dell'orbitale di legame l'aumento di densità elettronica internucleare scherma le cariche positive nucleari e genera una forza attrattiva sui due nuclei che li tiene legati, mentre l'orbitale di anti-legame presenta una densità di probabilità tendente a zero tra i due nuclei che non è in grado di schermare le cariche positive nucleari e di generare una forza attrattiva tra i due nuclei.

Gli orbitali atomici di partenza e i due orbitali molecolari ottenuti vengono riportati in un diagramma energetico (figura 3.1.6). L'orbitale molecolare di legame, a differenza di quello di anti-legame, è più stabile degli orbitali atomici di partenza. I due elettroni, inizialmente presenti negli orbitali atomici, si sistemano, con spin antiparallelo, nell'orbitale molecolare di legame perchè è a

minor energia. Il diagramma suggerisce che l'energia della molecola è minore rispetto a quella associata ai due atomi isolati risultando pertanto un sistema più stabile.

L'ultimo orbitale molecolare contenente elettroni è detto HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Il primo orbitale molecolare vuoto è detto LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

HOMO e LUMO sono definiti orbitali molecolari di frontiera.

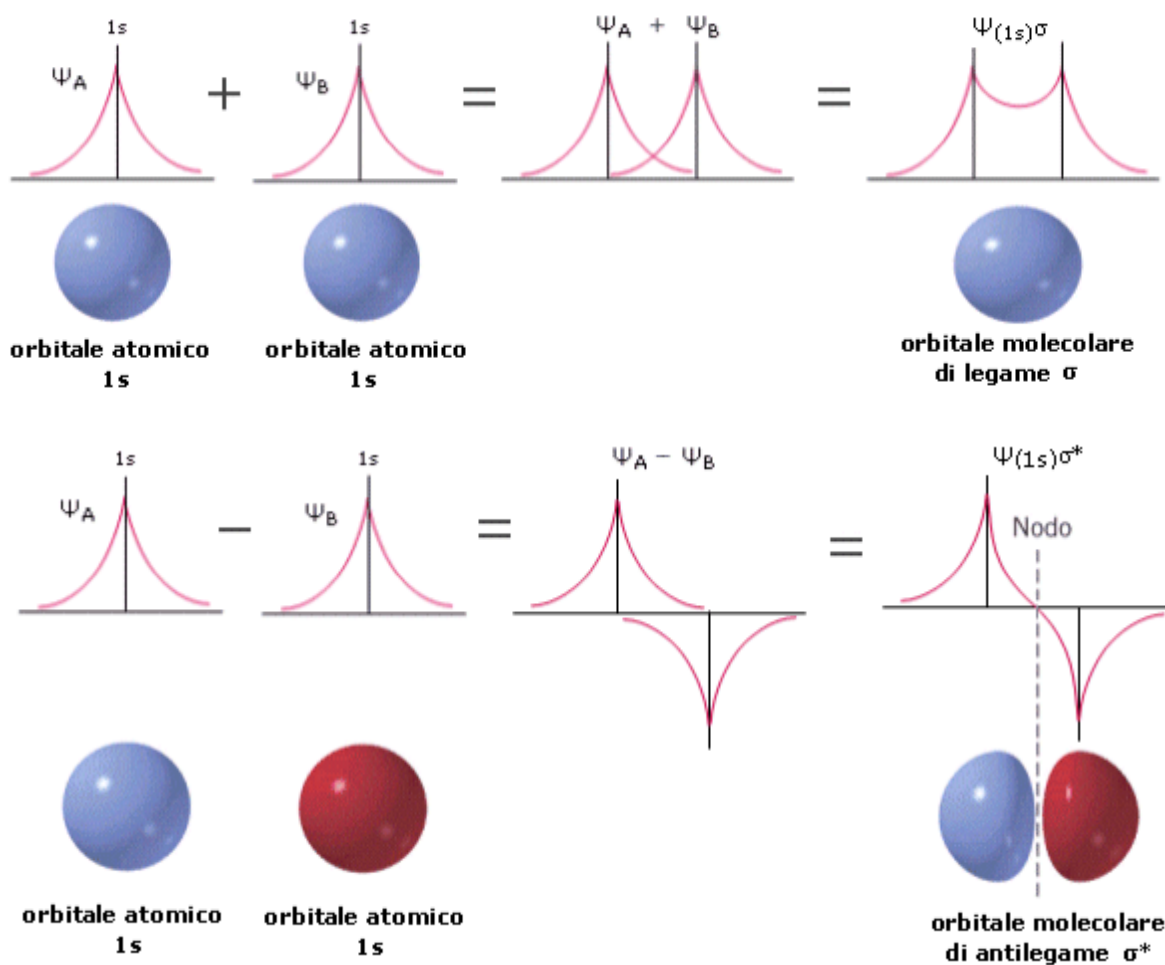


Figura 3.1.5: combinazione delle funzioni d'onda

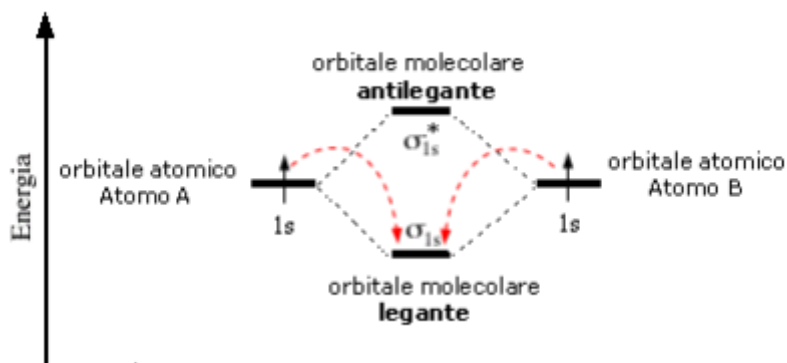


Figura 3.1.6: diagramma di energia

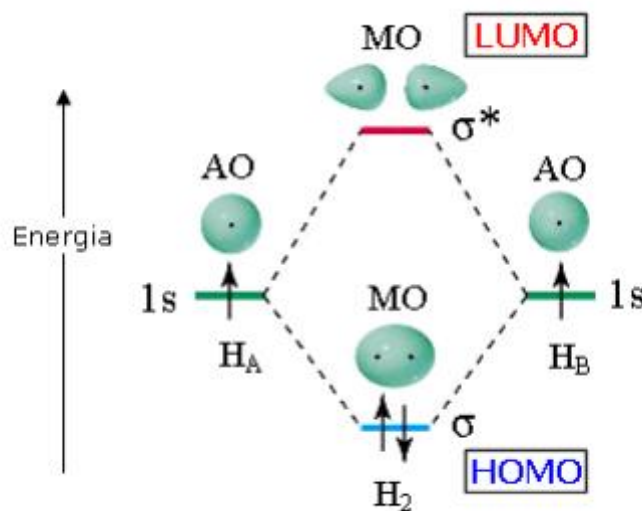


Figura 3.1.7: orbitali molecolari di frontiera

3.2 COMPOSTI ORGANICI

I composti organici possono essere classificati in base alla struttura carboniosa o in base ai gruppi funzionali che a questa struttura sono legati.

In base alla loro complessità i composti organici possono essere classificati in:

- Molecola: è un composto con struttura e peso molecolare ben definito.
- Oligomero: è una molecola gigante caratterizzata da una unità ripetitiva derivante da una molecola di piccole dimensioni, detta monomero, di lunghezza nota e quindi ha un peso molecolare noto.
- Polimero: come l'oligomero, è una macromolecola molto lunga ma contenente un numero indefinito di monomeri e quindi non ha un peso molecolare definito.

Quando una molecola organica presenta catene o anelli di carbonio, in cui i legami doppi si alternano ai legami singoli, si parla di sistema coniugato (figura 3.2a). Il sistema coniugato è caratterizzato dal fatto che gli orbitali dei legami π formano una sorta di orbitale π continuo in tutta la molecola che porta ad una delocalizzazione degli elettroni dei legami π stessi (figura 3.2b). A differenza degli elettroni coinvolti nei legami σ , che sono intrappolati tra gli atomi di carbonio, gli elettroni dei legami π non sono legati ad un particolare atomo e hanno quindi una certa mobilità e sono i responsabili della conduzione elettrica.

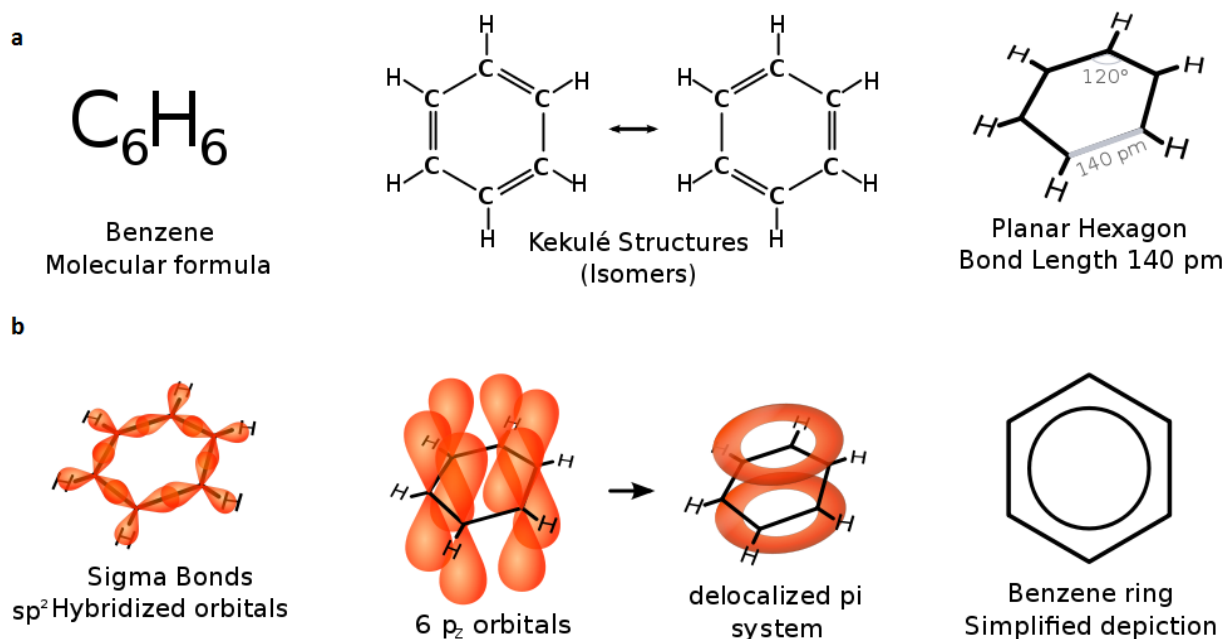


Figura 3.2: a) esempio di sistema coniugato: molecola di Benzene; b) delocalizzazione degli elettroni nella molecola di Benzene.

La delocalizzazione dei legami doppi comporta la formazione di nuovi livelli energetici diversi tra loro ma con energia nell'intorno dell'energia dei legami π e π^* (figura 3.3).

3.3 ORBITALI NEI SISTEMI CONIUGATI E ORBITALI INTERMOLECOLARI

Si consideri un sistema coniugato formato da $2N$ atomi di carbonio che formano a loro volta N legami doppi alternati a N legami singoli.

A ogni legame corrispondono due orbitali molecolari σ e σ^* fortemente localizzati tra i due atomi coinvolti nel legame e gli elettroni di legame occupano il livello σ più basso con spin opposti.

I $2N$ orbitali p formano N orbitali π e N orbitali π^* (figura 3.3).

Tutti gli OM π hanno energie simili tra loro ma inferiori all'orbitale atomico p e superiori all'energia dell'OM σ . Allo stesso modo tutti gli OM π^* hanno energie simili tra loro ma superiori a quella dell'orbitale atomico p e inferiori a quella dell'OM σ^* .

Si formano pertanto $2N$ livelli energetici e tra questi i due di maggior interesse sono i già citati:

- HOMO ((Highest Occupied Molecular Orbital): coincide con l'orbitale π a più alta energia.
- LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital): coincide con l'orbitale π^* a più bassa energia.

Questo concetto, valido per la singola molecola, può essere facilmente esteso al caso di un solido formato da più molecole. Quando si considera un sistema formato da più molecole, gli orbitali molecolari delle singole molecole si sovrappongono in modo analogo a quanto succede tra gli orbitali atomici. Quando diverse molecole sono messe insieme si forma un reticolo che sarà tanto più compatto quando maggiore è la sovrapposizione orbitalica tra le molecole stesse. I legami intermolecolari (forze di Van Der Waals) sono molto più deboli dei legami covalenti intramolecolari e quindi gli elettroni sono sì delocalizzati su tutte le molecole che compongono il reticolo ma tenderanno comunque a rimanere in prossimità della molecola di origine. Il grado di condivisione e quindi la delocalizzazione degli elettroni è legato all'orientazione delle molecole.

Gli orbitali π e π^* si suddividono in una successione di livelli energetici distinti, pari al numero di molecole coinvolte, ma vicini tra loro e, se il numero di molecole è sufficientemente elevato, si formano delle vere e proprie bande di energia. Si ottiene quindi un semiconduttore in cui la banda di valenza, formata da tutti i livelli energetici π^* , viene rinominata HOMO e la banda di conduzione, formata dai livelli energetici π , LUMO (figura 2.9). Mediamente, nei semiconduttori organici, la differenza energetica tra queste due bande si aggira su 1eV, di gran lunga inferiore ai semiconduttori inorganici (20eV).

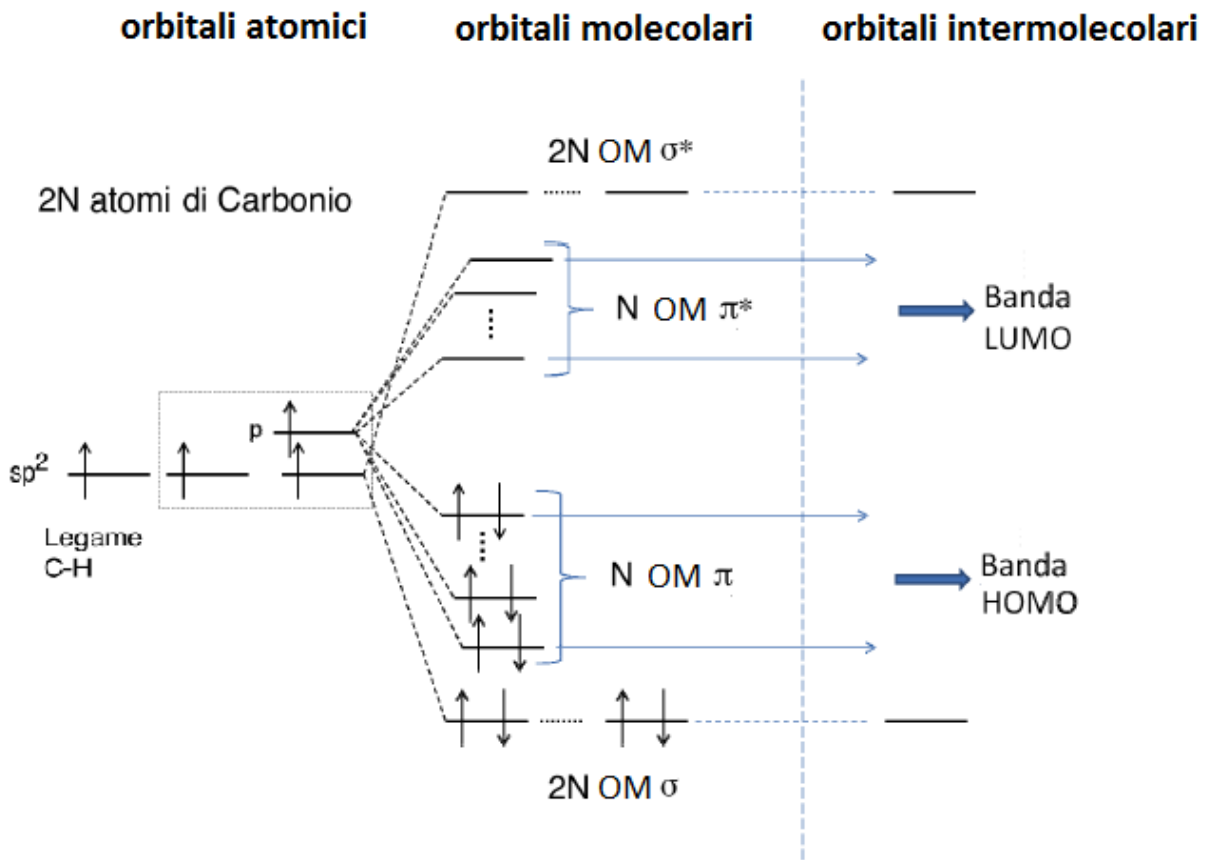


Figura 3.3: orbitali molecolari e intermolecolari con relative bande di energia.

3.4 ECCITONE, POLARONE E TRASPORTO DI CARICA

3.4.1 ECCITONE

L'eccitone è una quasiparticella che descrive lo stato eccitato di un solido o un aggregato molecolare e in quanto particella è dotato di energia, quantità di moto e spin.

La formazione di un eccitone può essere provocata ad esempio dall'assorbimento di un fotone in seguito al quale un elettrone viene eccitato dalla banda di valenza a quella di conduzione, lasciando una lacuna di carica positiva nella banda di valenza con la quale però interagisce per mezzo delle forze Coulombiane. L'eccitone è lo stato legato dell'elettrone e della sua lacuna.

Elettrone e lacuna possono spostarsi da un legame all'altro della molecola e questo fa sì che la molecola, seppur complessivamente neutra, presenti al suo interno delle regioni elettricamente cariche che portano a deformazioni reticolari.

L'energia dell'eccitone è data dall'energia potenziale e l'energia elastica dovuta alla deformazione reticolare e in base alla loro energia esistono due categorie di eccitoni:

- Eccitoni di Wannier-Mott: hanno bassa energia e sono presenti nei semiconduttori (inorganici) con elevata costante dielettrica che porta un effetto schermante che riduce l'interazione coulombiana tra elettrone e lacuna. Il risultato è un eccitone con raggio più grande del passo reticolare (figura 3.4.1a) e il cui legame è scindibile già solo tramite energia termica.
- Eccitoni di Frenkel: hanno alta energia e sono presenti nei semiconduttori (organici) con bassa costante dielettrica. L'interazione coulombiana tra elettrone e lacuna è molto forte e l'eccitone ha la dimensione spaziale della cella elementare del cristallo (figura 3.4.1b). Il legame elettrone-lacuna è di difficile scissione e le due cariche tendono quindi a ricombinarsi e a riportare la molecola allo stato originario non eccitato.

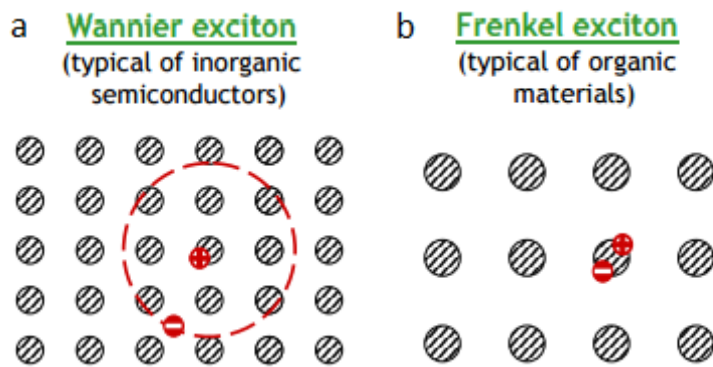


Figura 3.4.1: eccitone di Wannier-Mott e eccitone di Frenkel.

Una volta che la molecola è in uno stato eccitato, può cedere la sua energia a una molecola vicina e decadere quindi allo stato fondamentale. Questo trasferimento di energia equivale allo spostamento dell'eccitone tra molecole e può avvenire principalmente in due modi:

- Trasferimento FRET (Forster Resonant Energy Transfer): è un trasferimento di energia non radiativo che si basa sull'interazione elettromagnetica tra due molecole vicine. Perché avvenga questo trasferimento lo spettro di assorbimento della molecola accettore deve essere parzialmente sovrapposto allo spettro di emissione della molecola donatore. Avviene sono tra due stati di singoletto è l'efficienza del processo diminuisce notevolmente all'aumentare della distanza tra le due molecole.
- Trasferimento Dexter: se le due molecole coinvolte nel trasferimento di energia sono sufficientemente vicine, i loro orbitali molecolari risultano parzialmente sovrapposti e quindi è possibile che l'elettrone dallo stato eccitato della molecola donatore passi allo stato eccitato di quella accettore e contemporaneamente un elettrone dallo stato fondamentale della molecola accettore passa allo stato fondamentale della molecola donatore. Anche in questo caso l'efficienza del trasferimento cala velocemente con la distanza tra le molecole e si riesce ad apprezzare fino a 1-2nm.

3.4.2 POLARONE

Consideriamo sempre due molecole e supponiamo che una delle due contenga un eccitone. Se gli orbitali molecolari si sovrappongono, l'elettrone eccitato in banda LUMO può essere trasferito alla molecola vicina. Si ottengono quindi una molecola carica negativamente e una positivamente cioè due stati eccitati localizzati in molecole differenti. Ora, se la distanza tra le due cariche è tale che l'energia elettrostatica è comparabile con il potenziale termico, i due stati eccitati possono essere considerati distinti l'uno dall'altro e si forma una coppia di eccitoni carichi o polaroni. Nel momento in cui la molecola acquista o perde un elettrone, si ha una perturbazione nell'energia potenziale reticolare e una deformazione degli orbitali. La deformazione indotta dalla carica si estende all'interno del reticolo ed è parte integrante della carica stessa (figura 3.4.2): il movimento del portatore è sempre accompagnato dallo spostamento della deformazione reticolare. L'energia e le dimensioni di un polarone dipendono dal tipo di deformazione indotta dalla carica nel reticolo e, se viene applicata una differenza di potenziale, il polarone, come gli elettroni, si muove con una certa velocità di deriva v_d (figura 3.4.2).

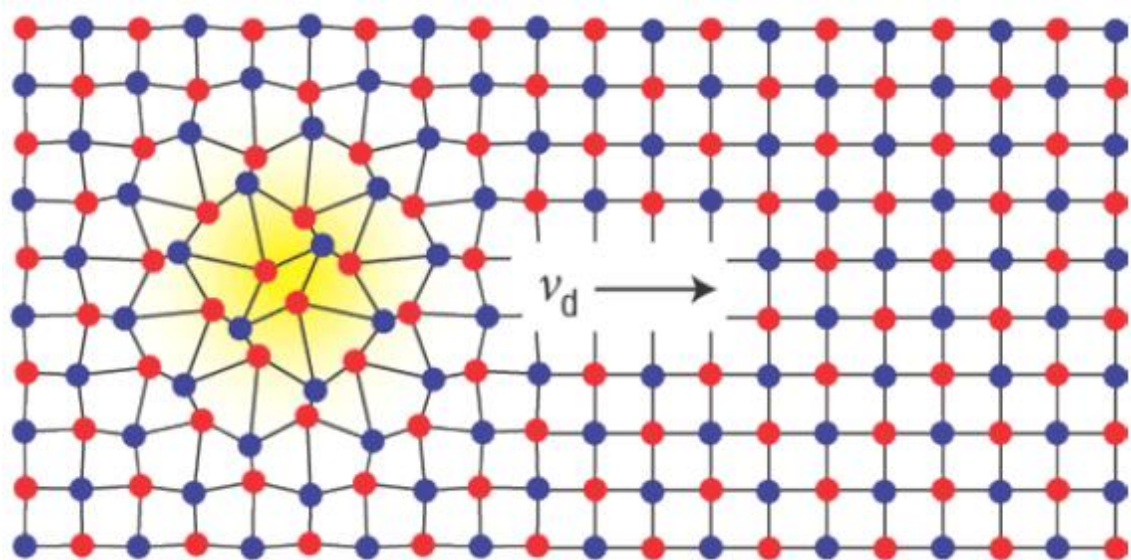


Figura 3.4.2: il polarone (in giallo) e distorsione reticolare.

3.4.3 TRASPORTO DI CARICA

Il trasporto di carica nei materiali organici può essere **intramolecolare**, se il movimento del portatore avviene all'interno della molecola (polimero), o **intermolecolare**, se il portatore si sposta tra le molecole (polimeri).

3.4.3.1 TRASPORTO INTRAMOLECOLARE

È un tipo di trasporto molto veloce perché il portatore è libero di muoversi in tutto l'orbitale molecolare ed inoltre la molecola, essendo di piccole dimensioni, può essere attraversata, idealmente, senza urti. Di fatto il trasporto intramolecolare è assimilabile al moto del portatore in una buca di potenziale con livelli energetici quantizzati.

La conduzione in una molecola è descritta la modello di Landauer:

$$I = \frac{V}{R_0} \text{ con } R_0 = \frac{h}{2q^2} \cong 12.9k\Omega$$

R_0 è detta resistenza quantica ed è costante, h è la costante di Planck, q è la carica elementare e V è la tensione applicata.

La velocità del trasporto molecolare dipende direttamente dalla lunghezza di coniugazione dato che questa coincide con la distanza entro cui è confinato l'elettrone negli orbitali π . I polimeri di grandi dimensioni possono presentare deformazioni e difetti dello scheletro carbonioso che vanno inevitabilmente a rallentare il trasporto del portatore.

3.4.3.2 TRASPORTO INTERMOLECOLARE

Il trasporto intermolecolare avviene quando è presente un campo elettrico o un gradiente di potenziale. Questo tipo di trasporto è assimilabile ad un "salto" del portatore tra due buche di potenziale. È ovviamente un trasporto lento perché il portatore deve superare la barriera di potenziale presente tra le buche (molecole) o attraversarla per effetto tunnel.

Come già detto, i portatori di carica non sono completamente delocalizzati e dovendo attraversare molecole e polimeri di grandi dimensioni tendono a modificare il reticolo e formano polaroni molecolari o anche reticolari. Inoltre materiali organici sono spesso amorfi e ricchi di impurità.

La conseguenza è che i portatori nei semiconduttori organici hanno una bassa mobilità ($\sim 1\text{cm}^2/\text{Vs}$) che limita la conduzione.

Il modello utilizzato per spiegare lo spostamento dei portatori in un materiale organico è il modello Hopping (figura 3.4.3).

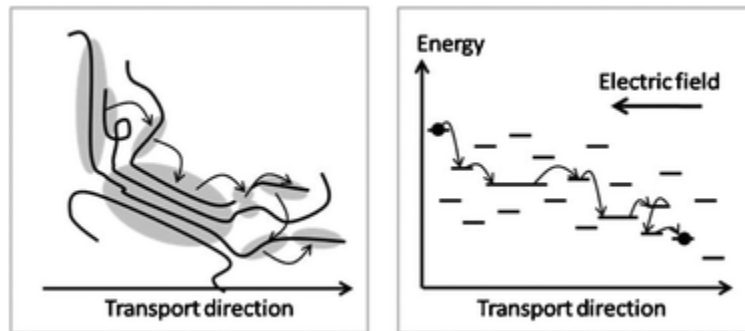


Figura 3.4.3: trasporto di carica per hopping: a sinistra è rappresentato il meccanismo di hopping tra molecole mentre a destra tra livelli energetici sotto l'influenza di un campo elettrico esterno.

L'idea alla base del modello hopping è che i portatori siano fortemente localizzati in livelli energetici discreti e possono spostarsi "saltando" tra livelli contigui energeticamente e spazialmente e descrivendo così una sorta di cammino percolativo. Il salto tra due livelli energetici può avvenire per effetto tunnel e per assorbimento/emissione di un fonone. La probabilità con cui avviene lo spostamento dipende dalla temperatura, dall'altezza di barriera ΔE e dalla distanza L tra le molecole.

Considerati due stati E_1 e E_2 posti a distanza R e supposto che E_1 contenga un elettrone e E_2 sia vuoto e che la probabilità di emissione di un fonone sia unitaria, la probabilità di hopping può essere scritta nel seguente modo:

$$P_{1 \rightarrow 2} = e^{-2\alpha R} \begin{cases} 1 & E_1 > E_2 \\ e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}} & E_1 < E_2 \end{cases}$$

$e^{-2\alpha R}$ è la probabilità di tunnel e α è un parametro che racchiude la dipendenza dall'altezza di barriera.

Detta ora $f(E)$ la funzione di Fermi-Dirac e $g(E)$ la distribuzione gaussiana della densità degli stati nelle banda LUMO (HOMO), si ha che la distribuzione $n(E)$ dei portatori in banda LUMO (HOMO) è:

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

N_S è il numero di stati per unità di volume in ciascuna banda, σ è la deviazione standard e il punto di massimo E_{\max} della gaussiana $g(E)$ è assunto come riferimento dell'energia potenziale ($E_{\max}=0$).

Anche $n(E)$ è una gaussiana con deviazione standard σ e media all'energia: $E_D = -\sigma^2/kT$

E_D rappresenta l'energia media dei portatori e si può dimostrare che il livello di energia più visitato è $E_M = -\sigma^2/2kT$ che è maggiore di E_D . Quindi durante il trasporto gli elettroni tendono a saltare a livelli di energia superiori a quello di equilibrio e questo perché, nonostante il salto verso livelli inferiori sia in teoria più semplice in termini energetici, gli stati con $E < E_D$ sono quasi tutti pieni (figura 3.4.4).

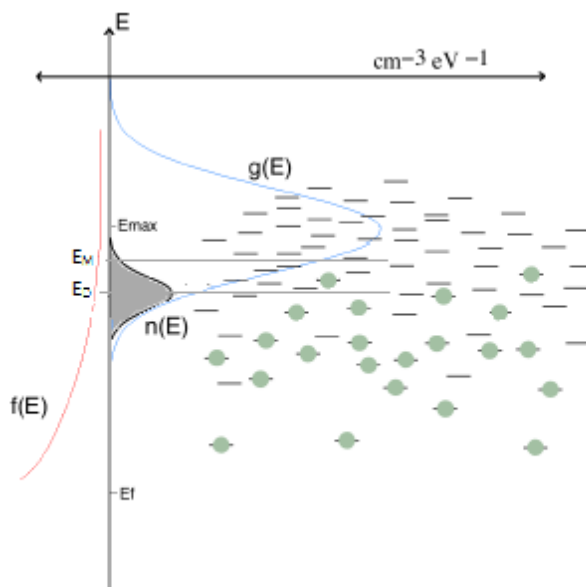


Figura 3.4.4: concentrazione dei portatori

3.5 MOBILITÀ E DIAGRAMMA A BANDE

La derivazione del diagramma a bande per un composto organico è concettualmente simile a quella dei materiali inorganici: la banda di valenza coincide con i livelli HOMO; la banda di conduzione è assimilabile ai livelli LUMO; la differenza LUMO-HOMO equivale alla banda proibita. La differenza fondamentale però è che LUMO e HOMO sono un continuo di stati che si prolunga anche nel gap mentre in un semiconduttore inorganico banda di valenza e di conduzione sono separate da un gap ben definito. In generale i livelli energetici vicini alla banda LUMO o HOMO sono stati a elevata mobilità (per elettroni o lacune) perché, data la distribuzione gaussiana, sono stati molto densi e vicini tra loro e favoriscono quindi il movimento del portatore grazie all'elevata probabilità di tunnel e alla modesta energia che li separa. Spostandosi verso il centro del gap la densità degli stati cala, i livelli energetici sono sempre più distanti e quindi cala drasticamente la mobilità dei portatori. Si possono allora definire delle bande in termini di mobilità e individuare i

bordi della banda di conduzione $E_C (=E_M)$ e della banda di valenza E_V in termini di energie limite (soglie di mobilità), che separano gli stati energetici delocalizzati a alte o basse energie, nei quali i portatori (elettroni e lacune rispettivamente) sono liberi di muoversi, dagli stati energetici localizzati a medie e basse energie che si comportano come stati trappola per i portatori (figura 3.5).

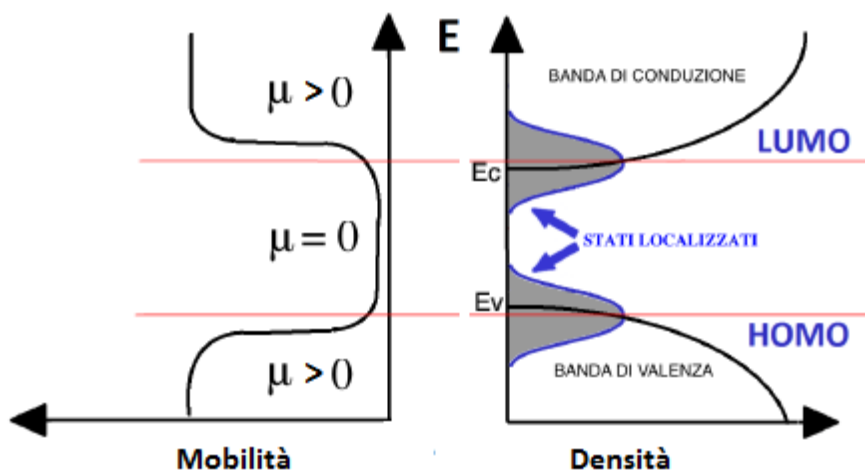


Figura 3.5: diagramma a bande e soglia di mobilità

3.6 DROGAGGIO

I materiali organici presentano difetti e impurità elevati ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) e quindi parlare di drogaggio in modo convenzionale vuol dire aggiungere una quantità di drogante talmente elevata da alterare sensibilmente le proprietà chimico-fisiche del composto originario. In elettronica organica quindi “drogaggio” indica più propriamente una reazione chimica di ossidazione o riduzione. Per introdurre cariche nei polimeri coniugati possono essere usati agenti riducenti o ossidanti, cioè che donano elettroni (tipo n) o li accettano (tipo p).

I due metodi di drogaggio maggiormente utilizzati sono il drogaggio di interfaccia e il drogaggio chimico. Nel primo caso si sfrutta il contatto con un determinato substrato (spesso metallico) in modo da indurre una polarizzazione che, dato l'esiguo spessore del film, modifica il livello di Fermi e la concentrazione dei portatori in tutto il semiconduttore. Nel secondo caso si aggiungono gruppi

funzionali alle molecole organiche in modo da renderle più propense al trasporto di carica negativa o positiva.

Alla luce di quanto detto le definizioni di materiale di “tipo n” o di “tipo p” diventano:

- Tipo n: se è possibile accumulare, iniettare e trasportare elettroni.
- Tipo p: se è possibile accumulare, iniettare e trasportare lacune.
- Ambipolare: se è possibile accumulare, iniettare e trasportare indifferentemente elettroni o lacune in base alla tensione applicata.

Spesso i materiali organici sono caratterizzati da una buona mobilità per elettroni o lacune e possono quindi comportarsi intrinsecamente come semiconduttori di tipo n o p rispettivamente. Nulla vieta comunque di poter aggiungere droganti in senso classico per accentuare le caratteristiche n o p del materiale.

Il comportamento di un semiconduttore organico è quindi determinato dai difetti. Supponiamo per il momento che non vi sia drogaggio e che quindi il livello di Fermi E_F è pari al livello intrinseco E_i del materiale. La presenza di stati anche all’interno del gap proibito fa sì che il livello intrinseco del semiconduttore non sia situato esattamente al centro del gap, ma sia spostato verso la metà superiore o inferiore a seconda del tipo di difetti (donori o accettori) presenti.

In generale si può assumere che i difetti abbiano una distribuzione esponenziale all’interno del gap del tipo:

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

D_{TD} è la densità dei difetti donatori per $E=E_V$ e D_{TA} è la densità dei difetti accettori per $E=E_C$.

A questo punto, ricordando che al di sotto del livello di Fermi i difetti accettori sono pieni (carichi negativamente) e i donori sono vuoti (neutri) mentre al di sopra del livello di Fermi i difetti donori sono pieni (carichi positivamente) e gli accettori sono vuoti (neutri), si può calcolare la carica dei difetti:

$$Q_n = q \int_{-\infty}^{E_F} D_{TA} e^{\frac{E-E_C}{E_T}} dE \quad Q_p = q \int_{E_F}^{\infty} D_{TD} e^{-\frac{E-E_V}{E_T}} dE$$

Essendo il sistema all’equilibrio, imponendo la neutralità di carica si ottiene:

$$E_F = \frac{E_C - E_V}{2} + E_T \ln \left(\sqrt{\frac{D_{TD}}{D_{TA}}} \right)$$

Si evince chiaramente quanto detto precedentemente ossia che il livello di Fermi si sposta verso la banda di conduzione o di valenza a seconda della concentrazione e del tipo di difetti.

