



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI ENERGIA, INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE E
MODELLI MATEMATICI

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ELETTRONICA

Fabbricazione e caratterizzazione di MOSFET organici

Tesi di Laurea di:
Gaetano Randazzo

Relatori:
Dott. Ing. Roberto Macaluso
Dott. Ing. Mauro Mosca

Correlatore:
Dott. Ing. Francesco Di Franco

ANNO ACCADEMICO 2011 - 2012

TRIENNALE



*“Nei momenti in cui dobbiamo prendere una decisione molto importante,
è meglio affidarsi all'impulso, alla passione, perché la ragione generalmente
cerca di allontanarci dal sogno, adducendo la giustificazione che non è ancora arrivata l'ora.
La ragione ha paura della sconfitta.
Ma l'intuizione ama la vita e le sfide della vita.”*

Paulo Coelho

Alla mia famiglia

Indice

Sommario

Introduzione

CAPITOLO 1 – Transistor MOSFET

1.1	Struttura di un transistor MOS	pag. 1
1.2	Funzionamento del transistor	pag. 1
1.3	Caratteristica V_{ds} - I_{ds}	pag. 4

CAPITOLO 2 - Polimero: struttura e proprietà

2.1	Struttura di un polimero generico	pag. 7
2.2	Conducibilità di un polimero	pag. 8
2.3	Diagramma a bande di un polimero conduttore	pag. 9
2.4	Processo di doping e de-doping	pag. 11

CAPITOLO 3 – MOSFET organico: funzionamento e fabbricazione

3.1	Descrizione del funzionamento	pag. 13
3.2	Processo di fabbricazione	pag. 15
3.2.1	Anodizzazione	pag. 15
3.2.2	Fotoelettropolimerizzazione	pag. 18
3.2.3	Metallizzazione dei contatti di Drain e Source	pag. 23

CAPITOLO 4 – Caratterizzazione dei dispositivi realizzati

4.1	Setup di misura	pag. 25
4.2	Caratterizzazione	pag. 27
4.3	Possibili cause di malfunzionamento	pag. 30
4.4	Soluzioni proposte	pag. 32
4.5	Modellizzazione della struttura MOS	pag. 37

CAPITOLO 5 – Deposizione e caratterizzazione di Pentossido di Niobio per PLD

5.1	Tecniche alternative per la deposizione di un ossido	pag. 43
5.2	Deposizione da LASER Impulsati (PLD)	pag. 43
5.3	Deposizione dell'ossido	pag. 44
5.4	Caratterizzazione	pag. 47
5.4.1	Caratterizzazione ottica	pag. 47
5.4.2	Caratterizzazione strutturale	pag. 48
5.4.3	Caratterizzazione morfologica	pag. 50
Conclusione		pag. 51
Bibliografia		pag. 52

Sommario

Il lavoro di questa tesi è focalizzato sulla fabbricazione e caratterizzazione di dispositivi MOSFET i quali utilizzano come semiconduttore un materiale organico alternativo al silicio. In particolare il materiale utilizzato è un polimero (Polietilenediossiofene, più comunemente chiamato PEDOT) il quale trattato opportunamente presenta un comportamento da semiconduttore di tipo p.

La deposizione di questo polimero è realizzata attraverso un processo elettrochimico. In particolare la struttura MOS, realizzata presso il *Laboratorio di elettrochimica dei materiali* del DICAM di Palermo, consiste in un metallo di partenza (Niobio, leghe di Nb-Ta e leghe di Ti-Si) dal quale si è ottenuto per anodizzazione l'ossido corrispondente dove successivamente si è depositato il polimero conduttore per fotoelettropolimerizzazione.

La seconda parte del lavoro è stata svolta invece nel *Laboratorio di Film Sottili* (TFL) del DEIM di Palermo, dove si è proceduto con la deposizione dei contatti di oro e alla successiva caratterizzazione V-I dei dispositivi.

Si sono effettuate più prove realizzando diversi campioni che si differenziavano per il tipo di ossido e per il relativo spessore, in modo tale da ottimizzare il comportamento del dispositivo fabbricato rendendolo sempre più congruente con la struttura utilizzata.

Nel lavoro di questa tesi vengono descritti in maniera dettagliata tutti i passaggi di fabbricazione e riportati i risultati ottenuti con la relativa analisi e discussione. In particolare nel primo capitolo viene descritta la struttura del MOSFET tradizionale e il suo principio di funzionamento. Nel capitolo 2 viene introdotto il polimero spiegandone la struttura e i fenomeni fisico-chimici che stanno alla base della sua conducibilità. Nel terzo capitolo viene riportato in maniera dettagliata tutto il processo di fabbricazione dei dispositivi. La caratterizzazione, i risultati ottenuti e la relativa analisi e discussione vengono riportati nel capitolo 4.

Inoltre, vista l'importanza che ricopre l'ossido in questa struttura, si è scelto di approfondire nel capitolo 5 il lavoro dedicato alla deposizione e caratterizzazione del Pentossido di Niobio, con tecniche alternative a quelle elettrochimiche. In particolare film di Nb₂O₅ sono stati depositati per PLD e caratterizzati otticamente e strutturalmente mediante spettrofotometro, microscopio elettronico a scansione (SEM) e diffrazione a raggi X (XRD).

Introduzione

Negli ultimi anni, l'interesse nei confronti dell'elettronica organica è enormemente cresciuto sia a livello di ricerca accademica che industriale, influenzando pesantemente il mercato dell'elettronica di consumo. La sua crescente diffusione sta producendo effetti molto positivi sui fornitori di componenti elettronici, materiali di base e attrezzature.

I primi prodotti, come giochi o libri elettronici, fabbricati usando l'elettronica organica, sono apparsi nel mercato nel 2006. Altri tipi di prodotti, come telefoni cellulari dotati di un display avvolgibile, celle solari flessibili, cartellini a radiofrequenza, entreranno nel mercato a breve termine, confermando, appunto, che l'elettronica organica si sta muovendo molto velocemente dalla ricerca verso la produzione e la commercializzazione.

