

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Corso di Laurea in Fisica

# TIPS-pentacene come rivelatore di raggi-X

Relatore:  
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:  
Luca Possanzini

Correlatore:  
Dott. Andrea Ciavatti

Sessione II  
Anno Accademico 2014/2015

*A nonno Ottavio*

*"Per quanto le leggi della matematica si riferiscano alla realtà, esse non sono certe, e per quanto siano certe, esse non si riferiscono alla realtà."*

*Albert Einstein*

# Sommario

Il presente lavoro di tesi si inserisce all'interno del progetto europeo i-FLEXIS il cui obiettivo è lo sviluppo di un sensore di raggi X innovativo, affidabile, a basso costo e basato su componenti eterogenei organici. Attualmente, i rivelatori di radiazione ionizzante a stato solido fanno uso di materiali inorganici e sono ampiamente impiegati in ambito medico, industriale e come dispositivi per la sicurezza. Le scoperte scientifiche degli ultimi anni nell'ambito dei semiconduttori organici hanno evidenziato che tali materiali sono sensibili alla radiazione ionizzante e il loro utilizzo permette di realizzare rivelatori diretti di raggi-X, convertendo fotoni in segnale elettrico. Questi dispositivi sono caratterizzati da flessibilità, possibilità di lavorare a temperatura ambiente, basso costo di produzione, poca energia di alimentazione, alta sostenibilità ambientale e dalla possibilità di coprire grandi aree. Tutte queste proprietà concorrono ad incrementare sempre più l'attenzione e l'interesse dei ricercatori in questo relativamente nuovo mondo: i semiconduttori organici.

In questa tesi sono stati esaminati cinque diversi campioni di TIPS-pentacene con la finalità di evidenziare quali si prestino meglio come rivelatori di raggi-X. I campioni sono tutti in diverse forme e spaziano dal cristallo singolo ai film sottili, con particolare attenzione al comportamento dei cristalli singoli cresciuti mediante processi di stampa direttamente sul substrato. Per quanto riguarda i semiconduttori organici, la frazione di raggi-X assorbita dai materiali è molto piccola e non è in grado di giustificare il segnale misurato. Si è effettuato inoltre un confronto tra la risposta dei campioni alla luce visibile e alla radiazione ionizzante per comprendere il meccanismo di generazione e rivelazione delle cariche in seguito all'assorbimento di raggi-X.

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>vi</b>
<b>1 Semiconduttori organici</b>	<b>1</b>
1.1 Carbonio e coniugazione . . . . .	1
1.2 Differenza tra semiconduttori inorganici ed organici . . . . .	4
1.3 Meccanismi di conduzione . . . . .	5
1.3.1 Mobilità . . . . .	5
1.3.2 Trasporto di carica . . . . .	7
1.4 Fotogenerazione di cariche . . . . .	8
1.5 Crescita dei cristalli singoli . . . . .	10
1.6 TIPS-pentacene . . . . .	12
<b>2 Apparato sperimentale</b>	<b>14</b>
2.1 Keithley 6517A . . . . .	14
2.2 Apparato sperimentale per caratterizzazioni elettriche . . . . .	15
2.3 Irraggiamento con luce visibile . . . . .	16
2.3.1 LED blu ( $\lambda = 375\text{nm}$ ) . . . . .	16
2.3.2 LED infrarosso ( $\lambda = 950\text{nm}$ ) . . . . .	19
2.4 Irraggiamento con raggi-X . . . . .	20
2.4.1 Produzione di raggi-X . . . . .	20
2.4.2 Tubo al molibdeno . . . . .	22
2.4.3 Rivelazione di raggi-X . . . . .	23
2.5 Campioni analizzati . . . . .	24
2.5.1 Drop-cast (DC) . . . . .	24
2.5.2 Cristallo singolo free-standing (FS) . . . . .	26
2.5.3 Cristalli singoli stampati sul substrato (PR) . . . . .	26
<b>3 Risultati dell'irraggiamento con luce visibile</b>	<b>29</b>
3.1 Protocollo per l'analisi del campione . . . . .	29
3.2 Misure sui campioni irraggiati con LED blu . . . . .	31
3.2.1 Campione di riferimento . . . . .	31

---

3.2.2	FS . . . . .	31
3.2.3	DC . . . . .	32
3.2.4	PR01-02-03 . . . . .	33
3.3	Misure sui campioni irraggiati con LED IR . . . . .	34
3.4	Risultati . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Risultati dell'irraggiamento con raggi-X</b>	<b>37</b>
4.1	Misure acquisite . . . . .	38
4.1.1	Campioni di riferimento . . . . .	38
4.1.2	DC . . . . .	39
4.1.3	Cristallo free-standing (FS) . . . . .	40
4.1.4	Cristalli stampati su substrato (PR) . . . . .	41
4.2	Risultati . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Discussione comparativa dei campioni</b>	<b>44</b>
	<b>Conclusioni</b>	<b>48</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>50</b>
	<b>Ringraziamenti</b>	<b>52</b>

# Introduzione

I semiconduttori organici sono nuovi promettenti materiali utilizzabili per differenti applicazioni elettroniche, come transistor a film sottile (TFT), diodi emettitori di luce (LEDs), celle solari e sensori. Essi costituiscono la base dell'elettronica e fotonica organica, settore di ricerca in forte sviluppo negli ultimi decenni. Nonostante il rapido progresso nell'elettronica organica applicata e il lungo percorso di ricerca sui materiali organici, le conoscenze sulle proprietà fisiche fondamentali di questa classe di semiconduttori sono ancora limitate.

Un'importante caratteristica di questi materiali recentemente dimostrata è la loro capacità di rivelare la radiazione ionizzante convertendola direttamente in segnale elettrico [4]. Il meccanismo responsabile della creazione di questo segnale elettrico non è ancora del tutto noto ma i dati sperimentali riportati nei capitoli che seguono indicano che i semiconduttori organici sono degli ottimi candidati per una nuova generazione di rilevatori di raggi-X a basso costo e operanti a temperatura ambiente.

Nel primo capitolo sono esposte le principali caratteristiche del carbonio, elemento alla base dei semiconduttori organici. Dopo una breve discussione sulle differenze tra i materiali organici ed inorganici si esaminano i meccanismi di conduzione parlando della mobilità e del trasporto di carica. Si discutono quindi i diversi metodi di crescita per i cristalli singoli e il meccanismo di fotogenerazione di cariche. Il capitolo si conclude con una trattazione delle proprietà fisiche e chimiche del materiale utilizzato per la realizzazione dei campioni esaminati, cioè il TIPS-pentacene.

Nel secondo capitolo sono descritti tutti gli strumenti utilizzati e i metodi sperimentali seguiti per effettuare le misure nei casi in cui i campioni sono irraggiati con onde elettromagnetiche di diversa lunghezza d'onda. Si descrive l'irraggiamento con luce visibile, con raggi-X e l'apparato usato in questo esperimento per la caratterizzazione della fotocorrente indotta dall'esposizione alla radiazione. Infine è descritta la caratterizzazione elettrica dei campioni utilizzati.

Il terzo capitolo, dedicato all'analisi delle misure acquisite in seguito all'irraggiamento con luce visibile, si apre con la descrizione del protocollo utilizzato per l'analisi dei diversi campioni e la descrizione del parametro *IQE* (*Internal Quantum Efficiency*). Dopo aver riportato le risposte di tutti i campioni al LED blu, si sottolinea il fatto che un LED infrarosso, di lunghezza d'onda superiore, non induce fotocorrente all'interno del

campione. Nell'ultimo paragrafo vengono riportati i risultati complessivi dei campioni in grafici riassuntivi.

Nel quarto capitolo vengono riportate le risposte dei campioni ai raggi-X. Per prima cosa si definisce il parametro  $EE$  (*Effective Efficiency*), fondamentale per eseguire il confronto con l'*Internal Quantum Efficiency* calcolata per il LED blu. Si conclude con l'analisi delle risposte dei diversi campioni alla radiazione ionizzante.

Il quinto capitolo è dedicato al confronto finale tra i campioni mettendo in evidenza la differente risposta ad onde elettromagnetiche di diversa frequenza e suggerendo il miglior campione per la rivelazione di raggi-X.



# Capitolo 1

## Semiconduttori organici

### 1.1 Carbonio e coniugazione

L'ingrediente base dei composti organici è il carbonio mentre i semiconduttori organici sono composti da molecole coniugate, cioè da una catena di carbonio con legami singoli e doppi alternati [2], *Figura 1.1*.

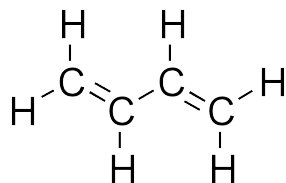


Figura 1.1: Esempio di coniugazione in materiali organici

Questo comporta importanti risultati: l'allargamento del gap energetico, uno sdoppiamento dei livelli di energia e la delocalizzazione di cariche in questi livelli. La *Figura 1.2* sottostante mostra alcuni materiali semiconduttori organici in cui la struttura a catena è facilmente riconoscibile.

L'atomo di carbonio ha configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^2$  e per studiare le sue molecole si ricorre alla teoria dell'ibridizzazione e degli orbitali molecolari. L'ibridizzazione più comune per i semiconduttori organici è quella di tipo  $sp^2$ : combinazione di un orbitale s con due orbitali di tipo p per ottenere tre orbitali ibridi detti orbitali  $sp^2$  che si dispongono su di un piano formando angoli di  $120^\circ$  l'uno dall'altro. I quattro elettroni di ogni atomo nella catena possono essere considerati localizzati negli orbitali ibridi  $sp^2$  e nell'orbitale  $p_z$  (è così chiamato l'orbitale p non coinvolto nell'ibridizzazione che si dispone perpendicolarmente al piano formato dai tre orbitali ibridi  $sp^2$ ), *Figura 1.3*.

I tre elettroni negli orbitali  $sp^2$  sono utilizzati per formare legami covalenti tramite il legame molecolare  $\sigma$  (sovrapposizione di due orbitali  $sp^2$  complanari, è quindi un forte

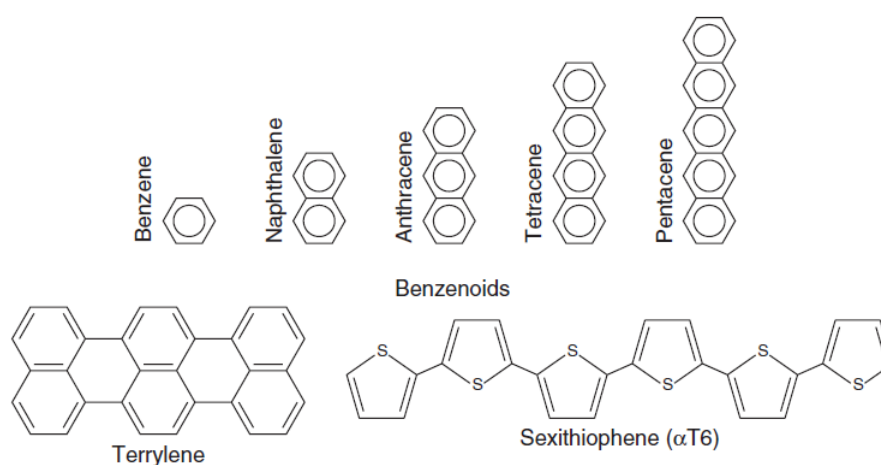
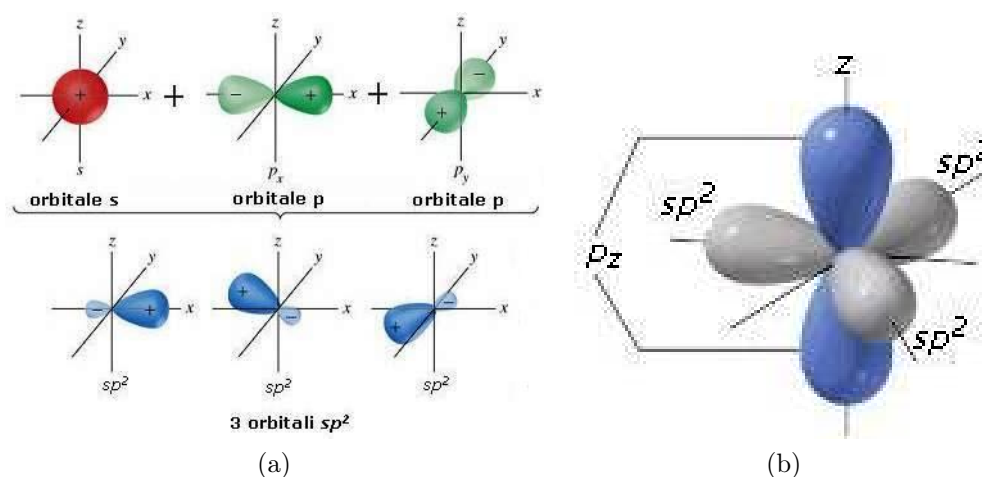


Figura 1.2: Esempio di coniugazione in materiali organici

Figura 1.3: a) La combinazione di un orbitale s con due p forma 3 orbitali ibridi  $sp^2$ , b) orbitale  $p_z$ .

legame) con gli atomi di carbonio vicini presenti nella catena. Il rimanente elettrone nell'orbitale  $p_z$  forma un legame covalente attraverso l'orbitale molecolare  $\pi$  con l'elettrone di un atomo di carbonio adiacente [3]. Il risultato è una catena di legami singoli (solo  $\sigma$ ) e doppi ( $\sigma$  e  $\pi$ ) alternati. La *Figura 1.4* mostra il diagramma dell'energia di interazione tra due atomi di carbonio che formano un legame doppio.

Dopo aver riempito i livelli dal più basso al più alto in termini di energia, secondo la regola di Hund per gli spin, si può riconoscere che quattro elettroni (due per ogni atomo di carbonio) sono impiegati per il legame, due nell'orbitale molecolare  $\sigma$  e due

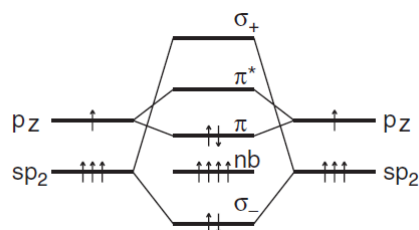


Figura 1.4: Diagramma energetico dell'interazione tra due atomi di carbonio.

nell'orbitale molecolare  $\pi$ . I restanti quattro elettroni si dispongono nell'orbitale non legante (nb) e sono ancora disponibili per legarsi con il resto della catena. La caratteristica fondamentale è lo sdoppiamento tra l'orbitale  $\pi$  e  $\pi^*$  causato dall'interazione tra gli orbitali  $p_z$  degli atomi. Inoltre l'interazione tra gli orbitali  $p_z$  più lontani nella catena causa un addizionale ma più piccolo sdoppiamento dei livelli, come mostrato in *Figura 1.5*.

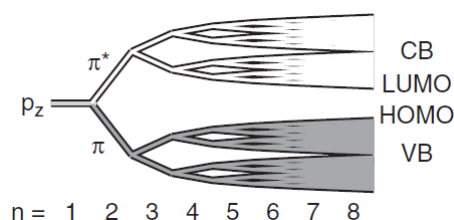


Figura 1.5: Struttura a bande

Da questa si riconosce il più alto orbitale occupato (HOMO,  $\pi$ ) e il più basso orbitale non occupato (LUMO,  $\pi^*$ ). La formazione di una catena di legami singoli e doppi causa una struttura energetica con livelli HOMO e LUMO, con una separazione, gap energetico, tipica dei semiconduttori (1eV). E' quindi chiaro che materiali con solo legami singoli  $\sigma$ , come il polietilene, hanno un gap energetico più ampio e non sono considerati semiconduttori. Lo stesso vale per il poliallene con solo doppi legami *Figura 1.6*. La conclusione fondamentale è che per risultare un materiale semiconduttore, la coniugazione è essenziale.

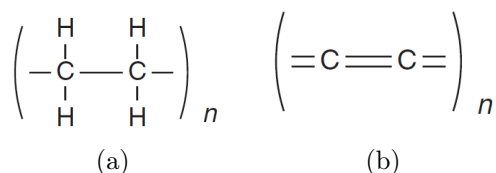


Figura 1.6: a) Polietilene; b) Poliallene, con solo doppi legami.

## 1.2 Differenza tra semiconduttori inorganici ed organici

Esistono numerosi aspetti che differenziano i semiconduttori organici dagli usuali semiconduttori inorganici tutt'ora largamente utilizzati. Nei semiconduttori classici, cioè silicio (Si), germanio (Ge) e arseniuro di gallio GaAs, la distanza in energia tra la banda di conduzione e la banda di valenza è piccola, dell'ordine di 1eV. In molti semiconduttori organici, questo GAP energetico è molto più largo, dell'ordine di 2-3eV come si vede in *Tabella 1.1*.

Materiale	GAP (eV)
Si	1,12
GaAs	1,424
C	5,47
Pentacene	1,82
Tetracene	3

Tabella 1.1: GAP energetico dei principali materiali organici ed inorganici

Comunque, il largo gap permette la presenza dei livelli profondi, ovvero di livelli energetici che possono rendere i processi elettronici molto più lenti. È questa un'altra differenza tra i due: l'applicazione di materiali organici non riguarda l'elettronica veloce ma bensì l'elettronica economica, su larga area e la possibilità di realizzare dispositivi che non potrebbero essere realizzati con i materiali classici (circuiti stampabili per ink-jet e l'elettronica flessibile). Inoltre, a differenza dei materiali inorganici, il numero di quelli organici è all'incirca infinito: un materiale organico si può sintetizzare chimicamente a seconda delle esigenze. Essi sono altamente compatibili con materiali biologici e sono partners ideali per la bioelettronica o elettronica biomolecolare. I portatori di carica nei semiconduttori organici hanno una mobilità molto bassa rispetto a quella degli usuali semiconduttori in quanto i primi sono soggetti alle deboli forze di van der Waals mentre nei secondi gli atomi sono legati con legami covalenti, molto più forti di quelli molecolari [1]. I cristalli organici molecolari raggiungono mobilità non superiori a  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , confrontabili con i valori del silicio amorfo ma molto inferiori a quelli dei semiconduttori inorganici cristallini che hanno mobilità di  $10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Un'altra differenza fondamentale è la difficoltà di realizzare materiali organici con lo stesso livello di purezza e ordine reticolare del silicio. Da studi effettuati su questi materiali è emerso che non è necessario un alto ordine di regolarità per assegnare ai materiali organici la proprietà di semiconduttori. Infine, c'è un'altra differenza fondamentale tra i materiali organici e quelli classici: quest'ultimi sono meccanicamente e chimicamente più stabili. In questo caso, la stabilità significa che i materiali non presentano transizioni di fase e la conduzione è data solo da

elettroni e lacune. In alcuni materiali organici invece, la conduzione può essere data dal trasporto di ioni, processo molto più lento e complicato.

