

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica



**FOTODIODI BASATI SU POLITIOFENE DEPOSTI CON TECNICA DI
STAMPA A GETTO D'INCHIOSTRO**

Relatore: Dr. Ing. Dario Andrea Nicola NATALI

Correlatore: Giovanni AZZELLINO

Tesi di Laurea Magistrale di:

Andrea GRIMOLDI

Matricola: 765733

Anno Accademico 2011-2012

Indice

Indice	1
Elenco delle figure	5
Elenco delle tabelle	11
1 Stampa a getto d'inchiostro di dispositivi elettronici organici integrati	15
1.1 La matrice di pixel passivi per rivelazione X	15
1.1.1 Il funzionamento del pixel	17
1.1.2 Le specifiche richieste per il fotorivelatore	17
1.2 La stampa a getto d'inchiostro	18
1.2.1 Principio di funzionamento	19
1.2.2 La stampante inkjet	22
2 Cenni di elettronica organica	27
2.1 I legami nei materiali organici	27
2.1.1 Ibridazione del carbonio	27
2.1.2 Coniugazione nei semiconduttori organici	30
2.2 Il trasporto di carica	31
2.3 La generazione di carica	34
2.3.1 La generazione termica	34
2.4 La raccolta e l'iniezione di portatori agli elettrodi	35
2.5 La fotogenerazione	36
2.5.1 L'assorbimento di luce	36
2.5.2 Generazione dell'eccitone	36
2.5.3 La dissociazione dell'eccitone	38
2.5.4 I meccanismi di ricombinazione	43

3	Il fotorivelatore organico stampato	45
3.1	La struttura	45
3.1.1	L'eterogiunzione	45
3.1.2	La geometria del fotorivelatore	47
3.1.3	La struttura top illuminated	49
3.1.4	I blocking layer	50
3.2	Parametri caratteristici per un fotorivelatore	51
3.3	I materiali utilizzati	52
3.3.1	L'elettrodo inferiore	52
3.3.2	L'elettrodo superiore	53
3.3.3	Il blend attivo	54
3.4	La realizzazione del pixel	55
3.4.1	La stampa dell'Argento	57
3.4.2	La stampa del blend	58
3.4.3	La stampa del PEDOT:PSS	63
4	Caratterizzazione e sviluppo del fotodiodo	67
4.1	Le misure effettuate	67
4.2	Gli sviluppi basilari	70
4.2.1	Lo Zonyl	70
4.2.2	Il riscaldamento del substrato	71
4.2.3	La funzionalizzazione dell'elettrodo di Argento	71
4.3	Interventi migliorativi	72
4.3.1	Variazioni della concentrazione del blend in soluzione	74
4.3.2	L'ablazione laser	80
4.3.3	Cambiamento di solvente	82
4.3.4	L'annealing	86
4.3.5	Il light soaking	86
4.4	Lo scaling delle dimensioni	89
4.5	Considerazioni sui risultati ottenuti	91
A	L'effetto coffee stain	93
B	Setup sperimentale per misura di efficienza quantica in glove box	97
B.1	Le richieste	97
B.2	La realizzazione	98

Conclusioni	103
Bibliografia	105
Ringraziamenti	111

Elenco delle figure

1.1	Schema di principio della matrice per radiografia X digitale. Le dimensioni indicate sono dell'ordine di grandezza richiesto per l'applicazione scelta.	16
1.2	Topologia circuitale di un sensore di immagini con struttura CMOS a pixel passivo. Il pixel è costituito da un fotodiodo e da un transistor che funge da switch.	17
1.3	Schema di principio dell'approccio CIJ (a) e esempio della gocce gettate da una stampante a Continuous Inkjet (b) [1].	20
1.4	Schema di principio dell'approccio DOD (a) e esempio di una goccia gettata da una stampante Drop On Demand (b) [1].	21
1.5	Le stampanti utilizzate: JetLab®4 MicroFab Technologies (a), Dimatix DMP-2800 FujiFilm (b).	22
1.6	Schematizzazione quotata di un nozzle (a) e foto di alcuni nozzle per stampante inkjet singoli (b).	23
1.7	Esempio di una tipica forma d'onda di comando dell'attuatore piezoelettrico (a) e foto a istanti di tempo successivi del getto (b) [2].	24
1.8	Esempi di due forme d'onda: unipolare (a), bipolare (b).	25
2.1	Formazione dello stato di ibridazione sp^3 (a) e struttura del diamante (b).	28
2.2	Formazione dello stato di ibridazione sp^2 . Un esempio di legame π si ha nella molecola di etilene.	29
2.3	Formazione dello stato di ibridazione sp . Due legami π nell'acetilene.	29
2.4	Livelli energetici molecolari per l'etilene in confronto con quelli dei singoli atomi secondo la teoria LCAO (Linear Combination of Molecular Orbitals) (a). Si noti la separazione dei livelli al costituirsi dei legami (b).	30
2.5	Formazione delle bande energetiche per i semiconduttori organici.	31
2.6	Configurazione del polimero non dimerizzato e dimerizzato (a). La dimerizzazione causa l'apertura di un gap energetico (b).	32

2.7	Evento di hopping. Per superare la barriera energetica ΔE è richiesto l'assorbimento di un fonone; quella spaziale viene superata per tunneling.	33
2.8	Rappresentazione del livello di trasporto e del moto di un portatore in una distribuzione gaussiana.	33
2.9	Confronto tra i pattern di diffrazione, le rappresentazioni schematiche dell'ordine strutturale e le mobilità di differenti fasi di un film sottile di pentacene, ottenute variando i parametri di deposizione [3].	34
2.10	Funzioni lavoro di metalli tipicamente usati per realizzare i contatti.	35
2.11	Andamento dell'intensità luminosa al variare dello spessore del materiale attivo.	37
2.12	Diagramma di Jablonski con rappresentazione delle possibilità di decadimento dell'eccitone.	39
2.13	Processo di Autoionizzazione in assenza (a) e in presenza di energia in eccesso fornita dal fotone incidente e campo elettrico esterno (b).	41
2.14	Schema dei meccanismi di trasferimento elettronico fotoindotto, per un elettrone (parte superiore) e per una lacuna (parte inferiore). In rosso è rappresentata la lacuna, mentre in blu l'elettrone.	42
3.1	Rappresentazione schematica di una giunzione D/A double layer in cui si evidenzia la disposizione delle due specie, la limitata estensione dell'interfaccia e la facilità di trasporto (a). Le correnti di buio restano ridotte dalla presenza delle barriere di potenziale viste per l'iniezione (b).	46
3.2	Rappresentazione schematica di una giunzione D/A dispersa in cui si evidenzia la disposizione delle due specie e un cammino percolativo di possibile trasporto (a). Le cariche dai contatti vedono le barriere energetiche minori e quindi le correnti di buio sono maggiori rispetto a D/A double layer (b).	47
3.3	Schema di struttura planare (a) e verticale(b).	48
3.4	Schema di una struttura standard (a) e dei suoi livelli con indicato il verso di raccolta delle cariche applicando una polarizzazione inversa (b).	49
3.5	Schema di una struttura top illuminated (a) e dei suoi livelli con indicato il verso di raccolta delle cariche applicando una polarizzazione inversa (b).	50
3.6	Formula di struttura del PEDOT:PSS.	53
3.7	Formula strutturale del P3HT.	54
3.8	Formula strutturale del PCBM.	55

3.9	Spetto di assorbimento del P3HT regio regolare e non, il primo è spostato verso il rosso perché corrisponde a un film più cristallino, quindi con coniugazione maggiore a cui corrisponde un energy gap minore. In linea continua è riportato l'assorbimento del blend P3HT:PCBM (1:2) in funzione della temperatura di annealing. All'aumentare di essa la morfologia diventa più cristallina e lo spettro si sposta, coerentemente, verso quello del P3HT regio regolare[4].	56
3.10	Forma d'onda di pilotaggio del piezoelettrico per la stampa del TEC IJ-60.	57
3.11	Pattern di stampa degli elettrodi d'Argento (a), risultato della stampa (b) e profilo misurato delle strip (c).	59
3.12	Risultati di stampa non ottimali.	59
3.13	Pattern di stampa del layer attivo (a) e risultato della stampa (b)).	61
3.14	Profilo misurato per le varie concentrazioni testate: 20mg/mL (a), 24mg/mL (b), 30mg/mL in DCB (c) e in TCB (d).	62
3.15	Profilo di un layer di PEDOT:PSS deposto sopra il materiale attivo di un dispositivo.	64
3.16	Schema del fotorivelatore completo.	64
3.17	Risultati della stampa del PEDOT:PSS: senza (a) e con aggiunta di Zonyl FS-300 all'1wt% (b), 10wt% (c) e struttura utilizzata per la misura della resistenza della striscia di PEDOT:PSS (d).	65
4.1	Caratteristiche tensione-corrente del dispositivo migliore.	68
4.2	Prestazioni del dispositivo migliore: efficienza quantica esterna in funzione della lunghezza d'onda (a) e dell'intensità incidente alla lunghezza d'onda di 570nm (b).	69
4.3	Risposta in frequenza del dispositivo migliore illuminato a 570nm.	70
4.4	Caratteristiche tensione-corrente dei rivelatori realizzati aggiungendo il surfattante al Clevios P Jet N (curve rossa e nera) o meno (curve arancione e grigia). La misura è stata effettuata su un dispositivo con concentrazione del blend di 20mg/mL con contatto di Argento funzionalizzato con PEI.	71
4.5	Caratteristiche tensione-corrente dei rivelatori realizzati stampando materiale attivo e elettrodo superiore a temperatura ambiente (curve arancione e grigia) o mantenendo il substrato a 40°C (curve rossa e nera). La misura è stata effettuata su un dispositivo con concentrazione del blend di 20mg/mL e senza l'aggiunta di Zonyl al PEDOT:PSS.	72

4.6	Confronto tra le caratteristiche tensione-corrente dei fotorivelatori realizzati con l'elettrodo di Argento non funzionalizzato e funzionalizzato con la deposizione di PEI (a), si che nel caso senza PEI la misura ha un senso solo fino a circa $100mV$ (b). La misura è stata effettuata su un dispositivo con concentrazione del blend di $20mg/mL$ e con l'aggiunta del $10wt\%$ di Zonyl al PEDOT:PSS.	73
4.7	Caratteristiche tensione-corrente dei fotorivelatori realizzati a $20mg/mL$ (a), $24mg/mL$ (b), $30mg/mL$ in DCB (c).	75
4.8	Spettro di efficienza quantica esterna.	76
4.9	Efficienza quantica esterna in funzione dell'intensità incidente per le tre concentrazioni testate.	77
4.10	Densità di fotocorrente (a) e tempo di discesa $90\% - 10\%$ della risposta a un impulso luminoso (b) per il fotorivelatore a $24mg/mL$	79
4.11	Prodotto tra densità di fotocorrente e tempo di discesa della risposta a un impulso luminoso.	80
4.12	Trasferimento del fotodiodo alle varie frequenze (a) e dettaglio del taglio a $-3dB$ (b).	81
4.13	L'ablazione laser del materiale attivo è stata compiuta con un laser a femtosecondi nel verde, focalizzandone il fascio sulla superficie del layer da tagliare con un obiettivo $20x$. Dopo aver depositato il P3HT:PCBM, si è proceduto con le due ablazioni parallele alla strip di Argento ($Potenza = 7mW$, $Rate_{imp} = 2000imp/mm$, $Velocit = 0.1mm/s$) e successivamente, stampato l'elettrodo superiore, a lungo il contorno di quest'ultimo ($Potenza = 1mW$, $Rate_{imp} = 600imp/mm$, $Velocit = 0.1mm/s$). I tagli sono di larghi dai 2 ai $5\mu m$	83
4.14	Confronto tra gli spettri di efficienza quantica (a) e le misure in frequenza (b) del dispositivo ablatato (in rosso) e uno analogo non ablatato (in nero). La misura è stata effettuata su un dispositivo con elettrodo inferiore funzionalizzato, concentrazione del blend di $20mg/mL$ e con l'aggiunta del $10wt\%$ di Zonyl al PEDOT:PSS.	84
4.15	Caratteristiche tensione-corrente (a) e confronto tra gli spettri di efficienza quantica (b) e le misure in frequenza (c) del dispositivo a $30mg/mL$ in TCB (in rosso) e in DCB (in nero). La misura è stata effettuata su un dispositivo con elettrodo inferiore funzionalizzato e con l'aggiunta del $10wt\%$ di Zonyl al PEDOT:PSS.	85

4.16	Esempi caratteristiche tensione-corrente dei fotorivelatori sottoposti ad annealing. All'aumentare del tempo di annealing la densità di corrente di buio cresce e il rapporto luce/buio si riduce notevolmente (a)-(b). Immagine ottenuta con un AFM del layer attivo depositato da soluzione a 30mg/mL dopo uno step di annealing di 15 minuti a 90°C (rugosità di $\sim 3\text{nm} - \text{rms}$) (c) e 120°C (rugosità di $\sim 6\text{nm} - \text{rms}$) (d).	87
4.17	Confronto tra gli spettri di efficienza quantica (a) e le misure in frequenza (b) del dispositivo sottoposto a light soaking (in rosso) e non (in nero). La misura è stata effettuata su un dispositivo con elettrodo inferiore funzionalizzato, concentrazione del blend di 24mg/mL e con l'aggiunta del $10\text{wt}\%$ di Zonyl al PEDOT:PSS.	88
4.18	Fotorivelatore realizzato con ridotte dimensioni complessive.	89
4.19	Spettro di efficienza quantica esterna (a) e risposta in frequenza (b) per un fotorivelatore con dimensioni complessive scalate con Argento funzionalizzato, P3HT:PCBM in soluzione a 30mg/mL , PEDOT:PSS con aggiunta di Zonyl.	91
A.1	Macchie di caffè che con accumuli sui bordi.	93
A.2	Deponendo il blend da clorobenzene si ha un marcato effetto di coffee stain che provoca la formazioni di picchi laterali nel profilo della goccia asciugata (a) causati dalla variazione del rate di evaporazione lungo il raggio di una goccia (b).	94
A.3	Rappresentazione schematica del flusso convettivo e del flusso di Marangoni.	95
B.1	Raffigurazione schematica del setup realizzato.	98
B.2	Ruota su cui sono alloggiati i LED. La posizione superiore vede allineate a sé da un lato il sistema per polarizzare il LED, dall'altro la fibra che ne raccoglie la luce.	99
B.3	Se la levetta si trova nella posizione retratta il LED non viene polarizzato (a), se è in quella avanzata si (b).	100
B.4	Spettro di efficienza quantica esterna di un fotorivelatore a P3HT:PCBM (1:1) in soluzione a 24mg/mL (a) e un esempio di segnale di tensione in uscita dall'amplificatore a transimpedenza (b) ottenuto illuminando il fotorivelatore in analisi con un led a 505nm .	101

Elenco delle tabelle

2.1	Confronto tra le energie e le lunghezze di legame tra molecole che coinvolgono legami singoli, doppi e tripli.	29
3.1	Dati per l'inchiostro TEC IJ-60 da datasheet.	52
3.2	Dati per l'inchiostro Clevios P Jet N forniti da datasheet[5].	53
3.3	Parametri di stampa usati per il TEC IJ-60.	58
3.4	Parametri di stampa usati per il blend.	60
3.5	Script di stampa del layer attivo.	61
3.6	Spessore del layer attivo al variare della concentrazione di blend in soluzione.	62
3.7	Parametri di stampa usati per il Clevios TM P Jet N.	63
3.8	Script di stampa del PEDOT:PSS.	64
3.9	Resistenze delle strip di PEDOT:PSS misurate applicando una tensione alle strip di Argento laterali e misurando la corrente. Le resistenze riportate sono pari a metà della resistenza misurata poiché in prima approssimazione la corrente fotogenerata attraversa metà della strip di PEDOT:PSS durante il normale funzionamento.	66
4.1	Dati in merito ai due solventi usati: 1,2-diclorobenzene e 1,2,4-triclorobenzene.	82
4.2	Script di stampa del layer attivo.	90
4.3	Parametri di stampa usati per il blend per ottenere la geometria a pad.	90
A.1	Dati in merito ai due solventi usati: 1,2-diclorobenzene e Mesetilene.	95
B.1	Valori di intensità ottica con cui viene irraggiato il fotorivelatore per ciascun LED.	100

Introduzione

Dal 1977, anno della scoperta delle proprietà di semiconduttore del poliacetilene, ed in particolare negli ultimi anni l'elettronica organica è divenuta campo di studi sempre più approfonditi per sfruttare anche a livello industriale i vantaggi offerti dai materiali organici. Molti dei dispositivi elettronici quali fotorivelatori, celle solari, transistor a effetto di campo possono essere realizzati in materiali organici ed è quindi possibile la loro applicazione in sistemi elettronici complessi. Esempio lampante di questi sforzi è la sempre maggior diffusione di televisori e schermi di cellulari che sfruttano la tecnologia a LED organici (oLED).

Il fatto che i solidi organici sono solidi molecolari e che i legami intermolecolari sono di tipo debole comporta uno svantaggio, dal punto di vista delle prestazioni elettriche, rispetto all'elettronica al Silicio, ma anche il notevole vantaggio di poter realizzare strutture flessibili ed essere processati a temperatura ambiente, da soluzione. Da ciò discende un risparmio in termini di budget termico del processo di fabbricazione e l'opportunità di costruire sistemi di grande area. La capacità di avere una superficie attiva di ampie dimensioni mantenendo le prestazioni e il costo di produzione sostanzialmente invariate è fondamentale per applicazioni quali il fotovoltaico e per alcune applicazioni di imaging, quale, ad esempio, l'imaging X con finalità biomedicali. I materiali organici presentano inoltre la particolarità di poter variare alcune delle loro caratteristiche per tailoring chimico, vale a dire cambiando alcuni gruppi sostituzionali della stessa molecola. Un esempio è il tuning del bandgap.

L'utilizzo effettivo di questi vantaggi a livello industriale è connesso alla necessità di sviluppare protocolli e tecnologie automatizzabili e che permettano la fabbricazione di grandi quantità di dispositivi elettronici organici che presentino le stesse caratteristiche. In questi anni sempre più la ricerca si sta sbilanciando anche sulle problematiche connesse a questi obiettivi. La processabilità da soluzione apre il campo all'esplorazione in questo senso di tecnologie di stampa tradizionali già sviluppate per le arti grafiche (inkjet printing, roll to roll printing, screen printing) e alla loro conversione per l'utilizzo con inchiostri elettronicamente funzionali. Tale approccio, che è di tipo additivo, mentre la fotolitografia è un processo

sottrattivo, pur perdendo in risoluzione rispetto a quest'ultima è compatibile con processi roll to roll di stampa continua.

La mia tesi di laurea si colloca in questo panorama e si focalizza sulla realizzazione, tramite stampa a getto d'inchiostro, di un fotorivelatore organico (oPD). La caratterizzazione del fotorivelatore è stata indirizzata all'ottimizzazione in termini di efficienza quantica e velocità di risposta. Il lavoro è stato sviluppato nell'ambito del progetto Indixi finanziato dalla Fondazione Cariplo, svolto in collaborazione con il Dipartimento di Chimica del Politecnico di Milano e con l'Istituto Italiano di Tecnologia.

Nel *capitolo 1* verrà descritta l'applicazione che ha guidato lo sviluppo di questo lavoro, andando a specificare le richieste per il fotorivelatore. Oltre a ciò sarà descritta la tecnica di stampa a getto d'inchiostro e delineati gli elementi essenziali per comprendere il lavoro sperimentale di realizzazione che è stato svolto.

Il *capitolo 2* è dedicato all'introduzione dei concetti fondamentali e della fisica che regola il comportamento dei semiconduttori organici.

Nel *capitolo 3* sarà delineata la struttura e i materiali per fotodiodi realizzati ponendo l'accento sulle scelte fatte e sulle modalità con cui sono stati realizzati.

La caratterizzazione e lo sviluppo del fotodiodo vengono presi in considerazione nel *capitolo 4* dove sono commentate le misure effettuate e le variazioni al processo compiute per migliorare le prestazioni del dispositivo.

Infine in due *appendici* saranno presentati l'effetto coffee stain e la realizzazione di un setup sperimentale per le misure di efficienza quantica.

Capitolo 1

Stampa a getto d'inchiostro di dispositivi elettronici organici integrati

In questo capitolo verranno presentati gli obiettivi del progetto Indixi sottolineandone i caratteri innovativi e la possibilità di sfruttarlo in particolari applicazioni. Saranno evidenziate le specifiche richieste in merito al fotorivelatore ed, infine, si introdurranno alcuni concetti base della stampa a getto d'inchiostro.

1.1 La matrice di pixel passivi per rivelazione X

I semiconduttori organici, materiali basati sulla coniugazione di orbitali sp^2 di atomi di carbonio, sono caratterizzati dal fatto di poter essere disciolti in un ampio numero di solventi. Questo ne permette la deposizione tramite tecniche da soluzione a basse temperature. Grazie a questa peculiarità l'elettronica organica è una buona candidata per lo sviluppo di elettronica su grande area, e virtualmente su ogni substrato, inclusi quelli flessibili[6][7][8].

Scopo del lavoro di questa tesi, inserita all'interno del progetto Indixi, tramite lo studio di aspetti fisici, chimici e tecnologici, in collaborazione anche con altri gruppi di ricercatori, è quello di sviluppare un fotodiodo verticale che andrà poi connesso a un transistor ad effetto di campo a realizzare un pixel passivo. Replicando questo elemento in un array e accoppiandolo con un opportuno scintillatore si realizzerà un sensore digitale strutturato per radiografia a raggi X (Fig. 1.1).

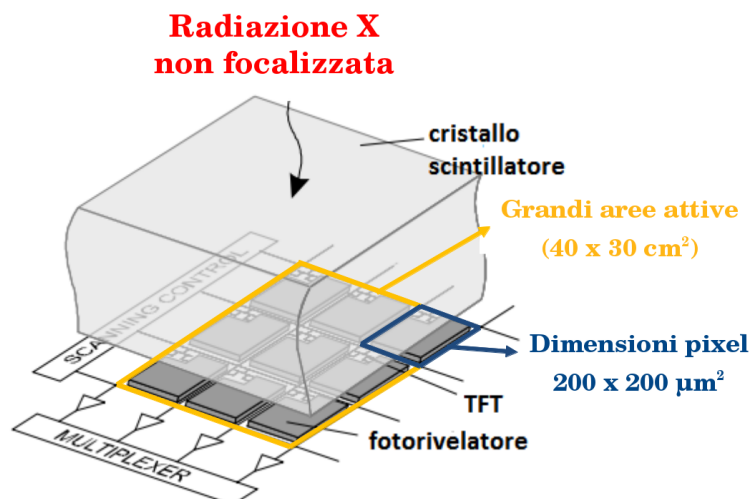


Figura 1.1: Schema di principio della matrice per radiografia X digitale. Le dimensioni indicate sono dell'ordine di grandezza richiesto per l'applicazione scelta.

Questa applicazione è stata scelta poiché, ad esempio in ambito biomedico, si richiede di poter catturare immagini di grandi aree e, non essendo disponibili soluzioni convenienti per focalizzare i raggi X, ciò impone la realizzazione di sensori con area uguale a quella dell'immagine da acquisire [9] [10]. Queste necessità hanno dato impulso allo sviluppo di fotorivelatori e thin film transistors (TFT) su Silicio amorfo o policristallino. Con queste tecnologie si riescono ad ottenere valori di mobilità compresi tra 1 e $10\text{cm}^2/\text{Vs}$, tuttavia i costi di produzione ne prevengono lo sfruttamento per un imager così se non per applicazioni di area modesta, ad esempio per radiografia dentistica, e con un grado di flessibilità meccanica non elevata. L'elettronica organica permette di risolvere il problema della relativa rigidità di tali sistemi potendo essere fabbricata su substrati plastici flessibili e piuttosto resistenti a urti e shock meccanici (PoliEtilene Naftalato e PoliEtilene Tereftalato) [11]. Da qui i vantaggi della conformabilità al corpo del paziente e di poter evitare rotture date da cadute accidentali del sistema. Altra spinta rilevante per realizzare una matrice di questo tipo è che questa presenta la possibilità di spostare lo spettro la regione di assorbimento massimo [12] accordandola alla lunghezza d'onda a cui emette il cristallo scintillatore di un sistema di rivelazione indiretta riducendo un fattore di perdita e permettendo di scegliere lo scintillatore con un grado di libertà in più, ad esempio per massimizzarne la luminosità.

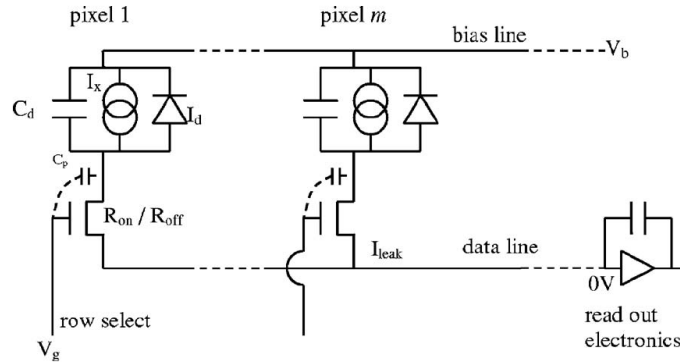


Figura 1.2: Topologia circuitale di un sensore di immagini con struttura CMOS a pixel passivo. Il pixel è costituito da un fotodiodo e da un transistor che funge da switch.

1.1.1 Il funzionamento del pixel

Il singolo pixel di un sensore di immagine è costituito da un elemento fotosensibile, generalmente un fotodiodo, che trasduce in elettrico il segnale luminoso, e da una parte che permette la lettura. Ben conosciute sono le architetture CMOS. Per il progetto si è scelto di puntare a realizzare dei pixel passivi (Fig. 1.2). In questo caso il fotodiodo da un capo è connesso a una certa alimentazione e, nella fase di reset, l'altro morsetto viene connesso, tramite un transistor che funge da interruttore, alla terra virtuale di un amplificatore a transimpedenza. Si fa in modo che, in questa fase, il fotodiodo venga polarizzato inversamente e poi lasciato flottante. Durante il tempo di esposizione del fotorivelatore alla luce sono fotogenerate coppie elettrone lacuna che vengono integrate sulla capacità del device, fino a raggiungere, eventualmente, la condizione di saturazione. Questo si può schematizzare considerando il fotodiodo equivalente a un generatore di corrente con in parallelo la capacità del diodo, la corrente fotogenerata viene integrata sul condensatore. Terminato il tempo di integrazione il fotodiodo viene connesso all'amplificatore a transimpedenza sul cui ramo di reazione fluirà la carica accumulata e quindi in uscita si ottiene un segnale proporzionale all'intensità di luce incidente.

1.1.2 Le specifiche richieste per il fotorivelatore

Ad oggi è stato dimostrato il funzionamento di singoli dispositivi basati su materiali organici ottenuti principalmente tramite l'utilizzo di tecniche che non permettono di avere pattern desiderati sul substrato (es. spin-coating, spray coating, doctor blading). La novità del

progetto consiste nella realizzazione tramite tecniche additive di più dispositivi sullo stesso substrato, opportunamente interconnessi ed interoperanti al fine di realizzare la conversione della luce incidente in segnale elettrico e il suo instradamento. Depositando il materiale attivo per spin-coating, sono stati realizzati fotorivelatori organici con alte efficienze (superiori al 15% a 700nm) e basse correnti di buio (pochi nA/cm^2)[13]. Inoltre è stata provata la possibilità di effettuare rivelazione indiretta con fotorivelatori organici ottenuti per spin-coating accoppiati con un cristallo scintillatore[14]. Questo lavoro si focalizza sulla realizzazione del fotorivelatore sfruttando la stampa a getto d'inchiostro (drop-on-demand inkjet printing), cioè la possibilità di deporre piccole e controllate quantità (da picolitri a nanolitri) di inchiostri funzionali nel punto richiesto. Tale tecnica è additiva, non richiede contatto con il substrato, supporta completamente processi bottom-up, ha grande flessibilità e, cosa fondamentale, è scalabile: la dimostrazione di fattibilità su una stampante da laboratorio ne permette l'immediata esportazione ad una stampante da produzione, che dalla prima si differenzia solo nel numero di ugelli ma non nella tecnologia[15]. Il passaggio tecnologico alla produzione di dispositivi tramite stampa è delicato in quanto le proprietà dei materiali usati e la fisica interfacciale dipendono fortemente dalla struttura nanomorfologica che a sua volta è influenzata notevolmente dalla tecnica e dalle condizioni di deposizione[16]. Per far ciò si sono affrontate problematiche legate alla formulazione degli inchiostri funzionali e all'ottimizzazione delle condizioni di stampa per ottenere dispositivi funzionanti e replicabili. La caratterizzazione e l'ottimizzazione dei fotorivelatori agendo sul processo di produzione sono volti ad ottenere prestazioni tali da consentire la realizzazione di un prototipo per il pixel della matrice. Ciò si traduce nel tentativo di fabbricazione di pixel con aree di $200 \times 200 \mu m^2$, per avere una risoluzione adeguata, con un buon rapporto segnale rumore, e la resa di processo sia superiore al 90%. Dato che l'area del pixel è occupata in parte da una zona fotosensibile, in cui è allocato il transistor, è necessario che il layout venga studiato opportunamente e che le prestazioni del transistor siano tali da poterlo mantenere di dimensioni contenute. Il fill factor del pixel non potrà per forza di cose essere unitario, ma andrà massimizzato.

1.2 La stampa a getto d'inchiostro

L'inkjet printing è una tecnica additiva di deposizione di materiali da soluzione che permette di avere al tempo stesso la possibilità di ricoprire grandi aree e di realizzare pattern ben definiti, riproducibili. Il substrato scelto non costituisce in linea di principio una limitazione

a tale tecnologia. Questo fatto, insieme alla varietà delle funzionalizzazioni possibili degli inchiostri, rendono la stampa a getto d'inchiostro una tecnica molto flessibile. Storicamente l'inkjet printing ha avuto sviluppo nel campo delle arti grafiche e ultimamente sta prendendo campo anche nella fabbricazione di sistemi elettronici. La processabilità da soluzione dei materiali organici favorisce questo sviluppo. Da qui molti gruppi di ricerca hanno preso le mosse e hanno dimostrato la possibilità di stampare il materiale attivo di LED, celle e transistor organici (oLED, oPV e oTFT)[17] [18] [19].

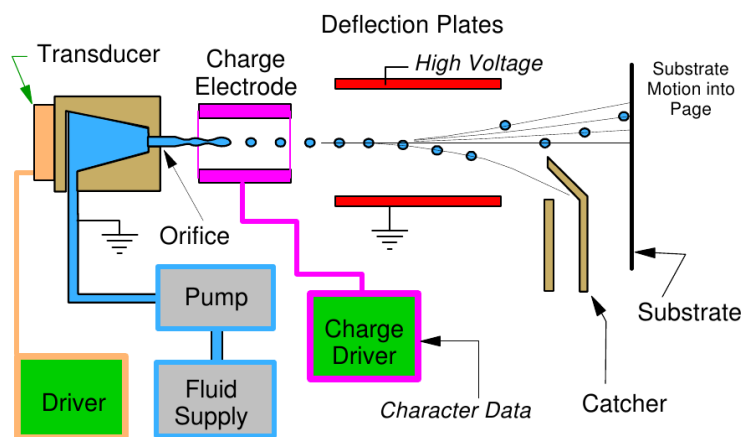
Per le ragioni sopra dette la tecnica in analisi si rivela un'ottima sostituta delle tecniche litografiche laddove siano richiesti processi su larga scala a basso costo e budget energetico, semplici, e al tempo stesso feature minime dell'ordine della decina di μm . La litografia richiede invece processi più complessi (necessità di realizzare e allineare le maschere, più passi per realizzare un layer nei casi di non-direct writing)[15].