Questo notevole sviluppo è conseguenza di vantaggi che ha l'elettronica organica rispetto a quella inorganica: possibilità di realizzare dispositivi su film sottili e flessibili, bassi costi di realizzazione e facilità nel processo di deposizione.

Tuttavia, siamo ancora lontani dal sostituire completamente il silicio, in quanto, oltre a non raggiungere ottime prestazioni, un dispositivo organico si degrada molto più velocemente di un dispositivo inorganico. La tendenza quindi dell'elettronica organica non è quella, almeno per il momento, di sostituire l'elettronica basata sul silicio ma di "affiancare" il silicio per realizzare prodotti innovativi e soprattutto riuscire ad abbassare i costi di realizzazione e produzione.

CAPITOLO 1

Transistor MOSFET

1.1 Struttura di un transistor MOS

Un dispositivo MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*) presenta la struttura mostrata in figura 1.1.

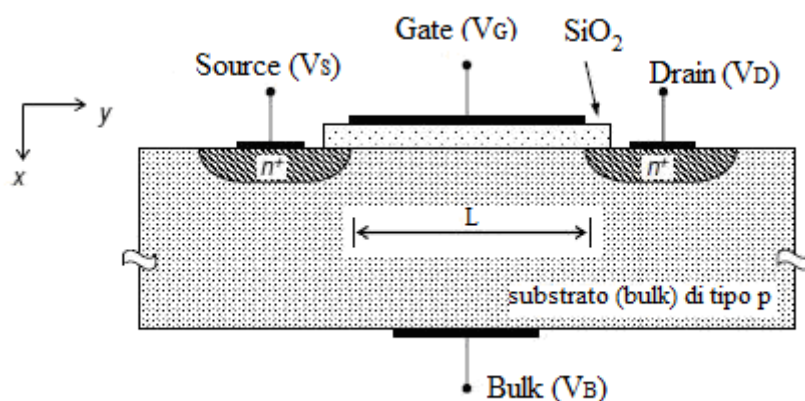


Figura 1.1 – Struttura di un MOSFET a canale n [5].

Nella figura è illustrato un MOSFET a canale n; esso è realizzato con tecnologia planare attraverso la quale, partendo da un substrato di tipo p, vengono create due zone di tipo n⁺ fortemente drogate.

Tra queste due zone, sopra il substrato di tipo p, viene realizzato uno strato di biossido di silicio e successivamente, mediante un processo di metallizzazione, si creano i vari terminali del dispositivo, ovvero: il Bulk, il Drain, il Source e il Gate che sarà il terminale di controllo del MOSFET.

1.2 Funzionamento del transistor

Il principio di funzionamento di questo dispositivo è basato essenzialmente sulle proprietà fisiche della giunzione metallo-ossido-semiconduttore che si viene a formare.

Per comprenderne il funzionamento è necessario, prima di tutto, studiare il comportamento di tale struttura.

Si consideri, inizialmente, una configurazione in cui la giunzione non viene polarizzata e dove il semiconduttore è collegato fisicamente con il metallo mediante un filo conduttore (figura 1.2).

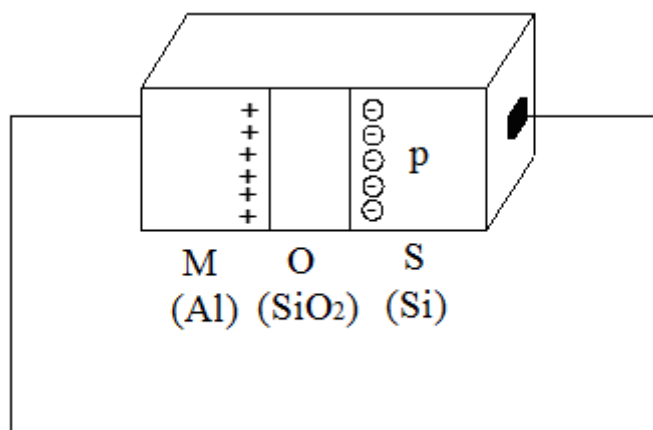


Figura 1.2 – Sistema MOS in assenza di polarizzazione esterna.

In questo caso, non avendo una polarizzazione esterna, gli elettroni migreranno dal materiale con il lavoro di estrazione più basso a quello con il valore più elevato, cioè dal metallo ($q\Phi_m = 4,1 \text{ eV}$) al semiconduttore ($q\Phi_s = 5 \text{ eV}$), tramite il collegamento esterno che li unisce; l'ossido, avendo caratteristiche di un ottimo isolante, impedisce il passaggio degli elettroni.

In equilibrio elettrostatico si avrà la formazione di uno strato di cariche positive nell'interfaccia metallo-ossido (Al/SiO_2) e una zona svuotata, con uno strato di ugual numero di cariche negative, nell'interfaccia ossido-semiconduttore (SiO_2/Si); le cariche negative formatesi non sono altro che ioni accettori non più saturati da altrettante lacune che si sono ricombinate con gli elettroni arrivati dall'alluminio.

È possibile notare come questa configurazione porti alla formazione di un condensatore piano; infatti, l'alluminio e il semiconduttore costituiscono le facce del condensatore, mentre l'ossido costituisce il dielettrico. Così, se si polarizzasse la giunzione, diventerebbe possibile far variare le caratteristiche elettriche dello strato di cariche che si forma nel semiconduttore. Ed è proprio questo il principio su cui si basa il transistor MOSFET: lo strato di carica andrà a costituire il canale del dispositivo che potrà essere controllato mediante il terminale di Gate.

In particolare, se si polarizzasse negativamente il metallo e positivamente il semiconduttore e si applicasse una tensione pari al potenziale creatosi per la differenza del lavoro di estrazione dei due materiali ($0,9 \text{ V}$), il condensatore MOS risulterebbe scarico e di conseguenza, non essendoci un accumulo di cariche sulle facce, non si formerebbe il canale (figura 1.3).