Le transizioni di fase possono inoltre giocare un ruolo importante: è sempre presente negli organici per temperature intorno ai 200K e dovuta alla presenza di acqua, un'impurità molto difficile da evitare nelle tecniche di fabbricazione non sofisticate. Per concludere si deve aggiungere che i materiali organici non possono competere con il silicio per quanto riguarda le performance elettroniche, ma dal punto di vista economico sono largamente favoriti.

## 1.3 Meccanismi di conduzione

### 1.3.1 Mobilità

Una difficoltà nella descrizione dei materiali amorfi consiste nell'analisi del parametro mobilità  $\mu$ . Esso è probabilmente il parametro più importante per i materiali elettronici in quanto è direttamente legato alla velocità di commutazione dei dispositivi [16]. Le cariche sono o trascinate o diffuse nella zona attiva del dispositivo ed entrambi i fenomeni sono governati dalla mobilità (diffusione attraverso la relazione di Einstein). Il tempo di commutazione è proporzionale a  $\frac{L^2}{\mu V}$ , dove  $V$  è la tensione e  $L$  la dimensione più rilevante del dispositivo, per esempio la lunghezza del canale di trasporto. Dunque, il più delle ricerche è volto unicamente a incrementare la mobilità. I materiali organici sono spesso etichettati come "materiali a bassa-mobilità". Comunque, bisogna fare attenzione quando si fanno queste affermazioni. Quando si definisce la mobilità come il fattore che collega la corrente al prodotto della densità di carica ( $qp$ , dove  $p$  è la densità nel vuoto) per il campo elettrico  $E$ ,

$$J = \mu_p qpE \quad (1.1)$$

dove  $J$  è la densità di corrente, si presume la conoscenza della densità  $p$  molto bene. Questa presupposizione non è sempre vera. Si ipotizza spesso, per esempio, che  $p$  sia costante e che tutte le dipendenze della corrente dalla temperatura siano descritte da una mobilità dipendente dalla temperatura  $\mu(T)$ .

Un'immagine più corretta è quella in cui la mobilità è costante e la densità di carica dipenda dalla temperatura,

$$J(T) = q\mu_p p(T)E. \quad (1.2)$$

Inoltre se un materiale ha una bassa conduttività, questo spesso non è dovuto alla bassa mobilità intrinseca, ma piuttosto alla inaspettata bassa densità di portatori liberi, per esempio perché la maggior parte delle cariche sono poste in trappole e non possono contribuire alla corrente. Questo può essere modellato da una mobilità efficace in cui i contributi alla corrente delle cariche intrappolate e quelle libere sono distinti. La mobilità

può essere definita come la proporzionalità tra corrente e il prodotto tra il campo e la carica totale  $J = \mu_{eff}\rho E$ . Questo può essere scritto come

$$\mu_{eff} = \frac{p\mu_p + p_T\mu_T}{p + p_T} \quad (1.3)$$

dove  $p$  è la densità delle cariche libere (nel vuoto) nella banda di valenza,  $p_T$  è la densità delle cariche in trappola nella banda di valenza,  $\mu_p$  è la mobilità intrinseca delle lacune libere nella banda di valenza e  $\mu_T$  è la mobilità delle cariche in trappola. La denominazione "in trappola" ci dice immediatamente che  $\mu_T = 0$ . In questo modo,

$$\mu_{eff} = \frac{p}{p + p_T}\mu_p \quad (1.4)$$

o, in altre parole, la mobilità intrinseca  $\mu_p$  è moltiplicata per la frazione delle cariche totali che sono in uno stato mobile. Inoltre, dato che, questa frazione può essere fortemente dipendente da fattori come la temperatura o un bias, così sarà per la mobilità effettiva. In conclusione, dicendo che i materiali organici hanno una bassa mobilità si è inaccurati. Inoltre, l'errata supposizione della conoscenza della densità di carica è spesso la ragione per cui differenti metodi di misura danno valori diversi per la mobilità.

Come è noto dalla fisica elementare, non tutta la corrente è causata dal trasporto. In casi in cui esiste un gradiente di densità, la diffusione proverà ad eguagliare la distribuzione e rimuovere il gradiente. Se le entità diffuse possiedono una carica, si instaurerà una corrente. Per le lacune

$$J_p = -qD_p\nabla p \quad (1.5)$$

dove  $D_p$  è il coefficiente di diffusione delle lacune. Un'importante legge fisica è la relazione di Einstein che collega il coefficiente di diffusione alla mobilità,

$$D_p = \frac{kT}{q}\mu_p \quad (1.6)$$

dove il fattore di proporzionalità è chiamato "voltage termico" noto dall'elettronica e uguale a 26mV a temperatura ambiente. La corrente totale delle lacune nel caso unidimensionale con corrente solo lungo la direzione x diventa quindi

$$J_p = -qD_p\frac{\partial p}{\partial x} + q\mu_p Ep = q\mu_p\left(pE - \frac{kT}{q}\frac{\partial p}{\partial x}\right) = \mu_p p\frac{\partial E_F}{\partial x} \quad (1.7)$$

dove l'ultimo passaggio è facilmente dimostrabile se si assume che la concentrazione di carica dipende esponenzialmente dal livello di Fermi,  $p = \exp[(E_V - E_F)/kT]$  e  $\partial E_V/\partial x = q\partial V/\partial x = -qE$ . Un fatto interessante è che per molti materiali con reticolo "disordinato" la relazione di Einstein è violata e il rapporto tra il coefficiente di diffusione e la mobilità può essere più grande di 26mV. Questo ha un forte impatto sul comportamento dei dispositivi.

### 1.3.2 Trasporto di carica

Il meccanismo del trasporto di carica all'interno dei semiconduttori organici non è del tutto chiaro ed è ancora oggetto di studio [10]. Per comprendere la natura di questo meccanismo sono state effettuate molte prove sperimentali che hanno portato alla formulazione di differenti modelli teorici. Alla base di questi c'è il dibattito tra carica libera (elettroni nella banda di conduzione e lacune in quella di valenza) e polaroni (una carica con la sua deformazione del reticolo) *Figura 1.7*.

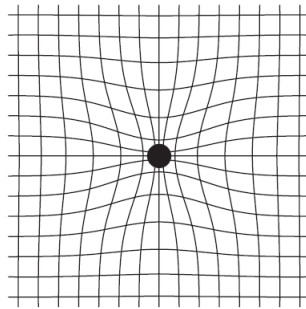


Figura 1.7: Polarone: una carica con la deformazione del reticolo.

Un dibattito ancora aperto riguarda la distinzione tra il trasporto per bande e per hopping. La teoria della conduzione per bande per i semiconduttori classici afferma che i portatori di carica si muovono come se fossero onde piane coerenti delocalizzate in bande e presentano, a temperatura ambiente, altissimi valori di mobilità. Inoltre, per i materiali inorganici, il valore del libero cammino medio è molto più grande della costante reticolare ( $\lambda \gg a$ ) e ciò permette al portatore di rimanere all'interno del sito reticolare per un tempo inferiore a quello di rilassamento del cristallo. Una conseguenza di questo modello è che un aumento della temperatura diminuisce il libero cammino medio dei portatori di carica e di conseguenza la loro mobilità. In questo meccanismo di conduzione, la carica è altamente delocalizzata e può viaggiare liberamente [9].

Negli organici, le cariche comunque, spendono molto tempo intrappolate negli stati profondi dove non contribuiscono alla corrente e solo occasionalmente sono eccitati nelle bande delocalizzate (conduzione o valenza) aumentando la mobilità media. Per spiegare questo meccanismo, che differisce da quello classico, si può ricorrere al modello di conduzione di Poole-Frenkel, il quale include anche una dipendenza dal campo elettrico della mobilità, o il "multi trap and release model", uguale al precedente con la dipendenza dal campo rimossa *Figura 1.8*.

Recenti studi sul trasporto nei cristalli altamente ordinati sembrano suggerire che il trasporto per bande è realizzabile in quei sistemi, come rubrene e pentacene, dove la mobilità decresce con la temperatura fino a circa 300K, seguendo la legge:  $\mu \propto T^{-a}$ , con  $a > 0$ . Comunque, stime mostrano che a  $T > 100K$ , il libero cammino medio delle cariche

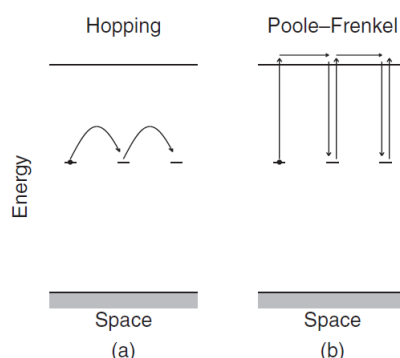


Figura 1.8: Differenza tra conduzione per hopping (a) e conduzione di Pool-Frenkel (b).

in questo regime di trasporto è confrontabile con la costante reticolare della molecola cristallina ( $\lambda \sim a$ ), la quale contraddice l'assunzione della delocalizzazione delle cariche nel modello a bande ( $\lambda \gg a$ ). Questo indica che il convenzionale modello di trasporto per banda nei semiconduttori non rappresenta una adeguata descrizione del trasporto di carica nei semiconduttori organici ad alte temperature.

Invece, un comportamento tipico dei semiconduttori organici disordinati o policristallini è il processo di hopping, in cui esistono solo gli stati localizzati (in quanto o le bande delocalizzate sono troppo distanti tra loro o la temperatura è troppo bassa per permettere l'eccitazione dei portatori intrappolati). Le cariche spendono tutto il loro tempo in questi stati e possono saltare istantaneamente tra uno stato e l'altro superando il potenziale coulombiano per mezzo dell'energia termica. Questo può anche causare una dipendenza della mobilità dal campo elettrico e dalla temperatura secondo la legge:  $\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right)^{-\frac{1}{\alpha}}$ .

In questo modello il trasporto di carica è attivato termicamente dai fononi ad alte temperature, mentre avviene principalmente per effetto tunnel a basse temperature. Nonostante i numerosi studi compiuti su questo argomento, il confine tra trasporto localizzato e delocalizzato non è ancora ben definito. Ci sono in letteratura degli esempi in cui alcuni cristalli molecolari con struttura altamente ordinata (antracene e pentacene) hanno mostrato inusuali andamenti della mobilità con la temperatura spiegabili assumendo che a basse temperature il trasporto in bande predomini sull'hopping, e viceversa alla temperatura ambiente.

## 1.4 Fotogenerazione di cariche

Nei semiconduttori organici si genera, in seguito all'assorbimento di un fotone, uno stato eccitato neutro definito "eccitone", che è una coppia elettrone-lacuna con un'energia di legame di pochi centinaia di meV. Gli eccitoni fotogenerati sono uno stato eccitato



senza spin (singoletto), ma vale la pena ricordare che l'orientamento relativo degli spin  $e/h$ , che gioca un ruolo importante nella chimica organica, in aggiunta alla forte correlazione della coppia elettrone-lacuna, può generare uno stato di tripletto di eccitoni (anche senza l'assorbimento di fotoni). L'energia di legame relativamente forte degli eccitoni, che è una conseguenza della bassa costante dielettrica, della correlazione elettrone-elettrone e dell'accoppiamento elettrone-fonone (fenomeno peculiare nei composti con legami  $\pi$ ), inibisce la dissociazione spontanea degli eccitoni in elettroni e lacune libere, come invece avviene nei semiconduttori inorganici. La fotogenerazione ha numerosi fenomeni concomitanti i quali si contrappongono, cioè: decadimento radiativo (scale dei ns), diffusione di eccitoni (tipicamente le lunghezze di diffusione sono dell'ordine dei 10nm) e quenching di eccitoni [5].

Per migliorare il rendimento della fotogenerazione è comune sfruttare il fenomeno della separazione di carica fotoindotta che si verifica nell'interfaccia Donori (D) - Accettori (A). Le molecole che sono caratterizzate da un basso potenziale di ionizzazione sono chiamate donori, mentre quelle con un'alta affinità elettronica accettori. Al momento della fotogenerazione di un D (o di un A), un eccitone raggiungendo l'interfaccia D/A decade in uno stato di trasferimento di carica (CT), con l'elettrone che risiede nel più basso orbitale molecolare non occupato (LUMO) di A e la lacuna nel più alto orbitale molecolare occupato di D (purché lo stato CT rappresenti la configurazione con energia minore). Questo processo risulta verificarsi su una scala temporale inferiore a 100fs. Il vantaggio dello stato CT è che la coppia  $e/h$  è debolmente legata coulombianamente e è quindi più incline alla dissociazione [11]. *Figura 1.9.*

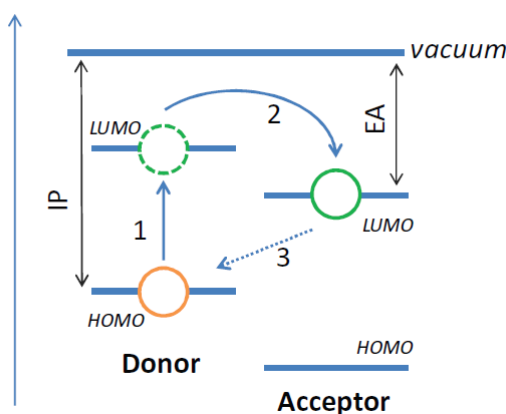


Figura 1.9: Schema semplificato dell'interfaccia D/A; 1) creazione eccitone, 2) separazione di carica nell'interfaccia, 3) possibile, ma inefficace, ricombinazione elettrone-lacuna.

Un'altro metodo per ottenere la separazione della coppia elettrone-lacuna e quindi raccogliere la fotocorrente generata da un flusso di fotoni, tipicamente utilizzato nei fotoconduttori, è quello di applicare un campo elettrico esterno.

## 1.5 Crescita dei cristalli singoli

I cristalli singoli organici (o monocristalli organici) rappresentano un campo emergente dell'optoelettronica poiché forniscono lo strumento ideale per lo studio delle proprietà fisiche dei semiconduttori organici. Questi cristalli presentano un basso punto di fusione, un'alta tensione di vapore e sono solubili in numerosi solventi. Si possono perciò utilizzare metodi di crescita sia da soluzione che da fase gassosa. La scelta del metodo più appropriato per la crescita è determinata dalla natura delle molecole e dai loro legami. I semiconduttori organici con bassa temperatura di fusione possono essere cresciuti da soluzioni mentre per quelli con alta pressione di vapore vengono utilizzati metodi di deposizione fisica di vapore ottenendo in entrambi i casi cristalli di alta qualità. I materiali organici, composti principalmente da carbonio, idrogeno e ossigeno, sono isolanti e presentano un'alta resistività a temperatura ambiente. Le molecole organiche con ibridizzazione  $sp^2$  e elettroni  $\pi$  delocalizzati, come gli idrocarburi coniugati, presentano proprietà tipiche dei semiconduttori.

I film sottili organici sono usati in numerose applicazioni come gli organic field-effect transistors (OFETs), gli organic light-emitting diodes (OLEDs) e le celle solari organiche grazie al loro basso peso, flessibilità, solubilità, processabilità a basse temperature e basso costo. Tuttavia bordi di grano, difetti, dislocazioni e impurità rendono i film organici policristallini non adatti allo studio di proprietà intrinseche del semiconduttore organico. Al contrario un cristallo organico singolo può essere preparato con alta purezza e bassa densità di difetti. Questi possono essere studiati per investigare relazioni struttura-prestazioni, proprietà intrinseche e anisotrope, fotoconduttività e possono essere usati in simulazioni e calcoli al computer.

Finora sono stati prodotte numerose molecole organiche ma sono poche quelle con cui si sono creati campioni solidi adatti per misure di trasporto di carica elettrica e ancora meno sono quelle che sono state cristallizzate in cristalli singoli freestanding di dimensioni utili alla misurazione. Di seguito sono elencati i metodi di crescita più utilizzati che si basano sull'utilizzo di solventi o sul metodo PVT [8]. Per un maggiore approfondimento si rimanda a [8].

- Solvent evaporation method: questo metodo è il più semplice ed efficace per la crescita dei monocristalli; la maggior parte dei cristalli usati per l'analisi strutturale è cresciuta con questo metodo. Tra i solventi organici utilizzati si trovano diclorometano, cloroformio, toluene, benzene e clorobenzene.
- Vapor diffusion method: il vapor diffusion method è utilizzato per crescere semiconduttori organici che sono altamente solubili in particolari solventi organici ma non lo sono in altri. Questo metodo funziona bene per generare piccole quantità di semiconduttori.

- Slow cooling method: è utilizzabile per i semiconduttori organici le cui solubilità sono moderate a temperature ambiente ma cambiano considerevolmente al variare della temperatura.
- Liquid-liquid diffusion method: questo metodo fornisce piccoli cristalli di alta qualità, la maggior parte dei quali con diametri micrometrici.
- Organic flux solid solvent method: alcuni semiconduttori organici, come la ftalocianina metallica, hanno alti punti di fusione e temperature di sublimazione superiori ai 500 °C. Per la crescita di questi, essendo difficili dissolverli nella maggior parte dei solventi organici, si usa un solvente solido.
- Supercritical solvent method: i fluidi supercritici possono essere usati come solventi per far precipitare sostanze composte da grandi molecole.
- Physical vapor transport method: come accennato la maggior parte dei semiconduttori organici possiedono un punto di fusione e un punto di ebollizione basso. Un approccio tipico alla purificazione di questi materiali è l'evaporazione in alto vuoto. Tuttavia, durante questo processo, le impurità più leggere sublimano e condensano insieme con il materiale desiderato sul substrato. Il seguente metodo è stato sviluppato per ovviare a questo problema mediante separazione delle impurità. In questo processo i cristalli vengono sia cresciuti che purificati in 3 possibili configurazioni PVT: sistema aperto, sistema chiuso e semichiuso.

## 1.6 TIPS-pentacene

Il pentacene è il semiconduttore organico che mostra le più alte performances in termini di stabilità e di mobilità misurata ( fino a  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  per film policristallini di pentacene e fino a  $30\text{cm}^2/\text{Vs}$  per cristalli singoli di pentacene). Esso è una molecola organica con formula chimica  $C_{22}H_{14}$  e con una struttura planare composta da 5 anelli di benzene linearmente fusi tra loro *Figura 1.10*.