Alla base dell'inkjet printing sta la tendenza di un getto continuo di fluido a dividersi in gocce sotto opportune condizioni, come osservato già da Savart e studiato da Rayleigh nel XIX secolo [20] [21]. Per controllare questo fenomeno e ottenere gocce di volute dimensioni, velocità e direzione sono possibili varie modalità che si differenziano per getto continuo del fluido (Continuous inkjet-printing - CIJ) o per presenza di un segnale di trigger (Drop On Demand - DOD). A sua volta quest'ultima si può caratterizzare per attuazione per via termica o piezoelettrica.

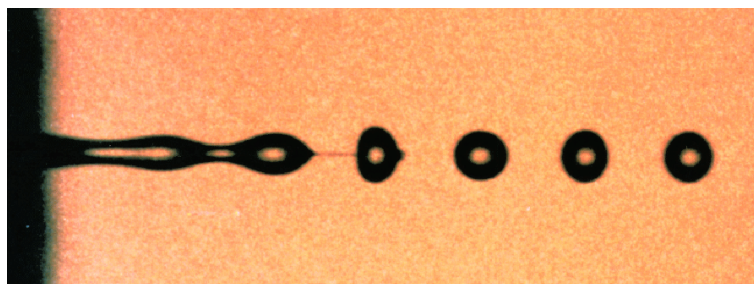
1.2.1 Principio di funzionamento

Continuous Inkjet Printing Come mostrato nello schema 1.3(a) in sistemi di questo tipo un getto continuo di fluido viene emesso da un ugello (nozzle) tramite l'applicazione di una pressione. Imponendo dei disturbi regolari, ad esempio tramite un trasduttore piezoelettrico, si fa in modo che le instabilità introdotte causino il collasso controllato della colonna di fluido in gocce separate. Alcune di queste gocce vengono utilizzate per la stampa. Il metodo più comune di far ciò consiste nel caricare elettricamente le gocce nel momento della loro formazione e defletterne la traiettoria usando una coppia di elettrodi dirigendole verso il substrato. Le gocce non caricate non vengono deflesse, ma raccolte e il materiale riutilizzato.

Drop On Demand Rispetto al CIJ la stampa DOD avviene controllando il getto a monte. Un repentino cambio nel volume della cavità dietro l'ugello viene imposto da un attuatore e ciò provoca la propagazione di un'onda acustica all'interno della cavità e, se le condizioni sono opportune, l'espulsione di un certo volume di inchiostro dalla testa dell'ugello (Fig.



(a)



(b)

Figura 1.3: Schema di principio dell'approccio CIJ (a) e esempio della gocce gettate da una stampante a Continuous Inkjet (b) [1].

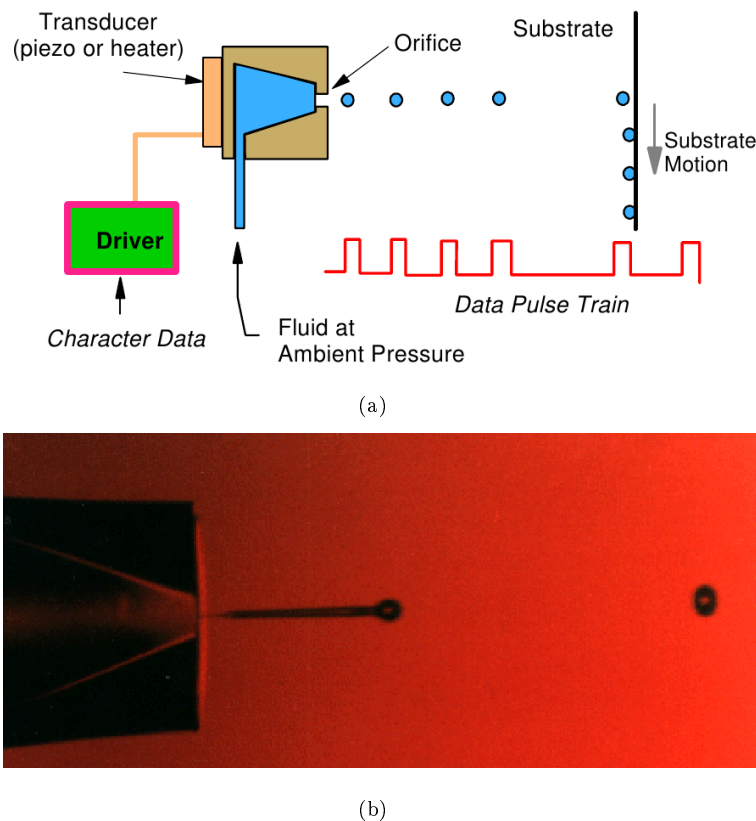


Figura 1.4: Schema di principio dell'approccio DOD (a) e esempio di una goccia gettata da una stampante Drop On Demand (b) [1].

1.4(a)). Questo sistema di stampa è meno complesso rispetto al precedente e ha i vantaggi di produrre gocce di dimensioni più piccole e permettere una maggiore accuratezza nella definizione del pattern di stampa anche se richiede maggiore energia per produrre la goccia. Il rate di emissione delle gocce si può spingere fino alle decine di kHz. L'attuazione può avvenire termicamente se il liquido nella camera viene riscaldato da un elemento riscaldante pilotato da impulsi di corrente. Il riscaldamento locale del fluido ne provoca un'evaporazione formando una bolla che genera un'onda di pressione nella camera dell'ugello. Questo approccio è limitato a quei fluidi, sostanzialmente acquosi, che possono essere vaporizzati. Un altro modo è quello di deformare la parete della camera tramite un cristallo piezoelettrico. Anche in questo caso un'onda di pressione si propaga all'interno della cavità. In questo caso si possono avere a disposizione nozzle di diametro di $10\mu m$ che permettono di gettare gocce di volume dell'ordine di $1pL$.

La propagazione dell'onda acustica all'interno della cavità dipende dalle caratteristiche

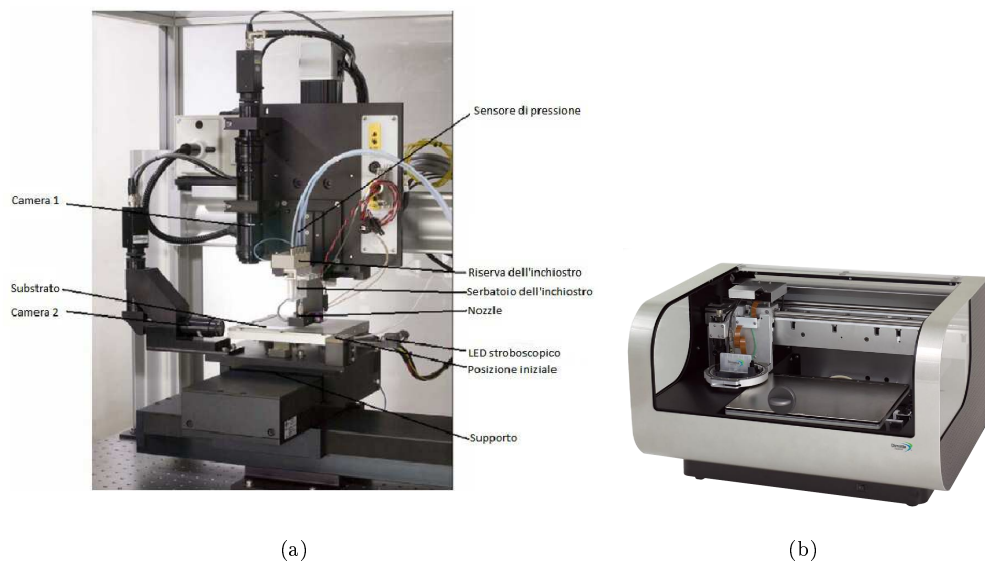


Figura 1.5: Le stampanti utilizzate: JetLab®4 MicroFab Technologies (a), Dimatix DMP-2800 FujiFilm (b).

geometriche dell'ugello e da viscosità, densità, tensione superficiale e temperatura di ebollizione del fluido. Le forme d'onda di comando dell'attuatore sono quindi da ottimizzare per ciascun inchiostro usato in base alla goccia che si vuole ottenere. L'approccio DOD è quello ad oggi più maturo. Per questo lavoro si è utilizzato un metodo di stampa di questo tipo con attuazione piezoelettrica. Per questi sistemi è stata provata la gettabilità di fluidi newtoniani (viscosità $0.5 - 40 \text{ mPas}$ e tensione superficiale $20 - 70 \text{ mNm}^{-1}$) e di inchiostri a base di nanoparticelle purché la loro dimensione caratteristica sia minore del 5% del diametro del nozzle[22].

1.2.2 La stampante inkjet

Per gli esperimenti sono state usate una *JetLab®4 MicroFab Technologies* e una *Dimatix DMP-2800 FujiFilm* con stampa a singolo ugello.

La parte fondamentale e più delicata della stampante è il nozzle da cui viene emesso l'inchiostro. Esso è costituito da un cilindretto metallico che da un capo presenta un orifizio macroscopico filettato esternamente per connettere l'ugello al sistema di capillari che portano al nozzle l'inchiostro contenuto in una cartuccia. All'altra estremità è presente il foro di dimensioni di decine di micron ($30 - 50 \mu\text{m}$ per quelli utilizzati in questo lavoro) dal quale vengono gettate le gocce per la stampa, protetto lateralmente da due alette metalliche. Il

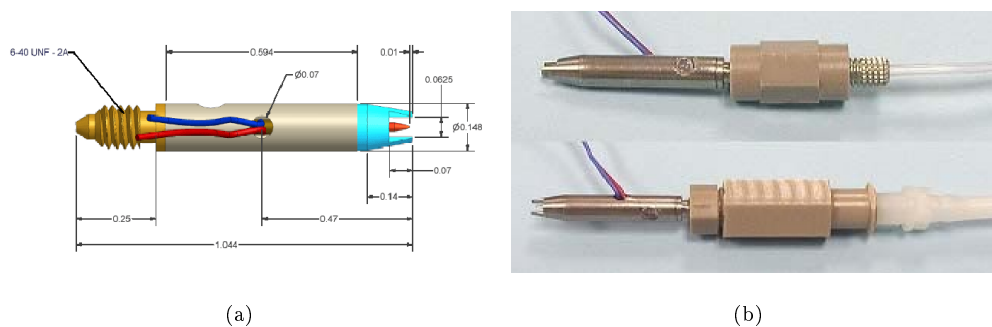


Figura 1.6: Schematizzazione quotata di un nozzle (a) e foto di alcuni nozzle per stampante inkjet singoli (b).

nozzle è ottenuto da lavorazioni accurate che mirano a ridurre via via il diametro del suo orifizio e c'è spinta nella ricerca di materiali con cui realizzarlo che diano luogo a sempre minore adesione alle pareti da parte degli inchiostri. Si pensi ad esempio al Diamond-Like Coating (DLC). La parte centrale dell'ugello è costituita dalla camera entro la quale viene tenuto l'inchiostro nella fase di stampa. Qui è alloggiato l'attuatore piezoelettrico del sistema DOD. Date le dimensioni ridotte di queste parti e il ruolo essenziale che il nozzle ha nella stampa risulta chiaro come sia importante che questo sia sempre sgombro da particolato e fibre che compromettono la stabilità del getto, costituendo un'ostruzione per il fluido o addirittura impedendo che l'inchiostro sia gettato. Nell'atto della stampa quindi si deve prestare un'attenzione particolare affinché il sistema sia pulito e a intervenire immediatamente in caso contrario (clogging) per liberare l'ugello. Per far ciò si ricorre a quella che viene detta *cleaning solution*, vale a dire un liquido composto da solventi del materiale che si sta stampando che, fatta fluire all'interno dell'ugello, lo ripulisce. In casi di clogging più grave, si può ricorrere anche all'immersione dell'ugello in un bagno a ultrasuoni per breve tempo. Da quanto detto risulta chiaro come l'utilizzo di solventi basso bollenti sia da sconsigliare in quanto, evaporando molto rapidamente, lascerebbero un "tappo" di materiale solido alla testa del nozzle.

Nel momento di inizio della stampa viene applicata una pressione positiva all'inchiostro contenuto nella cartuccia portando parte di questo all'ugello tramite i canali fluidici. Il fluido si muove all'interno dei capillari sia per l'applicazione di pressioni positive o negative sia per capillarità. Una volta che una quantità di inchiostro sufficiente ha riempito la camera interna del nozzle si applica una leggera pressione negativa in modo che esso non fuoriesca

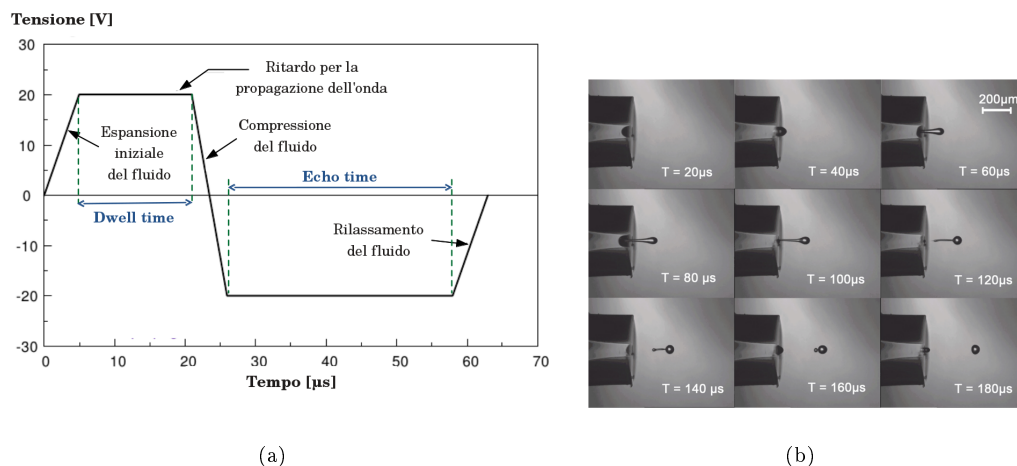
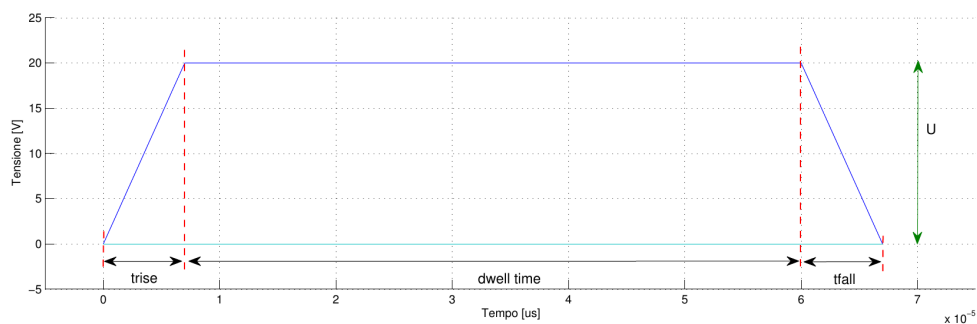


Figura 1.7: Esempio di una tipica forma d'onda di comando dell'attuatore piezoelettrico (a) e foto a istanti di tempo successivi del getto (b) [2].

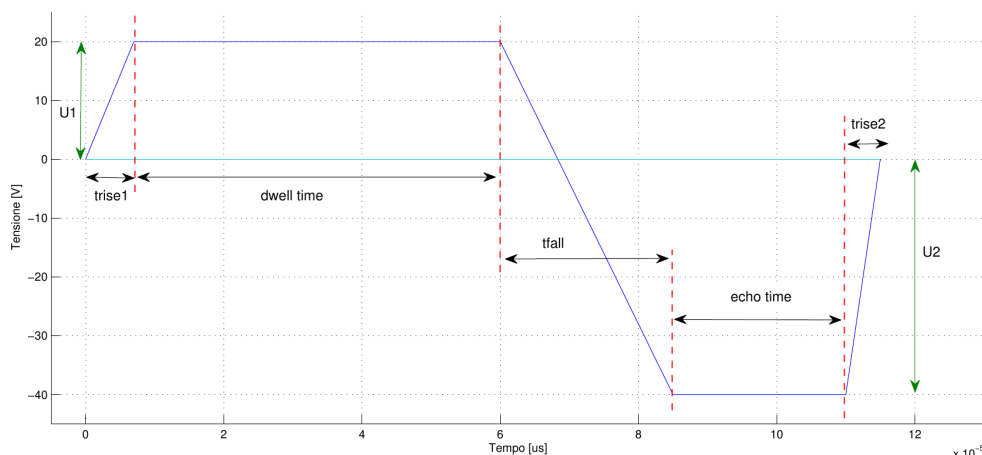
per capillarità. Una volta ottimizzata la forma d'onda di tensione con cui viene comandato il piezoelettrico un sistema di movimentazione porta l'ugello sopra il punto su cui stampare. Tramite uno script si può comandare il sistema di movimentazione in modo che la stampante realizzi un pattern voluto sul substrato.

La stampante presenta una serie di apparati di servizio quali il supporto per il nozzle, il piatto per alloggiamento del substrato, i sistemi di telecamere per controllare la qualità del getto e per l'allineamento dell'ugello sul punto dove stampare. Le stampanti sopra citate, inoltre, permettono di effettuare la stampa scaldando fino a una temperatura voluta l'ugello e/o il piatto di alloggiamento del substrato dando la possibilità di disporre di due gradi di libertà in più per i parametri di stampa.

Forma d'onda di comando del piezoelettrico. La goccia che viene espulsa dall'ugello è costituita da una parte inferiore a calotta sferica, mentre la parte superiore forma una coda che tenderà, nella caduta, a suddividersi in gocce satellite. Quanto velocemente e in che misura avviene questo dipende dalla tensione superficiale, dalla viscosità del fluido e dalla lunghezza della coda. La composizione dell'inchiostro e i parametri di stampa vengono ingegnerizzati per ottenere un singola goccia che cada a intervalli regolari di tempo. La motivazione che spinge ad avere un getto stabile è quello di volere che il materiale sia deposto unicamente nei punti voluti, con massima risoluzione. Per far ciò è necessario poter stabilire



(a)



(b)

Figura 1.8: Esempi di due forme d'onda: unipolare (a), bipolare (b).

con precisione la posizione dove cade la goccia, mentre avere gocce satellite può comportare che queste si collochino su regioni che non devono essere coperte con il materiale che si sta deponendo. In generale la quantità di inchiostro espulso tramite l'applicazione di un segnale trapezoidale (unipolare) (Fig. 1.8(a)) è più di quella necessaria per formare una singola goccia, si ottengono invece gocce satellite. Per evitare che questo si applica, dopo l'impulso positivo, uno di polarità inversa (Fig. 1.8(b)) con l'idea che questo trattenga la coda favorendo energeticamente la sua scissione dalla goccia. Il piezoelettrico, infatti, si deformerà in senso opposto andando a provocare una depressione relativa all'interno della cavità del nozzle che richiama inchiostro.

L'ottimizzazione della forma d'onda non è banale e avviene principalmente per via euristica poiché dipende fortemente dal nozzle e dall'inchiostro. Tuttavia, ci sono alcune tendenze che si possono rilevare.

Bisogna innanzitutto sottolineare che il sistema meccanico costituito dall'inchiostro e dalla cavità dell'ugello di stampa ha tempi di risposta non brevi che generalmente superano quelli di applicazione del segnale di comando dell'attuatore piezoelettrico. Quindi diventa importante la frequenza di applicazione della perturbazione all'inchiostro: se questa cresce oltre un certo limite il sistema meccanico non riesce più a raggiungere la condizione di equilibrio prima che giunga un nuovo segnale di pilotaggio andando a influenzare il volume, la velocità di caduta delle gocce e, soprattutto, la loro stabilità. Generalmente per inchiostri non-newtoniani i tempi di salita e di discesa degli impulsi sono più lunghi che per quelli newtoniani[23]. Allungare il t_{fall} tra l'impulso positivo e quello negativo per una forma bipolare permette di poter ottenere più facilmente una singola goccia o gocce più piccole. Aumentare la durata dell'impulso positivo (dwell time), entro gli stretti limiti che garantiscono la stabilità, provoca un incremento del volume della goccia poiché tale tempo è legato alla sovrapposizione delle onde di pressione che si generano nella cavità del nozzle[24]. Sperimentalmente si trova che la tensione di dwell è legata linearmente al volume e alla velocità di caduta della goccia. Per fluidi particolarmente viscosi, oltre all'onda di pilotaggio, è possibile applicare un segnale costante che provoca una leggera pressione sul fluido, di cui sarà facilitata l'espulsione.

La casistica delle forme d'onda applicabili è molto varia e ciascuna giustificata dal risultato che si vuole ottenere. È stato dimostrato[23], ad esempio, che la successione di due impulsi unipolari o di due impulsi bipolari (impulso a W) dà lo stesso effetto di uno bipolare con, però, l'opportunità di un controllo più accurato delle dimensioni della goccia.

Capitolo 2

Cenni di elettronica organica

I dispositivi elettronici organici presi in considerazione in questo lavoro presentano alcune differenze sostanziali se confrontati con i rispettivi inorganici. Verranno introdotti alcuni concetti basilari per l'elettronica organica al fine di poter avere lo scenario entro cui si muove questa ricerca.

2.1 I legami nei materiali organici

L'elettronica organica si occupa dello studio delle proprietà elettriche dei composti del carbonio che è in grado di formarne una grande varietà con differenti proprietà.

2.1.1 Ibridazione del carbonio

Il carbonio presenta sei elettroni organizzati nella struttura $1s^2 2s^2 2p^2$ e un'elettronegatività nella scala di Pauling di 2.55. La tendenza dell'elemento è quella di formare legami covalenti, condividendo con altri atomi gli elettroni della shell esterna ($2s^2 2p^2$). Un modo opportuno per descrivere le molecole a base di carbonio è considerare che i legami si formino tra orbitali ibridizzati, costituiti cioè dalla combinazione lineare degli s e dei p . Essendoci tre orbitali p a seconda di quanti di questi intervengono nell'ibridizzazione si hanno diversi tipi di legame.

Ibridazione sp^3 Quando tutti e tre gli orbitali $2p$ si combinano linearmente con l'orbitale $2s$ si formano quattro orbitali sp^3 con geometria tetragonale (Fig. 2.1). I legami che ne conseguono, detti σ , sono molto direzionali, possono ruotare attorno alla direzione di legame e hanno energie di legame elevate intorno al centinaio di $kcal/mol$. Per quest'ultima carat-

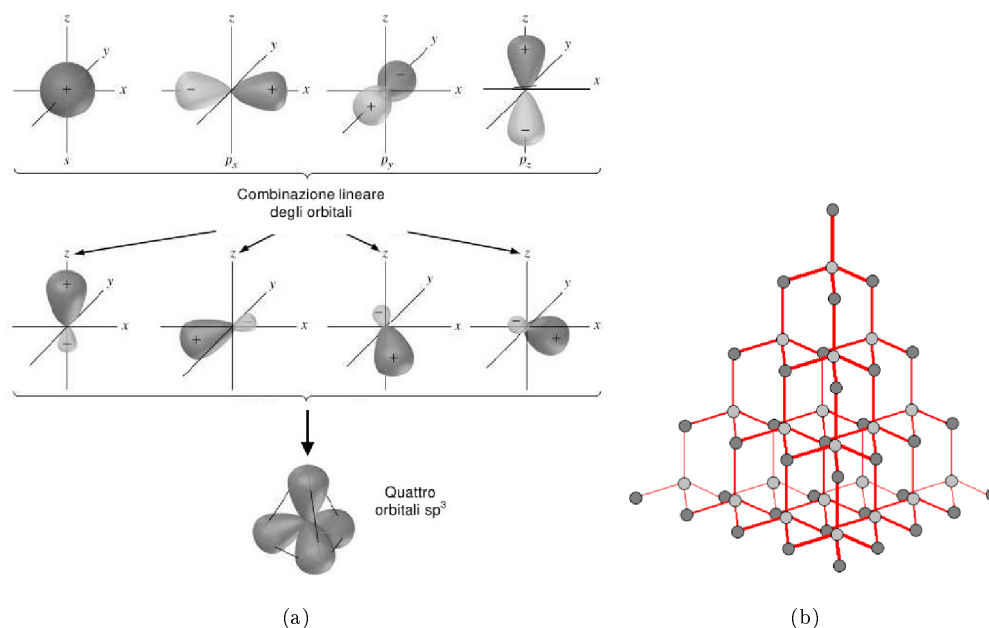


Figura 2.1: Formazione dello stato di ibridazione sp^3 (a) e struttura del diamante (b).

teristica la conduzione elettrica sono molto limitate. Sono questi legami che costituiscono lo scheletro della molecola e solitamente quando rotti la molecola subisce una degradazione.

Ibridazione sp^2 Dalla combinazione lineare di due degli orbitali $2p$ con l'orbitale $2s$ si ha la formazione di tre orbitali di tipo sp^2 disposti su un piano e separati da angoli di circa 120° (Fig. 2.2). Tramite gli orbitali sp^2 l'atomo si lega per mezzo di legami σ . Rimane non ibridizzato un orbitale p che può formare un legame di tipo π con un altro orbitale p di un atomo adiacente. La carica elettronica resta delocalizzata tra i due atomi coinvolti. Le energie di legame sono molto più basse rispetto a quelle dei σ poiché l'orbitale p è più delocalizzato di quella dell' sp^2 e possono entrare in gioco per la conduzione elettrica. Tra i due atomi coinvolti si ha un doppio legame.

Ibridazione sp Combinando linearmente un orbitale $2p$ con l'orbitale $2s$ si ha la formazione di due orbitali di tipo sp , i cui lobi principali sono separati da un angolo di circa 180° (Fig. 2.3). L'atomo di carbonio potrà legarsi tramite un triplo legame ad altri atomi costituito dalla sovrapposizione degli orbitali sp dei due atomi a dare un legame σ mentre due orbitali p non ibridizzati per ciascun atomo si sovrapporranno, dando due legami π . Tra i due atomi coinvolti si ha un triplo legame.

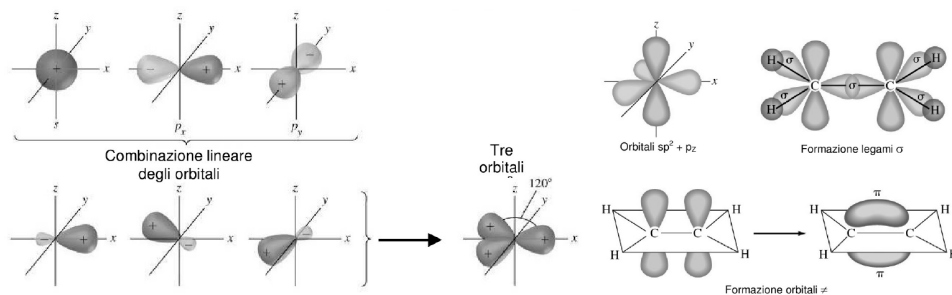


Figura 2.2: Formazione dello stato di ibridazione sp^2 . Un esempio di legame π si ha nella molecola di etilene.

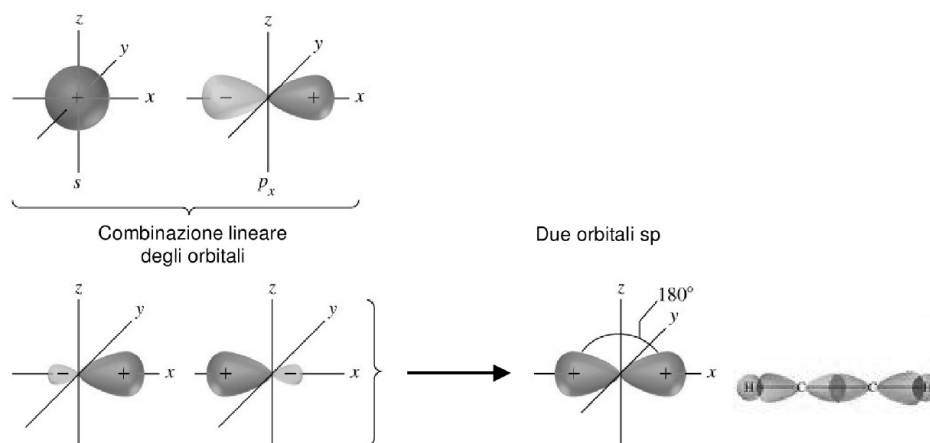


Figura 2.3: Formazione dello stato di ibridazione sp . Due legami π nell'acetilene.

Legame	Energia di legame [kcal/mol]	Lunghezza di legame [Å]
$C - C$	80	1.53
$C = C$	141	1.34
$C \equiv C$	195	1.20

Tabella 2.1: Confronto tra le energie e le lunghezze di legame tra molecole che coinvolgono legami singoli, doppi e tripli.

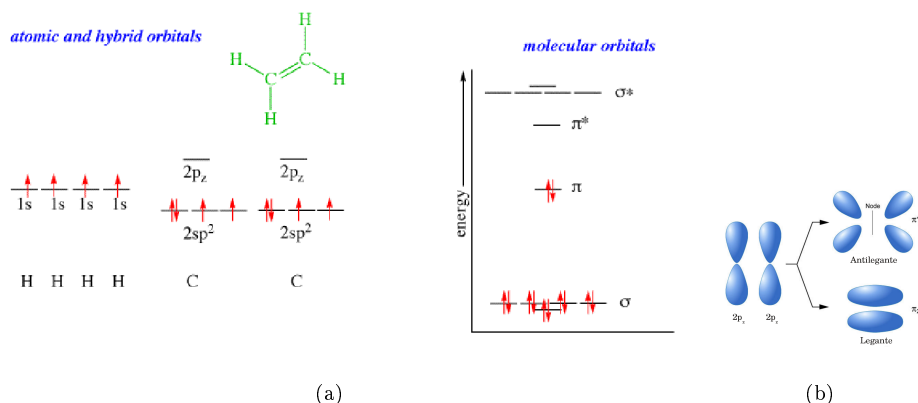


Figura 2.4: Livelli energetici molecolari per l'etilene in confronto con quelli dei singoli atomi secondo la teoria LCAO (Linear Combination of Molecular Orbitals) (a). Si noti la separazione dei livelli al costituirsi dei legami (b).

2.1.2 Coniugazione nei semiconduttori organici

Tra i materiali organici sono semiconduttori quelle molecole che presentano una delocalizzazione degli elettroni coinvolti nei legami π formando una nuvola elettronica che si estende su buona parte della molecola[25]. Quando due stati degeneri interagiscono, avendo integrale di overlap nullo, separano i livelli energetici: a bassa energia si ottiene lo stato legante, dato dall'interazione in fase delle funzioni d'onda, nel caso in cui l'interazione sia in controfase l'energia del livello è maggiore e lo stato viene detto antilegante.