Se si considera, oltre ai difetti, anche il drogaggio, nel calcolo di E_F bisognerà tener conto del contributo di N_D (concentrazione di stati donatori) o di N_A (concentrazione di stati accettori) e l'equazione da risolvere è:

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

3.7 GIUNZIONE METALLO-SEMICONDUCTORE ORGANICO

Considerando un sistema metallo-semiconduttore si può calcolare il corrispondente profilo di potenziale risolvendo l'equazione di Poisson. Nell'ipotesi in cui la distribuzione dei difetti D_T sia uniforme (concentrazione di difetti donori nella metà bassa del gap uguale a quella degli accettori presenti nella metà alta del gap) e che l'origine dell'asse x si trovi in corrispondenza dell'interfaccia semiconduttore metallo, si ottiene il seguente profilo di potenziale:

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

Dove ϕ_i è il potenziale di built-in all'interfaccia dato dalla differenza tra funzione lavoro del metallo e del semiconduttore, ϵ è la costante dielettrica del materiale e q è la carica elementare.

Se si considera un valore tipico $D_T = 10^{17}$ difetti/cm²eV e $\epsilon = 3\epsilon_0$, si ottiene una costante di smorzamento $\lambda=40$ nm che è un valore paragonabile ai tipici spessori dei film organici e che quindi evidenzia come il contatto tra metallo e semiconduttore organico perturba sensibilmente tutto o quasi il film.

Se ora consideriamo un sistema Metallo-Isolante-Metallo (MIM), dove a svolgere la funzione di isolante è il semiconduttore organico stesso, la risoluzione dell'equazione di Poisson porta al seguente profilo di potenziale:

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

Dove t_s è lo spessore del film e l'origine dell'asse x è preso al centro del sistema. Supponendo $t_s = 100$ nm si ha che $\phi(0) = \phi(t_s/2) = 0.53\phi_i$. L'elettrodo metallico quindi influenza la

concentrazione di portatori in tutto il film sortendo lo stesso effetto di un drogaggio ed è quindi di fondamentale importanza una scelta opportuna del metallo per raggiungere il drogaggio voluto.

3.8 INTERFACCE NEI SEMICONDUTTORI ORGANICI

Quando si lavora con semiconduttori organici non si possono trascurare dei fenomeni che avvengono all'interfaccia con un metallo o un altro semiconduttore.

L'interfaccia ha uno spessore non nullo all'interno del quale si verificano vari fenomeni:

- Effetto push-back: è un fenomeno presente in tutti i contatti (organici e inorganici) e si verifica quando la repulsione elettrostatica tra la nuvola elettronica del metallo e del semiconduttore tende a respingere la nuvola elettronica verso l'interno del metallo, causando la diminuzione del dipolo superficiale e del potenziale di estrazione del metallo stesso.
- Dipoli molecolari: è un fenomeno provocato di legami covalenti delle molecole situate a ridosso dell'interfaccia. Tutti questi legami molecolari comportano un piegamento del livello del vuoto e di tutte le bande in una regione infinitesima (pari alla lunghezza di legame) che pertanto può essere considerata nulla. Si forma quindi una discontinuità nel livello del vuoto che viene chiamata appunto dipolo molecolare di interfaccia e a seconda dell'orientazione di questo dipolo si ha un aumento o una diminuzione della funzione lavoro del metallo.
- IDIS (Induced Density of Interface States): l'interfaccia metallo-semiconduttore è ricca di "stati superficiali" con proprietà differenti rispetto agli stati interni al materiale. Questi stati nascono dal fatto che, quando metallo e semiconduttore vengono messi in contatto, la coda della funzione d'onda degli elettroni del metallo penetra nel semiconduttore, in particolare nel gap dei primissimi strati molecolari, provocando una dispersione delle bande HOMO e LUMO all'interno del gap. Si forma un livello di Fermi equivalente all'interfaccia detto livello di neutralità di carica (CNL): la differenza tra il CNL e funzione lavoro del metallo comporta un trasferimento di elettroni tra il materiale organico e il metallo con conseguente nascita di un dipolo di interfaccia.
- ICT (Integer Charge Transfer): se il metallo ha una funzione lavoro molto alta, cioè prossima alla banda HOMO, oppure molto bassa, cioè prossima alla banda LUMO, si ha un trasferimento fisico di carica da/a stati polaronici superficiali.

3.9 CORRENTE NEL FILM ORGANICO

Si consideri ancora un sistema MIM con una certa differenza di potenziale applicata ai suoi capi. Esistono due meccanismi che regolano la conduzione nei materiali organici: l'iniezione di carica e la carica spaziale (SCL-Space Charge Limited).

Quando i portatori devono passare dal contatto al materiale organico incontrano una barriera di potenziale che, se sufficientemente alta, limita la corrente. Sperimentalmente una barriera di potenziale viene considerata "alta" se superiore a 0.3eV.

Quando l'altezza di barriera è inferiore a 0.3eV si parla di contatto ohmico e la corrente non è più limitata dal contatto ma dalle proprietà bulk del materiale.

L'iniezione di carica in un semiconduttore è di solito descritta in termini di tunneling di tipo Fowler-Nordheim oppure di emissione termoionica di tipo Richardson-Schottky.

Ma i materiali organici sono di fatto degli isolanti perché sono tipicamente privi di portatori liberi e sono caratterizzati da un forte disordine che pone un ulteriore ostacolo al cammino delle cariche che quindi devono superare barriere energetiche casuali.

È evidente quindi che il regime di conduzione tipico di un materiale organico è il regime SCL: un semiconduttore organico trasporta "ciò che viene iniettato".

Nel caso di un materiale isolante privo di portatori intrinseci, senza drogaggio, senza difetti (trappole) e con la mobilità indipendente dal campo elettrico applicato, si determina la corrente secondo l'equazione di Mott-Gurney (o legge di Child):

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \frac{V^2}{L^3}$$

Dove ϵ è la costante dielettrica del materiale, μ è la mobilità dei portatori, V è la tensione applicata e L è lo spessore del film.

Se si considera anche la presenza di difetti superficiali, cioè il livello di Fermi è più basso del livello delle trappole, si ha:

$$J = \frac{9}{8} \frac{\theta}{1 + \theta} \mu \epsilon \frac{V^2}{L^3}$$

Dove θ è il rapporto tra elettroni liberi e vincolati, cioè tra la frazione di elettroni che si trovano nella banda di conduzione e gli elettroni che occupano i difetti : $\theta = \frac{n_C}{n_D} = \frac{N_C}{N_D} e^{-\frac{q(E_C - E_D)}{kT}}$

Se θ è molto piccolo, la corrente è fortemente limitata dalle trappole e per questo il regime SCL viene spesso definito come TCL (Trapped Charge Limited).

Nel caso invece di difetti profondi, cioè difetti i cui livelli energetici si trovano in parte sopra e in parte sotto il livello di Fermi, con distribuzione del tipo $D_T(E) = D_{T0} e^{\frac{E-E_i}{E_T}}$, si ha:

$$J = J_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^\nu \text{ con } \nu > 2$$

4 OTFT-ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR

L'OCST è di fatto un OTFT quindi è di fondamentale importanza capire il principio di funzionamento di tale transistor.

L'OTFT o OFET (Organic Field Effect Transistor) è un transistor a tre terminali di cui due, il Source e il Drain, sono a diretto contatto con il semiconduttore, e il terzo, il Gate, è isolato dal semiconduttore da un dielettrico e modula la corrente tra Source e Drain per effetto di campo (figura 4).

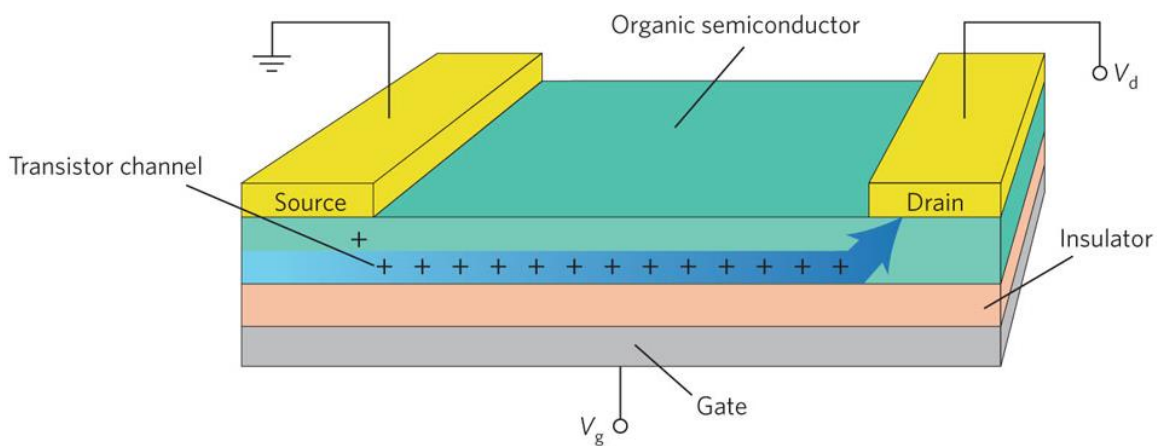


Figura 4: transistor a film sottile

4.1 STRUTTURA DI UN OTFT

A seconda della posizione di Gate, Source e Drain sono possibili diverse configurazioni (figura 4.1) ognuna delle quali ha i propri vantaggi e svantaggi:

- top-Gate bottom-contact: partendo dal basso troviamo il substrato, i contatti di Drain e Source, il semiconduttore, l'isolante e il contatto di Gate.
- top-Gate top-contact: dal basso verso l'alto troviamo il substrato, il semiconduttore, i contatti di Drain e Source, l'isolante e il contatto di Gate.
- bottom-Gate top-contact: in ordine dal basso troviamo il substrato, il contatto di Gate, l'isolante, il semiconduttore e i contatti di Drain e Source.
- bottom-Gate bottom-contact: in ordine dal basso troviamo il substrato, il contatto di Gate, l'isolante, i contatti di Drain e Source e il semiconduttore.

Il vantaggio di una struttura bottom-Gate risiede nella semplicità di realizzazione (è più facile, data la fragilità del semiconduttore organico, deporre lo strato organico sul dielettrico che non il contrario) mentre una struttura top-Gate garantisce l'incapsulamento senza ulteriori deposizioni.

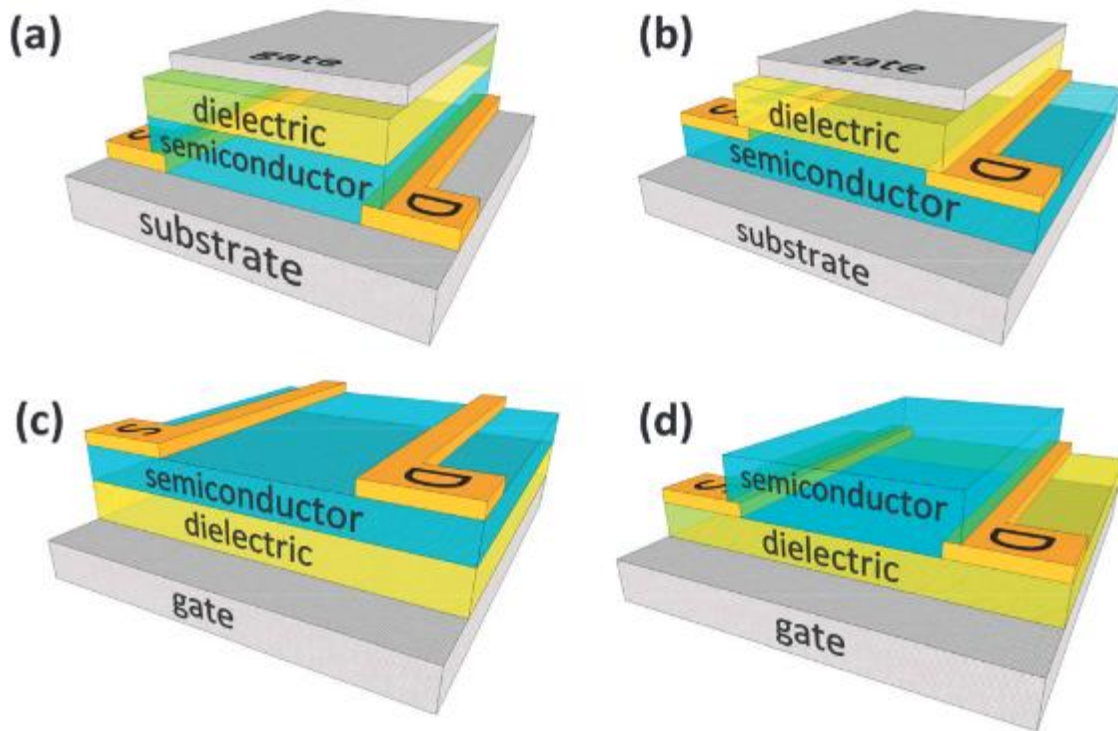


Figura 4.1: strutture tipiche di un OTFT: a) top-Gate bottom-contact; b) top-Gate top-contact; c) bottom-Gate top-contact; d) bottom-Gate bottom-contact.

4.2 FUNZIONAMENTO DI UN OTFT

Il principio di funzionamento di un transistor a film sottile organico è nettamente diverso da quello di un classico MOSFET. Se il MOSFET lavora in “svuotamento”, l’OTFT lavora in “accumulazione”.

Un OTFT a canale n ha un substrato di tipo n e si accende nel momento in cui gli elettroni vengono accumulati sotto il dielettrico; allo stesso modo un OTFT a canale p ha un substrato di tipo p e si accende quando le lacune vengono accumulate sotto il dielettrico.

Bisogna sempre tener presente infatti che un film organico è intrinseco, si comporta da isolante e quindi non ha portatori da svuotare per invertire il drogaggio e allora per poter portare in conduzione il transistor bisogna accumulare portatori in prossimità del dielettrico per poter ridurre la resistenza del film e permettere il passaggio di corrente tra Drain e Source.

Di fatto un OTFT opera come un condensatore: quando viene applicata una tensione al Gate, una carica uguale e di segno opposto viene indotta su entrambi i lati del dielettrico. Dal lato del semiconduttore questa carica forma un canale conduttivo. Per bassi valori di tensione di Drain, la corrente segue la legge di Ohm ed è proporzionale sia alla tensione di Gate che di Drain. Quando la tensione di Drain eguaglia quella di Gate, il canale si strozza e la corrente diventa indipendente dalla tensione applicata al Drain e si entra in regime di saturazione.

In figura 4.2 è rappresentata la caratteristica I-V di un OTFT in pentacene con elettrodi in oro.

Quando si applica al Gate una tensione positiva, le cariche negative sono spinte verso il Source. Come si può vedere in figura 4.2.1, il livello LUMO del pentacene è distante energeticamente dal livello di Fermi dell'oro e quindi gli elettroni incontrano una barriera elevata che di fatto ne impedisce l'iniezione. Quindi non passa alcuna corrente attraverso il semiconduttore e la corrente che è visibile in figura 4.2 è dovuta essenzialmente a perdite attraverso il dielettrico. Viceversa, quando viene applicata una tensione di Gate negativa, le lacune vengono facilmente iniettate perché il livello di Fermi è prossimo al livello HOMO. Si forma quindi un canale conduttivo all'interfaccia tra semiconduttore e dielettrico e, applicando una tensione al Drain e grazie alla buona mobilità che pentacene ha per le lacune, le cariche si spostano dal Source al Drain. Dato che le lacune vengono iniettate e trasportate più facilmente degli elettroni, il pentacene appartiene ai semiconduttori di tipo p. Allo stesso modo un semiconduttore organico è di tipo n se l'iniezione e il successivo trasporto degli elettroni sono favoriti rispetto a quelli delle lacune, cioè nel caso in cui il livello LUMO è più vicino al livello di Fermi rispetto al livello HOMO e le proprietà del materiale sono tali da consentire lo spostamento degli elettroni e non delle lacune. Caratteristica peculiare dei OTFT è anche la possibilità di poter sfruttare semiconduttori organici bipolari avendo così un dispositivo in grado di funzionare sia a canale n che p.

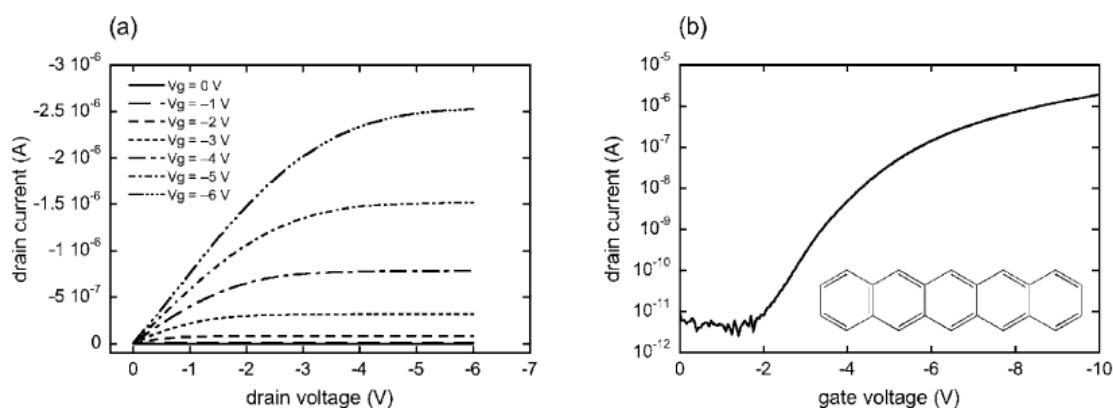


Figura 4.2: caratteristica I-V di un OTFT in pentacene: a) caratteristica di uscita; b) caratteristica di trasferimento.

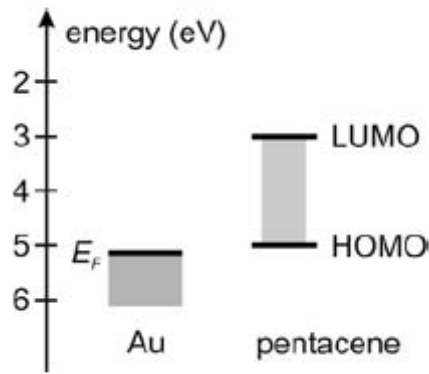


Figura 4.2.1: schema energetico dell'interfaccia oro-pentacene.

Alla luce di quanto detto si definisce tensione di soglia V_T la tensione di Gate in corrispondenza della quale si ha accumulo di portatori.

Sperimentalmente la mobilità dipende dalla tensione di Gate mediante la relazione:

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

Dove α e V_0 sono parametri sperimentali.

Assumendo che il campo elettrico lungo il canale (tra Source e Drain) sia molto più piccolo di quello diretto dal Gate al canale stesso e che la mobilità μ sia costante ($\alpha=0$), la corrente in zona lineare e in zona di saturazione sono descritte dalle stesse equazioni di un transistor MOS tradizionale:

$$I_{Dlin} = \frac{W}{2L} \mu C_I [2(V_G - V_T)V_D - V_D^2]$$

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

Dove W e L sono rispettivamente la larghezza e la lunghezza del canale e C_I è la capacità dell'isolante per unità di area.

4.3 CONTATTI E RESISTENZE

Le prestazioni degli OTFT sono molto basse se comparate ai tradizionali TFT inorganici e quindi la corrente che scorre tra Source e Drain è fortemente limitata dalla resistenza del canale e dei contatti (figura 4.3).

Dato che il TFT organico trasporta ciò che viene iniettato, è di fondamentale importanza che i contatti tra Source (Drain) e film siano ohmici, quindi con le funzioni lavoro allineate con le bande di trasporto in modo da facilitare l'iniezione e ridurre la resistenza di contatto.

I fattori che influenzano maggiormente la resistenza di contatto sono:

- Iniezione dal contatto al film: per ottimizzare l'iniezione è necessario un contatto ohmico.
- Trasporto dei portatori dal punto di iniezione al canale: questo contributo dipende dalla distanza tra contatto e canale e quindi varia a seconda della geometria del transistor. Ad esempio se il Gate (e quindi il canale) si trova in posizione opposta rispetto ai contatti (si pensi ad esempio ad una configurazione bottom-Gate top-contact), i portatori iniettati dal Source devono percorrere tutto lo spessore del film prima di arrivare al canale.

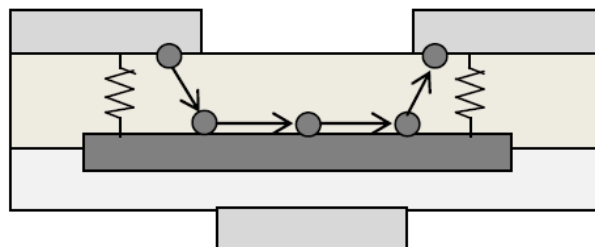


Figura 4.3: effetto della resistenza di contatto

5 P13: N,N'- DITRIDEDECIPERILENE-3,4,9,10-TETRACARBOSSILICO DIIMIDE

5.1 CARATTERIZZAZIONE DEL P13

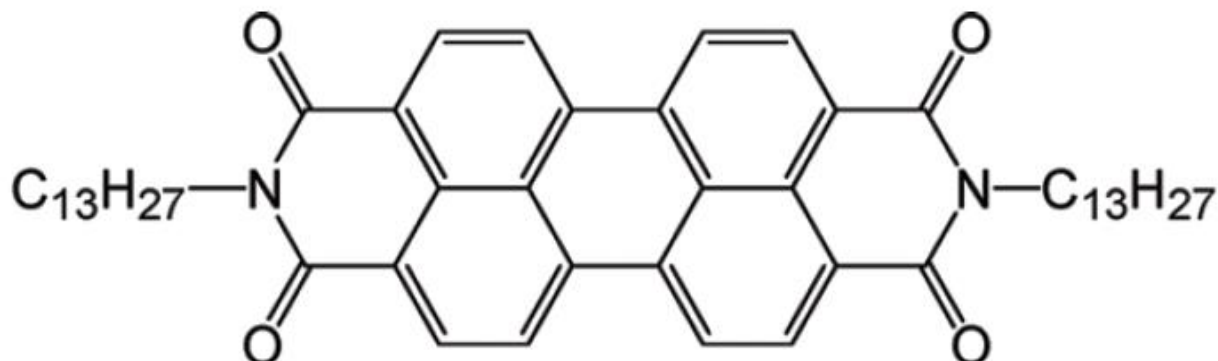


Figura 5.1: P13: N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide.

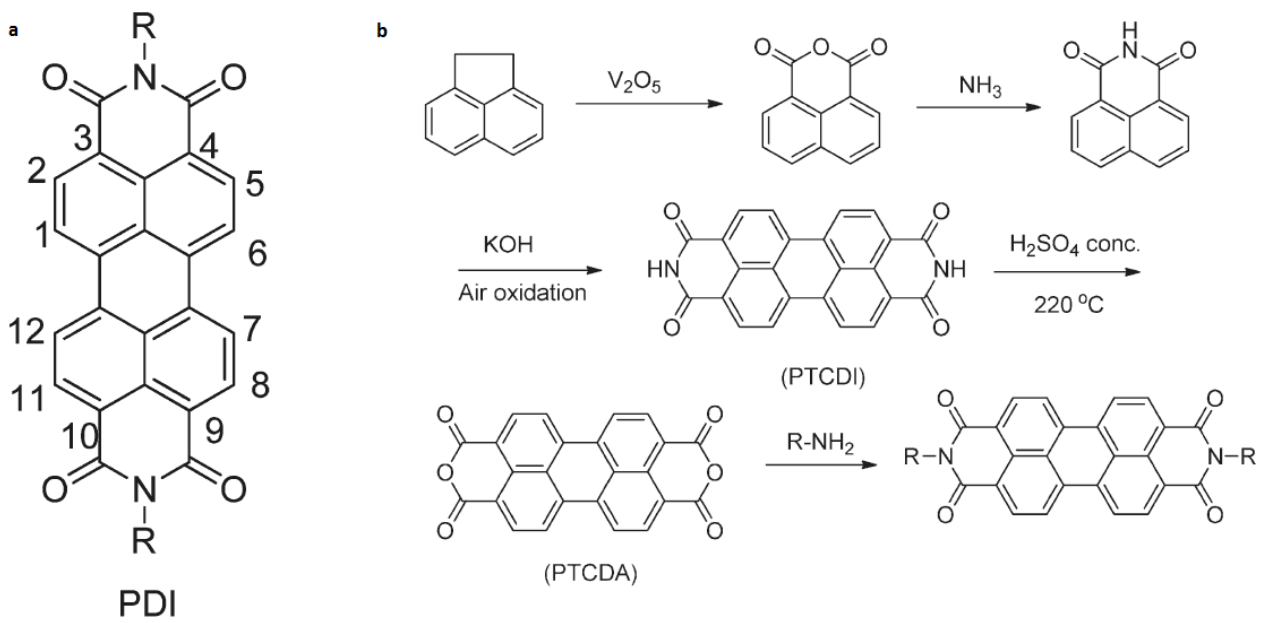
Il P13 (figura 5.1) è un composto derivato dal perilene tetra carbossilico diimmidico (PDI) (figura 5.1.2a), un composto organico caratterizzato da un nucleo planare di anelli di benzene simmetrico rispetto all'asse dei due atomi di azoto N-N', usato inizialmente come colorante industriale (tipicamente rosso). La planarità del nucleo perilenico consente un'ampia sovrapposizione degli orbitali π e un ottimo impacchettamento molecolare, condizioni essenziali per poter realizzare un transistor organico con una buona mobilità elettronica.

I derivati del PDI presentano interessanti proprietà quali elevata efficienza quantica interna, alta stabilità fotochimica, un forte carattere n-trasportatore/accettore e una forte affinità elettronica dovuta alla presenza dei gruppi immidi.

Come raffigurato in figura 5.1.2b, il processo di sintesi del PDI parte dall'ossidazione dell'acenaftene che per ottenere il 1,8 naftalene dicarbossilico. Questo a sua volta viene fatto reagire con ammoniaca e si ottiene il naftalene 1,8 dicarbossilico acido immidico. Ossidando due di queste molecole si ottiene il perilene 3,4,9,10 tetracarbossilico (PTCDI) e lo si fa diventare, attraverso un processo di idrolisi, perilene 3,4,9,10 tetracarbossilico dianidride (PTCDA). Facendo poi reagire il PTCDA con ammine o aniline si ottiene la molecola di PDI.

In base al gruppo R del PDI si ottengono i vari derivati tra cui anche il P13 dove R è una lunga catena alchilica $C_{13}H_{27}$.

Questa catena alchilica mantiene la planarità del PDI, condizione fondamentale per un buon impacchettamento molecolare, e conferisce idrofobicità al PDI stesso.



Nel caso specifico del P13 sono stati ricavati i seguenti valori energetici per i livelli HOMO e LUMO (figura 5.1.3):

$$E_{\text{HOMO}} = -5.4 \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -3.4 \text{ eV}$$

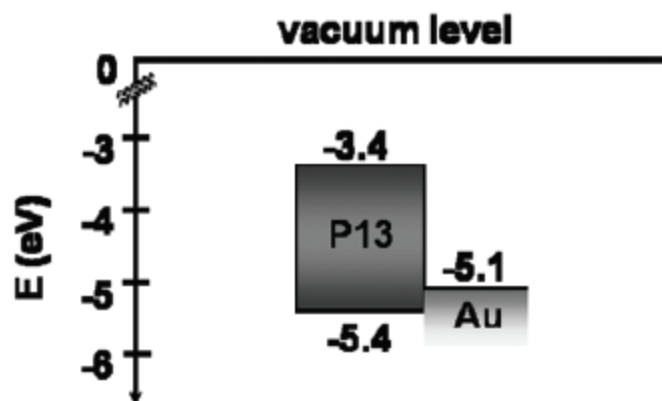


Figura 5.1.3: diagramma di energia di un contatto oro/P13.

Il P13 inoltre presenta un valore di mobilità rilevante nel panorama organico:

$$\mu_{eff} = 0.2 \div 0.27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

Nell'OCST, le molecole di P13 sono disposte in modo tale da esporre le catene alchiliche verso l'esterno conferendo così idrofobicità alla superficie del sensore e garantendo basso potenziale di ossidazione, rendendo la superficie ideale per applicazioni sensoristiche.

Spesso però una idrofobicità troppo elevata può sfavorire l'accoppiamento interfaccia/neurone e per questo la superficie viene trattata con speciali proteine, nel caso dell'OCST con PDL (poly-D-lisina/laminina), che riducono l'idrofobicità, aumentano l'adesione cellulare e migliorano l'SNR dei segnali bioelettrici registrati.

In figura 5.1.4 sono mostrati un substrato di vetro e di P13 trattati senza e con PDL/laminina: l'angolo di contatto con il vetro resta praticamente invariato indicando che il trattamento con PDL/laminina non influenza drasticamente la bagnabilità e quindi l'idrofilicità del vetro. Analizzando invece l'angolo di contatto sul P13 si evince una bassa bagnabilità del P13 (angolo di 97,9°) e l'aggiunta di PDL/laminina diminuisce il grado di idrofobicità del substrato da 97,9° a 79,7°.

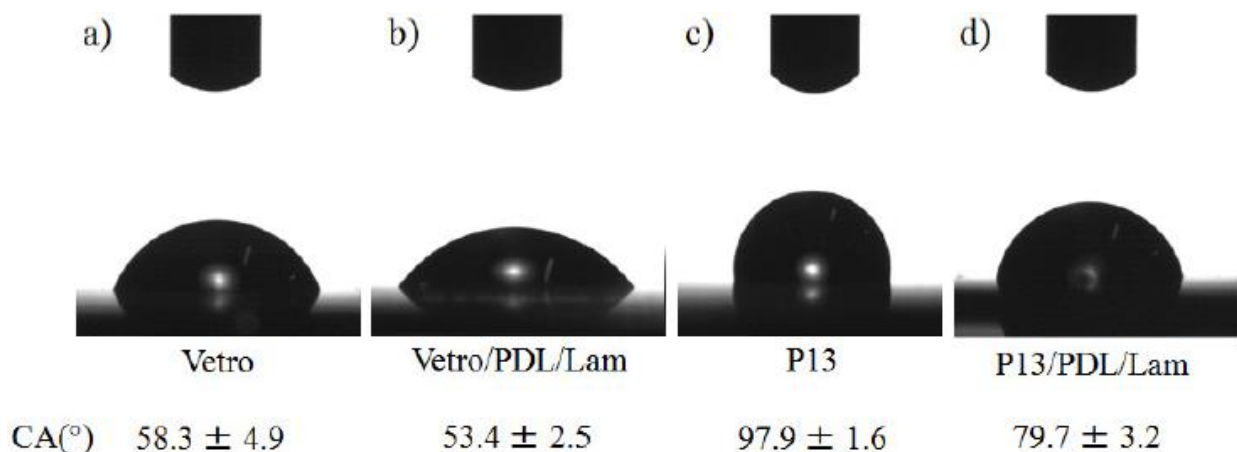


Figura 5.1.4: bagnabilità del vetro e del P13.

5.2 MORFOLOGIA DEL FILM

Sono state investigate, tramite microscopio a forza atomica (AFM) (figura 5.2 a,b) e microscopia confocale a scansione laser (LSCM) (figura 5.2 c,d), le modifiche morfologiche e strutturali del film sottile di P13 indotte dal trattamento dello stesso con del liquido di coltura cellulare per 10 giorni. Le immagini topologiche e di fluorescenza sono state ottenute prima dell'esposizione (figura 5.2 a,c) del campione al liquido di coltura e dopo 10 giorni di trattamento con lo stesso (figura 5.2 b,d). Dalle immagini AFM si osservano gli aggregati di piccole molecole caratteristici dei film in P13. Le immagini mostrano chiaramente che non c'è stata una alterazione significativa della morfologia della superficie di P13 a seguito del trattamento con la soluzione. Il P13 dunque risulta sufficientemente stabile per un uso biosensoristico.

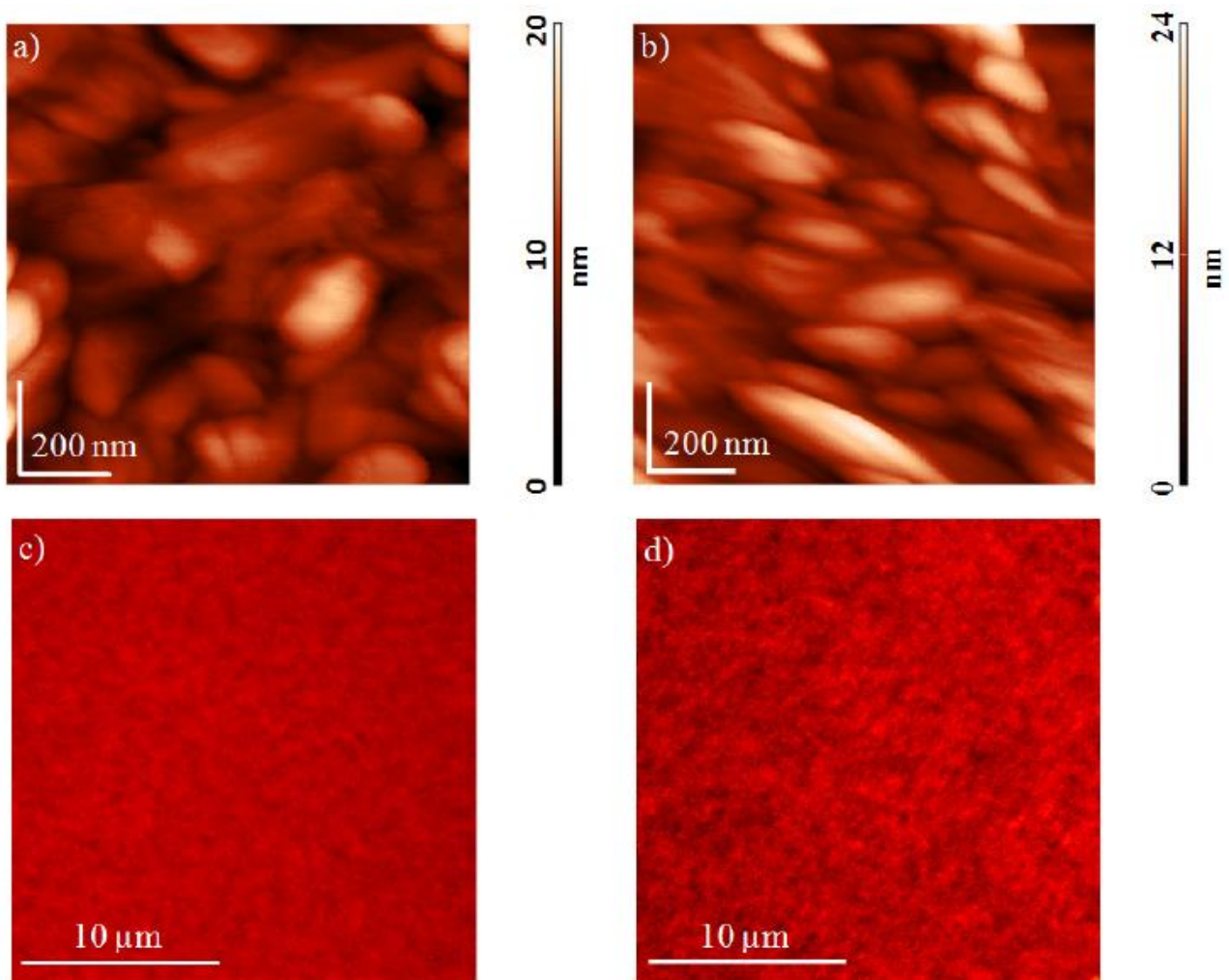


Figura 5.2: Immagini AFM dello strato superficiale di P13, prima (a) e dopo (b) il trattamento con del terreno di coltura cellulare. Immagine confocale a scansione laser dei medesimi campioni prima (c) e dopo (d) il trattamento con la soluzione precedentemente menzionata.

5.3 BIOCOMPATIBILITÀ DEL P13

È stato valutato l'effetto del P13 sulle cellule neuronali, in particolare sui neuroni sensoriali di gangli della radici dorsali (DRG).