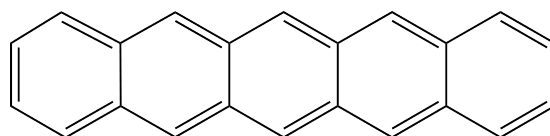


Figura 1.10: molecola di pentacene

Il pentacene ha un buon ordine cristallino anche se mostra una scarsa sovrapposizione tra gli orbitali HOMO. La struttura cristallina che si forma è a spina di pesce in cui ciascun acene è posizionato quasi perpendicolare al suo vicino *Figura 1.11*. Esso appare, in condizioni ambientali, come una polvere viola ed è tipicamente depositato mediante evaporazione termica, dato che è insolubile nella maggior parte dei solventi organici. Il pentacene non è quindi un materiale ideale: per depositarlo infatti sono necessari processi a vuoto, è di facile ossidazione e disturba il trasporto e la cristallizzazione nei dispositivi [6].

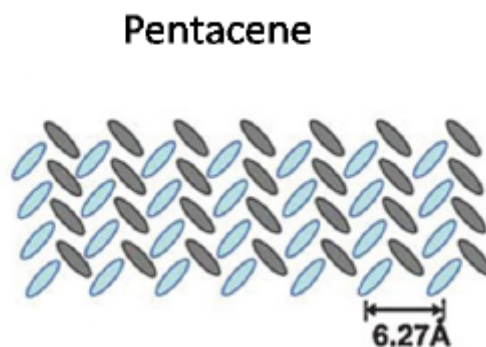


Figura 1.11: Impacchettamento molecolare allo stato solido del pentacene.

Per superare il problema dell'insolubilità, molti derivati del pentacene sono stati sviluppati attraverso sostituzioni con diversi gruppi funzionali. Tra i derivati del pentacene sviluppati il più importante risulta essere il *(triisopropylsilylethynyl)pentacene*. Il suo nome completo *6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene* suggerisce la sua struttura

chimica raffigurata in *Figura 1.12*: gli atomi di carbonio delle catene triisopropylsilyl-ethynyl sono chimicamente legati agli atomi delle molecole di pentacene nelle posizioni 6 e 13. Esso ha solubilità sufficiente nei più comuni solventi organici e in aggiunta i grandi gruppi funzionali nel TIPS-pentacene massimizzano efficacemente la sovrapposizione degli orbitali  $\pi$ .

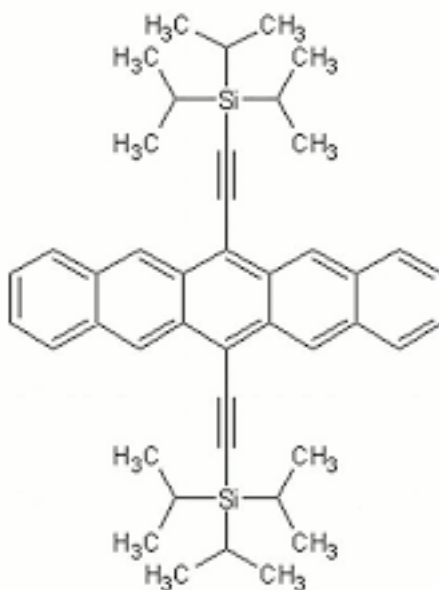


Figura 1.12: struttura chimica del TIPS-pentacene.

Le caratteristiche elettriche dei dispositivi realizzati con tali materiali dipendono altamente dal solvente usato e dal metodo di deposizione. L'impiego del TIPS-pentacene sta aprendo la strada verso la realizzazione di rivelatori a basso costo, di ampie dimensione e flessibili [12].

# Capitolo 2

## Apparato sperimentale

Le misure necessarie per un'esaustiva analisi dei diversi campioni studiati sono state acquisite con diversi strumenti e con protocolli determinati. Nel corso del capitolo verranno descritti tutti gli apparati, le tecniche sperimentali e i campioni studiati.

### 2.1 Keithley 6517A

Per l'acquisizione dei dati sperimentali si è utilizzato lo strumento *Keithley 6417A* che è un Source Measure Unit il quali consente l'invio di segnali sia in tensione che in corrente. Esso riesce ad effettuare misure di correnti molto piccole a tensioni fissate.

Il *Keithley 6517A* è dotato di un solo canale ed è in grado di misurare resistenze fino a  $10^{16} \Omega$ , correnti tra 1 fA e 20 mA e può arrivare a tensioni dell'ordine di 20 $\mu$ V. In uscita eroga tensioni che arrivano anche a 1000V richiedendo un circuito di controllo esterno tra input ed output per la protezione dello strumento [15]. Lo strumento è mostrato in *Figura 2.1*.



Figura 2.1: Keithley 6517A

## 2.2 Apparato sperimentale per caratterizzazioni elettriche

Negli esperimenti eseguiti in questo lavoro di tesi ci si è avvalsi, oltre che dello strumento Keithley 6517A, di due programmi scritti in LabView per l'acquisizione dei dati: uno per ottenere la caratteristica I-V e l'altro per visualizzare l'andamento della corrente in funzione del tempo.

Per effettuare le misure di corrente-tensione si è scelto un range operativo tra -20V e 20V con un incremento del potenziale esterno di 0,2V ogni  $t_d = 500\text{ms}$  (tempo di delay: in seguito al cambiamento della tensione ai capi del campione esso necessita di un intervallo di tempo per stabilizzarsi e perciò lo strumento non acquisisce dati). Per verificare l'eventuale presenza di isteresi viene eseguita anche la curva di ritorno e l'acquisizione si interrompe automaticamente al raggiungimento della tensione di partenza. Tale metodo di acquisizione dati viene usato sia quando i campioni sono al buio sia quando irraggiati da onde elettromagnetiche di diversa lunghezza d'onda (luce visibile, infrarossi e raggi-X).

Lo studio dell'andamento della corrente in funzione del tempo in seguito all'accensione e allo spegnimento di una sorgente di fotoni è realizzato mediante un altro programma scritto in LabView. Lo strumento usato contemporaneamente eroga una tensione costante ai capi del campione esaminato e misura la corrente che passa attraverso esso. Le misure di corrente vengono registrate ogni 500 ms e il protocollo di misura utilizzato sarà esposto nel prossimo capitolo.

## 2.3 Irraggiamento con luce visibile

### 2.3.1 LED blu ( $\lambda = 375\text{nm}$ )

Per studiare i meccanismi di fotogenerazione e di trasporto di carica nei diversi campioni studiati, sono state confrontate le risposte alla radiazione elettromagnetica di diversa frequenza. I sei campioni esaminati sono stati collocati all'interno una scatola metallica opportunamente forata nella parte superiore per consentire alla radiazione di colpire il campione. Per prima cosa sono state acquisite le caratteristiche I-V dei campioni con il led spento e poi con il led acceso. L'apparato sperimentale è illustrato nella *Figura 2.2*.

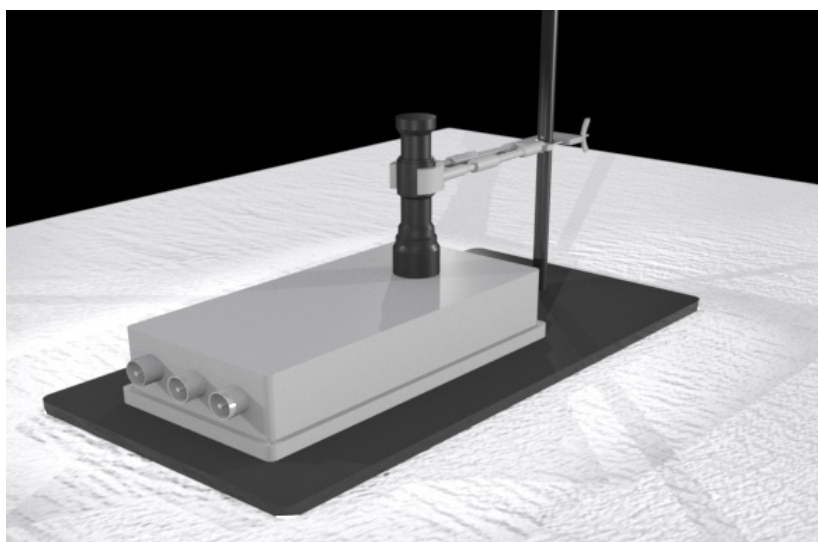


Figura 2.2: Apparato sperimentale

Mediante connessioni con pasta d'argento (applicate direttamente sulla basetta conduttrice su cui è posto il campione) il campione viene contattato a due connettori posti sulla scatola dai quali si prosegue con cavi coassiali verso gli ingressi del source meter impiegato. Il led blu utilizzato ha una lunghezza d'onda di 375 nm e il conteggio del flusso dei fotoni è stato eseguito con l'utilizzo del fotodiodo al silicio TEFD4300 che presenta un'alta sensibilità alla luce visibile e al vicino infrarosso. Il fotodiodo è stato polarizzato inversamente a -5V tramite il *Keithley 6517A* il quale misura anche la corrente ai suoi capi. Il conteggio del flusso di fotoni è stato eseguito nel seguente modo:

- il fotodiodo è stato irraggiato dalla luce blu registrando un forte incremento della corrente  $I_{ra} = -2,4 \cdot 10^{-5}$  A, *Figura 2.3*
- usando la *Figura 2.4*, riportata nei datasheet [14] del componente, si è ricavata l'equazione della curva che descrive l'andamento della corrente inversa con l'intensità



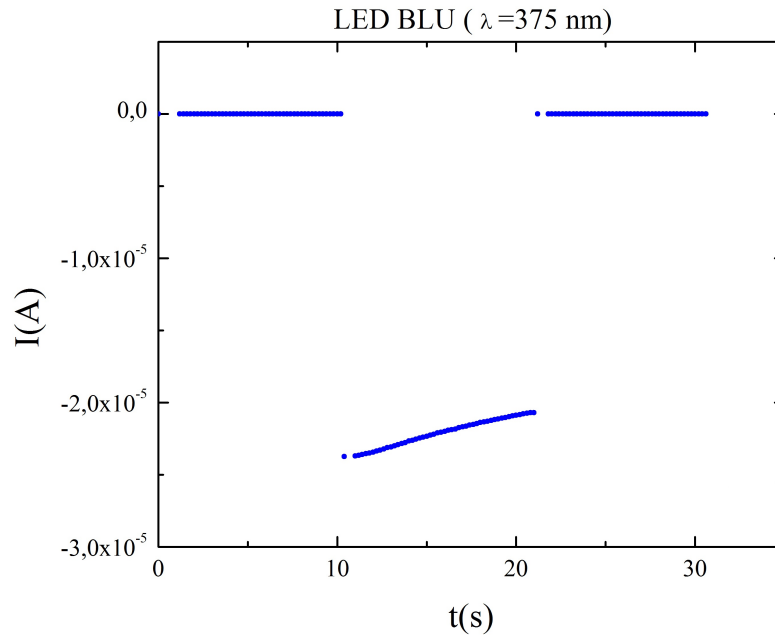


Figura 2.3: Misura della corrente fotoindotta dal led blu.

della radiazione incidente:

$$E_a = I_{ra}^{\frac{1}{B}} \cdot 10^{-\frac{A}{B}} \quad (2.1)$$

in cui i parametri A e B sono stati estrapolati dal grafico con l'uso del programma PlotDigitizer:  $A = (-1,8 \pm 0,2)$  e  $B = (0,99 \pm 0,09)$ .

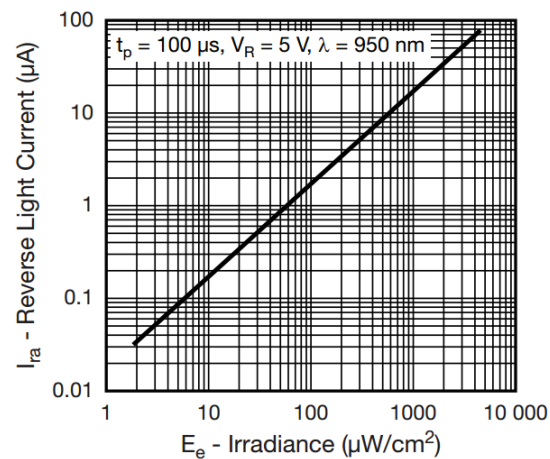


Figura 2.4: Fotocorrente inversa vs Intensità

- dal grafico della sensibilità spettrale relativa in funzione della lunghezza d'onda, *Figura 2.5*, si nota un picco a  $\lambda = 950\text{nm}$ , per cui è stato necessario eseguire la normalizzazione. Dalla figura si assume che  $S(375\text{nm}) = 0,2$ .

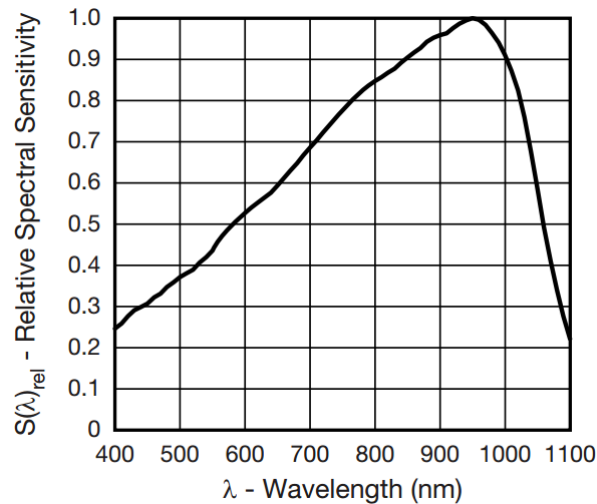


Figura 2.5: Sensibilità spettrale relativa vs lunghezza d'onda

- Il numero di fotoni al secondo per unità di area è dato dividendo l'intensità per l'energia di un singolo fotone ( $E_{ph} = 3,31\text{eV}$ ). Il flusso misurato risulta quindi:  $\phi = (1 \pm 2) \cdot 10^{16}(\text{s} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$ .

Questo è il flusso di fotoni che investono il rivelatore di luce il quale è posto ad una distanza di  $88,60 \pm 0.01$  mm dalla sorgente. Un'errore così grande, ottenuto con la regola generale per la propagazione dell'errore, è dovuto all'estrapolazione, dalla *Figura 2.4*, dei parametri non accurati forniti dal costruttore.

### 2.3.2 LED infrarosso ( $\lambda = 950\text{nm}$ )

L'apparato sperimentale per irraggiare i campioni con il led infrarosso (IR) è molto simile al precedente con l'ovvia sostituzione del led e l'introduzione del generatore esterno *CPX400SP a 420W DC Power Supply* per alimentarlo. La tensione e la corrente erogata da esso sono rispettivamente 2,5 V e 1 A. La lunghezza d'onda del led IR è di 950 nm e coincide con la  $\lambda$  al picco di assorbimento del fotodiode che anche in questo caso è polarizzato inversamente a -5 V. Il segnale registrato dal rivelatore di "luce" in seguito all'accensione del led è mostrato in *Figura 2.6* in cui  $I_{ra} = -8,8 \cdot 10^{-7}$  A.

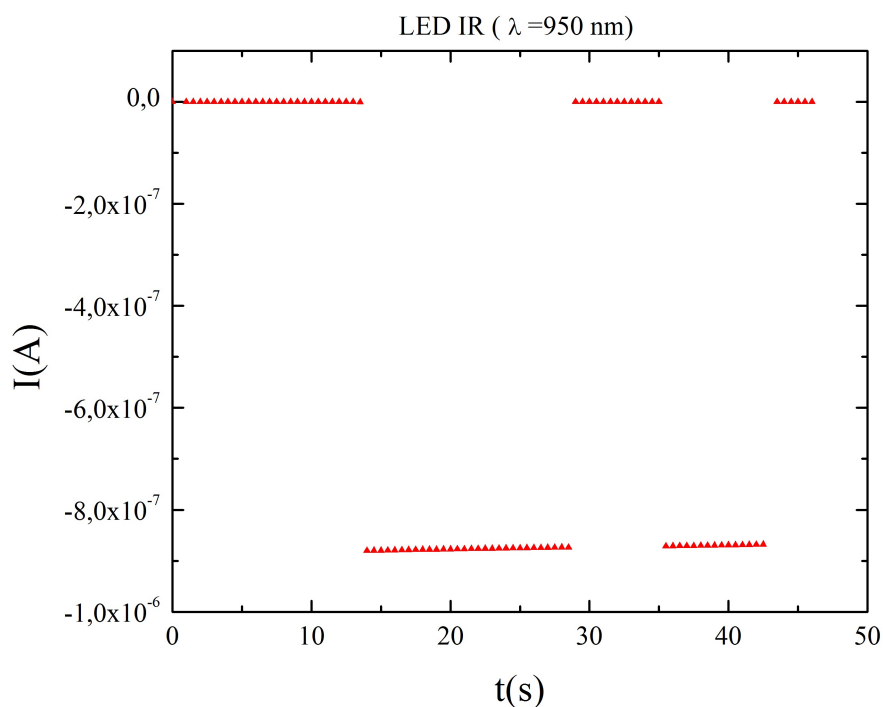


Figura 2.6: Misura della corrente fotoindotta dal led IR

Il calcolo del flusso di fotoni è eseguito con lo stesso metodo precedente, eccetto la normalizzazione che non è necessaria e ha fornito il seguente risultato:  $\phi = (3 \pm 5) \cdot 10^{14}(\text{s} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$ .

## 2.4 Irraggiamento con raggi-X

### 2.4.1 Produzione di raggi-X

I raggi-X sono una particolare radiazione dello spettro elettromagnetico continuo con lunghezza d'onda poco inferiore a  $1.0 \text{ \AA}$ . Essi mostrano il tipico comportamento di diffrazione e interferenza che è presente nella luce e nelle altre radiazioni elettromagnetiche. I raggi-X sono prodotti dal bersaglio di un tubo radiogeno, illustrato in *Figura 2.7*, quando un fascio di elettroni energetici, accelerati attraverso una differenza di potenziale di migliaia di volts, si fermano inseguito all'urto con il bersaglio [13].

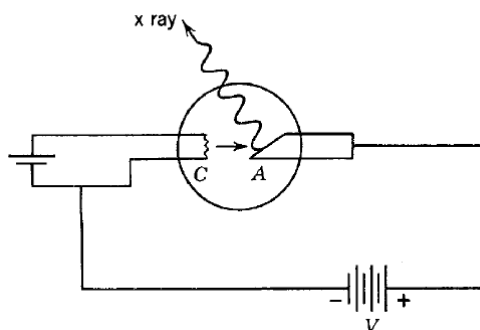


Figura 2.7: Tubo a raggi-X. Gli elettroni sono emessi termicamente dal caldo catodo C e sono accelerati attraverso l'anoda A dal potenziale applicato  $V$ . I raggi-X sono emessi dal bersaglio quando gli elettroni sono fermati in seguito alle successive collisioni.

