



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

DIPARTIMENTO DI FISICA

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA DI CRISTALLI
SEMICONDUTTORI ORGANICI

Laureando:
Giancarlo Cincotti

Relatore:
Prof. Alessandro Baraldi

Correlatore:
Dr. Alessandro Fraleoni Morgera

ANNO ACCADEMICO 2016–2017

Ringraziamenti

Voglio ringraziare

Indice

I	Introduzione	2
1	I semiconduttori organici	3
1.1	Osservazioni storiche	4
1.2	I solidi organici	5
1.3	Meccanismo di trasporto di carica	6
1.3.1	Modelli per il trasporto di carica	7
1.3.2	Il ruolo dei contatti	8
1.3.3	Caratteristica tensione corrente	8
1.4	Applicazioni pratiche di semiconduttori organici	10
1.5	Il TIPS-Pentacene	10
2	Self assembled monolayers	12
2.1	Cosa sono i SAMs	12
2.2	Funzionalizzazione dell'interfaccia elettrodo-cristallo	14
3	Motivazione del lavoro	15
II	Descrizione degli esperimenti e risultati ottenuti	16
4	Realizzazione dei campioni	17
4.1	Substrati utilizzati	17
4.2	Stampa ink-jet	18
4.2.1	La stampante Dimatix DMP-2831	20
4.2.2	Soluzioni per la stampa	22
4.2.3	Procedure per la stampa	23
4.3	Funzionalizzazione per dropcasting	25
5	Misure elettriche	27
5.1	Contattazione elettrica dei campioni	27
5.2	Strumentazione utilizzata	28
5.3	Miglioramento del sistema di acquisizione dati	29
5.4	Tipi di misure	29
6	Tecniche di analisi dei dati	31
6.1	Determinazione della tensione di cambio regime	31
6.2	Determinazione della bridge surface current	33

6.3	Analisi morfologica dei campioni	33
6.4	Calcolo della bridge surface current density	35
7	Analisi dei risultati ottenuti	37
7.1	Accrescimento dei cristalli	37
7.2	Misure elettriche	41
7.3	Confronto del comportamento di diversi SAMs	45
7.4	Ultime osservazioni	49
III	Conclusioni	51
	Bibliografia	53

Sommario

Negli ultimi anni l'interesse della ricerca verso i semiconduttori organici è andato crescendo. L'applicazione di questi materiali nel campo dell'elettronica ha trovato una larghissima diffusione in particolar modo nei display a OLED, e lascia presagire la possibilità di utilizzo per dispositivi flessibili e low cost. La necessità principale a livello applicativo è quella di ottenere mobilità dei portatori di carica elevate, dove il ruolo dei contatti tra semiconduttore organico ed elettrodo riveste un ruolo importante per l'iniezione dei portatori nel materiale.

Nonostante il progredire tecnologico in questo campo il meccanismo di trasporto di carica per i semiconduttori organici non è ancora noto a livello teorico; attualmente vengono utilizzati diversi modelli che però non descrivono totalmente i comportamenti osservati. La comprensione dei meccanismi di conduzione è imprescindibile dall'osservazione sperimentale delle caratteristiche elettriche di questi materiali.

Nella tesi verrà investigato sperimentalmente l'effetto, in termini elettrici, che comporta la funzionalizzazione dell'interfaccia elettrodo – cristallo semiconduttore organico tramite la deposizione di un self assembled monolayer (SAM).

I cristalli sono stati creati tramite stampa ink-jet della molecola bis (triisopropylsilylethynyl) pentacene in soluzione, metodo attualmente impiegato per il basso costo di realizzazione e per la possibilità di produrre molti dispositivi in serie. I campioni stampati su substrati in oro, funzionalizzati con SAMs diversi, sono stati quindi caratterizzati elettricamente e confrontati.

Parte I

Introduzione

Capitolo 1

I semiconduttori organici

I semiconduttori organici sono materiali formati da molecole organiche, che presentano proprietà analoghe a quelle dei semiconduttori tradizionali posizionandosi, in termini di conduzione, tra conduttori ed isolanti.

Per i semiconduttori tradizionali, secondo la teoria degli orbitali molecolari, la distribuzione spaziale degli elettroni è data da un orbitale molecolare, che è combinazione lineare degli orbitali dei singoli atomi. Al crescere del numero di atomi uniti, le energie dei singoli orbitali molecolari si avvicinano e si infittiscono, andando a formare una banda pressoché continua di energia. La banda relativa all'ultimo livello energetico occupato dagli elettroni è chiamata banda di valenza, mentre la banda relativa al primo livello non occupato, ad energia maggiore, è chiamata banda di conduzione.

Nel caso le due bande si presentino parzialmente sovrapposte si è nel caso di un conduttore, in quanto gli elettroni in banda di valenza possono spostarsi in banda di conduzione con un dispendio energetico minimo. Se invece le due bande sono separate, si parla di isolanti, mentre se il gap di energia è minore di 1eV il materiale è detto semiconduttore. [28, p. 8].

In un cristallo è da notare che il gap di energia tra le due bande varia in funzione della distanza atomica del reticolo, tendendo verso la differenza di energia tra i due orbitali atomici per distanze elevate, come mostrato in Fig. 1.1.

Anche per i semiconduttori organici è possibile applicare un modello a bande perché si considera che i livelli HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) di ogni molecola formano orbitali molecolari all'interno del cristallo a causa delle forze intramolecolari che tengono unito il solido.

Nonostante questo il meccanismo di trasporto di carica nei semiconduttori organici risulta essere ancora oggetto di studio. La teoria a bande, infatti, non riesce a spiegare tutti i comportamenti sperimentalmente osservati, specialmente a temperatura ambiente [27].

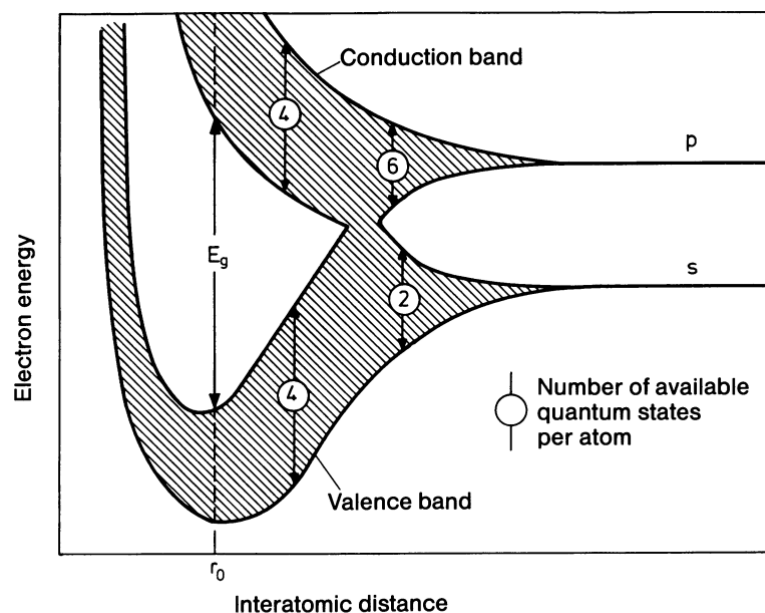


Figura 1.1: Separazione delle bande funzione della distanza atomica nel reticolo cristallino [15, p. 117].

1.1 Osservazioni storiche

Le prime ricerche sui materiali semiconduttori organici cominciarono dalla scoperta della fotoconduzione dell'antracene nel 1906, fenomeno ottico ed elettromagnetico che consiste nell'aumento della conducibilità elettrica di un materiale in seguito all'assorbimento di radiazione [26].

Nel 1910 venne studiata la direttamente la conduzione di alcuni derivati del benzene, nell'ambito di una ricerca sulla conduzione di diversi materiali (anche non organici), in assenza di radiazione incidente [19]. Risultò dallo studio che per alcune molecole, come il naftalene e l'antracene, possono essere misurate correnti di buio non nulle, apprezzabili in fase liquida e osservabili quantitativamente in fase solida.

Lo studio di questi materiali, ed in particolare di sistemi con elettroni π coniugati, si è intensificato solamente dopo la metà del XX secolo; per la prima volta nel 1953 Mett e Pick riuscirono a misurare l'anisotropia nella conduzione dell'antracene, rilevando correnti di buio diverse con rapporto tra i tre assi cristallografici 1:1:0.19, risultato particolarmente importante anche se diverso da quanto effettivamente misurato con più recenti tecniche di misura [23].

L'interesse della ricerca verso i semiconduttori organici aumentò da quando Helfrich and Schneider nel 1965 riuscirono ad osservare fenomeni di elettroluminescenza dall'antracene [13]. Questo portò a sviluppare successivamente il primo diodo basato su semiconduttore organico, che non fu altro che il prototipo per gli attuali dispositivi OLED.

Le prime indagini sulla caratteristica di conduzione non lineare vennero effettuate da Mark e Helfrich nel 1961 [12]. Da misure delle correnti di buio di

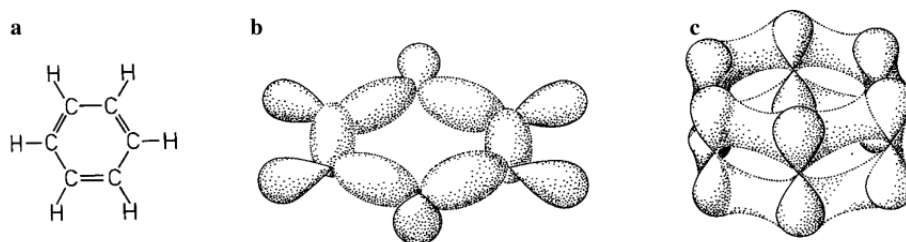


Figura 1.2: (a) Formula di struttura, (b) legami σ , (c) legami π nel benzene

antracene, naftalene ed altre molecole aromatiche, si trovò un comportamento non ohmico chiamato SCLC (space charge limited current).

1.2 I solidi organici

I solidi organici sono cristalli e policristalli formati da molecole e ioni che hanno come costituente fondamentale l'atomo di carbonio. La grandissima varietà di questi materiali e la possibilità di essere modificati utilizzando tecniche di sintesi organica hanno accresciuto l'interesse della ricerca a partire dal 21° secolo.

L'atomo di carbonio presenta lo stato fondamentale nella configurazione

$$1s^2 2s^2 2p^2$$

Questa configurazione permetterebbe solamente doppi legami, ma il carbonio risulta essere tetravalente, come nel caso del metano (CH_4), dove sperimentalmente si osserva che i quattro legami che si formano sono identici.

L'evidenza sperimentale è spiegata dalla teoria dell'ibridizzazione degli orbitali, da cui si ottengono nuovi orbitali ibridizzati dalla combinazione lineare degli orbitali p ed s impiegati. Diversi orbitali ibridi, corrispondenti a diversi pesi attribuiti alle funzioni d'onda dei singoli orbitali, presentano una diversa forma dei lobi e quindi una diversa distribuzione spaziale delle nuvole elettroniche.

Si consideri il caso dell'anello benzenico, costituente base delle molecole organiche: esso presenta ibridazione di tipo sp^2 ed i legami che si vanno a formare saranno di due tipi. Gli orbitali ibridati che stanno sul piano della molecola si sovrapporranno formando legami σ , localizzati tra gli atomi di carbonio, mentre gli orbitali p_z creeranno una delocalizzazione della nuvola elettronica lungo tutto l'anello come mostrato in Fig. 1.2. La densità elettronica sarà quindi delocalizzata sopra e sotto il piano della molecola.

La sovrapposizione degli orbitali p_z genera un legame π molto più debole dei legami σ , per questo molecole organiche o cristalli organici contenenti elettroni π coniugati hanno energie di eccitazione solamente di qualche eV. I legami π sono caratterizzati da una minore sovrapposizione degli orbitali molecolari rispetto ai legami σ , quindi gli elettroni che stanno in questi orbitali risentono meno dell'attrazione nucleare e caratterizzano il comportamento elettrico della molecola.

Le interazioni più rilevanti nella coesione dei solidi organici sono le forze di Van der Waals, che consistono in deboli forze di dipolo generate dalla deformazione delle nuvole elettroniche; a differenza dei legami covalenti, ionici e metallici, sono molto meno forti ed agiscono su un raggio più breve.

Nel caso in cui siano presenti anche legami covalenti a formare molecole, queste ultime assumono posizioni fisse nel solido, senza modificare le proprietà fisiche molecolari. I legami covalenti, trattenendo gli elettroni più efficacemente delle forze intermolecolari, non contribuiranno al trasporto di carica. Le proprietà elettriche sono attribuibili quindi alle forze intermolecolari.

1.3 Meccanismo di trasporto di carica

Tra tutti i solidi organici esistono numerosissimi esempi di comportamenti da isolante, da conduttore ed anche da semiconduttore. I materiali organici che presentano proprietà da isolante a temperatura ambiente con basse tensioni (e quindi bassi campi elettrici applicati) possono variare il loro comportamento e offrire conduzione se interviene qualche fattore, come l'innalzamento della tensione applicata, che consente l'iniezione di portatori di carica nel materiale. Se il solido contiene difetti, questi possono venir ionizzati termicamente e rilasciare portatori di carica, aumentando la conduzione con l'aumentare della temperatura, ma è anche possibile che i difetti agiscano da trappola per i portatori, diminuendo la conduzione.

Un altro fenomeno rilevante per la conduzione, in particolar modo per solidi molecolari amorfi, è il trasporto di carica per *hopping*. I portatori di carica, in questo caso, sono localizzati sulle molecole del cristallo e possono "saltare" da una molecola all'altra se possiedono abbastanza energia termica, o sfruttando l'effetto tunnel o lo scattering con fononi. Il processo è favorito dall'aumentare della temperatura.

Si prenda in considerazione il caso più semplice di conduzione di un semiconduttore organico: due elettrodi collegati al cristallo che creano un campo elettrico uniforme all'interno di esso. Definisco la conduttività σ relazionandola al campo elettrico ed alla densità di corrente

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

Suppongo che la conduzione nel solido avvenga solo per un tipo di portatori di carica, di carica $q = -e$ (elettroni), presenti con densità n_e . Sia v_D la velocità di deriva dei portatori, avrò che

$$\vec{j} = q n_e \vec{v}_D$$

Posso relazionare la velocità media di deriva con il campo elettrico, usando la quantità chiamata mobilità dei portatori di carica μ

$$\vec{v}_D = \frac{\sigma}{q n_e} \vec{E} = \mu \vec{E}$$

La mobilità dei portatori si misura in $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

Solamente nel caso in cui le quantità n_e e μ non siano dipendenti dal campo elettrico si misura un comportamento ohmico. Solitamente, a causa dell'anisotropia dei cristalli utilizzati, il trasporto di carica ha una dipendenza dalla direzione, e μ viene rappresentato da un tensore con sei componenti indipendenti. Il tensore dipende dalla temperatura, dall'intensità del campo elettrico (in caso di effetti non lineari) e dall'orientazione del sistema di riferimento rispetto agli assi cristallografici. Il tensore mobilità, riferito ad una specifica molecola e struttura cristallina, non può ancora essere predetto teoricamente [16].

La mobilità dei portatori può essere misurata in vari modi, ad esempio tramite una misura di TOF (time of flight), oppure ricavandola dalla caratteristica I-V nella regione SCLC [4].

Per spiegare il trasporto di carica nei cristalli organici i modelli più accreditati si riferiscono alla conduzione di particelle quasi-libere tramite un modello a bande e all'interazione con polaroni. La descrizione completa a livello teorico dovrebbe tenere in considerazione molti fattori oltre l'anisotropia del cristallo, come le interazioni tra portatori e moti vibrazionali del reticolo, e tutti i processi di scattering elastico e inelastico [16].