Considerando molecole che hanno più di un legame doppio in posizioni tali che non esista un'unica configurazione di Lewis per la molecola, ma più forme risonanti, i doppi legami non sono localizzati tra due atomi. L'orbitale π si estende su tutta quella che è detta lunghezza di coniugazione. Le combinazioni possibili tra le lunghezze d'onda aumentano con l'aumentare del numero di atomi coinvolti per la coniugazione, quindi aumenta il numero dei livelli leganti e antileganti con conseguente formazione di bande energetiche. L'ultimo livello occupato dagli elettroni agli 0K è detto Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO), il primo livello non occupato Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO); tra questi due esiste un intervallo di energie proibite che, in analogia con il caso dei semiconduttori inorganici, viene chiamato Energy Gap.

Aumentando la lunghezza di coniugazione diminuisce il gap energetico tra le bande e ci si aspetterebbe che facendo interagire un numero sempre maggiore di orbitali p si ottenga una banda di livelli energetici semioccupata, ovvero un materiale conduttore. Lungo la lunghez-

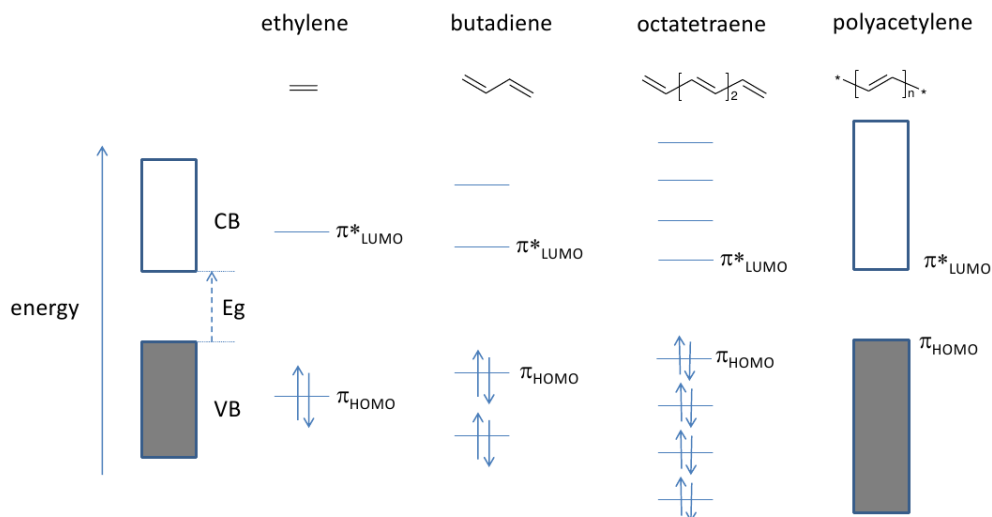


Figura 2.5: Formazione delle bande energetiche per i semiconduttori organici.

za di coniugazione, tuttavia, gli atomi non sono equispaziati (Fig. 2.6(a)) provocando, come è stato dimostrato da Peierls[26], l'abbassamento in energia degli stati occupati e l'innalzamento dei quelli non occupato in modo che l'energia totale del sistema decresca sebbene l'energia elastica della struttura aumenti. Si apre così un intervallo di energie proibite (Fig. 2.6(b)) dando luogo a un comportamento da semiconduttore.

Quanto detto vale in condizioni neutre: se è presente, ad esempio, una carica negativa in eccesso lo stato su cui si posiziona è a energia superiore, quindi il guadagno energetico dovuto alla dimerizzazione non sussiste e il sistema ritorna alla condizione di atomi equidistanziati. Ciò però avviene in un punto della catena e l'effetto si avverte per una regione limitata attorno ad esso: lo stato su cui si colloca l'elettrone aggiunto sarà nel gap, mentre HOMO e LUMO crescono e decrescono rispettivamente per la perdita della dimerizzazione. Queste mutazioni sono sia di carattere energetico che di struttura della molecola e vengono dette Effetto polaronico, con formazione di una quasi-particella, il Polarone. Il movimento delle cariche nei semiconduttori organici è quindi intrinsecamente connesso a questo doppio riarrangiamento che limita la mobilità.

2.2 Il trasporto di carica

I semiconduttori organici formano solidi molecolari che sono caratterizzati da un insieme di molecole tenute insieme da forze di Van der Waals che, essendo deboli, originano una

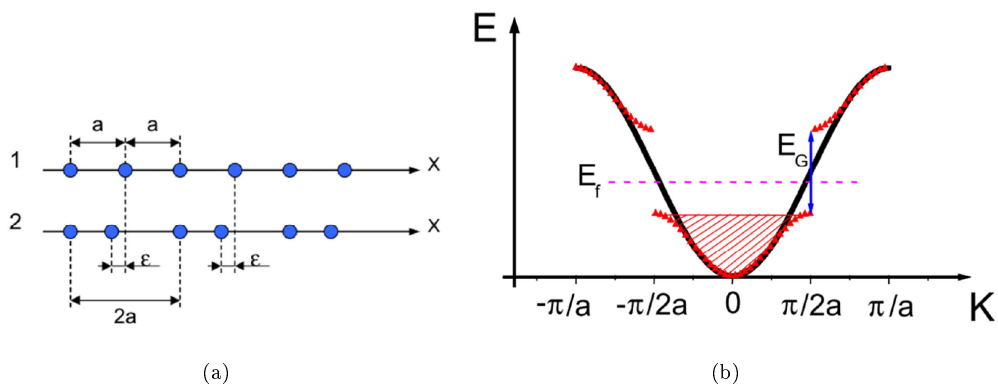


Figura 2.6: Configurazione del polimero non dimerizzato e dimerizzato (a). La dimerizzazione causa l'apertura di un gap energetico (b).

scarsa sovrapposizione degli orbitali atomici[27]. Per via del disordine i livelli energetici delle molecole sono distribuiti statisticamente e quindi ogni molecola vede un campo elettrico locale. Il trasporto di carica avviene tramite due meccanismi: la conduzione lungo la molecola e il passaggio di carica da una molecola all'altra. All'interno della molecola il moto delle cariche è negli orbitali molecolari e caratterizzato da dinamiche veloci, mentre il passaggio di carica da una molecola all'altra avviene per hopping, che è un meccanismo di tunneling termicamente attivato, con tempi lunghi. Quello che limita il trasporto è quindi questo secondo meccanismo. Per questo motivo si possono approssimare le molecole come stati localizzati e il movimento dei portatori come il salto da uno all'altro di questi stati (Hopping)[28]. Il superamento della barriera spaziale avviene per tunneling, mentre quello della barriera energetica grazie all'acquisto di energia nell'interazione con un fonone. Il processo viene detto di tunneling termicamente attivato e ha probabilità di verificarsi dato dal prodotto delle probabilità parziali di attivazione termica e di tunneling[29]:

$$P_{Hop} \propto e^{-\frac{\Delta E}{kT}} e^{-\alpha R} \quad (2.1)$$

dove α è una quantità inversamente proporzionale all'estensione spaziale del singolo stato, R la distanza tra le molecole, ΔE la differenza di energia tra i livelli.

Dato che il disordine molecolare non è trascurabile non si hanno delle bande energetiche ma due distribuzioni gaussiane di stati localizzati intorno a HOMO e LUMO. La formula (2.1) permette di trovare il livello che massimizza la probabilità di transizione e si trova che questo stato è indipendente dal livello di partenza se la sua occupazione è bassa[30]. Ogni

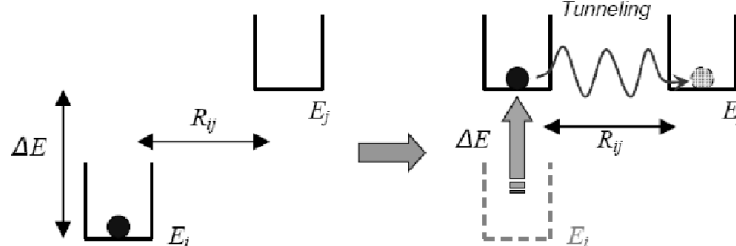


Figura 2.7: Evento di hopping. Per superare la barriera energetica ΔE è richiesto l'assorbimento di un fonone; quella spaziale viene superata per tunneling.

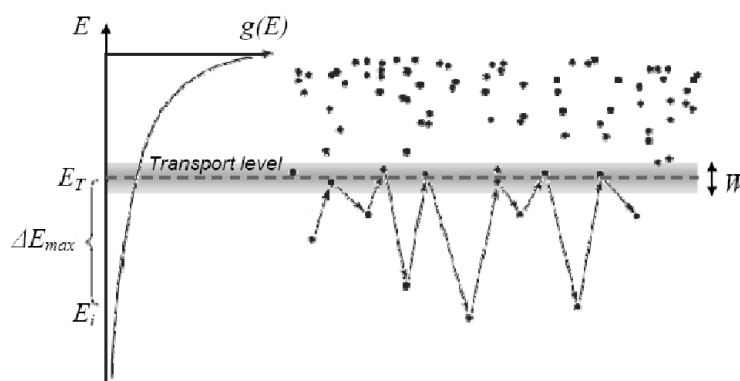


Figura 2.8: Rappresentazione del livello di trasporto e del moto di un portatore in una distribuzione gaussiana.

movimento di un portatore inizia con un salto su questo livello che viene quindi detto livello di trasporto (Fig. 2.8).

Le mobilità per questi materiali si attestano al più intorno al cm^2/Vs , di almeno tre ordini di grandezza inferiori rispetto a quelle di semiconduttori cristallini[31]. Questo parametro varia notevolmente da materiale a materiale ed, inoltre, dalla morfologia del solido molecolare. L'impaccamento delle molecole di un materiale può avvenire in modo più o meno favorevole al trasporto a seconda della struttura molecolare e alla sua interazione con il substrato. Se la molecola presenta catene laterali queste possono interpenetrarsi dando luogo ad una struttura più ordinata in cui le molecole sono più vicine le une alle altre rispetto a una condizione di disordine. Questo cambia la distanza sulla quale deve avvenire l'hopping e quindi la mobilità dei portatori. Analogo fenomeno si ha quando interviene il $\pi-\pi$ stacking, cioè si sovrappongono gli orbitali π di due diverse unità. Il substrato può influenzare l'ori-

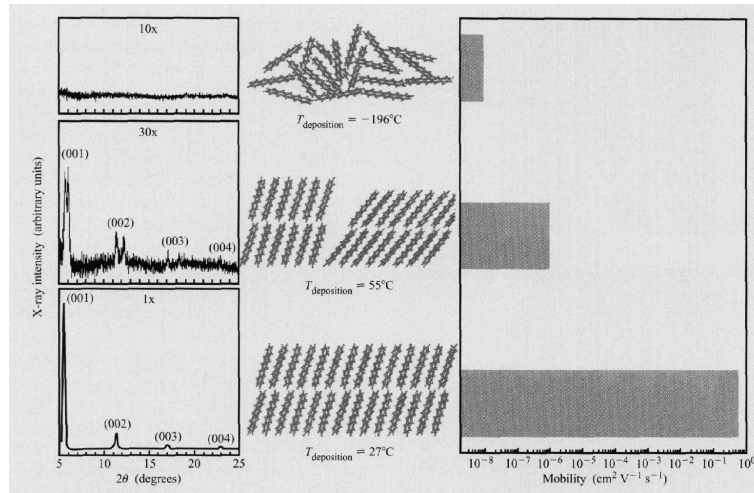


Figura 2.9: Confronto tra i pattern di diffrazione, le rappresentazioni schematiche dell'ordine strutturale e le mobilità di differenti fasi di un film sottile di pentacene, ottenute variando i parametri di deposizione [3].

entazione delle molecole e questo può dar luogo all'insorgere di una direzione preferenziale per il trasporto.

2.3 La generazione di carica

Due sono i principali meccanismi che portano : l'iniezione di carica dai contatti, che produce eccitazioni ionizzate, e l'interazione con la luce, che produce una eccitazione neutra. La generazione termica, invece, può essere ritenuta trascurabile per i motivi che verranno descritti.

2.3.1 La generazione termica

Per i semiconduttori inorganici vale la nota relazione 2.2 che esprime la concentrazione di portatori intrinseci liberi presenti in un semiconduttore a una certa temperatura.

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{E_{Gap}}{2kT}} \quad (2.2)$$

L'agitazione termica permette che una certa frazione di elettroni si possa liberare e essere disponibile per la conduzione in modo sempre maggiore all'aumentare della temperatura. Per un semiconduttore organico possiamo supporre che il coefficiente $\sqrt{N_C N_V}$ rimanga pari a quello del silicio, ma, in particolare per i materiali presi in considerazione in questo lavoro,

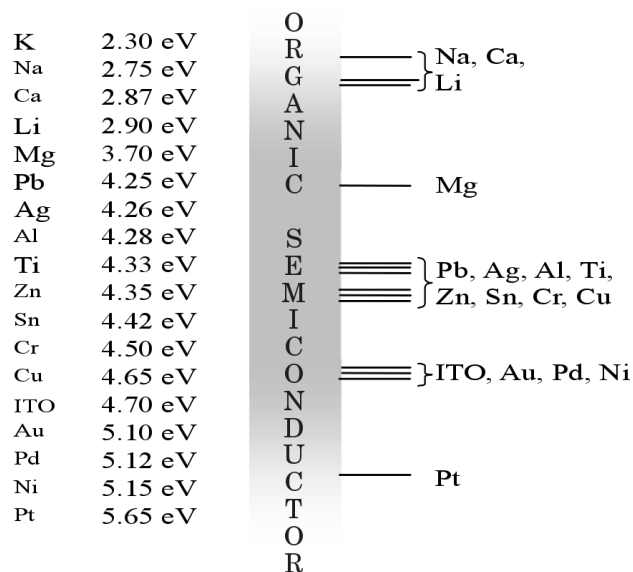


Figura 2.10: Funzioni lavoro di metalli tipicamente usati per realizzare i contatti.

l'energy gap è di circa $2eV$, maggiore rispetto a quello del Silicio ($E_{Gap,Si} = 1.12eV$). Di conseguenza la concentrazione di portatori intrinseci è ridotta di un fattore dell'ordine di 10^7 , a parità di temperatura.

2.4 La raccolta e l'iniezione di portatori agli elettrodi

Nel caso dei semiconduttori inorganici il contatto ohmico si realizza drogando molto la regione di interfaccia, tuttavia per un materiale organico il drogaggio è fonte di problemi ed è quindi una via impraticabile, mentre ci si attiene all'allineamento tra i livelli energetici in gioco: affinché un portatore venga raccolto in modo efficiente agli elettrodi è necessario che tra l'HOMO, se si raccolgono lacune, o l'LUMO, se si raccolgono elettroni, e la funzione lavoro del metallo non vi devono essere barriere energetiche.

L'iniezione di carica dai contatti avviene, invece, per superamento delle barriere energetiche tra la funzione lavoro del metallo e l'HOMO o il LUMO, per lacune e elettroni rispettivamente.

La scelta di metalli in riferimento ai livelli del semiconduttore è chiave per determinare le caratteristiche del contatto (Fig. 2.10).

La descrizione fatta è approssimata per via del fatto che i materiali organici sono generalmente disordinati e la densità di stati e la presenza di droganti parametri difficilmente

valutabili, tuttavia, quanto detto è sufficiente per comprendere il seguito.

2.5 La fotogenerazione

Analizziamo ora i meccanismi che sottostanno alla rivelazione di un segnale luminoso in un semiconduttore organico.

2.5.1 L'assorbimento di luce

Per rivelare l'arrivo di un certo numero di fotoni è innanzitutto necessario che vengano assorbiti dal materiale. Il primo termine che interviene nel determinare l'efficienza di un fotorivelatore sarà quindi legato a quanto il materiale attivo assorbe. Questa potrebbe essere limitata da perdite dovute alla riflessione di luce all'interfaccia con il materiale attivo.

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.3)$$

Considerando fascio luminoso che incide perpendicolarmente sull'interfaccia tra due mezzi, 2.3 descrive la dipendenza del coefficiente di riflessione rispetto agli indici di rifrazione dei materiali. Affinché R sia il minore possibile la differenza $n_1 - n_2$ deve essere bassa. Dato che indici di rifrazione tipici dei materiali organici si attestano attorno a 1.7 mentre per il Silicio $n_{Si} = 3.2$ si ha un vantaggio nell'utilizzare fotorivelatori organici rispetto a quelli inorganici.

L'andamento dell'intensità ottica all'interno di un semiconduttore organico segue una legge alla Lambert-Beer:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.4)$$

dove x è la coordinata spaziale, I_0 l'intensità incidente e α il coefficiente di assorbimento del materiale considerato. Generalmente nei semiconduttori organici α è elevato, dell'ordine di 10^5 cm^{-1} (Fig. 2.11), poiché l'energy gap è diretto. Come si è già accennato vi è anche la possibilità di accordare il gap con la lunghezza d'onda della radiazione incidente. Per questi motivi si capisce come i materiali organici siano una buona soluzione dal punto di vista dell'assorbimento.

2.5.2 Generazione dell'eccitone

L'assorbimento di un fotone con energia maggiore dell'energy gap del semiconduttore promuove un elettrone dall'HOMO al LUMO. Elettrone e lacuna risentono di una reciproca

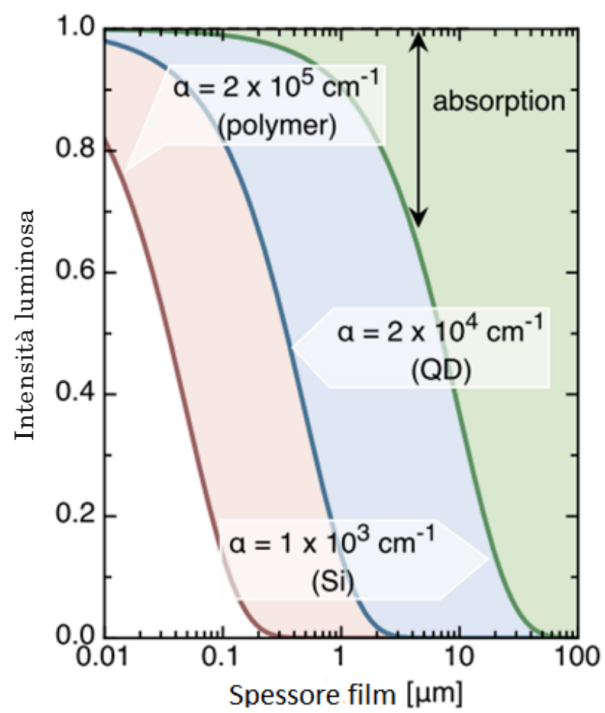


Figura 2.11: Andamento dell'intensità luminosa al variare dello spessore del materiale attivo.

attrazione coulombiana poiché la costante dielettrica relativa dei materiali organici è spesso bassa (~ 3) e la massa efficace dei portatori piuttosto elevata, cioè hanno mobilità bassa. Le cariche non sono libere di muoversi ma si trovano legate a formare quello che è detto Eccitone di Frenkel[32]. Si può stimare l'energia di legame dell'eccitone rifacendosi a un modello idrogenoide per il quale valgono le seguenti relazioni:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \quad (2.5)$$

$$mv = \frac{\hbar}{r} \quad (2.6)$$

dove ϵ_0 è la costante dielettrica del vuoto, m_0 è la massa dell'elettrone orbitante attorno al nucleo di un atomo di idrogeno con velocità v , q la carica dell'elettrone, r il raggio dell'orbita. Da cui si ricava che:

$$r_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m_0 q^2} \quad (2.7)$$

Se nella relazione (2.7) si sostituiscono i valori dei parametri, si ricava la nota stima del raggio di Bohr per l'atomo idrogenoide: $r_0 \simeq 0.53nm$. Sostituendo ad ϵ_0 la costante dielettrica del mezzo $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$, e ad m_0 la massa ridotta $m = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)^{-1}$ (con m_e massa dell'elettrone, m_h massa della lacuna) si ottiene il raggio r delle del sistema elettrone-lacuna con le cariche orbitanti l'una attorno all'altra nel mezzo considerato. I valori tipicamente assunti dai parametri nel caso di materiali organici si ottengono eccitoni di raggio di circa 10\AA corrispondenti energie di legame dell'ordine di $0.1 \div 1eV$, ben maggiori dell'energia che può essere fornita per agitazione termica a temperatura ambiente ($\sim 25meV$) che quindi non riesce a dissociare le cariche.

2.5.3 La dissociazione dell'eccitone

Per ottenere carica libera è necessario dissociare l'eccitone. Questo può avvenire intrinsecamente, cioè tra molecole della stessa specie, o estrinsecamente, quando più specie sono coinvolte.

La dissociazione intrinseca a sua volta può avvenire per diversi meccanismi[33]. Consideriamo un solido molecolare che viene investito da un flusso di fotoni e passa di conseguenza dallo stato di riposo S_0 allo stato eccitato S_2 . L'eccitone può ritornare allo stato S_0 per:

- *Internal Conversion (IC)*. L'eccitone cede la sua energia ai livelli vibrazionali e raggiunge lo stato eccitato a minore energia S_1 e poi passare allo stato fondamentale con

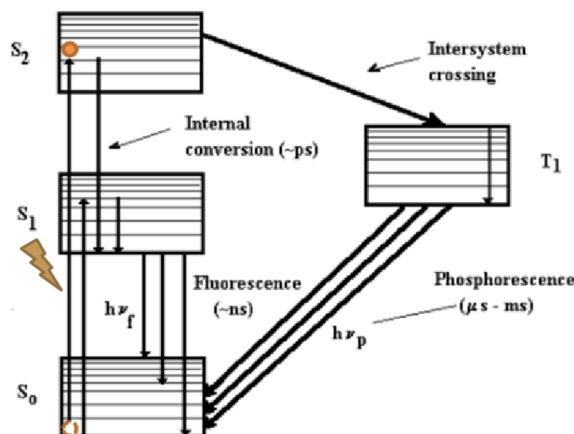


Figura 2.12: Diagramma di Jablonski con rappresentazione delle possibilità di decadimento dell'eccitone.

meccanismo radiativo (fluorescenza) o cedendo al reticolo l'energia in eccesso. L'IC è molto efficiente e quindi ha probabilità elevata di verificarsi.

- *Intersystem crossing (ISC)*. Cambiando lo spin dell'elettrone dallo stato eccitato si passa su uno stato di tripletto T_n , grazie ai fenomeni di spin flip consentiti in presenza di accoppiamento spin-orbita. A questo punto si decade fino allo stato di tripletto con minore energia T_1 e successivamente in un passaggio radiativo di fosforescenza con un nuovo accoppiamento orbitalico. L'ISC si rivela inefficiente perché richiede decadimenti generalmente non consentiti, a meno di non avere atomi con alto peso atomico che facilitano l'accoppiamento spin-orbita.

Un processo concorrente con quelli sopra descritti è il meccanismo detto di Autoionizzazione (AI) attraverso cui l'eccitone viene dissociato con cessione dell'elettrone a una molecola adiacente. Il processo ha un tasso proporzionale all'integrale di sovrapposizione tra siti adiacenti ed, essendo questo molto piccolo, risulta poco efficiente. Quello che avviene è che l'elettrone dopo l'eccitazione può coprire una certa distanza prima di termalizzare, detta appunto distanza di termalizzazione L_{Th} . La distanza tra elettrone e lacuna aumenta e, di conseguenza, interagiscono con minor forza. Questo stato meno legato prende il nome di Charge Transfer State (CT)[34]. Affinché l'energia termica sia sufficiente per la dissociazione del CT è richiesto che la lunghezza di termalizzazione sia superiore al raggio di cattura r_c .

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi kT} \quad (2.8)$$

Come già illustrato prima, la costante dielettrica bassa dei semiconduttori organici fa sì che il raggio di cattura sia elevato, mentre la bassa mobilità comporta una L_{Th} ridotta quindi la dissociazione per AI è poco efficiente. Il meccanismo può essere favorito fornendo, nell'atto dell'eccitazione, un eccesso di energia rispetto al band gap ($0.5 \div 1eV$) o applicando esternamente un campo elettrico sufficientemente intenso ($10^5 \div 10^6V/cm$).

La dissociazione estrinseca viene sfruttata per i dispositivi in cui è importante separare le cariche, dato che nella maggior parte dei casi la dissociazione intrinseca è poco efficiente, cioè ci si avvantaggia dell'interfaccia tra due specie differenti che prendono il nome di Donore (D) e Accettore (A)[35]. I livelli energetici di questi materiali sono tali per cui un portatore della coppia fotogenerata da una specie vede nel passare all'altra un vantaggio dal punto di vista energetico. Si parla in questo caso di Trasferimento elettronico fotoindotto. L'interazione che si ha tra i due portatori della coppia iniziale è notevolmente inferiore e può essere facilmente vinta dall'agitazione termica.

Affinché avvenga trasferimento elettronico fotoindotto è necessario il soddisfacimento di alcune condizioni:

- *Energia.* La differenza di energia tra il livello di partenza e il livello di arrivo del portatore trasferito deve essere maggiore dell'energia di legame dell'eccitone, in modo che il passaggio del portatore possa essere effettivamente favorito.

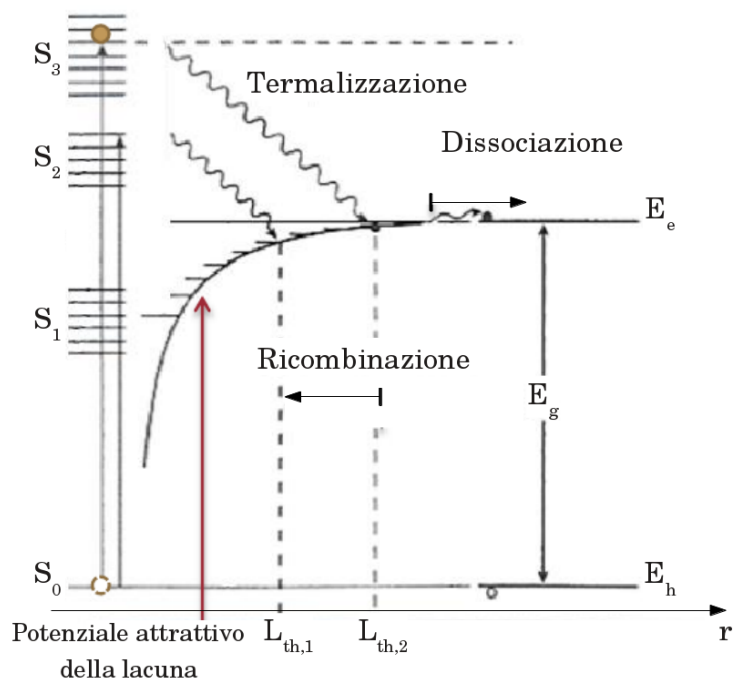
$$\Delta E > E_B \quad (2.9)$$

- *Tempi.* Il tempo medio di ricombinazione della coppia legata deve essere superiore a quello di trasferimento elettronico. Inoltre il tempo medio impiegato dal portatore trasferito all'altro materiale per ricombinarsi con il portatore rimasto sulla specie di partenza deve essere molto maggiore del tempo di vita dello stato risultante dal trasferimento elettronico.

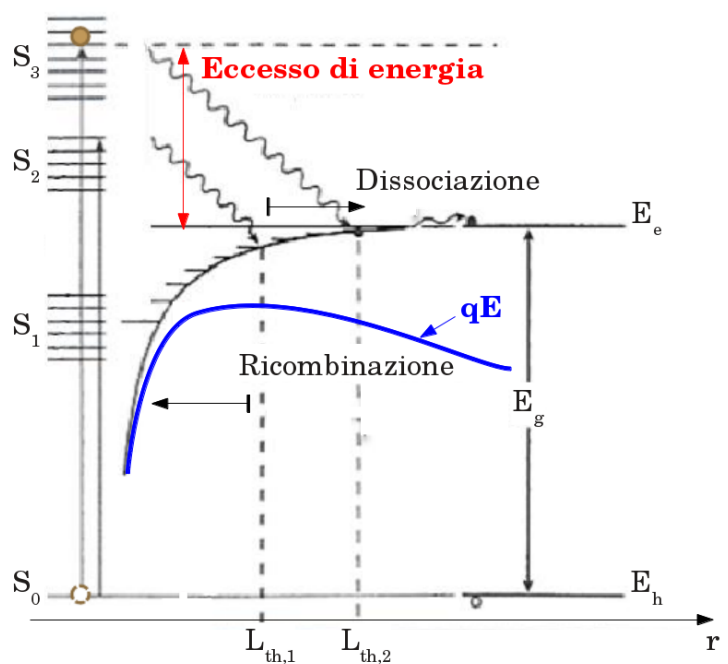
$$\tau_{PCT} \ll \tau_{REC} \quad (2.10)$$

$$\tau_{PCT} \ll \tau_{PCT,back} \quad (2.11)$$

- *Spazio.* Detta L_D la distanza media percorsa dall'eccitone prima di ricombinare, affinché avvenga trasferimento elettronico fotoindotto è richiesto che l'eccitone non si trovi più lontano di L_D dall'interfaccia. La diffusione dell'eccitone può avvenire per



(a)



(b)

Figura 2.13: Processo di Autoionizzazione in assenza (a) e in presenza di energia in eccesso fornita dal fotone incidente e campo elettrico esterno (b).

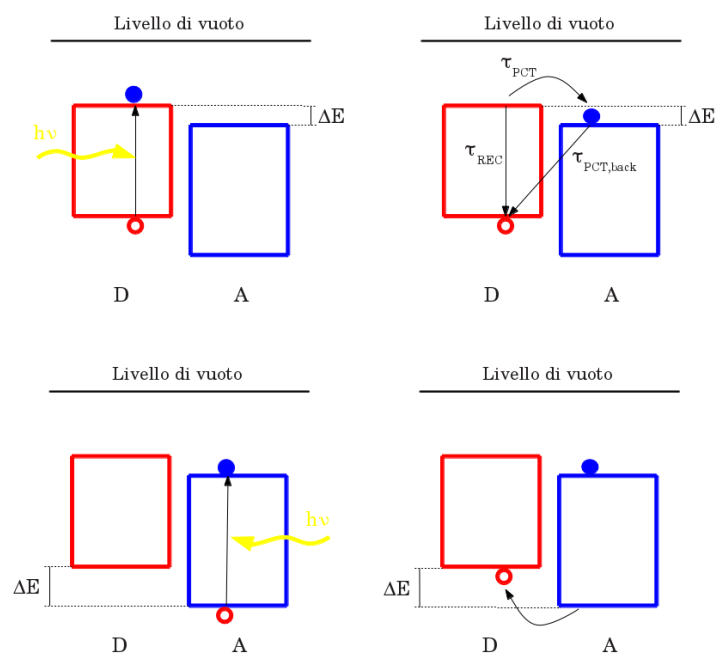


Figura 2.14: Schema dei meccanismi di trasferimento elettronico fotoindotto, per un elettrone (parte superiore) e per una lacuna (parte inferiore). In rosso è rappresentata la lacuna, mentre in blu l'elettrone.

diffusione radiativa o non radiativa, che a sua volta si suddivide in Förster Transfer e Dexter Transfer. Tipicamente L_D è minore di $10nm$ [36].

2.5.4 I meccanismi di ricombinazione

Per avere un contributo alla fotocorrente delle cariche fotogenerate queste devono potersi muovere in direzione del rispettivo elettrodo dove verranno raccolte. Durante il loro moto tuttavia possono andare incontro a ricombinazione in diversi modi.