Sono state preparate colture cellulari dallo stesso animale sia su film sottili di P13 spessi 50nm, cresciuti a loro volta su dei vetrini, sia su substrati di vetro ed entrambi sono stati trattati con poli-D-lisina (PDL) e laminina per migliorare l'adesione, la crescita ed il differenziamento cellulare. Osservazioni morfologiche in tempi diversi rivelano la presenza di neuroni differenziati con corpi cellulari di diverso diametro ed estensione neuritiche sia sullo strato di semiconduttore P13 (freccie in Figura 5.3.1 b,d,f e figura 5.3.4) che sul substrato di vetro (freccie in Figura 5.3.1 a,c,e).

Le immagini e le analisi delle espressioni di immunofluorescenza delle proteine neuronali nucleari (NeuN) e della proteina GAP43 (figura 5.3.2), ottenute grazie alla microscopia confocale a scansione laser (CLSM), confermano la presenza di neuroni con fasci assonali, quindi con processi di rigenerazione attivi, sui film di P13 funzionalizzati con PDL e laminina.

La crescita neuritica è stata osservata dopo 3, 7 e 10 giorni in vitro (figura 5.3.1) ed addirittura è risultata maggiore sul film organico rispetto al vetro dopo 7 e 10 giorni (figura 5.3.1g).

I test di vitalità cellulare effettuati con fluoresceina diacetato (FDA) dimostrano come le colture cellulari crescano in modo comparabile sui due substrati analizzati (figura 5.3.2).

Ad ulteriore dimostrazione della vitalità cellulare, durante i 10 giorni di incubazione sono state effettuate misurazioni con patch-clamp che mostrano come i neuroni mantengono la loro capacità di emissione degli impulsi elettrici (figura 5.3.3).

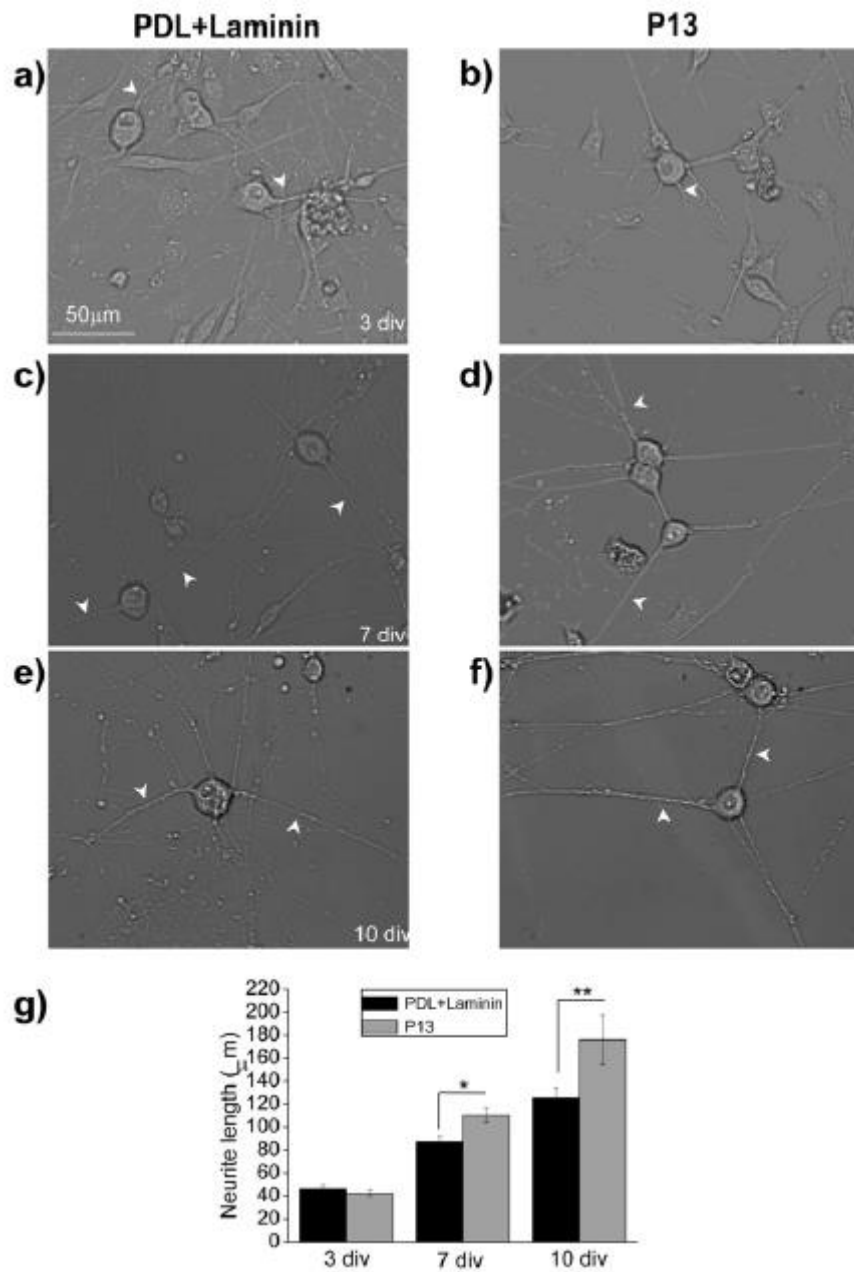


Figura 5.3.1: Analisi su vetro e su P13 trattato con PDL/laminina della crescita neuritica a diversi giorni in vitro (div). Osservazione morfologica a sinistra dei DRG sul substrato di vetro e a destra sul substrato di P13 rispettivamente dopo 3 giorni (a,b), 7 giorni (c,d) e 10 giorni (e,f); g) istogramma che raffigura l'analisi della crescita neuritica, significativamente alta dai 7 giorni fino a 10, in particolare sul materiale organico.

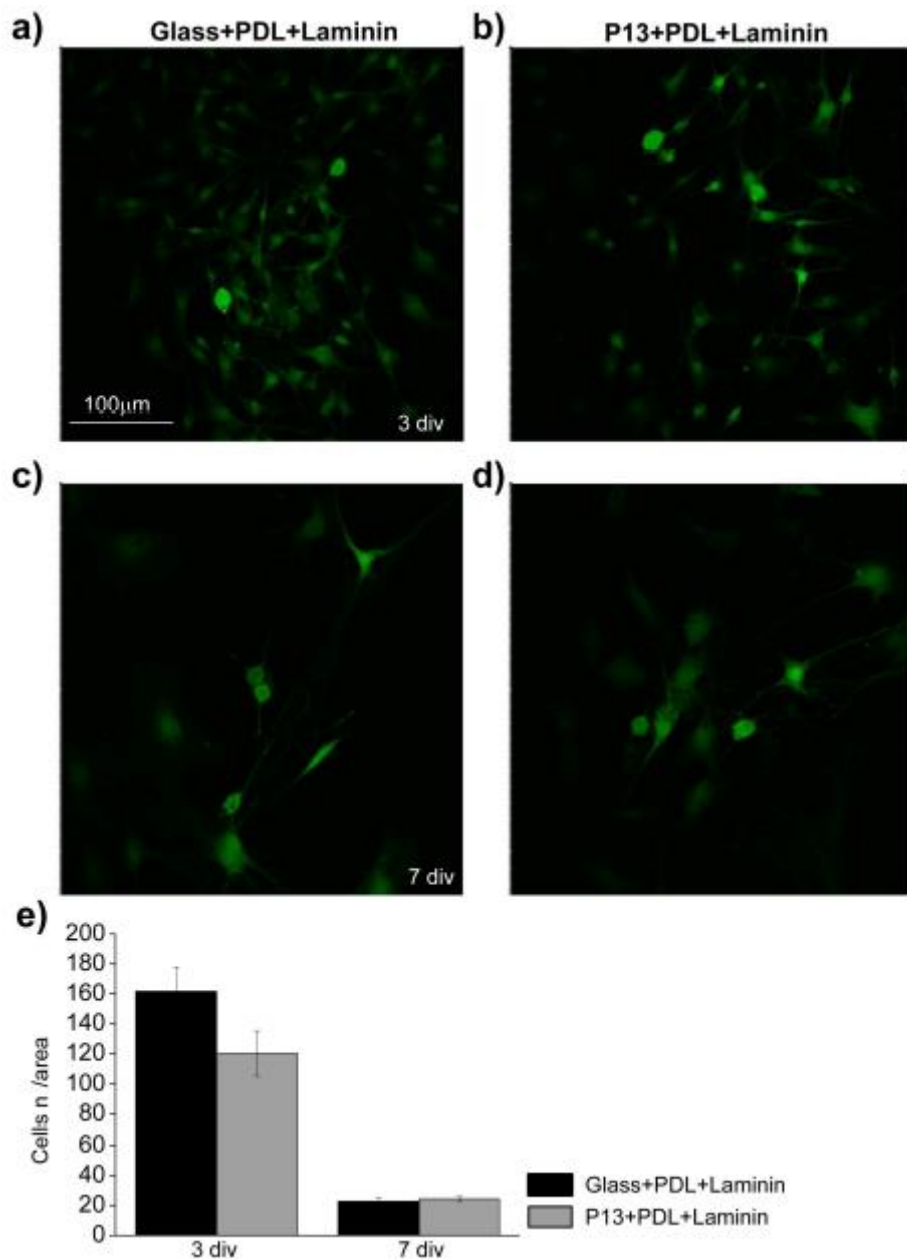


Figura 5.3.2: Vitalità cellulare dei DRG piastrati su vetro e su P13 entrambi trattati con PDL/Laminina: (a-d) Immagine di singolo piano confocale di DRG piastrati sui due diversi substrati a 3 (a,b) e 7 (c,d) giorni dalla piastratura; e) Istogramma rappresentante il numero delle cellule vive. Non si nota molta differenza tra i due substrati.

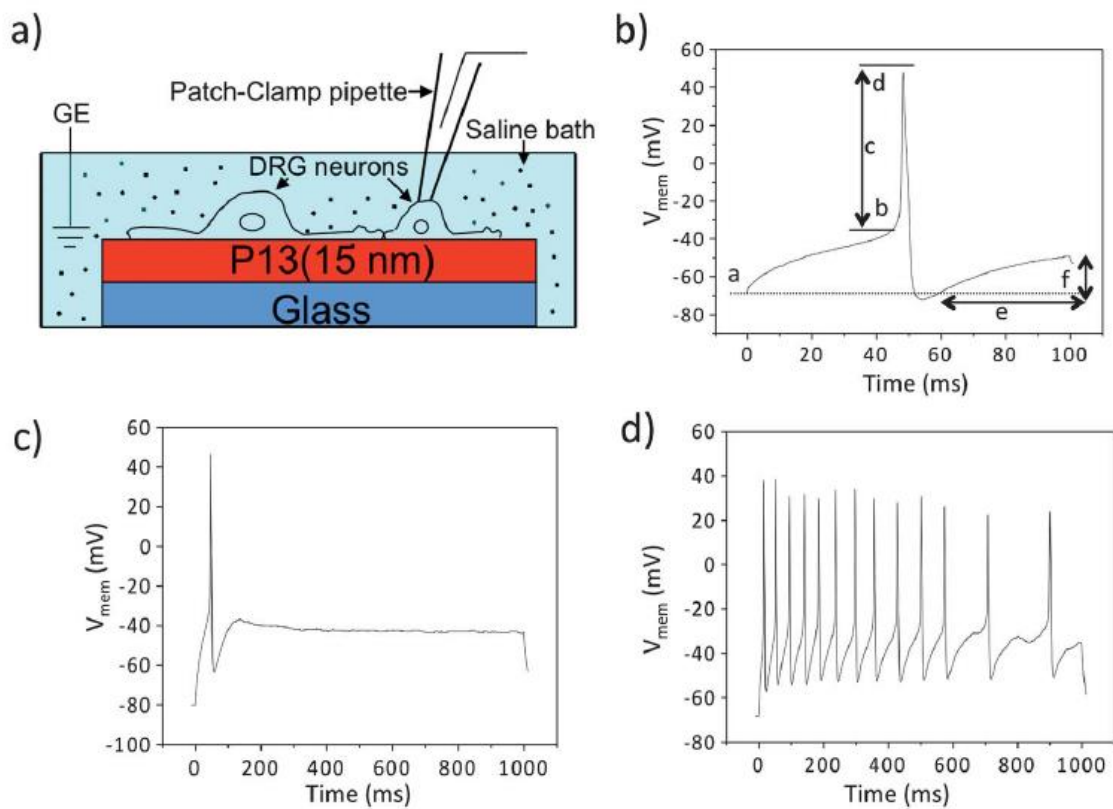


Figura 5.3.3: proprietà elettrofisiologiche dei DRG cresciuti su un film di P13 per 10 giorni: a) schema del sistema di test; (b-d) tracce rappresentative degli impulsi neuronali in risposta ad impulsi di durata 100ms (b) e 1s (c, d).

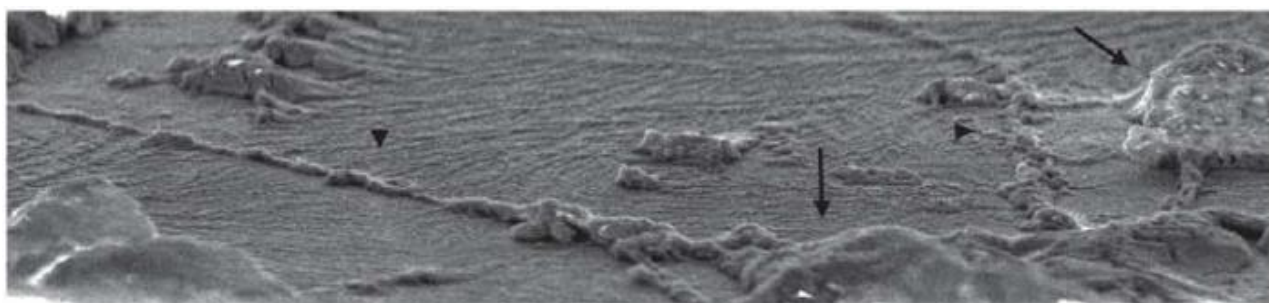


Figura 5.3.4: immagine SEM dei neuroni sulla superficie di P13.

6 OCST: ORGANIC CELL STIMULATING AND SENSING TRANSISTOR

L'OCST è un OFET con struttura bottom Gate/top contact (figura 6) basato su ditridecilperilene-3,4,9,10-tetracarbossilico diimide (P13) che consente la stimolazione dei neuroni primari delle radici dei gangli dorsali (DRG) e la registrazione della risposta degli stessi in vitro e in vivo con una sensibilità superiore alle tecnologie di riferimento oggi disponibili. L'obiettivo è interfacciarsi con il tessuto nervoso per controllare, replicare o rigenerare funzioni nervose perse a causa di una determinata patologia.

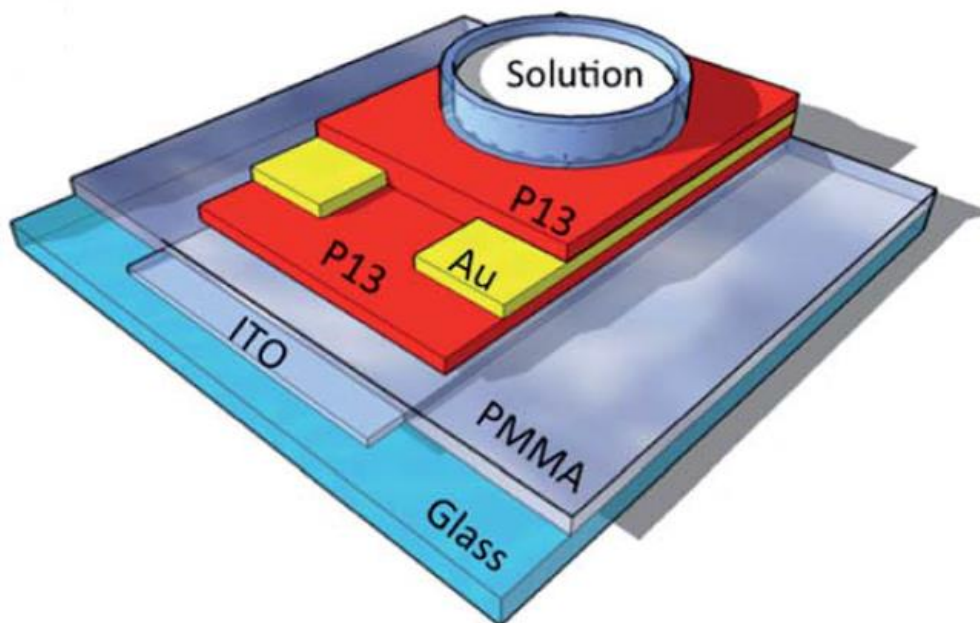


Figura 6: OCST.

L'OCST è di fatto l'unione di due tipici dispositivi usati in ambito biosensoristico:

- OFET: Organic Field Effect Transistor
- OECT: Organic Electrochemical Transistor

L'OFET è già stato descritto nel capitolo 4 e tipicamente viene usato in configurazione bottom-Gate top-contacts.

L'OECT è un tipo particolare di transistor a film sottile, in cui la parte attiva del transistor è costituita da un polimero organico, elettrochimicamente attivo e in contatto con un bagno elettrolitico. Lo schema base di un OECT utilizza un'architettura molto semplice in cui il polimero organico conduttivo è in contatto con un elettrodo di Gate tramite un elettrolita, in cui il Gate stesso è immerso (figura 6.1a).

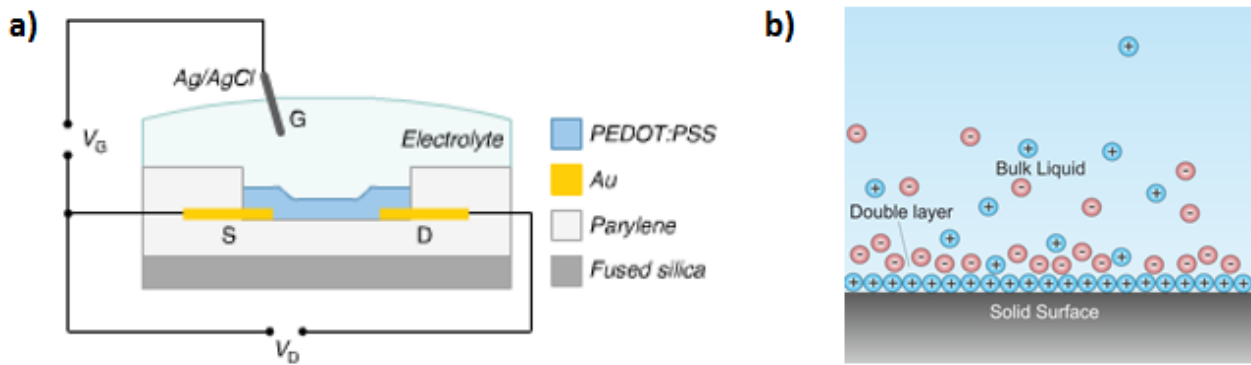


Figura 6.1: a) esempio di OECT; b) doppio layer capacitivo.

L'OECT di fatto è equivalente ad una struttura di tipo top-Gate bottom-contacts. Sulla superficie del semiconduttore si forma un doppio layer (figura 6.1b) che genera un accoppiamento capacitivo tra elettrolita e canale che conferisce al Gate una forte capacità di modulazione e di conseguenza riduce la tensione di soglia (anche 10-20 volte inferiore agli OFET) e aumenta la sensibilità.

Nei sensori basati su tecnologia OFET le sostanze da rilevare sono a diretto contatto con il semiconduttore e interagiscono elettrochimicamente con esso, mentre nei sensori realizzati come OECT, gli analiti sono presenti come soluti nell'elettrolita e la corrente di Drain nasce dallo scambio ioni-elettroni tra elettrolita e canale e viene modulata tramite il potenziale di Gate.

L'OCST come detto nasce dall'unione di queste due tecnologie e osservando la figura 6.2 si vede come alla base ci sia un OFET bottom-Gate top-contacts a cui viene sovrapposto un OECT.

L'OECT permette di interfacciare la parte elettronica del dispositivo con il mondo biologico e, riducendo la tensione di soglia, permette di lavorare con i bassi voltaggi (< 1V) tipici dei sistemi biologici mentre l'OFET consente la stimolazione cellulare.

Quindi nel dispositivo finale il neurone svolge la funzione di elettrodo e, attraverso l'emissione di un segnale cellulare, stimola la modulazione del canale del dispositivo che viene registrata tramite la misura della corrente di Drain. Modulando invece la tensione sull'elettrodo di Gate si polarizza l'interfaccia semiconduttore-neurone e si stimola la cellula ad emettere segnali biologici.

Per una migliore comprensione dell'OCST sono state realizzate anche delle strutture più semplici, dette "STACK" (figura 6.3), che simulano la struttura verticale dell'OCST e che hanno permesso di analizzare meglio i ruoli delle diverse interfacce, i diversi fenomeni fisici in atto e di ricavare, come si vedrà in seguito, il modello teorico completo del dispositivo. Studiando gli STACK sono stati evitati gli accoppiamenti parassiti che avvenivano tra gli elettrodi dell'OCST e, essendo dei

dispositivi con area nettamente maggiore (2cm^2), si è riusciti ad avere una risoluzione in corrente e un SNR più elevati.

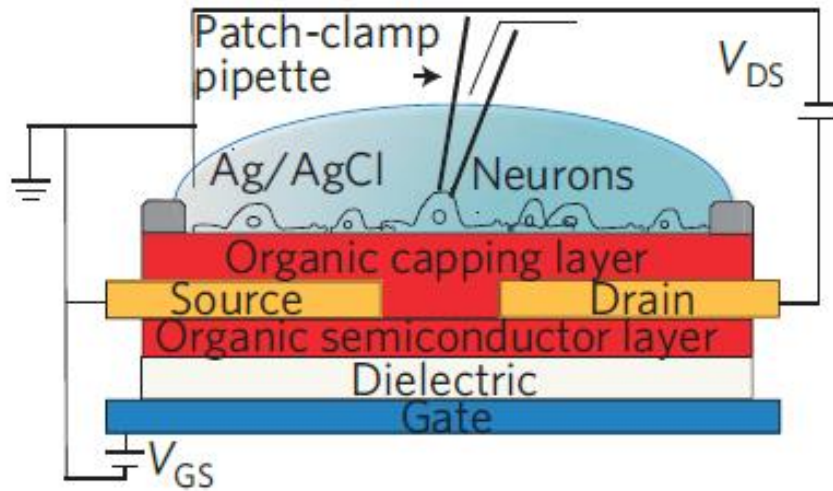


Figura 6.2: struttura dell'OCST

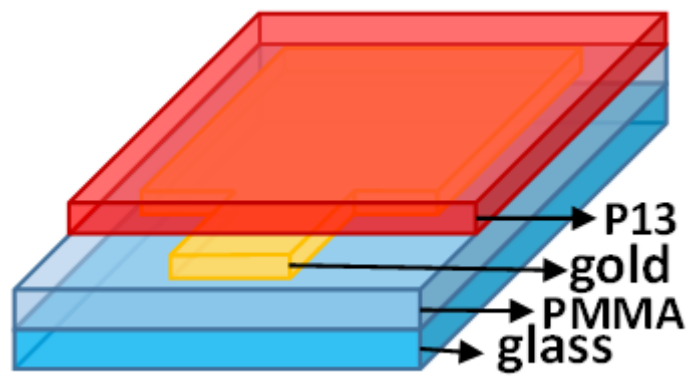


Figura 6.3: struttura STACK.

6.1 FABBRICAZIONE

Il dispositivo (figura 6.4) è fabbricato su un substrato di vetro rivestito con uno strato di ITO (Indium Tin Oxide) di spessore 150nm che funge da elettrodo di Gate. Il substrato è stato quindi pulito con sonicazioni multiple di diclorometano, acetone, etanolo e acqua UHP. È stato quindi depositato per spin coating un film sottile di polimetilmetacrilato (PMMA) dello spessore di 600nm. Dopo un trattamento di ricottura in atmosfera controllata, lo spessore del PMMA si riduce a 450nm. La capacità dello strato di PMMA è di 7.08nF/cm^2 . Vengono quindi cresciuti, sullo strato vetro/ITO/PMMA, 15nm di film sottile di semiconduttore organico P13 tramite sublimazione in alto vuoto in una camera Kurt J. Lesker Spectros ad una pressione di 10^{-8} mbar e con tasso di crescita di 0.1 \AA/s . Quindi vengono depositati, per evaporazione in alto vuoto sul P13, gli elettrodi in oro dello spessore di 30nm con un tasso di crescita di 0.5 \AA/s alla pressione di 10^{-6} mbar. La lunghezza e larghezza del canale sono $70\mu\text{m}$ e 15mm rispettivamente. Viene quindi sublimato sotto vuoto uno strato di copertura di P13 (capping layer) spesso 50nm per evitare l'esposizione diretta degli elettrodi metallici alla soluzione salina.

Analogamente a quanto fatto per l'OCST, anche per lo STACK (figura 6.5) si parte da un substrato vetro/ITO/PMMA sul quale viene depositato, per evaporazione in alto vuoto, un strato di oro spesso 30nm che definisce l'area attiva del dispositivo ($14.06\text{mm} \times 14.35\text{mm}$). Dopodichè viene sublimato sotto vuoto uno strato di P13 spesso 50nm che ricopre tutto il substrato eccetto un singolo pad di oro necessario per contattare l'elettrodo.

Lo STACK, come già detto, è molto importante perché permette di deporre la soluzione sull'intero elettrodo senza cortocircuitarlo e col vantaggio di avere un area attiva ben definita e nota.

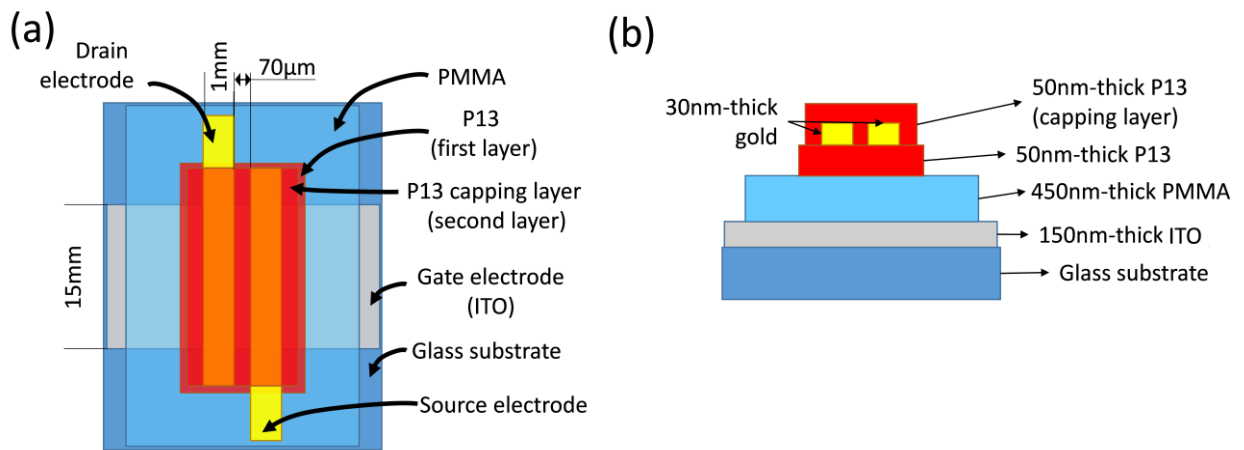


Figura 6.4: OCST: a) OCST visto dall'alto; b) sezione dell'OCST.

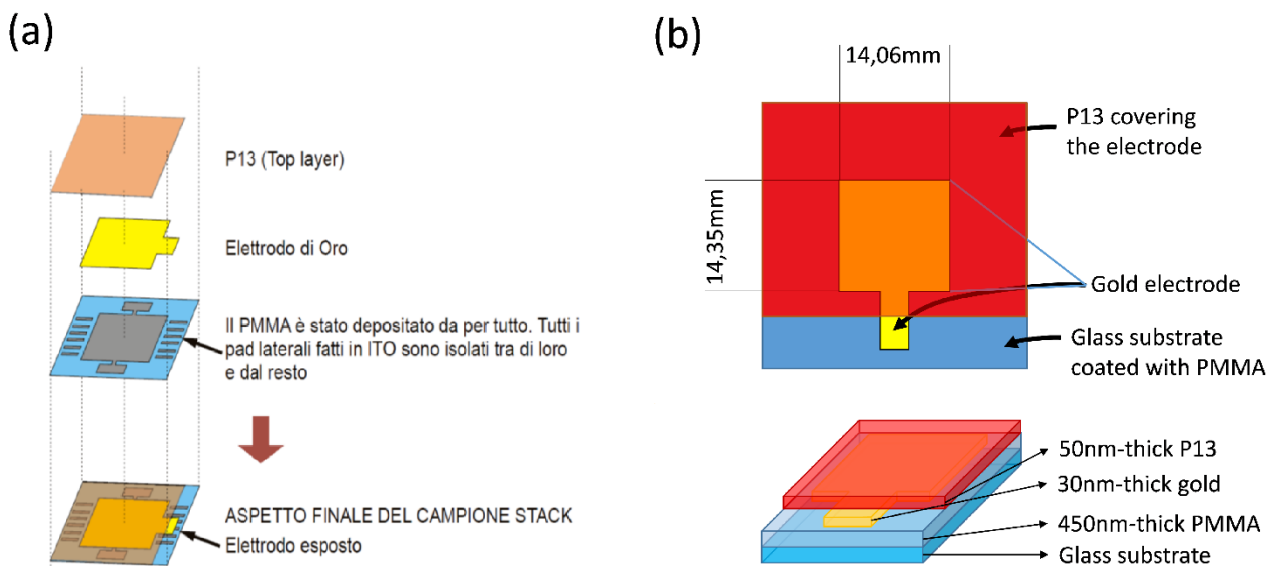


Figura 6.5: STACK: a) strati che compongono lo STACK; b) vista dello STACK dall'alto e in 3D.

6.2 DATI SPERIMENTALI

Dopo aver dimostrato nel capitolo 5 la biocompatibilità del P13, vengono ora riportati una serie di dati sperimentali che avvalorano l'utilizzo dell'OCST come biosensore bidirezionale, cioè che sia in grado di stimolare e di registrare contemporaneamente l'attività elettrica neuronale.

Innanzitutto sono stati indagati i possibili cambiamenti sulle proprietà elettriche del dispositivo indotte dall'aggiunta dello strato di copertura (capping layer) degli elettrodi. Sono state misurate le caratteristiche elettriche prima (figura 6.6a) e dopo l'evaporazione dello strato di P13 sugli elettrodi di Drain e Source (figura 6.6d). La tensione di soglia V_T e la mobilità μ_n sono state calcolate in regime lineare, con $V_{DS}=V_{GS}$ e V_{DS} che varia da 0 a 100V, e vengono riportate in figura 6.6b e 6.6e. Si nota come l'aggiunta del capping layer non condiziona le proprietà elettriche del dispositivo dato che i valori di V_T e μ_n restano sostanzialmente invariati.

Successivamente è stata testata l'affidabilità e la stabilità del dispositivo mantenendolo in ambiente fisiologico per 10 giorni (figura 6.6g). Dopo il trattamento, sono stati eseguiti lavaggi ripetuti con acqua deionizzata per escludere qualsiasi disturbo di funzionamento dovuto a ioni presenti sulla superficie. I risultati mostrano che il dispositivo mantiene ancora le sue caratteristiche funzionali ma il raddoppio della mobilità (figura 6.6h), l'isteresi è assente pre e post trattamento mentre la tensione di soglia è aumentata. Questi fattori indicano che è avvenuto un forte drogaggio a seguito del mantenimento in soluzione fisiologica.

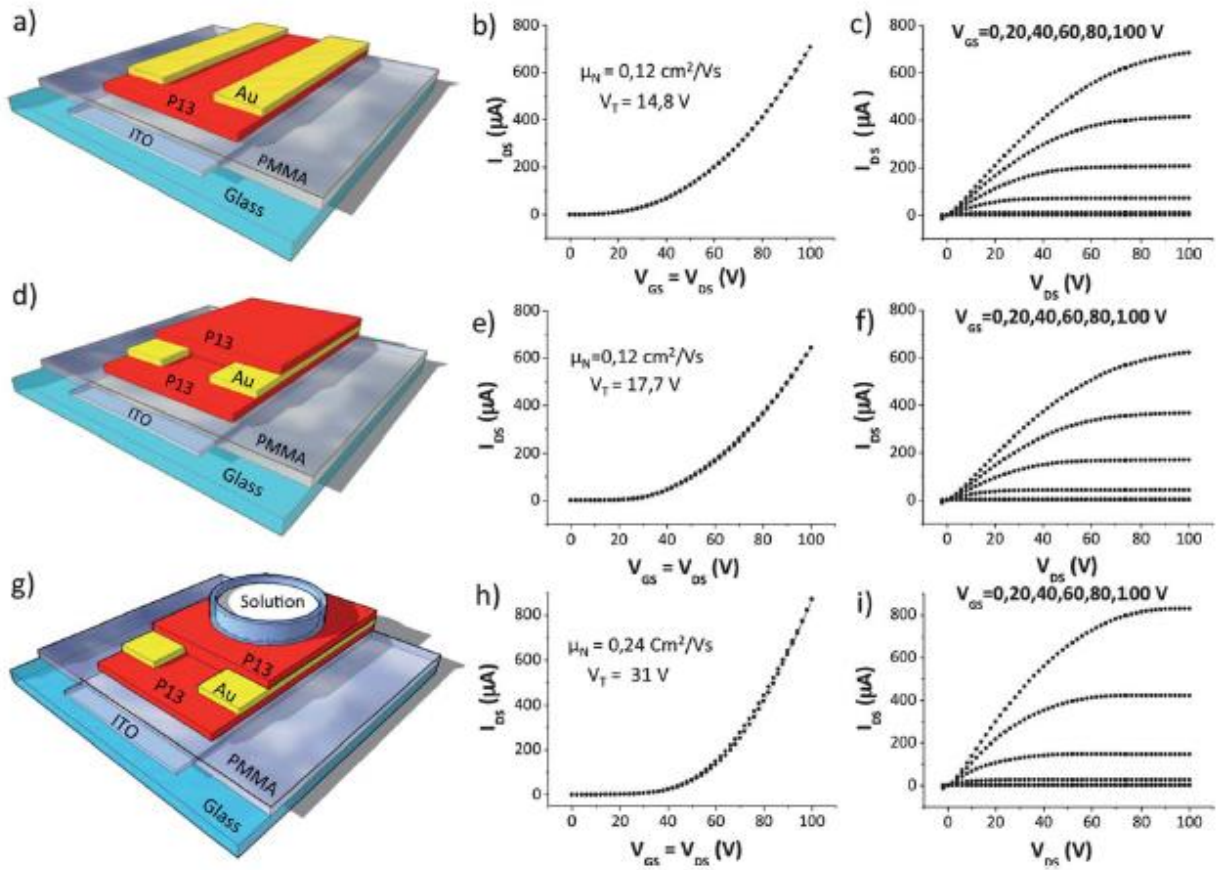


Figura 6.6: Comparazione delle caratteristiche elettriche dell'OTFT di P13 con e senza strato di copertura dell'organico e dopo il trattamento con il terreno di coltura cellulare: (a) rappresentazione schematica dell'OTFT di P13 top contact e bottom Gate; (b) caratteristica di trasferimento; (c) caratteristica di uscita; (d) rappresentazione schematica dell'OTFT di P13 con lo strato protettivo di organico sugli elettrodi Drain e Source; (e) caratteristica di trasferimento; (f) caratteristica di uscita; (g) rappresentazione schematica dell'OTFT di P13 con lo strato di copertura e la soluzione sulla sua superficie; (h) caratteristica di trasferimento; (i) caratteristica di uscita.

È quindi stata testata la capacità del dispositivo di stimolare i neuroni e registrarne la risposta.

È stato applicato al Gate un treno di impulsi di tensione crescente (da 0V a 1V con incrementi lineari di 20mV, durata degli impulsi 200μs e frequenza 2Hz) e il potenziale di membrana intracellulare V_{MEM} misurato tramite patch-clamp ha risposto inizialmente con brevi transienti negativi. Quando invece V_{GS} ha raggiunto valori intorno a 800mV, sono stati registrati picchi depolarizzanti simili a potenziali d'azione (figura 6.7).

È da sottolineare che le stesse prove sono state effettuate su neuroni classificati come elettrogenicamente silenti e non si osservano picchi positivi. Questo suggerisce l'origine fisiologica dei picchi.