1.3.1 Modelli per il trasporto di carica

Il modello di trasporto di carica basato sull'hopping trova riscontri in particolar modo nei materiali organici con bassa mobilità. Secondo questo modello le cariche sono localizzate nelle molecole, ma possono saltare da uno stato ad un altro con una definita probabilità dipendente dalla distanza degli stati localizzati e dalla separazione in energia degli stessi [34]. La conduttività del materiale può essere ricavata integrando su tutti gli stati energetici e le distanze spaziali tra stati, ottenendo la formula trovata da Mott, con $\sigma \propto \exp(-T_0/T)^{1/4}$ [24]. Questa dipendenza originariamente viene proposta per spiegare la conduzione in semiconduttori tradizionali con impurità, ma è accettata anche per la conduzione nei semiconduttori organici con mobilità ridotta. In questo caso gli stati localizzati sono gli elettroni del sistema coniugato, debolmente legati. L'applicabilità del modello di Mott al caso dei semiconduttori organici è ancora dibattuto, anche se esistono diverse evidenze sperimentali a sostegno del modello [34].

L'altro principale modello proposto è quello a bande. A differenza della conduzione per hopping, i livelli energetici delle singole molecole non sono più rilevanti, lasciando il posto alle bande energetiche dell'intero cristallo. L'equazione di Schrödinger viene risolta per il cristallo tramite le onde di Bloch e i portatori, a causa della forte delocalizzazione, non appartengono più a una molecola ma sono distribuiti nel solido. Per semplificare il modello, la struttura a bande viene sintetizzata in N_v livelli (di valenza, quindi riempiti) all'energia E_v e N_c livelli (di conduzione, non riempiti) ad energia E_c .

Il modello a bande riesce da solo a spiegare il trasporto nei cristalli molto puri e regolari. In generale per i solidi amorfi si introducono gli stati trappola che bloccano i portatori di carica. L'aumento di conduzione si ha quando i

portatori vengono eccitati dagli stati trappola alla banda di conduzione, per l'azione congiunta del campo elettrico applicato e della temperatura. Il modello è chiamato *Multiple-trapping-and-release* (MTR).

Per alcune molecole si nota, tramite le misure di mobilità a diverse temperature, che il trasporto di carica avviene per la concomitanza dei due fenomeni. A temperature diverse prevalgono con pesi diversi il trasporto a bande o per hopping. L'interrogativo è per quale motivo un solido molecolare amorfo e un cristallo, formati dalla stessa molecola costituente, abbiano comportamenti in termini di conduttività così diversi. Cioè è equivalente a domandarsi quando il trasporto per hopping prevalga su quello a bande, essendo il materiale chimicamente uguale ed il meccanismo di trappola per i portatori identico. La spiegazione è data dalla non regolarità del solido in forma amorfa, causa della presenza, in concomitanza al termine delle zone regolari a breve scala, di stati trappola [34].

1.3.2 Il ruolo dei contatti

Per determinare le caratteristiche elettriche di un semiconduttore organico è necessario contattarlo attraverso degli elettrodi metallici, in modo da collegare l'elettronica al cristallo. Per questo motivo l'influenza che la zona di contatto ha sull'iniezione di carica è sempre rilevante.

È possibile suddividere i tipi di contatto in Ohmici e non Ohmici. Nel primo caso sarà il semiconduttore a limitare la corrente, mentre la zona di contatto offre un eccesso di densità di portatori di carica. Nel secondo caso invece avrò un'utilizzo parziale dei portatori di carica all'interno del semiconduttore, quindi il limite è imposto dal meccanismo di iniezione di portatori di carica da parte del contatto.

Suppongo di unire due elettrodi metallici ad un cristallo. Il metallo avrà una funzione lavoro (definita come l'energia minima per estrarre e portare un elettrone nelle immediate vicinanze della superficie del materiale) ϕ_M , mentre il cristallo avrà affinità elettronica A_C ed energia di ionizzazione I_C . Per consentire l'iniezione di elettroni e l'iniezione di lacune le energie di attivazione saranno rispettivamente $\phi_e = \phi_M - A_C$, $\phi_h = I_C - \phi_M$. Più basse saranno queste energie più facilitata sarà l'iniezione di carica [31].

Per ottenere un'iniezione di carica efficiente in un semiconduttore organico è necessario che la funzione lavoro del metallo sia vicina ai livelli HOMO o LUMO del solido molecolare, favorendo così i due tipi di portatori. Un problema risiede nel fatto che, volendo ottenere conduzione da tutti i tipi di portatori (elettroni e lacune) usando lo stesso metallo per gli elettrodi, la funzione lavoro sfavorirà la conduzione di un tipo di portatori con al minimo metà dell'energia di band-gap tra HOMO e LUMO [5].

1.3.3 Caratteristica tensione corrente

La caratteristica tensione corrente sarà lineare solamente con tensioni basse a tal punto da permettere l'iniezione solamente di pochi portatori di carica da

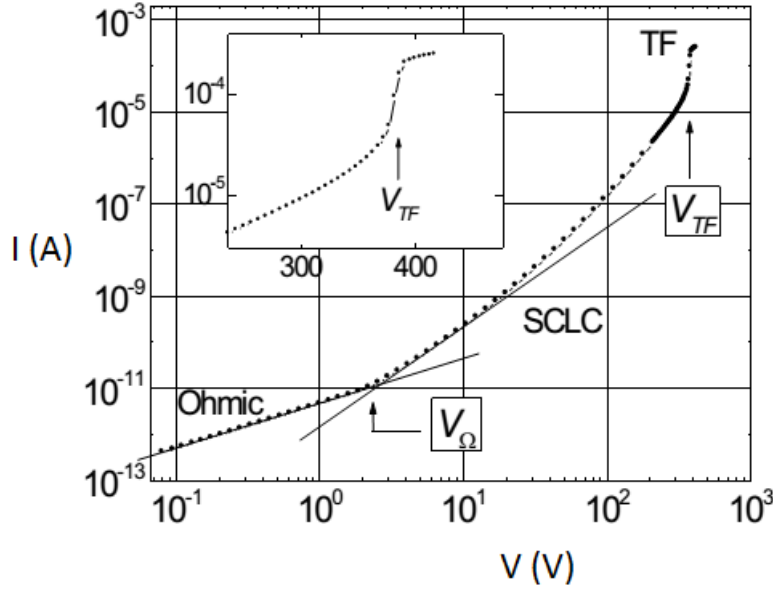


Figura 1.3: Caratteristica I-V di un cristallo di rubrene [6]

parte del contatto rispetto a quelli presenti nel cristallo attivati termicamente. A tensioni più elevate il semiconduttore sarà caricato con un eccesso di portatori di carica che provocano un accumulo di densità di carica sul contatto e causando una caratteristica I-V non lineare.

Considerando un semiconduttore contattato nel modello più semplice possibile (contatti dello stesso metallo, assenza di trappole), il sistema si comporta come un condensatore di capacità $C = \epsilon\epsilon_0 A/d$, in cui il campo elettrico è dato da $E = V/d$ e la carica sarà $Q = CV$. Dalle espressioni di conduttività e mobilità dei portatori posso derivare:

$$j = \sigma E = en\mu E = e \frac{Q}{Ad} \mu \frac{V}{d} = e\epsilon\epsilon_0 \frac{A}{d} V \frac{1}{Ad} \mu \frac{V}{d} = e\epsilon\epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3}$$

chiamata legge di Child, che descrive l'andamento della corrente in regime SCLC (Space Charge Limited Current) [31].

A tensioni ancora più elevate si verifica un aumento repentino della conduttività, dovuto alla saturazione delle trappole che sfavoriscono la conduzione. Esse, nel caso di cristalli molto puri, non sono presenti con densità elevate nel *bulk* del cristallo, ma saranno concentrate nell'interfaccia con l'elettrodo, siccome questo è il luogo di maggiore irregolarità.

Nella figura 1.3 è possibile notare i tre regimi per un cristallo di rubrene. La bassa tensione di soglia V_Ω indica un'iniezione di carica dagli elettrodi efficiente, mentre dalla tensione di soglia V_{TF} è possibile stimare la densità di trappole nel cristallo [6].

1.4 Applicazioni pratiche di semiconduttori organici

Attualmente l'interesse della ricerca e dell'industria verso l'elettronica organica è in costante crescita. I risultati ottenuti fino ad ora fanno presagire l'applicazione estensiva dei materiali organici in una nuova generazione di dispositivi elettronici estremamente economici, leggeri e flessibili. I sistemi più diffusi che sfruttano l'elettronica organica sono tuttora i display basati su OLED, che primeggiano in termini di luminosità, efficienza e spessore ridotto. Una nuova frontiera in questo ambito sono dispositivi che sfruttano la fisica dei quantum dots, ottenendo bande di emissione particolarmente strette ed alta efficienza, nonché stabilità maggiore nel tempo rispetto agli OLED [17].

Altre applicazioni in cui l'elettronica organica sta fornendo risultati promettenti sono i transistor a film sottile e le celle fotovoltaiche organiche. Nel settore del fotovoltaico le soluzioni tradizionali non si sono imposte a causa del costo di produzione e alle problematiche ambientali legate allo smaltimento. I materiali organici in questo senso possono rappresentare una soluzione alternativa, fornendo già risultati più che soddisfacenti, come ampiamente esposto nel lavoro di L. Dou et al. [7].

A livello industriale il costo dei dispositivi elettronici tradizionali non risiede ancora sostanzialmente nella materia prima (es. silicio), ma è dato dal processo produttivo. In questi termini i semiconduttori organici offrono opportunità interessanti fornite da metodi di fabbricazione innovativi [10].

1.5 Il TIPS-Pentacene

Tra i semiconduttori organici più utilizzati c'è il TIPS-Pentacene (triisopropylsilyl ethynyl Pentacene), che si caratterizza per offrire un'elevata mobilità dei portatori di tipo p ed essere solubile a temperatura ambiente. Altre molecole, come diversi pentaceni e il rubrene, offrono anche mobilità dei portatori elevate ($> 0,9$ e $0,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), ma richiedono temperature superiori a 200° , che non consentono di utilizzarli su substrati polimerici economici [25]. Inoltre molecole dalle proprietà autoassemblanti, come il TIPS-Pentacene, formano strutture ordinate che garantiscono alte mobilità [33].

La prima applicazione del TIPS-Pentacene risale al 2003, quando diversi tipi di pentaceni funzionalizzati sono stati utilizzati per lo sviluppo di transistor FET da soluzione. Tra questi il TIPS-Pentacene fornisce la copertura dei substrati maggiore e l'evaporazione più lenta del toluene comporta un auto-assemblamento migliore, arrivando ad una mobilità delle lacune di $1,8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [3].

Nel TIPS-Pentacene la funzionalizzazione del Pentacene garantisce, tramite un forte accoppiamento elettronico intramolecolare, la tendenza delle molecole al self-assembling, in modo da formare cristalli dall'elevato ordine strutturale. Si è visto che rispetto a diversi pentaceni funzionalizzati, il TIPS forma morfologie che coprono un'area elevata della superficie depositata. Questa molecola

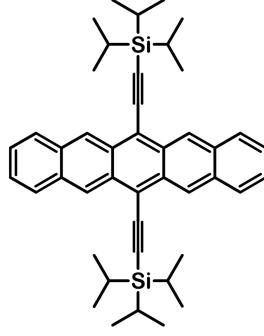


Figura 1.4: Formula di struttura del TIPS-Pentacene

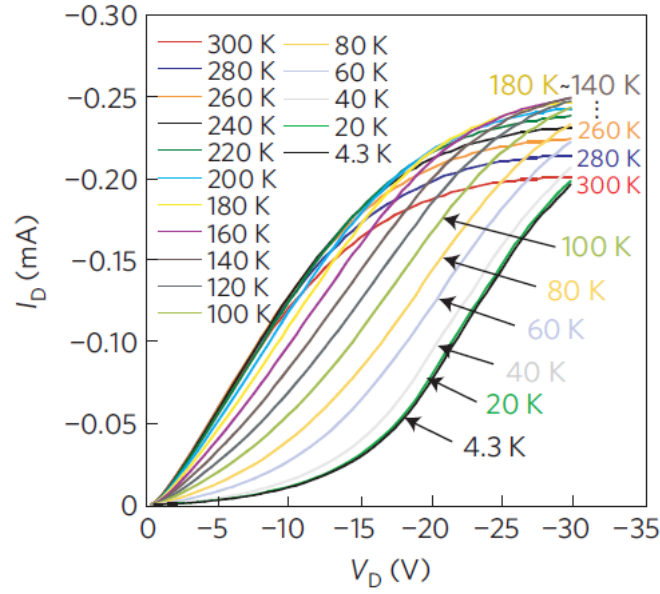


Figura 1.5: Corrente di drain in un transistor in TIPS-pentacene variando la temperatura

consente di produrre transistor a effetto di campo con performance superiori a quelli composti da *small molecules* e creati tramite vapor deposition [3].

La Fig. 6.2 rappresenta uno dei campioni da me creati su substrato in oro.

Il modello di trasporto di carica per il TIPS-Pentacene in forma cristallina è in fase di studio. Si può dedurre da Fig. 1.5 che la corrente di drain in un transistor realizzato con TIPS-Pentacene, applicando tensioni sufficientemente elevate, cresce con il diminuire della temperatura. Questo indica che con tensioni elevate le trappole presenti nel *bulk* vengono riempite da portatori ed è possibile ottenere un comportamento più simile al modello band-like [29].

Capitolo 2

Self assembled monolayers

Le peculiarità dei nanomateriali, cioè quelle strutture (atomi e molecole) aventi ordine di grandezza tra 1 nm e 100 nm, è quella di presentare caratteristiche fisiche regolate in larga parte da effetti quantistici.

Viste le dimensioni, il ruolo dell'interfaccia nei nanomateriali è molto più rilevante che in materiali dalle dimensioni maggiori, siccome un più elevato numero di molecole si trovano all'interfaccia rispetto a quelle nel *bulk* [2].

Per questo motivo, all'inizio degli anni ottanta, la ricerca scientifica chimica ha cominciato ad investigare con crescente interesse l'utilizzo di nanostrutture (es: monolayers) formate da un unico film di molecole legate ad un materiale sottostante, in modo da modificarne le caratteristiche.

2.1 Cosa sono i SAMs

I Self Assembled Monolayers (SAMs) sono dei layer di molecole che vengono legate chimicamente ad una superficie. Vengono studiati a partire dagli anni 80 quando la ricerca dimostra la possibilità di creare monolayers stabili e dalla regolarità elevata su substrati d'oro, basati su tioli [9]. Sono caratterizzati per avere una notevole regolarità nella disposizione e nell'orientazione delle molecole [8].

La motivazione che ha reso i SAM interessanti è la possibilità, modificando caratteristiche microscopiche delle molecole, di variare le caratteristiche macroscopiche della superficie, come la bagnabilità, la biocompatibilità, l'adesione ad altri materiali, le caratteristiche elettriche, etc. [8].

Il meccanismo di self-assembling di queste molecole può essere descritto come la formazione spontanea di complesse strutture gerarchiche a partire da blocchi costituenti definiti. Esso è un processo molto generale: un esempio importante è la formazione delle cellule degli esseri viventi [30].

I materiali sui quali i SAMs vengono formati sono molteplici, ma i più utilizzati sono i metalli nobili (in particolar modo l'oro) sul quale vengono usati i tioli, capaci di creare un forte legame covalente dato dal gruppo SH [21]. Altri substrati rilevanti su cui è possibile depositare SAMs usando silani sono il vetro e i wafer in silicio monocristallino [32][20].