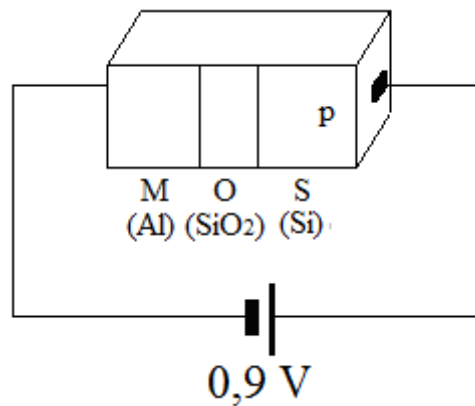


Figura 1.3 – Sistema MOS in condizione di flat band.

Applicando una tensione superiore a 0,9 V e mantenendo sempre la stessa polarità, si avrà, invece, una condizione di accumulazione in cui lo strato di cariche positive va ad aumentare rispetto alla condizione di equilibrio; in questo caso lo strato del semiconduttore è ad alta conducibilità di tipo p ed è connesso elettricamente con il substrato su cui esso si è formato (figura 1.4).

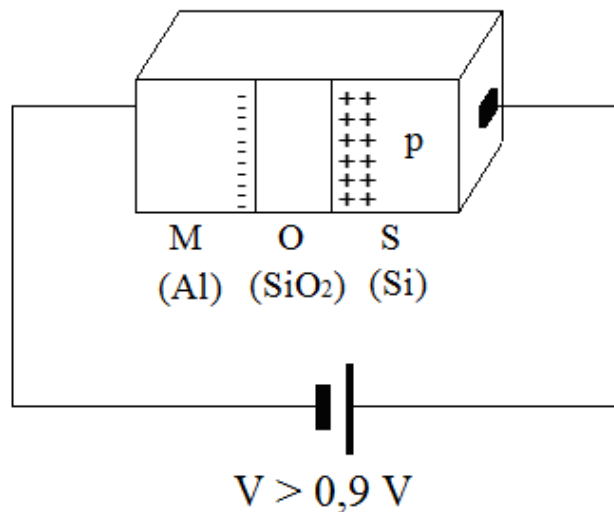


Figura 1.4 – Sistema MOS in condizione di accumulazione.

Nel caso in cui si cambiasse polarità, cioè polarizzando negativamente il semiconduttore e positivamente il metallo, si avrebbe una condizione di arricchimento con inversione, in cui si formerebbe uno strato di cariche negative all'interfaccia con il semiconduttore; quest'ultimo costituirebbe un canale ad alta conducibilità di tipo n isolato elettricamente dal substrato dalla zona svuotata creatasi (figura 1.5).

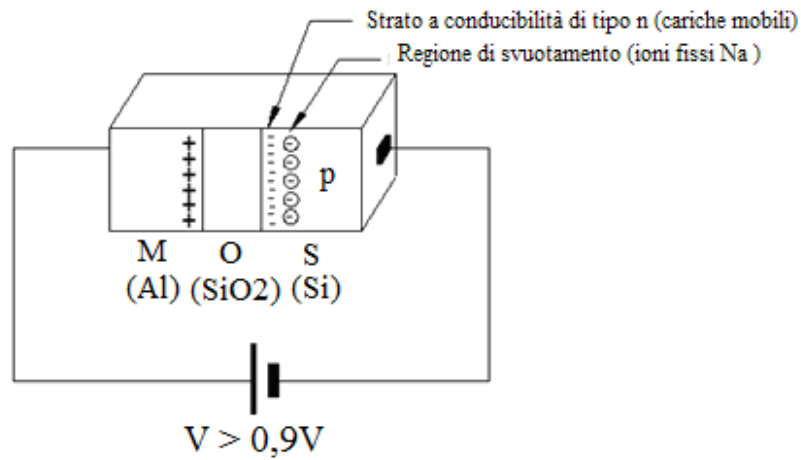


Figura 1.5 – Sistema MOS in condizione di inversione.

1.3 Caratteristica V_D - I_D

In questo paragrafo verrà studiato un MOSFET ad arricchimento a canale n con inversione (NMOS); per un dispositivo PMOS vale il ragionamento duale.

Dalla figura 1.1 è possibile notare come un MOSFET presenta quattro terminali in cui è possibile fornire una tensione in maniera indipendente l'una dall'altra. È di notevole importanza la tensione di Gate, V_G : essa deve superare una certa tensione di soglia, V_T , affinché si inneschi l'inversione e quindi la creazione del canale. Questo valore varia da 0,5 V a 1,5 V per gli NMOS e tra -1,5 V e -0,5 V per i PMOS. Detto ciò si polarizza il dispositivo in modo da poterne ricavare la caratteristica tensione-corrente; in particolare, il Bulk è collegato a massa insieme al Source mentre si fornisce al Gate una tensione superiore a quella di soglia ($V_G > V_T$) e una tensione di Drain positiva.

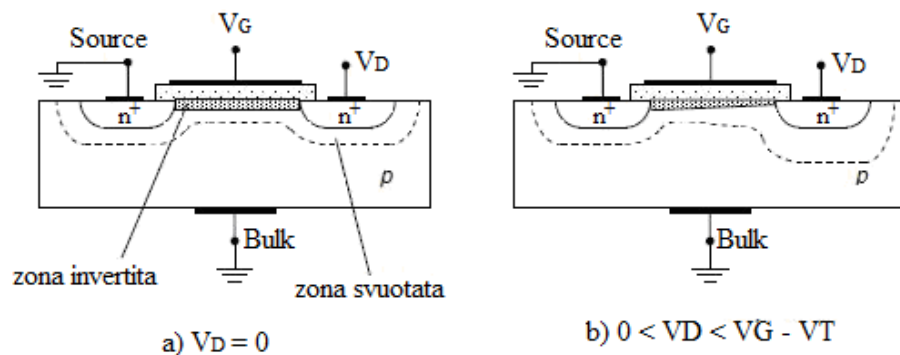


Figura 1.6 – Polarizzazione del dispositivo MOSFET [5].