In accordo con la fisica classica, la decelerazione di elettroni, che si fermeranno nel bersaglio, implica l'emissione di una spettro di radiazione elettromagnetica continuo. La *Figura 2.8* mostra, per quattro differenti valori dell'energia degli elettroni incidenti, come i raggi-X, emergendo dal bersaglio di tungsteno, sono distribuiti in lunghezza d'onda.

La caratteristica più importante di queste curve smussate è che, per una data energia, esiste una ben definita lunghezza d'onda minima  $\lambda_{min}$ ; per elettroni di  $40 \text{ keV}$ ,  $\lambda$  è  $0,311 \text{ \AA}$ . Sebbene la forma della distribuzione continua dello spettro dipenda leggermente dalla scelta del materiale del bersaglio oltre al potenziale accelerante  $V$ , il valore di  $\lambda_{min}$  dipende solo da  $V$ , essendo lo stesso per tutti i bersagli di diverso materiale. La teoria classica dell'elettromagnetismo non può dimostrare questo fatto in quanto non ci sono ragioni per cui le onde con lunghezza inferiore a un certo valore critico non possano fuoriuscire dal bersaglio.

Una veloce spiegazione può essere data pensando ai raggi-X come fotoni. La *Figura 2.9* mostra il processo elementare che, dal punto di vista del fotone, è responsabile dello spettro continuo di raggi-X della *Figura 2.8*.

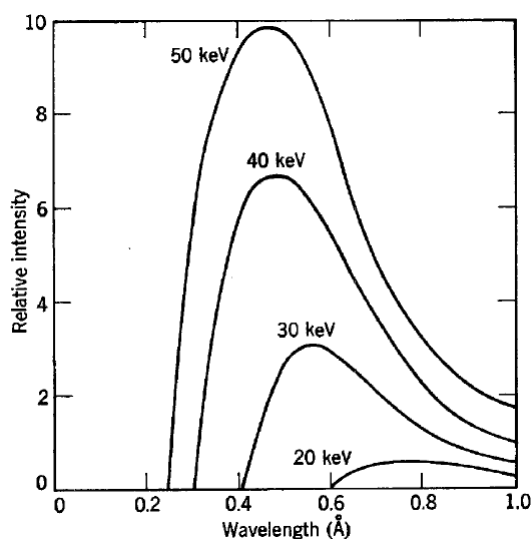


Figura 2.8: Spettro continuo di emissione di raggi-X da parte di un bersaglio di tungsteno per quattro differenti valori dell'energia degli elettroni incidenti.

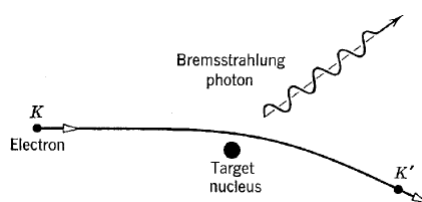


Figura 2.9: Processo di bremsstrahlung responsabile della produzione di raggi-X nello spettro continuo.

La decelerazione di un elettrone di energia cinetica  $K$ , in seguito dello scontro con un nucleo pesante del bersaglio, comporta la perdita di energia sotto forma di radiazione formata da un fotone di raggi-X. L'interazione dell'elettrone con i nuclei carichi tramite il campo Coulombiano, trasferisce momento ai nuclei ma essendo essi molto massivi l'energia acquisita durante la collisione può essere trascurata. Se  $K'$  è l'energia dell'elettrone dopo lo scontro, l'energia del fotone è:

$$h\nu = K - K'$$

e la lunghezza d'onda segue da

$$hc/\lambda_{min} = K - K'$$

Gli elettroni del fascio incidente possono perdere quantità di energia differenti a seguito di ogni interazione e tipicamente un singolo elettrone si fermerà solo dopo molti

scontri. I raggi-X prodotti da molti elettroni formano lo spettro continuo e sono moltissimi i fotoni la cui lunghezza d'onda varia tra  $\lambda_{min}$  e  $\lambda \rightarrow \infty$ , in accordo con la perdita di energia di una singola collisione. La più piccola lunghezza d'onda dovrebbe essere emessa quando un elettrone perde tutta la sua energia in un solo processo di decelerazione; con  $K' = 0$  e  $K = \frac{hc}{\lambda_{min}}$ . Dato che  $K$  è uguale a  $eV$ , cioè l'energia acquisita da un elettrone accelerato dalla differenza di potenziale  $V$  applicata al tubo radiogeno, si ha

$$eV = \frac{hc}{\lambda_{min}} \quad (2.2)$$

o

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} \quad (2.3)$$

Quindi la minima lunghezza d'onda rappresenta la completa conversione dell'energia cinetica in radiazione X. L'equazione precedente mostra che se  $h \rightarrow 0$  anche  $\lambda_{min} \rightarrow 0$  in accordo con la teoria classica e che l'esistenza di una minima lunghezza d'onda è un fenomeno quantistico. La radiazione X continua è spesso chiamata bremsstrahlung. Questo processo non avviene solamente nei tubi radiogeni ma ogni qual volta che un elettrone veloce collide con la materia, come nei raggi cosmici, nella fascia di van Allen e per fermare elettroni uscenti da acceleratori o nuclei radioattivi. Il processo di bremsstrahlung può essere considerato come l'inverso dell'effetto fotoelettrico: in quest'ultimo, un fotone assorbito, cede la sua energia e momento a un elettrone o ad un nucleo; nel processo di bremsstrahlung, un fotone è creato e la sua energia e momento provengono da elettroni o nuclei collidenti.

### 2.4.2 Tubo al molibdeno

Il tubo radiogeno utilizzato per irraggiare i campioni è un tubo al molibdeno. La sua tensione di lavoro va da 20 kV a 150 kV ed è composto da un ampolla di vetro in cui è praticato il vuoto spinto. Al suo interno c'è un anodo (polo positivo) ad alta tensione (disco pesante di molibdeno) e un catodo (polo negativo) formato da un filamento riscaldante. Il tutto è inserito all'interno di una guaina metallica in modo da far uscire la radiazione ionizzante solo attraverso un'apposita fessura comandata manualmente dall'esterno. Le lunghezze d'onda dei raggi-X prodotte dal tubo sono molte e dipendono dal valore del potenziale: più il potenziale aumenta, più diminuisce il numero di lunghezze d'onda permesse e aumenta il potere penetrante. Il filamento riscaldato del catodo emette elettroni che sono accelerati verso l'anodo. Nelle misure eseguite la tensione è stata impostata a 30 kV e la corrente a 30 mA con una dose di radiazione per unità di tempo di  $54,8 \text{ mGy s}^{-1}$ . Oltre allo spettro continuo causato dalla bremsstrahlung sono presenti dei picchi di emissione a particolari lunghezze d'onda che formano il cosiddetto spettro caratteristico, *Figura 2.10*, che dipende esclusivamente dal materiale di cui è composto l'anodo.

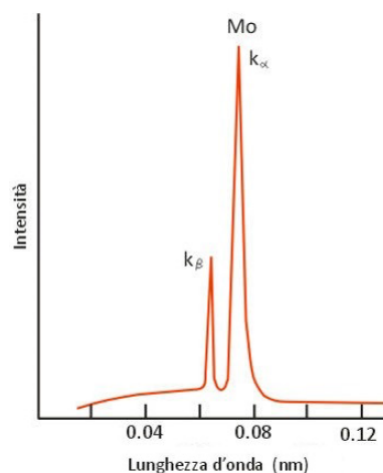


Figura 2.10

### 2.4.3 Rivelazione di raggi-X

I rivelatori per raggi-X si distinguono in due categorie principali: contatori e integratori.

I contatori contano singoli fotoni di una certa energia. Le cariche fotogenerate nel fotocatodo vengono moltiplicate e si viene a formare una nuvola elettronica che va a colpire un anodo raccogliatore che genera un impulso. Gli impulsi corrispondenti ai fotoneventi vengono quindi contati dopo essere stati discriminati dal rumore. Gli impulsi che arrivano richiedono un certo tempo (microsecondi) per poter essere contati e quindi il rivelatore non è in grado di contare eventi che si succedono velocemente.

Gli integratori accumulano invece le cariche man mano che si formano e alla fine del tempo di integrazione vengono estratte con un procedura detta di "DC Restoration". Quest'ultima produce come risultato un rumore che viene detto di lettura (read out noise).

Le proprietà più importanti di un rivelatore riguardano l'intervallo di lunghezza d'onda, l'efficienza di rivelazione (frazione percentuale di fotoni che produce un segnale rivelabile rispetto al numero totale di fotoni che entrano nel rivelatore), intervallo dinamico (rapporto fra segnale di saturazione e segnale di rumore), rumore e la risoluzione spaziale, temporale e in energia. Per energie  $E < 50\text{keV}$  il processo primario su cui si basano i rivelatori di raggi-X è l'assorbimento anche se non sono trascurabili i processi di eccitazione e di rilassamento.

I rivelatori a gas sono stati tra i primi utilizzati per la rivelazione di radiazione ionizzante. Essi sfruttano la ionizzazione prodotta dal passaggio di un fotone in un gas. In tale processo un elettrone viene rimosso da un atomo o da una molecola in modo da creare una coppia elettrone-ione positivo. Un gas è un mezzo naturale per la raccolta

della ionizzazione provocata dalla radiazione, grazie alla grande mobilità che in esso hanno ioni ed elettroni. Esistono diverse configurazioni per i rivelatori a gas, ma in ogni caso essi sono costituiti da un contenitore riempito con un gas facilmente ionizzabile, un catodo e un anodo. Uno dei risultati più importanti è che il numero medio delle coppie create è proporzionale all'energia depositata dal fotone X.

Sfruttando il fatto che alcuni materiali presentano la proprietà di luminescenza, si possono realizzare dei rivelatori, detti scintillatori. Questo fenomeno consiste nell'assorbimento dell'energia di una radiazione e nella riemissione di questa sotto forma di luce visibile. L'emissione di luce avviene dopo un tempo caratteristico  $t_c$  dall'assorbimento. In particolare, se il processo termina al cessare della causa eccitatrice, esso viene chiamato fluorescenza, se invece lo stato di eccitazione è metastabile, la luminescenza persiste, cioè la riemissione è ritardata e in tal caso il processo è detto fosforescenza.

Un rivelatore a scintillazione è costituito da un cristallo scintillatore, generalmente di forma cilindrica con una delle basi rivolta verso il catodo di un fotomoltiplicatore (dispositivo in grado di trasformare un segnale luminoso in segnale elettrico). Il numero di fotoni raccolti dal fotomoltiplicatore, trasformati in impulso elettrico, è proporzionale all'energia delle radiazioni incidenti.

## 2.5 Campioni analizzati

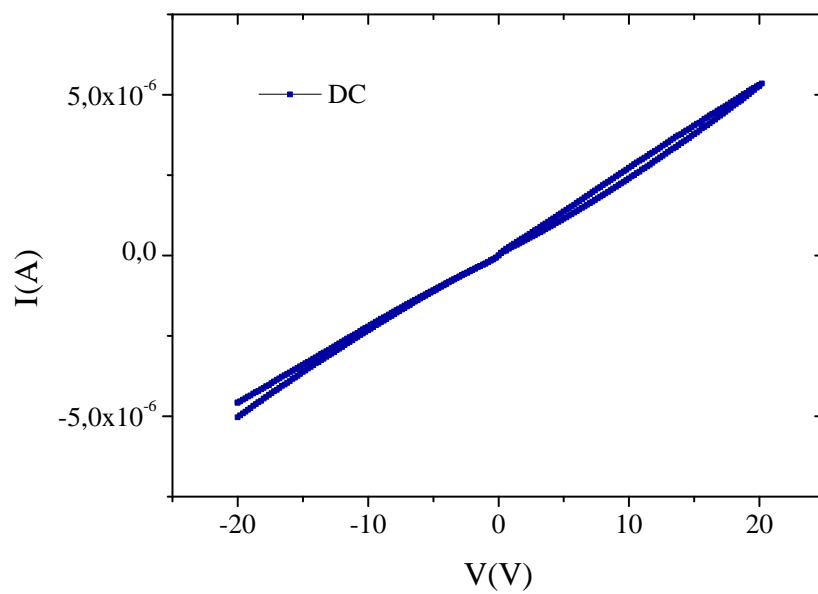
I campioni studiati in questo lavoro sono costituiti da forme cristalline diverse dello stesso materiale, ovvero il TIPS-pentacene. Le varie forme cristalline, realizzate con differenti metodi di depositazione ed accrescimento, vanno dallo sviluppo di cristallo singolo, macroscopico e freestanding allo sviluppo di cristalli nanometrici depositati e cresciuti direttamente sull'elettrodo. Di particolare interesse è quindi l'effetto dei raggi-X sulle forme cristalline diverse della medesima molecola. I campioni quindi non differiscono solo per il metodo di crescita (temperatura, pressione, solvente ecc..) ma proprio per la diversa morfologia: film sottili (cristalli spessi circa 100 nm e lunghi 100  $\mu\text{m}$ ) e cristalli singoli spessi 500  $\mu\text{m}$  e lunghi mm.

I campioni studiati sono realizzati al dipartimento di chimica dell'università di Trieste. Per scegliere i campioni da analizzare è stata realizzata una caratteristica I-V in modo da verificare l'eventuale risposta ad un campo elettrico esterno.

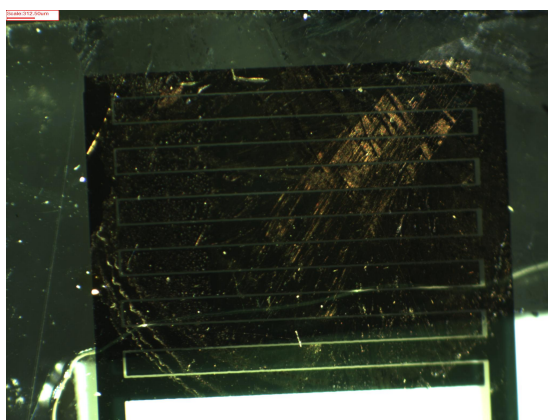
### 2.5.1 Drop-cast (DC)

Questo campione è realizzato per drop-cast con la depositazione di una goccia di soluzione (tetralina e TIPS-pentacene disciolto) direttamente sull'elettrodo. La goccia si spalma su tutta la superficie e dopo una veloce evaporazione a 80/90 °C rimane un ricoprimento ampio ma estremamente sottile dell'elettrodo creando una struttura a film-sottile. Il campione è depositato su una struttura planare interdigitata a pettine con





(a)



(b)

Figura 2.11: DC. a) Caratterstica I-V; b) Immagine del campione acquisita con microscopio ottico.

elettrodi in oro e dotata di soli due terminali. La *Figura 2.11* riporta la caratteristica I-V del campione e una sua fotografia.

### 2.5.2 Cristallo singolo free-standing (FS)

Data la grande varietà tra un cristallo singolo e l'altro, in questo lavoro è stato inserito il più performante in modo da effettuare un migliore confronto. Il cristallo analizzato ha elettrodi in oro evaporati con geometria planare e contattato a dei sottili fili (anch'essi in oro) tramite una speciale pasta d'argento. Il solvente utilizzato per la crescita del cristallo è tetralina con concentrazione 5,75 mg/ml. La caratteristica al buio del cristallo è riportata in *Figura 2.12*

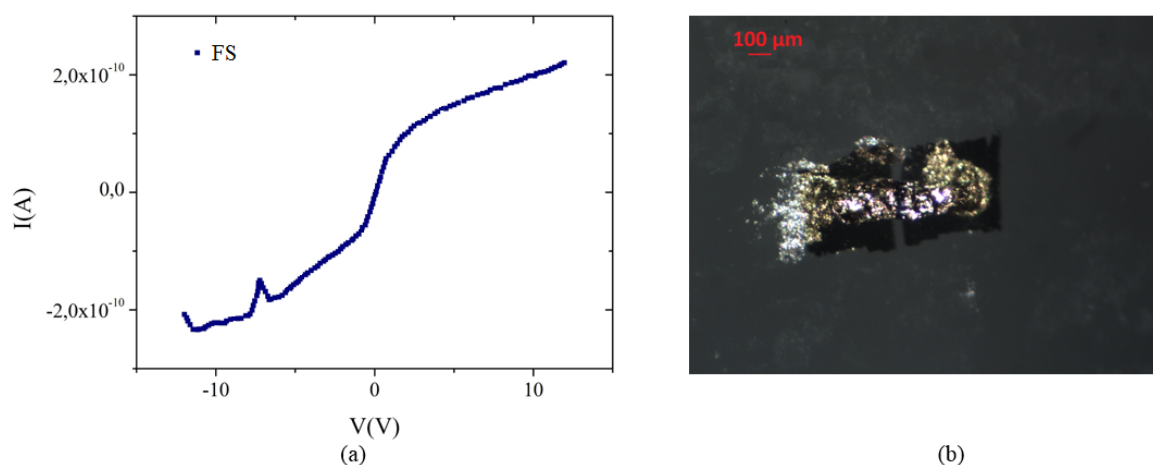


Figura 2.12: Cristallo singolo. a) Caratteristica I-V; b) Immagine del campione acquisita con microscopio ottico.

### 2.5.3 Cristalli singoli stampati sul substrato (PR)

Questi tre diversi campioni sono realizzati con la tecnica drop-cast sotto condizioni controllate (sugli elettrodi vengono stampati dei recinti per confinare la soluzione) in cui il solvente evapora molto lentamente ad alte temperature in modo da creare strutture compatte, ordinate ed aumentare la mobilità dei portatori. In questi processi di confinamento e di funzionalizzazione del substrato si tende ad aumentare la dimensione dei cristalli a scapito del ricoprimento. Con l'impiego dei *SAM=Self Assembly Monolayer*, cioè soluzioni di molecole polari che formano uno strato monomolecolare, si riesce a cambiare l'interfaccia tra il materiale del substrato e quello che viene depositato sopra. Essi modificano l'energetica della superficie e di conseguenza il modo in cui il materiale si deposita. Inoltre sono stampati sulla bassetta, per inkjet, una striscia di layer idrofobo e una di layer idrofilo con l'idea che quando si deposita la soluzione liquida essa rimanga confinata e vada a formare cristalli più allineati. Questi campioni sono una novità nel

panorama scientifico per cui è su di loro che si concentrerà maggiormente l'attenzione. Il loro nome deriva dall'abbreviazione della parola *printed*.