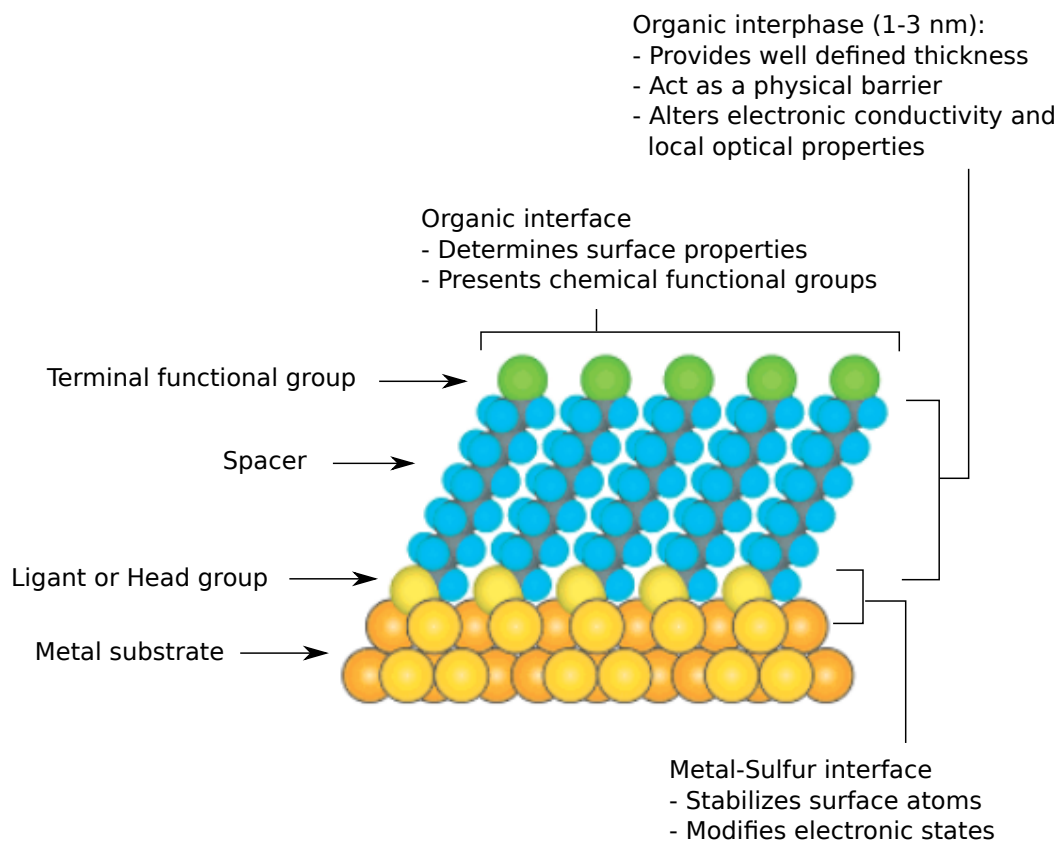


Figura 2.1: Esempio di SAM. [21]

Un tipico schema di SAM è quello indicato in Fig. 2.1. Si nota la disposizione delle molecole secondo un'orientazione definita, caratteristica dei SAMs [8], e sono evidenziate le tre parti costituenti:

1. Un gruppo di testa (o legante) che presenta particolare affinità con il substrato utilizzato (in questo caso metallo), e consente al SAM di rimanere fortemente legato
2. Un gruppo funzionale terminale che fornisce le proprietà superficiali e chimiche del SAM
3. Uno spaziatore posto tra il gruppo funzionale ed il gruppo di testa, che permette di ottenere uno spessore definito del monolayer, oltre che modificare le proprietà elettroniche del substrato

Il gruppo di testa legante consente di ottenere un forte e stabile legame sulla superficie. In questo modo il monostrato che si va a formare sarà resistente a eventuali solventi con cui verrà a contatto.

2.2 Funzionalizzazione dell'interfaccia elettrodo-cristallo

Tra le varie proprietà che i SAMs forniscono alle superfici c'è quella di fungere da superficie elettricamente attiva tra cristallo ed elettrodo metallico. I SAMs vengono utilizzati da interfaccia tra un cristallo semiconduttore organico ed un substrato d'oro. La molecola costituente, essendo legata al substrato, ne modifica la funzione lavoro, variandola rispetto a quella originale. Con alcuni tipi di SAMs è possibile avvicinarla a quella del cristallo [14].

Il risultato in termini di conduzione sarà quello di variare l'iniezione di portatori di carica nel cristallo, favorendola o sfavorendola, modificando così la caratteristica IV del cristallo contattato.

Capitolo 3

Motivazione del lavoro

Alla luce di quanto visto ritengo necessario ed interessante studiare il comportamento elettrico dei semiconduttori organici, che probabilmente rappresenteranno un'alternativa all'elettronica tradizionale anche in ambiti nei quali attualmente non sono sfruttati, specialmente per dispositivi a basso costo. In quest'ottica la necessità di ottenere la migliore performance al minimo costo rende necessaria la comprensione più profonda dei meccanismi che regolano la conduzione nei semiconduttori organici. La strada per raggiungere questo fine è legata strettamente alla sperimentazione di nuove soluzioni seguendo diverse vie, per poi analizzare criticamente i risultati ottenuti.

In particolare il ruolo elettrico dell'interfaccia tra elettrodo e semiconduttore rappresenta uno dei fattori che influiscono maggiormente sul trasporto di carica. Una tra le tecniche più semplici ed economiche, ma ancora poco esplorate, per modificare il comportamento elettrico è la deposizione di un monolayer tra il cristallo e l'elettrodo.

L'interesse verso l'influenza dei monolayers è data dalla loro capacità di modificare profondamente le caratteristiche dell'interfaccia, consentendo potenzialmente di favorire molto l'iniezione di carica.

Il lavoro da me svolto e di seguito descritto vuole investigare in modo comparativo l'effetto a livello elettrico dell'applicazione di diversi SAMs su substrati in oro che contattano il cristallo.

L'attenzione sarà posta nel notare i possibili cambiamenti, causati dalla presenza di un SAM, in termini di corrente massima ad una tensione prefissata, di tensione di soglia V_Q e resistenza offerta nella zona ohmica.

Ugualmente interessante è l'analisi dell'accrescimento dei cristalli da soluzione, che consente di associare diversi comportamenti elettrici a differenti morfologie.

Parte II

Descrizione degli esperimenti e risultati ottenuti

Capitolo 4

Realizzazione dei campioni

La realizzazione di cristalli semiconduttori organici è un problema aperto. A livello sperimentale esistono tecniche ormai consolidate di crescita di cristalli, ma in un'ottica di produzione su larga scala è necessario volgere lo sguardo verso l'automatizzazione dei processi e la riduzione dei costi.

In primo luogo un discriminante è dato dall'utilizzo della materia prima. Sostanzialmente i processi si suddividono in additivi e sottrattivi, dove nel primo caso la quantità di materiale utilizzato è notevolmente ridotta.

In secondo luogo, relativamente ad applicazioni low-performance e low-cost, sono vantaggiosi i metodi che non richiedono l'uso di ambienti specifici e temperature controllate, nonché lunghi tempi di produzione.

Le necessità più importanti però consistono nel riuscire a produrre cristalli con un grado di purezza elevato, dalle caratteristiche elettriche e morfologiche buone e stabili nel tempo. La presenza di impurità non fornisce effetti così facilmente prevedibili come per i semiconduttori inorganici (drogaggio) ma offre comportamenti molto vari. Le impurità possono infatti agire da trappole sottraendo portatori o, se ioniche, contribuire al numero di portatori totali. Inoltre la loro presenza influenza negativamente l'affidabilità dei dispositivi [10].

Le principali tecniche che interessano la creazione di cristalli semiconduttori organici sono la crescita da soluzione e da PVT (Physical Vapor Transport), come descritto da Ibach e Lüth [15, p. 1304].

Per lo svolgimento di questa tesi è stata usata la crescita da soluzione. In particolare la tecnica usata per la creazione dei campioni consiste in un processo di stampa ink-jet, tramite un'apposita stampante, della soluzione contenente il TIPS-pentacene. Una volta effettuata la stampa, i cristalli si formeranno con l'evaporazione della soluzione.

4.1 Substrati utilizzati

I substrati utilizzati sono dei fogli di PEN (Polietilene naftalato) dello spessore di $125\mu\text{m}$. Il materiale, largamente diffuso ed economico, è flessibile e trasparente, ed è stato utilizzato per circuiti elettronici flessibili. Risulta an-

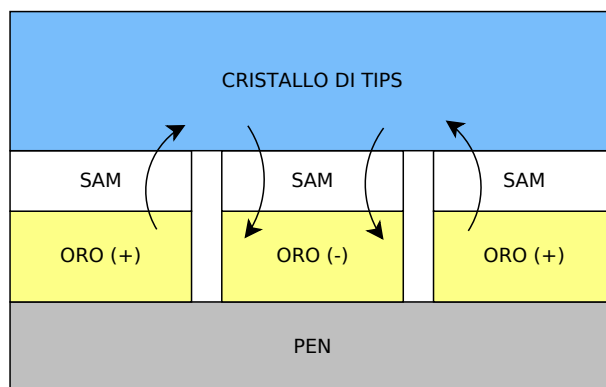


Figura 4.1: Schema con vista in sezione laterale di un campione con depositato un cristallo di TIPS: le frecce indicano il flusso della corrente qualora gli elettrodi siano ad un potenziale maggiore (+) e minore (-)

che essere stabile dimensionalmente, resistente a diversi tipi di solvente e offrire una superficie liscia e uniforme [22].

Il materiale utilizzato per contattare i cristalli è l'oro grazie al forte legame che esso può formare con i tioli dei SAMs, senza reagire in alcun modo. L'oro viene depositato per evaporazione termica ad effetto Joule in condizioni di alto vuoto, formando uno strato di 60-80 nm. Il pattern interdigitato viene riportato sull'oro per fotolitografia.

I cristalli saranno successivamente fatti crescere sopra gli elettrodi, così da interessare la massima porzione del cristallo nella conduzione elettrica (vedi Fig. 4.1). Il layer d'oro termina in due pad collegati agli elettrodi interdigitati che consentono di connettere il campione all'elettronica esterna (vedi Fig. 4.2).

Prima della stampa i substrati in oro vengono puliti con acetone e isopropanolo, in modo da eliminare eventuale polvere o sporcizia. I substrati sono poi asciugati con un getto di aria calda.

4.2 Stampa ink-jet

Per la stampa della soluzione di TIPS-pentacene sui substrati è stata utilizzata la stampante Dimatix DMP-2831, che consiste in una stampante inkjet dotata di dettagliato setting di layout di stampa e definizione del getto della soluzione. La stampa è controllata tramite il software *Dimatix Drop Manager 2.0.0.1* eseguibile su PC, che si interfaccia con la stampante.

Per consentire alla soluzione di TIPS-pentacene (stampata al centro, vedi area delimitata in blu di Fig. 4.2) di non spargersi al di fuori dei bordi dell'interdigitato, è necessario creare un confinamento di tipo chimico. Questa soluzione differisce da un confinamento di tipo fisico (come una barriera ad altezza differente) per l'ingombro minore, la flessibilità ottimale, l'ininfluenza elettrica sul campione e la possibilità di essere applicato tramite stampa ink-jet.

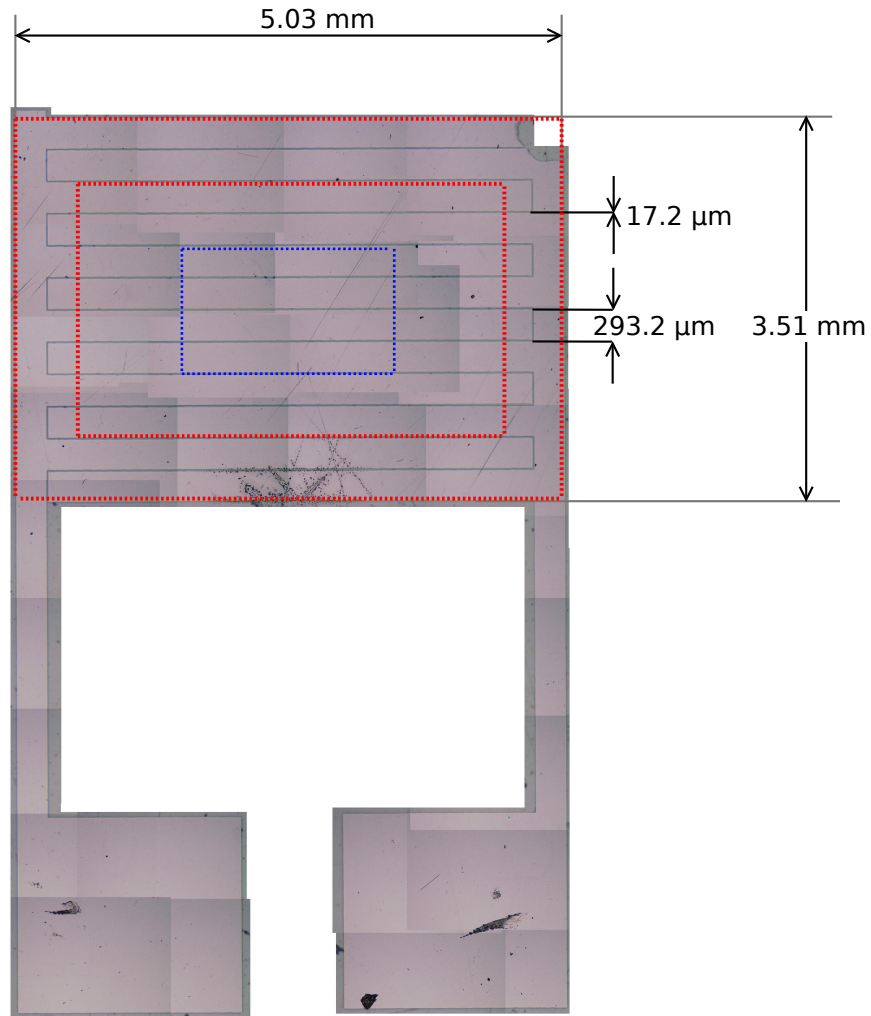


Figura 4.2: Vista superiore di un substrato ottenuta dall'unione di più immagini al microscopio. Gli elettrodi interdigitati consentono di ottenere una maggiore superficie di cristallo interessato nella conduzione, mentre le aree delimitate in rosso e blu sono quelle predisposte, rispettivamente, per la stampa dei recinti solvofobici e per la stampa del TIPS.

Il confinamento è stato ottenuto tramite la stampa di un recinto (vedi zona delimitata in rosso in Fig. 4.2) attorno all'area di deposizione del TIPS. La molecola usata, visibile in Fig. 4.5, ha molteplici gruppi fluoruro che conferiscono proprietà solvofobiche. In questo modo è possibile repellere, nelle vicinanze del bordo del campione, la soluzione di TIPS che verrà depositata al centro. Una volta effettuata la stampa si verrà a formare un SAM solvofobico solo nell'area relativa al recinto, con i gruppi fluoruro rivolti verso l'esterno e quindi idonei alla repulsione dell'inchiostro.

I recinti che sono stati creati non influenzano il comportamento elettrico del campione poiché le molecole andranno a legarsi solamente sulle parti in oro, gli elettrodi, senza coinvolgere la zona tra un elettrodo e l'altro.

4.2.1 La stampante Dimatix DMP-2831

La stampante Dimatix DMP-2831 è una stampante progettata appositamente per applicazioni R&D che prevedono la stampa di pattern creati dall'utente tramite un editor. Il punto di forza della deposizione tramite stampa inkjet è dato dalla possibilità di produrre in serie elevate quantità di samples, dal patterning senza l'utilizzo di maschere di layout e generalmente dal basso costo di produzione dei campioni [35].

La stampante è composta dalle seguenti parti, come è possibile vedere in Fig. 4.3 a,

- A) Supporto cartuccia: permette l'inserimento della cartuccia e la connessione elettrica degli ugelli. É presente una videocamera che permette di determinare visivamente il punto di inizio stampa del pattern scelto
- B) Un piatto di stampa mobile con tre gradi di libertà, formato A4. Sul piatto si posiziona un foglio su cui verranno attaccati con del nastro adesivo i substrati in PEN. Il foglio è bloccato dal risucchio di appositi ugelli. L'area disponibile per la stampa è minore della dimensione di un A4.
- C) Camera Drop Watcher: tramite il software nella modalità *Drop Watcher* si controlla il flusso delle gocce variando parametri quali la tensione e la forma d'onda applicata all'ugello piezoelettrico.

Mediante il software è possibile impostare con precisione l'origine della stampa rispetto al campione, nonché controllare il risultato a stampa completata. In Fig.4.4 è visibile una schermata con attiva la modalità *Fiducial Camera*. La videocamera della stampante mostra il substrato interdigitato su cui stampare.

Per evitare la contaminazione dell'ambiente di lavoro con i composti usati la stampante viene mantenuta e fatta operare sotto una cappa aspirante.