È possibile analizzare due situazioni: la prima in cui $V_D=0$ e l'altra dove $0 < V_D < V_G - V_T$.

Come è possibile notare dalla figura 1.6, si viene a creare una zona svuotata che isola elettricamente il Source, il Drain e il canale dal substrato.

All'aumentare della V_D ($0 < V_D < V_G - V_T$), in prossimità del Drain, la zona svuotata si accentua e questo provoca il restringimento del canale; si raggiungerà un valore di V_D per il quale si avrà lo strozzamento del canale (*pinch-off*). La corrente I_D , cioè la corrente che dal Drain al Source attraversa il canale, è strettamente legata alla geometria del canale ed è possibile ricavare una formula che la metta in relazione con la tensione di Gate e di Drain [5].

$$I_D = \epsilon_{OX} \frac{Z\mu_n}{Ld_{OX}} \left[2(V_G - V_T)V_D - V_D^2 \right] \quad (1.1)$$

dove Z è la larghezza del canale, L la sua lunghezza, μ_n la mobilità degli elettroni, ϵ_{OX} e d_{OX} rispettivamente la costante dielettrica e lo spessore del biossido di silicio.

Riportando questa funzione su un grafico, che per ascisse ha la tensione di Drain (V_D) e per ordinate la corrente di Drain (I_D), si ottiene la caratteristica I_D - V_D del transistor (figura 1.7).

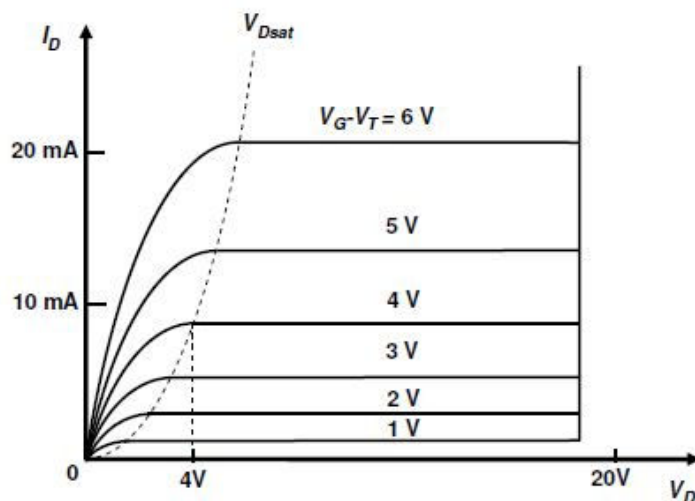


Figura 1.7 Caratteristica V-I di un NMOS ad arricchimento [5].

Dalla figura si notano due zone delimitate dalla curva parabolica V_{Dsat} . Una è la zona di triodo in cui il MOSFET ha un comportamento quasi lineare; all'aumentare di V_D il canale va stringendosi e la I_D va ad incurvarsi sino a quando, in corrispondenza della strozzatura del canale, raggiunge un valore costante e si mantiene su questo valore indipendentemente dalla tensione V_D applicata: zona di saturazione.

In tale zona la corrente di Drain segue l' equazione:

$$I_{Dsat} = \varepsilon_{OX} \frac{Z\mu_n}{2Ld_{OX}} (V_G - V_T)^2 \quad (1.2)$$

Vi sarà un valore di tensione di Drain che porterà alla rottura della giunzione Drain-Substrato che provoca un aumento repentino della I_D , quindi, bisogna fare in modo che la V_D non superi il valore di breakdown della giunzione [5].

Un dispositivo PMOS, cioè un MOSFET a canale p, si comporta in maniera duale a un NMOS e presenta la seguente caratteristica tensione-corrente.

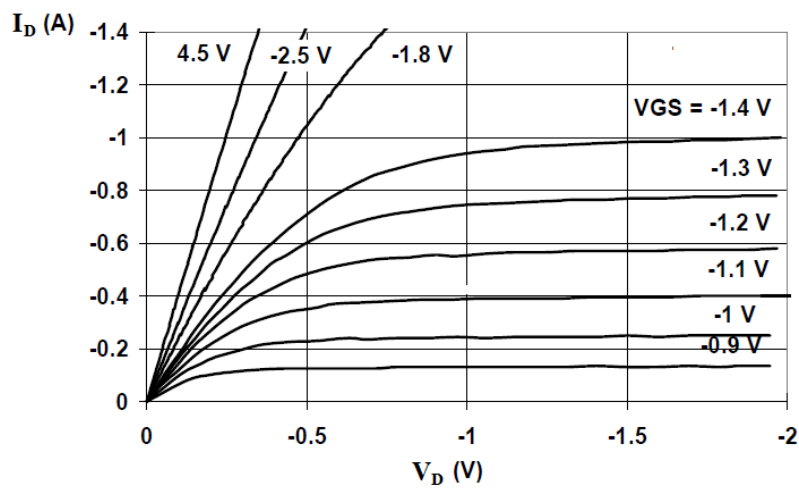


Figura 1.8 – Caratteristica V-I di un transistor PMOS.

CAPITOLO 2

Polimero: struttura e proprietà

2.1 Struttura di un polimero generico

I polimeri convenzionali, le plastiche, sono delle macromolecole, ovvero delle molecole dall'elevato peso molecolare, costituite da un gran numero di piccole molecole uguali (monomeri), o diverse (copolimeri), unite a catena mediante la ripetizione dello stesso tipo di legame. L'elemento principale di ogni piccola molecola è l'atomo di carbonio, quindi i polimeri sono composti organici. Essi hanno una notevole importanza per le proprietà fisiche che li contraddistinguono, infatti presentano una certa flessibilità, una notevole resistenza meccanica e sono degli ottimi isolanti elettrici [1].