Successivamente per provare l'abilità dell'OCST di registrare segnali neuronali, tramite patch-clamp (figura 6.8 a,b,c), sono stati applicati ai neuroni degli impulsi di corrente crescenti da 200 a 400pA con passo di 25pA per 100ms mantenendo $V_{GS}=V_{DS}=0$ (figura 6.6d). In corrispondenza di tali impulsi, sempre tramite patch-clamp, vengono letti i relativi impulsi di tensione generati dai neuroni (figura 6.8e).

La corrente di Drain viene monitorata convertendola, attraverso una resistenza di 1k Ω , in una tensione che poi viene amplificata (figura 6.8f). Si ottiene una misura di rumore in cui però, in corrispondenza degli impulsi neuronali, si osservano dei picchi (evidenziati da asterischi rossi in figura 6.8f).

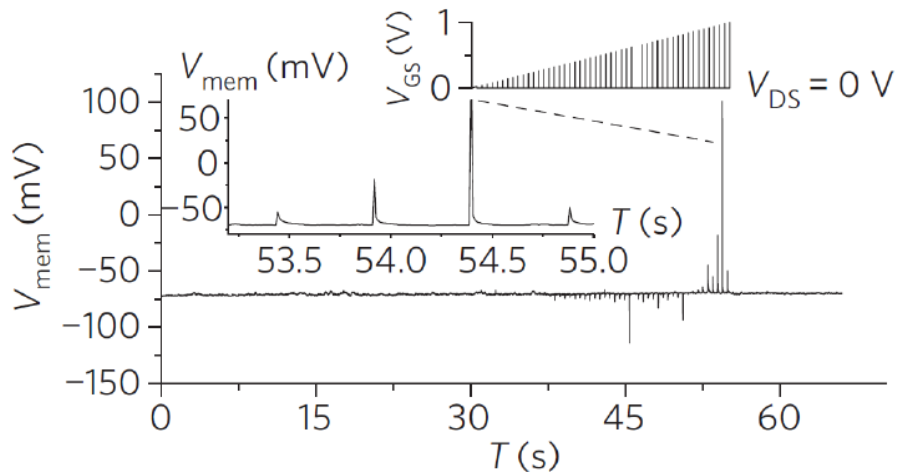


Figura 6.7: traccia di current-clamp registrata tramite patch-clamp durante l'applicazione del protocollo di stimolazione.

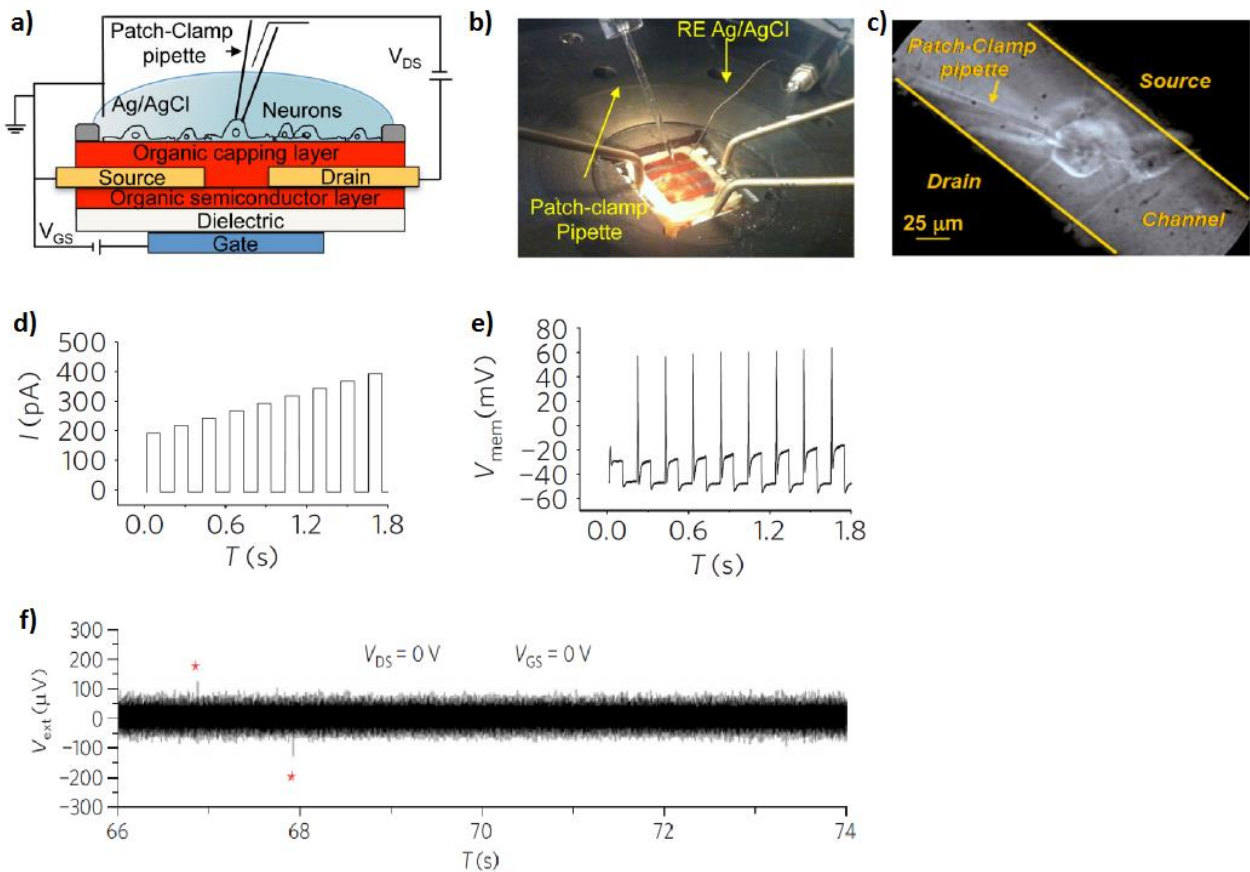


Figura 6.8: Stimolazione applicata dall'OCST e simultanea lettura dell'attività bioelettrica intracellulare con il patch clamp: (a) figura schematica rappresentativa dell'interfaccia delle due strumentazioni; (b) fotografia del patch-clamp interfacciato con l'OCST; (c) fotografia di un DRG all'interno del canale del dispositivo analizzato tramite patch-clamp; (d) stimolazione impulsata in corrente dei neuroni tramite patch-clamp; (e) registrazione con patch-clamp degli impulsi di tensione dei neuroni a seguito della stimolazione; (f) segnale registrato dall'OCST simultaneamente alla stimolazione dei neuroni con patch-clamp.

Per avere una validazione completa del dispositivo vengono ora confrontati i risultati ottenuti dall'OCST con il metodo di riferimento oggi utilizzato per la registrazione extracellulare: il MEA (Multi Electrode Array).

Per un confronto diretto della sensibilità di rilevamento dell'OCST e del MEA, l'elettrodo di Drain del transistor è stato collegato all'amplificatore del sistema MEA.

I valori di tensione, corrispondenti alla variazione della corrente di Drain-Source (ΔI_{DS}) indotta dai treni di impulsi crescenti in tensione applicati all'elettrodo di Gate, vengono riportati in figura 6.9. In figura 6.9 a,d sono rappresentati i risultati dell'OCST a contatto con la soluzione salina, in figura 6.9 b,e i risultati del sistema OCST + salina + cellule DRG e in figura 6.7 c,f gli esiti del medesimo sistema dopo il trattamento con tetrodotossina (TTX).

In tutte le tracce sono riconoscibili segnali transitori di grande ampiezza e con periodicità 2Hz, corrispondenti a stimoli artefatti. Oltre a questi stimoli, sono stati osservati picchi ed eventi di diversa forma d'onda e ampiezza solo quando le cellule DRG sono state coltivate sul dispositivo (figura 6.9 b,e).

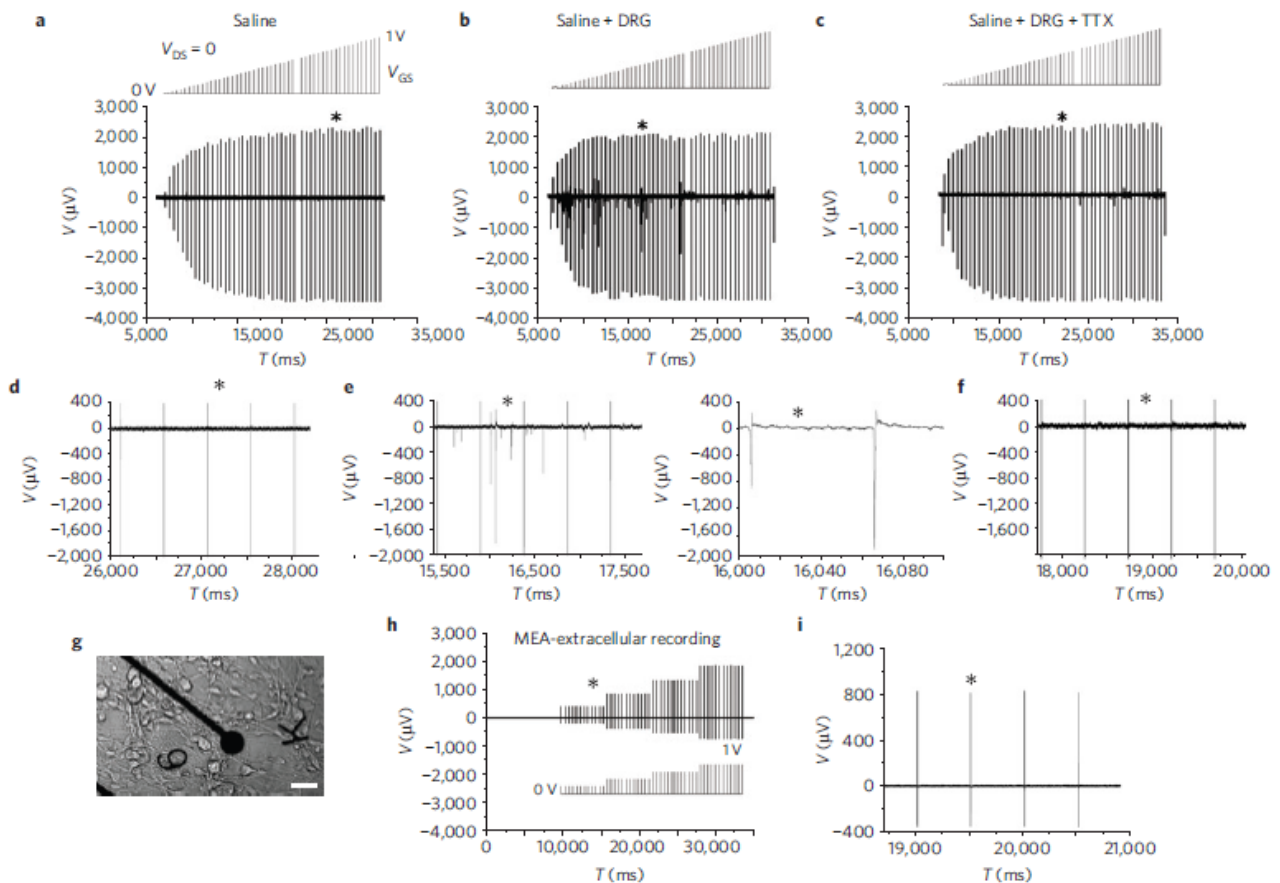


Figura 6.9: Stimolazione dell'OCST e registrazione del segnale bioelettrico extracellulare in comparazione con il MEA: (a-c) Segnale extracellulare registrato durante l'applicazione del segnale pulsato al dispositivo (la forma della stimolazione si trova sopra ogni traccia: $V_{DS} = 0$ V, da $V_{GS} = 0$ V a $V_{GS} = 1$ V con incrementi lineari di 20 mV, durata impulsi 200 μ s, frequenza 2 Hz) in differenti condizioni sperimentali (salina, salina/DRG, salina/DRG/tetradotossina); (d-f) zoom delle tracce in corrispondenza dell'asterisco; (g) Immagine di DRG piastrati su un dispositivo MEA, la barra bianca corrisponde a 30 μ m; (h) tracce ottenute dalla registrazione con il MEA; (i) zoom della stessa.

Per dimostrare l'origine fisiologica dei picchi registrati, è stata aggiunta della tetrodotossina (TTX), con concentrazione $1\mu\text{M}$, per bloccare i potenziali d'azione. Dopo l'applicazione della TTX, il numero degli eventi si riduce drasticamente (figura 6.9 c).

Quando le cellule DRG sono state coltivate sul MEA (figura 6.9 g,i), utilizzando la stessa tecnica di stimolazione, si è osservato che tale sistema non riesce a raggiungere la stessa sensibilità dell'OCST infatti, come risulta chiaro dalle figure 6.9 h, i, non è in grado di registrare né i potenziali d'azione né una significativa attività elettrogenica.

Infine in figura 6.10 viene riportata una elaborazione statistica dei dati rappresentati in figura 6.9. La figura 6.10a mostra gli eventi rilevati dall'OTFT interfacciato alla soluzione salina. I due eventi identificati sono chiaramente causati da artefatti sperimentali.

Quando le cellule DRG sono piastrate sul dispositivo OTFT e una volta che inizia la stimolazione impulsata, i neuroni cominciano ad avere un'attività elettrogenica, come evidenziato in figura 6.10b.

Aggiungendo poi la neurotossina TTX ai neuroni, il numero di eventi rilevati decresce, come chiaramente mostrato in figura 6.10c.

Infine l'analisi del tasso di eventi (cioè il numero di eventi rilevati per secondo) indica che solo quando i DRG sono accoppiati all'OTFT, si ottiene un valore statisticamente significativo (figura 6.10 d).

Sono state quindi mostrate le potenzialità dell'OCST e nei prossimi capitoli verranno esposti ulteriori studi sulla modellizzazione delle interfacce costituenti il dispositivo e sul comportamento del materiale organico accoppiato con il neurone, che aiuteranno a capire più in profondità il funzionamento di questo dispositivo.

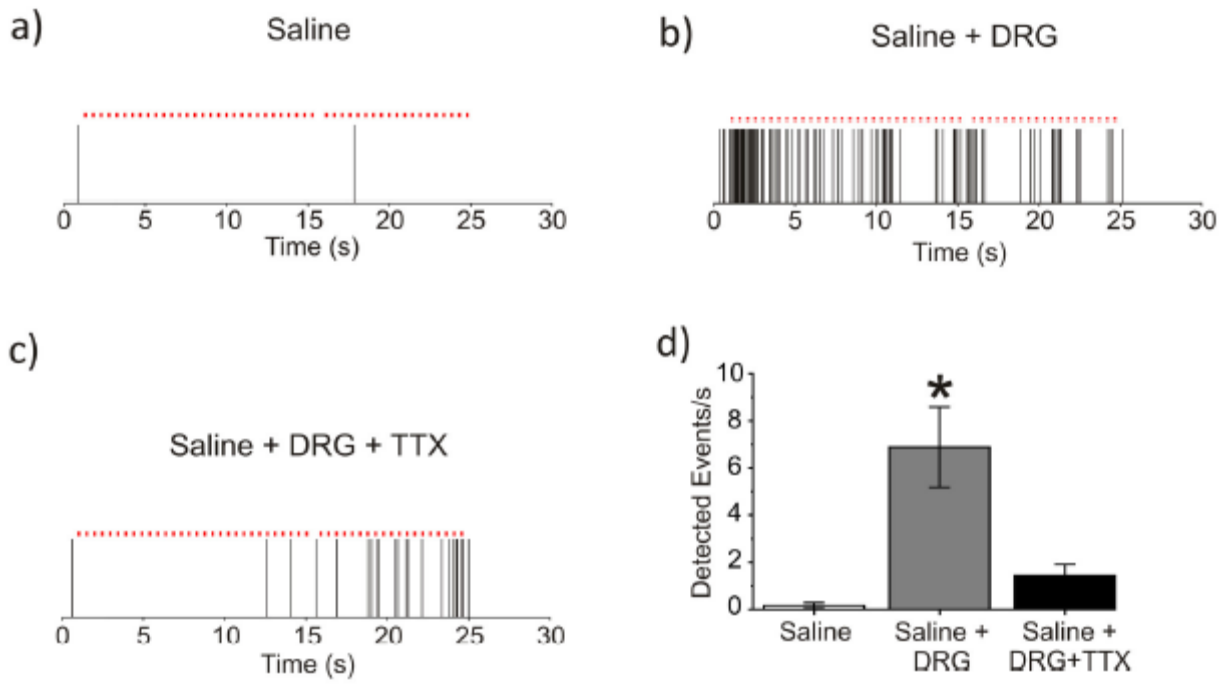


Figura 6.10: Analisi computazionale dei risultati: ogni barra verticale rappresenta un evento rilevato. La linea di punti rossi sopra i grafici rappresenta la sequenza di stimoli imposti alla soluzione attraverso l'OTFT: (a) OCST interfacciato con la soluzione salina; (b) OCST interfacciato con soluzione salina e con sulla sua superficie i DRG; (c) OCST con salina e DRG trattati con 1 μM di tetratodotossina; d) Istogramma della frequenza di eventi rilevati durante un periodo di 30 secondi per le tre condizioni sperimentali descritte in (a), (b) e (c).

7 CARATTERIZZAZIONE DI TRANSISTOR ORGANICI A FILM SOTTILE

Prima di procedere con l'analisi e modellizzazione dell'OCST, sono stati studiati e caratterizzati TFT organici, tra cui anche OTFT in P13, con lo scopo di capirne in modo più approfondito il funzionamento elettrico e analizzarne le performance e le differenze.

Sono stati analizzati OTFT realizzati con diversi materiali (sia n-trasportatori che p-trasportatori) ma con identica struttura: P5 (pentacene) e DH4T (dihexyl quaterthiophene) come p-trasportatori; P13 e NT4N (2,2'-(2,2'-bithiophene-5,5'-diyl)bis(5-butyl-5H-thieno[3,2-c]pyrrole-4,6-dione)) come n-trasportatori.

Tutti i dispositivi hanno una configurazione top-contact bottom-Gate in cui il Gate è realizzato con uno strato di ITO spesso 150nm cresciuto su un substrato di vetro. Il dielettrico, realizzato in PMMA, è spesso 450nm ed è stato depositato per spin-coating sul Gate e su di esso sono stati evaporati 15nm (30 nm nel caso dell'NT4N) di strato semiconduttore. Infine sono stati depositati, per evaporazione sul semiconduttore, gli elettrodi d'oro. La lunghezza e la larghezza del canale sono 70 μ m e 15mm rispettivamente.

Per evitare la degradazione per esposizione all'aria, i dispositivi sono stati incapsulati con un capping in vetro in atmosfera azotata ed è stato aggiunto un getter che cattura le impurità eventualmente presenti nel dispositivo (figura 7).

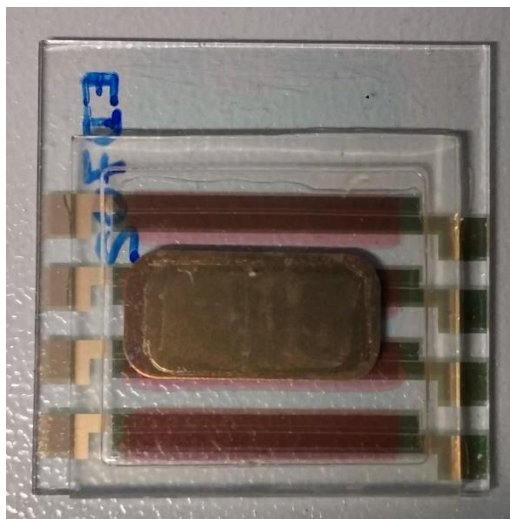


Figura 7: esempio di OTFT (in P13) analizzato.

La presenza di livelli energetici discreti nei materiali organici (cap. 3) influenza sia il comportamento statico che dinamico dei transistor e ha un forte impatto su tutte quelle tecniche

di analisi che inducono una risposta transitoria del dispositivo, come la DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), e sulle misure impulsive.

Le misure impulsive sono già ampiamente utilizzate in elettronica inorganica per prevenire il surriscaldamento dei dispositivi o per studiare i meccanismi di trapping/detrapping e collasso della corrente.

Per quanto riguarda gli OFET invece, non sono mai stati investigati a fondo né gli eventi transitori né fenomeni diversi dall'intrappolamento di carica.

Sono quindi state implementate delle misure impulsive (Drain-Pulsed e Gate-Pulsed) per analizzare la risposta dinamica degli OFET con particolare attenzione alla transizione da regime lineare a regime di saturazione.

7.1 PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI

7.1.1 SETUP DI MISURA

La caratterizzazione dei dispositivi è stata effettuata interamente nel laboratorio MOSLAB con l'ausilio di una probe station, completamente schermata dai disturbi esterni, collegata tramite cavi coassiali o triassiali direttamente all'analizzatore parametrico Agilent B1500A. Per effettuare le misure in temperatura, sempre con l'ausilio dell'analizzatore parametrico, è stato utilizzato un sistema basato su un dispositivo di controllo, realizzato in laboratorio, collegato alla serie di due celle Peltier in grado di portare la temperatura del campione da -30°C a $+60^{\circ}\text{C}$ (60°C è una temperatura limite per i dispositivi organici oltre la quale inizia un veloce degrado degli stessi).

7.1.2 CONFRONTO TRA CARATTERIZZAZIONI RAMPATE E QUASI STATICHE

Come prima cosa sono state effettuate delle caratterizzazioni rampate standard e una quasi statica, cioè rispettivamente con dwell time di 0s e di 1s (d'ora in avanti la caratterizzazione rampata quasi statica sarà indicata come caratterizzazione DC).

Come si vede in figura 7.1.2, l'uso di un dwell time prolungato porta ad ottenere una misura più accurata (come menzionato nell'IEEE standard 1260 - 2008). Di fatto, come sarà chiaro più avanti, la velocità con cui viene svolta la misura rampata (standard) fa sì che il canale sia "sovra-formato", ovvero la condizione di saturazione avviene per una V_{DS} in modulo maggiore.

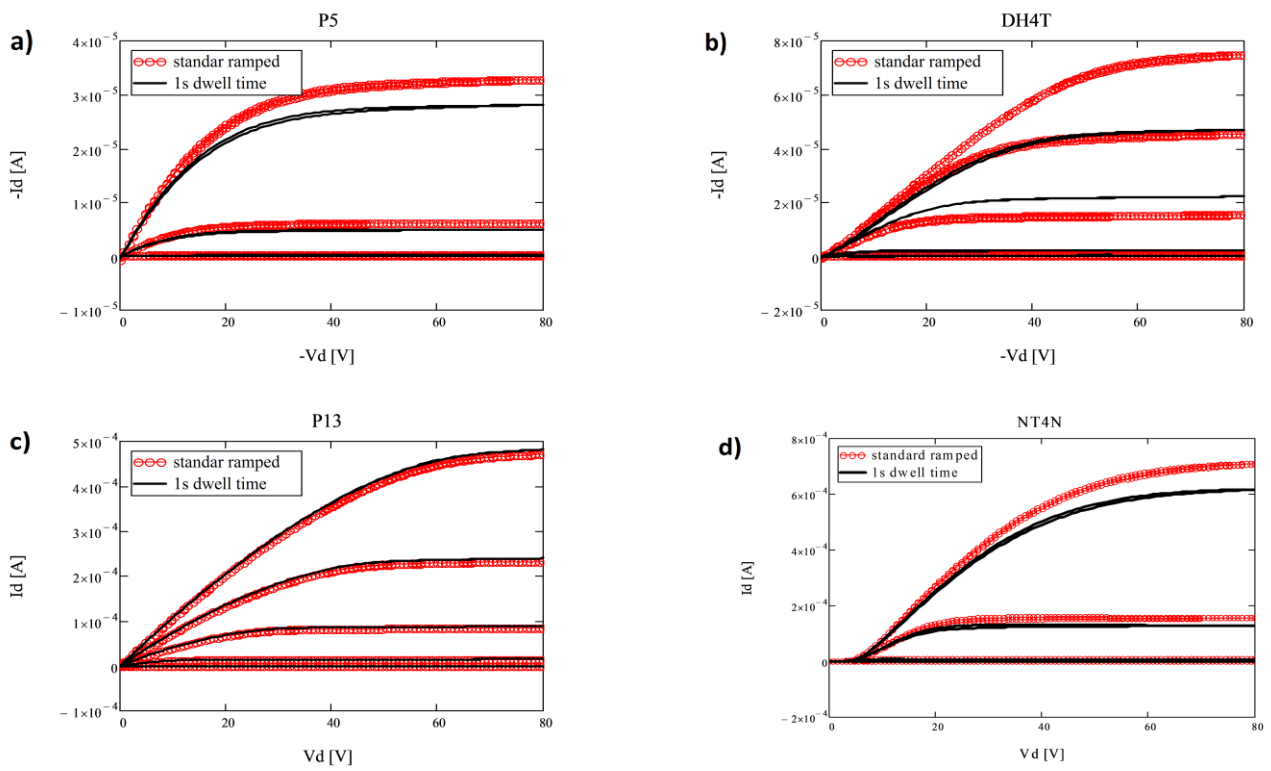


Figura 7.1.2: caratterizzazione rampata standard e quasi statica: a) TFT in P5; b) TFT in DH4T; c) TFT in P13; d) TFT in NT4N.

7.1.3 MISURE IMPULSATE

Differentemente da una classica caratterizzazione rampata, in cui le tensioni di misura vengono raggiunte attraverso degli scalini di tensione, le misure impulsate “Single-Pulse” sono ottenute applicando una tensione rampata ad un terminale (ad esempio il Gate), mentre il rimanente terminale (ad esempio il Drain) viene portato in modo impulsato alla tensione di misura partendo ogni volta da un valore di riferimento.

Nello svolgere queste misure sono stati settati diversi parametri:

- V_{BASE} : tensione di riferimento dalla quale parte l’impulso di tensione.
- $T_{Filling}$: tempo per cui viene mantenuto il valore di V_{BASE} prima dell’impulso.
- $T_{Sensing}$: durata dell’impulso.
- Dwell time: tempo che intercorre tra il momento in cui viene applicata la tensione di misura e l’istante in cui viene registrata la misurazione (valore minimo 100ms secondo lo standard IEEE).

Nello specifico, nelle misure Drain-Pulsed la V_{GS} viene mantenuta ad un valore costante e la V_{DS} è impulsata mentre nelle misure Gate-Pulsed la V_{DS} viene incrementata in modo rampato e la V_{GS} viene impulsata a 80V (figura 7.1.3). La corrente viene acquisita alla fine di ogni impulso.

In questa fase è stato trascurato l’effetto dovuto a variazioni di V_{BASE} , il cui valore è stato fissato a 0V, e l’attenzione è stata posta sugli effetti temporali dell’impulso.

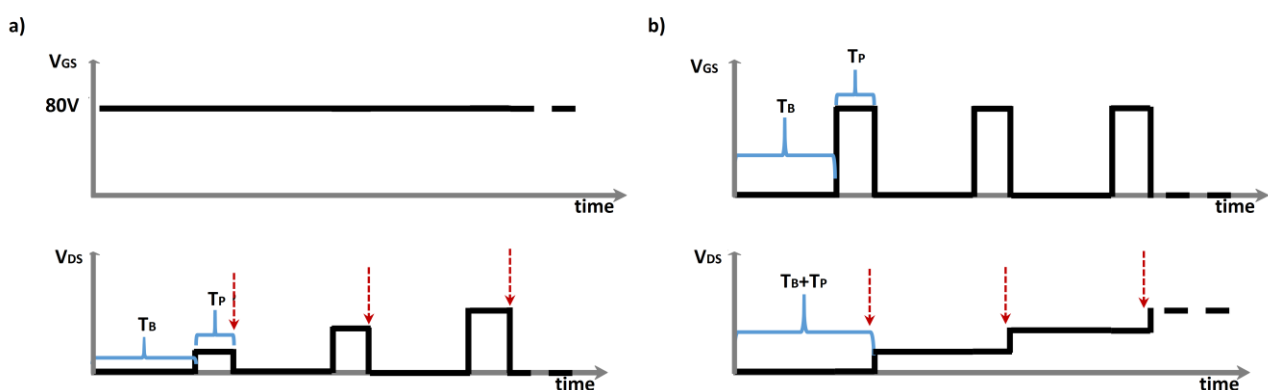


Figura 7.1.3: andamento delle tensioni nella caratterizzazione Drain Pulsed (a) e Gate Pulsed (b). Le frecce indicano il momento in cui le misure vengono acquisite.

7.1.3.1 MISURE SINGLE-PULSE SUL GATE

Le misure sono state svolte impulsando il Gate e variando T_S e T_F nel modo seguente:

1. $T_S=1\text{ms}$ e $T_F=10\text{ms}$
2. $T_S=1\text{ms}$ e $T_F=100\text{ms}$
3. $T_S=10\text{ms}$ e $T_F=100\text{ms}$

Dalla figura 7.1.3.1 si osserva che la corrente cresce portandosi verso il valore DC. Aumentando T_S aumenta la corrente misurata perché viene svuotato un numero maggiore di trappole e/o si ha più tempo per formare il canale e viceversa aumentando il T_F la corrente diminuisce perché aumenta il numero di stati trappola occupati e/o si ha più tempo per svuotare il canale.

Tutti i dispositivi si comportano allo stesso modo, indipendentemente dal materiale con cui è realizzato il film.

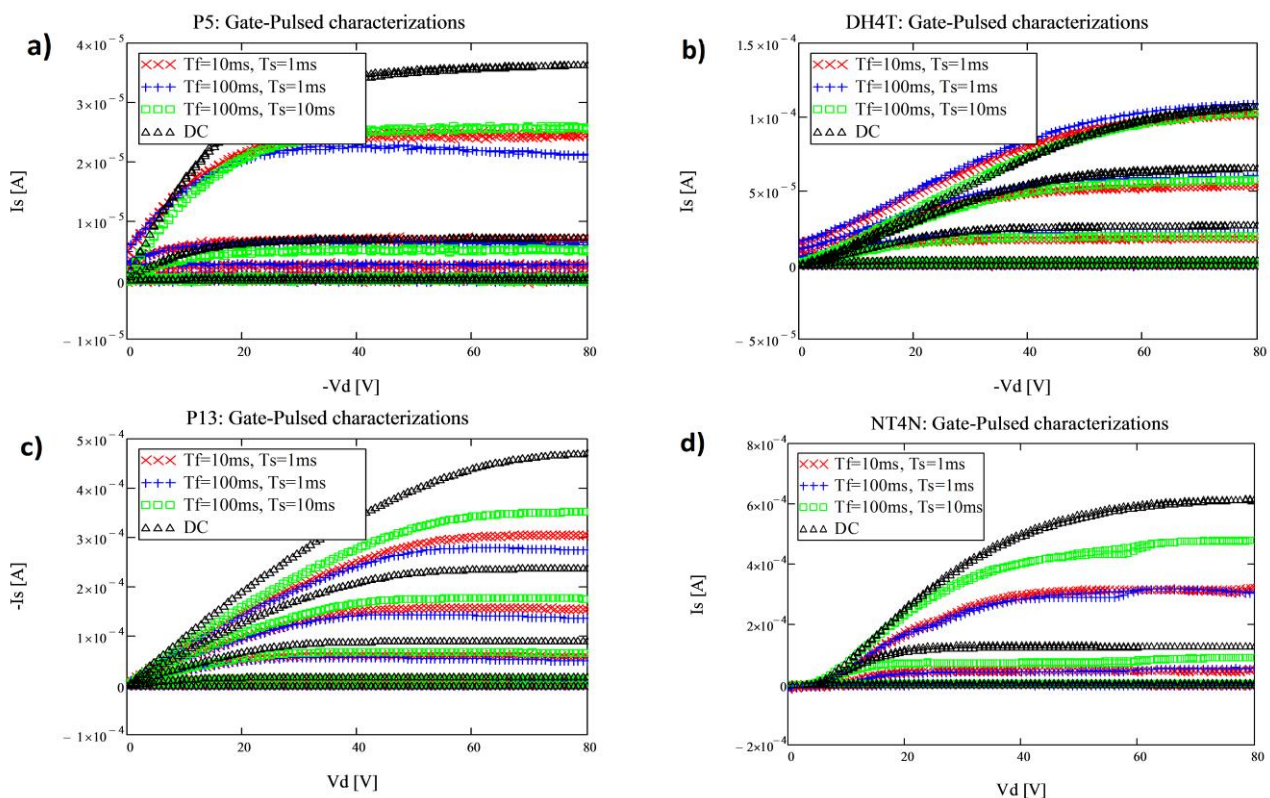


Figura 7.1.3.1: misure impulsive sul Gate: a) TFT in P5; b) TFT in DH4T; c) TFT in P13; d) TFT in NT4N.

7.1.3.2 MISURE SINGLE-PULSE SUL DRAIN

Analogamente a quanto fatto con il Gate, sono state svolte le seguenti misure impulsando il Drain:

1. $T_S=1\text{ms}$ e $T_F=10\text{ms}$
2. $T_S=1\text{ms}$ e $T_F=100\text{ms}$
3. $T_S=10\text{ms}$ e $T_F=100\text{ms}$

La discontinuità visibile nella caratteristica del dispositivo basato su NT4N è dovuta alla compliance (1mA) dell'analizzatore parametrico. Contro intuitivamente si misura una corrente il cui valore è in modulo maggiore del corrispondente valore DC (figura 7.1.3.2). In questo caso osserviamo che il T_S causa una riduzione della corrente misurata, mentre il T_F ne causa sia l'aumento (formazione del canale) che la riduzione (trapping/detrapping, aumento della soglia). Questo porta a concludere che la dipendenza temporale della corrente sia solo in parte dovuta ad un fenomeno di trapping e detrapping, ma sia principalmente legata al tempo che impiega il canale a formarsi e a svuotarsi.

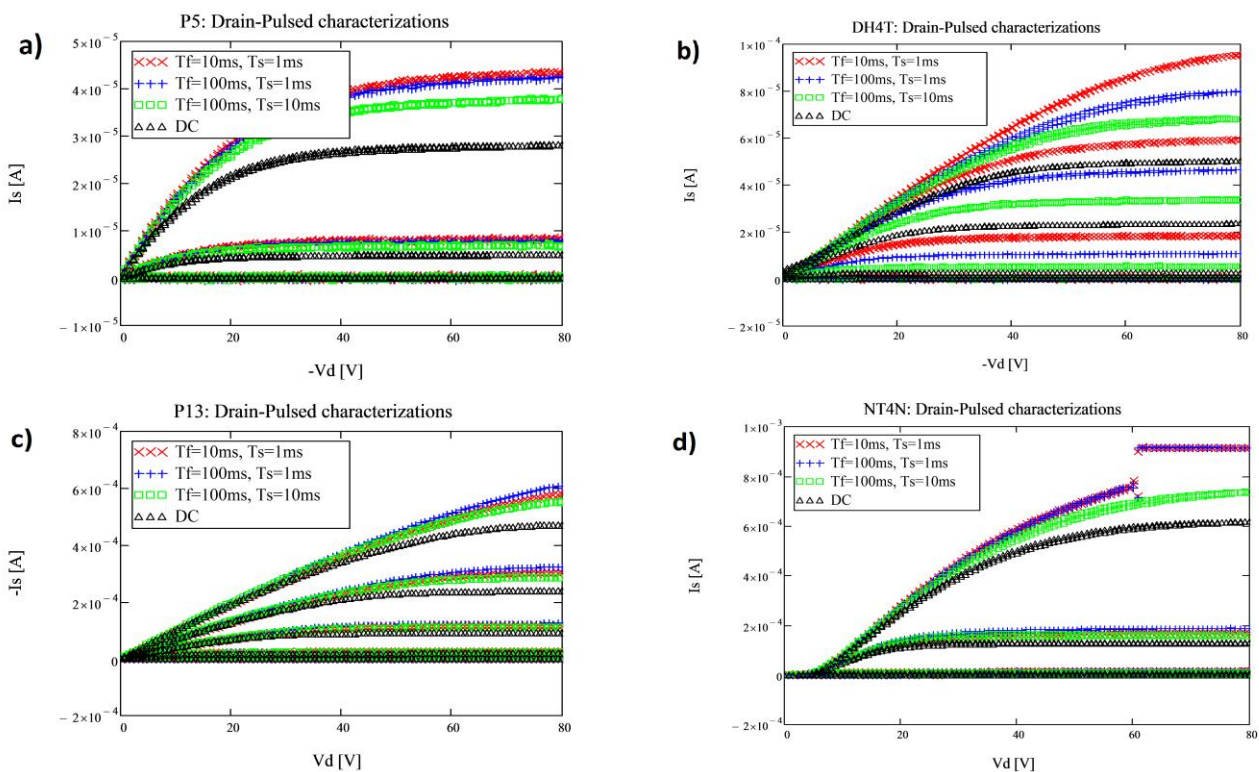


Figura 7.1.3.2: misure impulsive sul Drain: a) TFT in P5; b) TFT in DH4T; c) TFT in P13; d) TFT in NT4N.