Ricombinazione geminale Avviene tra un elettrone e una lacuna dello stesso eccitone prima che esso si dissocia. Generalmente si assume che la probabilità che una carica termalizzata riesca a dissociarsi sia indipendente dalla densità di eccitazione[34] il che conduce a una dipendenza lineare tra fotocorrente e intensità ottica incidente 2.12[37].

$$i_{ph} = q\eta_{abs} \frac{P}{h\nu} \eta_d \propto P \quad (2.12)$$

dove η_d è la probabilità della coppia di non ricombinare in modo geminale, η_{abs} l'efficienza di assorbimento e $\frac{P}{h\nu}$ il flusso di fotoni incidente. La ricombinazione geminale rappresenta il principale fattore di perdita per l'efficienza di un fotorivelatore.

Ricombinazione non geminale Un elettrone e una lacuna non provenienti dallo stesso eccitone, che viaggiano liberamente nell'accettore e nel donore rispettivamente, possono trovarsi in prossimità dell'interfaccia tra i due materiali a distanza minore del raggio di cattura coulombiano r_C . In questa situazione esse interagiscono a formare un nuovo eccitone. Il meccanismo dipende dal prodotto delle concentrazioni di elettroni e lacune e dalla trattazione secondo il modello di Langevin[38], considerando uguali le due concentrazioni, si trova una dipendenza da $P^{0.5}$.

Capitolo 3

Il fotorivelatore organico stampato

In questo capitolo illustreremo i materiali e la struttura utilizzati per realizzare i fotorivelatori studiati in questo lavoro motivando le scelte compiute evidenziandone i vantaggi e i compromessi a cui bisogna sottostare. Una volta chiariti questi aspetti si procederà con la presentazione della realizzazione del dispositivo per inkjet printing e una prima valutazione della bontà dei risultati ottenuti tramite l'ausilio di un microscopio ottico e di un profilometro.

3.1 La struttura

Per i dispositivi realizzati si è scelta una struttura verticale, top illuminated, a eterogiunzione dispersa, senza blocking layers guidati da considerazioni su vantaggi prestazionali noti da letteratura, semplicità nella fabbricazione e vincoli fissati dalla tecnologia. Saranno ora prese in esame, una ad una, queste caratteristiche.

3.1.1 L'eterogiunzione

Come visto nel capitolo precedente è utile sfruttare la dissociazione estrinseca come meccanismo per separare le cariche dell'eccitone. Come detto questa interviene quando è presente un'interfaccia tra una specie donore e una specie accettore, esistono vari modi per realizzarla e ciascuna comporta diverse caratteristiche dal punto della efficienza di dissociazione, del trasporto e dell'iniezione di carica dai contatti.

La giunzione D/A double layer è realizzata ponendo a contatto due strati, uno della specie donore, l'altro dell'accettore (Fig. 3.1(a)). La zona dove sono presenti i siti dissociativi

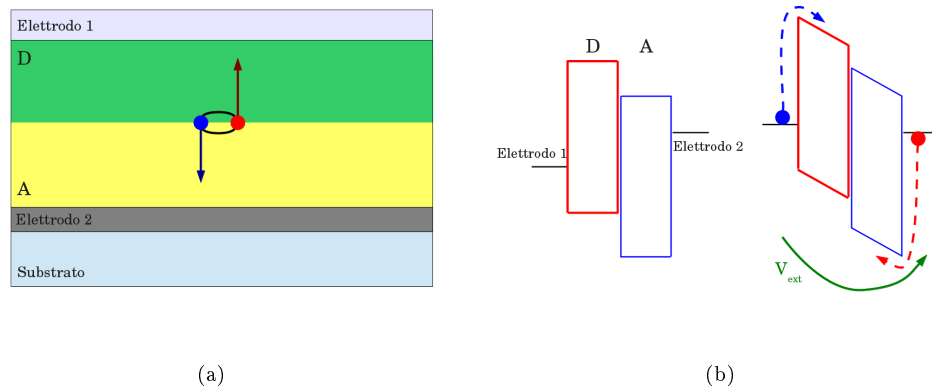


Figura 3.1: Rappresentazione schematica di una giunzione D/A double layer in cui si evidenzia la disposizione delle due specie, la limitata estensione dell'interfaccia e la facilità di trasporto (a). Le correnti di buio restano ridotte dalla presenza delle barriere di potenziale viste per l'iniezione (b).

dell'interfaccia sono limitati, ma è favorito il trasporto, che vede il movimento di ciascun portatore all'interno del solo materiale che bene lo trasporta, e l'iniezione dai contatti è minimizzata, pur di scegliere opportunamente i metalli degli elettrodi e polarizzare in inversa (Fig. 3.1(b)).

La giunzione D/A dispersa o Bulk HeteroJunction (BHJ) è, essenzialmente, una miscela (blend) di specie donore e accettore (Fig. 3.2(a)). Si ha in questo caso una grande estensione della zona di interfaccia, utile per la separazione dell'eccitone, che va a beneficio dell'efficienza del fotorivelatore così realizzato. La specie donore trasporterà le lacune, mentre l'accettore gli elettroni e, dato che l'hopping avviene su basso raggio il trasporto sarà possibile solo all'interno di domini omogenei: affinché le cariche siano raccolte agli elettrodi devono essere presenti cammini percolativi dal punto in cui sono stati generati fino ad essi. Tale percorso potrebbe non esistere per via della scarsa separazione tra donore e accettore. Polarizzando il dispositivo in inversa la quantità di cariche iniettate dagli elettrodi sarà legata al superamento della barriera vista verso il materiale attivo, come descritto al paragrafo 2.4. Rispetto al caso dell'eterogiunzione double layer le barriere viste per l'iniezione sono più piccole perché nel caso di giunzione D/A dispersa sono presenti all'interfaccia con il contatto entrambi i materiali. Ciò darà luogo a correnti di buio più elevate per la BHJ (Fig. 3.2(b)).

Altre strutture si collocano a livello intermedio tra questi due estremi. Un esempio sono le strutture a pettine che garantiscono un buon trasporto, limitata iniezione e al tempo

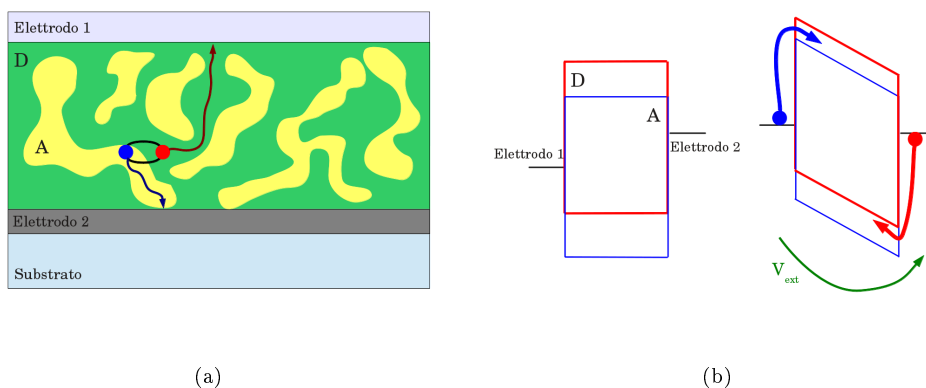


Figura 3.2: Rappresentazione schematica di una giunzione D/A dispersa in cui si evidenzia la disposizione delle due specie e un cammino percolativo di possibile trasporto (a). Le cariche dai contatti vedono le barriere energetiche minori e quindi le correnti di buio sono maggiori rispetto a D/A double layer (b).

stesso una buona estensione dell'interfaccia D/A. Controllando opportunamente i parametri di processo, in particolare degli step di annealing, si può variare la morfologia del blend per favorire la segregazione tra le due specie e ottenere vantaggi sui parametri del fotorivelatore.

Per i dispositivi realizzati la scelta è stata indirizzata verso una struttura a BHJ per il fatto che ne è stato dimostrato il buon funzionamento per i materiali considerati in questa ricerca e per la semplicità nel fabbricarla dettata dal fatto che richiede un unico passo di processo da ottimizzare.

3.1.2 La geometria del fotorivelatore

Esistono due principali geometrie per la realizzazione di fotorivelatori organici: la struttura verticale e quella planare.

La struttura planare presenta depositati sul substrato sia gli elettrodi metallici che il materiale attivo (Fig. 3.3(a)). Dato che la luce incide direttamente sul materiale attivo senza che debba attraversare un elettrodo non c'è la necessità di avere uno di questi trasparente e quindi si ha una maggiore libertà nella scelta dei materiali metallici con cui realizzarli, scelta che punterà unicamente alla minimizzazione delle correnti di buio del fotorivelatore. L'inkjet printing, tuttavia, non permette di controllare la dimensione orizzontale meglio di qualche

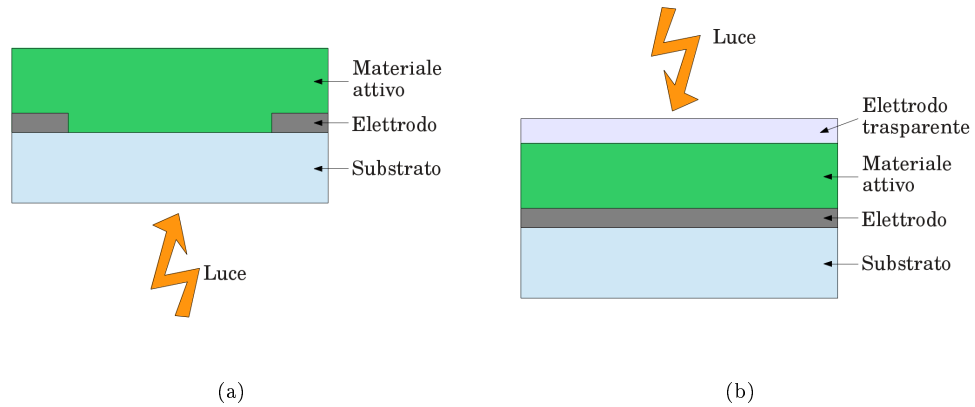


Figura 3.3: Schema di struttura planare (a) e verticale(b).

μm costringendo la fabbricazione di contatti metallici distanziati di almeno una decina di μm , a meno di non ricorrere all'uso di tecniche ben più complesse. Il tempo di transito in strutture come questa risulta notevole e di conseguenza le probabilità di ricombinazione e intrappolamento alte. Per poter applicare esternamente campi dell'ordine di $10^6 V/cm$, vista la distanza considerevole tra gli elettrodi, richiede polarizzazioni elevate di decine di Volt.

La struttura verticale, invece, è costituita da due elettrodi tra i quali è collocato il materiale attivo (Fig. 3.3(b)). La luce incide e giunge sul materiale passando attraverso a uno dei contatti, uno di questi quindi deve assorbire il meno possibile nella regione di lunghezze d'onda di interesse per la fotorivelazione. A differenza del caso visto prima, si ha una condizione in più da soddisfare nella scelta dei metalli da utilizzare oltre a quella dettata dalla minimizzazione delle correnti di buio. Lo spessore del materiale attivo entra a determinare l'efficienza di assorbimento e di raccolta dei portatori. Spessori tipici ottenibili con la tecnologia a getto d'inchiostro sono attorno ai $100nm$. Per valori di questo tipo non si hanno grosse perdite per trasmissione, poiché, come visto, i materiali organici hanno alti coefficienti di assorbimento, mentre si ottiene un grande vantaggio in termini di tempo di transito, notevolmente ridotto rispetto ai dispositivi planari, e di tensioni applicate per ottenere i valori di campo elettrico desiderati, ora al più di qualche Volt.

Per i notevoli vantaggi sull'efficienza del fotorivelatore verticale è stata preferita questa struttura, con il compromesso di dover studiare il problema di avere un elettrodo trasparente con funzione lavoro opportuna.

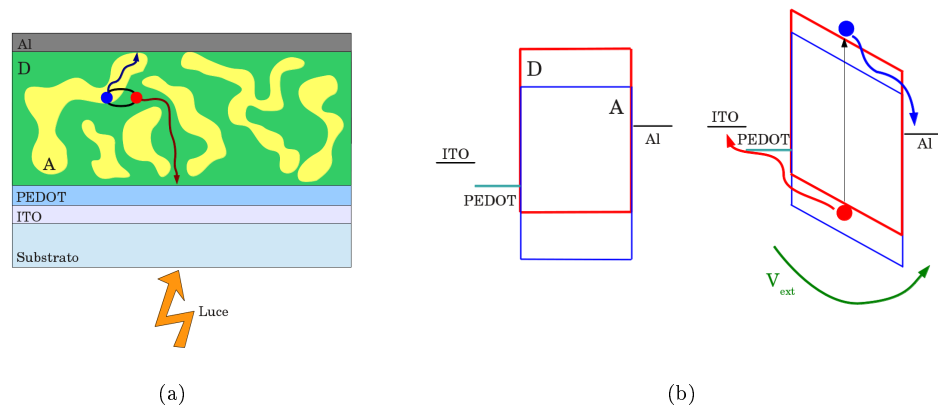


Figura 3.4: Schema di una struttura standard (a) e dei suoi livelli con indicato il verso di raccolta delle cariche applicando una polarizzazione inversa (b).

3.1.3 La struttura top illuminated

Dispositivi basati su bulk heterojunction sono implementabili in due modi: l'architettura convenzionale e quella invertita.

La struttura standard consta di un ossido metallico conduttivo coperto con un layer di trasporto per le lacune in poly(3,4-etilendiossitioufene):poli(stirensulfonato) (PEDOT:PSS) su cui è posta lo strato attivo a BHJ. Per completare il dispositivo viene evaporato sulla parte superiore un metallo con bassa funzione lavoro (ad esempio Alluminio o Calcio/Alluminio) che funge da elettrodo di raccolta per gli elettroni (Fig. 3.4). Questa architettura, tuttavia, soffre di problemi di stabilità. Il sottile ossido di indio (ITO) trasparente e conduttivo per raccogliere le lacune può essere intaccato nel tempo per l'esposizione al layer acido in PEDOT:PSS. Inoltre, il contatto superiore metallico richiede per la deposizione condizioni di alto vuoto e quindi costi di fabbricazione non bassi. Per di più, l'esposizione all'atmosfera ambientale può portare all'ossidazione del contatto superiore e del layer attivo portando alla degradazione delle prestazioni del dispositivo o alla perdita del suo funzionamento. Anche se sono stati messi a punto degli strati che fungono da buffer selettivo per gli elettroni (TiO_2, ZnO) che permettono di prevenire l'ossidazione del blend, sono comunque richieste deposizioni in alto vuoto degli elettrodi metallici[39].

L'architettura illuminata superiormente è formata da un elettrodo inferiore metallico con funzione lavoro bassa, sovrapposto a questo vi è il layer di materiale attivo sopra il

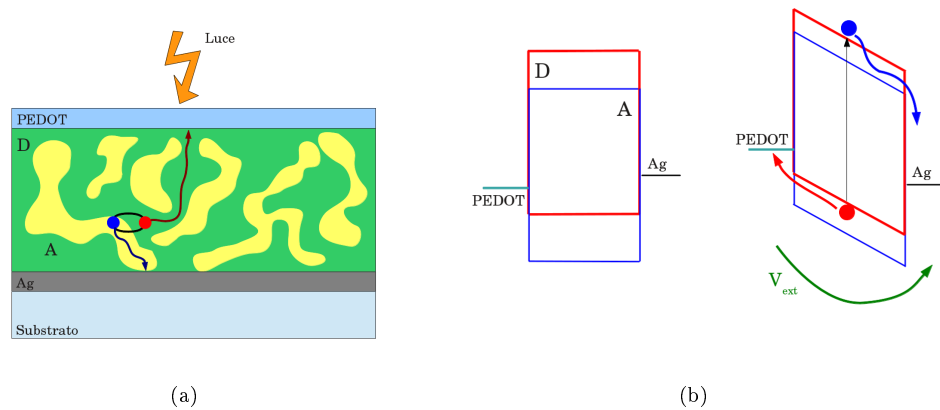


Figura 3.5: Schema di una struttura top illuminated (a) e dei suoi livelli con indicato il verso di raccolta delle cariche applicando una polarizzazione inversa (b).

quale viene depositato l'elettrodo superiore trasparente con alta funzione lavoro. Questa struttura ha ricevuto crescente attenzione da parte della ricerca per i vantaggi in stabilità del dispositivo e in processo di costruzione. La scelta da noi effettuata è quella di realizzare un struttura invertita top illuminated (Fig. 3.5): il fatto che la deposizione per inkjet printing dell'elettrodo metallico con alta funzione lavoro richiede un sintering a temperature di circa $150^{\circ}C$ con la possibilità di danneggiare altri layer depositi precedentemente suggerisce di tenere come primo passo di processo la stampa di questo elettrodo.

3.1.4 I blocking layer

Nei casi in cui si vogliono minimizzare le correnti di buio in presenza di eterogiunzione dispersa, essendo il contributo principale dovuto all'iniezione dai contatti, si può ricorrere all'ausilio di blocking layers posti alle giuste interfacce. Consideriamo, ad esempio, un electron blocking layer (EBL): questo andrà a limitare l'iniezione di elettroni da parte dell'elettrodo che raccoglie le lacune e quindi collocato tra questo elettrodo e la BHJ. Il materiale scelto per realizzare l'EBL dovrà soddisfare alle seguenti caratteristiche[40]:

- LUMO più alto di quello dell'accettore in modo che gli elettroni vedano una barriera energetica maggiore per poter essere iniettati.

- Non deve ostacolare il trasporto di lacune, quindi il suo HOMO dovrà essere allineato con quello del donore.
- Deve poter essere processabile senza danneggiare il resto della struttura.
- Il suo assorbimento nella regione di interesse per la fotorivelazione deve essere trascurabile.

Caratteristiche duali saranno richieste per un hole blocking layer (HBL). Poiché questo studio è il primo ad affrontare lo sviluppo di un fotorivelatore stampato per inkjet per semplificare il processo di fabbricazione si è scelto di non sfruttare blocking layer, consapevoli dei vantaggi persi, per concentrarsi sulle altre questioni chiave.

3.2 Parametri caratteristici per un fotorivelatore

Per poter caratterizzare un fotorivelatore si fa riferimento ad alcuni parametri:

Efficienza quantica esterna definita come segue:

$$\eta_{ext} = \frac{\text{numerodicariche raccolte al secondo}}{\text{numerodifotoni incidenti al secondo}} = \eta_{abs}\eta_{ed}\eta_{cc} \quad (3.1)$$

dove η_{abs} è l'efficienza di assorbimento dei fotoni incidenti, η_{ed} quella di dissociazione dell'eccitone, η_{cc} di trasporto e raccolta delle cariche libere.

Responsività data dal rapporto tra la fotocorrente e la potenza ottica incidente.

$$R = \frac{i_{ph}}{P_{ott}} = \frac{\lambda q}{hc} \eta \quad (3.2)$$

Correnti di buio. Corrente che fluisce nel fotorivelatore in assenza di illuminazione, è determinata principalmente dall'iniezione di cariche dai contatti.

Frequenza di taglio. Caratterizza la velocità di risposta del fotorivelatore ed è definita come la frequenza in corrispondenza della quale la risposta in frequenza è scesa di $3dB$ rispetto al valore in continua. Un altro modo per indicare la velocità del fotorivelatore è dare il tempo di salita o di discesa della risposta a un impulso rettangolare di luce. In seguito si farà riferimento al tempo di salita come al tempo per passare dal 10% al 90% della risposta all'impulso e viceversa per il tempo di discesa.

TEC IJ-60	
Parametro	Valore
Viscosità	5 – 15cps
Contenuto metallico	12 wt.%
Temperatura di sintering	130 – 150°C (5 – 10min)
Spessore del layer	341nm
Resistività di strato	< 235mΩ/□
Resistività di volume	8.3510 ⁻⁶ Ωcm

Tabella 3.1: Dati per l'inchiostro TEC IJ-60 da datasheet.

3.3 I materiali utilizzati

I fotorivelatori stampati oggetto di questo studio sono costituiti da un elettrodo inferiore in argento a cui è sovrapposto un blend 1:1 P3HT:PCBM, il materiale attivo, e, infine, l'elettrodo superiore trasparente in PEDOT:PSS.

3.3.1 L'elettrodo inferiore

L'elettrodo inferiore è stato realizzato utilizzando l'inchiostro conduttivo TEC IJ-60 della InkTec®[41]. Si tratta di complessi organici solubili contenenti atomi d'Argento disciolti in soluzione ottimizzata per stampanti a getto d'inchiostro DOD piezoelettriche. Dopo la stampa questo inchiostro necessita di un riscaldamento a temperature di circa 130°C per tempi di 5 – 10 minuti perché in una prima fase avvenga nucleazione e crescita di nanoparticelle d'Argento e in seguito si aggregano. Il vantaggio del TEC IJ-60 è legato alla più facile stampabilità rispetto a uno a base di nanoparticelle perché queste tendono ad aggregare e a dar luogo a clogging del nozzle. La funzione lavoro ottenuta utilizzando questo inchiostro è compresa tra -4.8 e $-5.2eV$ per via del chemiassorbimento dell'ossigeno in superficie (per l'Argento di bulk è di $-4.6eV$). La scelta di questo materiale è stata data dal fatto che, preso in considerazione in un precedente studio[42] e confrontato con un inchiostro a nanoparticelle (Cabot CCI-300), aveva mostrato vantaggi per via della minore temperatura di sintering richiesta, minore resistenza di quadro e geometria più controllata e un profilo trasversale migliore (si veda l'appendice A sul coffee stain effect per maggiori dettagli).

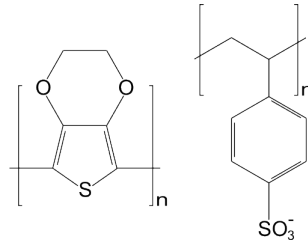


Figura 3.6: Formula di struttura del PEDOT:PSS.

Clevios TM P Jet N	
Parametro	Valore
Viscosità	5 – 20 <i>mPa</i> (@700 <i>rpm</i>)
Contenuto solido	0.6 – 1.2 <i>wt.%</i>
pH della soluzione	5 – 8
Conducibilità	30 – 90 <i>S/cm</i>

Tabella 3.2: Dati per l'inchiostro Clevios P Jet N forniti da datasheet[5].

3.3.2 L'elettrodo superiore

Come spiegato precedentemente l'elettrodo superiore è necessario che sia trasparente, ma la stampa di un elettrodo di ITO, ossido solitamente usato come elettrodo trasparente in dispositivi non stampati, richiede ad oggi tecniche più complesse[43]. Il PEDOT:PSS, invece, offre la possibilità di essere gettato da soluzione. Si tratta di un polimero, il PEDOT, che diventa cationico in presenza di PSS, che ne garantisce la solubilità in solventi acquosi, generalmente di aspetto scuro, ma sufficientemente trasparente se in film di spessori minori di 100 *nm*. Offre inoltre la possibilità di regolare entro certi limiti la sua conducibilità e trasparenza, ad esempio controllando la concentrazione relativa di PSS, tramite l'aggiunta di glicerolo o il miglioramento della morfologia effettuando step di annealing[44][45]. Per la fabbricazione dei dispositivi è stato usato un inchiostro a base PEDOT:PSS della Heraeus, il CleviosTMP Jet N. La funzione lavoro di un elettrodo di PEDOT:PSS ottenuto da questo inchiostro si attesta sui $-4.7eV$ [46].

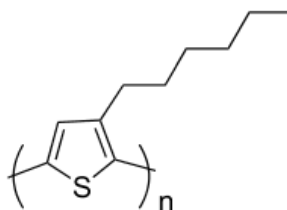


Figura 3.7: Formula strutturale del P3HT.

3.3.3 Il blend attivo

Il materiale donore usato è il poli(3-esiltiofene) (P3HT). Tale materiale fa parte della famiglia dei tiofeni e, dal punto di vista strutturale, è costituito da una catena di anelli tiofenici con un gruppo esile come catena laterale di ciascun monomero (Fig. 3.7). Le catene alchiliche laterali sono, in generale, caratterizzate da un'alta libertà conformazionale e, pur avendo un limitato effetto sulla coniugazione del polimero, possono forzare una distorsione della catena influenzando la morfologia del film che si forma e, conseguentemente le proprietà di trasporto e fotogenerazione. Se sono posizionate in modo regolare favoriscono la cristallinità, quindi è importante conoscere il grado di regioregolarità del materiale utilizzato, nel nostro caso è del 96%. Il P3HT ha buone proprietà di fotogenerazione, la delocalizzazione elettronica su tutta la catena polimerica e permette di realizzare layer che presentano con valori di mobilità tra 10^{-4} e $10^{-1} \text{cm}^2/\text{Vs}$. Ha proprietà di semiconduttore di tipo p con HOMO a -5eV e LUMO a -3eV . È solubile in solventi organici.

La specie accettore è costituita dal [6,6]-fenil-C61-estere metilico dell'acido butirrico (PCBM), appartenente alla famiglia dei fullereni (Fig. 3.8). Il gruppo funzionale attaccato al fullerenone garantisce la solubilità nella maggior parte dei solventi organici. Ha proprietà di semiconduttore di tipo n e avendo HOMO a -6.1eV e LUMO a -3.7eV permette la dissociazione estrinseca dell'eccitone. Il trasporto degli elettroni nel PCBM avviene in modo buono con mobilità per gli elettroni di $10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ [47].

Ampiamente studiato in letteratura, il blend P3HT:PCBM è uno dei principali con cui vengono realizzati dispositivi optoelettronici organici, in particolare nel campo del fotovoltaico [48][49], e quindi è disponibile una serie di considerazioni in merito alle variazioni

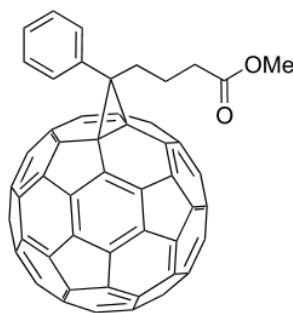


Figura 3.8: Formula strutturale del PCBM.

delle sue caratteristiche in base al metodo di deposizione e trattamenti di post-processing. Inoltre, è stato dimostrato che dispositivi con questo materiale attivo arrivano a dare efficienze quantiche esterne anche superiori all'80% e interne che si avvicinano all'unità, mentre le frequenze di taglio vanno da $1kHz$ a $1MHz$. Per questi motivi è un buon candidato per sviluppare fotorivelatori che puntino ad avere prestazioni elevate. Lo spettro di assorbimento del blend P3HT:PCBM, riportato in fig. 3.9, è alto nella regione compresa tra 400 e $570nm$ dove emette il cristallo scintillatore scelto per questo progetto (Ioduro di Cesium drogato al Tallio). Il materiale attivo è stato disciolto in una soluzione composta al 68% da 1,2-diclorobenzene (DCB) e al 32% da Mesetilene. La regioregolarità del P3HT e la miscela dei due solventi sono state scelte in base alle indicazioni di Hoth et al. [50], che sostengono che queste condizioni permettono di avere una morfologia favorevole per i layers stampati. Sono state testate tre diverse concentrazioni di blend attivo in soluzione: $20mg/mL$, $24mg/mL$ e $30mg/mL$. Per l'ultima concentrazione è stata provata anche una soluzione in cui la percentuale di diclorobenzene è stata sostituita da 1,2,4-triclorobenzene (TCB).

3.4 La realizzazione del pixel

Dopo aver passato in rassegna i materiali utilizzati si vedranno ora i protocolli con cui sono stati depositati, seguendo l'ordine di fabbricazione, cioè a in primo luogo la stampa dell'elettrodo inferiore, poi quella del materiale attivo ed infine del contatto superiore. Il substrato utilizzato per tutti i dispositivi è polietilene naftalato (PEN). Questa sezione risulta di particolare interesse poiché da un lato vengono definiti dei procedimenti grazie ai quali poter ottenere dispositivi funzionanti e riproducibili, dall'altro, visto che le caratteristiche morfo-

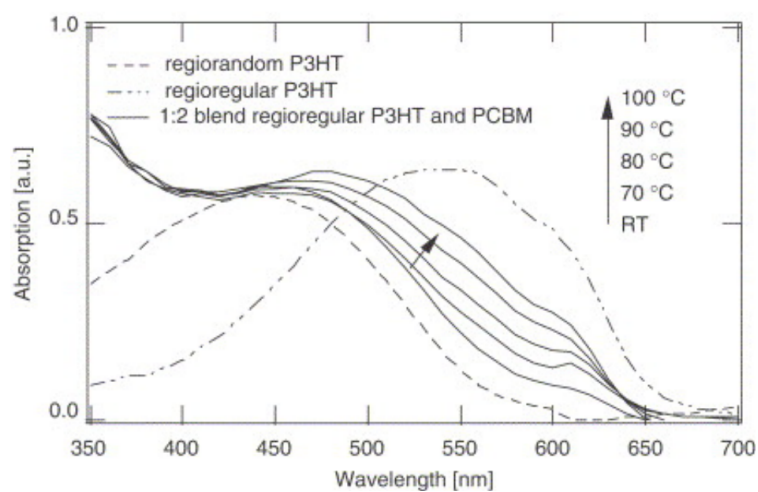


Figura 3.9: Spetto di assorbimento del P3HT regioregolare e non, il primo è spostato verso il rosso perché corrisponde a un film più cristallino, quindi con coniugazione maggiore a cui corrisponde un energy gap minore. In linea continua è riportato l'assorbimento del blend P3HT:PCBM (1:2) in funzione della temperatura di annealing. All'aumentare di essa la morfologia diventa più cristallina e lo spettro si sposta, coerentemente, verso quello del P3HT regioregolare[4].

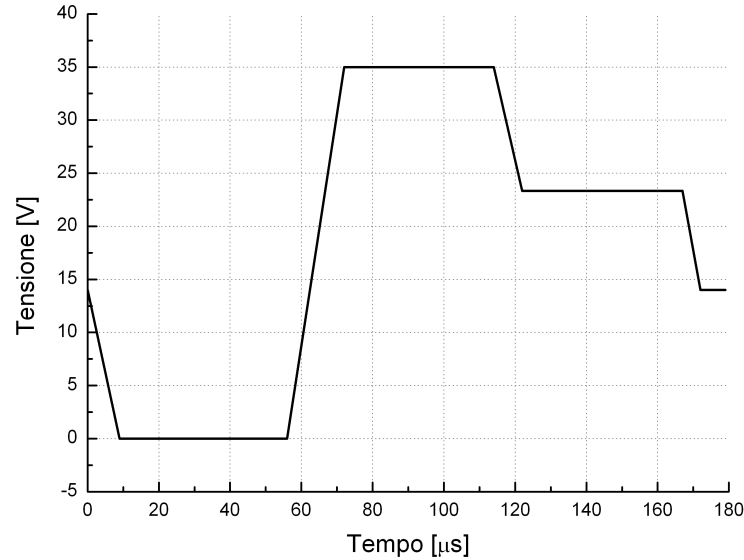


Figura 3.10: Forma d'onda di pilotaggio del piezoelettrico per la stampa del TEC IJ-60.

logiche dipendono dal metodo di deposizione, le prestazioni vanno legate in modo stretto a come il dispositivo in questione è stato ottenuto.