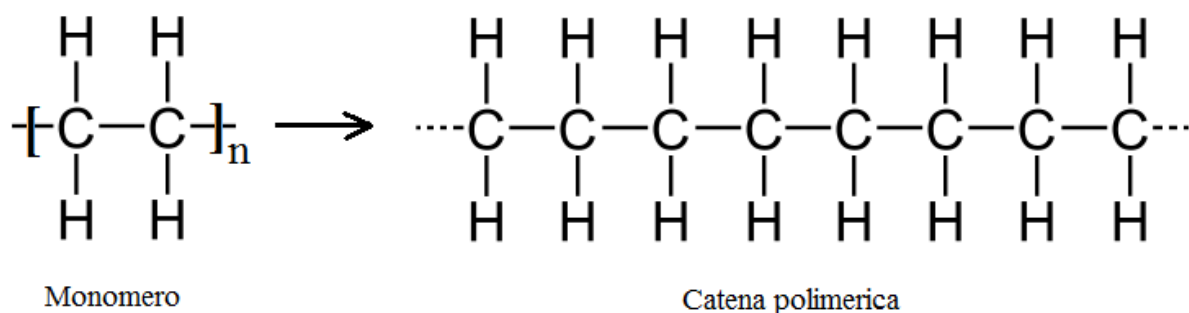


Figura 2.1 – Formazione della catena polimerica del Polietilene.

La possibilità di sintetizzare questi materiali in laboratorio, e quindi di variarne le proprietà fisiche, ha fatto dei polimeri argomento di ricerca di notevole interesse per il futuro tecnologico.

Una particolare importanza ha l'impiego dei polimeri come semiconduttori, infatti dalla scoperta scientifica di H. Shirakawa A. Heeger e E.J. MacDiamard si è individuata la possibilità di alcuni polimeri di condurre corrente elettrica [2].

A differenza dei polimeri in cui vengono inserite delle piccole particelle di metallo, questi polimeri sono intrinsecamente conduttori, cioè nascono già con una certa conducibilità elettrica. La possibilità di poter variare con opportuni trattamenti la conducibilità, ha fatto dei polimeri conduttori un argomento di notevole interesse anche in ambito elettronico.

2.2 Conducibilità di un polimero

Per spiegare la conducibilità dei polimeri è opportuno, prima di tutto parlare del tipo di legame che interessa l'atomo di carbonio.

Nel caso di legame singolo tra due atomi di carbonio C-C, come l'esempio riportato in figura 2.1, i quattro elettroni di valenza di ciascun atomo formano quattro orbitali ibridizzati sp^3 :

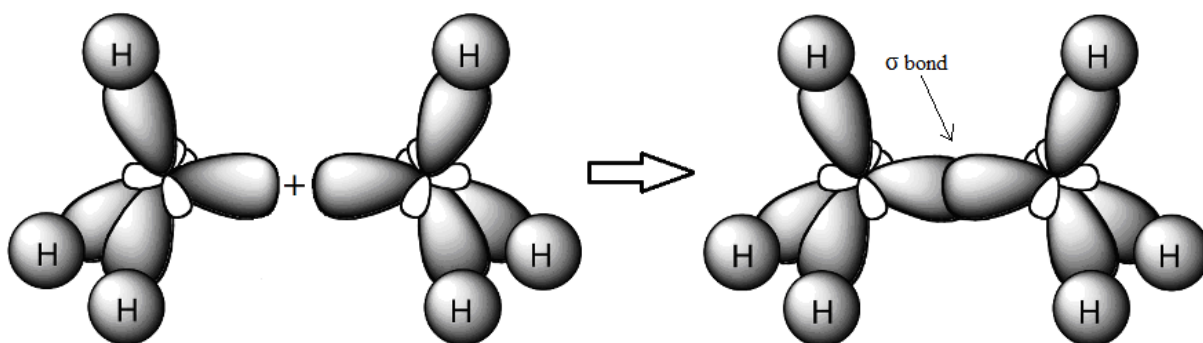


Figura 2.2 – Orbitali sp^3 .

In questo caso si ha un legame di tipo σ , dovuto alla sovrapposizione massima dei due orbitali ibridizzati sp^3 che, contrapposti, si avvicinano nello spazio da destra e da sinistra lungo la direzione dell'asse orizzontale.

Gli elettroni condivisi in questo legame sono fortemente localizzati tra i due atomi, da ciò ne consegue una certa immobilità elettronica; quindi la molecola nel suo complesso risulta essere un isolante.

Nel caso di legame doppio tra due atomi di carbonio, C=C, si ha la combinazione di due orbitali ibridizzati di tipo sp^2 .

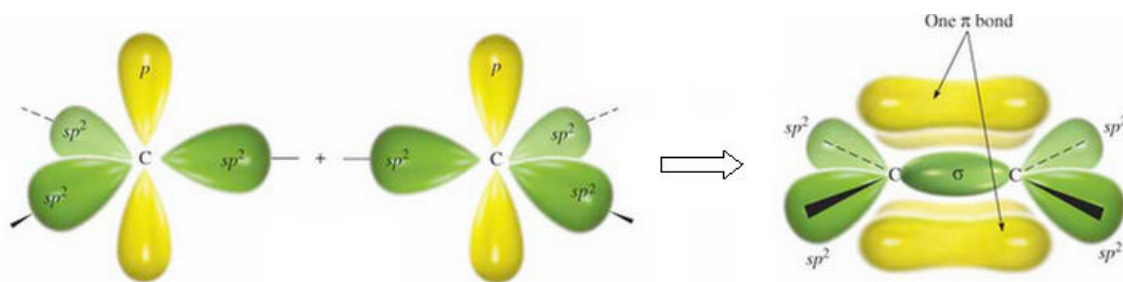


Figura 2.3 - Orbitali sp^2 .