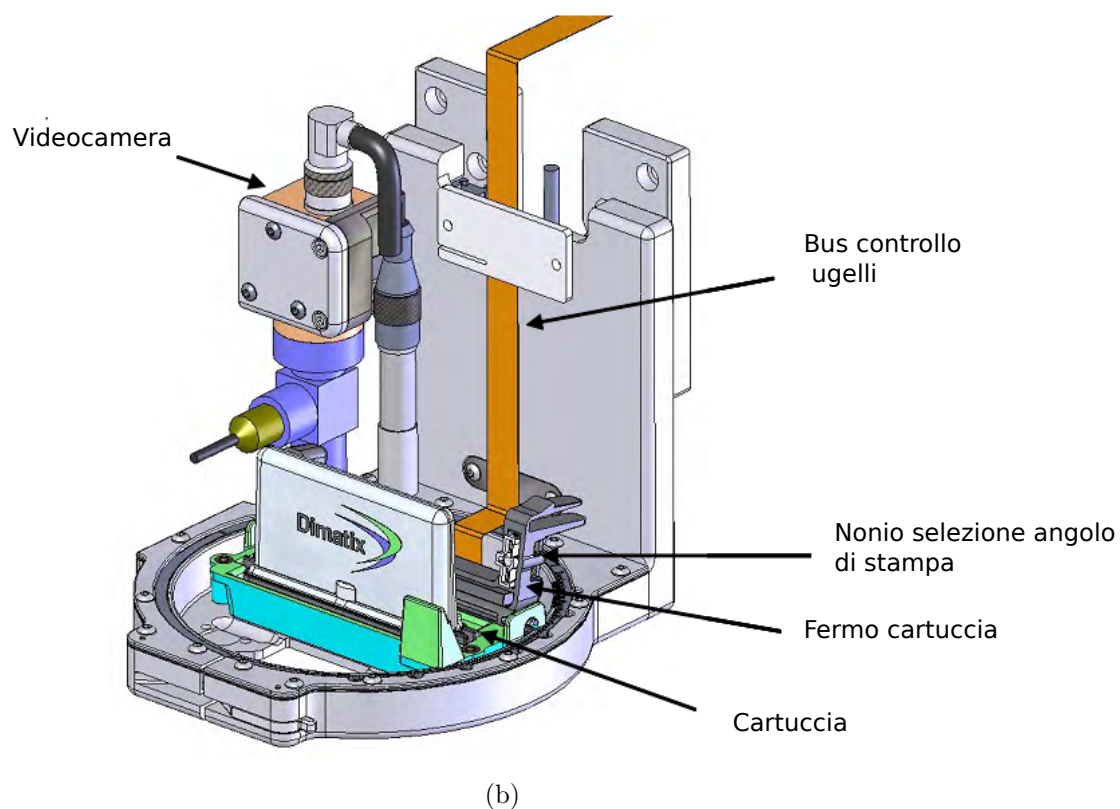
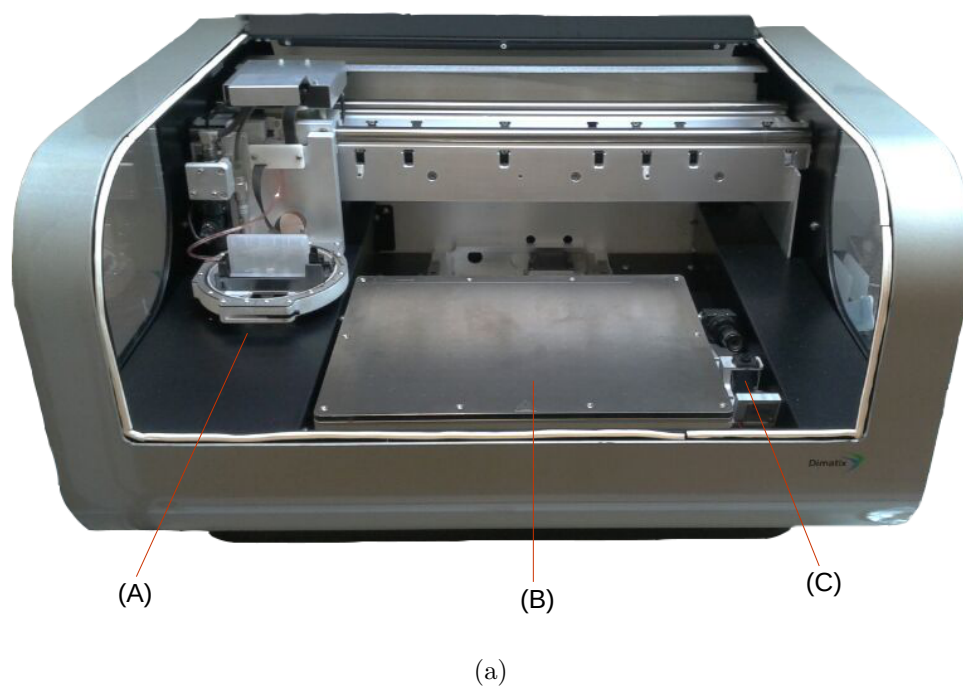


Figura 4.3: (a) La stampante Dimatix DMP-2831 che è stata utilizzata per la realizzazione dei cristalli semiconduttori organici. (b) Particolare del supporto cartuccia mobile. Nella cartuccia va inserita la soluzione da stampare che andrà a formare, asciugandosi, i cristalli organici. La videocamera è utilizzata per definire la posizione dove effettuare la stampa.

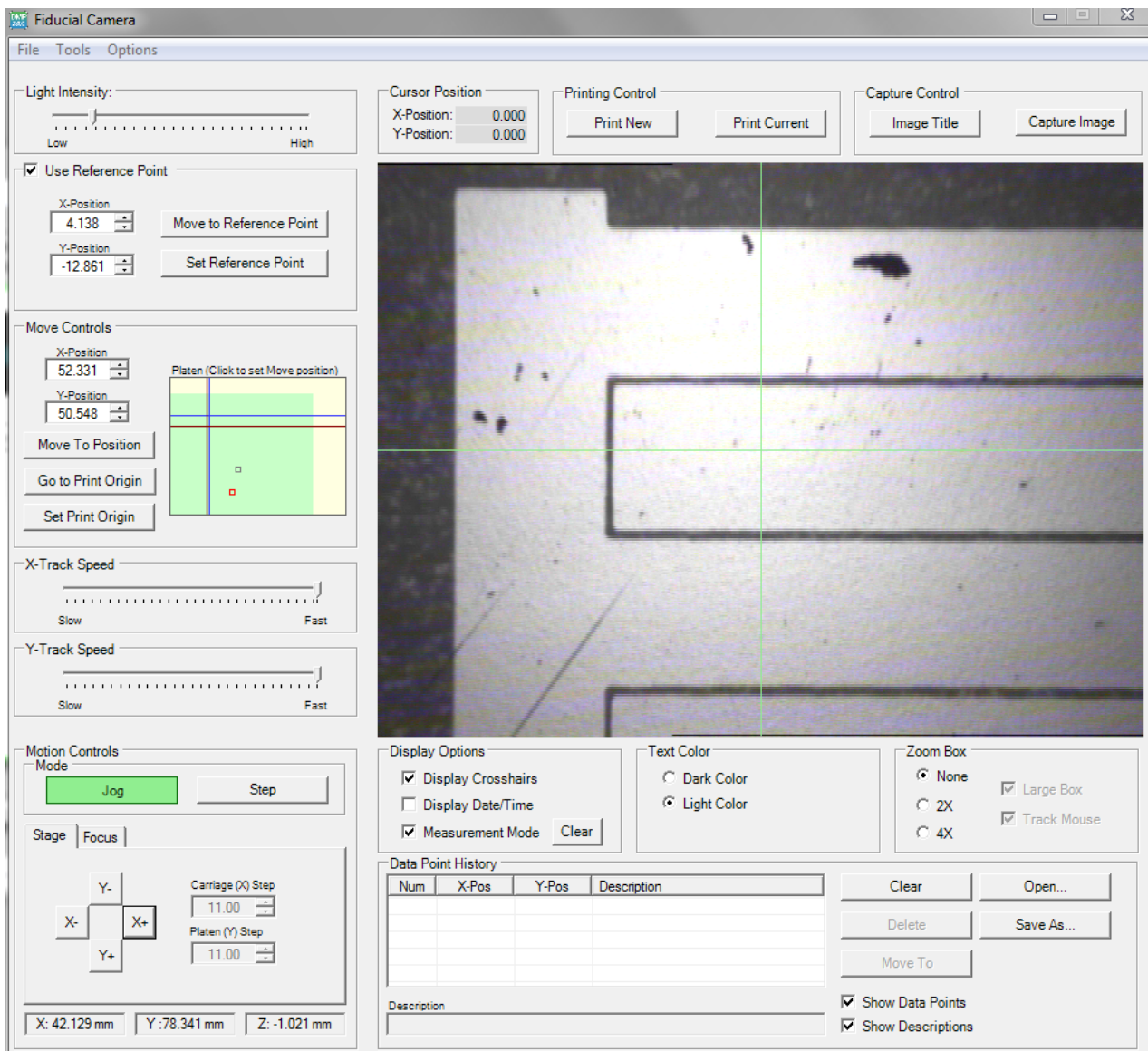


Figura 4.4: Il software di stampa è in esecuzione nella modalità *Fiducial Camera*. In alto a destra la finestra mostra un ingrandimento del substrato su cui si effettuerà la stampa. Nella parte sinistra della schermata, invece, sono presenti i controlli per impostare l'origine di stampa (Set Print Origin) e per spostare il supporto cartuccia rispetto al piatto su cui sono posizionati i substrati (Motion Controls)

4.2.2 Soluzioni per la stampa

Le soluzioni utilizzate per la stampa sui substrati sono state sviluppate appositamente per essere compatibili con le specifiche della stampante (vedi [11, p. 117]).

La soluzione per creare i recinti solvofobici è formata da Perfluorodecantiolo (DFT, Fig. 4.5) in soluzione con esanolo e pentanolo in concentrazione 1,5% Vol. La cartuccia richiede una quantità minima di soluzione pari a 0,5 ml

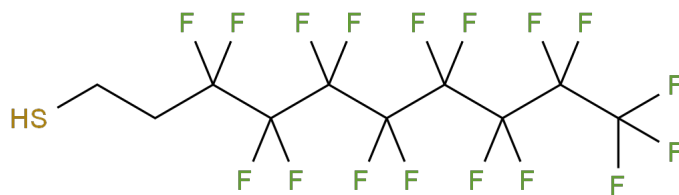


Figura 4.5: Molecola di Perfluorodecantiolo, usata nei recinti solvofobici.

quindi la soluzione è stata preparata in quantità 1 ml per evitare problemi nel getto.

Utilizzando una micropipetta si prelevano 15 μ l dal contenitore conservato a bassa temperatura e in assenza di luce (da scaldare per far liquefare il DFT), mettendoli poi in una boccetta in vetro. Si aggiungono quindi 0,6 ml di pentanolo e 0,4 ml di esanolo mescolando il composto finché non risulta completamente trasparente.

Si nota che è preferibile non conservare la soluzione per più giorni, giacché la stessa va in contro ad una degradazione che non permette ai recinti di essere efficaci.

La soluzione del TIPS-pentacene, invece, è al 2,3% in peso e viene creata in quantità 0,5 ml per minimizzare il consumo di TIPS. Anche nel caso del TIPS è consigliabile stampare soluzioni create in giornata, per evitare la degradazione della soluzione, che assume una tipica colorazione verde. Per la soluzione si pesano 10 mg di TIPS aggiungendovi poi 0,5 ml di toluene. La soluzione viene lasciata sullo stirrer per 15' in modo da garantire la solubilizzazione totale del TIPS.

Il TIPS-pentacene risulta essere sensibile all'esposizione prolungata alla luce. Per questo motivo la cartuccia è stata coperta con un foglio alluminato. Durante la fase di stampa è stata inoltre mantenuta una luminosità bassa all'interno della cappa aspirante. I campioni realizzati sono stati successivamente conservati al buio sotto dischetti Petri, in modo da preservarli da polvere e altri contaminanti.

4.2.3 Procedure per la stampa

Per eseguire una stampa sono necessari i seguenti passaggi:

- Caricamento della soluzione in cartuccia: la soluzione da stampare dovrà essere inserita nella cartuccia tramite una siringa apposita. Il serbatoio viene sigillato connettendolo alla sezione contenente gli ugelli.
- Definizione pattern di stampa: tramite il software in dotazione bisogna editare un pattern di stampa, definendo ampiezza dell'area da stampare, densità delle gocce di soluzione per area, eventuali ripetizioni del pattern di stampa, altezza della stampa, etc.
- Setting tipo di inchiostro: in base alla viscosità della soluzione è necessario usare appositi settaggi per garantire un getto uniforme.

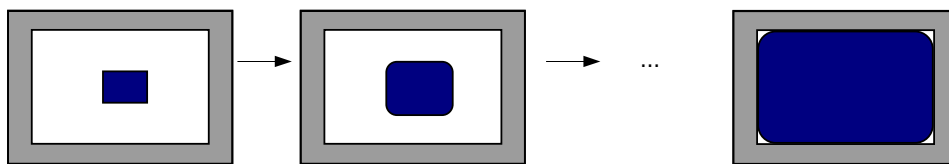


Figura 4.6: Ricoprimento dell'area disponibile dopo una, due e dopo molte stampe. Nel caso utilizzato di cinque stampe non sempre l'area ricoperta risulta massima.

- Controllo ugelli (drop watcher): entrando nell'apposita modalità si può controllare il flusso delle gocce con la videocamera. Nelle stampe che prevedono uno o più ugelli è possibile scegliere quelli che offrono il comportamento migliore in relazione all'altezza della stampa (le gocce non devono venir emesse oblique).
- Selezione origine di stampa: dalla modalità 'fiducial camera' (vedi Fig. 4.4) è possibile spostare il supporto cartuccia e definire il punto di inizio, da cui il proprio pattern sarà stampato, tramite la videocamera.

Per la stampa dei recinti il pattern usato è realizzato in modo da coprire le aree indicate in Fig. 4.2. La scelta dell'ugello è problematica in caso di cartucce già usate delle volte poichè possono presentarsi dei residui che creano ostruzione negli ugelli. Il problema è parzialmente risolvibile tramite un accurato lavaggio della cartuccia successivo alla stampa precedente e l'esecuzione di cicli di pulizia (dal menù del programma di controllo).

Durante la stampa il supporto cartuccia compie un movimento orizzontale, creando un moto d'aria sotto di esso che, usando distanze di stampa ridotte (es. 0,7 mm), tende a trascinare l'inchiostro stampato da sinistra a destra. Per questo motivo la stampa del recinto è stata divisa in 4 sezioni, i quattro lati del recinto solvofobico. Tutte le stampe sono state effettuate in orizzontale, in modo che gli ugelli non lascino residui nella zona centrale, contaminando il substrato d'oro. Una volta asciutte le stampe su questi lati, il campione viene rimosso e ruotato di 90°, quindi vengono stampati gli ultimi due lati.

Alla prima stampa ne segue una seconda, in modo da garantire un ricoprimento uniforme del SAM solvofobico. Terminata la stampa il campione viene fatto asciugare per qualche ora sotto un Petri.

Visivamente sul campione asciutto sono presenti le tracce di stampa dei recinti. Queste non sono altro che i residui della soluzione, che devono essere rimossi tramite lavaggio. Il SAM depositato sarà resistente a questo trattamento grazie al suo forte legame sull'oro.

La stampa della soluzione di TIPS risulta meno problematica in quanto gli ugelli tendono meno a otturarsi. Per la stampa viene usato un pattern rettangolare di 0.59 x 0.42 mm (dimensioni che distribuiscono meglio la soluzione sul substrato) dove vengono depositate, uniformemente spaziate, 10201 gocce da tre ugelli, per un totale di 0.1 μ l.

Dopo la prima stampa ne seguono altre cinque, in modo da aggiungere e spargere la soluzione fino ai bordi del recinto, come descritto in Fig.4.6. In questo modo si massimizza l'area di copertura del campione e quindi dei cristalli una volta formati. Il numero di stampe è stato mantenuto costante per confrontare campioni con la stessa quantità di TIPS sotto forma di cristalli ed è stato scelto in base alla tenuta dei recinti.

Durante alcune prove preliminari si nota che con dieci stampe una percentuale elevata di campioni presenta una fuoriuscita del TIPS dal recinto. Scegliendo una quantità minore di soluzione è stato possibile ottenere più campioni funzionanti e perciò avere una statistica migliore. Sono state effettuate su ogni campione cinque stampe che depositano in totale $0.5\mu\text{l}$.