3.4.1 La stampa dell'Argento

Per la stampa dell'elettrodo di Argento ci si è serviti di una stampante FujiFilm Dimatix 2800 e di una cartuccia DMC-11610 con nozzles adatti a dispensare $10pL$ di soluzione. Come detto l'inchiostro usato è stato il TEC IJ-60 filtrato attraverso un filtro $0.2\mu m$ PTFE. Il substrato, risciacquato con isopropanolo e asciugato con un flusso di azoto, è stato posto sul piatto di stampa e mantenuto alla temperatura di $28^{\circ}C$. Il piezoelettrico del nozzle comandato con l'impulso rappresentato in figura 3.10 (Tab. 3.3) e, una volta assicuratisi della stabilità del getto, sono state stampate delle strisce di argento impostando la stampante in modo che fossero gettate gocce di inchiostro lungo la direzione di stampa distanziate di $30\mu m$ l'una dall'altra, ottimizzato per ottenere linee continue senza scalloping (aumento e diminuzione periodico della larghezza della strip stampata).

Per ciascun campione sono state stampate dai sei agli otto gruppi di tre strisce parallele (Fig. 3.11). Tale scelta dimostra la comodità dell'utilizzo di una tecnica di questo tipo per realizzare molti dispositivi in serie e risulta comoda per poter contattare il dispositivo e poterlo misurare. Una volta terminata la stampa, che dura pochi secondi, il campione viene posto, il più rapidamente possibile, su un hotplate per il sintering a $130^{\circ}C$ per 5 minuti. Le

Parametro	Valore
Fall time 1	$9\mu s$
Dwell time 1	$47\mu s$
Rise time 1	$16\mu s$
Dwell time 2	$48\mu s$
Fall time 2	$8\mu s$
Dwell time 3	$45\mu s$
Fall time 3	$5\mu s$
Idle voltage	$14V$
Dwell voltage 1	$0V$
Dwell voltage 2	$35V$
Dwell voltage 3	$23V$
Frequency	$500Hz$
Pressure [a.u.]	-12

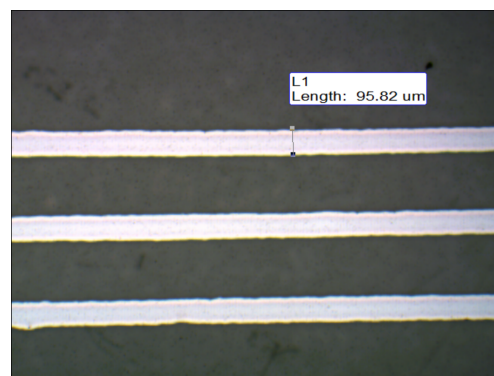
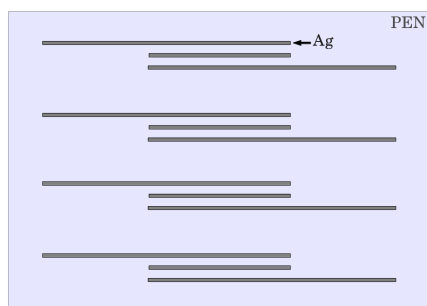
Tabella 3.3: Parametri di stampa usati per il TEC IJ-60.

strip ottenute presentano resistenze al più di $4\Omega/\square$, sono larghe $110\mu m$ e spesse $120nm$ circa, valori accettabili nel contesto del progetto. Tutte le strip realizzate hanno caratteristiche identiche.

Instabilità nel getto, spesso legate a temperature del nozzle superiori ai $30^\circ C$, risultano nell'interruzione delle strip o geometrie non controllate. Se intercorre un lasso di tempo, tra la stampa e il sintering, maggiore di una trentina di secondi le linee risultano più larghe superando i $200\mu m$, ma con feature non controllate. Anche il risciacquo del PEN è utile per avere geometrie ben definite.

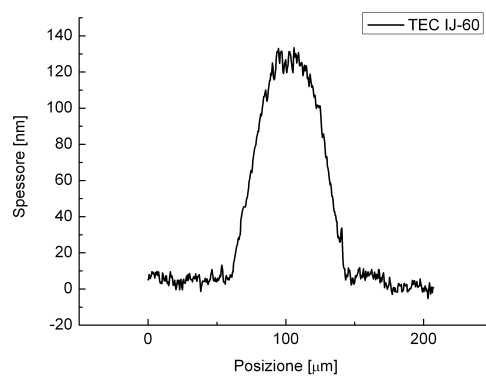
3.4.2 La stampa del blend

È questo il passo più delicato poiché influenza notevolmente il funzionamento dei fotorivelatori portando a dispositivi dalle prestazioni buone o meno a seconda delle condizioni di deposizione. Una prima parte del lavoro è stata quindi concentrata sull'ottenimento di un getto stabile dell'inchiostro mantenuto in stirring perenne, scaldato a $100^\circ C$ per 15 minuti e filtrato prima della stampa per avere un inchiostro in cui il blend fosse completamente disciolto. Utilizzando un nozzle da $40\mu m$ di diametro e testando in modo euristico varie com-



(a)

(b)



(c)

Figura 3.11: Pattern di stampa degli elettrodi d'Argento (a), risultato della stampa (b) e profilo misurato delle strip (c).

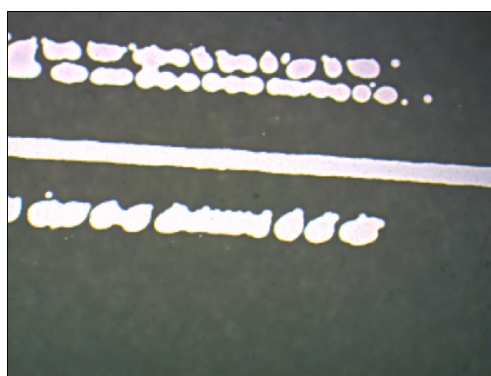


Figura 3.12: Risultati di stampa non ottimali.

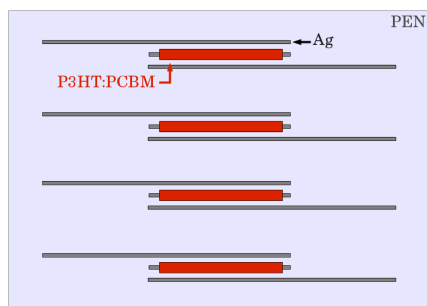
Parametro	Valore
Rise time 1	$1\mu s$
Dwell time	$13\mu s$
Fall time	$2\mu s$
Echo time	$10\mu s$
Rise time 2	$7\mu s$
Idle voltage	$17V$
Dwell voltage	$28V$
Echo voltage	$-13V$
Frequency	$500Hz$
Pressure [a.u.]	-12

Tabella 3.4: Parametri di stampa usati per il blend.

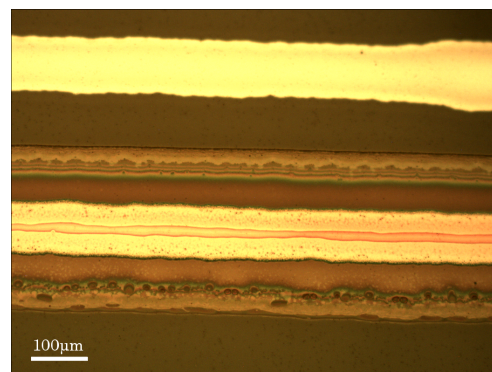
binazioni per i parametri di stampa si è giunti a quelli riportati in tabella 3.4 per ottenere stabilità del getto.

In secondo luogo lo script per definire il layout stampato (Tab. 3.5) è stato scritto per ottenere la completa e uniforme copertura della strip centrale di Argento tenendo margini sufficienti per evitare che disallineamenti nella stampa dell'elettrodo superiore dessero luogo a cortocircuiti tra quest'ultimo e l'elettrodo inferiore. Per questo si è scelto di stampare una striscia di materiale attivo che si sovrapponesse parallelamente a parte della lunghezza dell'elettrodo inferiore (Fig. 3.13). La stampa delle soluzioni a 20 e $24mg/mL$ è avvenuta mantenendo il substrato a temperatura di $40^{\circ}C$, come suggerito in letteratura, infatti, questo accorgimento ha benefici prestazionali e effetti positivi sull'uniformità del layer ottenuto. Per la soluzione a $30mg/mL$ questo non è stato possibile poiché non si è riusciti a ottenere film uniformi.

Una prima caratterizzazione è stata fatta servendosi di un microscopio ottico, specialmente per valutare la buona copertura dell'elettrodo di Argento da parte del materiale attivo. Poi è stato utilizzato un profilometro per misurare lo spessore del layer ottenuto. Si riportano in figura 3.14 i profili spaziali e riassunti in tabella 3.6 gli spessori.



(a)



(b)

Figura 3.13: Pattern di stampa del layer attivo (a) e risultato della stampa (b)).

```

p3ht:pcbm
set reference current current * 0.0 0.0 0.0
set fly on 40 0
beginpolycurve 0 0.06 0 0 1 1
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0
3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1
3.0 0.06 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0
0.0 0.06 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1
0.0 0.12 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0
3.0 0.12 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1
3.0 0.18 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0
0.0 0.18 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1
endpolycurve
Movetomaintenance
trigger cont on

```

Tabella 3.5: Script di stampa del layer attivo.

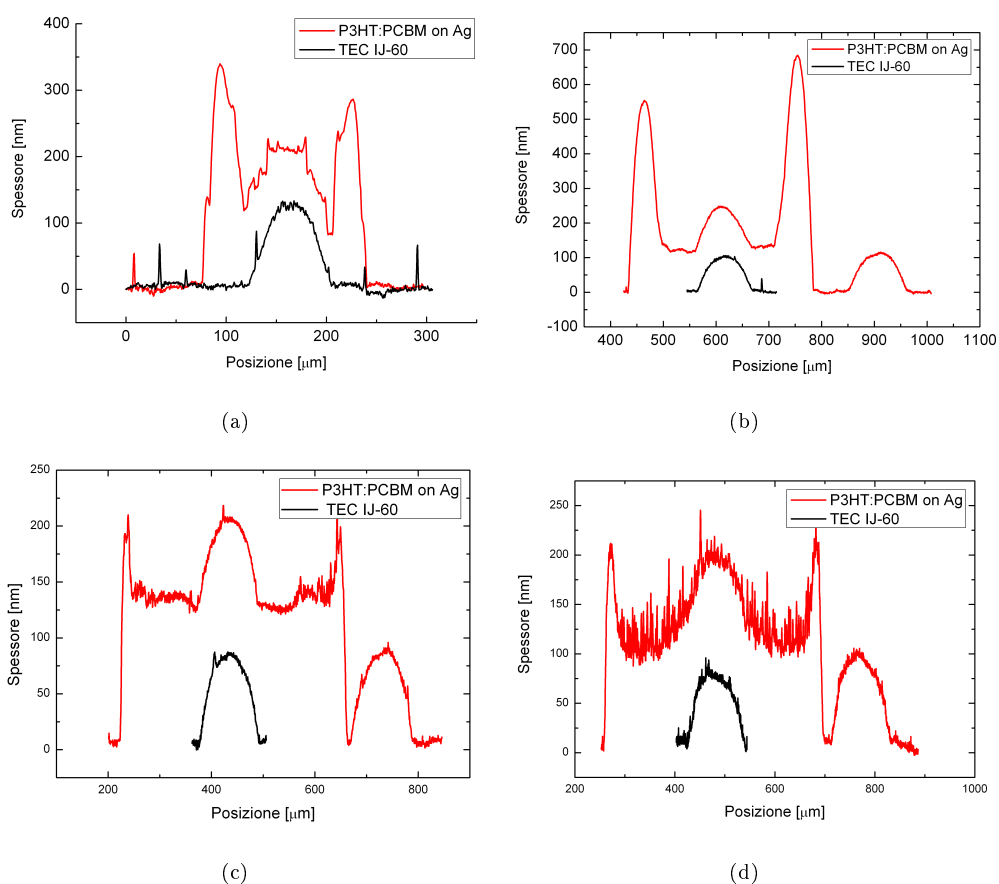


Figura 3.14: Profilo misurato per le varie concentrazioni testate: 20mg/mL (a), 24mg/mL (b), 30mg/mL in DCB (c) e in TCB (d).

Concentrazione	Spessore [nm]
20mg/mL	~ 80
24mg/mL	~ 145
30mg/mL in DCB	~ 120
30mg/mL in TCB	~ 120

Tabella 3.6: Spessore del layer attivo al variare della concentrazione di blend in soluzione.

Parametro	Valore	
	$30\mu m$	$50\mu m$
Rise time 1	$5\mu s$	$2\mu s$
Dwell time	$59\mu s$	$30\mu s$
Fall time	$7\mu s$	$2\mu s$
Echo time	$20\mu s$	$25\mu s$
Rise time 2	$4\mu s$	$2\mu s$
Idle voltage	$-5V$	$-3V$
Dwell voltage	$55V$	$30V$
Echo voltage	$-50V$	$-7V$
Frequency	$500Hz$	$500Hz$
Pressure [a.u.]	-16	-14

Tabella 3.7: Parametri di stampa usati per il CleviosTMP Jet N.

3.4.3 La stampa del PEDOT:PSS

Prima della stampa l'inchiostro è stato sottoposto a un bagno a ultrasuoni e a un riscaldamento per migliorarne la gettabilità. Si sono quindi trovati i parametri per un getto stabile per due nozzles (Tab. 3.7), uno con $30\mu m$ l'altro con $50\mu m$ di diametro. Gli spessori ottenuti sul sono dell'ordine del centinaio di nm (Fig. 3.15).

La geometria stampata è quella di un linea perpendicolare all'elettrodo inferiore che interseca entrambe le altre due linee di Argento dei gruppi da tre (Fig. 3.16). In questo modo l'area del fotorivelatore è individuata dalla zona di intersezione dei due elettrodi.

Essendo il blend molto poco idrofilico, mentre il CleviosTMP Jet N è una soluzione acquosa, quello che avviene è che la parte della striscia di PEDOT sovrapposta al materiale attivo si assottiglia molto fino ad arrivare ad interrompersi in alcuni punti (Fig. 3.17(a)). Questo è il sintomo appunto di una scarsa adesione dell'elettrodo superiore che si rispecchia nelle caratteristiche non buone di questi dispositivi. La soluzione adottata per questo problema è quella di aggiungere un fluorosurfattante non ionico, lo Zonyl®FS-300[51]. La percentuale scelta per questa aggiunta è stata del 10% in peso dopo aver provato 0.1wt%, 0.2wt% e 1wt%. Mentre nel caso della percentuale più bassa l'effetto sull'adesione del PEDOT:PSS a blend è risultato limitato, le due concentrazioni intermedie sono state scartate perché la resistività della strip di PEDOT:PSS si attestava su valori maggiori di quelli della concen-

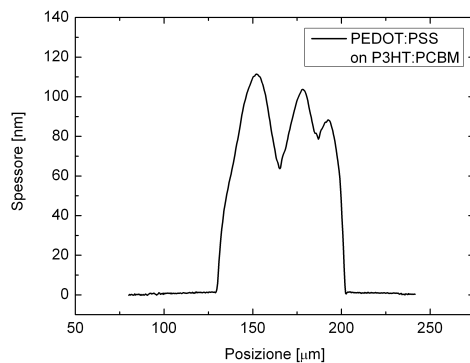


Figura 3.15: Profilo di un layer di PEDOT:PSS deposto sopra il materiale attivo di un dispositivo.

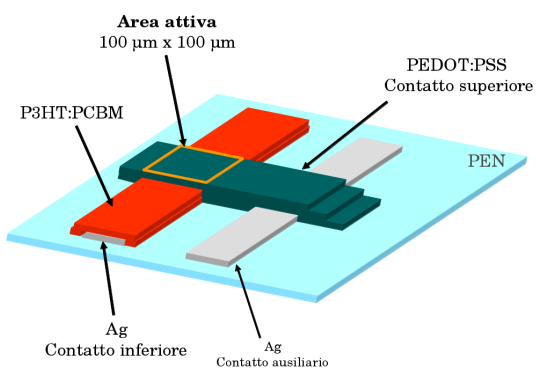


Figura 3.16: Schema del fotorivelatore completo.

<pre> pedot set reference current current * 0.0 0.0 0.0 set fly on 10 0 beginpolycurve 0 0.05 0 0 1 1 0.0 0.0 1.0 0.0 endpolycurve movetomaintenance trigger cont on </pre>

Tabella 3.8: Script di stampa del PEDOT:PSS.

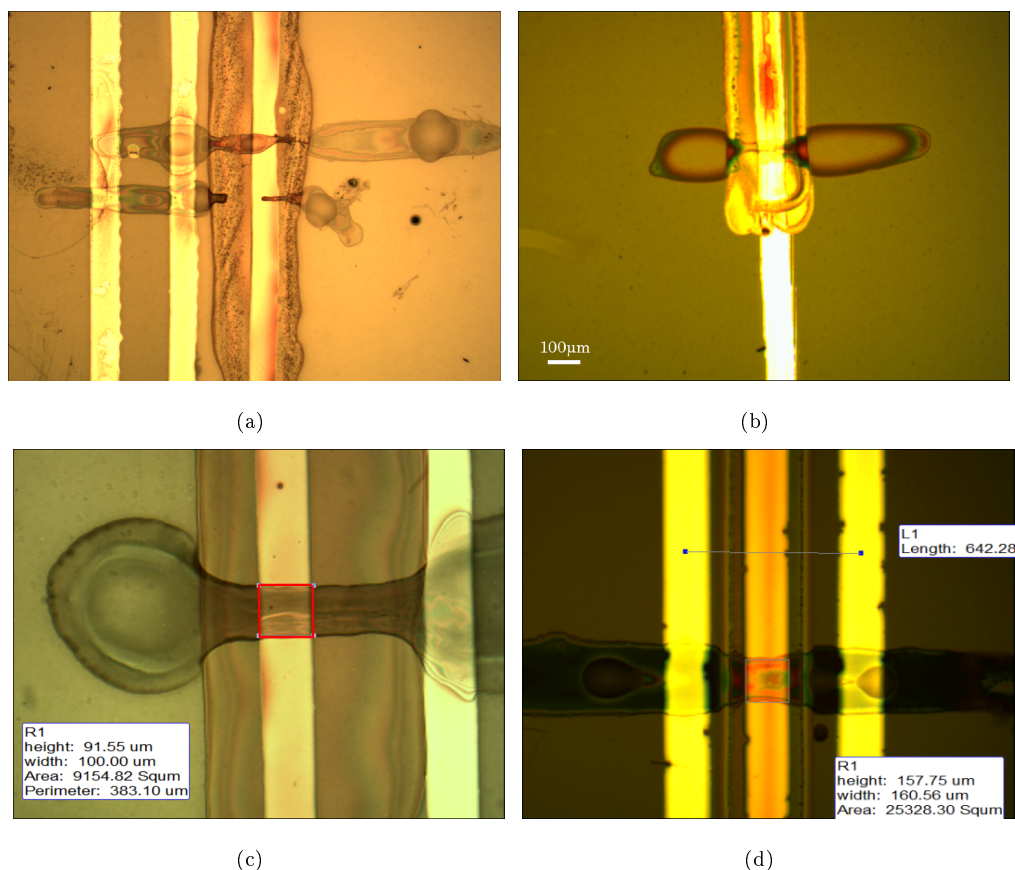


Figura 3.17: Risultati della stampa del PEDOT:PSS: senza (a) e con aggiunta di Zonyl FS-300 all'1wt% (b), 10wt% (c) e struttura utilizzata per la misura della resistenza della striscia di PEDOT:PSS (d).

trazione maggiore (Tab. 3.9, fig. 3.17). Superando il valore di 10wt% la stampa stabile, almeno con i nozzles utilizzati, è risultata impossibile. Nel caso di layer attivi ottenuti da soluzioni di blend a 30mg/mL non è sufficiente l'azione del surfattante, ma bisogna lasciare il campione in aria per circa due ore prima di procedere con la stampa, in modo che l'interazione del materiale attivo con l'ossigeno e il vapore acqueo lo renda più idrofilico, o sovrapporre più strisce di PEDOT:PSS.

Una possibilità vagliata per favorire la deposizione del PEDOT:PSS sul layer attivo è stata quella di rendere quest'ultimo più idrofilico tramite un trattamento in plasma di ossigeno[52]. Pur variando la potenza e il tempo di esposizione alla plasma e giungendo anche ai valori minimi controllabili dallo strumento a nostra disposizione ($P = 8W$ per 12s) questo trattamento risulta sì efficace per una buona deposizione dell'elettrodo superiore, ma

Concentrazione surfattante	Resistenza [$k\Omega/\square$]
1wt%	> 100
10wt%	1 – 100

Tabella 3.9: Resistenze delle strip di PEDOT:PSS misurate applicando una tensione alle strip di Argento laterali e misurando la corrente. Le resistenze riportate sono pari a metà della resistenza misurata poiché in prima approssimazione la corrente fotogenerata attraversa metà della strip di PEDOT:PSS durante il normale funzionamento.

completamente deleterio per il layer attivo, tanto che i dispositivi non rispondono alla luce.

Capitolo 4

Caratterizzazione e sviluppo del fotodiode

In questo capitolo verranno presentati i risultati sperimentali della caratterizzazione dei dispositivi delineando le linee che hanno guidato le variazioni apportate al dispositivo con l'obiettivo di ottimizzarne le prestazioni.

4.1 Le misure effettuate

Dei campioni sono state misurate le curve tensione-corrente in buio ed esposti alla luce in glove box in atmosfera di azoto con una probe station. Tali curve danno una prima indicazione sul funzionamento del dispositivo e permettono di studiarlo dal punto di vista della sua caratteristica statica. Contattando i dispositivi con le punte di un prober si è tenuto a massa l'elettrodo di PEDOT:PSS ed è stata variata in modo lento (gradini di $10mV$ ogni $500ms$) la tensione all'elettrodo di Argento. Con un Agilent B1500A Semiconductor Device Analyzer sono state misurate le correnti nel caso di dispositivo tenuto al buio o illuminato tramite la luce bianca del microscopio annesso al prober.

In seguito i dispositivi sono stati messi in alto vuoto ($\sim 10^{-6}mBar$) e sono state misurate l'efficienza quantica esterna, in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente, della potenza incidente e della polarizzazione inversa applicata al fotodiode. Le misure sono state effettuate illuminando il dispositivo con led con stretto spettro di emissione, posto a distanza fissa, comandato in modo da ottenere impulsi di luce di durata di $500\mu s$ ripetuti ogni $100ms$. La fotocorrente generata è stata amplificata tramite un circuito a transimpedenza,

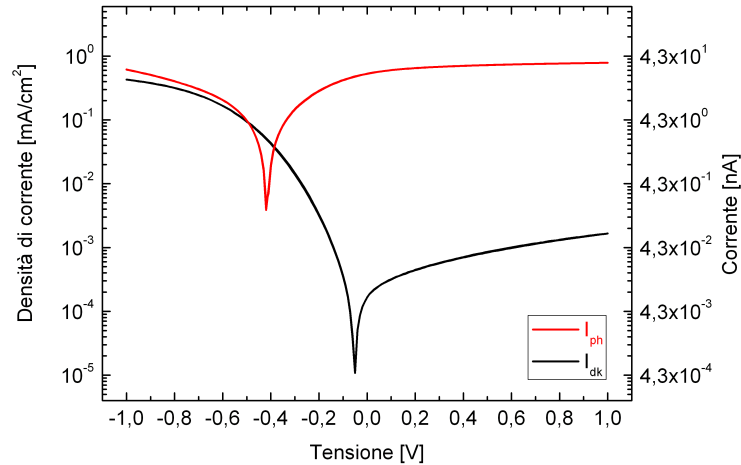


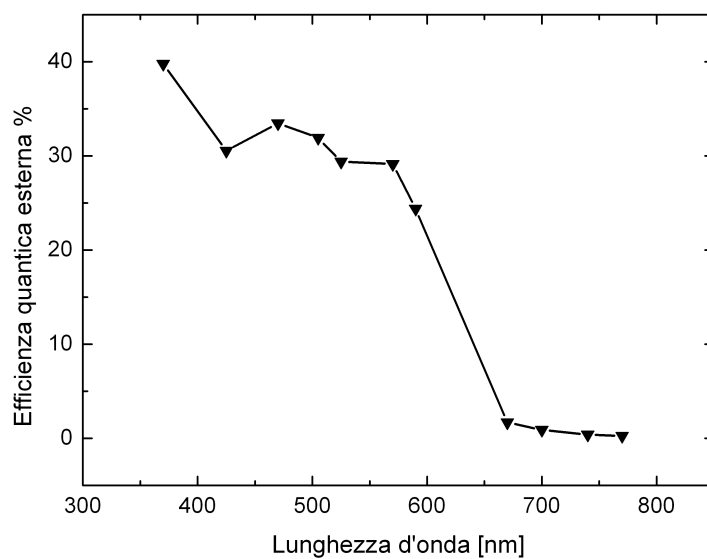
Figura 4.1: Caratteristiche tensione-corrente del dispositivo migliore.

con guadagno opportuno, in modo che l'impulso di tensione di uscita potesse essere letto comodamente tramite un oscilloscopio. I dispositivi, salvo dove indicato diversamente, sono stati polarizzati a $1V$ in inversa.

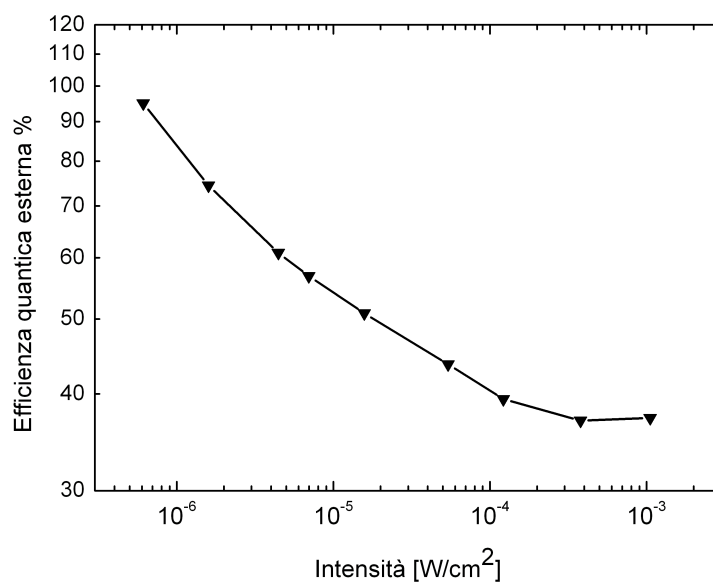
Infine sono state fatte misure di risposta in frequenza per determinare la frequenza di taglio del dispositivo. Tale misura è stata effettuata con un Network Analyzer applicando al led una continua, che porta ad irraggiare il led con un'intensità di $9 \cdot 10^{-5} W/cm^2$, a cui è sovrapposto un segnale sinusoidale la cui frequenza varia nell'intervallo che va da $5Hz$ a $30MHz$.

Le misure di efficienza quantica in funzione dall'intensità e quella in frequenza sono effettuate illuminando i dispositivi con il led con lunghezza d'onda di $570nm$. In corrispondenza di questa λ molti dispositivi misurati hanno presentato un picco di efficienza ed, inoltre, i $570nm$ si avvicinano alla lunghezza d'onda emessa dallo scintillatore a CsI(Tl) scelto per la realizzazione della matrice. Mentre la fabbricazione è avvenuta in aria, per le misure si è lavorato in atmosfera controllata o in vuoto poiché il P3HT è molto sensibile alla presenza di ossigeno che ne causa l'ossidazione degradandone le prestazioni.

I dispositivi migliori per efficienza quantica esterna hanno $\eta = 33.5\%$ al picco, collocato a $470nm$, e del 29.1% a $570nm$ per intensità incidenti di $18.3mW/cm^2$ e $1.3mW/cm^2$ rispettivamente. La frequenza di taglio a $-3dB$ è di $12kHz$ per $\lambda = 570nm$, mentre le densità di corrente di buio misurate a $1V$ in inversa sono dell'ordine $1.5\mu A/cm^2$ (Fig. 4.1 - 4.3).



(a)



(b)

Figura 4.2: Prestazioni del dispositivo migliore: efficienza quantica esterna in funzione della lunghezza d'onda (a) e dell'intensità incidente alla lunghezza d'onda di 570nm (b).

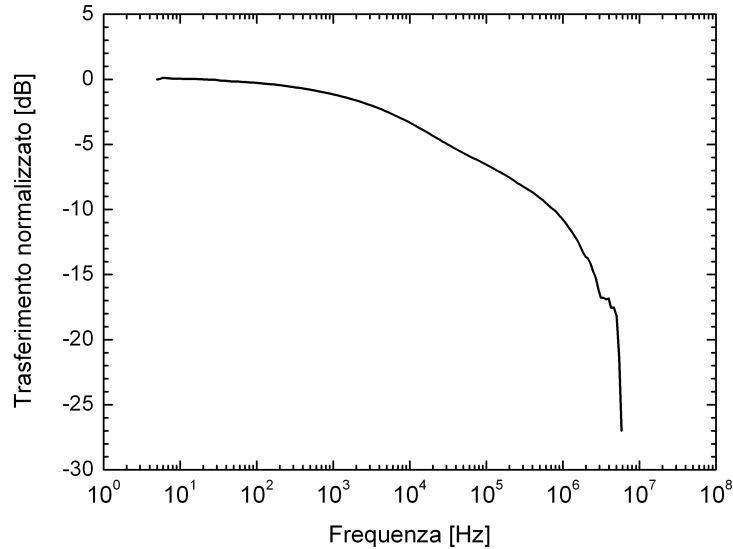


Figura 4.3: Risposta in frequenza del dispositivo migliore illuminato a 570nm.

4.2 Gli sviluppi basilari

Per realizzare dispositivi funzionanti, cioè che presentino un rapporto tra corrente a dispositivo illuminato e in buio maggiore di 10, polarizzabili a tensioni di almeno 1V e con efficienze quantiche esterne superiori all'1% sono necessari alcuni passi di processo fondamentali. Alcuni di questi sono già stati citati quando si è descritta la fabbricazione dei dispositivi, come appunto l'aggiunta di un surfattante al PEDOT:PSS e la stampa di materiale attivo e elettrodo superiore a temperatura del substrato di 40°C. Prenderemo ora in considerazione questi step dal punto di vista dei parametri fotoelettrici precedentemente citati.

4.2.1 Lo Zonyl

Si è già detto (§3.4.3) in merito all'importanza di aggiungere un surfattante all'inchiostro di PEDOT:PSS per favorirne l'adesione al layer attivo idrofobo. Riportiamo in figura 4.4 le curve caratteristiche tensione-corrente di un dispositivo senza e con tale aggiunta evidenziando la notevole differenza dei valori di densità di fotocorrente ottenuti, di più di tre ordini di grandezza. Il miglioramento visto è imputabile al miglioramento dell'interfaccia tra elettrodo superiore e materiale attivo indotto dall'aggiunta della Zonyl al PEDOT:PSS che favorisce la raccolta delle cariche.