La sovrapposizione di due distinti orbitali sp^2 porta alla formazione di un legame di tipo σ , mentre la sovrapposizione laterale degli orbitali p_z non ibridizzati appartenenti ad atomi diversi genera invece gli orbitali pi greco (o legame pi greco), denotati con π , i cui elettroni risultano delocalizzati e dotati di

una certa mobilità; quindi gli elettroni appartenenti agli orbitali π sono i protagonisti della conduzione elettrica nei semiconduttori organici [3].

Da ciò si deduce che i monomeri, che permettono la conducibilità elettrica, sono quelli in cui l'atomo di carbonio realizza legami doppi; la possibilità di sintetizzare e quindi realizzare polimeri che presentano tale struttura, ha dato il via allo studio dei polimeri come semiconduttori organici.

Nel lavoro di questa tesi verrà utilizzato il monomero chiamato EDOT (etilene-diossitiolfene) che polimerizzato andrà a costituire il polimero chiamato PEDOT (Polietilenediossitiolfene).

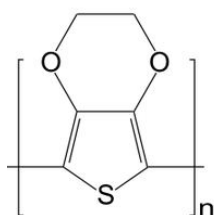


Figura 2.4 –EDOT (etilene-diossitiolfene).

2.3 Diagramma a bande di un polimero conduttore.

È possibile effettuare anche uno studio energetico ricavando un diagramma a bande in analogia con i semiconduttori inorganici.

Per fare ciò dovremmo fare uso di alcuni concetti di chimica quantistica in particolare della teoria *LCAO* (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) la quale sostiene che, in un legame tra due atomi, le funzioni d'onda di due orbitali atomici, che si andranno a sovrapporre, si combinano per somma (interferenza costruttiva) e per sottrazione (interferenza distruttiva).

Nel caso di interferenza costruttiva si parlerà di orbitale legante che possiede una certa energia E con elettroni che tendono a localizzarsi tra i due atomi; mentre nel caso di interferenza distruttiva si parlerà di orbitale antilegante, con un'energia maggiore dell'orbitale legante e una bassa probabilità di trovare elettroni tra i due atomi.

Detto ciò, riferendoci al solo legame π , in quanto interessati alla conduzione, possiamo affermare che per ogni doppio legame si ha la formazione di un orbitale di legame π ed uno di antilegame π^* in cui nel primo tendono a localizzarsi gli elettroni e nel secondo la probabilità di trovarne è bassissima; così, questi ultimi potrebbero accettare gli elettroni che sono liberi di muoversi. Questo, però, non avviene con facilità poiché l'elettrone, per passare nell'orbitale vuoto, deve possedere una certa energia, chiamata *Energy gap*.

All'aumentare del numero dei doppi legami questa energia tende asintoticamente a diminuire sino ad arrivare a valori di circa 1-4 eV, valori non troppo elevati che portano alla possibilità di conduzione. Nella figura 2.5 è riportato un grafico che spiega quanto detto.