4.3 Funzionalizzazione per dropcasting

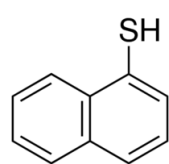
La funzionalizzazione dell'oro nella parte centrale dei campioni è possibile tramite la deposizione di una quantità di soluzione, lasciata successivamente asciugare. Sarebbe possibile andare a depositare i SAM tramite stampa, ma le molteplici soluzioni da utilizzare implicherebbero una bassa efficienza in termini di tempo e cartucce usate. Per questo si depositano le soluzioni tramite *dropcasting*.

La tecnica consiste nel depositare la soluzione sul substrato tramite un puntale di micropipetta. Premendo sopra il puntale si fa in modo che una piccola porzione di soluzione fuoriesca dall'ugello. A questo punto si porta a contatto la soluzione con l'oro in modo che questo venga bagnato, quindi si trascina la goccia cercando di ricoprire la zona centrale del campione.

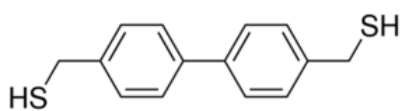
Depositata la soluzione, si lascia il campione sotto un Petri in modo che il solvente evapori e si formi il monostrato. Dopo circa 30' è possibile lavare il substrato.

La funzionalizzazione è stata effettuata dopo la stampa dei recinti, in modo da non ricoprire accidentalmente con il monostrato centrale anche la zona esterna. Se infatti il SAM solvofobico venisse depositato sopra un altro SAM, non potrebbe legarsi con l'oro e verrebbe eliminato dalla pulizia.

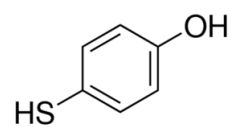
Le molecole utilizzate sono quelle di Fig. 4.7. Tra queste, la (f) forma il monostrato sul PEN invece che sull'oro.



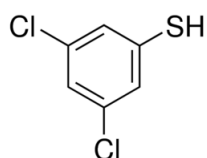
(a)
Naftalentiolo



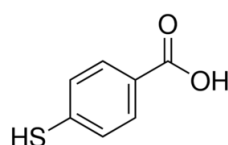
(b) Bismercaptometil-bifenile



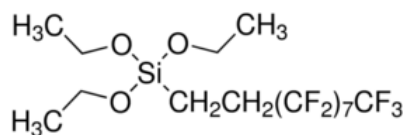
(c) Mercaptofenolo



(d) Diclorobenzentiolo



(e) Acido Mercap-
tobenzoico



(f) Perfluorodecyltriethoxysilano

Figura 4.7: Molecole utilizzate per il trattamento della zona di interfaccia oro-semiconduttore organico

Capitolo 5

Misure elettriche

La caratterizzazione dei campioni realizzati prevede la misura della caratteristica V-I tramite l'applicazione consecutiva di un numero fissato di tensioni, contemporaneamente alla lettura delle relative correnti.

Inizialmente sono state effettuate delle prove per verificare:

- la stabilità del valore di corrente ad una tensione prefissata: applicando una definita tensione (tensioni più alte appaiono più problematiche in questi termini) viene campionato il valore di corrente per un tempo fissato
- l'effetto "memoria" del campione: si cercano differenze tra sweep V-I effettuati partendo da tensioni basse e viceversa

5.1 Contattazione elettrica dei campioni

Nel nostro caso l'utilizzo di substrati interdigitati elimina il problema della contattazione del cristallo, infatti sarà sufficiente connettere l'elettronica necessaria alle misure ai due pad nella parte bassa dei campioni.

Il contatto viene creato da una speciale pasta conduttiva all'argento, tramite la quale è possibile connettere dei sottili fili di rame ai pad in oro.

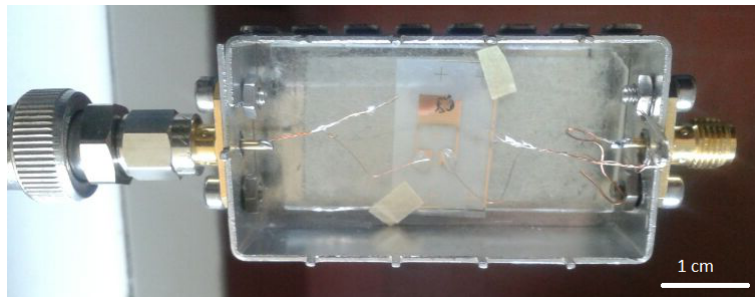


Figura 5.1: Piccola scatola utilizzata come schermo, che andrà poi coperta anche nella parte superiore. Si notino i due fili connessi con la pasta d'argento alla calza e all'anima del BNC, tramite i quali si contatta il campione.



Figura 5.2: Keithley 2400 Source Meter utilizzato per effettuare le misure elettriche. Nelle boccole sono inseriti gli adattatori BNC

Le correnti misurate sono particolarmente basse, per questo motivo è stato necessario utilizzare uno schermo contro i disturbi elettromagnetici. Lo schermo consiste in una scatola metallica (vedi Fig. 5.1) dentro la quale sono presenti due contatti. Il primo è connesso all'anima del BNC, mentre il secondo alla calza ed alla scatola metallica. I contatti sono fissati ai fili dei campioni anch'essi tramite pasta d'argento. Per coprire la scatola viene usata carta alluminata.

Sotto al campione è posizionata una lastrina di vetro in modo da evitare dispersioni elettriche.

È importante assicurarsi, una volta create le connessioni, che il campione resti in ambiente buio precedentemente alla misura, perché l'esposizione alla luce potrebbe influenzarne le caratteristiche elettriche.

5.2 Strumentazione utilizzata

Per le misure è stato usato il *Keithley 2400 source meter* di Fig.5.2. La funzione pico-amperometro permette di settare la tensione in un range 0-200V misurando la corrente con una risoluzione massima di 50 pA nella configurazione con range più ristretto ($1\mu\text{A}$). Le misure di sweep possono essere effettuate anche in modalità *4-wires* dove una seconda connessione viene effettuata sul campione. Questa modalità permette di non trascurare l'effetto della resistenza interna dello strumento nel caso di resistenze misurate molto piccole. Nel nostro caso questa configurazione non è stata necessaria giacché la resistenza elettrica offerta dai campioni è sempre elevata ($\sim M\Omega$).

Lo strumento permette, oltre ad un utilizzo in modalità manuale, il controllo dell'acquisizione tramite bus GPIB IEEE-488 e moduli LabVIEW dedicati che si avvalgono del protocollo di comunicazione GPIB-hs488. In questa modalità sono possibili misure fino a $1,7 \text{ KS } s^{-1}$ [18].

5.3 Miglioramento del sistema di acquisizione dati

Il programma che gestisce il processo di acquisizione dati è stato sviluppato da Emanuele Viviani (dottorando di ingegneria elettronica) e da me successivamente modificato. Il programma si interfaccia con lo strumento di misura e permette di effettuare due tipi di misure:

- Time scan: in questa modalità è possibile visualizzare in real time l'evoluzione dei valori di corrente impostando una tensione fissa. Si può inoltre selezionare il tempo di acquisizione totale, il sample rate, la tensione applicata e il compliance level.
- Sweep V-I: in questa modalità è possibile misurare caratteristiche tensione-corrente partendo da una tensione minima e arrivando ad una massima, decidendo la spaziatura e quindi il numero di letture. Per ogni set di misure è possibile impostare il delay time (intervallo tra l'applicazione della tensione sullo strumento e la lettura della corrente), il tipo di spaziatura delle tensioni (lineare, logaritmica, etc), il delay tra le misure.

I dati acquisiti sono salvati in un file con formattazione di tipo spreadsheet, in modo da poter poi essere analizzati successivamente.

La modifica di questo programma nasce dalle seguenti necessità:

- nella misura Sweep V-I è necessario visualizzare graficamente in real time i valori di corrente acquisiti, questo per comprendere se il setting dei parametri è corretto senza aspettare il termine delle misure (l'acquisizione dura 20'). Nel programma originale viene utilizzata una funzione di sweep V-I preimpostata che restituisce tutte le coppie tensione corrente alla fine dell'acquisizione.
- Per ogni coppia tensione corrente è necessario attribuire un'incertezza statistica sul dato a causa delle fluttuazioni in corrente causate dal rumore.

È stata quindi creata una modalità (sweep AVG) in cui vengono effettuate misure time scan consecutive con le tensioni previste per la seconda modalità. Dalle misure, per ogni tensione settata, è possibile estrarre media e deviazione standard su tensione e corrente. In questo modo è possibile ottenere dei dati più affidabili. Nella modalità originale le curve tensione-corrente risultavano differire per misure successive.

5.4 Tipi di misure

Le impostazioni necessarie alle misure in modalità sweep-avg sono state definite dopo alcuni test preliminari. Il set up della frequenza di campionamento a 24 Hz consente di far lavorare lo strumento mediando la corrente su un *power line*

cycle, svolgendo il ruolo di un filtro notch per i disturbi a 50 Hz. Il tempo di campionamento è di 1 s.

Le misure effettuate sono le seguenti: 0-10V con 50 tensioni, 0-90V con 90 tensioni, 0-160V con 90 tensioni, tutte con un campionamento equispaziato in tensione.

Nel caso di campioni con una conduzione particolarmente elevata, la tensione V_{Ω} può essere molto bassa. In questo caso si effettua anche una misura 0-5V con 50 campioni, in modo da migliorare il successivo fit (vedi Capitolo 6).

Capitolo 6

Tecniche di analisi dei dati

6.1 Determinazione della tensione di cambio regime

Con i dati ottenuti dalle misure effettuate (caratteristiche V-I) è possibile determinare la tensione V_Ω di cambio trend, da lineare a quadratico.

Per fare questo è stato necessario scrivere un programma (linguaggio: Mathematica) che svolgesse il fit sui dati acquisiti. Il programma compie due operazioni di fit pesato sulle varianze dei dati: tutti i dati fino alla tensione V_i vengono fittati con un modello lineare, mentre i dati con tensioni superiori a V_i vengono fittati in modo non lineare, minimizzando il χ^2 e utilizzando un modello del tipo $y = ax^2 + by + c$.

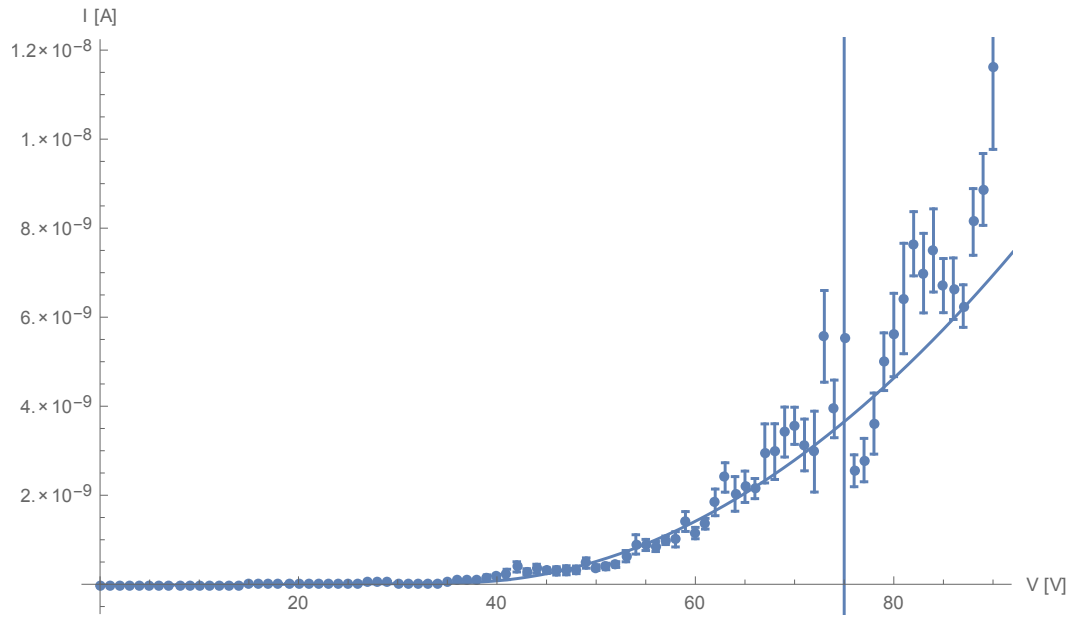
Si considera ora la variabile

$$Q_i^2 = \sum_{j=1}^i \frac{(I_{linfit,j} - I_{mes,j})^2}{\sigma_{mes,j}^2} + \sum_{k=i+1}^{i_{max}} \frac{(I_{quadfit,k} - I_{mes,k})^2}{\sigma_{mes,k}^2}$$

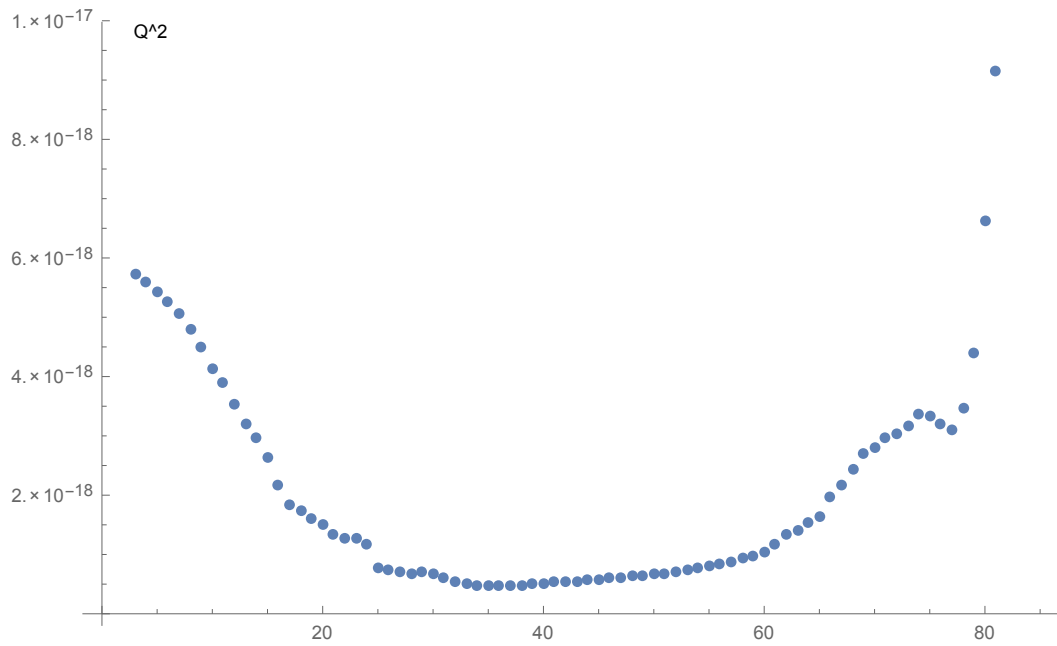
Dove

- $I_{linfit,j,i}$ è la corrente derivante dal fit lineare (con dati relativi a tensioni inferiori a V_i) alla tensione V_j , dove j numera tutte le tensioni campionate
- $I_{quadfit,j,i}$ indica la corrente derivante dal fit quadratico (con dati relativi a tensioni superiori a V_i) alla tensione V_j
- $I_{mes,j}$ indica la corrente misurata applicando la tensione V_j

Il fit viene iterato per i da 0 a i_{max} (che cioè per tutti i valori di tensione usati), trovando i relativi valori di Q_i^2 . Si può graficare successivamente il valore di questa variabile ottenendo un grafico come quello in Fig.6.1 b, determinandone il minimo e quindi la tensione che garantisce il best fit.



(a)



(b)

Figura 6.1: (a) Acquisizione in modalità sweep V-I, dove effettuare un fit lineare a tensioni basse e uno quadratico a tensioni alte. (b) Valore della variabile Q^2 calcolata per diverse tensioni di soglia. La tensione di cambio regime individuata è 35 V.

6.2 Determinazione della bridge surface current

La scelta della tensione da utilizzare come riferimento è basata sulla necessità di trovarsi in regime SCLC (così da avere correnti rilevanti) e dall'osservazione che per alcuni tipi di campioni, in particolare quelli con interfaccia senza SAM, si acquisiscono dati molto rumorosi in corrispondenza a tensioni elevate.