Le misure poi sono state ripetute mantenendo fisso il T_F a 100ms e variando il T_S :

1. $T_S=1\text{ms}$
2. $T_S=10\text{ms}$
3. $T_S=20\text{ms}$
4. $T_S=50\text{ms}$
5. $T_S=100\text{ms}$

I risultati (figura 7.1.3.2.1) confermano quanto detto precedentemente sulla dipendenza dal T_S . Inoltre si osserva come le misure impulsive tendendo alla misura quasi statica provando che le caratterizzazioni ottenute con un dwell time troppo breve causano una sovrastima della corrente di I_{DS} e di conseguenza anche di mobilità.

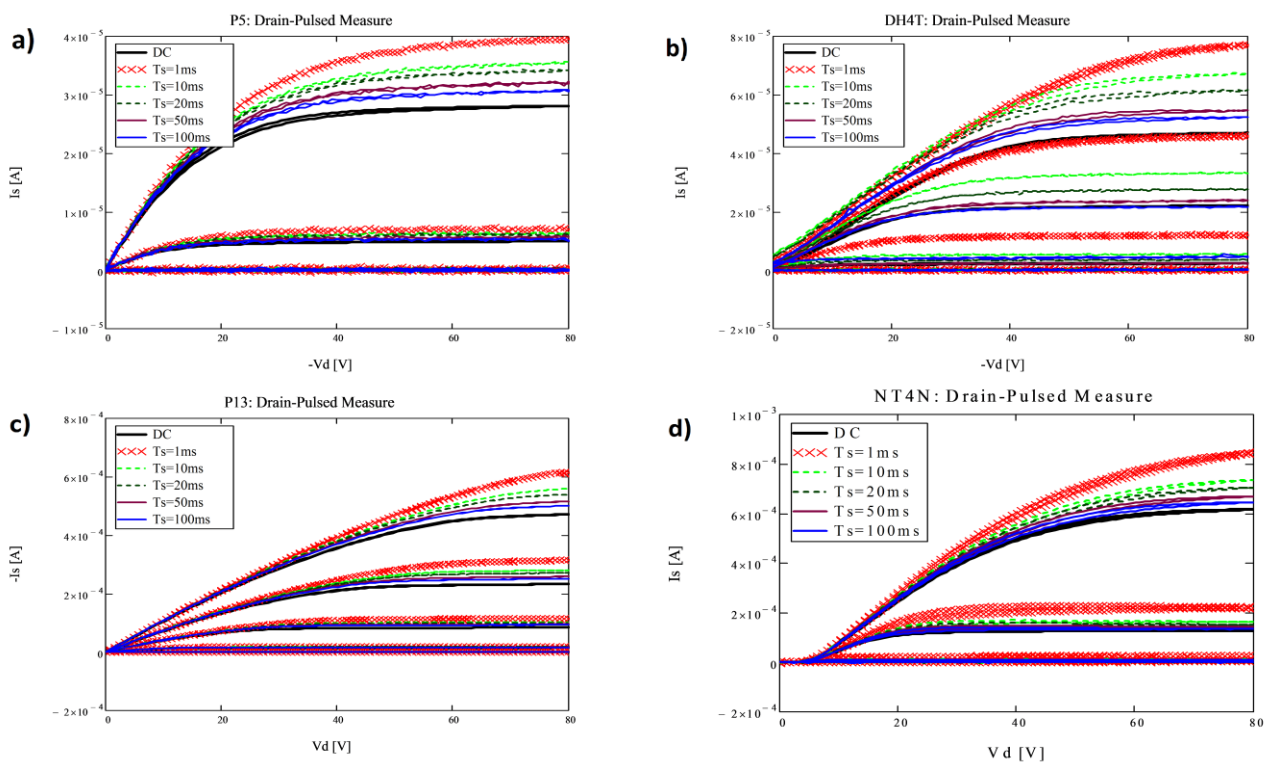


Figura 7.1.3.2.1: misure impulsive sul Drain con T_S fisso e T_F variabile: a) TFT in P5; b) TFT in DH4T; c) TFT in P13; d) TFT in NT4N.

A conferma dei risultati precedenti, fissati $V_{DS} = V_{GS} = 80V$, vengono di seguito graficate (figura 7.1.3.2.2), in funzione del tempo T_s , l'andamento della corrente di Drain impulsata normalizzata rispetto alla corrente di Drain DC.

Si osservi come nei diversi dispositivi la corrente normalizzata tenda ad un valore unitario all'aumentare della durata dell'impulso.

In figura 7.1.3.2.2a è riportato anche il tasso di decadimento dei diversi materiali. È importante notare come i diversi materiali (a parità di layout) mostrano velocità di risposta diverse, non correlabili alla mobilità field-effect (misurata applicando una tensione di 80V al Gate ad una temperatura di 30°C):

- $\mu_{P5} = 0.04 \text{ cm}^2/V_S$
- $\mu_{DH4T} = 0.1 \text{ cm}^2/V_S$
- $\mu_{P13} = 0.2 \text{ cm}^2/V_S$
- $\mu_{NT4N} = 0.3 \text{ cm}^2/V_S$

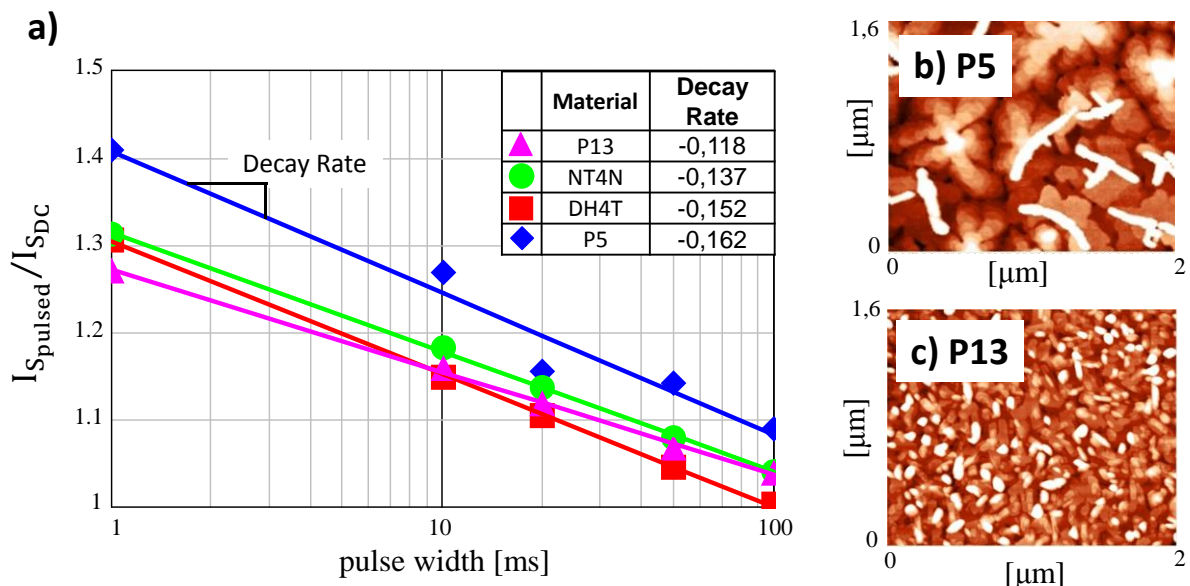


Figura 7.1.3.2.2: (a) andamento della differenza tra corrente impulsata e corrente DC in funzione del tempo T_s ; (b) immagine AFM del P5; (c) immagine AFM del P13.

Il P13 è il materiale più lento mentre il P5 è il più veloce. Di fatto questo può essere legato alla morfologia del materiale infatti, se consideriamo la struttura molecolare dei materiali utilizzati, il P13 è strutturato in cristalli più piccoli rispetto ad esempio al P5 (figura 7.1.3.2.2 b,c), e quindi più piccoli sono i grani cristallini più ampie sono le distribuzioni degli stati all'interno delle code delle bande HOMO e LUMO.

In figura 7.1.3.2.3 è riportata una ricapitolazione grafica di quanto appena osservato (sul P13 ma i risultati sono del tutto generali). Si vede come le caratteristiche I-V Drain-Pulsed con 10ms e 100ms di ampiezza di impulso rispettivamente si trovano entrambe al di sopra della curva DC mentre la caratteristica I-V Gate-Pulsed si trova al di sotto della curva DC.

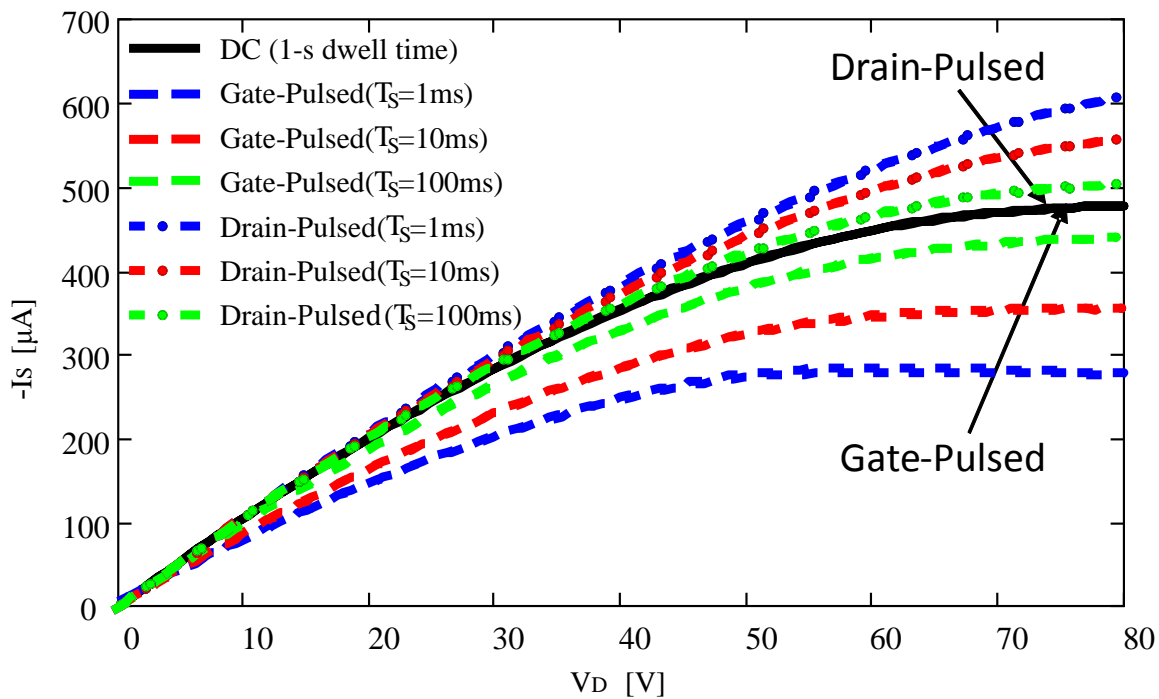


Figura 7.1.3.2.3: caratteristiche I-V Drain-Pulsed e Gate-Pulsed del P13 con $V_{GS}=80V$. le frecce indicano l'aumento di T_S .

7.1.4 TRANSITORI DI CORRENTE

Per andare più in profondità nel funzionamento dell'OFET durante gli impulsi, sono stati misurati i transitori di corrente sia commutando la V_{GS} sul Gate da 0V a 80V (Gate step) e mantenendo il Drain costante ($V_{DS}=80V$) sia commutando la V_{DS} sul Drain da 0V a 80V (Drain step) e mantenendo il Gate ad una tensione $V_{GS}=80V$.

Le tensioni (V_{GS} nel caso dello switch sul Gate e V_{DS} per lo switch sul Drain) sono state mantenute inizialmente a 0V per 100s dopodichè è stata eseguita la commutazione e sono state monitorate sia la corrente di Drain che di Source.

I transienti sono riportati in figura 7.1.4 e mostrano chiaramente che, a parte un tempo iniziale di circa 1ms in cui sono ancora presenti accoppiamenti capacitivi, $I_S = -I_D$, confermando che il comportamento osservato in figura 7.1.3.2.3 non deriva dalle correnti di spostamento.

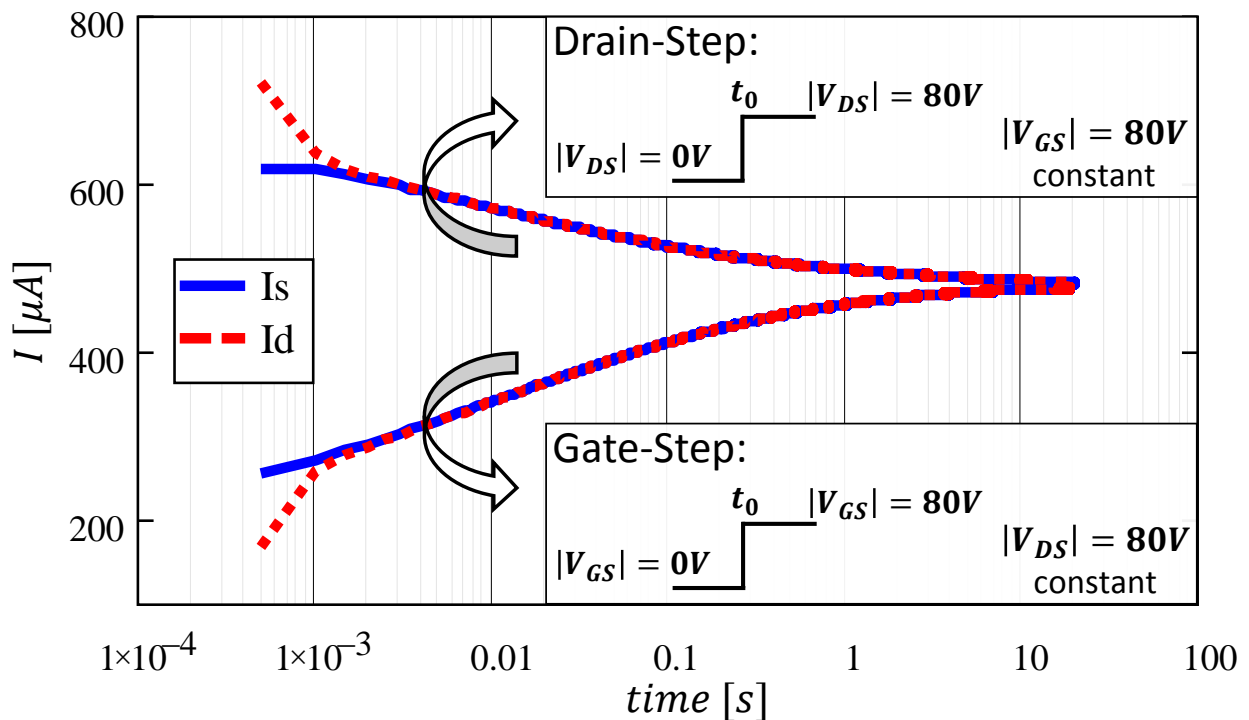


Figura 7.1.4: transitorio di corrente del TFT in P13 misurato sia sul Drain (linea continua) che sul Source (linea tratteggiata).

Lo step della tensione di Gate da 0V a 80V porta il transistor da una condizione di cut-off a una di saturazione. Durante tale fase i portatori liberi (elettroni in un FET di tipo n e lacune in un FET di tipo p), spinti dal forte campo elettrico presente tra Gate e Source, dovrebbero essere intrappolati nel dielettrico o all'interfaccia dielettrico/semiconduttore man mano che il bias aumenta e conseguentemente la tensione di soglia dovrebbe aumentare e la corrente nel canale diminuire. Sperimentalmente si osserva esattamente l'opposto.

Lo step della tensione di Drain dovrebbe forzare il rilascio delle cariche intrappolate nella regione tra Gate e Drain, facendo così diminuire la tensione di soglia e incrementare la corrente.

Le caratterizzazioni double-sweep effettuate (figura 7.1.3.2.3) però mostrano una esigua isteresi indice che l'intrappolamento di carica gioca un ruolo secondario.

Una volta escluso quindi l'intrappolamento di carica, i risultati possono essere spiegati dal lungo tempo che l'OFET impiega per commutare dalla regione lineare a quella di saturazione (nel caso del Drain step) o dal cut-off alla saturazione (nel caso del Gate step) o in altri termini si può affermare che i transistori sono dominati dalla formazione del canale, nel caso dello step sul Gate, e dallo svuotamento dello stesso quando invece si ha lo step di tensione sul Drain.

Questo fenomeno è stato osservato su tutti i dispositivi testati indipendentemente dal materiale organico con cui sono stati realizzati. Questo suggerisce che il fenomeno è intrinseco degli OFET e del materiale.

I transistori di corrente osservati impiegano decine di secondi per raggiungere il regime stazionario e quindi per portare il transistor in zona di saturazione.

La spiegazione è che prima della commutazione della tensione di Drain, l'OFET è in regione lineare e quindi lo strato di accumulazione delle cariche è presente uniformemente lungo tutta l'area del Gate e la carica nel canale è pari a $Q_{LIN}=Q_{SAT}+Q_{EX}$ (figura 7.1.4.1). Alla fine del transitorio, l'OFET è in regione di saturazione e la carica nel canale è pari a Q_{SAT} . Questa condizione d'altronde non viene raggiunta istantaneamente dopo lo switch della V_{DS} da 0V a 80V perché deve essere prima rimossa la carica in eccesso Q_{EX} e quindi, fino a quando questa non viene eliminata, la corrente I_{DS} risulta più elevata di quanto ci si aspetterebbe (figura 7.1.4). La completa rimozione di Q_{EX} richiede diversi secondi.

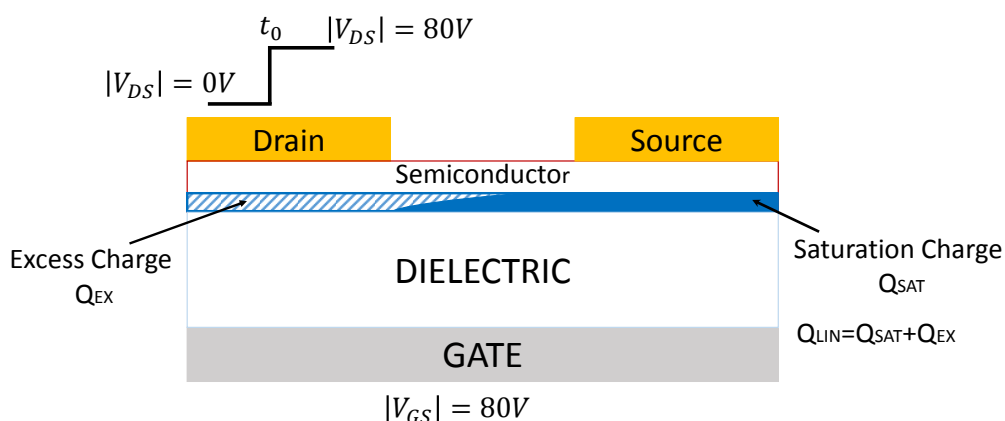


Figura 7.1.4.1: sezione dell'OTFT che mostra la regione del canale in saturazione e in regime lineare.

Il lungo periodo richiesto per rimuovere la carica in eccesso è spiegabile tenendo presente che le bande HOMO e LUMO hanno delle code esponenziali che si estendono fino ai livelli energetici più profondi e i portatori che sono situati in queste code richiedono molto tempo per essere liberati e di conseguenza la popolazione di portatori nel canale diminuisce lentamente. Il quasi livello di Fermi, che corrisponde all'energia media dei portatori, si trova generalmente sotto la banda di trasporto.

Le cariche saltano tra il loro livello energetico medio e banda di trasporto. Più la concentrazione dei portatori è elevata più il quasi livello di Fermi è vicino alla banda di trasporto e più aumenta la probabilità dei "salti".

La rimozione della carica Q_{EX} avviene lentamente perché bisogna svuotare gli stati profondi che sono a bassa mobilità. Fino a quando tali livelli restano popolati, il quasi livello di Fermi resta vicino alla banda di trasporto e i portatori iniettati dal Source si muovono principalmente attraverso i livelli energetici superficiali che hanno una elevata mobilità.

Questa teoria, applicata alla regione di Drain, giustifica il comportamento della misura con lo step di tensione sul Drain visto in figura 7.1.4 ma permette anche di spiegare il transitorio associato allo step in tensione sul Gate come il tempo necessario per popolare gli stati molecolari più profondi e per spostare il quasi livello di Fermi vicino alla banda di trasporto e permettere quindi la formazione del canale.

Dal momento che sono stati caratterizzati quattro diversi materiali e tutti presentano lo stesso comportamento, si può ragionevolmente assumere che tale spiegazione sia del tutto generale e quindi valida per tutti i semiconduttori organici.

Quindi in conclusione è stato mostrato come le caratterizzazioni impulsive sono utili per analizzare la risposta dinamica del canale che a sua volta è correlata alla natura del semiconduttore usato.

La durata del transitorio è correlata alla profondità dei livelli HOMO e LUMO che limita la velocità della formazione e scomparsa del canale. Questo significa che il transitorio è legato alla struttura molecolare e morfologica del film.

Tale fenomeno necessita sicuramente di ulteriori approfondimenti dal momento che influenza la velocità di commutazione dei dispositivi e ha quindi chiare conseguenze sulle applicazioni digitali degli OFET (display).

8 ANALISI E MODELLIZZAZIONE DEGLI STACK

Dopo aver dimostrato (cap. 6) la completa biocompatibilità dell'OCST con le colture cellulari e la sua capacità di stimolare e registrare segnali neuronali, passiamo allo studio delle diverse interfacce e dei fenomeni fisici che avvengono sulla superficie degli STACK (e degli OCST).

Gli STACK sono di fatto delle celle elettrochimiche con cui condividono gran parte processi chimico-fisici.

Lo scopo ultimo è ricavare un modello circuitale equivalente del dispositivo e in particolare della struttura superficiale che è quella direttamente coinvolta nella trasmissione e ricezione dei segnali.

Il modello ricavato per gli STACK, assolutamente mai osservato e studiato prima, è stato poi anche applicato con successo agli OCST. La tecnica maggiormente utilizzata è stata la Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) ed è stata coadiuvata da caratterizzazioni superficiali non invasive dei dispositivi svolte attraverso la Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) e profilometria ottica.

Il grande vantaggio dell'analisi EIS è la possibilità di poter separare le varie cinetiche dei processi che avvengono nel sistema osservato; d'altro canto è importante notare che le informazioni date dalle misure EIS devono essere interpretate, e questo è solitamente l'aspetto più complesso e problematico dell'analisi. Infatti un dato di impedenza in sé non dice nulla sulla realtà fisica dei processi elettrochimici che avvengono nel sistema in esame, è solo attraverso la costruzione di un modello equivalente che si possono estrapolare le proprietà chimico-fisiche dell'oggetto in esame. Tale modello non è altro che il tentativo di rappresentare razionalmente tutti i processi osservabili nel sistema.

8.1 EIS: ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

L'EIS è basata sul concetto di funzione di trasferimento (Transfer Function, TF). Il sistema viene perturbato con un segnale di input ondulatorio sinusoidale e si registra il segnale di output prodotto dal sistema. Dal punto di vista teorico il segnale di input potrebbe essere di qualunque natura (crescita lineare, crescita a gradini...), nella pratica gli unici segnali realmente sfruttati in EIS sono quelli sinusoidali. Se il sistema è lineare la sua risposta è anch'essa sinusoidale e caratterizzata da uguale frequenza, ma differente intensità ed angolo di fase. Il rapporto fra la risposta del sistema e il segnale perturbante determina la funzione di trasferimento complessa per

quella definita frequenza. Se determinata in un ampio spettro di frequenze, la TF descrive completamente le proprietà dinamiche del sistema lineare.

Per sistemi elettrochimici l'analisi consiste nella misurazione della funzione di trasferimento per un segnale perturbante di piccola intensità al fine di poter considerare solo la porzione lineare del responso. Se come segnale di input si considera una corrente e come output un potenziale, la TF non è altro che un'impedenza Z , nel caso opposto la TF coincide invece con una ammettenza Y .

Nel momento in cui si verifica un processo elettrochimico possono avvenire processi di trasporto di massa e trasferimenti di energia che possono cambiare la struttura e le proprietà dell'oggetto studiato. In questi casi il sistema risulta non lineare, non in condizioni stazionarie e caratterizzato da un "effetto memoria". È quindi opportuno, per evitare tali complicazioni, che un'analisi di impedenza di sistemi elettrochimici complessi debba basarsi su una serie di ipotesi semplificative, ovvero:

- *linearità*: tale condizione è raggiungibile solo quando l'ampiezza del segnale ondulatorio di input è piccola, permettendo così al sistema di rimanere inalterato;
- *stazionarietà*: le misure devono essere tempo-invarianti, ossia indipendenti dal momento in cui vengono eseguite.;
- *finitzza*: le parti reali ed immaginarie dell'impedenza devono assumere, nell'intervallo di frequenza indagato, valori finiti;
- *univocità*: ad un solo input deve corrispondere un unico output;
- non si devono verificare effetti memoria;
- *osservabilità*: l'intervallo di frequenze deve essere opportunamente scelto in base ai fenomeni che si vogliono studiare.

Un esperimento condotto in tali ipotesi gode peraltro di un'ulteriore proprietà: la causalità. Qualunque cambiamento avvenga nel sistema studiato, è provocato solo dal segnale perturbante. Grazie alla proprietà appena descritta si può giungere alla completa descrizione dell'oggetto considerato partendo anche solo da una delle due parti (reale o immaginaria) nota, questo è possibile grazie alla relazione di Kramers – Kronig che mette in relazione, attraverso la trasformata di Hilbert, parte reale e parte immaginaria di una funzione complessa causale.

8.2 PRESENTAZIONE DEI DATI

La prima operazione da eseguire è la presentazione dei dati. Un problema insito in questa fase è il fatto che i dati provenienti da misure di impedenza sono per propria natura a tre dimensioni e li si vuole però rappresentare in grafici bidimensionali. Si ha infatti: $Z(Re_i, Im_i, \omega_i)$ con ω_i le frequenze alle quali l'impedenza è stata misurata ($i=1, \dots, N$).

Un primo modo per rappresentare l'impedenza è farlo in coordinate cartesiane:

$$Z(j\omega) = Re(\omega) + jIm(\omega)$$

Sfruttando la relazione di Eulero si può dare invece una rappresentazione in coordinate polari:

$$Z(j\omega) = |Z| \exp(j\varphi_i)$$

Dove $|Z| = \sqrt{(Re^2 + Im^2)}$ e $\varphi_i = \arctg(Im/Re)$.

La più comune rappresentazione grafica è fatta mediante il diagramma di Nyquist, il quale descrive la dipendenza della parte immaginaria, o più spesso del suo valore cambiato di segno ($-Im$), dalla parte reale dell'impedenza. Il problema di questa rappresentazione è che non dà informazioni sulla frequenza a cui i singoli punti corrispondono. Ecco quindi che ci sono rappresentazioni alternative come i diagrammi di Bode i quali sfruttano invece la rappresentazione polare dei dati di impedenza.

8.3 ELEMENTI IN CIRCUITI EQUIVALENTI E SIGNIFICATI FISICI

I componenti dei modelli teorici descriventi le caratteristiche elettrochimiche dei sistemi studiati in

EIS si dividono in due categorie. Da una parte vi sono i tipici elementi circuitali ampiamente utilizzati in elettrochimica (resistenze, condensatori ed induttanze), dall'altra vi sono una serie di elementi direttamente sviluppati per la descrizione dei processi elettrochimici (elementi di Warburg,

CPE...), solitamente dipendenti dalle condizioni di lavoro, ovvero dalla tensione di lavoro applicata alla cella e dalla frequenza della perturbazione elettrica.

Vediamo singolarmente i principali di questi elementi con i corrispondenti significati fisici.

8.3.1 RESISTENZA

L'impedenza di una resistenza è data da:

$$Z_R(j\omega) = R$$

L'impedenza di una resistenza ha componente reale uguale al valore nominale della resistenza ($Re = R$) e parte immaginaria nulla ($Im = 0$) (figura 8.3.1)

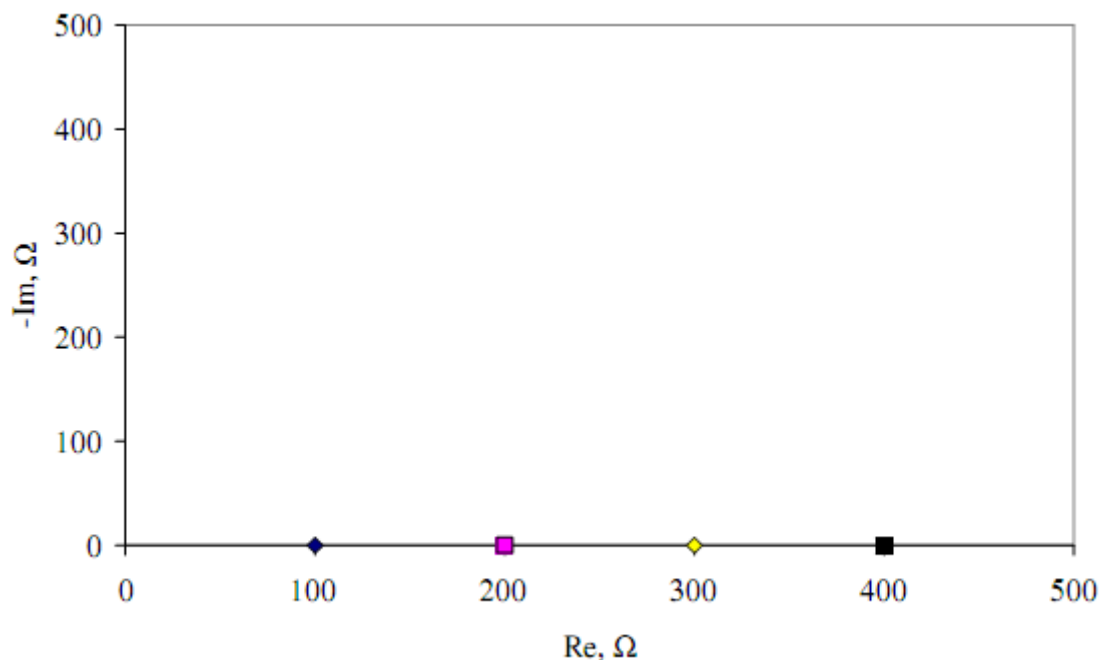


Figura 8.3.1: diagramma di Nyquist per un circuito costituito da una sola resistenza ($R=100, 200, 300, 400\Omega$)

Fisicamente la resistenza rappresenta in genere fenomeni di dissipazione energetica, presenza di barriere di potenziale o processi che limitano fenomeni di conduzione. Nei comuni circuiti elettrochimici si incontrano generalmente due tipologie di resistenze: la resistenza fornita da soluzioni elettrolitiche (R_s) e la resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}).

La soluzione elettrolitica (nel nostro caso NaCl) è un mezzo isotropo e omogeneo per cui gli ioni (sia negativi che positivi) in moto al suo interno non hanno una direzione preferenziale e sono distribuiti in modo uniforme e l'integrale di carica in qualsiasi sezione sarà nullo. Quando viene applicata una differenza di potenziale si impone una direzione preferenziale al moto degli ioni che quindi iniziano a muoversi per deriva e tale movimento viene limitato dalla viscosità del solvente che agisce come una resistenza (R_s) secondo la nota legge:

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

Dove ρ è la resistività del materiale e nel nostro caso è pari a circa $60\Omega\text{cm}$ mentre L e A sono la lunghezza e l'area della cella.

R_s è dunque un elemento imprescindibile in quanto la corrente (ionica) totale che arriva all'elettrodo deve necessariamente passare per la soluzione elettrolitica e non dipende dalle trasformazioni chimiche che avvengono sulla superficie elettrodica.

Passando poi all'interfaccia elettrodo/elettrolita, dato che (vedi par. 8.3.2) in una regione molto sottile di spazio si creano due accumuli di carica opposta (doppio strato capacitivo), non sorprende che vi possa essere un trasferimento di carica tra elettrodo e salina. Questo passaggio di carica viene modellato attraverso la resistenza R_{ct} e avviene attraverso reazioni di ossido-riduzione e corrosione all'interfaccia e in prima approssimazione è legato linearmente al potenziale elettrico applicato: più rapidamente avviene la reazione chimica più la resistenza R_{ct} è piccola.

R_{ct} dipende quindi dalle caratteristiche dielettriche e isolanti dell'interfaccia elettrodo/elettrolita e descrive il ritardo nella cinetica del trasferimento elettronico sulla superficie elettrodica.

8.3.2 CONDENSATORE

L'impedenza di un condensatore è data da:

$$Z_c(j\omega) = -j(\omega C)^{-1}$$

Z_c ha componente reale nulla e componente immaginaria negativa per valori positivi di C , ne consegue uno sfasamento pari a $-\pi/2$ radianti.

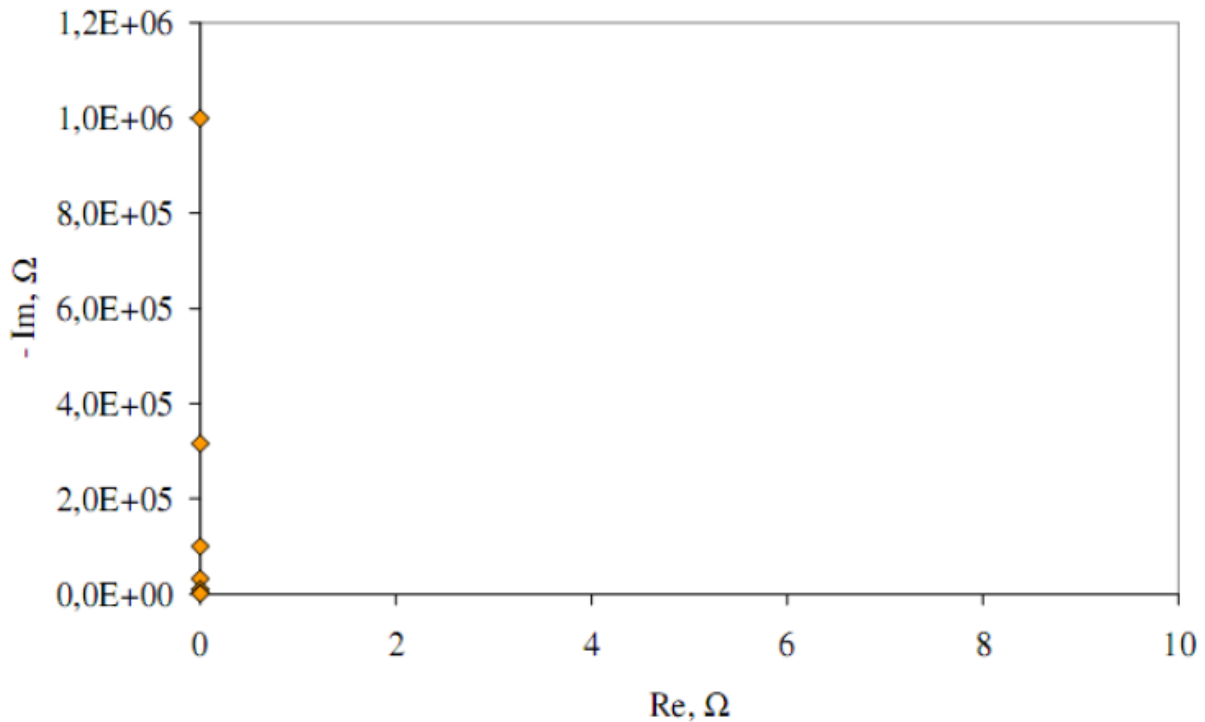


Figura 8.3.2: diagramma di Nyquist per un circuito costituito da un solo condensatore nell'intervallo di frequenze 10^{-3} – 10^3 Hz ($C=1\text{mF}$).