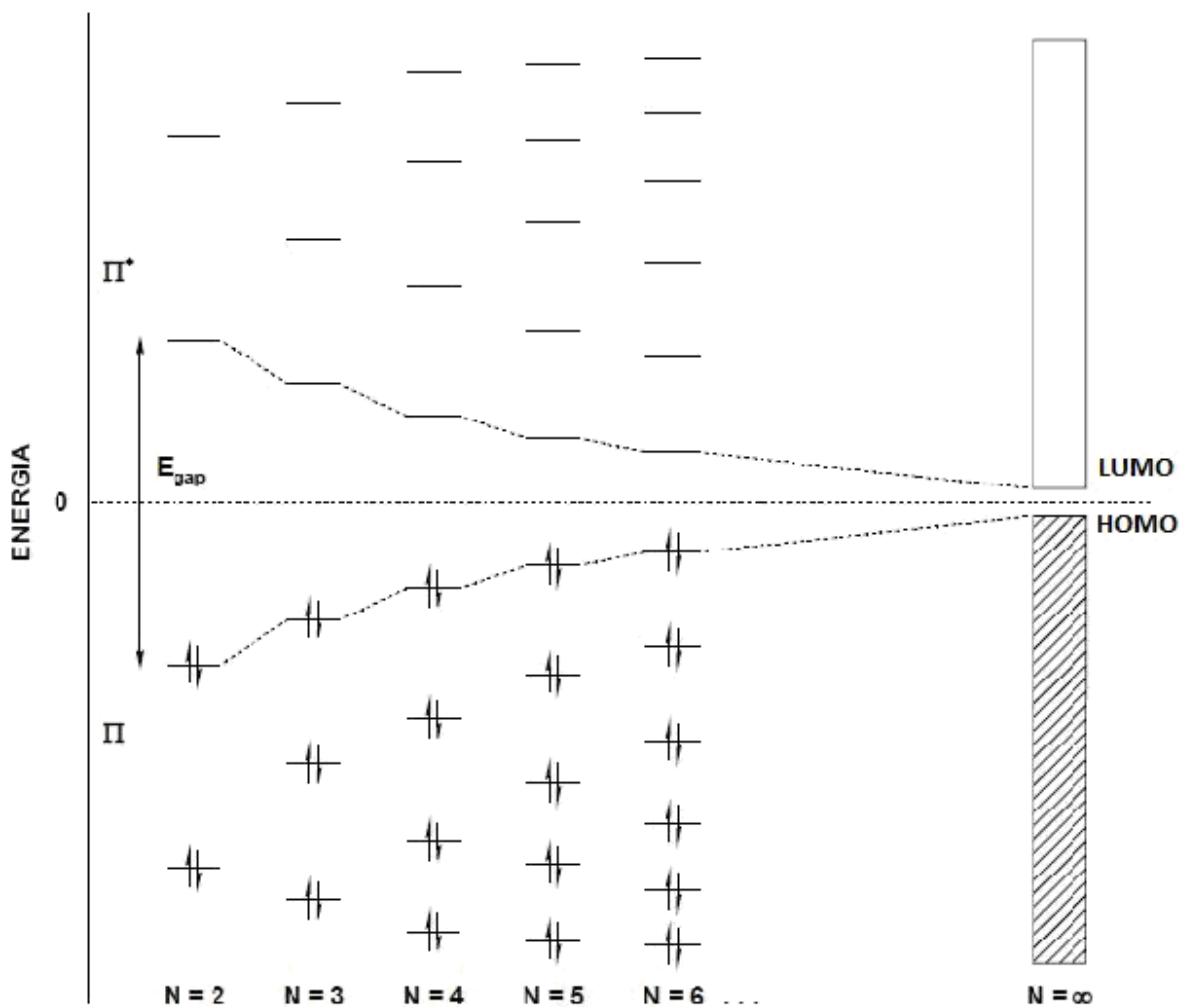


Figura 2.5 – Schema qualitativo dell'evoluzione della distribuzione dei livelli elettronici all'aumentare del numero di doppi legami coniugati [4].

Il più alto livello energetico relativo alla banda continua che ospita gli stati occupati dagli elettroni viene detto HOMO (highest occupied molecular orbital); il più basso livello energetico relativo alla banda continua che ospita gli stati non occupati viene invece detto LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). La gap energetica di un semiconduttore organico è uguale alla differenza energetica tra i due livelli HOMO e LUMO [3] [4].

2.4 Processo di doping e de-doping

Il processo di doping e di dedoping viene effettuato attraverso delle reazioni redox che avvengono in soluzione elettrolita. I polimeri trattati in questo lavoro si comportano come un semiconduttore di tipo p; essi vengono dopati tramite processo di ossidazione e dedopati con processo di riduzione.

In particolare con il processo di ossidazione vengono sottratti elettroni alla catena polimerica, creando così dei difetti, in analogia con il drogaggio dei semiconduttori inorganici, che possono essere di due tipi: solitoni e polaroni, a seconda se lo stato fondamentale del polimero conduttore è degenere o meno. Supponendo che i livelli HOMO e LUMO corrispondano rispettivamente alla banda di valenza e alla banda di conduzione di un semiconduttore inorganico, si ha, per una catena polimerica priva di difetti, un diagramma a bande come in figura 2.6 in cui la gap energetica presenta un valore elevato tale da considerare ancora il polimero quasi un isolante.

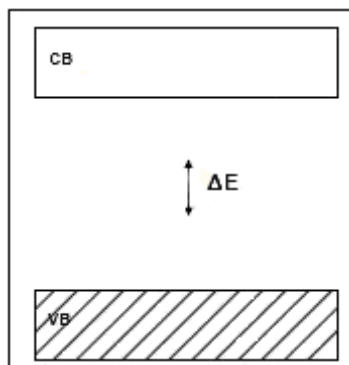


Figura 2.6 – Diagramma a bande di un polimero non dopato [4].

La presenza di difetti, invece, porta alla formazione di stati elettronici (che portano alla formazione di vere e proprie bande di energia) tra l'estremo superiore della banda di valenza e l'estremo inferiore della banda di conduzione (figura 2.7) che provocano l'abbassamento dell' E_g , facilitando così il passaggio di elettroni nella banda di conduzione, generando un comportamento da semiconduttore nel polimero.

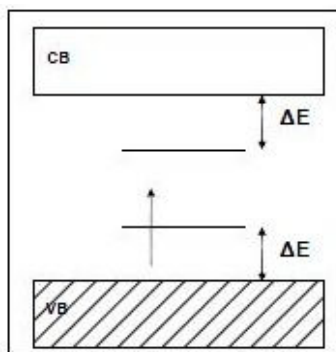


Figura 2.7 – Diagramma a bande di un polimero dopato [4].

Per ogni elettrone che migra nella banda di conduzione si ha la formazione di una lacuna “utile” per il processo di conduzione.

Quindi aumentando il numero di difetti, ovvero sottraendo sempre di più elettroni con il processo di ossidazione, si diminuisce sempre di più l'Energy gap e di conseguenza si aumenta la conducibilità.

Con il processo di riduzione, invece, si aggiungono elettroni alla catena polimerica, i quali vanno a distruggere i polaroni o solitoni riducendo così il numero dei difetti; quindi, in questo caso, la conducibilità del polimero diminuisce [3] [4].

CAPITOLO 3

MOSFET organico: funzionamento e fabbricazione

3.1 Descrizione del funzionamento

Il funzionamento di un transistor organico è paragonabile a quello del MOSFET visto nei paragrafi precedenti. La sua struttura si basa sempre sulla giunzione metallo-ossido-semiconduttore, come è mostrato nella figura 3.1, ed è costituito da un substrato di metallo su cui viene fatto accrescere un film sottile di ossido; successivamente viene depositato su di esso il polimero, che costituirà il semiconduttore ed infine su quest'ultimo saranno depositati due strati di metallo (Au) che andranno a formare i contatti di Drain e Source [14] [16].