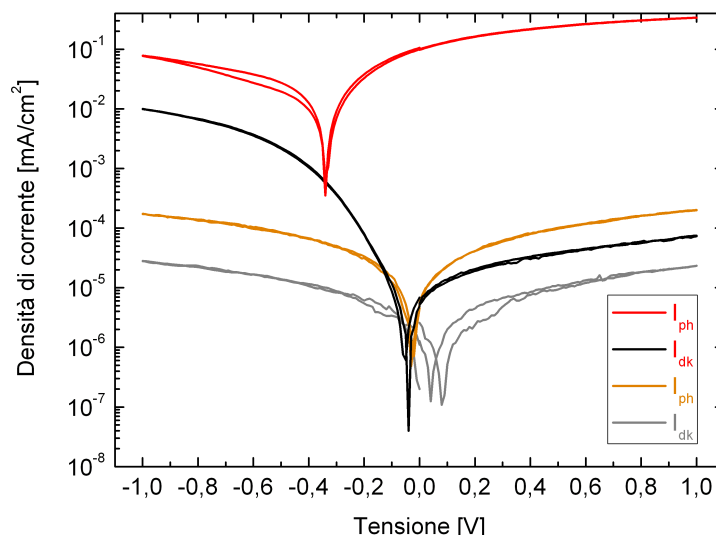


Figura 4.4: Caratteristiche tensione-corrente dei rivelatori realizzati aggiungendo il surfattante al Clevios P Jet N (curve rossa e nera) o meno (curve arancione e grigia). La misura è stata effettuata su un dispositivo con concentrazione del blend di 20mg/mL con contatto di Argento funzionalizzato con PEI.

4.2.2 Il riscaldamento del substrato

In letteratura[53][50] sono stati mostrati i vantaggi morfologici del mantenere la temperatura del substrato a 40°C sia durante la stampa del materiale attivo, sia durante quella del PEDOT:PSS. In accordo a ciò si sono ottenuti dispositivi migliori nel caso di substrato riscaldato (Fig. 4.5). Oltre ad avere un leggero aumento della fotocorrente, il beneficio principale si trae dalla diminuzione della corrente di buio, di poco meno di un ordine di grandezza. Si passa cioè da un rapporto luce/buio di 2 a uno di 10. Questo può essere spiegato se si considera che il riscaldamento del piatto porta all'evaporazione più veloce dei solventi dei materiali depositi, che quindi hanno meno possibilità di danneggiare i layer sottostanti.

4.2.3 La funzionalizzazione dell'elettrodo di Argento

Per poter polarizzare i dispositivi descritti fin qui a tensioni maggiori di un centinaio di mV occorre un passaggio ulteriore rispetto a quelli presentati nel capitolo precedente: dopo la deposizione dell'Argento è stata spinnata su di esso una soluzione di Polietilenimina ramificata (PEI) in acqua e Metossietanolo. Questo passaggio permette di ridurre la funzione

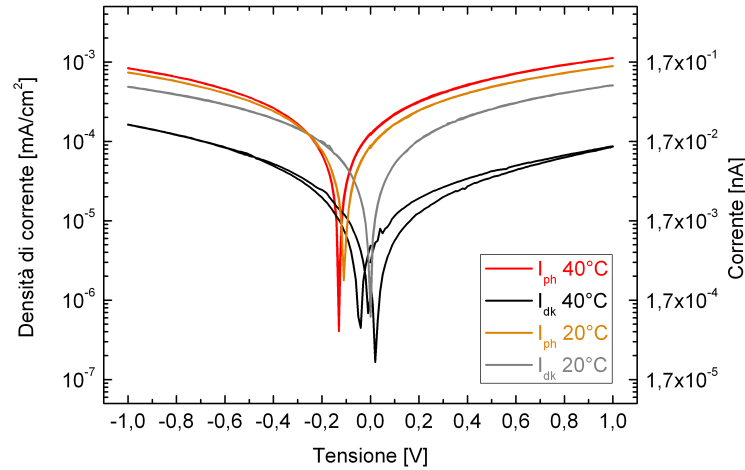


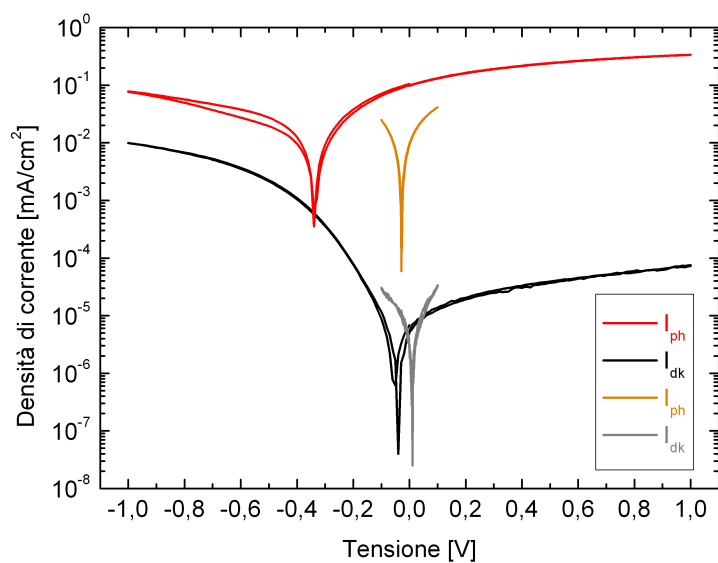
Figura 4.5: Caratteristiche tensione-corrente dei rivelatori realizzati stampando materiale attivo e elettrodo superiore a temperatura ambiente (curve arancione e grigia) o mantenendo il substrato a $40^{\circ}C$ (curve rossa e nera). La misura è stata effettuata su un dispositivo con concentrazione del blend di $20mg/mL$ e senza l'aggiunta di Zonyl al PEDOT:PSS.

lavoro dell'elettrodo su cui il PEI viene fisisorbito [54]. Nel nostro caso si rileva come questo produca uno spostamento della tensione di circuito aperto (V_{oc}), intorno a $-400mV$ circa, e si ottenga un fotodiode con un certo rapporto di rettificazione, superiore al centinaio, che presenta un regime di inversa per tensioni positive applicate all'elettrodo di Argento e uno di diretta per polarizzazioni opposte (Fig. 4.6(a)). I dispositivi ottenuti così non presentano problemi di instabilità della corrente che altrimenti insorgono per polarizzazioni maggiori di circa $100mV$ sia in diretta che in inversa (Fig. 4.6(b)), anche se quale sia la relazione di ciò con la funzionalizzazione dell'Argento non è chiara.

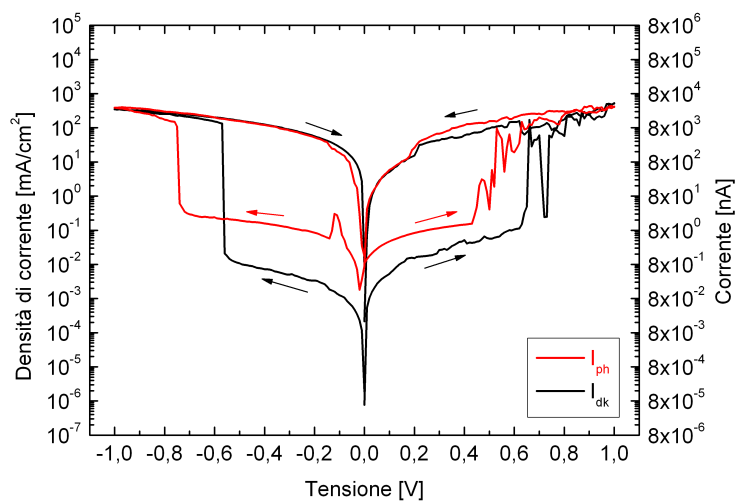
Un dispositivo realizzato senza l'aggiunta dello step di funzionalizzazione dell'Argento, polarizzato a $100mV$ in inversa, ha una $\eta = 3,5\%$ per $\lambda = 570nm$, mentre con lo step di funzionalizzazione si ottengono facilmente efficienze superiori al 10%.

4.3 Interventi migliorativi

Per incrementare l'efficienza quantica e la velocità del dispositivo sono stati esplorati vari interventi per migliorare la morfologia del blend attivo, apportando variazioni sia dal punto di vista del processo che per quanto riguarda il post-processing. Sul primo fronte si è intervenuti andando a variare la concentrazione del blend in soluzione e testando due possibili



(a)



(b)

Figura 4.6: Confronto tra le caratteristiche tensione-corrente dei fotorivelatori realizzati con l'elettrodo di Argento non funzionalizzato e funzionalizzato con la deposizione di PEI (a), si che nel caso senza PEI la misura ha un senso solo fino a circa 100mV (b). La misura è stata effettuata su un dispositivo con concentrazione del blend di $20\text{mg}/\text{mL}$ e con l'aggiunta del $10\text{wt}\%$ di Zonyl al PEDOT:PSS.

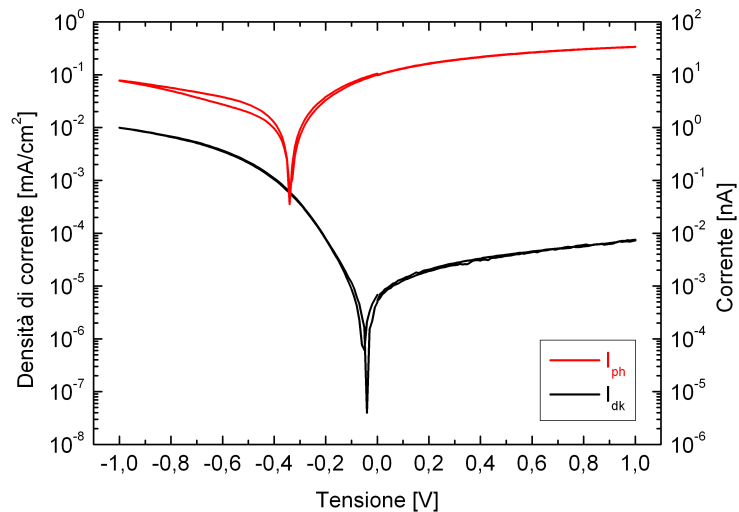
scelte per il solvente principale. In merito agli interventi effettuati una volta realizzato il fotodiodo sono stati fatti thermal e solvent annealing a varie temperature e durate ed un'esposizione prolungata alla luce di un simulatore solare. Quanto fatto va nella linea di migliorare la segregazione tra donore e accettore giungendo a un ottimo tra la dissociazione dell'eccitone e il trasporto di carica (§3.1.1). Procediamo ora considerando ad uno ad uno questi interventi e commentandone i risultati. Tutto ciò che si dirà in seguito, salvo dove diversamente specificato, si riferisce a fotorivelatori con contatto di Argento funzionalizzato con PEI, materiale attivo costituito da blend P3HT:PCBM (1:1), contatto superiore in PEDOT:PSS a cui è stato aggiunto il 10wt% di Zonyl FS-300; gli ultimi due strati stampati entrambi con substrato a 40°C.

4.3.1 Variazioni della concentrazione del blend in soluzione

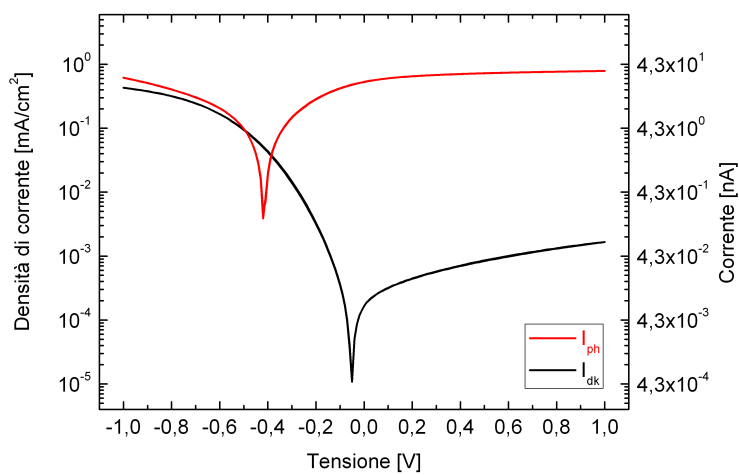
Cambiare la concentrazione del blend nell'inchiostro da stampare si ripercuote sullo spessore (Tab. 3.6) e sulla morfologia del film depositato, comportando variazioni sull'efficienza dei dispositivi. Al di sotto dei 20mg/mL i film risultano molto poco spessi ($\sim 20nm$) e le efficienze irrisorie, mentre al di sopra dei 30mg/mL si inizia ad incorrere nei limiti di solubilità del P3HT in diclorobenzene e quindi la stampa diventa sempre più problematica. Entro questi estremi abbiamo testato tre possibili miscele: 20mg/mL, 24mg/mL e 30mg/mL. Su questa linea si è stati guidati dall'idea che aumentare lo spessore del layer attivo potesse favorire l'assorbimento e quindi incrementare l'efficienza. Si è visto come i materiali organici abbiano un buon coefficiente di assorbimento e quindi incrementi anche minimi di spessore corrispondono a un buon aumento in assorbimento. Nel nostro caso, ipotizzando un coefficiente di assorbimento $\alpha = 2 \cdot 10^5 cm^{-1}$, passando dallo spessore di 80nm a quello di 145nm (Tab. 3.6), l'assorbimento aumenta dall'80% al 94.5%. L'assorbimento tuttavia non è l'unico a concorrere alla formazione dell'efficienza quantica e andrà considerata anche la capacità del fotodiodo di trasportare e raccogliere le cariche agli elettrodi. Questo è dipendente in gran parte dalla morfologia del layer attivo, aspetto non facilmente quantificabile. Esplorare più concentrazioni e vagliarne i risultati permetterà quindi di stabilire qual è effettivamente la condizione migliore.

Dai grafici delle caratteristiche tensione-corrente (Fig. 4.7) possiamo notare come le densità di fotocorrente si attestano attorno alle centinaia di $\mu A/cm^2$, mentre quelle di buio sono di due o più ordini di grandezza più basse, per le due concentrazioni minori.

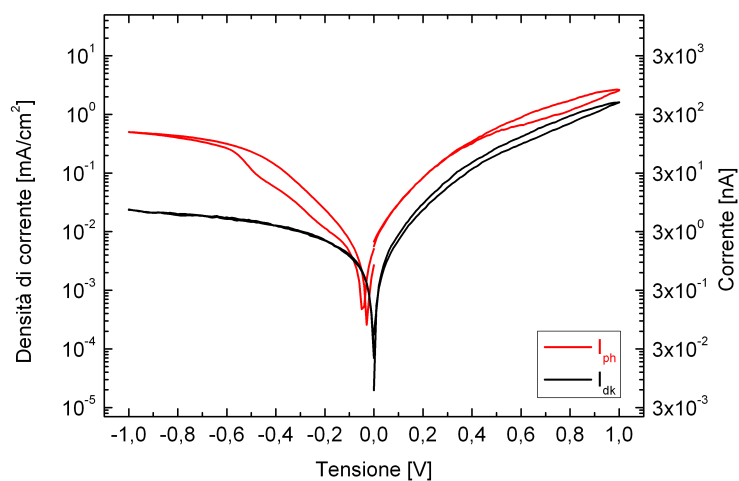
Un commento a parte merita il dispositivo a 30mg/mL (Fig. 4.7(c)), si nota, infatti, che i regimi di inversa e diretta si invertono e la tensione di circuito aperto torna ad essere



(a)



(b)



(c)

Figura 4.7: Caratteristiche tensione-corrente e dei fotorelettori realizzati a 20mg/mL (a), 24mg/mL (b), 30mg/mL in DCB (c).

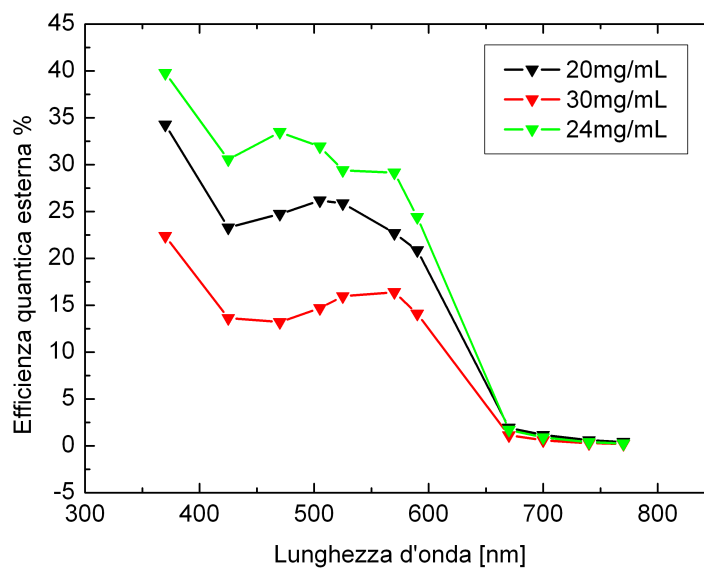


Figura 4.8: Spettro di efficienza quantica esterna.

circa pari a $0V$, come per i dispositivi senza funzionalizzazione dell'elettrodo di Argento. Per il fotorivelatore di cui è riportata la caratteristica il rapporto di rettificazione rimane comunque circa pari a 100, ma per altri dispositivi la rettificazione è quasi assente. Questi fatti suggeriscono che il sottile layer di PEI, legato all'elettrodo di Argento solo molto debolmente, è stato danneggiato o rimosso. Tenendo presente che la deposizione del layer attivo del fotodiode a $30mg/mL$ è avvenuta senza riscaldamento del substrato, per il motivo detto nel paragrafo 3.4.2, l'intervallo di tempo di asciugatura dell'inchiostro depositato si allunga in modo notevole rispetto ai casi a 20 e $24mg/mL$ e quindi il PEI ha maggiori possibilità di fluire via dall'interfaccia.

Si riportano in figura 4.8 i risultati migliori ottenuti per gli spettri di efficienza quantica in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente per le varie concentrazioni. Si noti che si sono riusciti ad ottenere buoni valori di η al picco per tutte e tre le concentrazioni, giungendo fino a 33.5% per il $24mg/mL$. Tali risultati sono in accordo con quanto osservato per le fotocorrenti.

Per quanto riguarda la dipendenza dell'efficienza quantica dall'intensità della radiazione

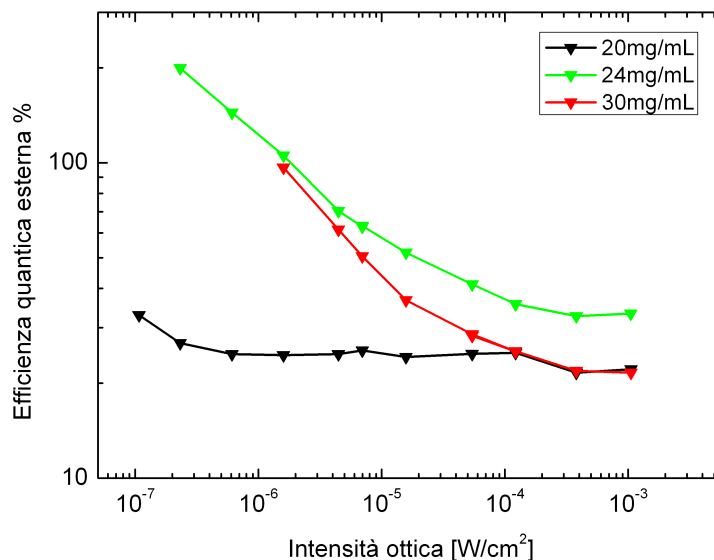


Figura 4.9: Efficienza quantica esterna in funzione dell'intensità incidente per le tre concentrazioni testate.

incidente (Fig. 4.9) si possono fare alcuni commenti: il dispositivo a 20mg/mL presenta un andamento sostanzialmente costante, mentre per gli altri fotorivelatori questo non è più vero. Si notano, nello specifico, due regioni: una a intensità basse in cui η varia in modo significativo al variare dell'intensità, l'altra alle intensità maggiori nella quale la dipendenza diminuisce. Inoltre è significativo il fatto che a basse potenze incidenti l'efficienza quantica supera il 100% e denota che è presente un meccanismo di moltiplicazione interna: ciò fa supporre che il rivelatore si stia comportando da fotoconduttore.

Questo fenomeno, analizzato e modellizzato in [55], nell'ipotesi di una densità degli stati esponenziali per il portatore mobile, una DOS spesso assunta nel caso dei semiconduttori organici, generalmente interviene quando un tipo di portatore ha una mobilità trascurabile e viene rapidamente intrappolato, mentre l'altro può giungere liberamente al contatto. Se il contatto è ohmico imporrà la neutralità elettrica e quindi per ogni portatore mobile che viene raccolto all'elettrodo un altro ne sarà iniettato finché non si verifica una ricombinazione tra il portatore mobile e quello intrappolato. Dato che per ogni fotone assorbito può fluire nel dispositivo più di un portatore mobile l'efficienza quantica può giungere ad essere superiore al 100%. Il modello prevede un andamento sublineare della fotocorrente rispetto alla potenza incidente con legge di potenza giustificata dal fatto che a rate di fotogenerazione maggiore sono presenti più portatori intrappolati e quindi la vita media del portatore mobile e il

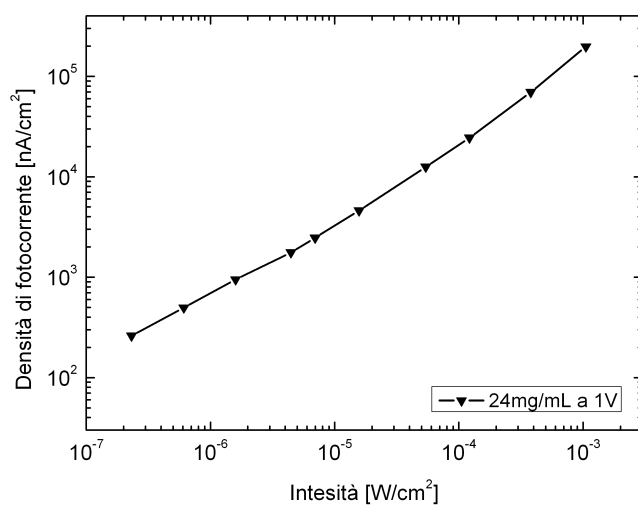
guadagno di fotoconduttività diminuiscono. Per lo stesso motivo i tempi di discesa della risposta a un impulso luminoso, che sono legati alla dinamica di ricombinazione, decrescono all'aumentare dell'intensità ottica. Infine si trova che il prodotto tra la fotocorrente e il tempo di discesa è indipendente dalla potenza incidente poiché entrambe legate all'intensità ottica da legge di potenza, ma con esponenti che sono l'uno l'opposto dell'altro.

Nel nostro caso le misure concordano con gli andamenti attesi (Fig. 4.10) e il prodotto tra densità di fotocorrente e tempo di discesa è ragionevolmente costante nella regione di basse intensità ottiche (Fig. 4.11), come atteso dal modello.

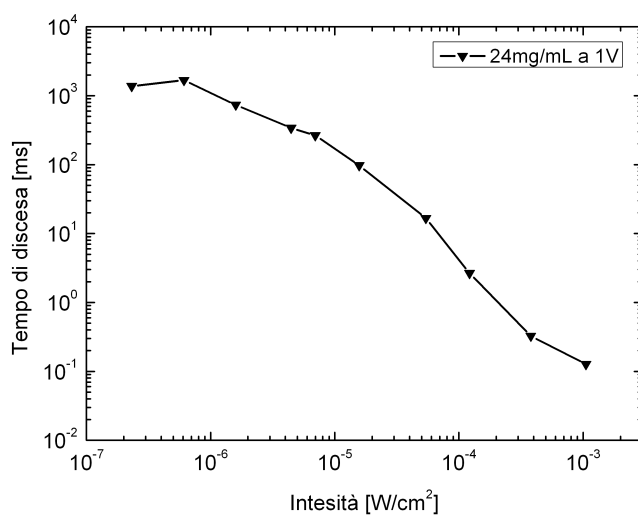
Alle alte potenze ottiche i tempi di discesa non seguono più l'andamento mostrato alle quelle basse, ma decrescono più velocemente all'incrementare della potenza (Fig. 4.10(b)), mentre l'efficienza quantica tende ad essere meno dipendente dalla potenza incidente (Fig. 4.9). Ciò è spiegabile considerando di avere contatti non perfettamente ohmici che, in particolare per i flussi di corrente maggiori che si hanno per le intensità incidenti alte, non riescono a garantire la neutralità elettrica. In questa regione il dispositivo avrà un comportamento più simile a quello di un fotorivelatore.

La misura in frequenza evidenzia un andamento simile per i dispositivi realizzati con le varie concentrazioni di blend (Fig. 4.12(a)) con frequenze di taglio a $-3dB$ attorno a $1kHz$. Solo il fotorivelatore a $24mg/mL$ è più veloce degli altri, con il taglio a $12kHz$. Dato che la misura viene fatta nell'intorno di $9 \cdot 10^{-5}W/cm^2$, i fotodiode a 24 e $30mg/mL$ si trovano nella regione di transizione tra il regime fotoconduttivo e quello in cui il comportamento è da fotorivelatore. Si noti che la pendenza con cui scendono le risposte in frequenza non è immediatamente di $-20dB/dec$, come ci si aspetterebbe nel caso di un sistema a singolo polo, ma minore ($\sim -4dB/dec$). Le dinamiche in gioco sono quindi più complesse del solo meccanismo di trasporto di carica che implica un certo tempo di transito delle cariche nel layer attivo, ma ci sono più fenomeni che entrano in gioco, che interessano anche le interfacce tra i materiali, ad esempio fenomeni di intrappolamento e rilascio di carica. Il modello equivalente per il fotorivelatore quindi non può essere unicamente quello riportato in figura 1.2.

In letteratura i valori riportati per le frequenze di taglio vanno da $1kHz$ a $1MHz$ e, di conseguenza, i parametri legati alla velocità del fotorivelatore sono suscettibili di ulteriori



(a)



(b)

Figura 4.10: Densità di fotocorrente (a) e tempo di discesa 90% – 10% della risposta a un impulso luminoso (b) per il fotorivelatore a 24mg/mL.

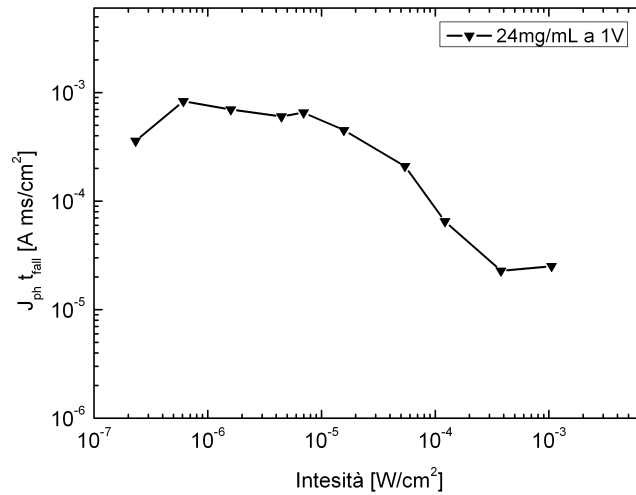
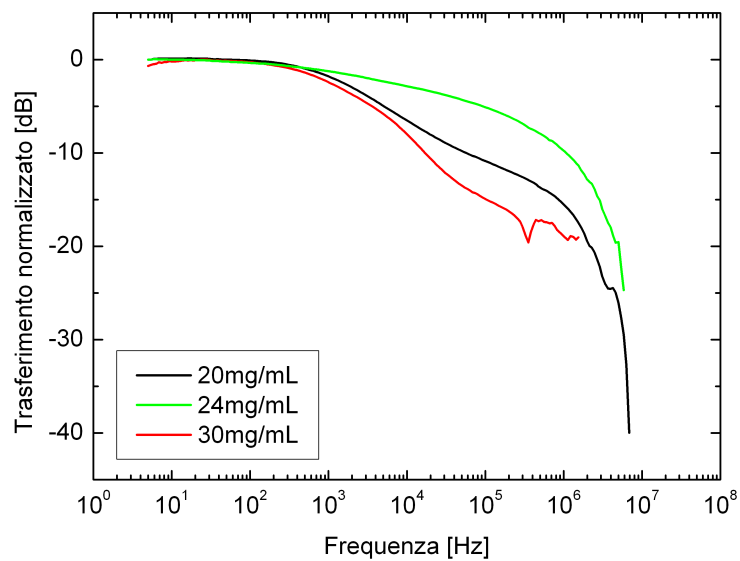


Figura 4.11: Prodotto tra densità di fotocorrente e tempo di discesa della risposta a un impulso luminoso.

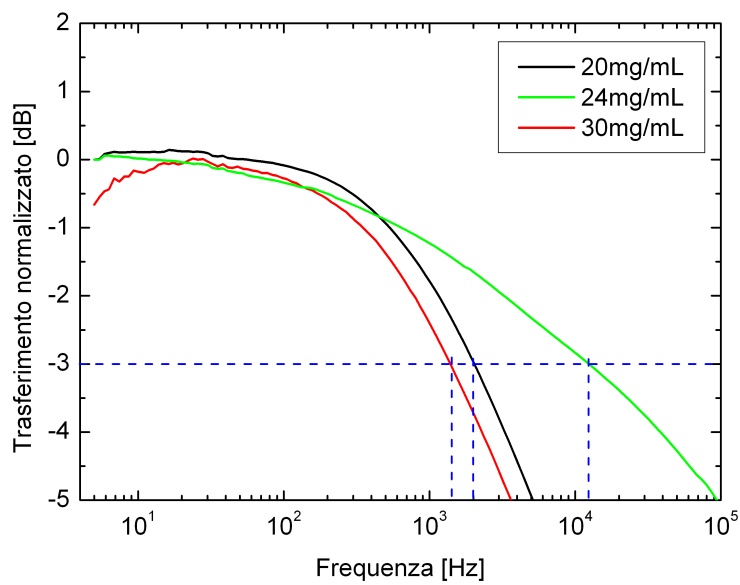
miglioramenti. In quest'ottica sono state apportate le altre modifiche come si accennava nell'introdurre la sezione 4.3.

4.3.2 L'ablazione laser

Dato che l'illuminazione del dispositivo avviene non solamente sull'area attiva, ma anche nelle porzioni circostanti, è stato necessario accertarsi che non fosse la lenta raccolta delle cariche fotogenerazione nelle zone esterne all'area attiva a rallentare il fotodiode, infatti, sebbene il campo elettrico sia minore rispetto a quello della zona di sovrapposizione degli elettrodi, tuttavia non è nullo. Inoltre potrebbero esserci dei fenomeni di diffusione dei portatori. Per verificare questa ipotesi si è proceduto andando a isolare la zona attiva incidendo con la luce di un laser a femtosecondi sul contorno di tale zona. Un laser a femtosecondi, infatti, permette di ottenere ablazioni precise e riproducibili con facilità poiché le alte intensità di picco sono sufficienti per ionizzare un gran numero di materiali indipendentemente dalla loro condizione iniziale. Per via del fatto che l'assorbimento di energia da parte del materiale avviene per tempi dell'ordine del picosecondo il trasferimento di calore e il movimento idrodinamico sono trascurabili [56]. Impostando opportunamente potenza e rate degli impulsi, velocità di scansione e profondità di fuoco del laser è possibile andare ad ablatte unicamente



(a)



(b)

Figura 4.12: Trasferimento del fotodiode alle varie frequenze (a) e dettaglio del taglio a $-3dB$ (b).

Parametro	1,2-DCB	1,2,4-TCB
Punto di ebollizione	180°C	214°C
Tensione di vapore	1.2mmHg	1mmHg
Densità	1.306g/mL	1.454g/mL

Tabella 4.1: Dati in merito ai due solventi usati: 1,2-diclorobenzene e 1,2,4-triclorobenzene.

il blend P3HT:PCBM senza danneggiare la strip di Argento sottostante (Fig. 4.13(b)).

Le misure di risposta in frequenza migliorano ma solo leggermente nel caso di dispositivi ablati rispetto a quelli originari. Questo fa concludere che non sono effetti di contorno a limitare la velocità dei fotorivelatori in questione.