Si è scelto di assumere $V_{max} = 90$ V, ricavando la corrente I_{BS} . I fit utilizzano i dati acquisiti fino a questa tensione, in modo da utilizzare la parte di dati meno rumorosa.

Dai fit, nella condizione di Q_i^2 minimo, è possibile determinare i parametri a, b, c, m, q con:

$$I = mV + q$$
$$I = aV^2 + bV + c$$

Dalle misure risulta essere sempre $q < 0$ che implica un offset in corrente dello strumento. Per eliminare l'offset la corrente I_{BS} è stata determinata in questo modo:

$$I_{BS} = a * 90^2 + b * 90 + c - q$$

6.3 Analisi morfologica dei campioni

L'analisi morfologica dei campioni è necessaria a determinare l'area di superficie tra gli elettrodi interessata da conduzione (cioè coperta dal cristallo). Successivamente alle misure è poi possibile cercare di correlare morfologie simili dei cristalli a comportamenti elettrici simili.

Il primo step è acquisire delle immagini ad alta risoluzione tramite un microscopio connesso ad una videocamera apposita. Con un ingrandimento 4x è possibile campionare tutta l'area del cristallo con circa 10 immagini. Si nota che l'immagine risulta avere un contrasto decisamente maggiore se sotto al substrato è posto uno specchio, in quanto questo ha la stessa luminosità dell'oro e non viene confuso con il cristallo (scuro).

È possibile quindi unire le immagini tramite la funzione "Merge" dell'applicazione Adobe Photoshop, che regola in automatico luminosità e contrasto (vedi Fig. 6.2 a).

Dopo aver ottenuto una singola immagine si utilizza il comando "Seleziona-Intervallo Colore", indicando i toni cromatici del cristallo (blu) ed escludendo quelli dell'oro (gialli). In questo modo, dopo alcune rifiniture nell'area selezionata, si ha un ricoprimento della zona occupata solamente da cristalli (6.2 b). Per cercare di correlare l'area coperta dai cristalli con i risultati delle misure elettriche, l'area coperta dal cristallo viene suddivisa tra interna (verde) ed esterna (rossa) data dal 'coffee ring'. Si selezionano successivamente le aree che separano gli elettrodi, quindi è possibile discriminare la sovrapposizione tra area dei cristalli e area tra gli elettrodi (6.2 c).

Si determina ora l'estensione di questa area. Dal programma di acquisizione vien ottenuta un'immagine con un marker di scala. Da questa immagine,

utilizzando la funzione "misura" si associa una lunghezza in pixel al marker. Si ottiene, per l'ingrandimento 4x, che:

$$100\mu m = 44pixel$$

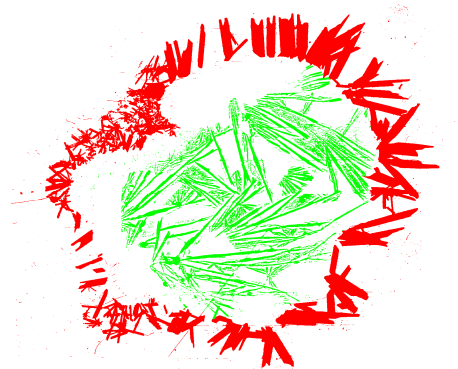
Da questo è possibile ottenere un'equivalenza in termini di area.

$$10000\mu m^2 = 0,01mm^2 = 1936pixel$$

Da Photoshop si seleziona il livello contenente l'area di cristallo sovrapposto al PEN (quella tra gli elettrodi) e si calcolano i pixel coperti. Dall'equivalenza si ricava l'area interessata dalla conduzione per i cristalli nella parte interna ed esterna. Si è scelto di suddividere il calcolo dell'area tra zona esterna e interna contenente cristalli per poi valutare il diverso comportamento in termini di conduzione dei cristalli interni (poco spessi e più numerosi) rispetto ai cristalli del 'coffee ring' più spessi e poco numerosi. Lo spessore è qualitativamente determinato dalla diversa luminosità che hanno i cristalli attraversati dalla luce del microscopio, in quanto cristalli meno spessi sono più trasparenti.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.2: (a) Merge delle immagini acquisite con il microscopio, (b) discriminazione dell'area coperta dai cristalli, (c) discriminazione delle aree di contatto tra gli elettrodi

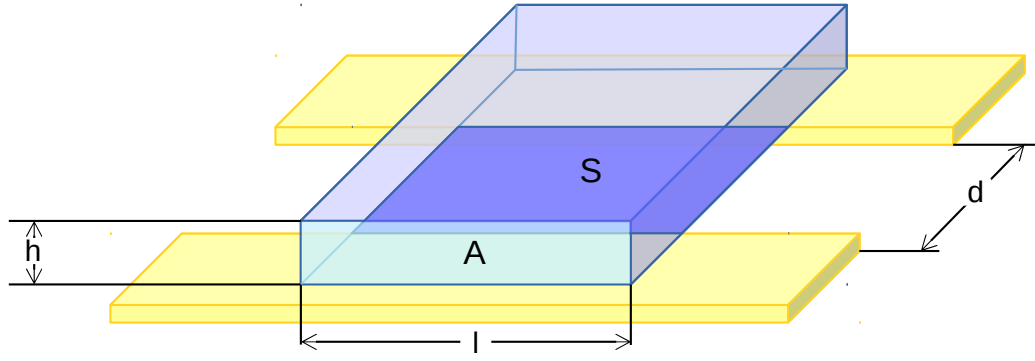


Figura 6.3: Schema di un ideale cristallo disposto sopra due elettrodi.

6.4 Calcolo della bridge surface current density

La densità di corrente è un campo vettoriale il cui modulo è definito come

$$J = \lim_{A \rightarrow 0} \frac{I(A)}{A}$$

dove A rappresenta l'area attraverso la quale transita la corrente. La densità è esprimibile come $\vec{J} = \sigma \vec{E}$, quindi se il campo elettrico è uguale nei vari casi, è possibile avere una stima della conduttività da questa grandezza.

Nel nostro caso non è possibile determinare la densità di corrente, a causa del fatto che i cristalli hanno spessori, orientazioni, e tipologie di contatto con gli elettrodi non uniformi. D'altra parte è necessario trovare un metodo per poter confrontare tra loro i comportamenti elettrici dei vari campioni, che hanno tutti morfologia diversa gli uni dagli altri.

Si assume che la corrente fluisca prevalentemente nella zona del cristallo che presenta il cammino più breve tra gli elettrodi. Con questa ipotesi la corrente totale del campione dipenderà solo dall'area di copertura degli elettrodi da parte del cristallo (S in Fig. 6.3).

Per questo motivo la quantità significativa che viene calcolata è la corrente fratto la lunghezza dell'elettrodo coperto dal cristallo (l). Il calcolo viene poi diversificato per cristalli spessi e fini. In questo modo è possibile valutare quale dei due ha un peso maggiore sulla conduzione.

Verrà quindi definita la quantità chiamata *bridge surface current density*

$$j_{BS} = \frac{I_{BS}}{l}$$

Il valore di l si ricava tramite l'area di contatto coperta da cristalli (vedi Fig. 6.2 c) divisa per la distanza tra gli elettrodi, che è di $17,2 \mu m$, nell'approssimazione che l'area coperta sia composta da rettangoli.

Il valore per cui dovrà essere scalata la corrente è la lunghezza dell'area di interfaccia coperta, quindi partendo dall'area S misurata in pixel:

$$\frac{10000}{1936} \frac{1}{17,2} = 0,3 \mu m pixel^{-1}$$

$$l = 0, 3S$$

Ricavando i valori di j_{BS} per funzionalizzazioni diverse si ha un confronto sui diversi valori di conduttività.

Capitolo 7

Analisi dei risultati ottenuti

7.1 Accrescimento dei cristalli

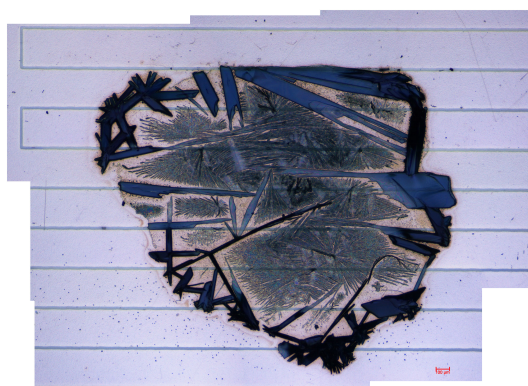
La fase di accrescimento dei cristalli successiva alla stampa della soluzione di TIPS-pentacene ha evidenziato la formazione di due tipologie di cristalli. Al centro del substrato si formano cristalli sottili, disposti in maniera uniforme, mentre nella zona più periferica i cristalli si presentano più spessi, andando a formare un anello quasi continuo, come si nota in Fig. 7.1 a.

Durante le prove effettuate si è notato che l'accrescimento può svilupparsi in due modi distinti. Nel primo caso si forma un effetto a 'coffee ring' esteso, con la copertura di gran parte del substrato. In questo caso la conduzione risulta essere generalmente migliore, offrendo tensioni V_{Ω} minori e correnti I_{90} maggiori. Il secondo caso riguarda la formazione di un nucleo centrale di cristalli molto grossi e poco fitti (Fig. 7.1 c). In questo caso la conduzione risulta essere particolarmente bassa come si nota in Fig. 7.2.

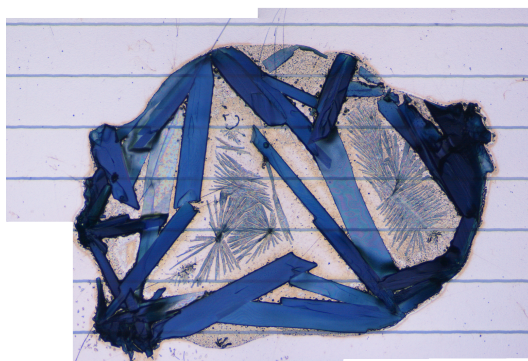
Un'altra situazione verificatasi è la presenza di una zona interna con una grana costituita dal cristallo cresciuto in modo molto ramificato (7.1 b). Anche in questo caso i campioni conducono in maniera rilevante.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.1: Diverse morfologie di cristalli depositati su oro trattato con Naf-talentiolo. I cristalli possono presentare un coffee ring marcato con al centro cristalli più sottili ma distinguibili (a), oppure al centro possono formarsi cri-stalli molto piccoli e non distinguibili (b). Una morfologia diversa comprende la formazione di un coffee ring meno marcato con pochi cristalli al centro (c).

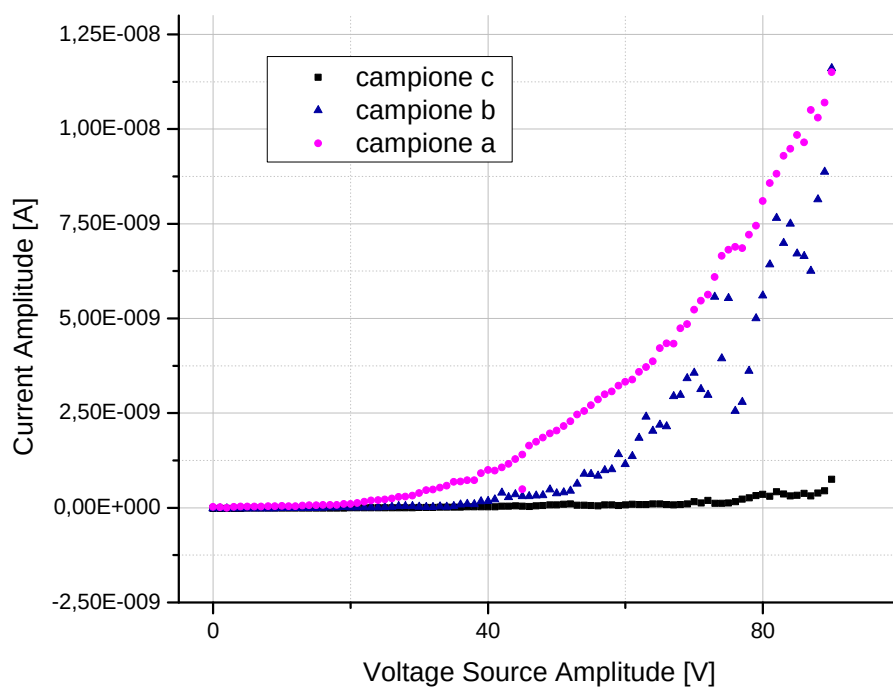


Figura 7.2: Caratteristiche I-V dei tre campioni di Fig. 7.1. Si noti che il campione (a) presenta un coffee ring marcato con cristalli al centro sottili ma distinguibili. Dalla caratteristica si nota che la tensione di soglia V_{Ω} è minore che negli altri campioni e la corrente massima I_{90} è maggiore. Il cristallo c ha coffee ring poco marcato con pochi cristalli nella zona interna. La caratteristica denota correnti più basse.

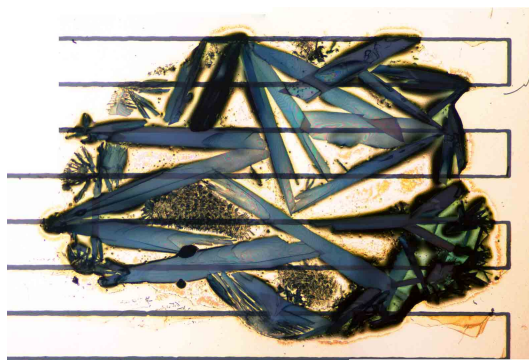


Figura 7.3: Il campione presenta delle zone in cui il cristallo ha un viraggio verso il verde. Questo indica la degradazione della molecola di TIPS in soluzione, avvenuta prima della stampa.



(a) Naftalentiolo



(b) Bis(mercaptometil)bifenil



(c) Mercaptofenolo



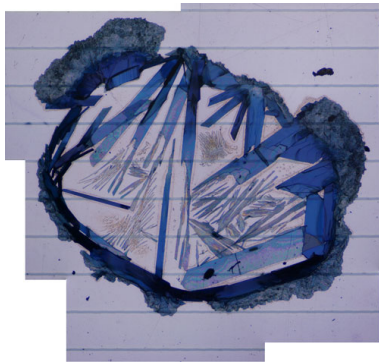
(d) Diclorobenzentiolo



(e) Acido Mercaptobenzoico



(f)
Perfluorodecyltriethoxysilano



(g) Oro puro

Figura 7.4: Esempi di campioni realizzati su substrati con funzionalizzazioni diverse. Per ogni tipo di funzionalizzazione sono stati realizzati diversi campioni, simili nella morfologia a quelli mostrati.

In alcuni campioni, come quello di Fig. 7.3 è stato possibile osservare un viraggio della tonalità del cristallo. Questo fenomeno è dovuto alla foto-ossidazione della molecola di TIPS, con conseguente spostamento del minimo della curva di assorbimento verso la lunghezza d'onda corrispondente al verde (vedi [1], pag. 92). La conduzione in questo caso è minore, come si nota in Fig. 7.5.

In Fig.7.4 si confrontano delle immagini di campioni tipo per ogni funzionalizzazione dell'interfaccia.

7.2 Misure elettriche

A causa delle basse correnti è stato necessario trovare la configurazione che minimizzasse i disturbi e consentisse di acquisire le curve sweep in tempi ragionevoli. Si nota anche che nei campioni con il cristallo depositato su oro (senza SAM), le misure sweep V-I risultano più rumorose. Misurando l'evoluzione della corrente nel tempo si trovano i risultati di Fig. 7.6.