Fisicamente il condensatore rappresenta l'accumulo di carica all'interno del sistema analizzato. All'interno nel nostro sistema si può identificare un contributo capacitivo fondamentale legato alla formazione del doppio strato elettronico.

È già stato detto che la soluzione è un materiale omogeneo e isotropo, ma cosa succede quando all'interno di tale sistema viene introdotta una nuova fase? Cosa succede all'interfaccia fra le due fasi (liquido/gas, liquido/liquido/, liquido/solido...)? Innanzitutto le particelle che si trovano nelle vicinanze dell'interfaccia perdono la loro isotropia dal momento che non risentono più di un uguale intorno in tutte le direzioni e conseguentemente la sommatoria delle forze agenti su ciascuna molecola o ione potrà essere diversa da zero.

Si ha poi un adsorbimento di una specie ionica sull'elettrodo che risponde con un eccesso di carica di segno opposto (elettroni o lacune) all'interfaccia. Si crea quindi all'interfaccia uno strato di carica ionica in soluzione e uno strato di carica elettronica nell'elettrodo e si forma così il doppio strato capacitivo o double layer. L'interfaccia è quindi caratterizzata da una differenza di potenziale che non è mai particolarmente elevata, ma è comunque di estrema importanza perché, dato lo spessore esiguo ($\sim\text{nm}$) del doppio strato, il gradiente di potenziale elettrico (forza del campo) può essere anche molto intenso.

In modo semplificato si può dire che la struttura di un doppio strato elettrico per l'interfaccia semiconduttore/elettrolita viene divisa in tre differenti regioni: una regione di carica spaziale nel semiconduttore, una regione intermedia chiamata strato di Helmholtz ed infine una regione di carica diffusa in soluzione.

Analizzando il profilo di potenziale si ha dunque che a partire dall'interfaccia il potenziale cala linearmente in una regione di spazio molto ristretta (strato compatto) per poi assumere un andamento esponenziale che si estingue molto rapidamente (figura 8.3.2.1).

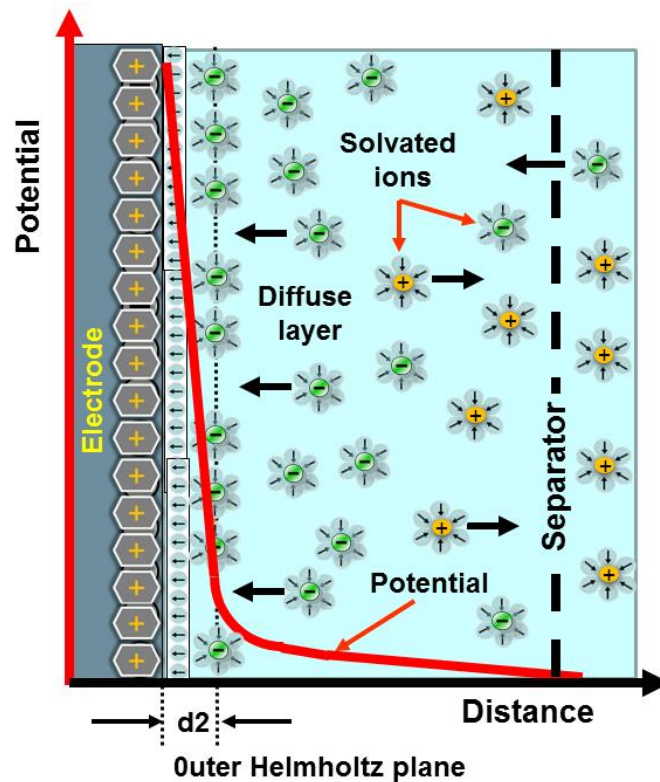


Figura 8.3.2.1: struttura semplificata del doppio strato elettrico.

8.3.3 INDUTTANZA

L'impedenza di un'induttanza è data da:

$$Z_L(j\omega) = j\omega L$$

Anche qui ci si trova nelle condizioni di avere parte reale nulla, ma parte immaginaria positiva per induttanze positive. La fase è quindi pari a $\pi/2$ radianti. L'induttanza si trova difficilmente come elemento descrittivo di processi elettrochimici.

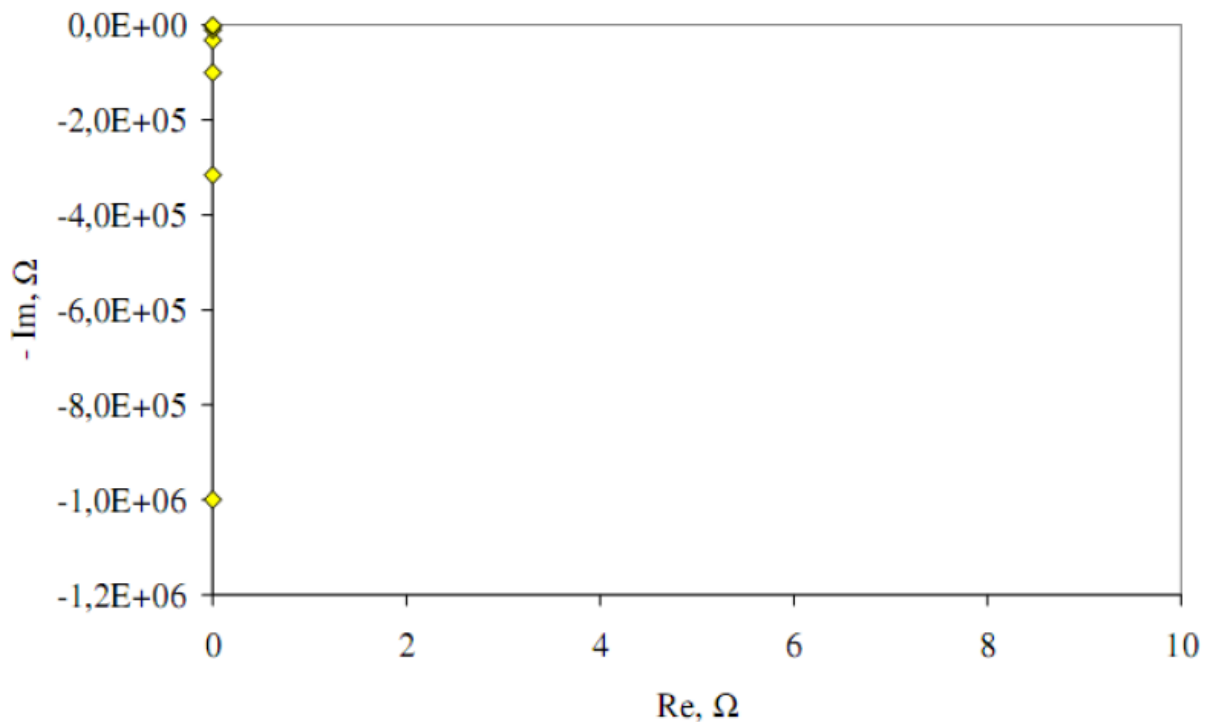


Figura 8.3.3: diagramma di Nyquist per un circuito costituito da una sola induttanza nell'intervallo di frequenze $10^{-3} - 10^3$ Hz ($L=1\text{mH}$).

Fisicamente l'induttanza rappresenta l'accumulo di energia magnetica o la formazione di flussi di elettroni o di altri trasportatori di carica autoindotti nel sistema.

8.3.4 ELEMENTO DI WARBURG

Questo elemento è stato sviluppato per descrivere fenomeni diffusivi e subdiffusivi che possono instaurarsi nel momento in cui all'elettrodo avviene una reazione redox. Può essere dunque visto come una sorta di impedenza dovuta al trasporto di massa, funzione della frequenza e del potenziale di input. Nel caso di movimento ionico, ad alte frequenze l'impedenza di Warburg è molto piccola poiché il campo elettrico varia molto più velocemente di quanto gli ioni possano rispondere e di conseguenza le specie che possono diffondere possono muoversi molto poco. Viceversa a basse frequenze tale impedenza assume notevole importanza dal momento che le particelle cariche riescono ad orientarsi nel verso del campo elettrico e quindi a diffondere con maggiore facilità.

L'impedenza di Warburg è definita come:

$$Z_W(j\omega) = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} + \frac{\sigma}{j\sqrt{\omega}}$$

Dove σ è il coefficiente di Warburg e vale:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_0^* \sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right)$$

D_0 e D_R sono rispettivamente i coefficienti di diffusione delle specie ossidante e riducente, C_0^* e C_R^* sono la concentrazione di bulk della specie ossidante e riducente, n è il numero di elettroni scambiati nella reazione, A è l'area dell'elettrodo, R è la costante ideale dei gas, T è la temperatura e F è la costante di Faraday.

8.3.5 ELEMENTO A FASE COSTANTE (CPE)

Un elemento a fase costante (Constant Phase Element, CPE) rappresenta una relazione empirica introdotta per descrivere la dipendenza dalla frequenza dell'impedenza di un elemento causata dalla rugosità o disomogeneità delle proprietà superficiali. L'impedenza di un generico elemento di fase è descritta dalla seguente relazione:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}$$

Dove A è un fattore di proporzionalità e n è un esponente che può assumere solo valori compresi tra 0 e 1 (figura 8.3.5). Da notare che per $n=1$ il CPE ha lo stesso comportamento di una capacità, se $n=-1$ il CPE diventa un induttore ideale e se $n=0$ si comporta come un resistore.

Il concetto di CPE è di per sé applicabile ad un qualunque elemento circuitale (R , L , C) con un'impedenza funzione della frequenza secondo un andamento che devia dall'idealità. Nella realtà si è però soliti applicare il concetto di CPE non a tutti i possibili elementi, ma solo ai condensatori con i quali si modellizzano strati di separazione di carica.

Ciò che in un condensatore ideale non viene considerato è la possibilità che avvenga dispersione di carica all'interfaccia e che ciò provochi una modifica della relazione che lega l'impedenza di un condensatore alla frequenza. Nella pratica sperimentale è uso frequente modellizzare un doppio strato di cariche con un CPE.

Si è infatti osservato che differenti tipi di interfacce vengono meglio descritti mediante l'uso di CPE in luogo dei comuni condensatori. L'utilizzo degli elementi a fase costante incrementa in modo marcato la bontà della regressione numerica in fase di individuazione dei parametri modellistici, ma, essendo un artefatto matematico privo di basi fisico-scientifiche, crea nuovi problemi interpretativi circa la natura fisica di questo elemento ed è per questo che non verrà utilizzato nel modello dell'OCST.

Riassumendo, fisicamente, nell'accezione di variante di un condensatore, un CPE rappresenta la possibilità di accumulo di carica in un doppio strato a cui si associa però un comportamento non ideale.

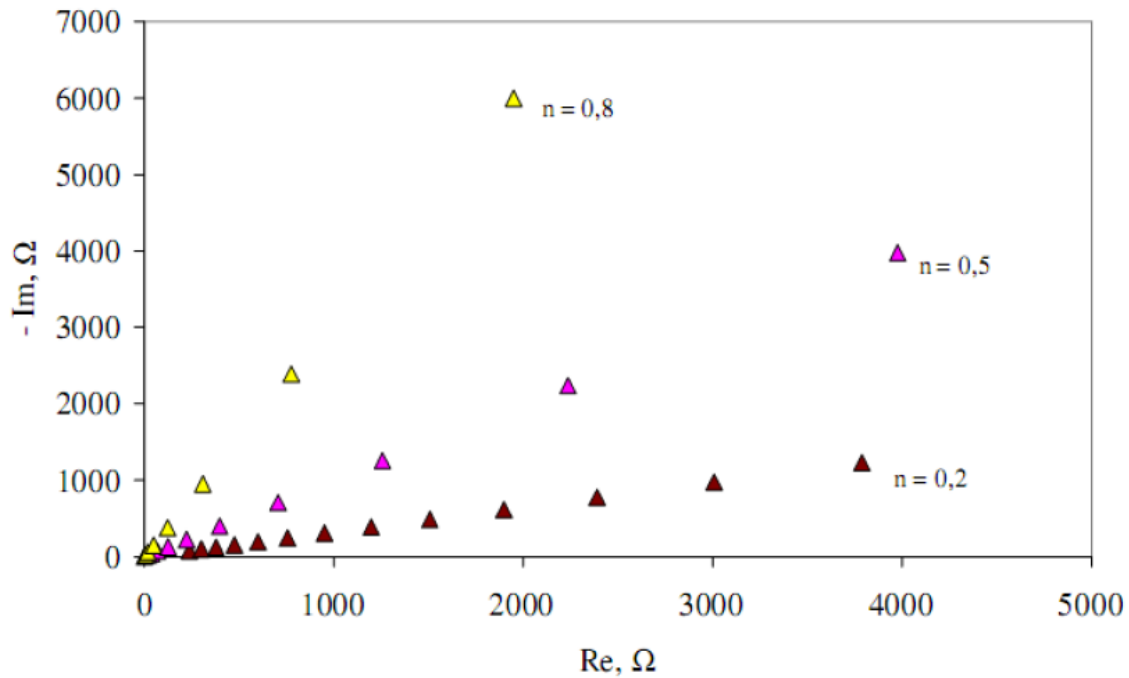


Figura 8.3.5: diagramma di Nyquist per un circuito costituito da un unico CPE nell'intervallo di frequenze $10^{-3} - 10^3$ Hz per diversi valori di n ($A=100$).

8.3.6 MODELLI ELETTROCHIMICI NOTEVOLI

Combinando gli elementi appena descritti si possono ottenere dei circuiti equivalenti i cui diagrammi di Nyquist ricalcano l'andamento dei dati sperimentali EIS, rendendo quindi più semplice la comprensione di tali dati tramite curve note.

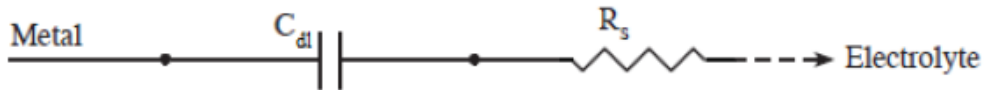
8.3.6.1 ELETTRODO A POLARIZZAZIONE IDEALE

È il caso più semplice di modellizzazione di un sistema interfaccia elettrodo/elettrolita, in cui si assume che sulla superficie elettrodica vi sia totale assenza di processi di sorta. In tali ipotesi l'interfaccia viene modellizzata come la serie fra componente resistiva della soluzione elettrolitica R_s e la componente capacitiva di doppio strato C_{dl} (figura 8.3.6.1).

L'impedenza complessiva quindi risulta essere:

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{1}{j\omega C_{dl}}$$

a)



b)

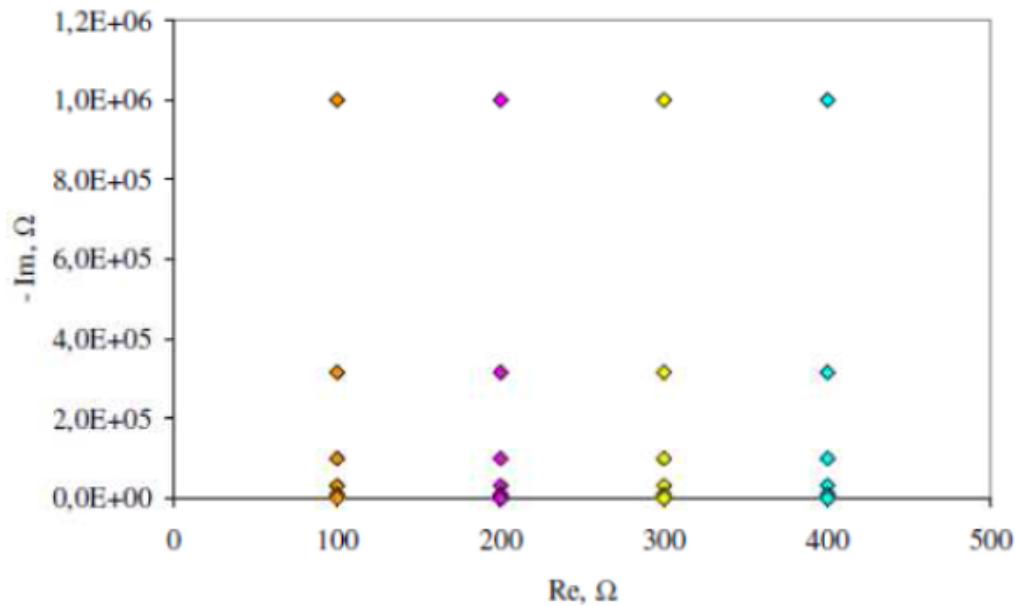


Figura 8.3.6.1: a) Modello circuitale dell'elettrodo polarizzabile; b) Simulazione del diagramma di Nyquist del circuito nell'intervallo di frequenze $10^{-3} - 10^3$ Hz per differenti valori di R_s ($C=1\text{mF}$)

8.3.6.2 ELETTRODO POLARIZZABILE

In tal caso si assume che all'elettrodo avvenga un processo di trasferimento di carica, quindi si deve aggiungere al modello precedente una componente di impedenza faradica posta in parallelo alla capacità di diffusione, in quanto la corrente entrante nel elettrodo è somma delle componenti di diffusione e di trasferimento di carica. La componente aggiuntiva è R_{ct} , la resistenza di trasferimento elettronico, per cui l'impedenza totale sarà:

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{R_{ct} \frac{1}{j\omega C_{dl}}}{R_{ct} + \frac{1}{j\omega C_{dl}}}$$

Il suo diagramma di Nyquist, in figura 8.3.6.2, corrisponde ad un semicerchio di raggio $R_{ct}/2$ e intercetta l'asse delle ascisse in due punti, uno coincidente con R_s (per $\omega \rightarrow \infty$) e uno coincidente

con $R_s + R_{ct}$ (per $\omega \rightarrow 0$). La componente immaginaria presenta un massimo di valore $R_{ct}/2$ in ω_0 , definita come:

$$\omega_0 = \frac{1}{R_{ct}C_{dl}} = \frac{1}{\tau}$$

Dove τ è detta costante di tempo del sistema.

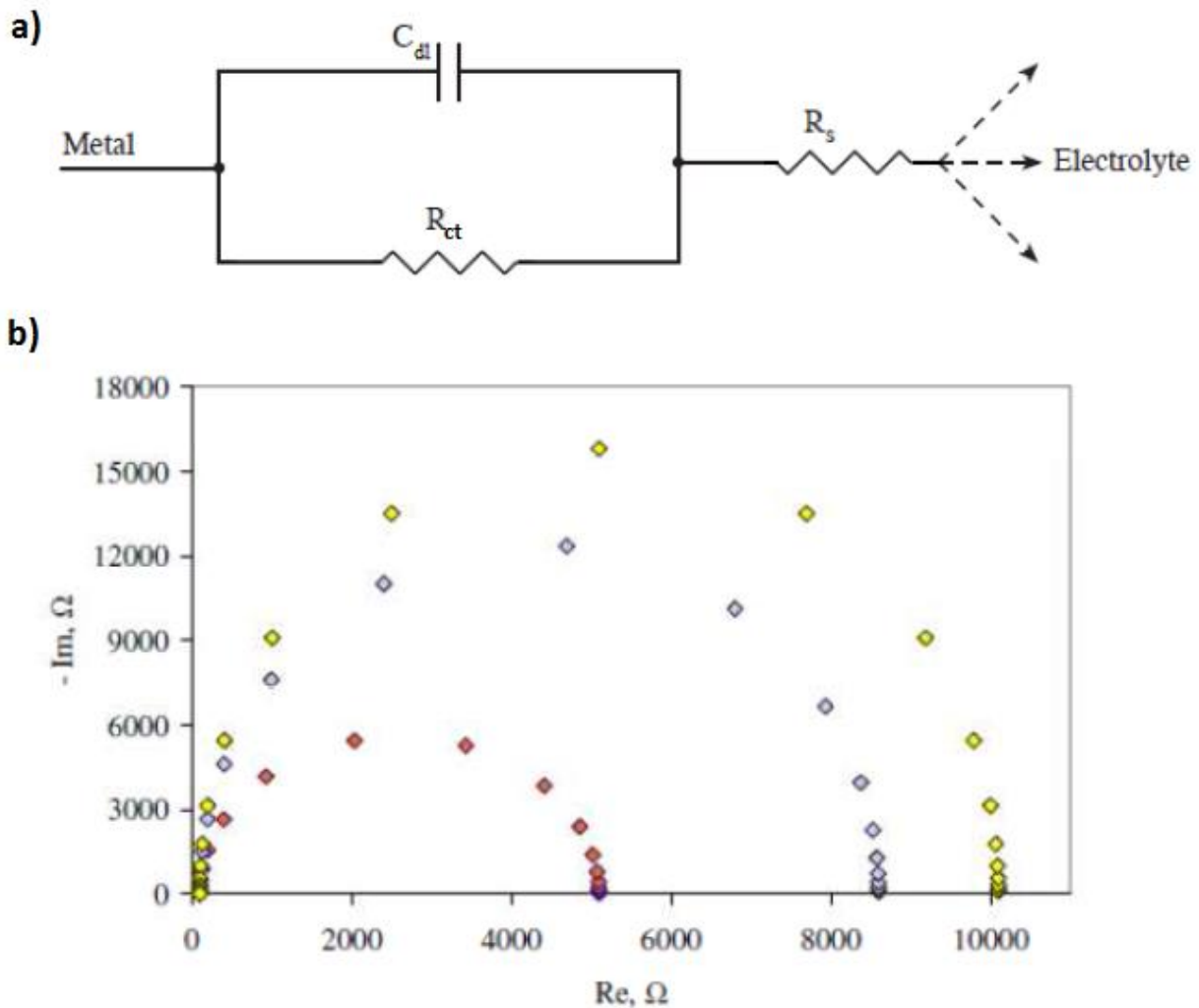


Figura 8.3.6.2: a) Modello circuitale dell'elettrodo polarizzabile; b) Simulazione del diagramma di Nyquist del circuito nell'intervallo di frequenze $10^{-3} - 10^3$ Hz per differenti valori di R_{ct} ($R_s=30\Omega$, $C=1\text{mF}$).

8.3.6.3 CELLA DI RANGLES

La cella di Randles è un circuito che descrive il comportamento di un elettrodo polarizzabile sulla cui superficie avvenga una reazione elettrochimica che risulti limitata, alle basse frequenze, dalla diffusione.

Dal punto di vista prettamente circuitale questo si traduce nell'aggiunta al modello precedente (figura 8.3.6.2) dell'impedenza dell'elemento di Warburg Z_W in serie con la resistenza di trasferimento elettronico R_{ct} . L'impedenza finale che si ottiene è pari a:

$$Z(j\omega) = R_s + \frac{\frac{1}{j\omega C_{dl}} \left(R_{ct} + \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \right)}{\frac{1}{j\omega C_{dl}} + R_{ct} + \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}}}$$

Il suo comportamento nell'arco complesso, come si nota in figura 8.3.6.3, è scomponibile in un arco di circonferenza alle alte frequenze e una retta alle basse frequenze: da tale comportamento si nota come Z_W divenga meno significativa all'aumentare della frequenza, e l'impedenza totale venga dominata dal parallelo fra C_{dl} e R_{ct} , ad indicare come i processi di trasferimento di carica prevalgano sui fenomeni diffusivi.

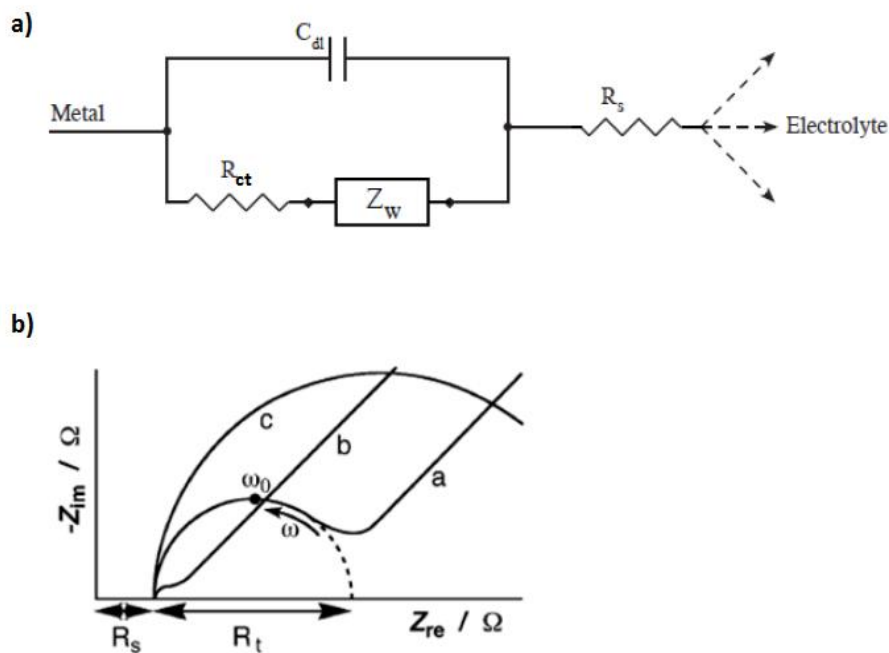


Figura 8.3.6.3: a) Modello circuitale della cella di Randles; b) Simulazione del diagramma di Nyquist del circuito per a) un elettrodo modificato in cui l'impedenza è controllata da C_{dl} (basse frequenze) e da R_{ct} (alte frequenze), b) un elettrodo modificato in cui l'impedenza è controllata da C_{dl} e c) un elettrodo modificato in cui l'impedenza è controllata da R_{ct} .

Al calare della frequenza diventa determinante il problema della diffusione dei reagenti all'elettrodo (retta Warburg). Aumentando invece la frequenza tale problema diventa trascurabile rispetto alla resistenza dell'interfase, alla polarizzazione e al trasferimento elettronico (semicerchio); e arrivando a frequenze ancora più alte anche questi processi restano esclusi, e così

si osserva solo la resistenza pura corrispondente al trasporto di carica in soluzione (tratto su asse reale vicino all'origine).

8.3.6.4 MODELLO DI DE LEVIE

Il modello di de Levie viene utilizzato per modellare elettrodi porosi. Ogni poro viene modellato come una linea di trasmissione. La linea di trasmissione modella la capacità a doppio strato distribuita e la resistenza dell'elettrolita distribuita. Per avere una stima della capacità a doppio strato i pori vengono assunti di forma cilindrica con lunghezza l e raggio r . Questo porta ad un circuito equivalente idealmente formato da un numero infinito di elementi RC.

L'impedenza di ogni poro è pari a:

$$Z_{deLevie} = \sqrt{R_0 Z_0} \coth \left(l \sqrt{\frac{R_0}{Z_0}} \right)$$

Dove R_0 è la resistenza dell'elettrolita per unità di lunghezza del poro e Z_0 è l'impedenza di interfaccia per unità di lunghezza del poro (figura 8.3.6.4).

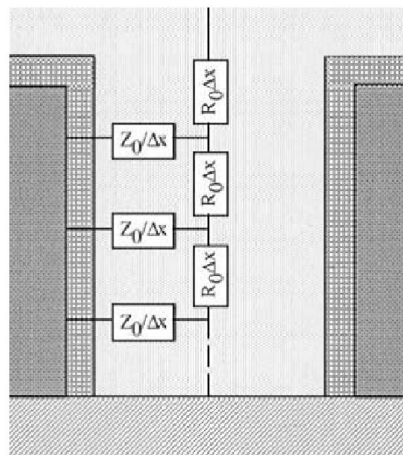


Figura 8.3.6.4: impedenza di de Levie.

R_0 e Z_0 possono essere espresse in funzione del raggio r nel seguente modo:

$$R_0 = \frac{\rho}{\pi r^2}$$

$$Z_0 = \frac{Z_{eq}}{2\pi r}$$

Dove Z_{eq} è l'impedenza dell'interfaccia per unità di superficie e ρ è la resistività dell'elettrolita per unità di lunghezza. L'impedenza sperimentale di un elettrodo poroso può quindi essere espressa come:

$$Z_{exp} = \frac{Z_{deLevie}}{n}$$

Dove n è il numero dei pori.

Si ottiene quindi:

$$Z_{exp} = \frac{\sqrt{\rho Z_{eq}}}{\sqrt{2\pi n r^{3/2}}} \coth \left(l \sqrt{\frac{2\rho}{r Z_{eq}}} \right)$$

8.4 MODELLO CIRCUITALE EQUIVALENTE PER L'INTERFACCIA ORGANICO/ELETTROLITA

Vediamo ora come è stata applicata la spettroscopia d'impedenza elettrochimica sugli STACK e la procedura sperimentale che ha permesso di derivare il modello circuitale equivalente.

Il protocollo sperimentale seguito si divide essenzialmente in nove parti:

1. preparazione del campione.
2. analisi della superficie del campione.
3. funzionalizzazione con PDL.
4. lavaggio con NaCl.
5. deposizione dell'NaCl.
6. protocollo EIS.
7. lavaggio con MilliQ.
8. 24h di asciugatura.
9. analisi della superficie del campione.

La prima fase, la preparazione dei campioni, è già stata descritta nel par. 6.1 quindi, dopo una breve introduzione del setup di misura utilizzato, verrà introdotta direttamente la seconda fase sperimentale ossia l'analisi superficiale del campione.

8.4.1 SETUP DI MISURA

La caratterizzazione dei dispositivi è stata sempre effettuata nel laboratorio MOSLAB (figura 8.4.1). È stato realizzato appositamente un porta campioni (figura 8.4.1 b,d), compatibile sia con gli STACK sia con gli OCST, che permette di contattare, a seconda delle necessità, sia l'elettrodo di Gate in ITO degli OCST o il pad in oro degli STACK, sia di creare, attraverso l'uso di un elettrodo in platino, il liquid Gate (inserto figura 8.4.1 d).

Il porta campioni è stato poi inserito all'interno di una black box completamente schermata dai disturbi esterni (figura 8.4.1 a) e collegato, tramite cavi coassiali, all'analizzatore di impedenza (figura 8.4.1 b,c).

Per le misure di impedenza sono stati usati un Schlumberger SI 1260 Impedance-Gain phase Analyser coadiuvato da un Keysight Parameter Analyzer E5263A (figura 8.4.1 c).

Per analizzare la superficie dei campioni sono state utilizzate due tecniche non invasive: la profilometria ottica (Polytec Micro System Analyzer MSA-500) (figura 8.4.1 e) e la microscopia elettronica a scansione ambientale (FEI quanta 200 ESEM) (figura 8.4.1 f) disponibile presso i laboratori del CE.A.S.C. (CEntro di Analisi e Servizi per la Certificazione) di Padova.

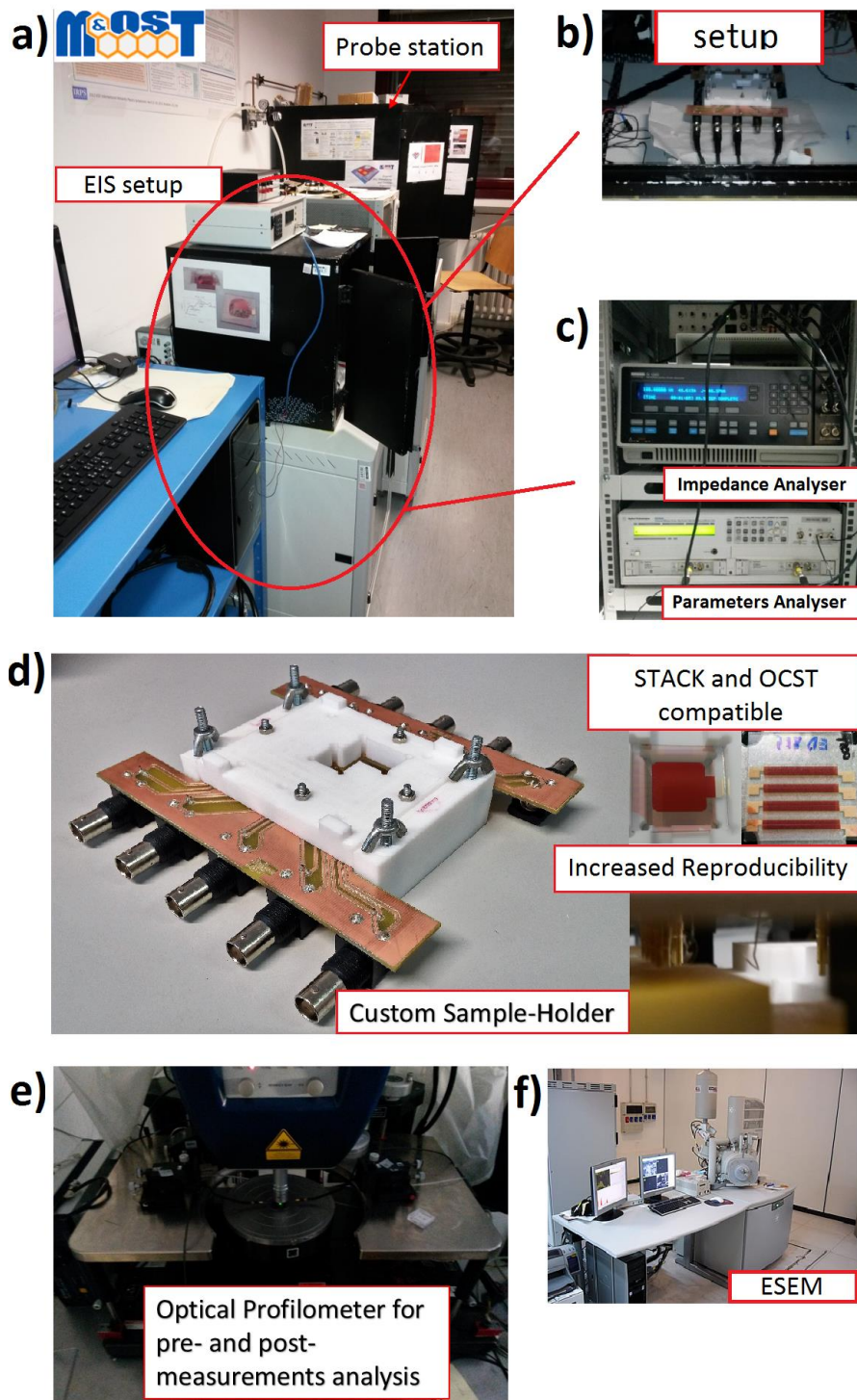


Figura 8.4.1: a) laboratorio MOSLAB; b) setup di misura; c) analizzatore di impedenza e analizzatore parametrico; d) porta campioni per STACK e OCST: nell'inserto in alto a destra è visibile lo STACK inserito nel portacampioni e l'OCST mentre in basso a destra è riportato l'elettrodo di platino che viene immerso nella soluzione; e) profilometro ottico; f) microscopio elettronico a scansione ambientale.

8.4.2 ANALISI DELLA SUPERFICIE DEL CAMPIONE

Sono state eseguite analisi della superficie dei campioni prima e dopo il protocollo di misura EIS per osservare gli effetti prodotti dai bias applicati sui dispositivi coperti dalla soluzione elettrolitica.

Per non alterare la struttura fisica e morfologica dei dispositivi, sono state applicate le due tecniche non invasive già menzionate ossia la profilometria ottica e la ESEM.

Gli studi condotti sulle superfici sono state condotte sempre su dispositivi a secco: prima dell'applicazione del protocollo EIS, i dispositivi sono stati studiati immediatamente dopo essere stati estratti dai contenitori nei quali erano conservati in atmosfera azotata per escludere qualsiasi contaminazione ambientale; dopo l'applicazione del protocollo EIS, i dispositivi sono stati prima lavati con acqua MilliQ e lasciati asciugare per 24h e poi è stato effettuato, ove possibile, lo studio delle superfici.

A differenza della classica tecnica SEM (Scanning Electron Microscopy) che, lavorando in alto vuoto, richiede la deposizione di uno strato di oro sul dispositivo, la ESEM (Environmental SEM) permette di analizzare la superficie sotto condizioni ambientali controllate e soprattutto senza alcuna deposizione superficiale. In questo modo si evita di alterare o danneggiare i dispositivi.

Il FEI quanta 200 ESEM utilizzato consente inoltre sia un'analisi morfologica sia un'analisi percentuale dei componenti chimici presenti nel materiale grazie a un rivelatore a raggi X.

Il profilometro ottico Polytec Micro System Analyzer MSA-500 è un vibrometro a microscopio che lavora senza contattare la superficie sfruttando l'interferometria laser ed è particolarmente utile per analizzare superfici riflettenti e nel nostro caso è stato utilizzato per comparare le condizioni degli elettrodi d'oro che è l'unico elemento riflettente dei dispositivi testati.