- PR01

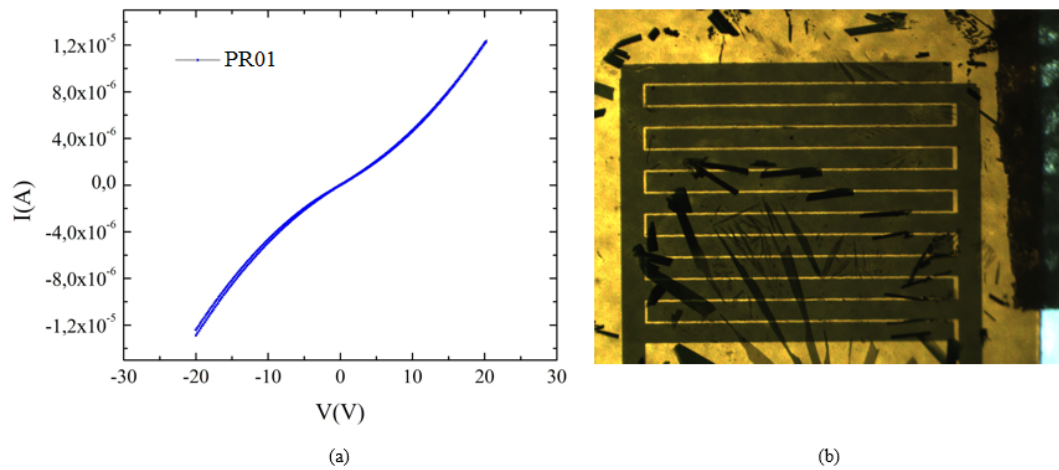


Figura 2.13: PR01. a) Caratterstica I-V; b) Immagine del campione acquisita con microscopio ottico.

- PR02

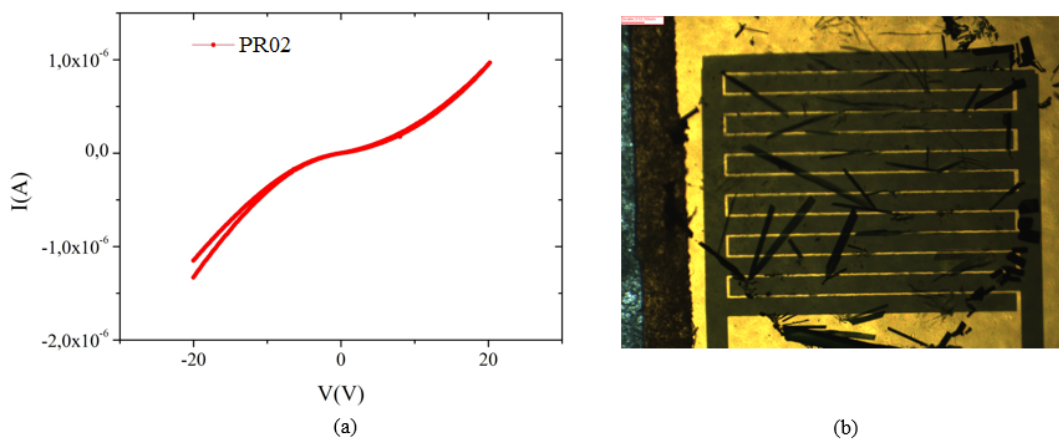


Figura 2.14: PR02. a) Caratterstica I-V; b) Immagine del campione acquisita con microscopio ottico.

- PR03

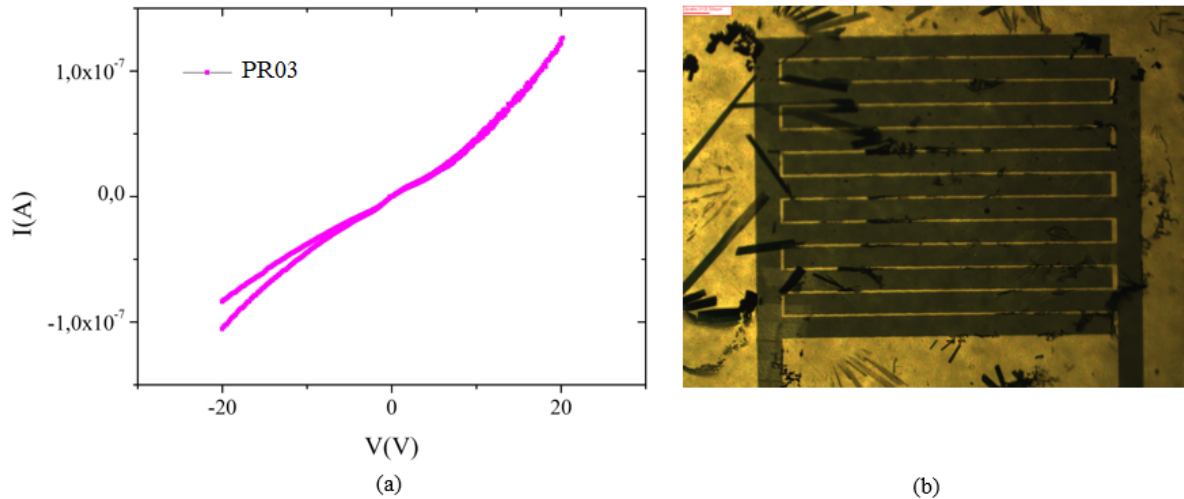


Figura 2.15: PR03. a) Caratteristica I-V; b) Immagine del campione acquisita con microscopio ottico.

L'analisi della caratteristica corrente-tensione dei campioni precedenti indica una discreta risposta alla tensione applicata dall'esterno, quasi priva di isteresi e con la curva simmetrica (uguale risposta per voltaggi positivi e negativi). Le principali caratteristiche dei campioni sono riportate in *Tabella 2.1*.

Campione	Spessore ( $\mu\text{m}$ )	Area ( $\text{mm}^2$ )
FS	$20 \pm 2$	0,018
DC	$0,20 \pm 0,02$	1,6
PR01	$8 \pm 1$	0,306
PR02	$8 \pm 1$	0,309
PR03	$8 \pm 1$	0,245

Tabella 2.1: Caratteristiche principali dei campioni organici.

# Capitolo 3

## Risultati dell'irraggiamento con luce visibile

### 3.1 Protocollo per l'analisi del campione

Per lo studio delle proprietà elettriche e dinamiche dei campioni sono state effettuate una serie di misure seguendo il protocollo sottostante:

1. Caratterizzazione del campione al buio e irraggiato dal LED (blu e IR) per verificare l'effettiva risposta alla radiazione esterna;
2. Misure della corrente in funzione del tempo a seguito dell'accensione e spegnimento del led utilizzando lo specifico protocollo riportato nella *Figura 3.1*.

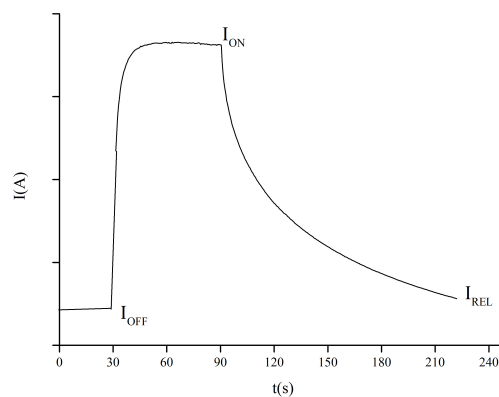


Figura 3.1: Protocollo per la misura della risposta dinamica dei campioni: 30 s OFF, 60 s ON, 130 s OFF.

Le misure sono effettuate con tensione di alimentazione esterna differente ( a 0,2 V, 0,5 V, 1 V, 5 V, 10 V, 20 V). Queste misure servono per analizzare la risposta dinamica del campione, ovvero il tempo di accensione, di rilassamento e valutare l'intensità del segnale provocato dalla radiazione esterna di frequenza nota;

3. Misure di risposta al LED: calcolando i parametri  $\Delta I$  ( $I_{ON} - I_{OFF}$ ),  $I_{rel} - I_{off}$  e il rapporto segnale rumore  $\Delta I/I_{off}$  (per segnale si intende la variazione di corrente in seguito all'accensione del led e per rumore la corrente di fondo  $I_{off}$  dovuta alla sola presenza del campo elettrico esterno);
4. Per il confronto finale con i dati provenienti dall'irraggiamento dei medesimi campioni sotto i raggi-X si calcola la internal quantum efficiency nel modo seguente:

$$IQE = \frac{\text{elettroni raccolti/s}}{\text{fotoni assorbiti/s}} = \frac{\Delta I}{2e\phi_{assB}A} \quad (3.1)$$

con  $\phi_{ass}$  il flusso di fotoni assorbiti dal materiale, A l'area efficace del cristallo e il 2 discende dall'aver considerato la carica creata come una coppia elettrone-lacuna che vengono raccolte entrambe. Dato che per effetto fotoelettrico il numero di fotoni assorbiti corrisponde al numero di cariche generate, la IQE rappresenta il rapporto tra le cariche raccolte e le cariche create.

## 3.2 Misure sui campioni irraggiati con LED blu

Seguendo il protocollo precedente, i risultati delle misure effettuate sui campioni irraggiati con il LED blu di lunghezza d'onda 350 nm sono riportate di seguito.

### 3.2.1 Campione di riferimento

Per una maggiore comprensione dei risultati riportati in questo capitolo, si riporta la risposta del reference sample per la struttura interdigitata al LED blu. La *Figura 3.2* mostra la risposta dinamica del reference acquisita con il protocollo precedentemente descritto.

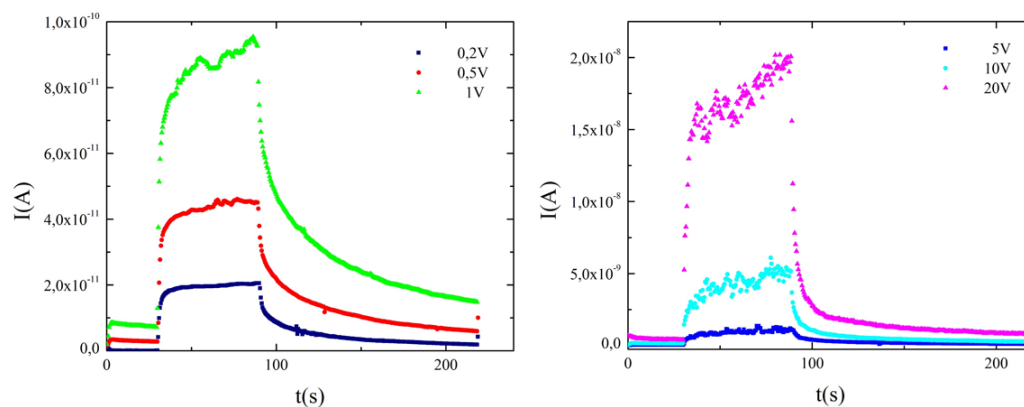


Figura 3.2: Reference sample sottoposto a irradiazione con LED blu.

### 3.2.2 FS

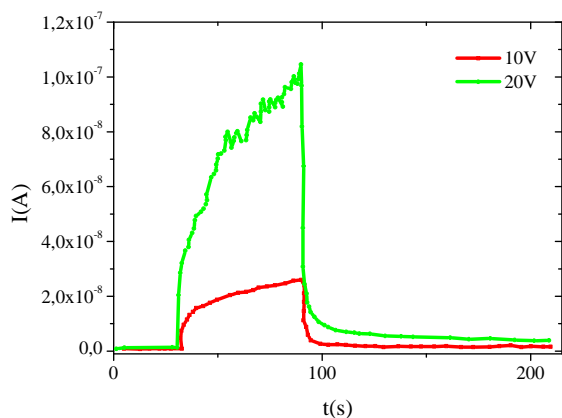


Figura 3.3: Risposta dinamica all'accensione del LED blu per tensioni di 10 V e 20 V.

Per confrontare i nuovi campioni, cioè i cristalli singoli cresciuti su substrato, con il cristallo singolo free-standing, è di particolare importanza e utilità riportare la risposta dinamica del cristallo all'accensione del LED blu in condizioni di voltaggio esterno pari a 20 V e 10 V. Le curve corrispondenti ai voltaggi inferiori ad 1 V sono omesse in quanto di bassa intensità e rumorose. L'andamento della corrente raccolta è mostrato in *Figura 3.3*.

### 3.2.3 DC

La caratteristica I-V del campione presenta un'isteresi sia in condizioni di buio che a seguito dell'irraggiamento con luce blu (*Figura 3.4*). La risposta dinamica del campione è simile al variare della tensione: rapida risposta e lento rilassamento, *Figura 3.5*. I film sottili di TIPS normalmente hanno applicazioni alla tensione di 0,5 V.

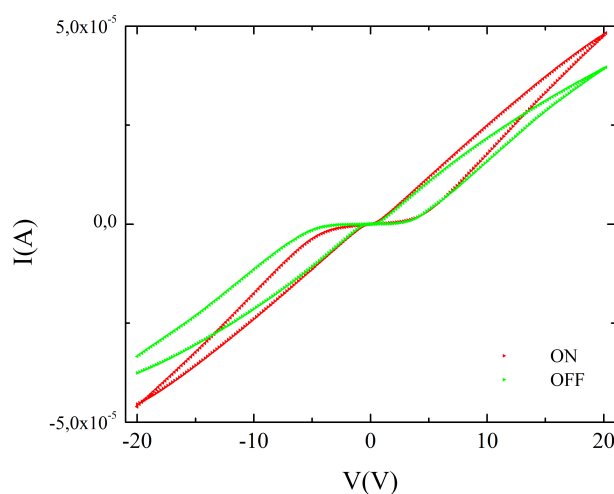
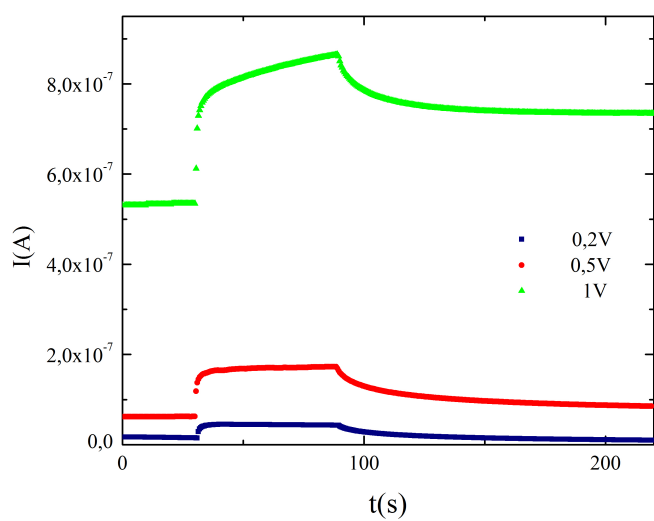
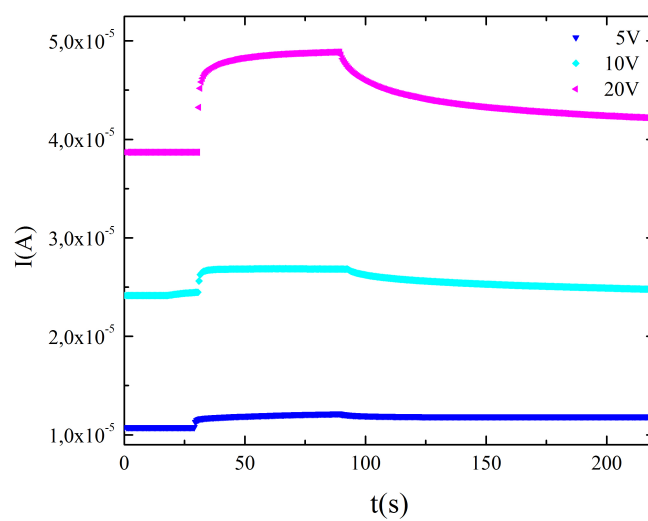


Figura 3.4: DC. I-V con led spento e acceso.



(a)



(b)

Figura 3.5: DC. I-t a differenti voltaggi.



## 3.2.4 PR01–02–03

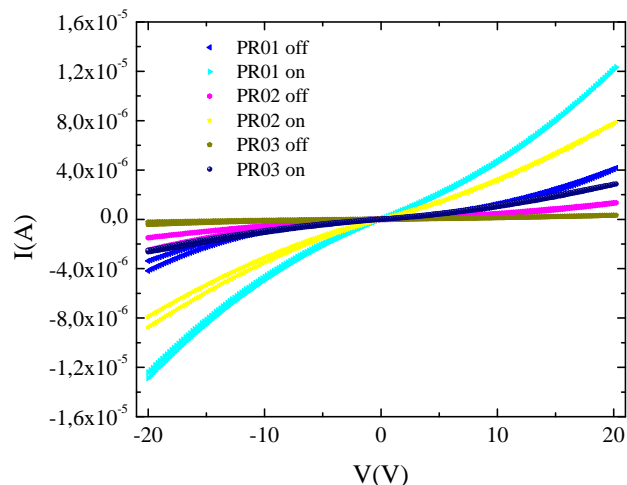
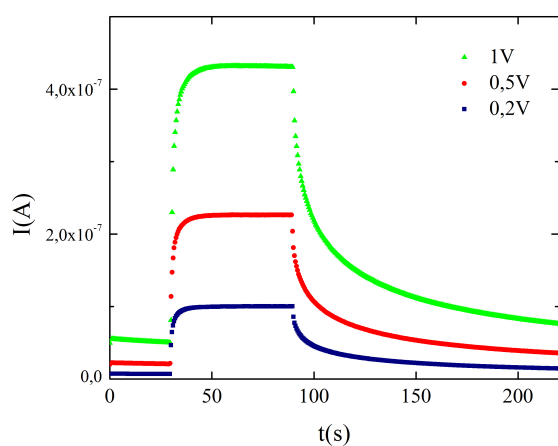
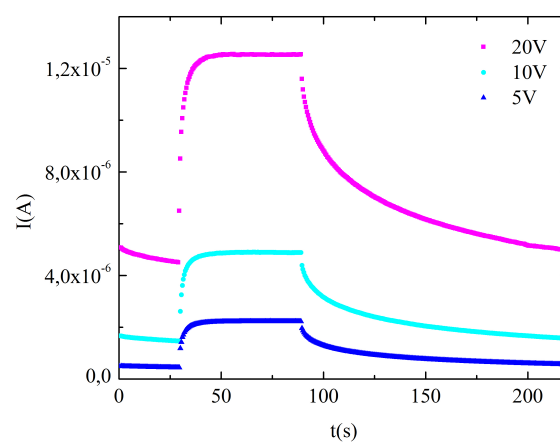


Figura 3.6: PR01–02–03. Caratteristica I–V: LED on e off.