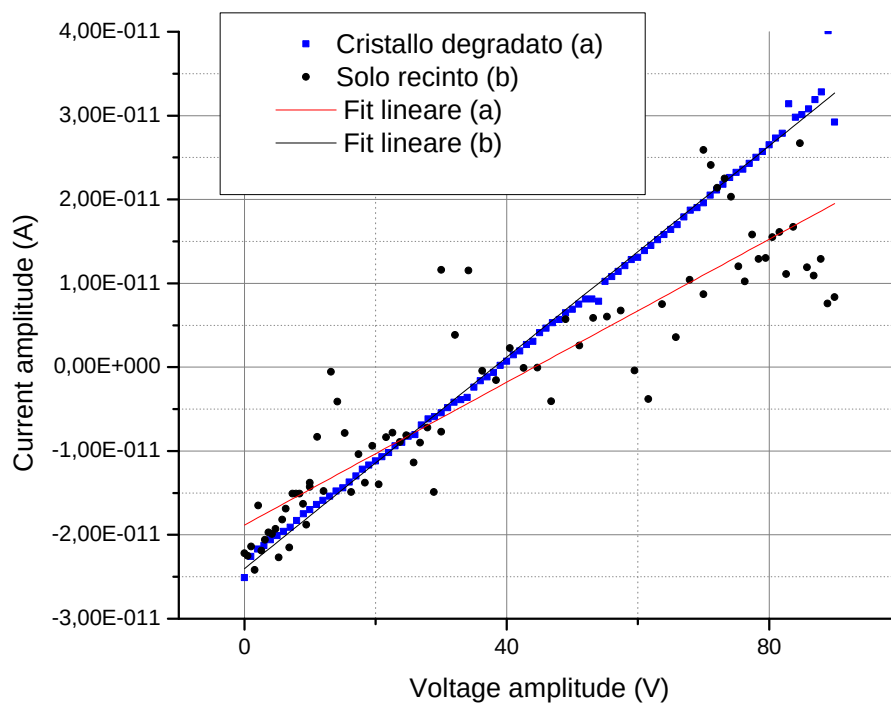


Figura 7.5: Sweep V-I del cristallo formato dalla soluzione degradata (a) e da un substrato con stampato solamente il recinto solvofobico (b). La conduzione nel cristallo è molto bassa, e paragonabile a quella di circuito aperto. Notare che lo sweep (a) è stato effettuato mediando più valori di corrente a tensione fissa (programma di acquisizione modificato in modalità sweep AVG), mentre (b) è stato effettuato campionando singoli valori di corrente per ogni tensione (programma di acquisizione originale). Il campionamento di (a) risulta essere molto meno rumoroso.

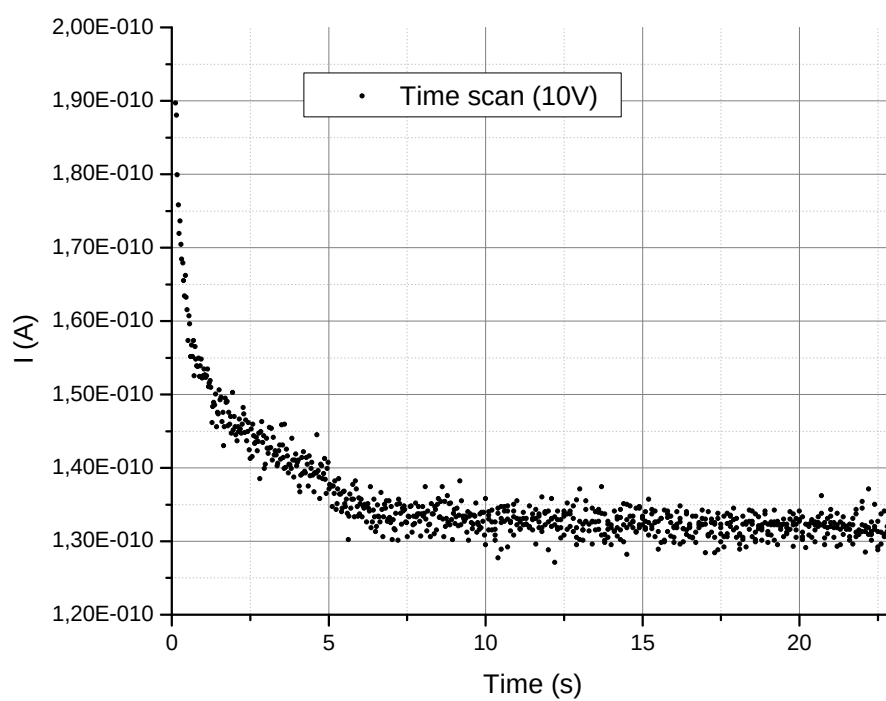


Figura 7.6: Misura relativa ad un campione su oro puro. La tensione applicata è stata variata da 90V a 10V al tempo $t=0$ s. Si misura il transiente della corrente dal valore stazionario con 90V a quello con 10V applicati.

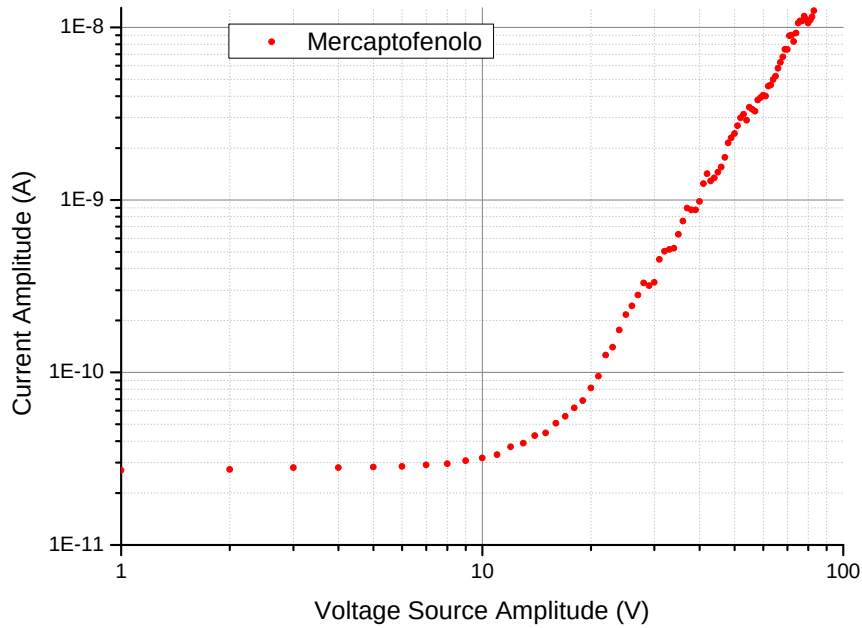


Figura 7.7: Sweep V-I con cristalli depositati su SAM di Mercaptofenolo.

Sono state anche acquisite caratteristiche consecutive, sempre crescenti, per determinare se il sottoporre i campioni a tensioni elevate modificasse il comportamento elettrico degli stessi (vedi Fig. 7.8). Effettivamente una variazione in questo senso è stata rilevata, ovvero ripetendo lo scan più volte si ha una progressiva crescita della corrente misurata. Questo fenomeno potrebbe essere dovuto alla progressiva eliminazione di stati difettosi all'interfaccia tra il cristallo e l'elettrodo, conseguente al passaggio di corrente.

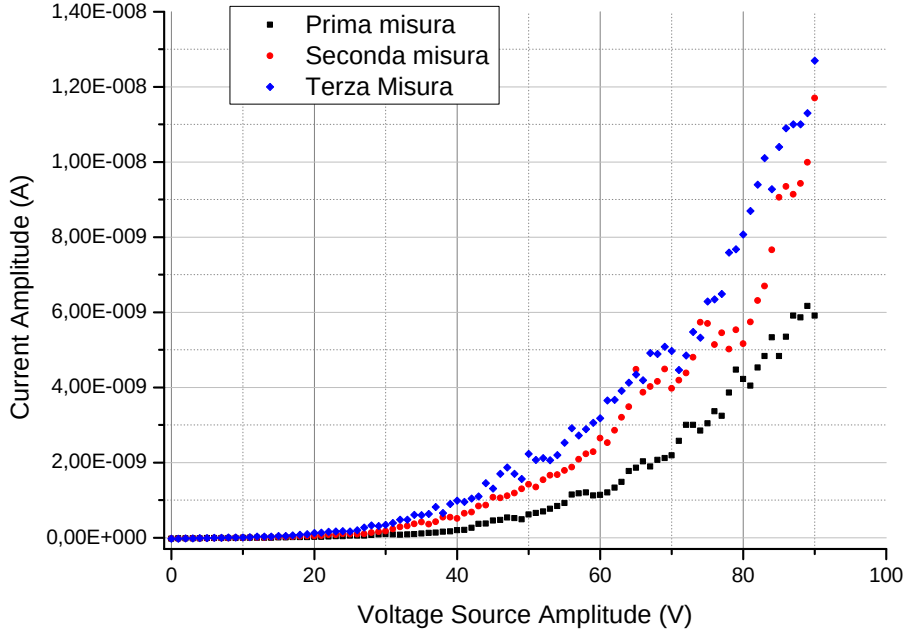


Figura 7.8: Sweep V-I consecutivi su substrato trattato con Mercaptofenolo.

Relativamente alle caratteristiche sweep V-I si misurano caratteristiche meno disturbate per cristalli depositati su Naftalentiolo e Mercaptofenolo.

7.3 Confronto del comportamento di diversi SAMs

Sono stati prodotti in totale 54 campioni. Di questi 24 sono risultati funzionanti (cioè offrono una caratteristica V-I molto diversa da quella di circuito aperto, vedi Fig. 7.5 per la caratteristica di un campione non funzionante).

I parametri rilevanti dei campioni considerati sono stati mediati. In questo modo è possibile fare una statistica e notare le differenze nel comportamento di campioni funzionalizzati con SAMs diversi.

I risultati sono visibili nella tabella 7.1 e nelle figure 7.9, 7.10, 7.11, 7.12.

Le lettere in parentesi si riferiscono alle molecole utilizzate per formare i SAMs, relative a Fig. 4.7. La legenda è visibile in tabella, assieme ai risultati numerici.

Come è possibile notare dai grafici, i parametri che variano in modo significativo in base alla funzionalizzazione sono la tensione di soglia V_{Ω} , la I_{BS} e la j_{BS} . Al contrario la resistenza nella zona lineare, ricavata in base al fit, non varia molto. Questo fa intuire che il diverso valore di iniezione di carica nella parte lineare non sia determinante ai fini della conduzione in questa zona.

Come si vede da questi ultimi grafici, cambiando il tipo di SAM le caratteristiche relative al trasporto di carica variano in modo anche sensibile. In

Tabella 7.1: Risultati ottenuti con diversi tipi di funzionalizzazione e senza funzionalizzazione (solo oro).

Ref.	Molecola	I_{90} [A]	V_{Ω} [V]	j_{90} tot. [A μm^{-1}]	j_{90} est. [A μm^{-1}]	j_{90} int. [A μm^{-1}]	R_{lin} [Ω]
a	Naftalentiolo	1,09E-7	14	4,9E-11	5,71E-11	6,62E-10	5,85E+11
b	Bis(mercaptopmetil)bifenil	1,00E-08	32	4,48E-12	6,08E-12	2,20E-11	6,54E+11
c	Mercaptufenolo	2,64E-08	21	8,77E-12	1,24E-11	5,66E-11	3,01E+11
d	Diclorobenzentiolo	9,37E-11	43	1,79E-14	2,44E-14	1,09E-13	1,3E+12
e	Acido Mercaptobenzoico	2,13E-10	22	7,58E-14	1,71E-14	1,11E-14	2,2E+12
f	Perfluorodecyltriethoxysilano	2,18E-09	26	5,96E-13	8,43E-13	2,69E-12	2,93E+11
solo oro		4,54E-09	54	1,84E-12	2,58E-12	6,33E-12	1,1E+12

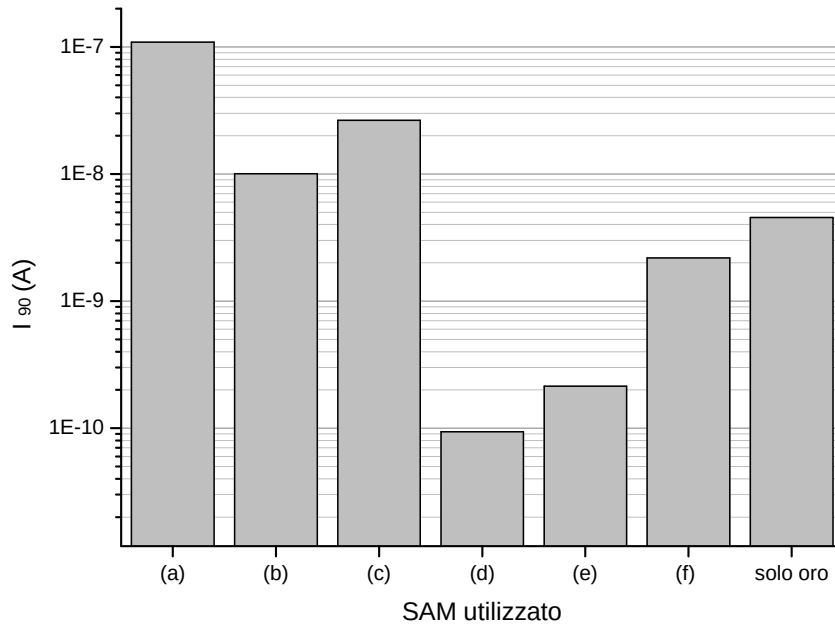


Figura 7.9: Valori di J_{BS} mediati per campioni funzionalizzati con SAMs diversi.

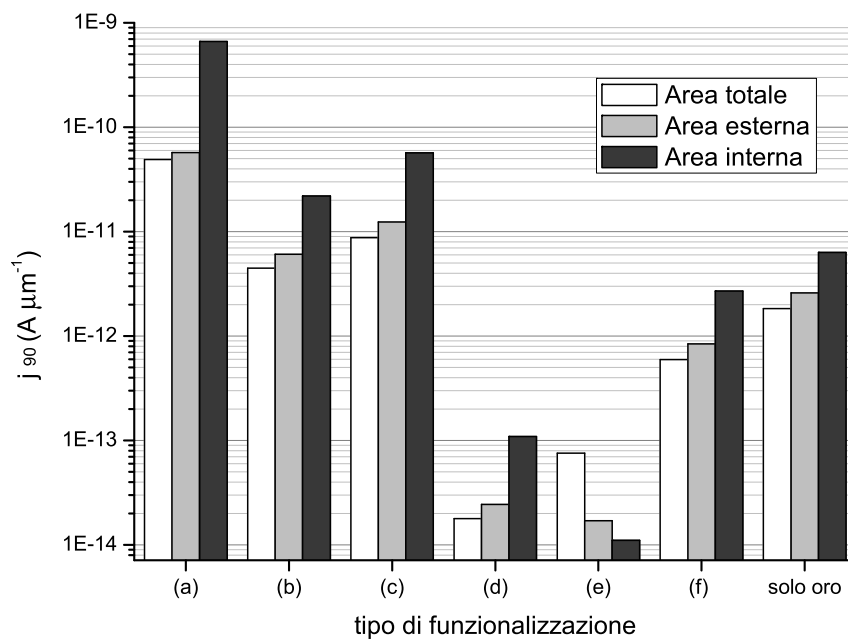


Figura 7.10: Valori di J_{BS} normalizzati su l'area del cristallo sovrapposta allo spazio di separazione tra elettrodi. Si prende in considerazione l'area interna (cristalli sottili), l'area esterna e l'area totale.

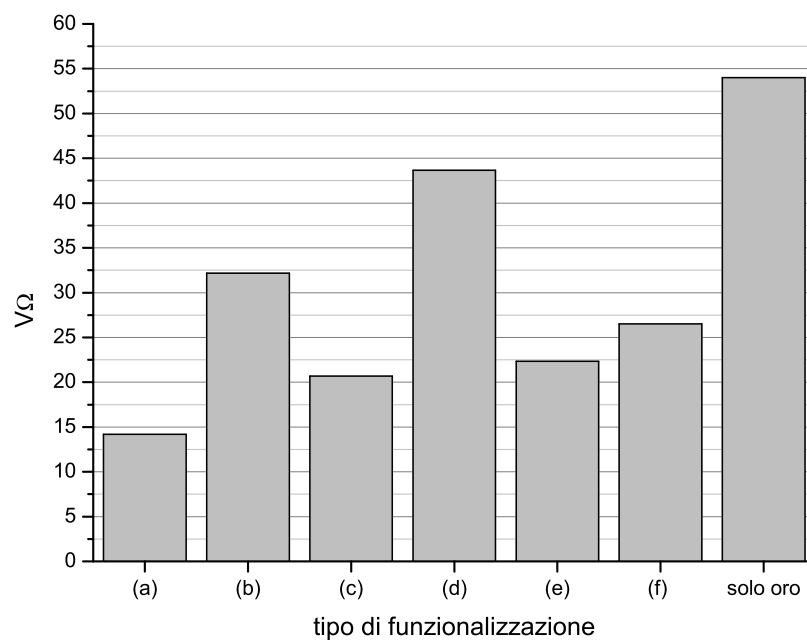


Figura 7.11: Tensioni di cambio regime utilizzando funzionalizzazioni diverse.