8.4.3 FUNZIONALIZZAZIONE CON PDL

Come già accennato nel capitolo 6, la realizzazione di biosensori dotati di un buon SNR richiede che le cellule possano aderire efficacemente sulla superficie del sensore.

Il metodo comunemente usato per facilitare l'adesione cellulare è trattare la superficie con una particolare proteina, la poly-D-lisina (PDL) e, per essere quanto più possibile vicini alle normali condizioni operative del sensore, anche i nostri campioni, prima di essere misurati, sono stati funzionalizzati con tale proteina.

La PDL è quindi stata deposta tramite una Pasteur sul dispositivo, mantenuto in un posto non ventilato per evitare di accelerare l'evaporazione della soluzione, ed è stata lasciata per 20 minuti sullo stesso.

Dopo 20 minuti, la PDL è stata rimossa con la massima attenzione e quel che rimane sulla superficie è un sottile strato di auto-assemblamento (SAM-Self Assembling Monolayer).

8.4.4 LAVAGGIO E DEPOSIZIONE CON NaCl

Subito dopo la funzionalizzazione con PDL e prima di sottoporre i dispositivi alle misure di impedenza, per eliminare qualsiasi contaminazione avvenuta a seguito della funzionalizzazione, i campioni sono stati lavati con la stessa soluzione elettrolitica (NaCl) che poi verrà utilizzata per le misurazioni. La superficie è quindi stata sciacquata tre volte con NaCl 0.1M lasciando ogni volta il campione a bagno per 1 minuto. Terminato il risciacquo, è stata applicata di nuovo la stessa soluzione e si sono iniziate le misure.

8.4.5 PROTOCOLLO EIS

Le misurazioni EIS sono state svolte in un range di frequenza compreso tra 50mHz e 500kHz sovrapponendo alla componente DC del segnale di polarizzazione una componente alternata di ampiezza 10mV (5mV picco-picco) per avere il migliore trade-off tra sensibilità e linearità del sistema, infatti aumentando l'ampiezza della componente AC aumenta la sensibilità, ma si rischia di non rispettare più la condizione di linearità richiesta.

Il setup di misura è stato attentamente calibrato su dei dispositivi di prova per essere sicuri della bontà dei dati acquisiti ed inoltre, per migliorare la comprensione e la rappresentazione dei dati in tutto il range di frequenze, è stata applicata una correzione in alta frequenza che ha permesso di eliminare i contributi spuri derivanti dalle non idealità dei cavi coassiali e dei porta campioni utilizzati.

Nonostante le normali condizioni operative per tali dispositivi si aggirino tra -1V a +1V, si è deciso di estendere il range dei bias applicati da -1.8V a +1V per avere un maggior numero di curve fittabili, per enfatizzare e comprendere meglio fenomeni fisici in atto e avere la possibilità di validare il modello in un'ampia gamma di condizioni operative. Da sottolineare che, i fenomeni

fisici che verranno descritti, sono fortemente dipendenti dal bias applicato e tendono a confondersi al diminuire del bias, rendendo in tal caso difficile l'interpretazione dei risultati.

È stato quindi applicato sia sullo STACK che sull'OCST il seguente protocollo di misura:

- Prima misura a bias 0V.
- Misure a bias positivi: +0.4V, +0.6V, +0.7V, +0.8V, +0.9V, +1V.
- Seconda misura a bias 0V.
- Misure a bias negativi: -1V, -1.2V, -1.4V, -1.6V, -1.8V, -2V.
- Terza e ultima misura a bias 0V.

I bias sono stati applicati appositamente per un tempo di circa 2,5h sullo STACK e 5h sull'OCST per aumentare le condizioni di stress dei dispositivi e per dimostrare come questi possano sostenere la loro condizione operativa per lungo tempo.

La polarizzazione è stata applicata all'elettrodo d'oro, mantenendo a massa l'elettrodo di platino immerso nella soluzione elettrolitica.

Inoltre per eliminare eventuali effetti transitori, ogni misura EIS inizia dopo l'applicazione per 5 minuti del rispettivo bias.

8.4.6 DERIVAZIONE DEL MODELLO

Dai dati estrapolati dalle misurazioni di impedenza è stato ricavato il modello circuitale equivalente presentato in figura 8.4.6. La trattazione presentata di seguito si riferisce a bias negativi (il caso dei bias positivi viene omessa ma è del tutto duale) ed è valida per STACK e OCST.

Con riferimento alla figura 8.4.6a, quando all'elettrodo d'oro viene applicato un bias negativo $-V_B$, gli ioni negativi presenti nell'elettrolita si allontanano dall'interfaccia con il semiconduttore e contemporaneamente gli ioni positivi si spostano verso l'interfaccia stessa formando un strato compatto di Helmholtz.

Si crea dunque una capacità geometrica C_G le cui armature sono l'elettrodo d'oro da una parte e lo strato compatto di carica all'interfaccia dall'altra e la funzione di dielettrico viene svolta dal P13.

Ma l'accumulo di ioni positivi all'interfaccia comporta anche a ridosso della stessa un accumulo di elettroni nel semiconduttore e si forma così un doppio strato elettrico (double layer), modellato da una capacità equivalente C_{dl} , che è di fondamentale importanza per conferire al dispositivo l'abilità di poter comunicare in modo bidirezionale (stimolando e registrando segnali cellulari) con

il mondo cellulare. Come già descritto nel par. 8.3.6.3, il modello comunemente usato per descrivere l'interfaccia elettrolita/semiconduttore o elettrolita/metallo è la cella di Randles (figura 8.3.6.3). Questo modello include la capacità di doppio strato C_{dl} , la resistenza di trasferimento di carica R_{ct} che descrive la velocità con cui avviene il trasferimento di carica, e l'elemento (impedenza) di Warburg Z_W che definisce i fenomeni diffusivi all'interno del doppio strato.

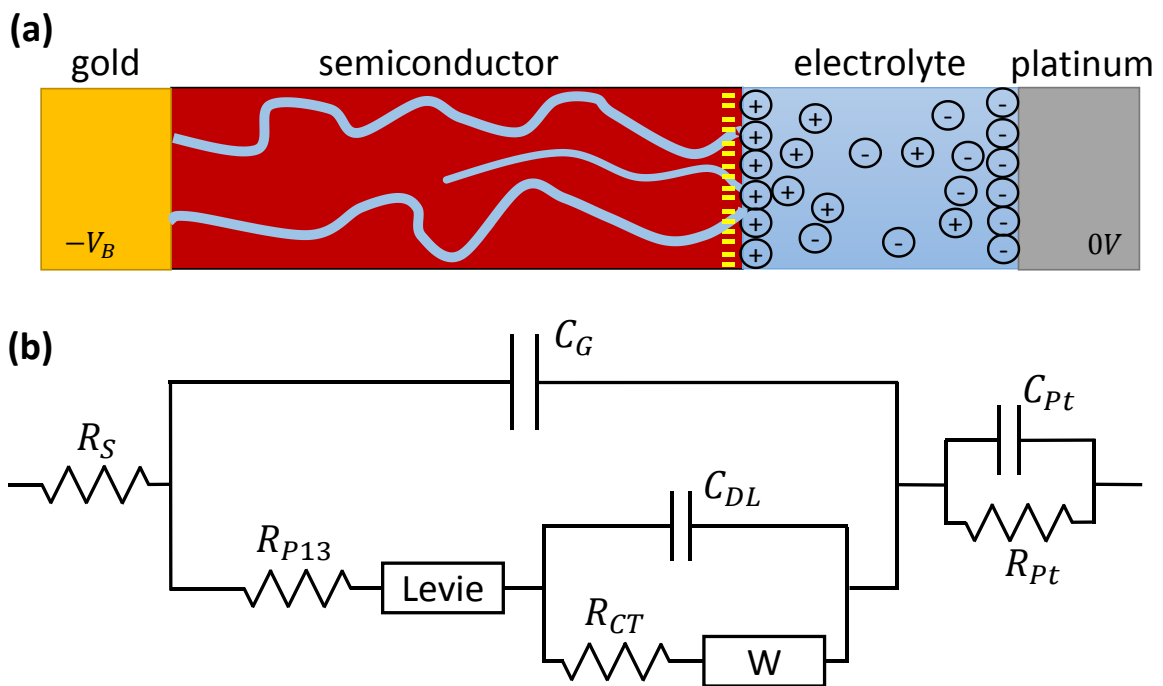


Figura 8.4.6: a) rappresentazione schematica dello STACK quando viene applicato un bias negativo; b) modello circuitale equivalente della struttura rappresentata in figura a.

La resistenza R_S modella sia la conduzione nel bulk (elettrolita) sia le resistenze dei contatti mentre la R_{P13} è la resistenza del semiconduttore.

Quando il bias viene applicato per un tempo sufficientemente elevato (2,5h nel caso degli STACK e 5h nel caso degli OCST), gli ioni iniziano a percolare attraverso il semiconduttore e raggiungono l'elettrodo d'oro iniziando a reagire con esso attraverso reazioni di elettrolisi (figura 5.4.6a). Da sottolineare che tale fenomeno si verifica a tutti i bias ma ovviamente viene accelerato e accentuato per bias elevati.

La percolazione, oltre a essere evidente dalle misure di impedenza che tra poco verranno presentate, è stata anche dimostrata attraverso le due tecniche di analisi superficiale descritte nel par. 8.4.2.

Nel caso degli STACK la percolazione e la conseguente corrosione dell'oro ha portato al completo distacco del semiconduttore (figura 8.4.6.1).

Nel caso degli OCST (figura 8.4.6.2, figura 8.4.6.3 e figura 8.4.6.4) sono chiaramente visibili formazioni di cavità sulla superficie.

Con l'analisi morfologica (figura 8.4.6.2) e l'analisi spettrale composizionale dell'ESEM (figura 8.4.6.3) si osserva una percentuale di oro pari al 25.02% fuori dalla cavità e 7.55% nella cavità dimostrando chiaramente che il fenomeno percolativo attraverso il semiconduttore è in atto e che l'elettrolita reagisce con l'oro corrodendolo e causando, come negli STACK, il distacco del P13.

Tramite profilometro (figura 8.4.6.4) sono nettamente visibili le cavità associate all'assenza di oro dal momento che questo è l'unico elemento riflettente del dispositivo.

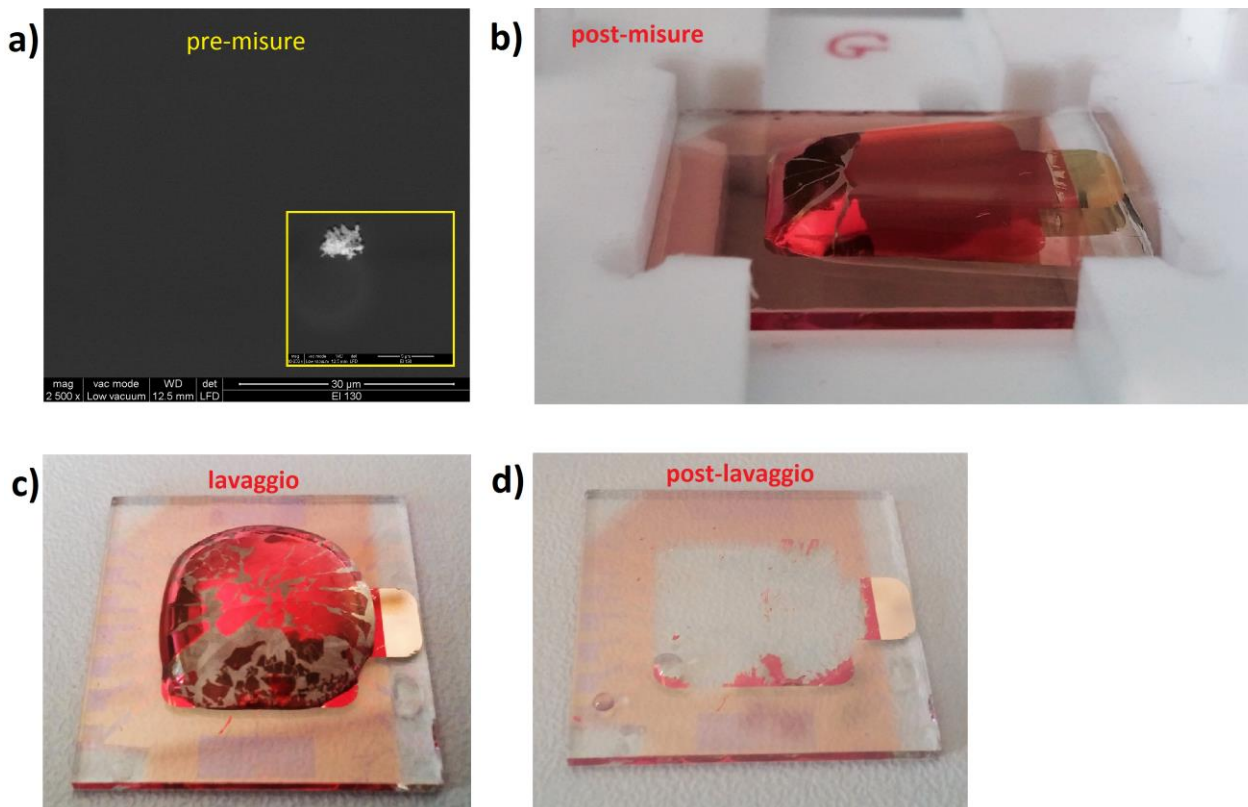


Figura 8.4.6.1: a) immagine ESEM rappresentativa dell'intero campione prima del ciclo di misura: non sono presenti difetti, nell'inserito l'oggetto bianco è un granello di polvere ed è utile come prova della messa a fuoco del fascio elettronico; b) campione subito dopo la misura EIS; c) lavaggio del campione con milliQ; d) campione dopo i cicli di lavaggio.

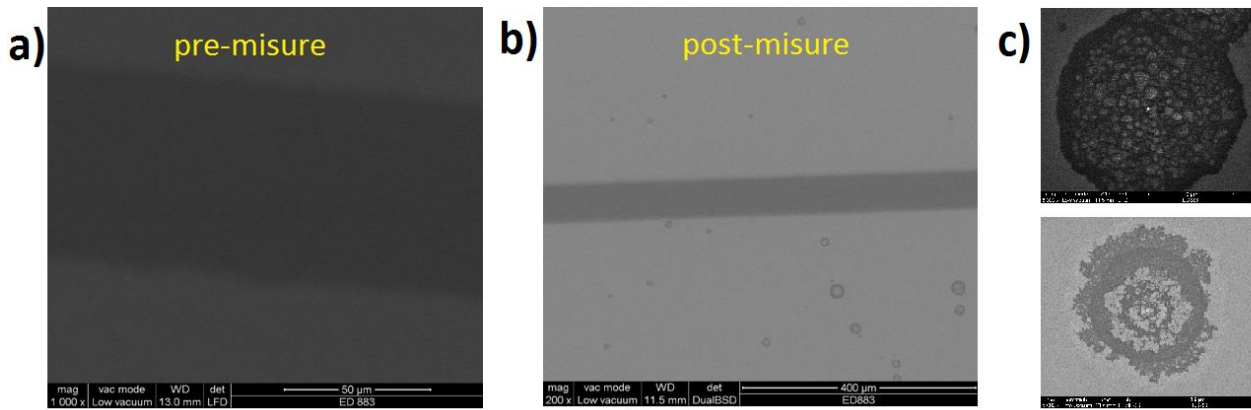


Figura 8.4.6.2: a) immagine ESEM del canale del dispositivo rappresentativa dell'intero campione acquisita prima del ciclo di misura: non sono presenti difetti di produzione; b-c) immagini ESEM acquisite dopo le misurazioni e i lavaggi del campione: sono visibili diverse cavità dovute alla percolazione dell'elettrolita attraverso il P13.

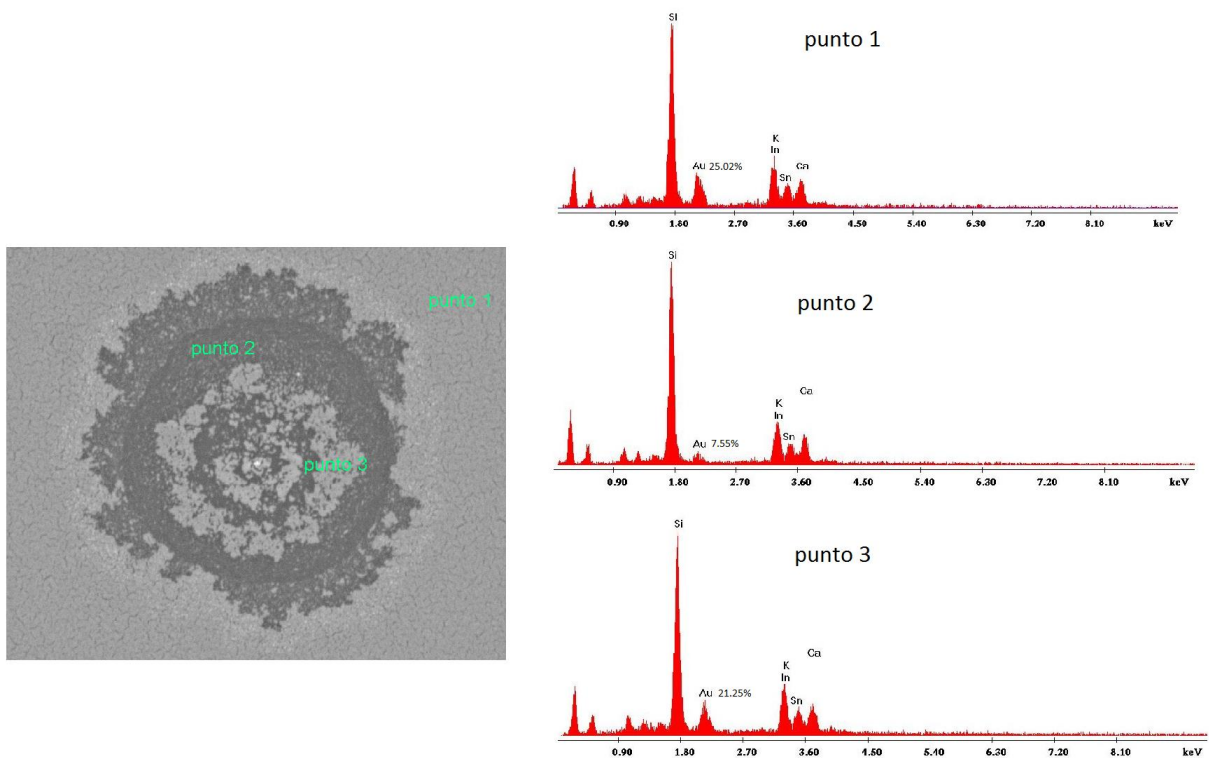


Figura 8.4.6.3: analisi spettrale che prova ulteriormente che la soluzione è in grado di permeare attraverso il semiconduttore e di instaurare reazioni di elettrolisi con l'oro.

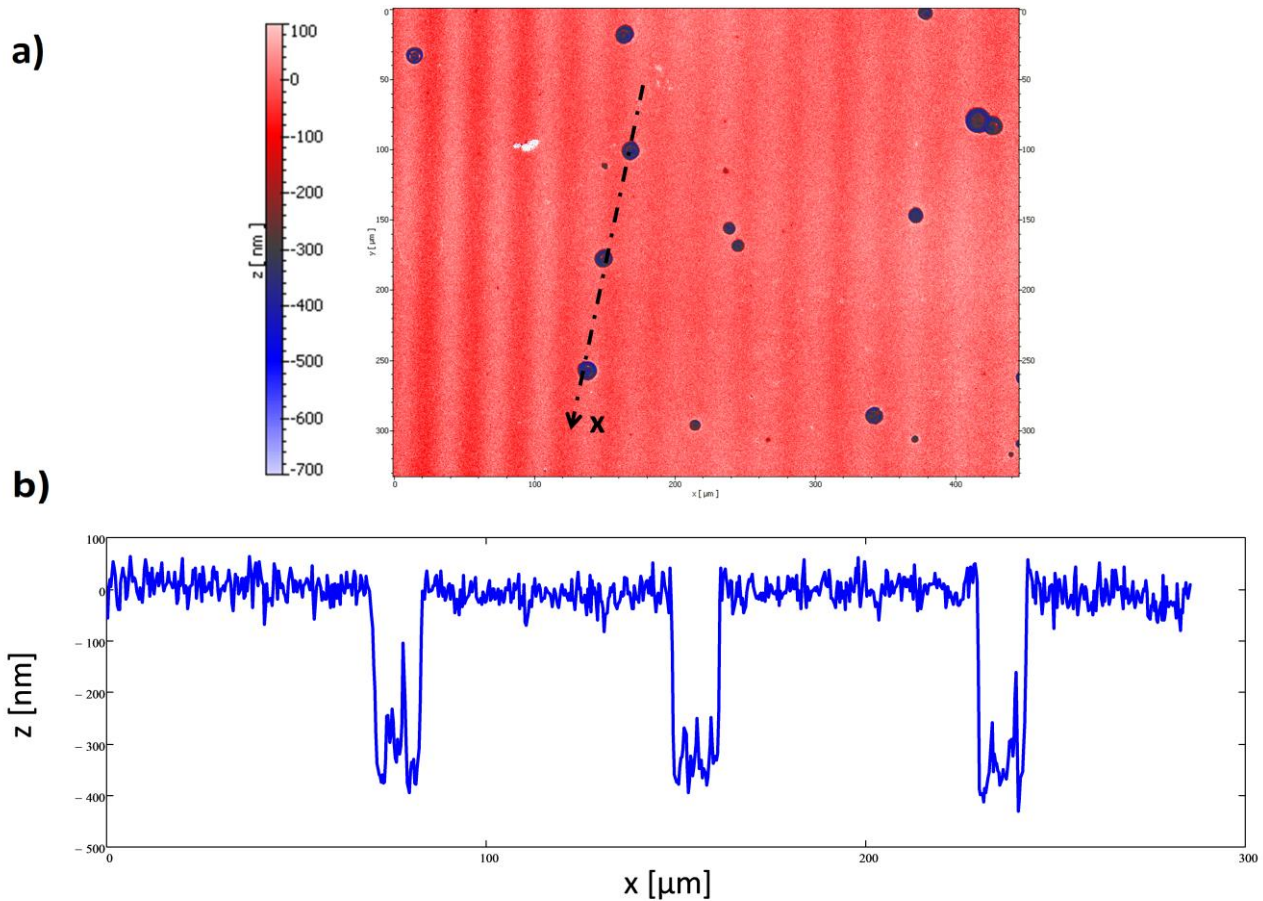


Figura 8.4.6.4: a) profilo bidimensionale della superficie dell'OCST che mostra la presenza di diverse cavità; b) profilo monodimensionale della superficie lungo la freccia evidenziata in figura (a).

Per modellare il fenomeno percolativo è stata utilizzata l'impedenza di de Levie (par. 8.3.6.4). Tale impedenza è stata già utilizzata con successo per gli elettrodi porosi e modella l'interfaccia elettrodo/elettrolita come una linea di trasmissione (figura 8.4.6.5a).

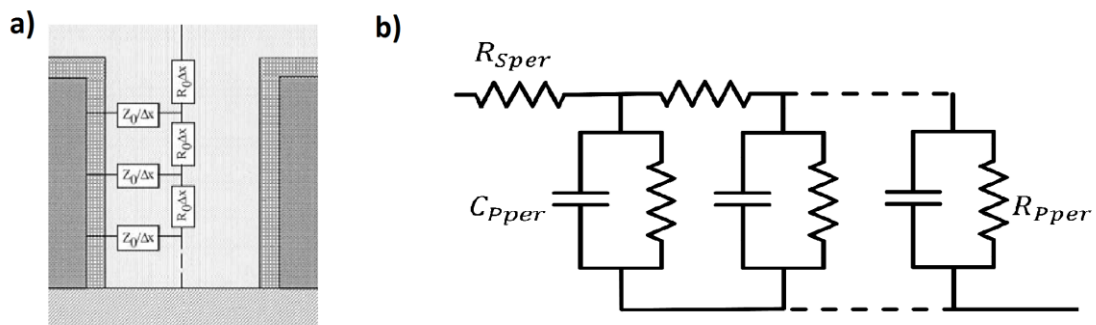


Figura 8.4.6.5: impedenza di de Levie: a) caso applicativo generico; b) modello utilizzato per STACK e OCST.

Con riferimento alla figura 8.4.6.5, R_0 corrisponde a R_{sper} e descrive la resistenza della soluzione all'interno del poro, mentre Z_0 è il parallelo di R_{pper} e C_{pper} che modellano invece il trasferimento di carica tra l'elettrolita e il semiconduttore.

Infine, per un corretto fitting dei dati ed estrapolazione dei parametri, è stato tenuto conto anche dell'elettrodo di platino che può essere modellato come un parallelo di una capacità C_{pt} e di una resistenza R_{pt} (figura 8.4.6b) aventi la stessa natura fisica di C_{dl} e R_{ct} rispettivamente.

Descritto quindi il modello circuitale, vengono di seguito riportati i risultati delle misure di impedenza sugli STACK ai vari bias con i relativi fit (da figura 8.4.6.6 a figura 8.4.6.14) ottenuti implementando il modello descritto attraverso un programma appositamente realizzato.

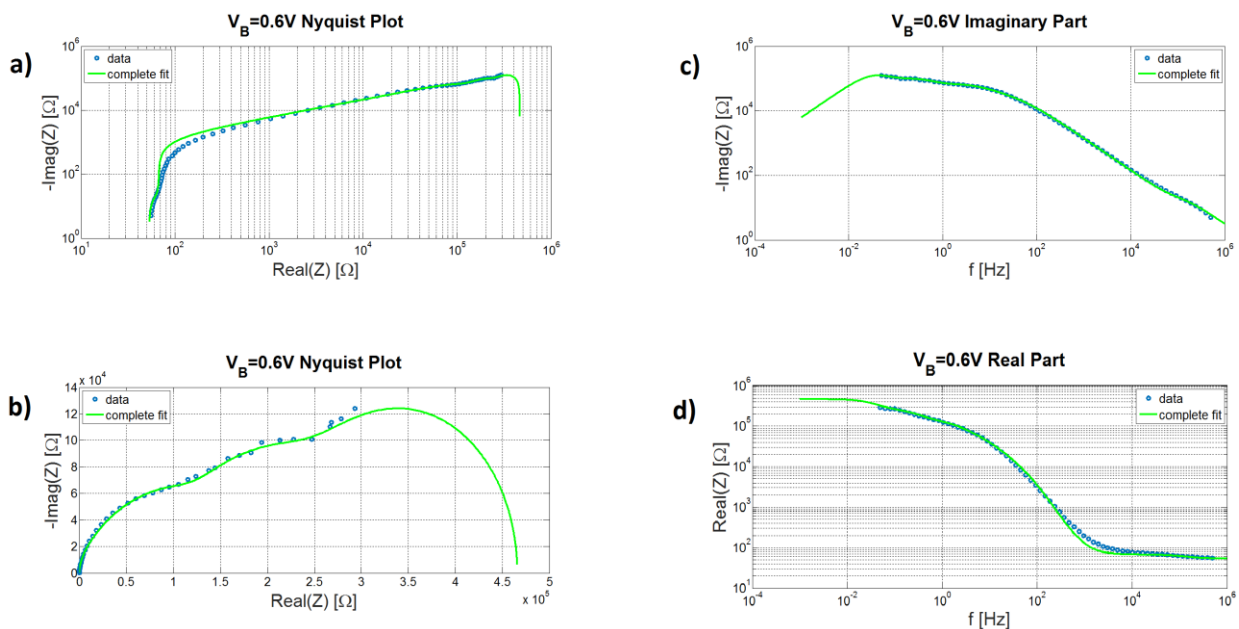


Figura 8.4.6.6: misure EIS su STACK con bias 0.6V: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

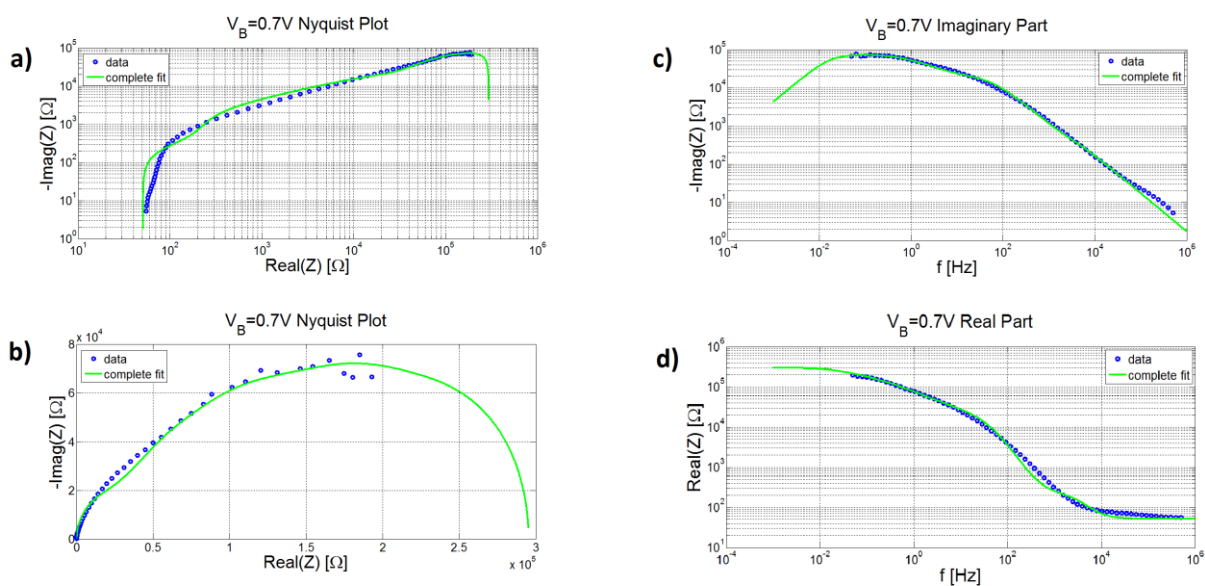


Figura 8.4.6.7: misure EIS su STACK con bias 0.7V: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

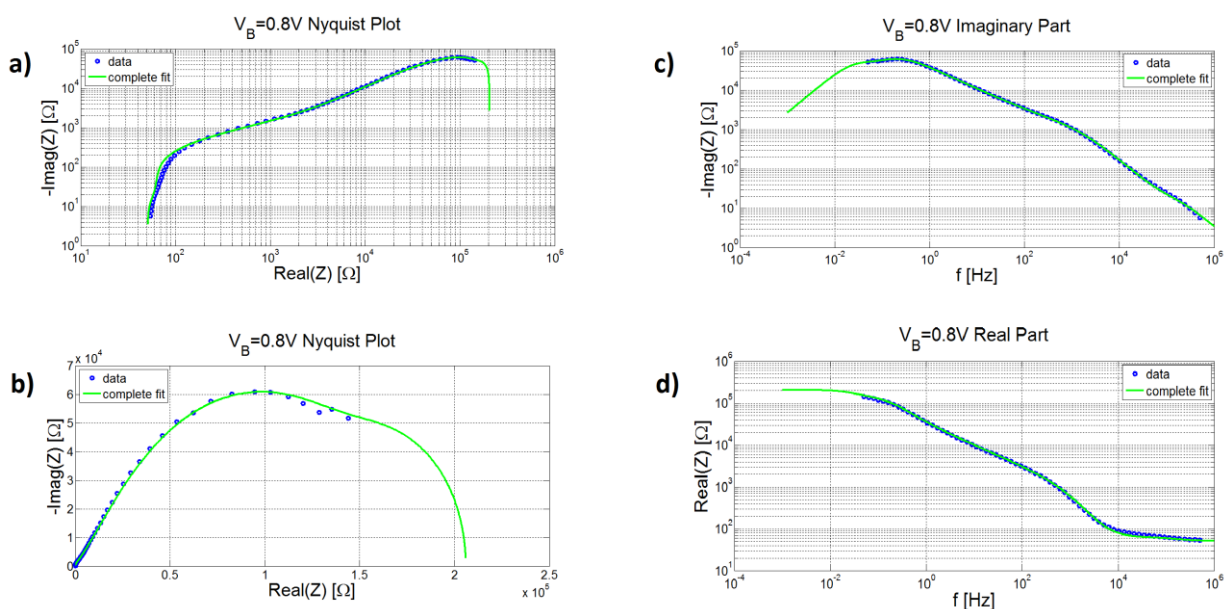


Figura 8.4.6.8: misure EIS su STACK con bias 0.8V: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

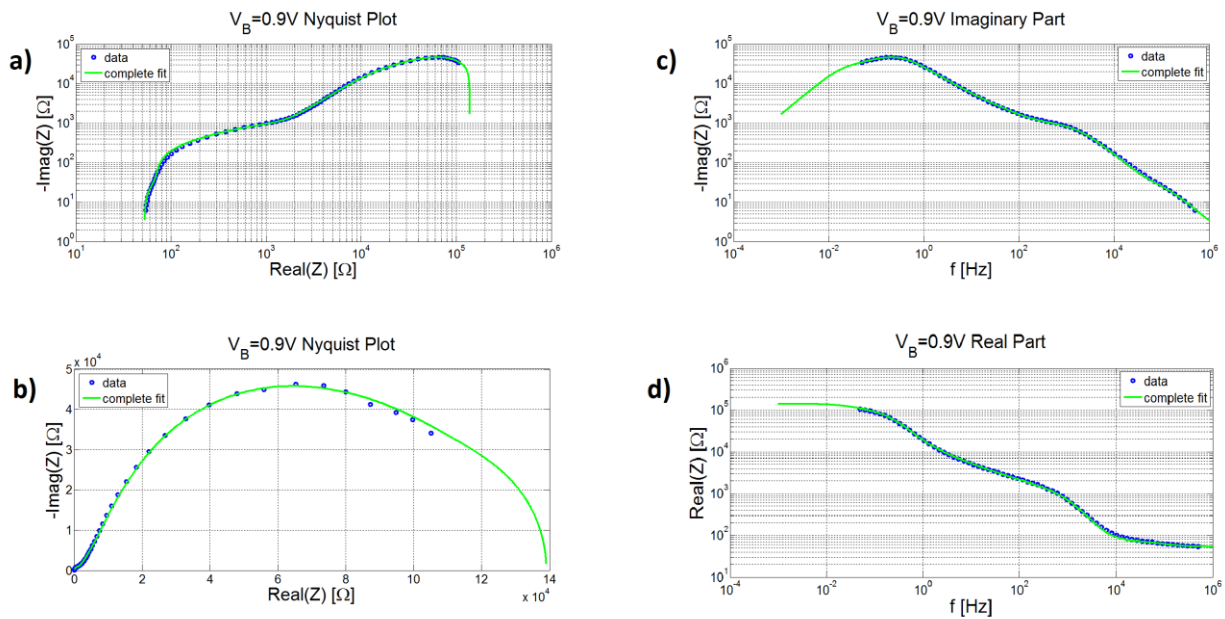


Figura 8.4.6.9: misure EIS su STACK con bias 0.9V: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