I dati sperimentali di questi tre campioni vengono riportati nel medesimo paragrafo in quanto tali campioni appartengono alla stessa famiglia, cioè cristalli singoli costruiti su substrato. Le risposte al LED blu sono apprezzabili in *Figura 3.6* (confrontabili con le caratteristiche al buio riportate sempre nel medesimo grafico) mentre le risposte dinamiche sono riportate nelle figure successive. Per il campione *PR01* sono riportati due grafici (*Figura 3.7*), uno che contiene le misure acquisite con tensione esterna di 0,2 V, 0,5 V, 1 V (basse tensioni) e l'altro che contiene quelle acquisite a tensioni di 5 V, 10 V, 20 V (alte tensioni). Per gli altri due campioni è stato realizzato un unico grafico (rendendo difficile la visualizzazione dell'andamento della corrente a bassi voltaggi) in quanto le risposte alla radiazione visibile sono tutte simili tra loro (*Figure 3.8*).



(a) 0,2V, 0,5V, 1V



(b) 5V, 10V, 20V

Figura 3.7: PR01; risposta al LED blu per varie tensioni.

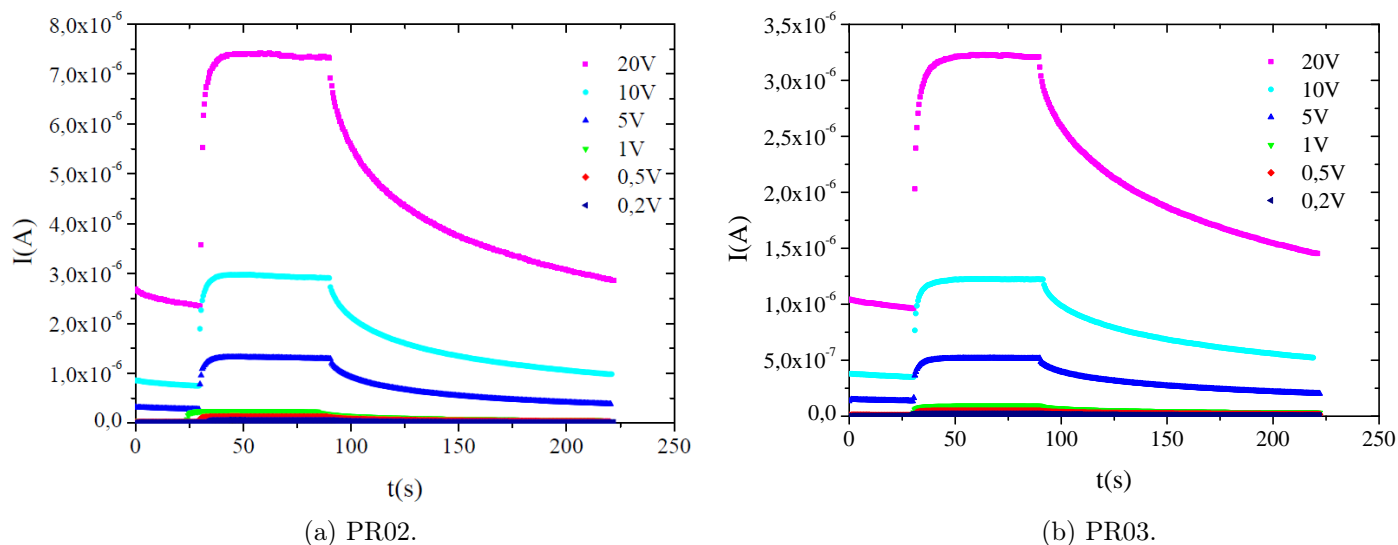


Figura 3.8: Risposta dinamica all'accensione del LED blu per differenti valori di tensione.

### 3.3 Misure sui campioni irraggiati con LED IR

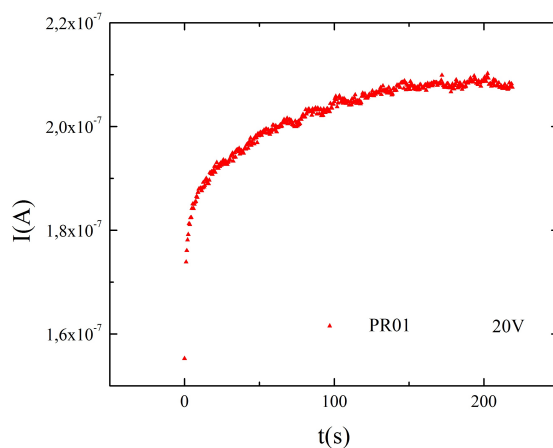


Figura 3.9: Misure sul campione PR01 irraggiato con LED IR.

Dalle misure eseguite non si registra una risposta dei campioni all'irraggiamento con luce infrarossa: il segnale di buio è uguale a quello registrato con il LED acceso. Usando il protocollo descritto precedentemente non si è rivelato alcun segnale in seguito all'ac-

ensione del LED IR proprio perchè alla frequenza della radiazione incidente è associata un'energia minore del  $GAP$  del materiale (2 eV) e non porta quindi alla creazione di portatori di carica mediante effetto fotoelettrico interno, *Figura 3.9*. Una tale misura serve per escludere l'eventuale presenza di livelli profondi all'interno del  $GAP$ .

### 3.4 Risultati

Il confronto dei dati acquisiti in seguito all'irraggiamento con il LED blu ha portato ai seguenti risultati circa il rilassamento, la risposta e il rapporto segnale-rumore dei campioni studiati. Riferendoci al grafico di *Figura 3.10* e a quelli del paragrafo 3.2 si può notare che i cristalli stampati su substrato hanno un rilassamento paragonabile tra loro. Il campione FS e il campione DC rappresentano i casi limite e i valori della differenza tra  $I_{REL}$  e  $I_{OFF}$  sono riportati, per le tensioni di 10 V e 20 V, in *Tabella 3.1*.

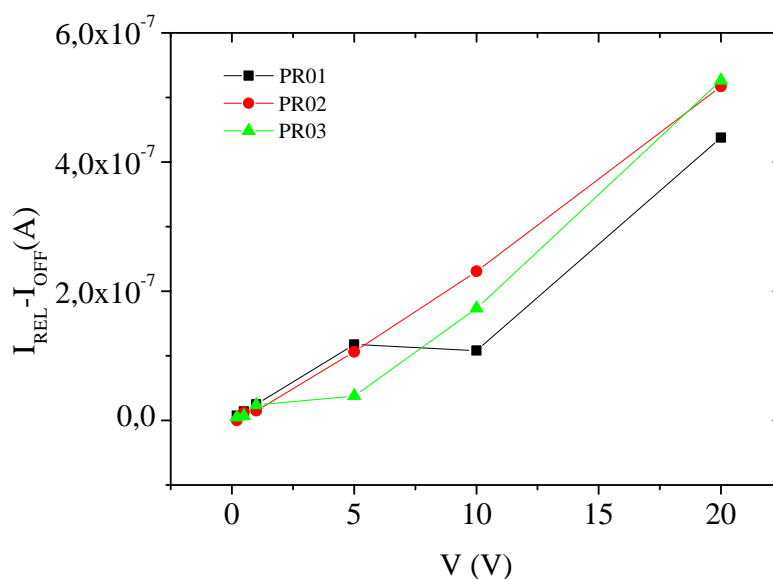


Figura 3.10:  $I_{rel} - I_{off}$  vs V

La differenza tra la corrente raccolta in seguito all'accensione del LED,  $I_{ON}$ , e la corrente di buio,  $I_{OFF}$ , e il rapporto segnale-rumore,  $\Delta I/I_{OFF}$ , sono riportati nei grafici di *Figura 3.11*, i quali contengono i soli valori corrispondenti ai campioni PR01-02-03. Dal confronto con la *Tabella 3.1* si può notare che il campione DC raggiunge valori di corrente superiori anche di un ordine di grandezza rispetto agli altri. Il cristallo FS ha un rapporto tra il segnale e la normale corrente che passa dovuta al solo campo elettrico, molto maggiore di quello dei cristalli singoli depositati su substrato. ( $\Delta I/I_{OFF} = 143$  a 20 V).

	$V(V)$	$I_{REL} - I_{OFF}(A)$	$I_{ON} - I_{OFF}(A)$	$\Delta I/I_{OFF}$
Cristallo singolo (FS)	10 V	$6,48 \cdot 10^{-10}$	$2,52 \cdot 10^{-8}$	32,0
	20 V	$3,28 \cdot 10^{-9}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	143
DC	10 V	$2,92 \cdot 10^{-7}$	$2,35 \cdot 10^{-7}$	$9,60 \cdot 10^{-2}$
	20 V	$3,47 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,263

Tabella 3.1: Valori di corrente calcolati per i campioni FS e DC a due differenti voltaggi.

Questi campioni, che rappresentano la novità di questo lavoro, godono di una maggiore attenzione rispetto al DC, di cui già esistono applicazioni elettroniche, e al cristallo singolo FS. Considerazioni più corrette e approfondite verranno fatte nel capitolo successivo tenendo conto delle caratteristiche dei singoli campioni, come l'area del canale di conduzione.

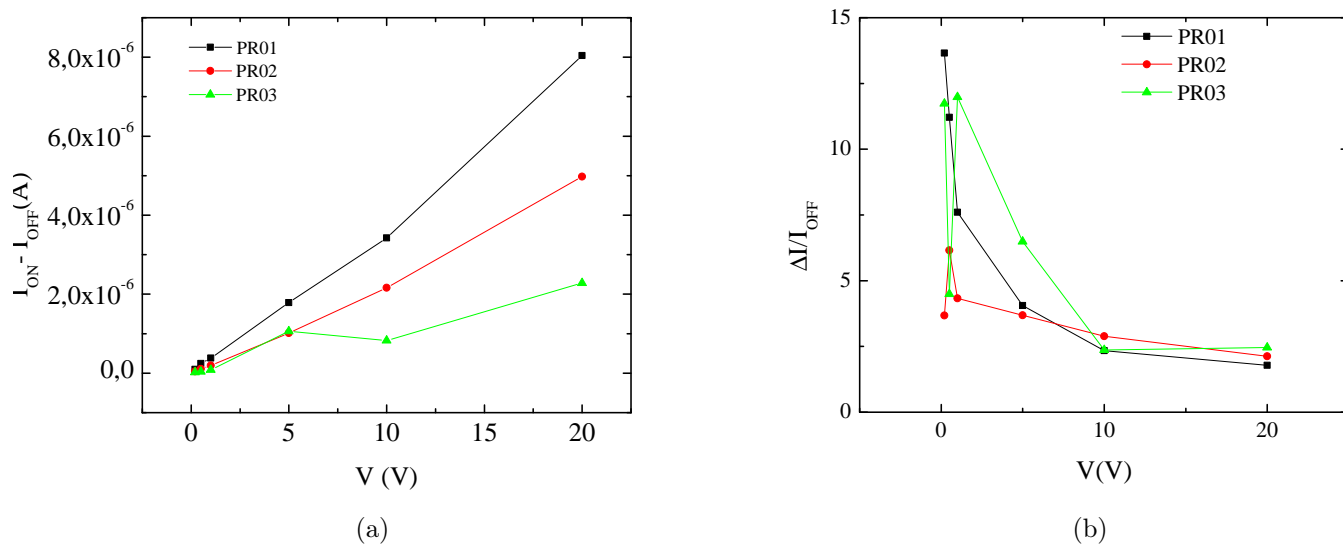


Figura 3.11: Misure sul campione PR01 irraggiato con LED IR.

# Capitolo 4

## Risultati dell'irraggiamento con raggi-X

Il principale scopo della ricerca sui cristalli organici singoli riportata in questa tesi è finalizzato a studiare il loro comportamento quando colpiti da raggi-X. Non sono ancora ben noti i meccanismi di creazione e trasporto delle cariche fotogenerate da fotoni di radiazione ionizzante. L'alto segnale registrato non può essere spiegato con gli attuali modelli teorici. In letteratura esistono già diversi studi effettuati su cristalli organici singoli irraggiati con luce visibile e un confronto tra i dati registrati in queste condizioni e quelli provenienti dall'irraggiamento dei campioni con raggi-X potrebbe aiutare a trovare una risposta sul metodo di creazione e trasporto delle cariche. In questo capitolo si presenteranno i dati provenienti dall'irraggiamento con radiazione ionizzante e il calcolo di un importante parametro, la effective efficiency. Per il suo calcolo è necessario il flusso assorbito, che differisce da quello incidente pari a  $(2,01 \pm 0,03) \cdot 10^{10} \text{ (s} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$ . Tramite la legge di Lambert-Beer si ricava

$$\phi_{ass} = \phi_0[1 - e^{-\mu_c \rho h}] \quad (4.1)$$

in cui  $\mu_c = 0,87 \text{ (cm}^2/\text{g)}$  è il coefficiente di assorbimento di massa del materiale,  $h$  lo spessore e  $\rho = 1,1 \text{ (g/cm}^3)$  la densità del materiale.

$$EE = \frac{\Delta I}{2e\phi_{assX}A\beta} \quad (4.2)$$

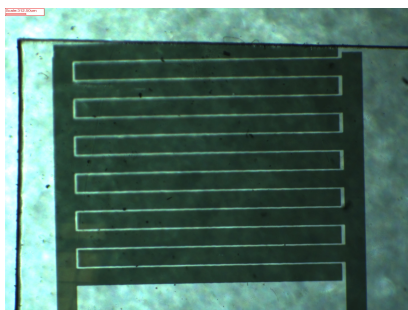
con  $\beta = \frac{E_{ph}}{\Delta}$  numero di cariche fotogenerate ( $E_{ph} = 17\text{keV}$ ),  $\Delta$  è l'energia necessaria per creare una coppia elettrone-lacuna ed è stimata essere 2,5 volte il GAP energetico del TIPS-petacene ( $\text{GAP} = 2 \text{ eV}$ ).

## 4.1 Misure acquisite

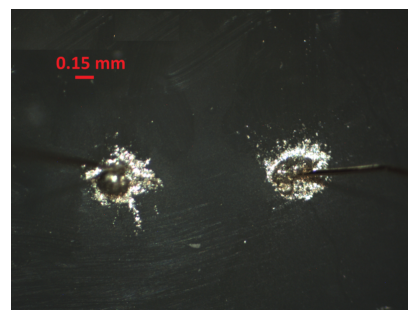
La risposta dinamica dei campioni è misurata usando il solito protocollo esposto nel capitolo precedente e i risultati sono i seguenti:

### 4.1.1 Campioni di riferimento

Prima di analizzare la risposta dei campioni sono riportate le risposte di quelli di riferimento, cioè gli elettrodi privi del campione, ai raggi-X. La *Figura 4.1a)* riporta la reference delle strutture interdigitate mentre la *Figura 4.1b)* il substrato su cui è adagiato il cristallo singolo.



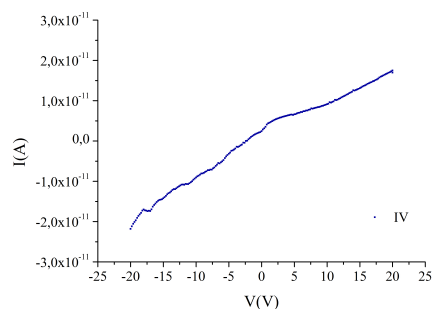
(a) Reference sample elettrodo interdigitato.



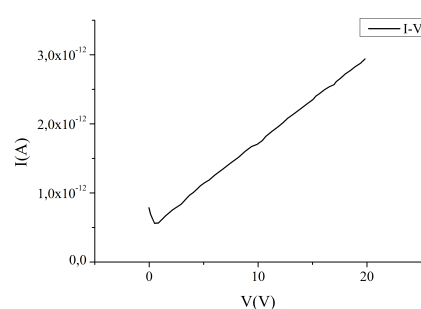
(b) Reference sample per i cristalli singoli.

Figura 4.1: Foto dei reference acquisite con microscopio ottico.

Le caratteristiche I-V di buio dei campioni e la risposta dinamica sono riportate rispettivamente in *Figura 4.2* e *4.3*.

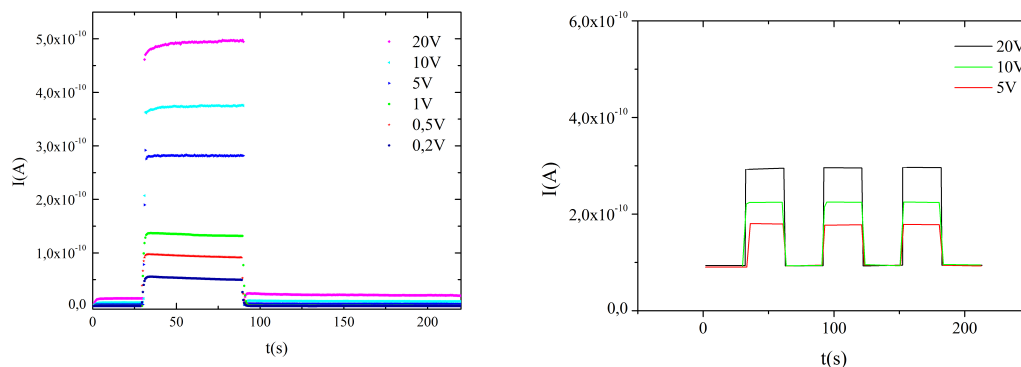


(a) Reference sample elettrodo interdigitato.



(b) Reference sample per i cristalli singoli.

Figura 4.2: Caratteristica I-V.



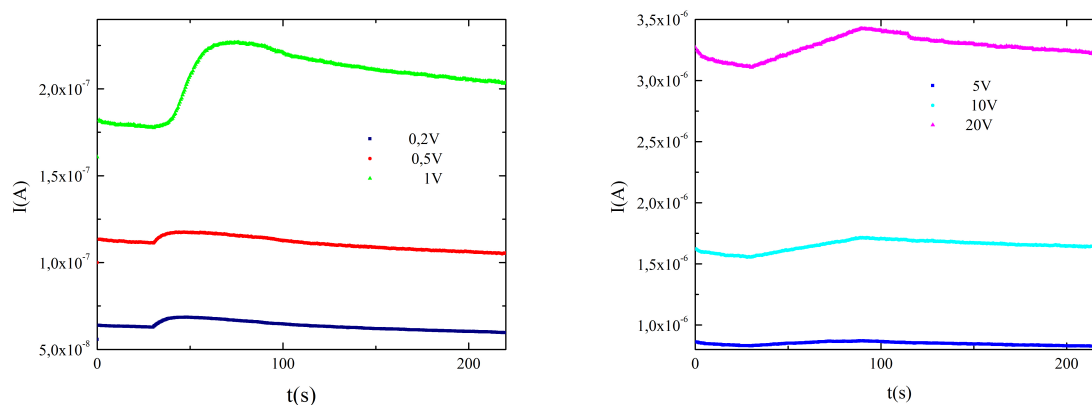
(a) Reference sample elettrodo interdigitato. (b) Reference sample per i cristalli singoli.