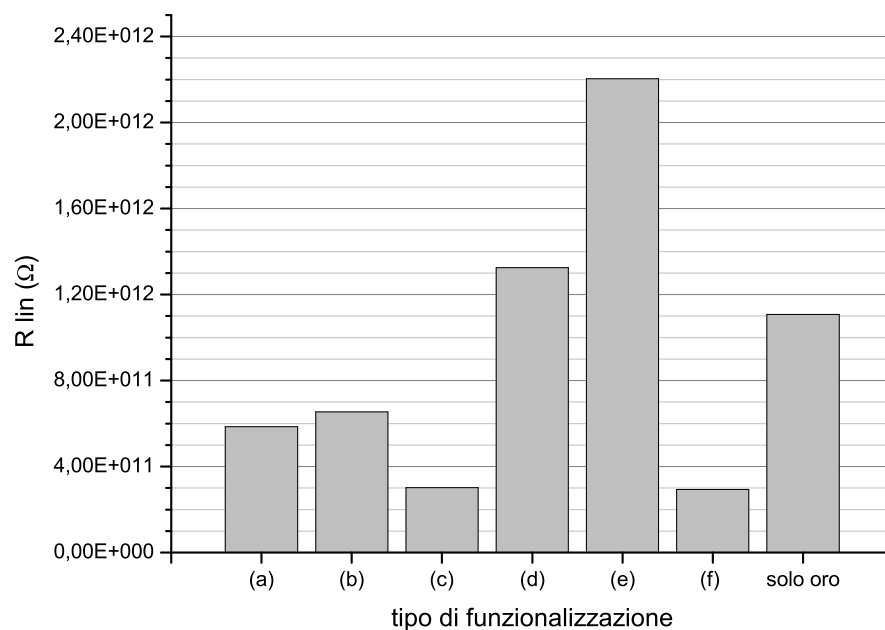


Figura 7.12: Resistenza nella zona lineare a confronto per diverse funzionalizzazioni.

particolare, i SAM a base di naftalentiolo e mercaptofenolo sono quelli che sembrano dare risultati migliori in termini di promozione del trasporto tra cristallo ed elettrodi, migliorando il dato dell'oro puro. I peggiori SAM sembrano invece essere il diclorobenzentiolo e l'acido mercaptobenzoico, che peggiorano il dato dell'oro puro in termini di J_{BS} .

7.4 Ultime osservazioni

Poco prima di terminare il lavoro di tesi ho rilevato che il metodo di asciugatura dei campioni con un getto d'aria calda tende a deformare il PEN causando successivi problemi nella stampa. Per questo motivo per alcuni campioni ho utilizzato un getto di azoto compresso. Successivamente, durante la caratterizzazione si osserva che i campioni realizzati con questa tecnica presentano delle curve I-V con meno disturbo e correnti molto più elevate, nell'ordine delle centinaia di nA / unità di μA , contro le unità di nA / decine di nA rilevate nei campioni non asciugati con azoto. Questa differenza potrebbe essere dovuta alla rimozione di ossigeno ed acqua superficiali ad opera dell'azoto. I campioni trattati con azoto non differiscono da quelli precedentemente realizzati e sono caratterizzati da una morfologia come in Fig.7.1 a.

Purtroppo lo scarso tempo residuo per la preparazione della tesi non ha consentito di approfondire la questione, che pure appariva molto interessante.

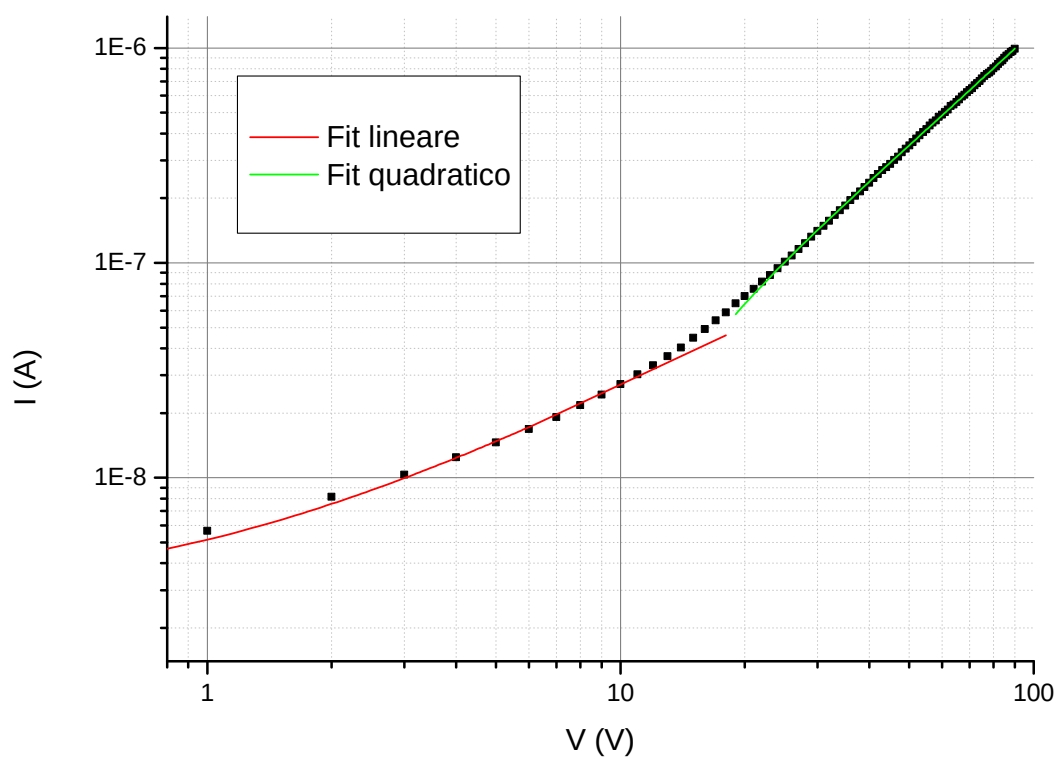


Figura 7.13: Curve sweep V-I di un campione trattato con azoto senza alcuna funzionalizzazione. Dal fit si ricava una tensione $V_{\Omega}=19$ V, mentre $I_{90}=1,0058 \times 10^{-6}$ A. La scala logaritmica fa notare distintamente la zona di cambio trend.

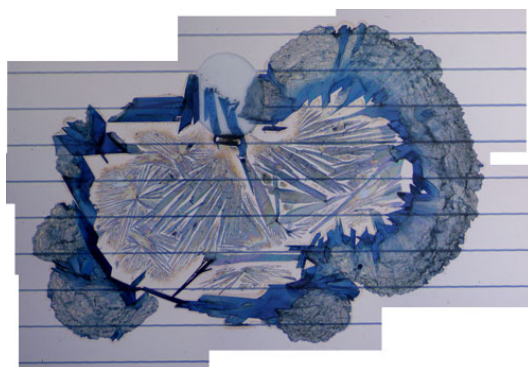


Figura 7.14: Cristallo cresciuto su substrato senza funzionalizzazione, trattato con azoto. La zona esterna del cristallo presenta cristalli spessi ma non ben definiti. L'estensione della zona dove il cristallo è cresciuto risulta elevata

Parte III

Conclusioni

Il lavoro svolto in questa tesi di laurea è stato utile a verificare il modello illustrato per il trasporto di carica nei cristalli semiconduttori organici. Con le misure elettriche effettuate è stato possibile riconoscere le differenti zone (lineare e regime SCLC) della caratteristica corrente - tensione, nonché confrontare l'effetto dei diversi SAMs utilizzati sull'iniezione di carica nei cristalli di TIPS pentacene.

La funzionalizzazione degli elettrodi d'oro ha un'alta influenza sulle caratteristiche elettriche del campione, infatti utilizzando monostrati formati da molecole diverse si notano risultati in termini di corrente a tensione fissata e tensione di cambio regime V_{Ω} estremamente differenti, mentre per campioni che utilizzano monostrati formati dalla stessa molecola i risultati sono simili. In questi termini le molecole di Naftalentiolo e Mercaptofenolo favoriscono particolarmente l'iniezione di carica, mentre le molecole di Diclorobenzentiolo e Acido Mercaptobenzoico hanno effetto opposto rispetto ai risultati ottenuti sui campioni realizzati su substrati in oro non trattato. Questa ipotesi è supportata anche dagli ultimi risultati relativi all'effetto di diversi processi di asciugatura degli elettrodi (con aria o con azoto) dopo l'iniziale pulitura, che hanno mostrato come cristalli cresciuti su elettrodi asciugati con azoto abbiano una conduzione molto maggiore di quelli cresciuti su elettrodi asciugati con aria. Si ipotizza che il miglioramento in termini di conduttività e la diminuzione della tensione di soglia sia dovuto alla rimozione di molecole di acqua dal substrato, consentendo quindi una maggiore adesione del cristallo sull'elettrodo. Questo permette di ottenere un'iniezione migliore di portatori da parte dell'interfaccia nel bulk del materiale.

I SAMs che favoriscono l'iniezione di carica offrono soprattutto delle possibilità economiche e di semplice realizzazione per la produzione di dispositivi basati su semiconduttori organici. Il problema principale per questi cristalli, infatti, risiede nella contatto dei cristalli tramite gli elettrodi.

Nella fase di realizzazione dei campioni si è notato che la morfologia dei campioni è molto variabile anche utilizzando condizioni di stampa identiche, ma risulta essere simile per la funzionalizzazione con Acido Mercaptobenzoico e con Diclorobenzentiolo, sui quali sono cresciuti cristalli molto spessi e localizzati al centro del campione. Negli altri casi, mediamente dalle performance più elevate, si manifesta la morfologia a *coffee ring* con cristalli spessi sul bordo e più fini al centro. In generale la riproducibilità in termini di comportamento elettrico si rivela essere uno dei problemi maggiori, siccome una frazione molto elevata dei campioni risulta non condurre nonostante la realizzazione in maniera quanto più simile possibile ad altri invece funzionanti.

Bibliografia

- [1] L. M. Abu-Sen. «Environmental Stability Studies of an Organic Semiconductor». Tesi di dottorato. University of Manchester, 2013.
- [2] A. W. Adamson e A. P. Gast. *Physical chemistry of surfaces*. 6th ed. Wiley, 1997.
- [3] J. E. Anthony. «Silylethyne-Substituted Pentacenes». English. In: *Material Matters* 4.3 (2009), pp. 57–85.
- [4] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey e J. Brédas. «Charge transport in organic semiconductors». English. In: *Chemical reviews* 107.4 (2007), pp. 926–952.
- [5] B. De Bert, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. V. Woudenbergh e P. V. M. Blom. «Tuning of Metal Work Function with Self Assembled Monolayers». In: *Advanced Materials* (2005).
- [6] R. W. I. De Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo e V. Podzorov. «Organic single-crystal field-effect transistors». In: *Physica Status Solidi* (2004).
- [7] L. Dou, J. You, Z. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street e Y. Yang. «25th anniversary article: A decade of organic/polymeric photovoltaic research». English. In: *Advanced Materials* 25.46 (2013), pp. 6642–6671.
- [8] H. O. Finklea. «Self-assembled Monolayers on Electrodes». English. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry, Online* (2006).
- [9] H. O. Finklea, S. Avery, M. Lynch e T. Furtch. «Blocking oriented monolayers of alkyl mercaptans on gold electrodes». English. In: *Langmuir* 3.3 (1987), pp. 409–413.
- [10] S. R. Forrest. «The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic». English. In: *Nature* 428.6986 (2004), pp. 911–918.
- [11] *Fujifilm Dimatix Material Printer DMP 2800 User Manual*. 2010.
- [12] W. Helfrich. *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*. 1967.
- [13] W. Helfrich e W. G. Schneider. «Recombination Radiation in Anthracene Crystals». In: *Phys. Rev. Lett.* 14 (7 feb. 1965), pp. 229–231.

- [14] J. Hong, A. Park, S. Lee, J. Kang, N. Shin e D. Y. Yoon. «Tuning of Ag work functions by self-assembled monolayers of aromatic thiols for an efficient hole injection for solution processed triisopropylsilylethynyl pentacene organic thin film transistors». English. In: *Applied Physics Letters* 92.14 (2008).
- [15] H. Ibach e H. Lüth. *Solid-State Physics: An Introduction to Theory and Experiment*. Springer Berlin Heidelberg, 1991.
- [16] N. Karl. «Charge carrier transport in organic semiconductors». In: *Synthetic Metals* 133–134 (2003), pp. 649–657. ISSN: 0379-6779.
- [17] P. Kathirgamanathan, L. M. Bushby, M. Kumaravel, S. Ravichandran e S. Surendrakumar. «Electroluminescent organic and quantum Dot LEDs: The state of the art». English. In: *IEEE/OSA Journal of Display Technology* 11.5 (2015), pp. 480–493.
- [18] *Keithley Model 2400 Series SourceMeter User's Manual*. 1998.
- [19] J. Koenigsberg e K. Shilling. In: *Annals of Physics* (1910).
- [20] M. Lessel, O. Bäumchen, M. Klos, H. Hähl, R. Fetzner, M. Paulus, R. Seemann e K. Jacobs. «Self-assembled silane monolayers: An efficient step-by-step recipe for high-quality, low energy surfaces». English. In: *Surface and Interface Analysis* 47.5 (2015), pp. 557–564.
- [21] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo e G. M. Whitesides. «Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology». English. In: *Chemical reviews* 105.4 (2005), pp. 1103–1169.
- [22] M. K. MacDonald Looney W. A. and MacKerron e R. and others Eveson. «Latest advances in substrates for flexible electronics». In: (2002).
- [23] H. Mette e H. Pick. In: *Zeitschrift F. Physik* (1953).
- [24] N. F. Mott. *Conduction in glasses containing transition metal ions*. English. Vol. 1. 1. 1968, pp. 1–17.
- [25] S. K. Park, T. N. Jackson, J. E. Anthony e D. A. Mourey. «High mobility solution processed 6,13-bis(triisopropyl-silylethynyl) pentacene organic thin film transistors». In: *Applied Physics Letters* 91.6 (2007).
- [26] A. Pochettino. «Rendiconti». Accademia dei Lincei, 1906.
- [27] V. Podzorov. «Organic single crystals: Addressing the fundamentals of organic electronics». In: *MRS Bulletin* (2013).
- [28] L. Renzi. «Modulazione in gas della conducibilità di cristalli organici». Università di Bologna, 2013.
- [29] T. Sakanoue e H. Sirringhaus. «Band-like temperature dependence of mobility in a solution-processed organic semiconductor». English. In: *Nature Materials* 9.9 (2010), pp. 736–740.
- [30] F. Schreiber. «Structure and growth of self-assembling monolayers». English. In: *Progress in Surface Science* 65.5-8 (2000), pp. 151–256.

- [31] M. Schwoerer e H. C. Wolf. *Organic Molecular Solids*. 2007.
- [32] A. Seeboth e W. Hettrich. «Spatial orientation of highly ordered self-assembled silane monolayers on glass surfaces». English. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 11.4 (1997), pp. 495–505.
- [33] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig e D. M. De Leeuw. «Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers». English. In: *Nature* 401.6754 (1999), pp. 685–688.
- [34] P. Stallinga. «Electronic Transport in Organic Materials: Comparison of Band Theory with Percolation/(Variable Range) Hopping Theory». In: *Advanced Materials* 23.30 (2011), pp. 3356–3362. ISSN: 1521-4095.
- [35] Z. P. Yin, Y. A. Huang, N. B. Bu, X. M. Wang e Y. L. Xiong. «Inkjet printing for flexible electronics: Materials, processes and equipments». English. In: *Chinese Science Bulletin* 55.30 (2010), pp. 3383–3407.