4.3.3 Cambiamento di solvente

La scelta di sperimentare un dispositivo realizzato con la deposizione del blend avvenuta tramite un inchiostro in cui il solvente principale è triclorobenzene anziché diclorobenzene va nella direzione di modificare la morfologia del layer attivo per poter favorire il trasporto. La differenza tra i due solventi è, infatti, nel loro temperatura di ebollizione (Tab. 4.1).

Questo, unitamente al fatto che la stampa del blend a 30mg/mL, su cui è stato fatto questo esperimento, è avvenuta con substrato a temperatura ambiente, ha l'effetto di allungare il tempo di asciugatura dell'inchiostro deposto. Si tenta in questo modo di favorire una certa segregazione di fase tra specie donore e specie accettore per migliorare il trasporto dei portatori. Se ciò avvenisse ci si aspetterebbe un miglioramento della velocità del dispositivo rivelato da un innalzamento della frequenza di taglio. Sebbene il film sia più rugoso e quindi le specie meglio separate, come suggerito dalla misura del profilo (Fig. 3.14(d)), non si ottiene il miglioramento sperato, come si può vedere dal grafico del trasferimento del dispositivo (Fig. 4.15(c)), si incorre anzi in un peggioramento.

Le cause principali possono essere due: la perdita dell'effetto benefico della funzionalizzazione dell'elettrodo d'Argento e il fatto che già negli altri casi la segregazione di fase è buona al punto da non limitare il trasporto, mentre sono altri i meccanismi limitanti che peggiorano cambiando solvente principale (dissociazione dell'eccitone, raccolta alle interfacce).

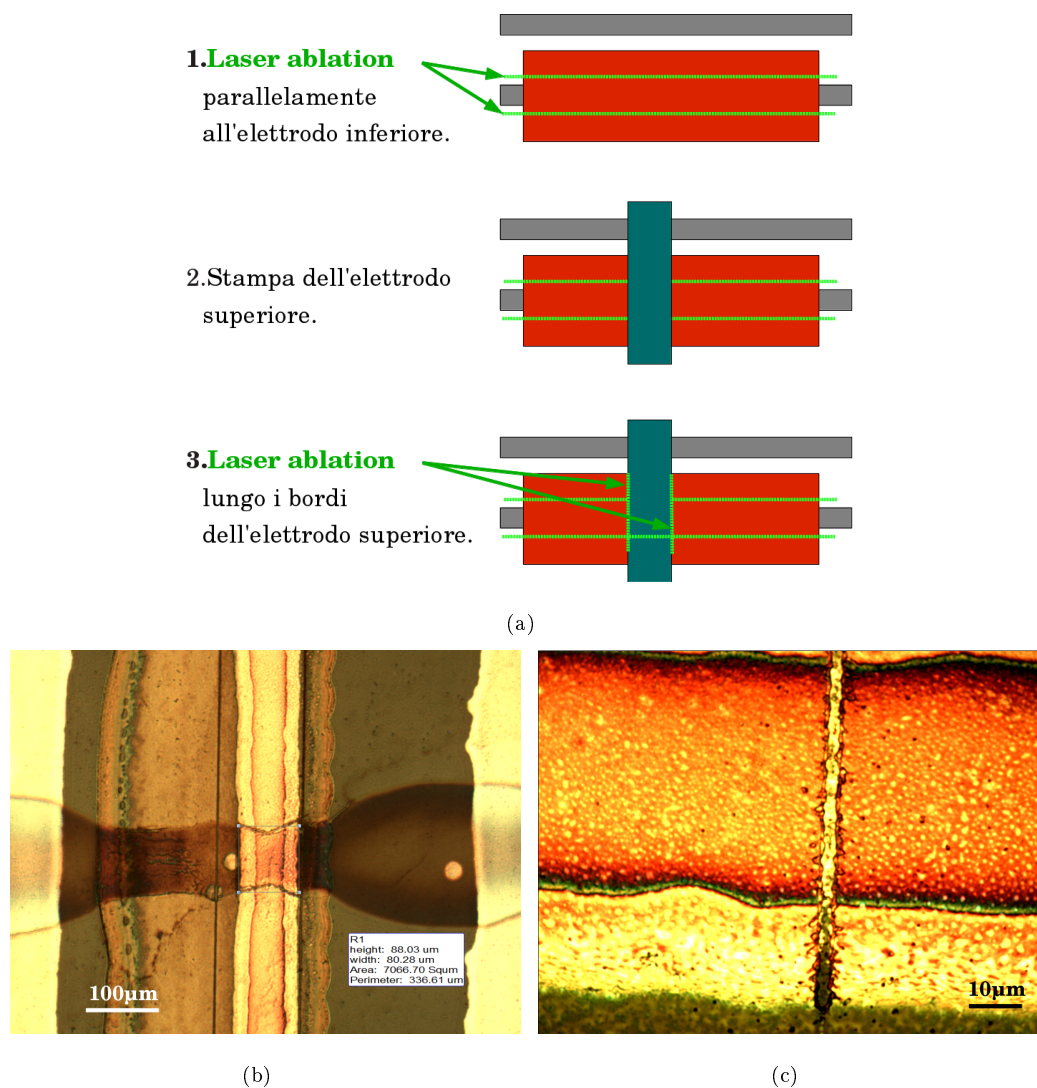
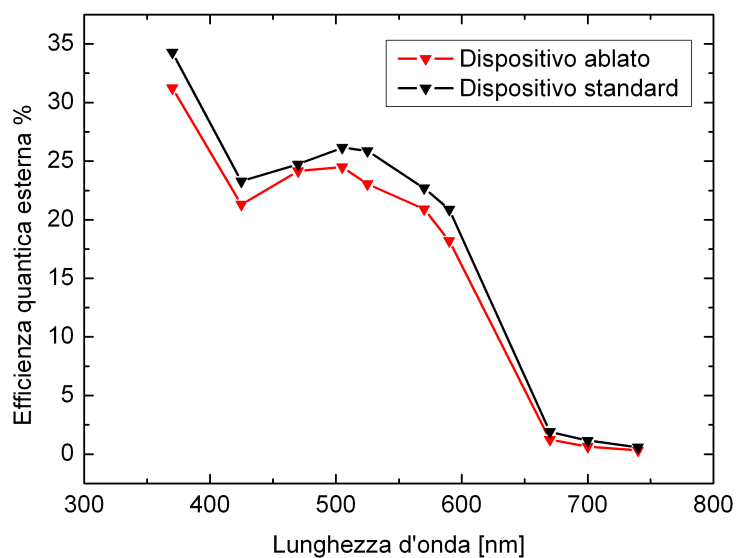
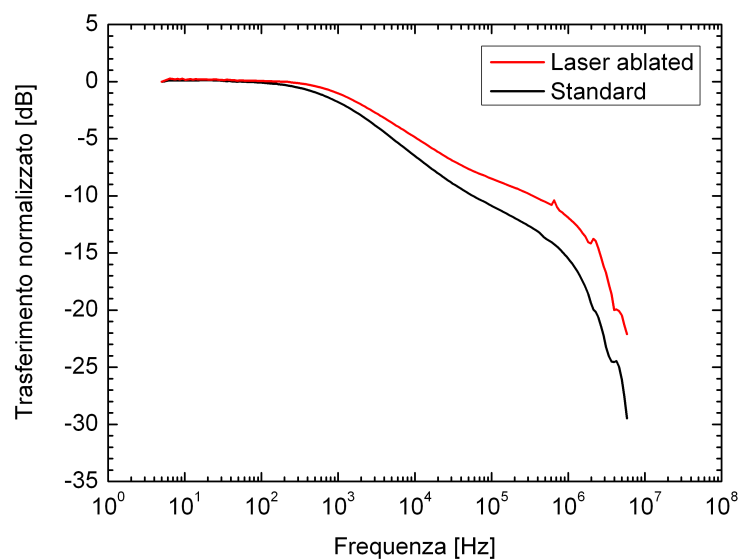


Figura 4.13: L'ablazione laser del materiale attivo è stata compiuta con un laser a femtosecondi nel verde, focalizzandone il fascio sulla superficie del layer da tagliare con un obiettivo 20x. Dopo aver depositato il P3HT:PCBM, si è proceduto con le due ablazioni parallele alla strip di Argento ($Potenza = 7mW$, $Rate_{imp} = 2000imp/mm$, $Velocit = 0.1mm/s$) e successivamente, stampato l'elettrodo superiore, a lungo il contorno di quest'ultimo ($Potenza = 1mW$, $Rate_{imp} = 600imp/mm$, $Velocit = 0.1mm/s$). I tagli sono di larghi dai 2 ai 5 μm .



(a)



(b)

Figura 4.14: Confronto tra gli spettri di efficienza quantica (a) e le misure in frequenza (b) del dispositivo ablato (in rosso) e uno analogo non ablato (in nero). La misura è stata effettuata su un dispositivo con elettrodo inferiore funzionalizzato, concentrazione del blend di 20mg/mL e con l'aggiunta del 10wt% di Zonyl al PEDOT:PSS.

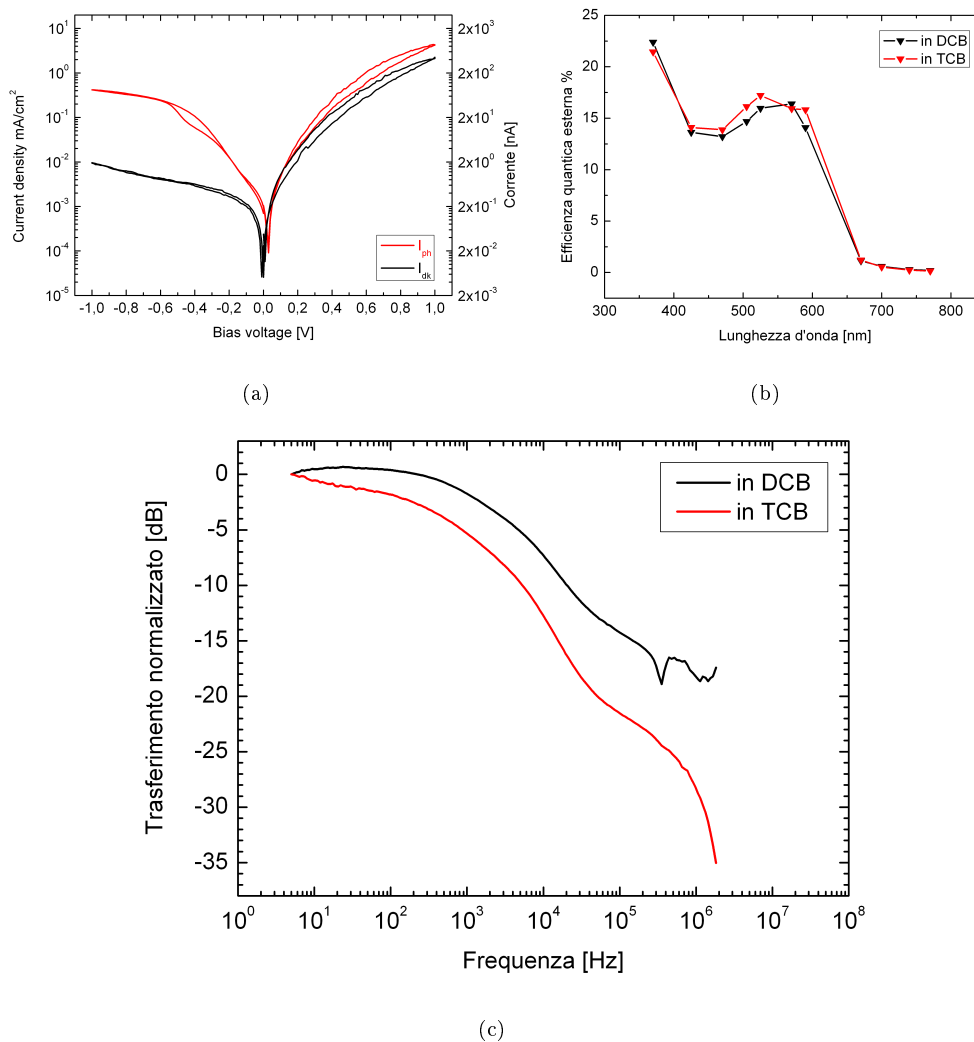


Figura 4.15: Caratteristiche tensione-corrente (a) e confronto tra gli spettri di efficienza quantica (b) e le misure in frequenza (c) del dispositivo a $30\text{mg}/\text{mL}$ in TCB (in rosso) e in DCB (in nero). La misura è stata effettuata su un dispositivo con elettrodo inferiore funzionalizzato e con l'aggiunta del $10\text{wt}\%$ di Zonyl al PEDOT:PSS.

4.3.4 L'annealing

Basandosi su quanto riportato in letteratura [57], per modificare dal punto di vista morfologico il layer attivo, favorendo la segregazione e la formazione di grani cristallini di P3HT e PCBM, si è ricorso anche a degli annealing sia in atmosfera di azoto (thermal annealing) che in atmosfera satura di solvente (solvent annealing). Sono state testate varie temperature (dai $60^{\circ}C$ ai $150^{\circ}C$), diverse durate (fino a 30 minuti) sia a dispositivo completo che prima della deposizione del PEDOT:PSS. Questo approccio, tuttavia, si è rivelato deludente per tutti i tentativi fatti: mentre la densità di fotocorrente rimane sostanzialmente invariata prima e dopo l'annealing, la densità di corrente di buio cresce all'aumentare dell'energia termica fornita (Fig. 4.16(a)). Dalle immagini al microscopio a forza atomica (AFM) si può apprezzare un cambiamento nella morfologia del layer attivo che diventa più rugoso al crescere della temperatura di annealing (Fig. 4.16(c) e 4.16(d)), il che suggerisce una segregazione maggiore tra donore e accettore.

La maggiore rugosità superficiale del materiale attivo ne comporta la riduzione di spessore in alcuni punti, andando a formare cammini lungo i quali il passaggio delle cariche è favorito rispetto al dispositivo non sottoposto ad annealing. Il conseguente peggioramento delle correnti di buio compromette il buon funzionamento del dispositivo e quindi si è scelto di accantonare questa soluzione.

4.3.5 Il light soaking

In letteratura[58] si trova traccia di un altro step di post-processing che permette di incrementare le prestazioni delle celle solari presentate: l'esposizione prolungata alla luce di un simulatore solare (light soaking). Stando a quanto pubblicato questo permette di migliorare la morfologia del blend andando a favorire la segregazione del P3HT, incrementandone la percentuale presente nella zona di interfaccia con l'elettrodo superiore, il che porterebbe a vantaggi dal punto di vista del trasporto e diminuirebbe l'iniezione di carica dai contatti. Nel caso riportato nel citato articolo il light soaking è stato fatto per due ore, sotto la luce AM1.5 di un simulatore solare, a dispositivo ultimato e sigillato. Per vincoli del setup di misura usato nel nostro caso, l'esposizione alla luce è stata effettuata a rivelatore ultimato e posto in vuoto, si perde così l'effetto termico associato all'illuminazione, che, tuttavia, a detta degli autori dell'articolo, non è il principale contributo al miglioramento di efficienza.

L'efficienza quantica e il trasferimento in frequenza del fotodiode non variano sostanzialmente a valle di questo esperimento. Anche in questo caso viene suggerito che la segregazione di fase nel materiale attivo è già buona pur senza sottoporlo a light soaking.

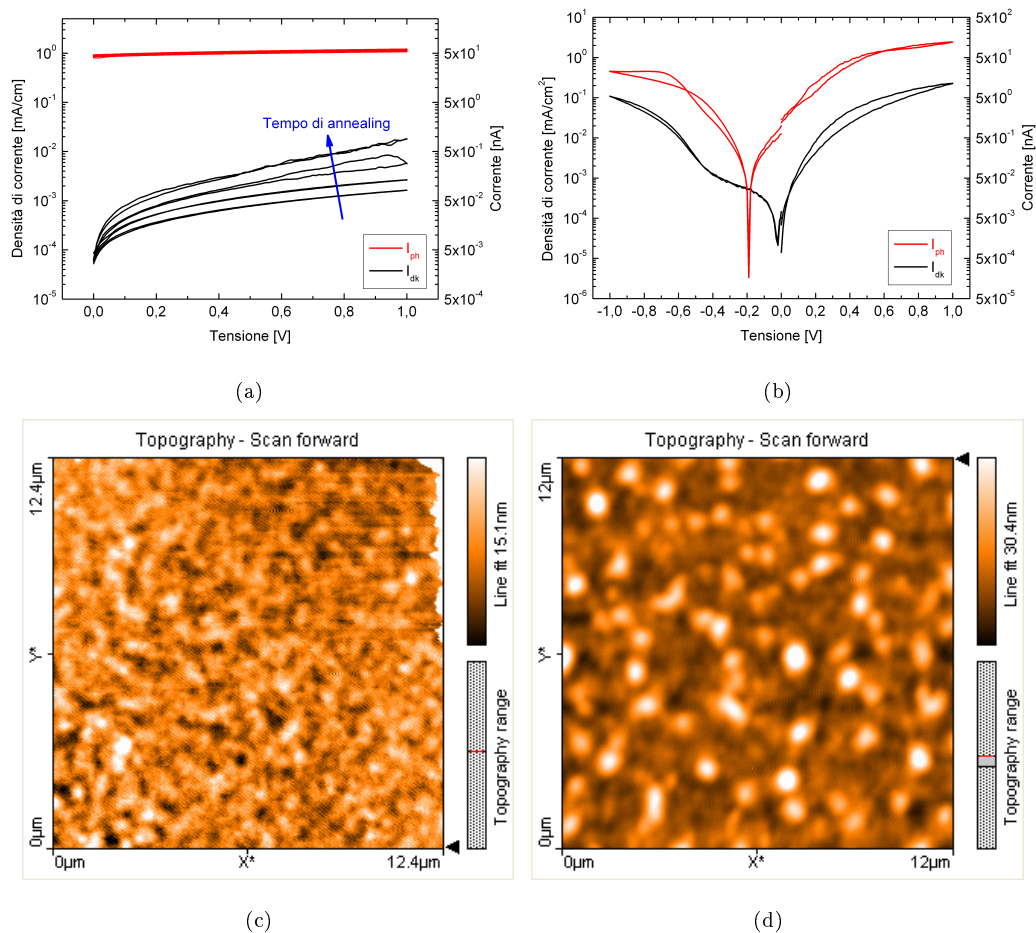
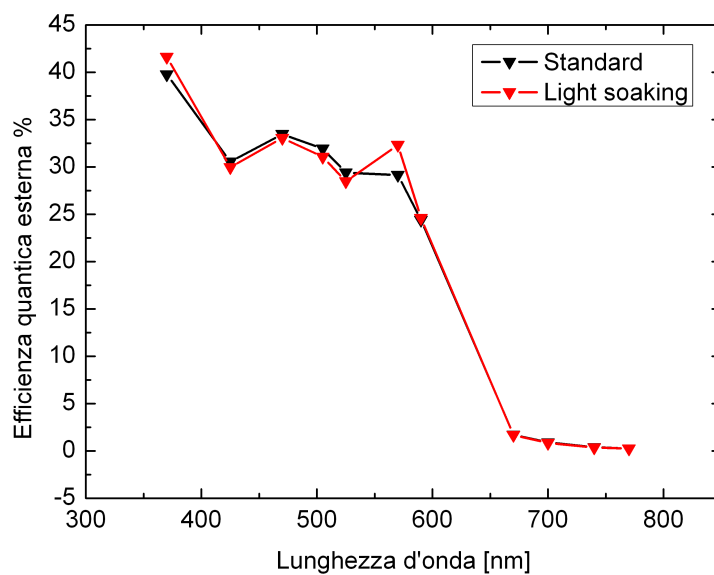
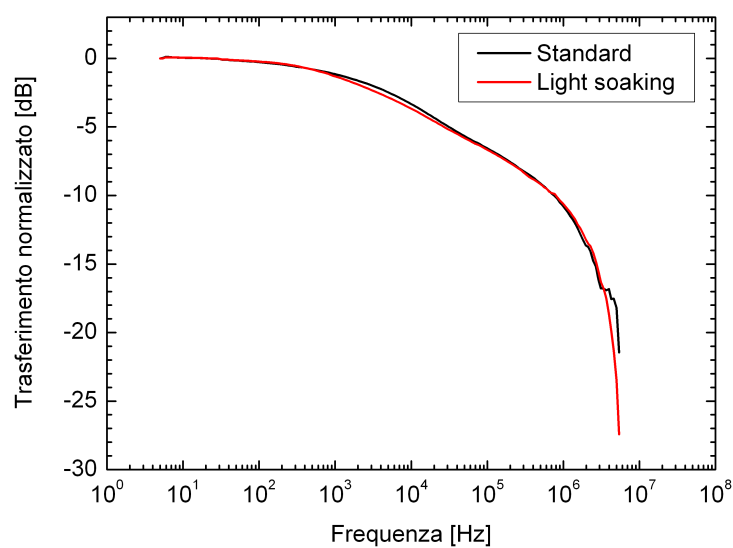


Figura 4.16: Esempi caratteristiche tensione-corrente dei fotorecettori sottoposti ad annealing. All'aumentare del tempo di annealing la densità di corrente di buio cresce e il rapporto luce/buio si riduce notevolmente (a)-(b). Immagine ottenuta con un AFM del layer attivo depositato da soluzione a 30mg/mL dopo uno step di annealing di 15 minuti a 90°C (rugosità di $\sim 3\text{nm} - \text{rms}$) (c) e 120°C (rugosità di $\sim 6\text{nm} - \text{rms}$) (d).



(a)



(b)

Figura 4.17: Confronto tra gli spettri di efficienza quantica (a) e le misure in frequenza (b) del dispositivo sottoposto a light soaking (in rosso) e non (in nero). La misura è stata effettuata su un dispositivo con elettrodo inferiore funzionalizzato, concentrazione del blend di 24mg/mL e con l'aggiunta del 10wt% di Zonyl al PEDOT:PSS.

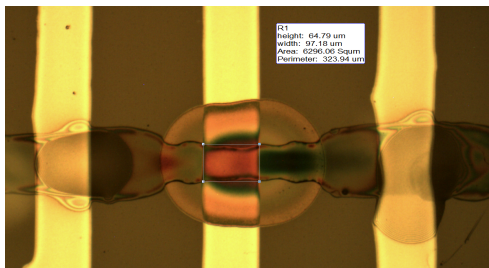


Figura 4.18: Fotorivelatore realizzato con ridotte dimensioni complessive.

4.4 Lo scaling delle dimensioni

In vista dell'applicazione finale descritta al paragrafo 1.1, per permettere l'integrazione del fotorivelatore in una matrice è necessario scalare le dimensioni. Risulta chiaro che la geometria a strip per il materiale attivo è da modificare. Negli ultimi dispositivi realizzati il materiale attivo è stato stampato su una porzione limitata dell'elettrodo inferiore (geometria a pad) (Fig. 4.18).

Non è stata subito adottata questa geometria perché i primi tentativi fatti hanno comportato molti problemi nella deposizione e nella riproducibilità del risultato e quindi si è scelto di indagare, inizialmente, il comportamento di fotodiode realizzati con la geometria presentata nel paragrafo 3.4.2 e di concentrarsi in seguito sullo scaling delle dimensioni. La geometria pad è stata ottenuta fornendo alla stampante uno script in modo da controllare la deposizione del layer goccia per goccia (Tab. 4.2). Questo cambiamento nel modo di stampare il layer attivo ha modificato le dinamiche di evaporazione del solvente e ha richiesto notevoli sforzi per far sì che le singole gocce si fondessero a dare uno strato uniforme e non l'accostamento di singole gocce separate.

I primi esperimenti di stampa sono stati effettuati per la concentrazione di blend in soluzione di 30mg/mL con i parametri di getto riportati in tabella 4.3 per garantirne la stabilità. Il substrato è stato mantenuto a temperatura ambiente; il tentativo di stampa con substrato a 40°C ha dato luogo alla non fusione delle gocce deposte, pur variando i parametri dello script.

L'efficienza quantica di un dispositivo realizzato con questa geometria raggiunge il 20.7% al picco in corrispondenza di 570nm di lunghezza d'onda (Fig. 4.19(a)) e frequenza di taglio a 1kHz (Fig. 4.19(b)).

Sarà necessario, in futuro, caratterizzare e sviluppare in modo più puntuale i fotodiode fabbricati con dimensioni scalate.

```

p3ht:pcb
set reference current current * 0.0 0.0 0.0
begin
0.0 0.0 2 3 0
0.03 0.0 2 3 0
0.01 0.0 2 2 0
end
Movetomaintenance
trigger cont on

```

Tabella 4.2: Script di stampa del layer attivo.

Parametro	Valore
Rise time 1	$1\mu s$
Dwell time	$13\mu s$
Fall time	$2\mu s$
Echo time	$11\mu s$
Rise time 2	$7\mu s$
Idle voltage	$17V$
Dwell voltage	$30V$
Echo voltage	$-30V$
Frequency	$500Hz$
Pressure [a.u.]	-14

Tabella 4.3: Parametri di stampa usati per il blend per ottenere la geometria a pad.

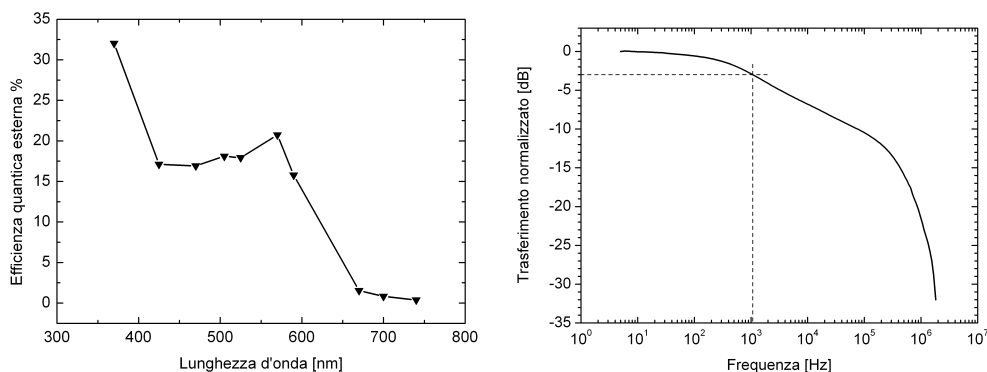


Figura 4.19: Spettro di efficienza quantica esterna (a) e risposta in frequenza (b) per un fotorivelatore con dimensioni complessive scalate con Argento funzionalizzato, P3HT:PCBM in soluzione a 30mg/mL , PEDOT:PSS con aggiunta di Zonyl.

4.5 Considerazioni sui risultati ottenuti

Considerando nel complesso gli esperimenti fatti per i dispositivi a strip si trova che in termini di efficienza quantica si sono raggiunti valori superiori al 30%, per il dispositivo a 24mg/mL , che, in vista dell'applicazione del fotodiode come elemento fotosensibile nell'imager per radiografia biomedicale, sono accettabili [8].

Per tale dispositivo, considerando il tempo di discesa della risposta all'impulso di luce, si trova che i valori migliori sono di un centinaio di μs , ottenuti per valori di intensità incidente dell'ordine del mW/cm^2 . Se si considera il tempo di lettura del pixel dell'imager, stimato come tre volte la costante di tempo del sistema RC costituito dalla capacità del fotorivelatore ($\sim 3\text{pF}$) e dalla resistenza di on del transistor di selezione ($\sim 10\text{M}\Omega$), si trova che questo è inferiore al tempo di discesa del fotodiode che, quindi, andrà a limitare la velocità di lettura. Inoltre al diminuire dell'intensità ottica incidente le cose peggiorano: questo fa pensare di dover prendere in considerazione come candidato per la realizzazione del pixel il fotodiode realizzato a 20mg/mL che, pur avendo efficienza quantica minore, ha comportamento da fotorivelatore e tempi di risposta misurati inferiori al ms su tutto il range di potenze ottiche testato.

Dal punto di vista delle densità di corrente di buio i valori minimi misurati a 1V sono di $80\text{nA}/\text{cm}^2$, per il dispositivo a 20mg/mL , e generalmente tra $100\text{nA}/\text{cm}^2$ e $2\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Tali valori sono più elevati della specifica richiesta dall'applicazione che impone di avere densità di correnti di buio inferiori ai $10\text{nA}/\text{cm}^2$ [8].

Infine, per i dispositivi con geometria a pad, non si ha ancora a disposizione una visione

complessiva, ma sarà necessario indagarne ulteriormente le proprietà e apportare le dovute modifiche al processo al fine di soddisfare alle specifiche richieste.

Appendice A

L'effetto coffee stain

In questa appendice descriveremo il fenomeno detto di coffee stain che concorre a determinare profilo di un materiale deposto da soluzione.

La denominazione del fenomeno preso in esame proviene da quanto si osserva quando una goccia di caffè si asciuga su un substrato: ai bordi della goccia si trova più caffè che al centro. Come descritto da Deegan et al.[59] l'evaporazione di una goccia deposta su un substrato avviene in modo prevalente ai bordi di essa, perché qui l'interfaccia con l'ambiente è più estesa, causando la solidificazione del materiale disciolto nel solvente principalmente in questa regione (Fig. A.2(b)). Dato che, a causa delle imperfezioni e impurità del substrato, la linea di contatto non può recedere, ci sarà un flusso di fluido dal centro ai bordi che compensa quello evaporato alla periferia. In questo modo la solidificazione al bordo viene sempre alimentata e il materiale deposto, alla fine dell'evaporazione, avrà la forma di un anello.

In merito al lavoro svolto in questa tesi è stato importante conoscere questo fenomeno



Figura A.1: Macchie di caffè che con accumuli sui bordi.

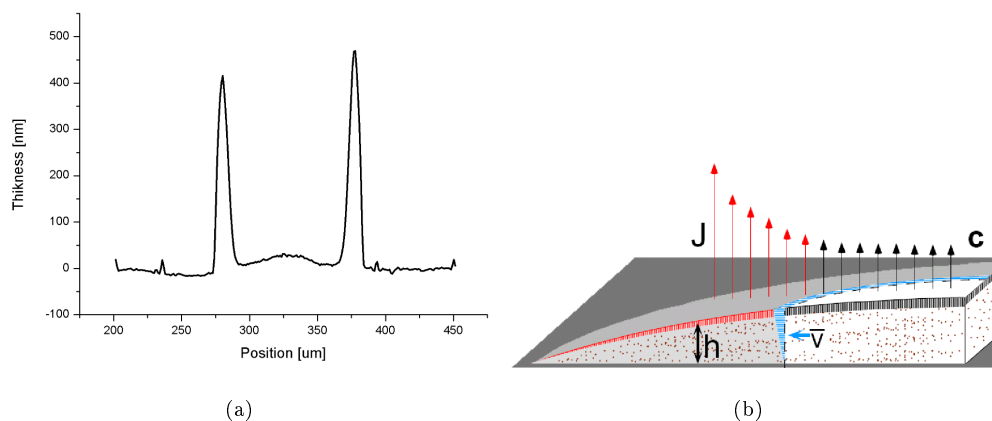


Figura A.2: Deponendo il blend da clorobenzene si ha un marcato effetto di coffee stain che provoca la formazioni di picchi laterali nel profilo della goccia asciugata (a) causati dalla variazione del rate di evaporazione lungo il raggio di una goccia (b).

perché interviene nella definizione del profilo finale del layer depositato: avere un coffee stain effect eccessivo può causare l'accumulo della maggior parte del materiale attivo sui bordi della striscia stampata, e lasciare sostanzialmente scoperta la zona sopra l'elettrodo inferiore. Anziché avere dispositivi funzionanti, in questo caso si avranno dei cortocircuiti tra i due elettrodi.