Figura 4.3: Risposta dinamica ai raggi-X.

Il primo campione, in condizioni di buio e a tensioni di 20 V, raggiunge valori di corrente di circa  $3 \cdot 10^{-11}$  A mentre il secondo un valore più piccolo di un solo ordine di grandezza.

#### 4.1.2 DC

La risposta dinamica del campione ai raggi-X (*Figura 4.4*) è diversa rispetto a quella misurata a seguito dell'irraggiamento con la luce visibile. L'intensità della corrente fotogenerata è maggiore (fino a cinque ordini di grandezza) quando il campione è irraggiato con il LED e la differenza nella risposta è mostrata in *Figura 4.5*. La risposta del campione è più veloce nei casi di basse tensioni ( $< 1$  V); lo stesso accade per il rilassamento, cioè quel processo durante il quale la corrente di buio del campione ritorna alle condizioni iniziali (discussione in maggiore dettaglio nel *Capitolo 5*). Questo giustifica il fatto che le applicazioni dei film sottili usano tensioni comprese tra 0,5 V e 1 V.



(a) 0,2V, 0,5V, 1V

(b) 5V, 10V, 20V

Figura 4.4: DC. Risposta dinamica a differenti voltaggi.

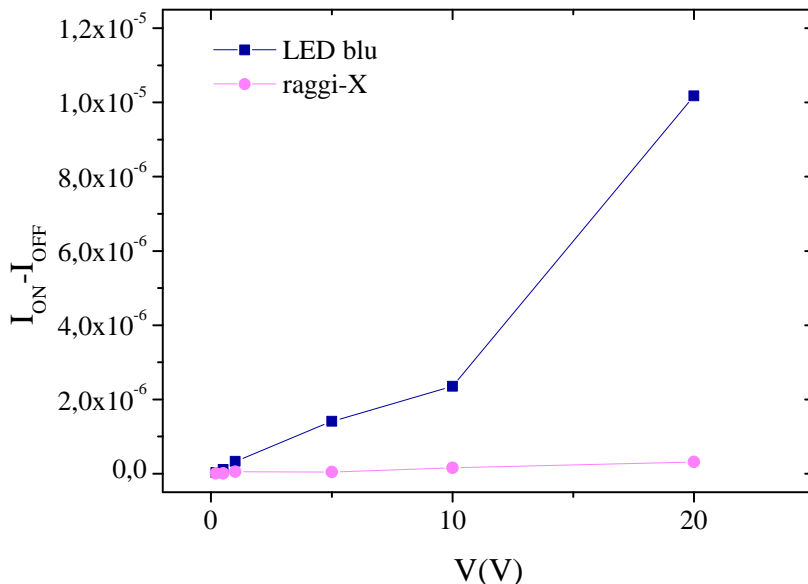


Figura 4.5: Confronto risposta all'accensione del LED blu e dei raggi-X.

### 4.1.3 Cristallo free-standing (FS)

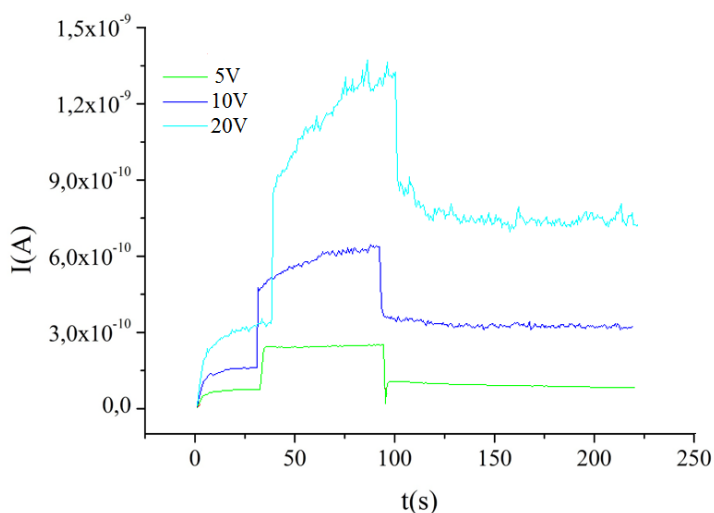


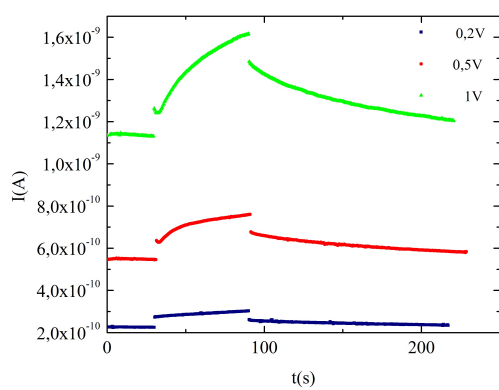
Figura 4.6: Risposta dinamica del cristallo singolo ai raggi-X in diverse condizioni di voltaggio.

La risposta dinamica del cristallo free-standing all'irraggiamento con fotoni di raggi-X è riportata in *Figura 4.6* per tensioni di 5 V, 10 V e 20 V. Anche in questo caso l'intensità del segnale è minore rispetto a quello generato dal LED blu di lunghezza d'onda maggiore. Come già noto i cristalli singoli rispondono ai raggi-X, ma non è ancora chiaro il meccanismo che provoca una risposta così grande. Nel paragrafo successivo saranno riportati i rapporti segnale-rumore che, per tensioni maggiori ( $> 5V$ ), raggiungono valori circa 10 volte più grandi rispetto a tutti gli altri campioni.

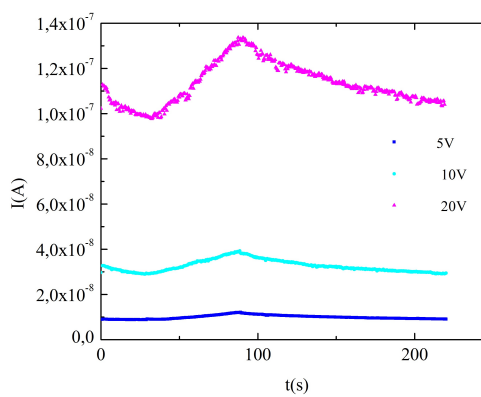


#### 4.1.4 Cristalli stampati su substrato (PR)

La risposta dei cristalli singoli cresciuti direttamente su substrato mediante processi di stampa è il punto centrale di questo lavoro in quanto tali materiali si prestano molto come rivelatori economici di raggi-X. I grafici di seguito riportati (*Figure 4.7 e 4.8*) mostrano le risposte alla radiazione ionizzante dei tre campioni esaminati in cui tempi di risposta e di rilassamento sono circa uguali, con la sola differenza che il PR03 ha un segnale inferiore di circa due ordini di grandezza.

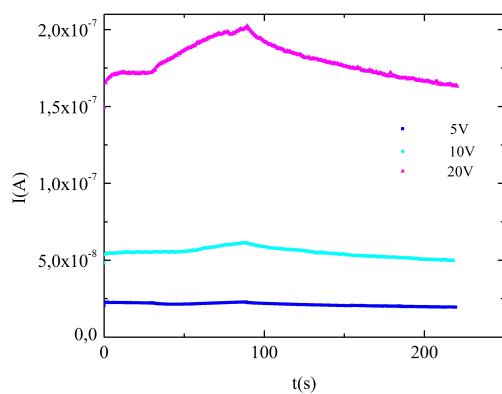


(a) 0,2V, 0,5V, 1V

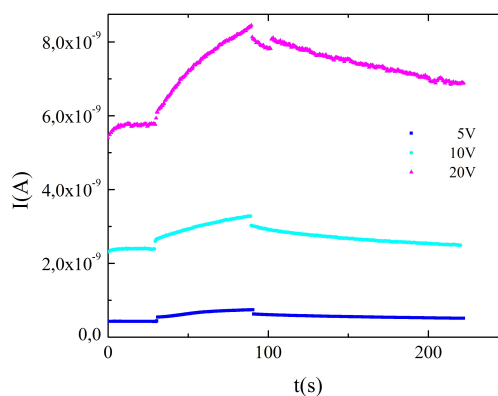


(b) 5V, 10V, 20V

Figura 4.7: PR01. Risposta dinamica a differenti voltaggi.



(a) PR02; 5V, 10V, 20V



(b) PR03; 5V, 10V, 20V

Figura 4.8: Risposta dinamica a differenti voltaggi.

Per il campione PR01 sono stati riportati, per maggiore chiarezza, i segnali acquisiti a diversi voltaggi in due figure differenti mentre per gli altri due campioni solo quelli inerenti ad alti voltaggi, 5V, 10V, 20V, ricordando però la stretta analogia di comportamento a basse tensioni, 0,2V, 0,5V, 1V.

## 4.2 Risultati

Dal grafico in *Figura 4.9* si può notare che, con una tensione esterna di 20 V, la risposta del campione FS è superiore a quella data dal reference sample (vedi *Figura 4.1 b*). Una risposta simile, rispetto al campione di riferimento, si ha anche per il campione DC e per i tre campioni PR.

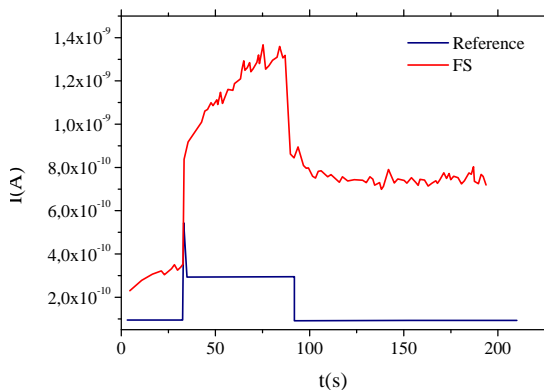
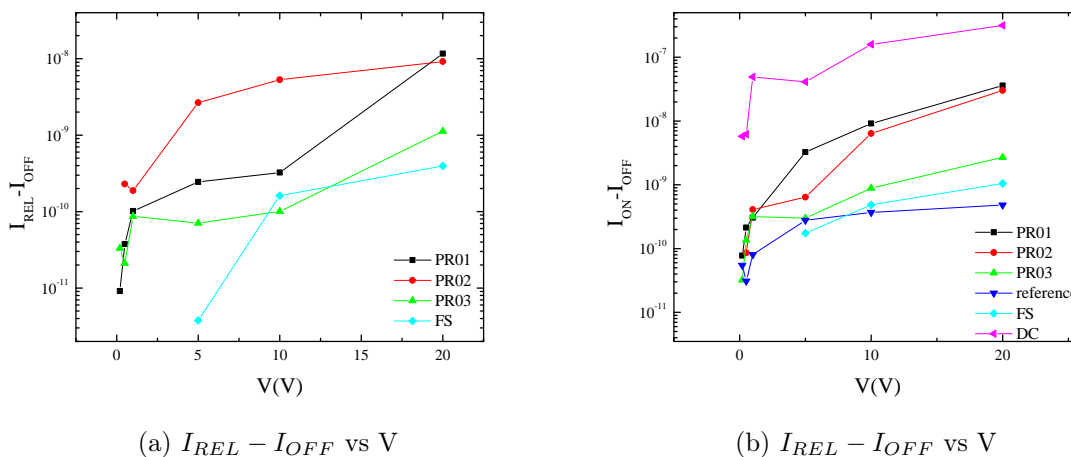


Figura 4.9: Confronto tra il reference e il campione FS a 20 V.

Analizzando i grafici successivi, *Figura 4.10 e 4.11*, e ricordando quelli del precedente paragrafo, si nota che il campione FS ha un rilassamento e una risposta più veloce di tutti gli altri campioni. Inoltre, il rapporto segnale-rumore per questo campione è molto superiore a quello degli altri, confermando il risultato che i cristalli singoli freestanding si comportano come buoni rivelatori di raggi-X. Infine si può notare che i campioni PR01–02–03 hanno un andamento simile in tutti i grafici, differendo solo per l'intensità della corrente fotogenerata, la quale è proporzionale alla superficie attiva.



(a)  $I_{REL} - I_{OFF}$  vs  $V$

(b)  $I_{ON} - I_{OFF}$  vs  $V$

Figura 4.10: Risultati irraggiamento con raggi-X.

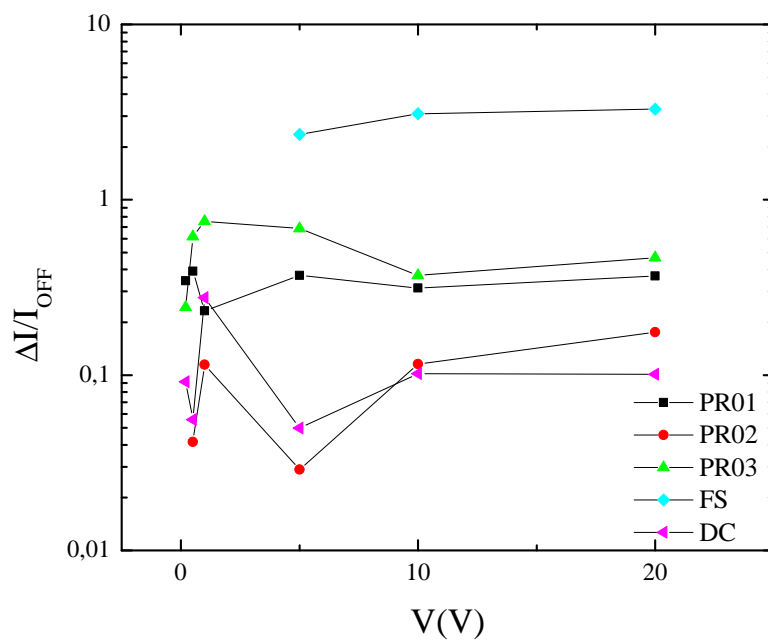


Figura 4.11: Rapporto segnale-rumore per i campioni irraggiati con raggi-X.

Il campione DC, pur avendo alti valori della differenza  $I_{ON} - I_{OFF}$  ( $3,5 \cdot 10^{-7}$  A a 20 V), ha un rapporto segnale-rumore inferiore a tutti gli altri campioni e per questo non si presta come un buon rivelatore di radiazione ionizzante.

## Capitolo 5

### Discussione comparativa dei campioni

Per eseguire un corretto confronto tra le tre diverse famiglie di campioni esaminati è opportuno calcolare la *IQE* e la *EE* tramite le opportune formule riportate nei capitoli precedenti. I valori ottenuti, alle tensioni esterne di 10 V e 20 V, sono riportanti in *Tabella 5.1*.

Campione	10 V		20 V	
	<b>IQE</b>	<b>EE</b>	<b>IQE</b>	<b>EE</b>
FS	$0,03 \pm 0,04$	$50 \pm 4$	$0,1 \pm 0,2$	$109 \pm 9$
DC	$0,3 \pm 0,4$	$18400 \pm 1400$	$1 \pm 2$	$37000 \pm 3000$
PR01	$0,2 \pm 0,3$	$136 \pm 13$	$0,6 \pm 0,8$	$540 \pm 50$
PR02	$0,2 \pm 0,2$	$94 \pm 9$	$0,4 \pm 0,5$	$450 \pm 40$
PR03	$0,07 \pm 0,09$	$16 \pm 2$	$0,2 \pm 0,3$	$50 \pm 5$

Tabella 5.1: Internal quantum efficiency (LED) ed Effective efficiency (Raggi-X) dei campioni a 10 V e 20 V.

Essendo tali valori direttamente proporzionali alla fotocorrente indotta, il cristallo singolo freestanding, presenta valori di *IQE* e di *EE* inferiori di quelli calcolati per i campioni DC e PR01-02-03.

I cristalli PR sono in grado di raccogliere le cariche generate dal LED in maniera molto più efficiente degli altri campioni, infatti il PR01 arriva a raccogliere circa il 60% di quelle generate. Questi nuovi campioni raggiungono valori di Effective Efficiency di poco superiori a quelli del FS.

Interessante è il confronto della risposta dinamica alla differente radiazione dei due principali campioni: il cristallo singolo FS e il PR01 (*Figura 5.1*). In entrambi si nota che la risposta al LED è molto più veloce, senza rumore e produce una fotocorrente di intensità maggiore rispetto a quella prodotta dai raggi-X. Questo si spiega notando che il flusso di fotoni assorbiti di lunghezza d'onda 350 nm (luce blu) è molto maggiore, di

circa 9 ordini di grandezza, del flusso di fotoni di raggi-X assorbiti. Questi valori di flusso assorbito, dipendente dallo spessore dei campioni e quindi dal metodo di accrescimento, sono calcolati con la *formula 4.1* e riportati in *Tabella 5.2* con i loro relativi errori. Le incertezze sul flusso assorbito di fotoni del LED sono alte (con errore relativo del 200%) in quanto sia al flusso incidente sia allo spessore è associato un grande errore. Il cristallo PR su substrato ha una risposta più piccola (di due ordini di grandezza) e più lenta alla radiazione ionizzante.