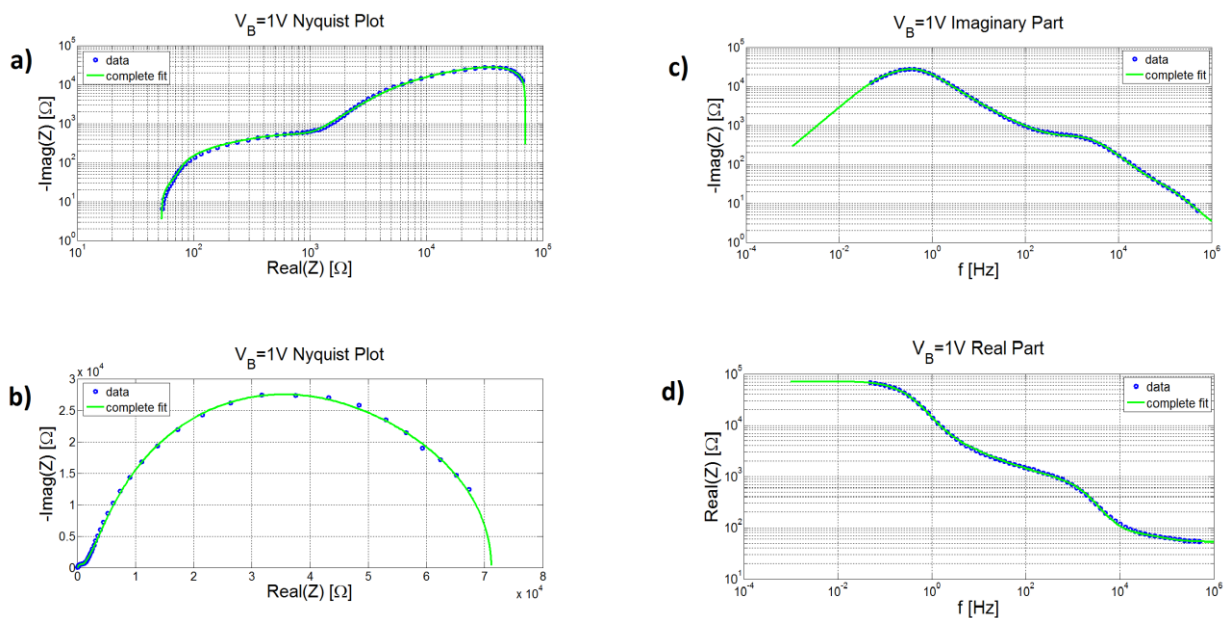


Figura 8.4.6.10: misure EIS su STACK con bias 1V: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

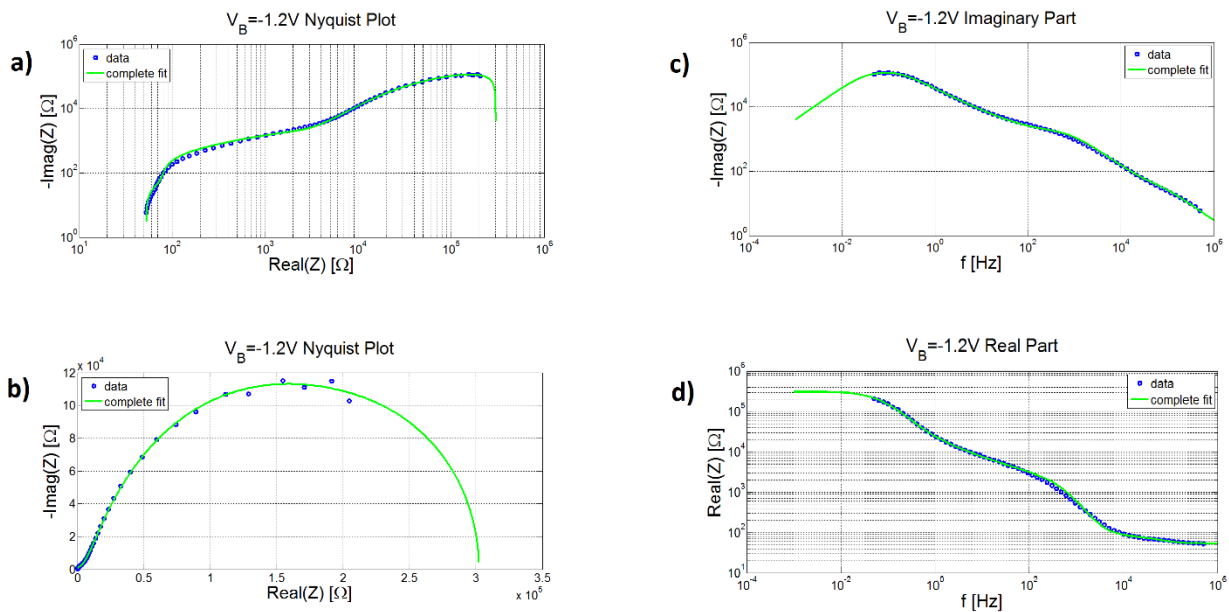


Figura 8.4.6.11: misure EIS su STACK con bias $-1.2V$: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

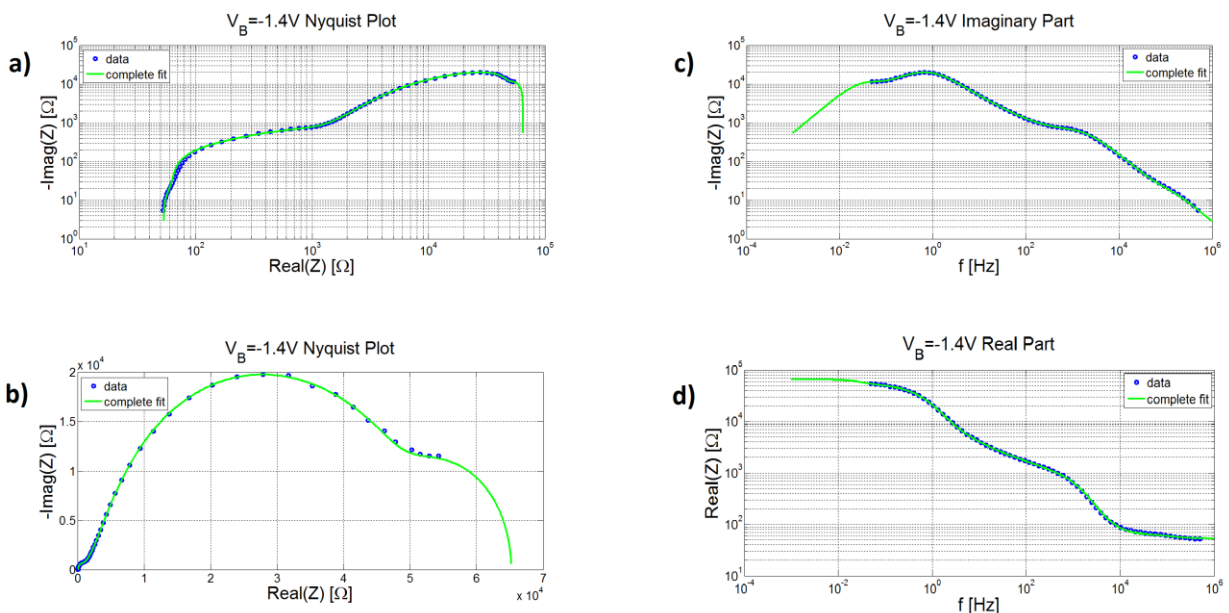


Figura 8.4.6.12: misure EIS su STACK con bias $-1.4V$: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

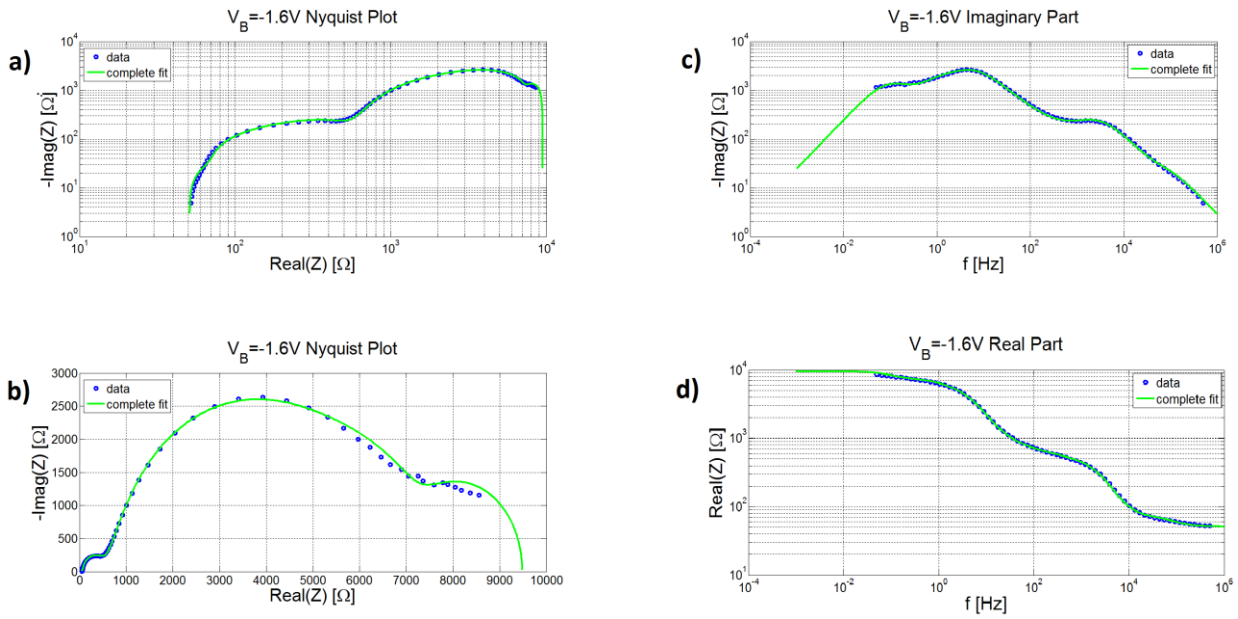


Figura 8.4.6.13: misure EIS su STACK con bias $-1.6V$: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

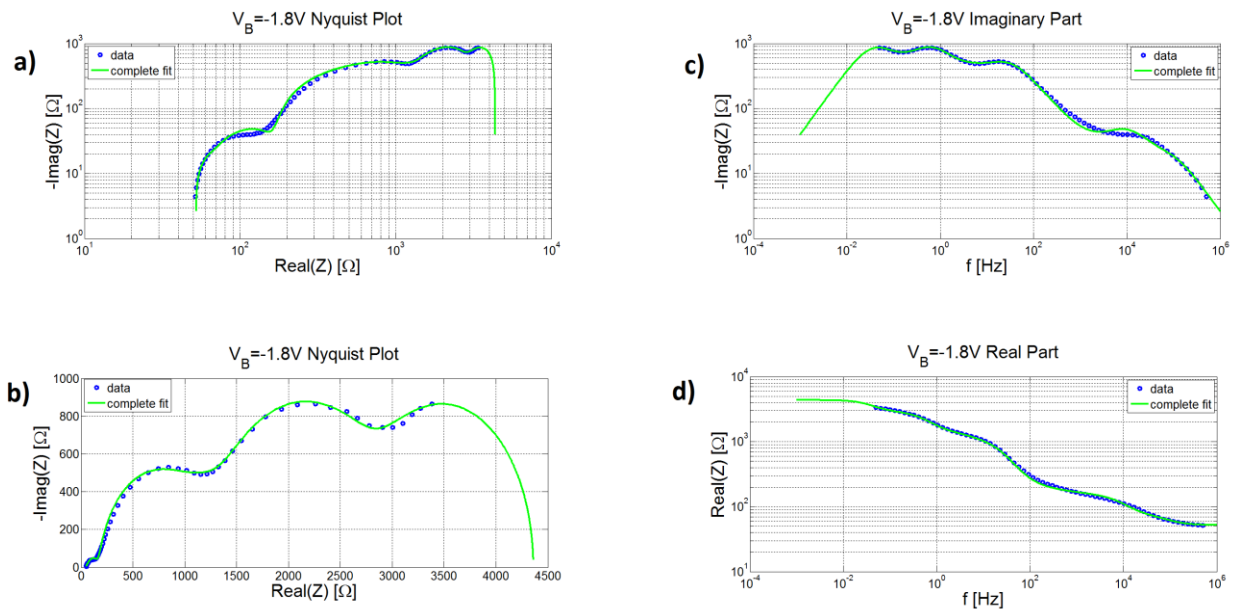


Figura 8.4.6.14: misure EIS su STACK con bias $-1.8V$: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

I risultati mostrano che, per interpolare correttamente i dati ricavati dalle EIS, bisogna necessariamente introdurre il contributo della percolazione (impedenza di de Levie) che compare infatti non solo nel caso in cui, per un bias in modulo elevato, la caratteristica presenti quattro lobi (figura 8.6.4.14), ma anche per bias più bassi dove cala il numero dei lobi osservati.

Infatti al diminuire della polarizzazione, i lobi, e conseguentemente i vari contributi fisici ad essi associati, tendono a confondersi (in termini di frequenza) ma questo non vuole dire che scompaiono i processi fisici in atto.

In figura 8.6.4.15 sono riportate le frequenze di taglio, in funzione dei bias applicati, di tutti i fenomeni fisici presenti. Si osserva chiaramente come i vari contributi seguano tutti un andamento ben definito e tendono a sovrapporsi in frequenza al diminuire della polarizzazione.

In particolare, ad ulteriore dimostrazione della bontà dei dati ricavati, si osservi dalla tabella in figura 8.4.6.16, come la capacità geometrica, il platino e la diffusione, in accordo con quanto ci si aspetta, mantengono un andamento praticamente costante al variare del bias applicato.

Inoltre è evidente che la percolazione non è causata dalle elevate polarizzazioni applicate sul dispositivo ma è sempre presente ed è quindi un fenomeno fisico intrinseco del dispositivo.

Da sottolineare anche che la capacità del doppio strato (C_{dl}) varia a seconda del tipo di polarizzazione (positiva o negativa) evidenziando come la natura del dispositivo cambi a seconda delle specie ioniche adsorbite e quindi delle reazioni chimiche che avvengono all'interfaccia semiconduttore/elettrolita.

Il modello è stato quindi esteso con successo anche all'OCST e i relativi risultati sono presentati in figura 8.4.6.17, 8.4.6.18, 8.4.6.19.

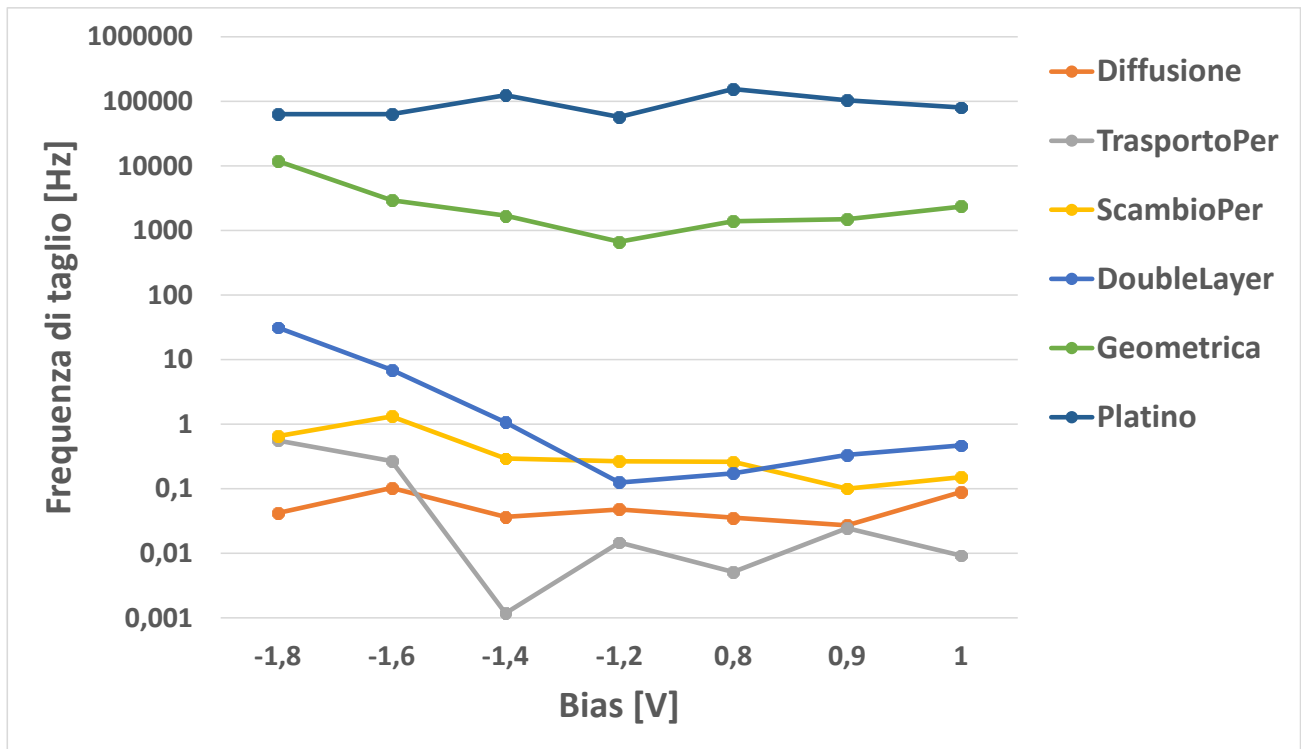


Figura 8.4.6.15: frequenze di taglio dei vari contributi fisici nello STACK.

STACK fitting parameters												
V_B [V]	R_S [Ω]	R_{P13} [k Ω]	C_G [nF]	R_{Sper} [k Ω]	R_{Pper} [k Ω]	C_{Pper} [μ F]	R_{CT} [k Ω]	C_{DL} [μ F]	R_D [k Ω]	τ_d [s]	R_{Pt} [Ω]	C_{Pt} [nF]
-1.8	51.48	0.068	196	1.42	1.22	200	0.69	7.36	1.86	9.6356	25.3314	98.7
-1.6	51.7	0.423	128	7.24	1.46	82.3	3.03	7.56	2.63	3.9499	21.1946	118
-1.4	53.04	0.920	102	407	1.63	333	19.9	7.51	18.5	11.011	10.7	120
-1.2	53.04	2.31	103	220	12.2	49.4	183	6.98	65.7	8.446	25.7282	108
0.8	51.064	1.25	91.1	622	12.3	49.7	64.7	14.2	525.6	11.3522	11.5327	89
0.9	53.04	1.12	95.1	125	30.4	52.2	44.6	10.7	29.5	15	17.2468	88.9
1	53.04	0.763	88.8	112	6.78	155	34.3	9.91	8.5	4.5613	21.4054	92.8

Figura 8.4.6.16: parametri estrapolati con il modello descritto per lo STACK.

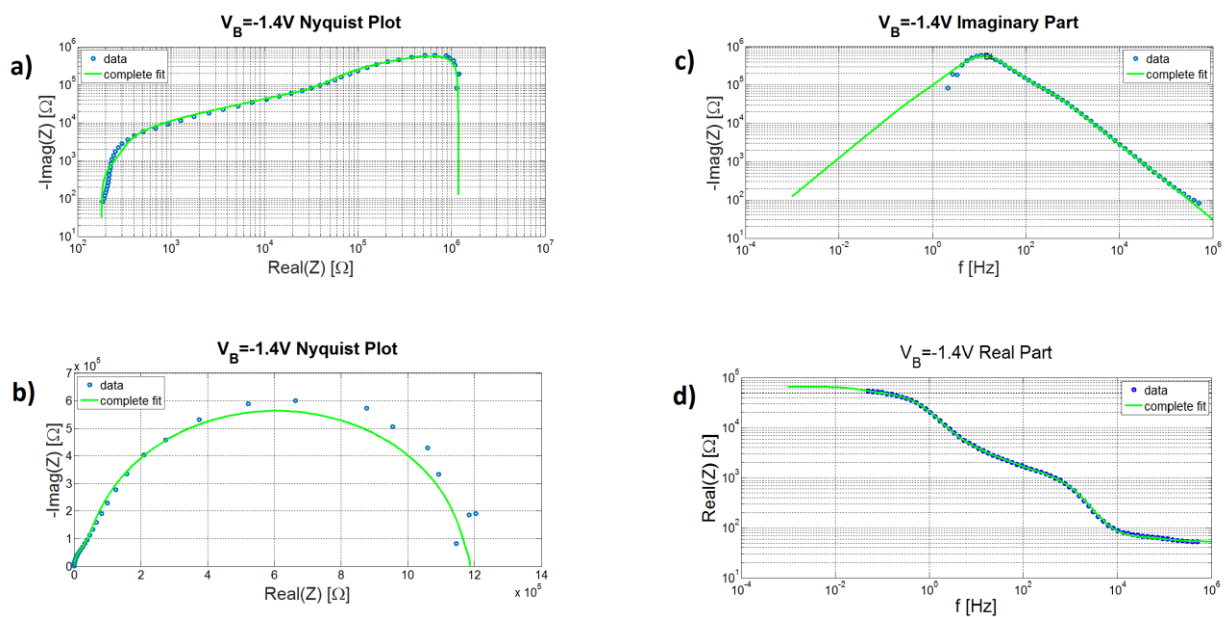


Figura 8.4.6.17: misure EIS su OCST con bias -1.4V: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

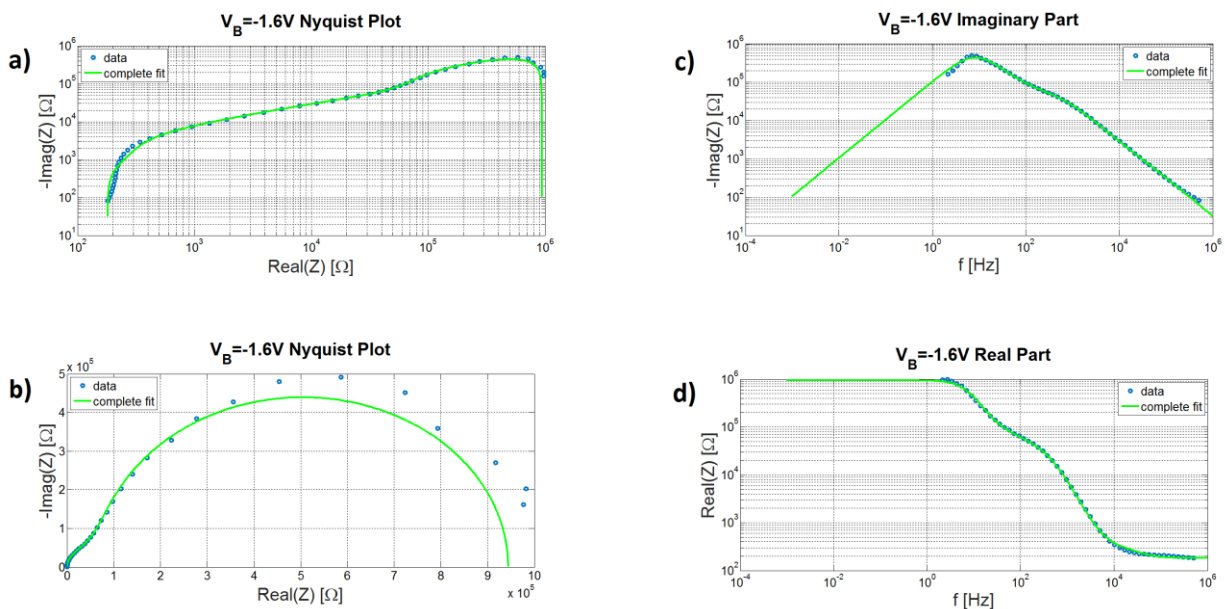


Figura 8.4.6.18: misure EIS su OCST con bias -1.6V: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

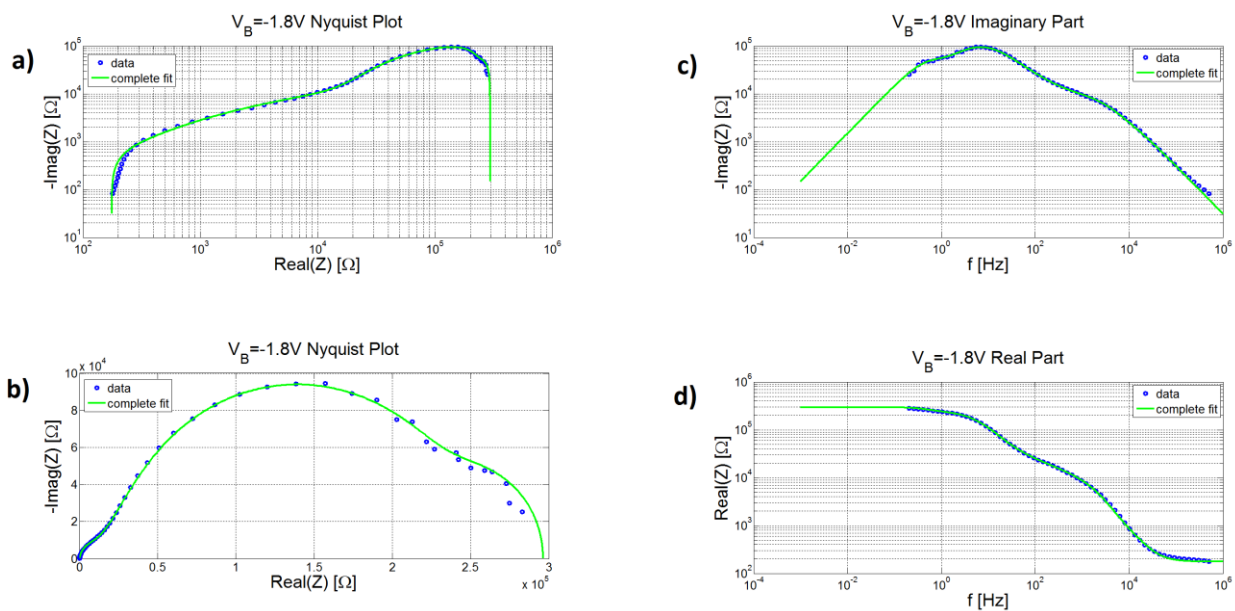


Figura 8.4.6.19: misure EIS su OCST con bias -1.8V: a) diagramma di Nyquist in scala log-log; b) diagramma di Nyquist in scala lineare; c) andamento della parte immaginaria in funzione della frequenza in scala log; d) andamento della parte reale in funzione della frequenza in scala log.

9 CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stato studiato l'OCST (Organic Cell Stimulating and Sensing Transistor), un biosensore per interfacciamento neuronale basato sul P13, un composto organico perilenico.

Non essendoci alcuna trattazione teorica su tale dispositivo ed essendo il suo studio tuttora in atto, si è deciso innanzitutto di approfondire, con l'aiuto di diverse tecniche di caratterizzazione, la risposta dinamica di transistor a film sottile organici (OTFT) realizzati con differenti materiali (compreso il P13), per poi passare ad analizzare e modellizzare l'OCST partendo dallo studio di strutture più semplici, gli STACK.

Gli OTFT analizzati sono stati realizzati con semiconduttori sia di tipo n (P13 e NT4N) che di tipo p (P5 e DH4T) ed è stato mostrato come sia possibile analizzarne la risposta dinamica tramite caratterizzazioni impulsive. La durata del transitorio di corrente è legata alla profondità dei livelli energetici delle bande LUMO e HOMO che limitano la velocità di formazione e svuotamento del canale. Questo implica forti conseguenze nelle applicazioni biosensoristiche dei transistor perché viene limitata la velocità di risposta agli impulsi cellulari, con il conseguente rischio di non riuscire a rilevarli, nella caratterizzazione dei dispositivi e in generale in tutte quelle applicazioni (circuitaria di controllo dei display organici, RFID stampabili, driver per display) dove la velocità di accensione/spengimento è di fondamentale importanza.

Si è passati quindi allo studio dell'OCST, presentando e discutendo gli studi che ne validano l'utilizzo come sensore in ambito biomedicale, dimostrando come esso sia perfettamente biocompatibile, capace di stimolare i neuroni primari e registrarne la risposta con un SNR molto più elevato rispetto alle tecnologie oggi disponibili (MEAs) e mantenendo inalterate le proprie proprietà elettroniche anche dopo lunghi periodi di trattamento in vitro.

Partendo poi dall'analisi e dallo studio di strutture semplificate dell'OCST, dette STACK, è stato ricavato e discusso un innovativo modello circuitale per la descrizione e definizione dei vari fenomeni fisici che avvengono all'interfaccia con la soluzione elettrolitica. Il modello, valido per STACK e OCST, è di fatto applicabile a tutte le celle elettrolitiche che presentano elettrodi ricoperti da un semiconduttore organico o più in generale da un materiale poroso.

Malgrado le potenzialità dell'OCST, ci sono ancora una serie di problematiche che ne limitano il funzionamento. Innanzitutto c'è il problema della percolazione ionica: gli ioni della soluzione riescono a filtrare attraverso il film di semiconduttore innescando reazioni di elettrolisi con l'elettrodo di oro e alterando quindi la qualità del segnale cellulare misurato.

È quindi necessario migliorare il processo produttivo e le tecniche di deposizione e capire effettivamente se il P13 sia la scelta giusta o se convenga esplorare soluzioni alternative.

Bisogna poi approfondire il comportamento dell'OCST in funzione della temperatura operativa e capire come questa incida sul comportamento complessivo del dispositivo e sulla mobilità dei portatori all'interno del semiconduttore e degli ioni in soluzione.

10 BIBLIOGRAFIA

- [1] *Dispense di Elettronica Organica e Molecolare*, Andrea Cester.
- [2] P. Lin, F. Yan, *Organic Thin-Film Transistor for Chemical and Biological Sensing*, *Adv. Mater.* 24 (2012) 34-51.
- [3] A. Poghossian, S. Ingebrandt, A. Offenhäusser, M. J. Schöning, *Field-effect devices for detecting cellular signals*, *Seminars Cell Develop. Biol.* 20 (2009) 41-48.
- [4] C. Huang, S. Barlow, and S. R. Marder, "*Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics*", *J. Org. Chem.*, 2011, 76, 2386-2407.
- [5] M. Frega, V. Pasquale, M. Tedesco, M. Marcoli, A. Contestabile, M. Nanni, L. Bonzano, G. Maura, M. Chiappalone, *Cortical cultures coupled to Micro-Electrode Arrays: A novel approach to perform in vitro exitotoxicity testing*, *Neurotoxicol. Teratol.* 34 (2012) 116-127.
- [6] J. T. Mabeck, G. G. Malliaras, *Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors*, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 343-353.
- [7] D. Khodagholy, T. Doublet, P. Quilichini, M. Gurfinkel, P. Leleux, A. Ghestem, E. Ismailova, T. Hervé, S. Sanaur, C. Bernard, G. G. Malliaras, *In vivo recordings of brain activity using organic transistors*, *Nature Commun.* 4 (2013) Art. ID 1575.
- [8] S. Toffanin, V. Benfenati, A. Pistone, S. Bonetti, W. Koopman, T. Posati, A. Sagnella, M. Natali, R. Zamboni, G. Ruani, and M. Muccini, "*N-type perylene-based organic semiconductors for functional neural interfacing*", *J. Mater. Chem. B*, 2013, 1, 3850-3859
- [9] V. Benfenati, S. Toffanin, S. Bonetti, G. Turatti, A. Pistone, M. Chiappalone, A. Sagnella, A. Stefani, G. Generali, G. Ruani, D. Saguatti, R. Zamboni, M. Muccini, *A transparent organic transistor structure for bidirectional stimulation and recording of primary neurons*, *Nat. Mat.* 12 (2013) 672-680.
- [10] B. O'Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, *Nature* 353 (1991) 737-740.
- [11] P. Simon, Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*, *Nat. Mat.* 7 (2008) 845-854.
- [12] R. Kötz, M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors*, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483-2498.
- [13] J. Liu, I. Engquist, M. Berggren, *Double-Gate Light-Emitting Electrochemical Transistor: Confining the Organic p-n Junction*, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 12224-12227.
- [14] Q. Wang, J.-E. Moser, M. Grätzel, *Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells*, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14945-14953.
- [15] J. Halme, P. Vahermaa, K. Miettunen, P. Lund, *Device Physics of Dye Solar Cells*, *Adv. Mat.* 22 (2010) E201-E234.
- [16] J. Bisquert, F. F.-Santiago, *Impedance spectroscopy: A general Introduction and application to dye-sensitized solar cells*, in *Dye-sensitized Solar Cells*, first ed., CRC Press, 2010.
- [17] F. Belhachemi, S. Raël, B. Davat, *A physical based model of power electric double-layer supercapacitors*, *IEEE Industry Applications Society Annual Meeting* 6 (2000) 3069-3076.
- [18] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. D.-Tanguy, B. O.-Bouamama, *Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements*, *J. Power Sources* 159 (2006) 905-913.
- [19] O. E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O. R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, *Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes*, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2109-2116.
- [20] R. Porrazzo, S. Bellani, A. Luzio, E. Lanzarini, M. Caironi, M. R. Antognazza, *Improving mobility and electrochemical stability of a water-Gate polymer field-effect transistor*, 15 (2014) 2126-2134.
- [21] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, second ed., Wiley J. and Sons, USA, 2005.
- [22] D. R. Franceschetti, J. R. Macdonald, *Electrode kinetics, equivalent circuits, and system characterization: Small-signal conditions*, *J. Electroanal. Chem.* 82 (1977) 271-301.
- [23] Y. H. Kim, N. S. Baek, Y. H. Han, M.-A. Chung, S.-D. Jung, *Enhancement of neuronal cell adhesion by covalent binding of poly-D-lysine*, *J. Neurosci. Methods* 202 (2011) 38-44.
- [24] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, second ed., Wiley J. and Sons, USA, 2001.
- [25] P. Sharma, T. S. Bhatti, *A review on electrochemical double-layer capacitors*, *Energy Convers. Manage.* 51 (2010) 2901-2912.
- [26] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, first ed., Elsevier, USA, 2007.
- [27] E. B. Randles, *Kinetics of Rapid Electrode Reactions*, *Disc. Faraday Soc.* 1 (1947), 11-19.
- [28] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Diffusion Impedance, Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, [Online] BioLogic Science Instrumentation, 2012.
- [29] O. Stern, *Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht*, *Z. Elektrochem.* 30 (1924) 508-516.
- [30] R. de Levie, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng* 6 (1967) 329.

- [31] T. Cramer, A. Kyndiah, M. Murgia, F. Leonardi, S. Casalini, F. Biscarini, *Double layer capacitance measured by organic field effect transistor operated in water*, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 143302.
- [32] A. Hauch, A. Georg, *Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at platinum electrode in dye-sensitized solar cells*, Electrochim. Acta 46 (2001) 3457-3466.
- [33] H. Keiser, K. D. Beccu, and M. A. Gutjahr, *estimation of the Pore Structure of Porous electrodes by Impedance Measurements*, Electrochim. Acta 21 (1976) 539-543.
- [34] H.-K. Song, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, L. H. Dao, *Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution*, Electrochim. Acta 44 (1999) 3513-3519.
- [35] H. Sirringhaus, "Reliability of Organic Field-Effect Transistors," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 38/39, pp. 3859-3873, Oct. 2009.
- [36] M. Pope, and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, 2nd ed., Oxford University Press, 1999.
- [37] D. Bisi, A. Stocco, M. Meneghini, F. Rampazzo, A. Cester, G. Meneghesso, and E. Zanoni, "High-voltage double-pulsed measurement system for GaN-based power HEMTs," *Reliability Physics Symposium, 2014 IEEE International*, Jun. 2014
- [38] M. Meneghini, C. De Santi, T. Ueda, T. Tanaka, D. Ueda, E. Zanoni, and G. Meneghesso, "Time- and Field-Dependent Trapping in GaN-Based Enhancement-Mode Transistors With p-Gate," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 33, no. 3, Mar. 2012.
- [39] J. M. Tirado, J. L. Sanchez-Rojas, and J. I. Izpura, "Trapping effects in the transient response of AlGaIn/GaN devices," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 54, no. 3, pp. 410-417, Mar. 2007.
- [40] C. Petit, D. Zander, K. Lmimouni, M. Ternisien, D. Tondelier, S. Lenfant, and D. Vuillaume, "Gate pulse electrical method to characterize hysteresis phenomena in organic field effect transistor," *Org. Electron.*, vol. 9, no. 6, pp. 979-984, Dec. 2008.
- [41] C. Ucurum, H. Siemund, H. Göbel, "Impact of electrical measurement parameters on the hysteresis behaviour of pentacene-based organic thin-film transistor," *Org. Electron.*, vol. 11, pp. 1523-1528, Sept. 2010.
- [42] K. Manoli, M. M. Patrikoussakis, M. Magliulo, L. M. Dumitru, M. Y. Mulla, L. Sabbatini, and L. Torsi, "Pulsed voltage driven organic field-effect transistors for high stability transient current measurements," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 10, pp. 2372-2380, Oct. 2014.
- [43] *IEEE Standard for Test Methods for the Characterization of Organic transistors and Materials*, IEEE Standard 1620™, 2008.
- [44] Y. Liang, C. D. Frisbie, H.-C. Chang, and P. P. Ruden, "Conducting channel formation and annihilation in organic field-effect structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 2, pp. 024514-1-024514-6, Jan. 2009.
- [45] R. Coehoom, and P. A. Bobbert, "Effects of Gaussian disorder on charge carrier transport and recombination in organic semiconductors," *Phys. Status Solidi A*, vol. 209, no. 12, pp. 2354-2377, Dec. 2012.