Per ridurre tale effetto è necessario agire sulle forze che generano il flusso di fluido durante il processo di evaporazione[60]. L'evaporazione maggiore ai bordi è dovuta al fatto che lì la goccia presenta un'interfaccia più estesa con l'ambiente che la circonda. In un ambiente con alta pressione di vapore la differenza tra le velocità di evaporazione tra i diversi punti della goccia sarà bassa e quindi il coffee stain meno marcato rispetto al caso in cui l'asciugatura della goccia avviene in un ambiente con bassa pressione di vapore.

Un altro modo per ridurre il coffee stain è quello di usare, anziché un singolo solvente, la miscela di due con diverse tensioni di vapore. La componente con la tensione di vapore più alta mostrerà un flusso di evaporazione più elevato, inducendo un gradiente di concentrazione lungo il raggio della goccia. Se viene scelto opportunamente l'altro solvente, in modo che abbia tensione superficiale diversa dal primo, tuttavia, si può generare un gradiente di tensione superficiale e quindi quello che viene detto flusso di Marangoni che controbilancia il flusso determinato dai differenti rate di evaporazione (Fig A.3).

Un'ultima soluzione può essere quella di impedire i flussi del fluido, ad esempio, aggiungendo degli additivi che hanno l'effetto di far solidificare rapidamente la goccia al contatto

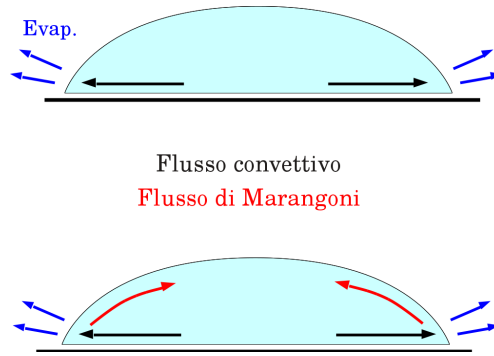


Figura A.3: Rappresentazione schematica del flusso convettivo e del flusso di Marangoni.

Parametro	1,2-DCB	Mesetilene
Punto di ebollizione	$180^{\circ}C$	$163^{\circ}C$
Tensione superficiale	$36.6dyn/cm$	$28.80dyn/cm$
Tensione di vapore	$1.2mmHg$	$1.86mmHg$
Densità	$1.306g/mL$	$0.864g/mL$

Tabella A.1: Dati in merito ai due solventi usati: 1,2-diclorobenzene e Mesetilene.

con il substrato.

Nel nostro caso il coffee stain effect può portare a criticità nei primi due step di deposizione, quello dell'elettrodo di Argento e quello del materiale attivo, risultando in cortocircuiti tra gli elettrodi. Mentre per il contatto inferiore non si è dovuti intervenire poiché il profilo di esso non presenta picchi (Fig. 3.11(c)), perché l'inchiostro è già opportunamente ingegnerizzato, per quanto riguarda il materiale attivo è stato necessario indagare questa questione.

Si è scelto l'approccio a due solventi, meno invasivo per il blend e più semplice da ingegnerizzare con gli strumenti a nostra disposizione. Come suggerito da Hoth et al.[53], abbiamo utilizzato una miscela di 1,2-diclorobenzene (DCB) e Mesetilene (Tab. A.1), rispettivamente al 68% e 32%.

Le prove fatte mostrano come, sebbene non si elimini completamente il fenomeno di coffee stain, gli spessori sopra l'elettrodo d'Argento sono tali da non dar luogo a cortocircuiti (Fig. 3.14), come confermato dalle misure tensione-corrente per tutti i dispositivi realizzati.

Appendice B

Setup sperimentale per misura di efficienza quantica in glove box

B.1 Le richieste

Le misure di efficienza quantica sono fondamentali per caratterizzare un fotorivelatore e poterle effettuare in modo comodo e affidabile costituisce un vantaggio. Inoltre, dato che i fotodiodi da misurare sono molto sensibili all'ossigeno e all'acqua, è richiesto che la misura venga fatta in atmosfera protetta. Per utilizzare il setup fin'ora disponibile è necessario che i fotodiodi siano misurati in alto vuoto. Dopo aver misurato i dispositivi con un prober in glove box, quindi, i campioni vanno riportati in aria per alloggiarli su una opportuna basetta che sarà poi posta nella cameretta a vuoto. Gli elettrodi del dispositivo vanno collegati, utilizzando della pasta d'Argento, ai pin della basetta da cui partono i fili (bonding) e questi, attraverso dei feedthrough, giungono all'esterno.

Nel far questo si hanno due principali svantaggi: il primo è che i campioni nel passaggio dalla glove box alla cameretta a vuoto vengono portati in aria e questo provoca l'assorbimento di ossigeno e acqua da parte dei layer di cui è composto il fotodiodo. Ciò può essere più o meno dannoso a seconda dei materiali che si stanno usando e spesso comporta la necessità di un degasing di più di 12 ore per rimuovere l'ossigeno e ripristinare la condizione iniziale del dispositivo. In secondo luogo, la procedura per il bonding del dispositivo richiede una certa perizia per non formare cortocircuiti non voluti, e soprattutto si rivela sempre più delicata via via che scalano le distanze tra contatti diversi, fino a giungere ad essere inadoperabile. Molto più comodo sarebbe contattare il dispositivo tramite le punte di una probe station.

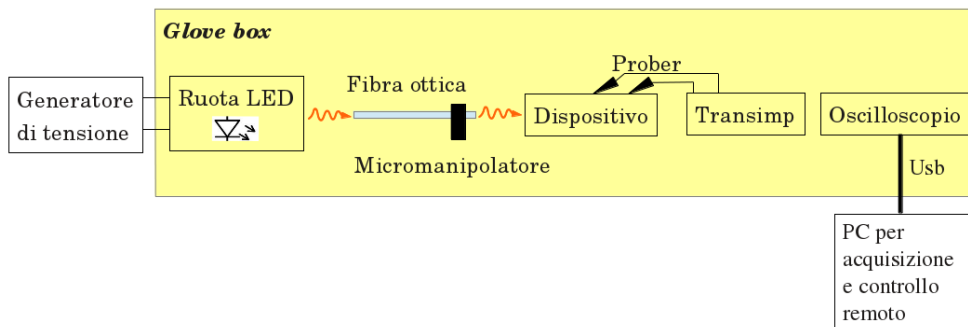


Figura B.1: Raffigurazione schematica del setup realizzato.

Si è ritenuto importante, di conseguenza, realizzare un setup per le misure di efficienza quantica da porre in glove box, dove è già disponibile un prober con le relative punte. Per il fatto che la manualità all'interno della glove box è ridotta per via della scarsa sensibilità al tatto data dai guanti e che lo spazio a disposizione è limitato il sistema dovrà essere facile da utilizzare e di dimensioni contenute, pur garantendo la possibilità di effettuare tutte le misure presentate nel capitolo 4.

B.2 La realizzazione

La struttura del setup è riportata in figura B.1.

Per poter fare la misura a diverse lunghezze d'onda della luce incidente si sono scelti dodici LED con lunghezze d'onda di emissione da $370nm$ a $810nm$. Questi sono stati saldati, con la relativa resistenza di polarizzazione, su basette circolari di diametro tale da poter essere comodamente alloggiati e fissati su un supporto per filtri ottici a ruota che ha la possibilità di ruotare rispetto al suo sostegno su dodici posizioni fisse. Allineate con una di queste, che per comodità chiameremo posizione di pilotaggio, ci sono il sistema per polarizzare il LED da un lato e una fibra ottica dall'altro (Fig. B.2).

Consideriamo ora di dover irraggiare il dispositivo con la luce di un certo LED. Ruoteremo la ruota fino a collocare il LED scelto nella posizione di pilotaggio. Servendosi di un generatore esterno si applica una differenza di potenziale a due punte a molla, vincolate su un supporto movimentabile grazie a una levetta che, nella posizione retratta lascia le due punte flottanti, mentre in quella avanzata le pone a contatto con le due piazzole in rame della basetta, tra cui va applicata la tensione per accendere il LED (Fig. B.3). La luce emessa viene raccolta dalla fibra ottica che la guida fino al device. Qui la fibra viene allineata al

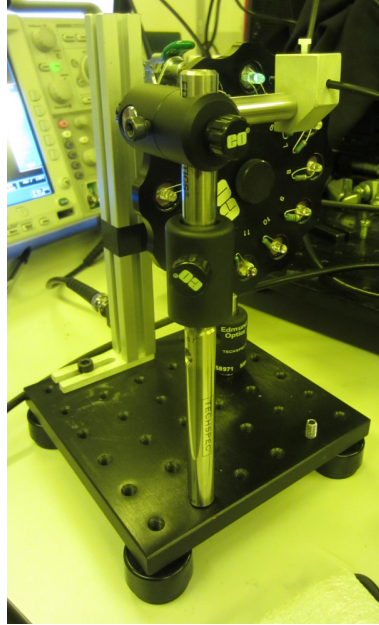


Figura B.2: Ruota su cui sono alloggiati i LED. La posizione superiore vede allineate a sé da un lato il sistema per polarizzare il LED, dall'altro la fibra che ne raccoglie la luce.

dispositivo servendosi di un micromanipolatore a tre assi a cui è vincolata. Si lavorerà ad altezza tra fibra e fotorivelatore fissata, scelta in fase di taratura, e nella posizione orizzontale che massimizza l'intensità incidente per il LED che ha emissione minore. Con un sistema di questo tipo per cambiare LED sono necessari pochi e semplici movimenti che risultano agevoli anche dovendo lavorare con le mani nei guanti della glove box.

I LED sono stati scelti per avere angolo di emissione stretto (tra 8° e 15°), in modo da ridurre le perdite dovute all'accoppiamento con la fibra, e con la più alta potenza emessa disponibile. Nel LED viene fatta scorrere con una corrente ad impulsi di durata di $500\mu s$ e periodo di $100ms$ ottenendo, così, il vantaggio di poterne far fluire più del valore applicabile in continua e quindi guadagnando in potenza emessa. Le resistenze attraverso cui fissare la corrente di pilotaggio sono state scelte per avere potenze di emissione alle diverse lunghezze d'onda con tensione di comando di $5V$ che differiscano per meno di un fattore 10. Nella tabella B.1 sono elencate le intensità ottiche incidenti sul fotorivelatore, per un'altezza di $0.5mm$ tra fotorivelatore e terminazione della fibra, con massimizzazione orizzontalmente fatta per il LED a $570nm$.

Il fotodiodo viene contattato tramite le punte della probe station fornendogli la polarizzazione e raccogliendo la fotocorrente generata che viene amplificata tramite un amplifica-

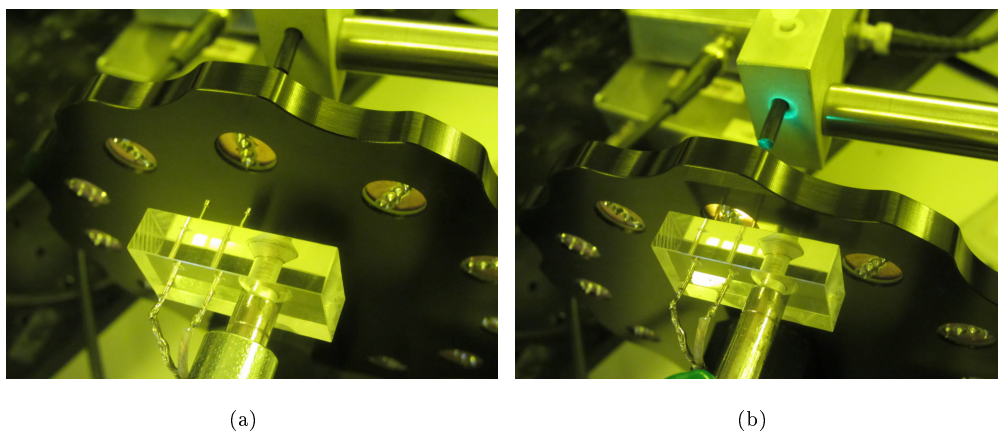


Figura B.3: Se la levetta si trova nella posizione retratta il LED non viene polarizzato (a), se è in quella avanzata sì (b).

$\lambda_{LED}[nm]$	Intensità ottica [mW/cm^2]
370	11.53
420	10.51
470	5.74
505	8.52
525	9.99
570	2.81
590	3.77
625	17.47
660	18.35
710	9.50
760	4.41
810	11.59

Tabella B.1: Valori di intensità ottica con cui viene irraggiato il fotoregistratore per ciascun LED.

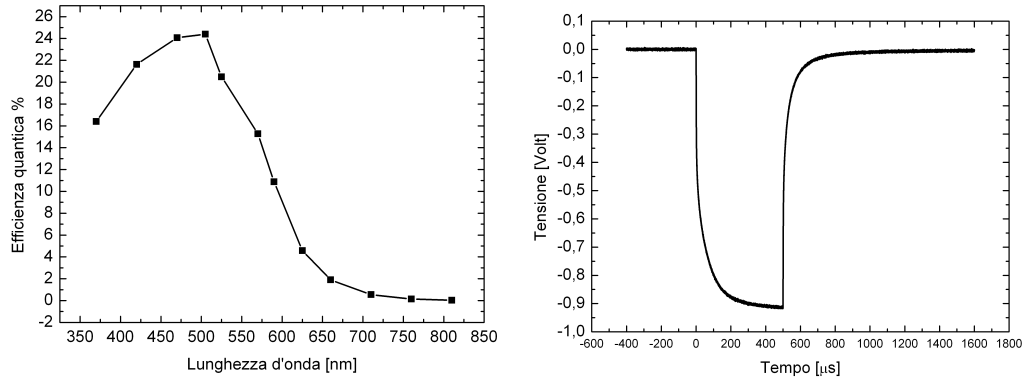


Figura B.4: Spettro di efficienza quantica esterna di un fotorivelatore a P3HT:PCBM (1:1) in soluzione a 24mg/mL (a) e un esempio di segnale di tensione in uscita dall'amplificatore a transimpedenza (b) ottenuto illuminando il fotorivelatore in analisi con un led a 505nm.

tore a transimpedenza. Per quest'ultimo si scelto di utilizzare un Femto DHPCA-100 il cui guadagno si può scegliere in modo opportuno tramite uno switch. L'uscita dell'amplificatore a transimpedenza viene letta da un oscilloscopio che, collegato via USB a un PC, viene comandato dall'esterno della glove box rendendo agevole l'operazione.

Si mostra in figura B.4 il risultato di una misura dello spettro di efficienza quantica esterna effettuata con questo setup su un fotorivelatore organico stampato.

Conclusioni

Nel lavoro presentato è stata affrontata la realizzazione e lo sviluppo di un fotodiodo basato su P3HT:PCBM orientato alla realizzazione di una matrice di pixel organici passivi per rivelazione indiretta di raggi X. La deposizione dei materiali di cui è composto è avvenuta utilizzando la tecnica di stampa a getto d'inchiostro riuscendo a definire delle procedure che permettono di ottenere dispositivi funzionanti e riproducibili. La loro caratterizzazione unita alle variazioni apportate al processo di fabbricazione ha permesso di ottenere fotorivelatori di area attiva di $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$, con efficienza quantica superiore al 30%, frequenza di taglio a -3dB di 12kHz e densità di corrente di buio dell'ordine di $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Queste prestazioni si ottengono per un fotorivelatore a eterogiunzione donore-accettore dispersa con geometria verticale, illuminata superiormente. Il cui contatto inferiore, in Argento, è stato funzionalizzato con PEI allo scopo di ridurre la funzione lavoro e ottenere dispositivi con comportamento rettificante, il blend attivo di P3HT:PCBM in rapporto 1:1 con concentrazione di $24\text{mg}/\text{mL}$ in soluzione di Diclorobenzene e Mesitilene rispettivamente al 68% e 32%. L'elettrodo superiore è in PEDOT:PSS a cui è stato aggiunto il 10% in peso di Zonyl FS-300 per migliorare l'adesione dell'elettrodo superiore al materiale attivo e, di conseguenza, le proprietà del contatto. Durante la stampa del layer attivo e dell'elettrodo superiore il substrato è stato mantenuto a 40°C .

È stato evidenziato, tramite misure di fotocorrente al variare della potenza ottica incidente e della tensione di polarizzazione, che per basse intensità di luce incidente il dispositivo si comporta da fotoconduttore giungendo ad avere efficienze quantiche maggiori dell'unità, mentre alle alte potenze il dispositivo tende ad avere un regime più simile a quello di un fotodiodo classico. Una possibile spiegazione è che a basse potenze le densità di carica fotogenerata siano così basse da permettere ai contatti, in principio non iniettanti, di mantenere la neutralità elettrica dando luogo al meccanismo di fotoconduzione.

Si trova in letteratura che la velocità del dispositivo è passibile di miglioramento e gli sforzi in tal senso sono motivati dal fatto che l'applicazione del fotodiodo come elemento

fotosensibile nell'imager per radiografia biomedicale richiede tempi di risposta del fotodiodo che siano più veloci di quelli ottenuti fin'ora.

I tentativi fatti di modificare la nanomorfologia, tuttavia, non hanno sortito i risultati sperati, ma il peggioramento della densità di corrente di buio, probabilmente a causa della maggiore rugosità indotta.

Visto che le densità di corrente di buio sono maggiori di quelle richieste per l'applicazione considerata sarà necessario agire su di esse introducendo nella struttura del dispositivo un layer bloccante per elettroni e/o lacune, la cui efficacia è stata dimostrata in letteratura.

Si è dimostrata la possibilità di fabbricare per inkjet printing fotorivelatori le cui dimensioni complessive del non sono eccessivamente maggiori rispetto a quelle dell'area attiva. Questo lavoro apre quindi allo studio e sviluppo di fotodiodi con queste geometrie tenendo conto dei risultati ottenuti per quelli a striscia.

Bibliografia

- [1] MicroFab technologies. *Technote 99-01: Background on Ink-Jet Technology*.
- [2] Microdrop technologies. *Droplet formation*.
- [3] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masearo. Organic thin-film transistors: a overview of recent advances. *IBM Journal of Research and Development*, 45:11–27, 2001.
- [4] P. Vanlaeke, a. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D’Haen, P. Heremans, J. Poortmans, and J.V. Manca. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14):2150–2158, September 2006.
- [5] www.clevios.com.
- [6] B. Lamprecht, R. Thünauer, M. Ostermann, G. Jakopic, and G. Leising. Organic photodiodes on newspaper. *Physica Status Solidi (a)*, 202(5):R50–R52, April 2005.
- [7] a. C. Arias, S. E. Ready, R. Lujan, W. S. Wong, K. E. Paul, a. Salleo, M. L. Chabinyc, R. Apte, Robert a. Street, Y. Wu, P. Liu, and B. Ong. All jet-printed polymer thin-film transistor active-matrix backplanes. *Applied Physics Letters*, 85(15):3304, 2004.
- [8] J. C. Blakesley and R. Speller. Modeling the imaging performance of prototype organic x-ray imagers. *Medical Physics*, 35(1):225, 2008.
- [9] Tse Nga Ng, William S. Wong, Michael L. Chabinyc, Sanjiv Sambandan, and Robert a. Street. Flexible image sensor array with bulk heterojunction organic photodiode. *Applied Physics Letters*, 92(21):213303, 2008.
- [10] O. Yadid-Pecht, R. Ginosar, and Y. Shacham-Diamand. A random access photodiode array for intelligent image capture. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 38(8):1772–1780, 1991.

-
- [11] Tse Ng, W. S. Wong, M. L. Chabinyc, S. Sambandan, and R. A. Street. Flexible image sensor array with bulk heterojunction organic photodiode. *Applied Physics Letters*, 92:213303, 2008.
- [12] Luca Beverina and Patrizio Salice. Squaraine Compounds: Tailored Design and Synthesis towards a Variety of Material Science Applications. *European Journal of Organic Chemistry*, 2010(7):1207–1225, March 2010.
- [13] M. Binda, a. Iacchetti, D. Natali, L. Beverina, M. Sassi, and M. Sampietro. High detectivity squaraine-based near infrared photodetector with nA/cm² dark current. *Applied Physics Letters*, 98(7):073303, 2011.
- [14] M. Binda, C. Fiorini, a. Iacchetti, D. Natali, V. Pecunia, R. Peloso, M. Sampietro, L. Beverina, and G. Pagani. Squaraine-based organic photodetector coupled to a scintillating crystal for X-ray sensing applications. *2009 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record (NSS/MIC)*, pages 1970–1973, October 2009.
- [15] Pieter F Moonen, Iryna Yakimets, and Jurriaan Huskens. Fabrication of Transistors on Flexible Substrates: from Mass-Printing to High-Resolution Alternative Lithography Strategies. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, pages 5526–5541, August 2012.
- [16] a. M. Nardes, M. Kemerink, R. a. J. Janssen, J. a. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, a. J. J. M. van Breemen, and M. M. de Kok. Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films. *Advanced Materials*, 19(9):1196–1200, May 2007.
- [17] M. Caironi, E. Gili, T. Sakanoue, X. Cheng, and H. Sirringhaus. High yield, single droplet electrode arrays for nanoscale printed electronics. *ACS Nano*, 4:1451, 2010.
- [18] H. Sirringhaus. Device physics of solution-processed organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 17:2411–2425, 2005.
- [19] Y.-Y. Noh, N. Zhao, M. Caironi, and H. Sirringhaus. Downscaling of self-aligned, all-printed polymer thin-film transistors. *Nature Nanoletters*, 2:784–789, 2007.
- [20] Lord Rayleigh. On the capillary phenomena of jets. *Proceedings of the Royal Society of London*, 29:71–97, 1879.
- [21] Lord Rayleigh. Further observations of liquid jets. *Proceedings of the Royal Society of London*, 34:130–145, 1882.
-

-
- [22] M. Caironi and E. Gili. *Organic Electronics*. Wiley, 2011.
- [23] H Y Gan, Xuechuan Shan, T Eriksson, B K Lok, and Y C Lam. Reduction of droplet volume by controlling actuating waveforms in inkjet printing for micro-pattern formation. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(5):055010, May 2009.
- [24] D B Bogy and F. E. Talke. Experimental and Theoretical Study of Wave Propagation Phenomena in Drop-on-Demand Ink Jet Devices. *IBM Journal of Research and Development*, 28(3), 1984.
- [25] George Malliaras and Richard Friend. An Organic Electronics Primer. *Physics Today*, 58(5):53, 2005.
- [26] R. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, 1955.
- [27] H Bassler. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors. *Physica Status Solidi (b)*, 175:15, 1993.
- [28] R. L. Elsenbaumer, T. A. Skotheim, and J. R. Reynolds. *Handbook of Conducting Polymers*. Marcel Dekker, 1998.
- [29] Allen Miller and Elihu Amrahams. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Physical Review*, 120(3):745–755, 1960.
- [30] V.I Arkhipov, E.V Emelianova, G.J Adriaenssens, and H Bäessler. Equilibrium carrier mobility in disordered organic semiconductors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 299-302:1047–1051, April 2002.
- [31] Sanjay Tiwari and N. C. Greenham. Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors. *Optical and Quantum Electronics*, 41(2):69–89, August 2009.
- [32] V. I. Arkhipov and H. Bäessler. Exciton dissociation and charge photogeneration in pristine and doped conjugated polymers. *Physica Status Solidi (a)*, 201(6):1152–1187, May 2004.
- [33] M. Pope and C. E. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford Science Publications, 1999.
- [34] L Onsager. Initial Recombination of Ions. *Physical Review*, 54(554-557), 1938.
- [35] A. Rose. *Concepts in photoconductivity and allied problems*. Intescience, 1963.
-

-
- [36] Peter Peumans, Aharon Yakimov, and Stephen R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3693, 2003.
- [37] Junyou Pan, Ullrich Scherf, Andreas Schreiber, and Dietrich Haarer. Xerographic study on a ladder-type poly(para-phenylene). *The Journal of Chemical Physics*, 112(9):4305, 2000.
- [38] T. A. Skotheim and J. R. Reynolds. *in Conjugated Polymers-Based Photovoltaic Devices*. CRC Press, 2006.
- [39] Steven K. Hau, Hin-Lap Yip, and Alex K.-Y. Jen. A Review on the Development of the Inverted Polymer Solar Cell Architecture. *Polymer Reviews*, 50(4):474–510, October 2010.
- [40] Panagiotis E. Keivanidis, Siong-Hee Khong, Peter K. H. Ho, Neil C. Greenham, and Richard H. Friend. All-solution based device engineering of multilayer polymeric photodiodes: Minimizing dark current. *Applied Physics Letters*, 94(17):173303, 2009.
- [41] www.inktec.com/english/product_info/electronic_tec.asp.
- [42] Giovanni Azzellino. *Fotorivelatori organici depositi a getto d'inchiostro*. PhD thesis, Politecnico di Milano, 2011.
- [43] Hiromi Minemawari, Toshikazu Yamada, Hiroyuki Matsui, Jun'ya Tsutsumi, Simon Haas, Ryosuke Chiba, Reiji Kumai, and Tatsuo Hasegawa. Inkjet printing of single-crystal films. *Nature*, 475(7356):364–7, July 2011.
- [44] Myung-Won Lee, Mi-Young Lee, Jae-Cheol Choi, Jong-Seung Park, and Chung-Kun Song. Fine patterning of glycerol-doped PEDOT:PSS on hydrophobic PVP dielectric with ink jet for source and drain electrode of OTFTs. *Organic Electronics*, 11(5):854–859, May 2010.
- [45] Alessandro Luzio, Chiara Musumeci, Christopher R. Newman, Antonio Facchetti, Tobin J. Marks, and Bruno Pignataro. Enhanced Thin-Film Transistor Performance by Combining 13,6-N-Sulfinylacetamidopentacene with Printed PEDOT:PSS Electrodes. *Chemistry of Materials*, 23(4):1061–1069, February 2011.
- [46] Sha Wu, Shaohu Han, Yina Zheng, Hua Zheng, Nanliu Liu, Lei Wang, Yong Cao, and Jian Wang. pH-neutral PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer light emitting diodes. *Organic Electronics*, 12(3):504–508, March 2011.
-

-
- [47] T. D. Anthopoulos, C. Tanase, S. Setayesh, E. J. Meijer, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw. Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on a Solution-Processed Methanofullerene. *Advanced Materials*, 16(23-24):2174–2179, December 2004.
- [48] T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, and J. Poortmans. Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers. *Applied Physics Letters*, 92(3):033306, 2008.
- [49] Seung Hun Eom, Hanok Park, S.H. Mujawar, Sung Cheol Yoon, Seok-Soon Kim, Seok-In Na, Seok-Ju Kang, Dongyoon Khim, Dong-Yu Kim, and Soo-Hyoung Lee. High efficiency polymer solar cells via sequential inkjet-printing of PEDOT:PSS and P3HT:PCBM inks with additives. *Organic Electronics*, 11(9):1516–1522, September 2010.
- [50] Claudia N Hoth, Pavel Schilinsky, Stelios A Choulis, and Christoph J Brabec. Printing Highly Efficient Organic Solar Cells. *Nano letters*, 8(9):2806–2813, 2008.
- [51] Leah Lucas Lavery, Gregory Lewis Whiting, and Ana Claudia Arias. All ink-jet printed polyfluorene photosensor for high illuminance detection. *Organic Electronics*, 12(4):682–685, April 2011.
- [52] Daniela Baiertl, Bernhard Fabel, Paolo Gabos, Lucio Pancheri, Paolo Lugli, and Giuseppe Scarpa. Solution-processable inverted organic photodetectors using oxygen plasma treatment. *Organic Electronics*, 11(7):1199–1206, July 2010.
- [53] C.N. Hoth, S.a. Choulis, P. Schilinsky, and C.J. Brabec. High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends. *Advanced Materials*, 19(22):3973–3978, November 2007.
- [54] Yinhua Zhou, Canek Fuentes-Hernandez, Jaewon Shim, Jens Meyer, Anthony J Giordano, Hong Li, Paul Winget, Theodoros Papadopoulos, Hyeunseok Cheun, Jungbae Kim, Mathieu Fenoll, Amir Dindar, Wojciech Haske, Ehsan Najafabadi, Talha M Khan, Hossein Sojoudi, Stephen Barlow, Samuel Graham, Jean-Luc Brédas, Seth R Marder, Antoine Kahn, and Bernard Kippelen. A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics. *Science (New York, N.Y.)*, 336(6079):327–32, April 2012.
-

- [55] a. Iacchetti, D. Natali, M. Binda, L. Beverina, and M. Sampietro. Hopping photoconductivity in an exponential density of states. *Applied Physics Letters*, 101(10):103307, 2012.
- [56] L Jiang and H L Tsai. Femtosecond Lasers Ablation : Challenges and Opportunities. In *Proceeding of NSF Workshop on Research Needs in Thermal, Aspects of Material Removal, Stillwater*, pages 163–177, 2003.
- [57] Mariano Campoy-Quiles, Toby Ferenczi, Tiziano Agostinelli, Pablo G Etchegoin, Youngkyoo Kim, Thomas D Anthopoulos, Paul N Stavrinou, Donal D C Bradley, and Jenny Nelson. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nature materials*, 7(2):158–64, February 2008.
- [58] Jen-Chun Wang, Cheng-Yueh Lu, Jui-Lin Hsu, Ming-Kun Lee, Yun-Ru Hong, Tsong-Pyng Perng, Sheng-Fu Horng, and Hsin-Fei Meng. Efficient inverted organic solar cells without an electron selective layer. *Journal of Materials Chemistry*, 21(15):5723, 2011.
- [59] Robert D Deegan, Olgica Bakajin, and Todd F Dupont. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 389:827–829, 1997.
- [60] Brian Derby. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annual Review of Materials Research*, 40(1):395–414, June 2010.

Ringraziamenti

Alla conclusione di questo lavoro, tante sono le persone che mi sono state vicine a cui vorrei regalare un pensiero per tutto l'aiuto più evidente o silenzioso che mi hanno dato. Ringrazio, innanzitutto, chi mi ha accompagnato durante questa tesi: il professor Sampietro per la sua accoglienza e la passione stimolante; Dario Natali che pazientemente mi ha condotto alla scoperta dei segreti dell'elettronica organica; Giovanni, che mi ha insegnato tutti i trucchi del mestiere, mio maestro e compagno nella lotta contro i nozzle cloggati; Antonio e Maddalena, sempre pronti per una spiegazione e un consiglio. Come non ricordare poi tutti coloro che ho incontrato in questi mesi passati al LabSamp e all'IIT. Alla miei genitori e a mia sorella va un ringraziamento particolare per avermi incoraggiato e sopportato nei momenti più malinconici. Un grazie a cuore aperto ai tanti amici e amiche, fratelli e sorelle nello Spirito, per tutto quello che mi hanno donato aiutandomi a crescere in corresponsabilità, ragionevolezza e vivacità, chi da più, chi da meno tempo; agli amici dell'Ac, conosciuti più o meno vicino a casa; ai miei tre compagni di banco che hanno riempito di solarità e serietà i cinque anni passati al Politecnico.