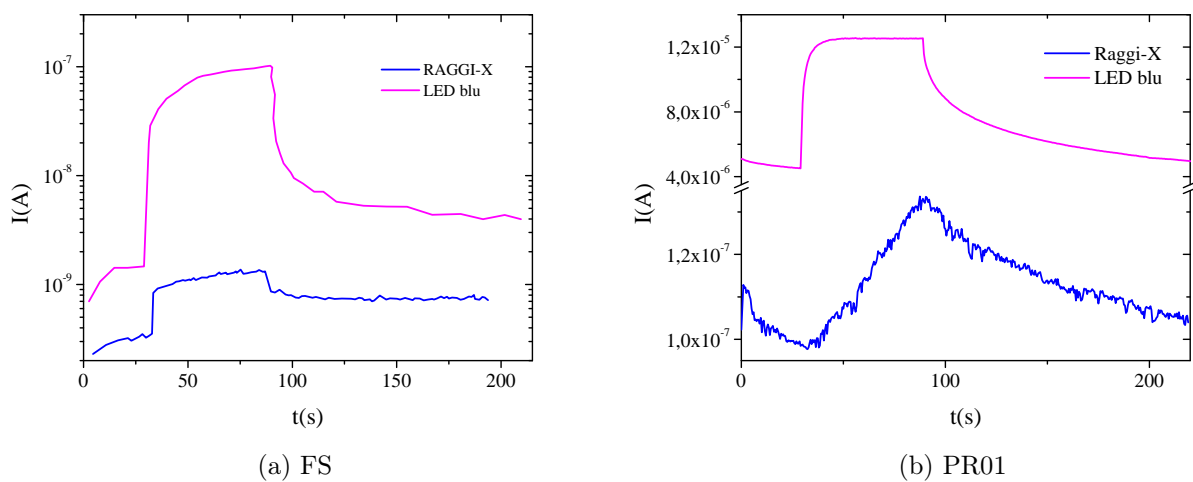


Figura 5.1: Confronto tra la risposta al LED blu e ai raggi-X dei campioni FS e PR01 a 20 V.

	spessore $h(\mu\text{m})$	$\phi_{assX} (\text{s} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$	$\phi_{assB} (\text{s} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$
FS	$20 \pm 2$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(1 \pm 2) \cdot 10^{16}$
DC	$0,20 \pm 0,02$	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^7$	$(1 \pm 2) \cdot 10^{15}$
PR01-02-03	$8 \pm 1$	$(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^7$	$(1 \pm 2) \cdot 10^{16}$

Tabella 5.2: Spessore e flusso di fotoni assorbiti dai diversi campioni.

Nel grafico in *Figura 5.2* invece, si può confrontare la diversa risposta dei due campioni quando colpiti o dal LED o dal flusso di raggi-X. Il FS risponde molto più velocemente e presenta un rumore tollerabile, mentre il PR01, pur essendo un promettente rivelatore di radiazione ionizzante, ha una lenta risposta e non raggiunge neanche la saturazione durante i 60 secondi d'irraggiamento.

Un confronto più quantitativo si può ottenere dai grafici di *Figura 5.3* in cui sono riportati per i campioni PR01 e FS i rispettivi valori di IQE ed EE alle diverse tensioni

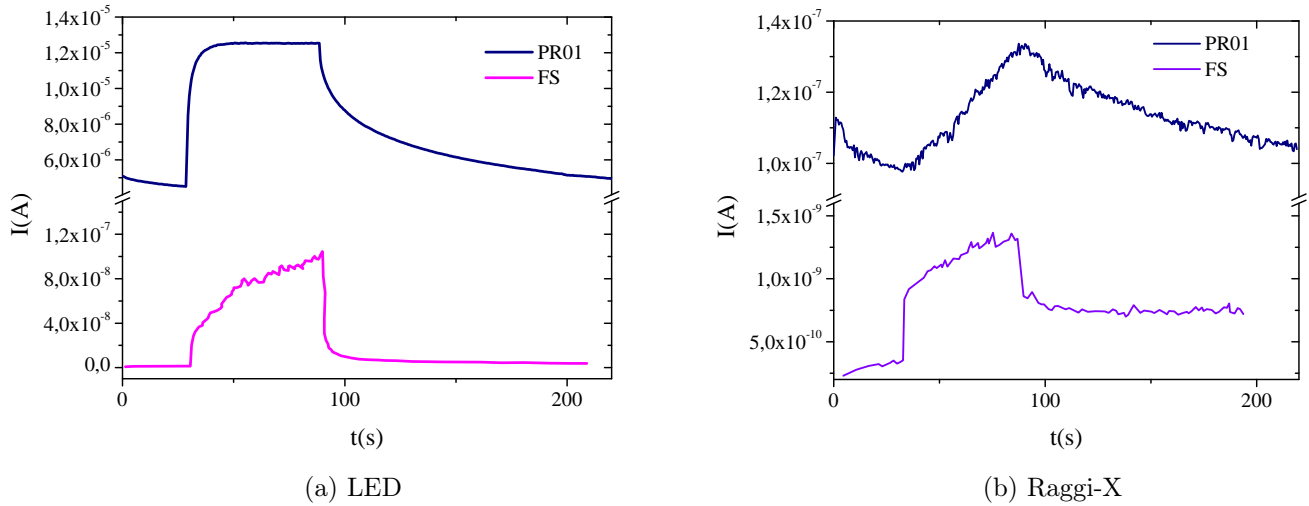


Figura 5.2: Risposta dei campioni FS e PR01 al LEE e ai raggi-X a 20 V.

applicate esternamente. In entrambi si nota che i due parametri calcolati differiscono di circa tre ordini di grandezza ma che è il campione PR01 fa registrare i valori più alti, sintomo della sua buona capacità di raccogliere le cariche fotogenerate. I raggi-X, seppur considerando che ogni fotone produce un numero di cariche dato dal parametro  $\beta = 3400$ , fanno registrare un numero di cariche raccolte molto superiore a quello delle cariche generate per dissociazione elettrone-lacuna.

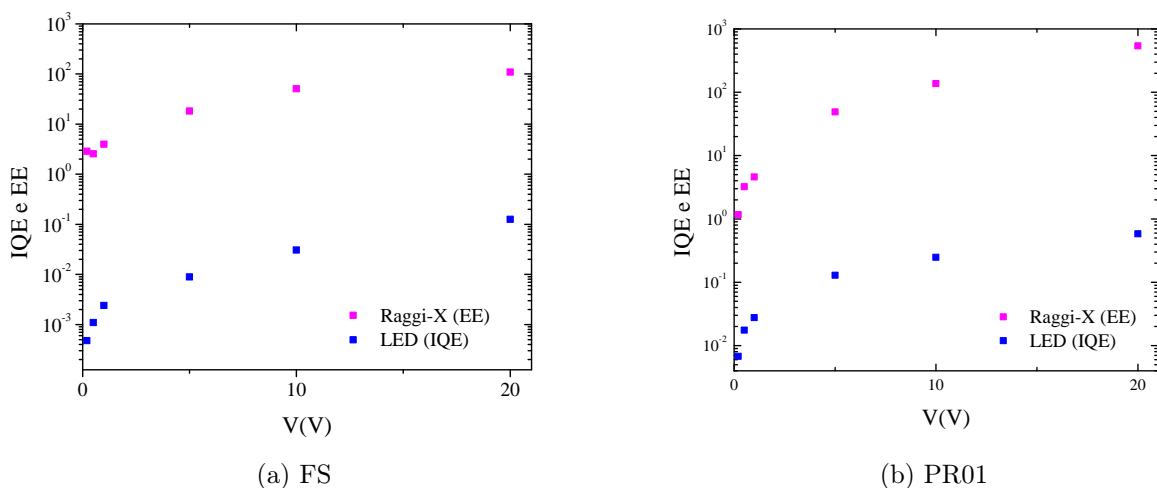


Figura 5.3: Confronto tra i valori di  $IQE$  e la  $EE$  dello stesso campione.

Infine sono riportati nella *Figura 5.4* gli andamenti dei parametri  $IQE$  ed  $EE$  per tutti i campioni in funzione della tensione. Nella *Figura 5.4 b)* è omesso il campione PR03 perché ha un andamento che si discosta da quello degli altri due, probabilmente a causa della sua piccola area attiva rispetto a quella degli altri campioni della stessa famiglia. Il DC ha valori di  $EE$  superiori di due ordini di grandezza rispetto agli altri campioni e, anche per la  $IQE$ , si pone al di sopra di tutti gli altri risultando perciò idoneo nella raccolta delle cariche generate dal LED e dai raggi-X..

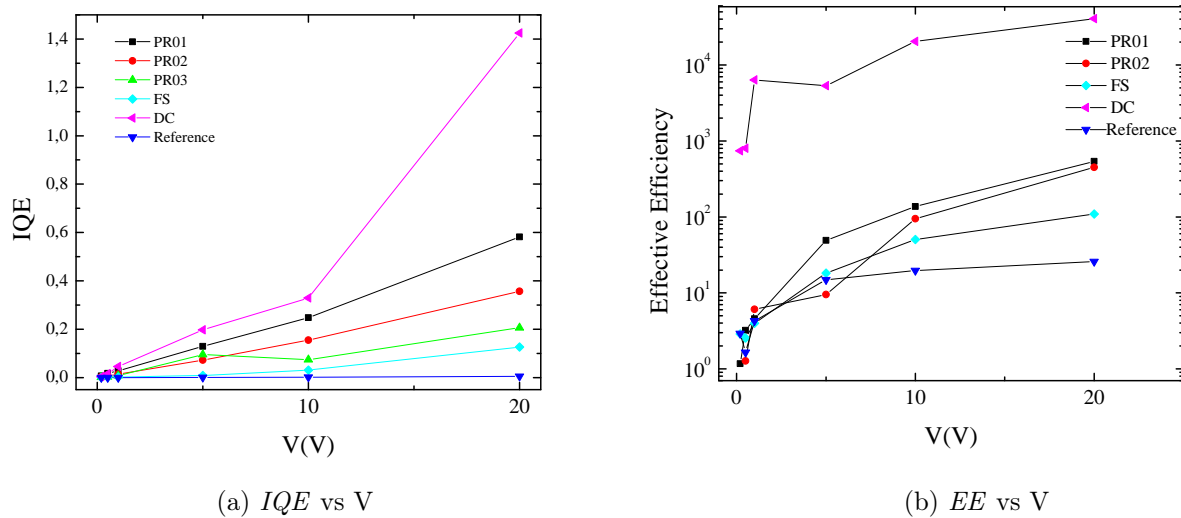


Figura 5.4: Valori di  $IQE$  ed  $EE$  per i diversi campioni.

L'analisi dei diversi parametri calcolati e il confronto tra i diversi comportamenti dei campioni quando colpiti da radiazione di differente frequenza, fa pensare che il meccanismo di creazione e raccolta delle cariche fotogenerate sia profondamente legato alla radiazione incidente. I cristalli singoli, già noti per la loro capacità di rivelare raggi-X, se cresciuti direttamente su substrato mediante processi di stampa, rappresentano un passo avanti per lo sviluppo pratico di applicazioni. Gli alti valori di Effective efficiency registrati da questi campioni fanno ben sperare e aprono la strada a studi più accurati e approfonditi sulla natura delle cariche generate e raccolte. Complessivamente i cristalli singoli su substrato rappresentano un ottimo compromesso per conciliare sensibilità alla radiazione ionizzante, capacità di raccolta di cariche, flessibilità ed economicità.

# Conclusioni

L'attenzione attuale del mondo scientifico riguardo ai cristalli singoli di semiconduttori organici è ben giustificata dalla loro proprietà di essere sensibili alla radiazione elettromagnetica. Particolare importanza riveste la loro capacità di generare un segnale elettrico molto alto se investiti da raggi-X di lunghezza d'onda di circa un Å. Questo apre la strada per lo sviluppo di sensori di raggi-X a basso costo, di grandi aree, flessibili, con bassa richiesta di energia e sostenibili. Il materiale semiconduttore organico con cui sono stati realizzati i campioni esaminati in questa tesi è il TIPS-Pentacene.

Tramite metodi di crescita differenti si sono realizzate tre diverse famiglie di campioni: cristallo singolo free-standing FS, cristalli singoli simili a film-sottili cresciuti per drop-cast sul substrato DC e cristalli singoli cresciuti direttamente su substrato PR01–02–03. Questi cinque campioni differiscono per la diversa forma cristallina della stessa molecola e quindi, pur essendo sempre cristalli singoli, hanno spessore diverso tra loro.

Gli obiettivi di questa tesi sono: capire se e come i cristalli singoli cresciuti direttamente sugli elettrodi hanno prestazioni migliori rispetto agli altri e, sfruttando le conoscenze del comportamento di questo materiale quando irraggiato dalla luce visibile, capire meglio il meccanismo di generazione e raccoglimento delle cariche prodotte dai raggi-X.

Tramite le misure effettuate e riportate nei capitoli precedenti si può realizzare la *Tabella 5.3* in cui sono riportati i parametri principali per poter eseguire un confronto basato sulla capacità di raccolta delle cariche prodotte dalla radiazione.

Campione	LED		Raggi-X	
	<b>IQE</b>	$\Delta I/I_{OFF}$	<b>EE</b>	$\Delta I/I_{OFF}$
FS	$0,1 \pm 0,2$	$143,0 \pm 0,5$	$109 \pm 9$	$3,28 \pm 0,01$
DC	$1 \pm 2$	$0,263 \pm 0,002$	$37000 \pm 3000$	$0,100 \pm 0,002$
PR01	$0,6 \pm 0,8$	$1,780 \pm 0,004$	$540 \pm 50$	$0,367 \pm 0,004$
PR02	$0,4 \pm 0,5$	$2,120 \pm 0,005$	$450 \pm 40$	$0,175 \pm 0,004$
PR03	$0,2 \pm 0,3$	$2,460 \pm 0,006$	$50 \pm 5$	$0,467 \pm 0,004$

Tabella 5.3: IQE, EE e rapporti segnale–rumore dei campioni a 20 V



Sono state evidenziate interessanti differenze di risposta, a parità di sollecitazione, sotto il LED e sotto i raggi-X. In particolare il confronto tra i campione PR e il campione FS ha riportato importanti differenze nella risposta e questo apre la strada nel capire che ci sono dei meccanismi di interazione fisica diversi i quali verranno studiati e analizzati nei prossimi mesi.

È da ricordare, inoltre, che il calcolo della IQE ed EE tiene conto dell'assorbimento dei fotoni, mentre il  $\Delta I/I_{OFF}$  solo dell'incremento di corrente rispetto a quella che normalmente scorre nel campione e quindi fortemente dipendente da elementi geometrici.

Il campione DC è indubbiamente quello che è in grado di raccogliere in maniera più efficiente le cariche prodotte dai raggi-X pur presentando il più basso valore del rapporto segnale-rumore.

In conclusione si può affermare che come rivelatore di radiazione ionizzante, i cristalli cresciuti direttamente sul substrato mediante processi di stampa, sono un buon compromesso tra capacità di raccogliere cariche e l'incremento di segnale anche se, all'oggi, i cristalli singoli free-standing rappresentano ancora il miglior rivelatore di raggi-X.

I continui studi in questo campo portati avanti dai ricercatori scientifici fanno vivamente pensare che ben presto si arriverà ad ottenere dei cristalli singoli direttamente cresciuti sugli elettrodi capaci di prestazioni superiori del semplice FS.

# Bibliografia

- [1] M. Schwoerer, H.C. Wolf, *Organic molecular solids*, WILEY-VCH Verlag GmbH, **2007**, 217-219.
- [2] P. Stallinga, *Electrical characterization of organic electronic materials and devices*, Jhon Wiley & Sons Ltd, **2009**, 1-17.
- [3] A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, *Fondamenti di chimica*, Casa Editrice Ambrosiana, 2006.
- [4] B. Fraboni, A. Ciavatti, F. Merlo, L. Pasquini, A. Cavallini, A. Quaranta, A. Bonfiglio, and A. Fraleoni-Morgera, *Organic Semiconducting single crystals as next generation of low-cost, room-temperature electrical X-ray detectors*, Adv. Mater. **2012**, 24, 2289-2293.
- [5] K.-J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi, and Y.-Y. Noh, *Organic light detectors: photodiodes and phototransistors*, Adv. Mater. 2013, 25, 4267-4295.
- [6] Z.A. Stewart, *Organic Thin-Film Transistor and TIPS-Pentacene*, Honors program senior capstone collection, University of Kentucky, **2013**.
- [7] J.S. Brooks, T. Tokumoto, E.-S. Choi, D. Graf, N. Biskup, D. L. Eaton, J. E. Anthony, and S. A. Odom, *Persistent photoexcited conducting states in functionalized pentacene*, *Journal of Applied Physics* **96**, 3312-3318, September 2004.
- [8] H. Jiang, and C. Kloc, *Single-crystal growth of organic semiconductors*, *MRS Bulletin*, **38**: 28-33, January 2013.
- [9] V. Podzorov, and G. Editor, *Organic single crystal: Addressing the fundamentals of organic electronics*, *MRS Bulletin*, **38**: 15-24, January 2013.
- [10] V. Coropceanu, Y. Li, Y. Yi, L. Zhu, and J.-L. Brédas, *Intrinsic charge transport in single crystal of organic molecular semiconductors: A theoretical perspective*, *MRS Bulletin*, **38**: 57-64, January 2013.

- 
- [11] A. Ciavatti, *Transport properties and novel sensing applications of organic semiconducting crystals*, Università di Bologna, tesi PhD, 2014.
- [12] L. C. Palilis, P. A. Lane, G. P. Kushto, B. Purushothaman, J. E. Anthony, and Z. H. Kafafi *Organic photovoltaic cells with high open circuit voltages based on pentacene derivatives*, *Organic electronics* **9** (2008), 747-752.
- [13] R. Resnick, R. Eisber, *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*, Wiley & Sons, **1985**, 40-43.
- [14] Data-sheet fotodiodo al silicio TEFD4300, Vishay Semiconductors, *2011*.
- [15] Model 6517A Electrometer user's manual, USA, 2013.
- [16] J. Millman, A. Grabel, P. Terrini, *L'elettronica di Millman*, McGraw-Hill, **2008**.

# Ringraziamenti

Desidero per prima cosa ringraziare la Prof.ssa Beatrice Fraboni per la sua grande disponibilità, supporto e incoraggiamento in qualsiasi momento. La sua passione per la ricerca scientifica è stata per me un grande esempio e uno spunto per le mie scelte future.

Un grazie particolare al Dott. Andrea Ciavatti, correlatore, che è sempre stato disponibile in questo lungo cammino seguendomi con gentilezza e pazienza. Le conoscenze che mi ha trasmesso si riveleranno essenziali durante il proseguo dei miei studi.

Un abbraccio forte va alla mia famiglia: i miei genitori Enzo e Antonina, che non mi hanno mai fatto mancare niente e hanno appoggiato tutte le mie scelte con il loro amore incondizionato, mia sorella Francesca, esempio di vita, e Giuseppe, sempre disposto ad aiutarmi. Un bacio alle mie piccole nipotine Caterina e Giorgia che riescono sempre a mettermi allegria.

Un sincero grazie a Martina, che in questi ultimi anni passati insieme mi ha sempre supportato, amato e aiutato a scoprire la mia strada.

Infine ringrazio tutti i miei amici, con i quali ho condiviso esperienze e momenti indimenticabili. Il loro continuo sostegno e incoraggiamento è stato in molti casi provvidenziale.

Grazie a Simone, fedele compagno di studi che, nonostante i miei difetti, mi ha fatto capire il vero significato dell'amicizia.