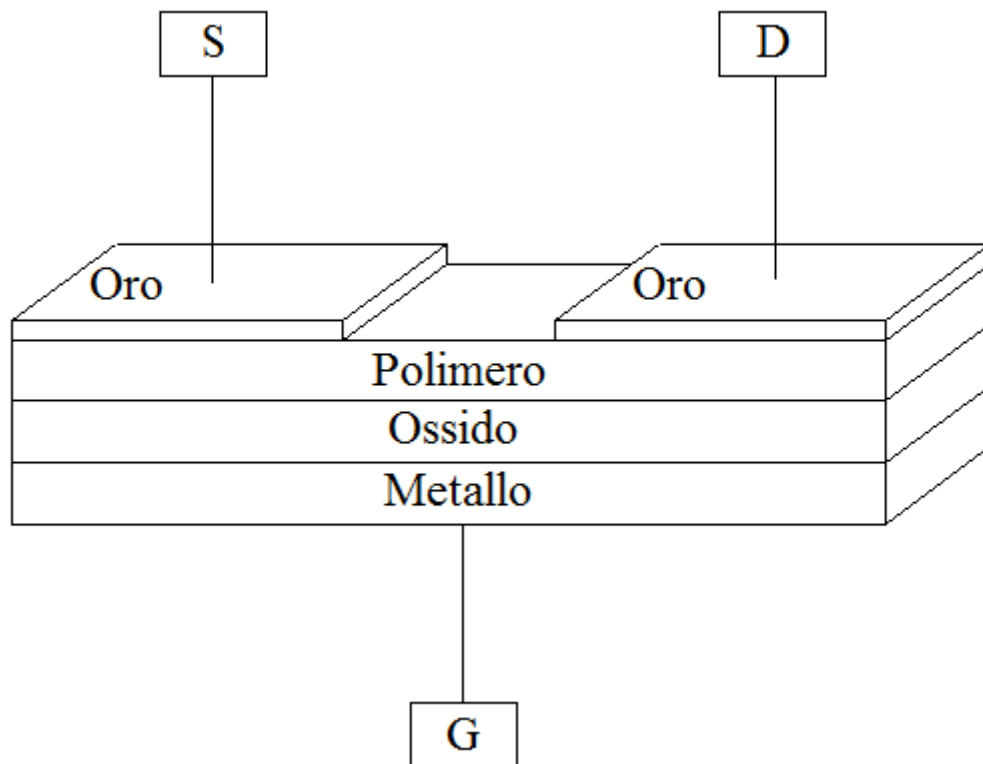


Figura 3.1 – Struttura del MOSFET organico.

Tale dispositivo, a differenza di quanto riportato nel capitolo 1 per quanto riguarda i MOSFET tradizionali, lavora in accumulazione ed ha un comportamento quasi analogo a un MOSFET a canale p (PMOS). Così in questo caso non ha molto senso parlare di tensione di soglia visto che non si deve avere un'inversione di carica nel semiconduttore per la creazione del canale. Potremmo parlare di

tensione di accensione: in questa struttura in assenza di polarizzazione la quantità di cariche maggioritarie accumulate è così bassa che il canale può essere considerato un isolante, per cui vi sarà un valore di tensione per la quale si avrà un addensamento di portatori nell'interfaccia polimero-ossido che, dal Source al Drain, andranno a costituire il canale conduttivo del transistor.

Come già si è visto nel funzionamento in condizione di accumulazione del MOSFET, collegando il Source a massa e fornendo una tensione negativa al terminale di Gate, cioè una V_{GS} negativa, si ha un accumulo di cariche all'interfaccia: la struttura MOS si comporta da condensatore e quindi vi è un accumulo di cariche di segno opposto sulle proprie facce.

Così applicando una piccola tensione al Drain (V_{DS}), negativa, si ha una corrente di Drain che seguirà la legge di Ohm, cioè sarà proporzionale a V_{DS} . Con l'aumentare di V_{DS} la differenza di potenziale al Drain diminuisce fino a diventare nulla. A questo punto, per V_{DS} circa uguale a V_{GS} , il canale giunge al pinch-off e la corrente al suo interno diventa indipendente dalla tensione applicata al Drain: si entra nel regime di saturazione. [6]

Per capire come sia l'andamento della caratteristica tensione-corrente di questo dispositivo si è riportata come esempio quella di un dispositivo OTFT (*organic-thin-film-transistor*) con film organico in pentacene, il quale presenta la stessa struttura realizzata in questo lavoro, ottenuta però attraverso una tecnica diversa da quella elettrochimica [6].

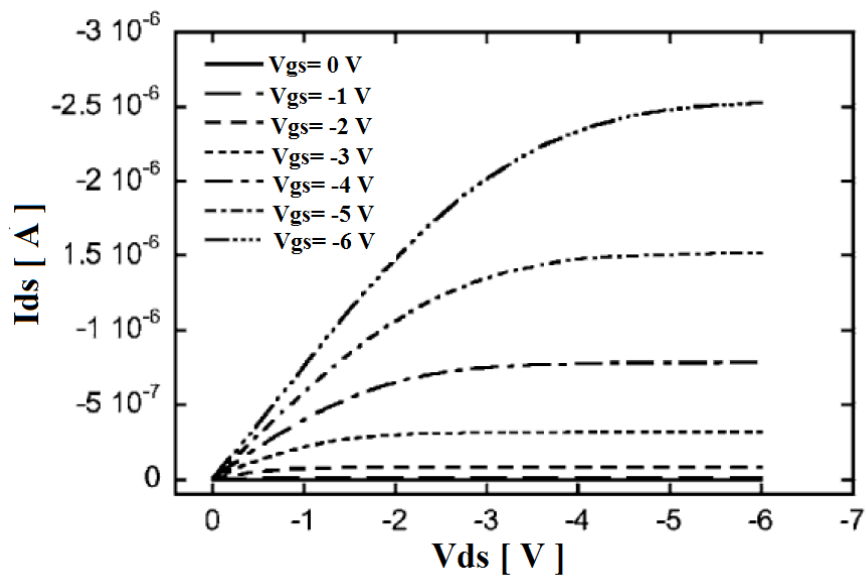


Figura 3.2 – Caratteristica V-I di un dispositivo OTFT con film organico in pentacene [6].

3.2 Processo di fabbricazione

Il primo passo che si affronta è quello di scegliere un opportuno metallo sul quale successivamente tramite processo di anodizzazione accrescere l'ossido.

Questa scelta è importante in quanto le proprietà fisiche dell'ossido dipendono dal metallo sul quale esso è stato accresciuto. Per realizzare un MOSFET è necessario avere un ossido che presenti un ottimo comportamento isolante, cioè un'elevata costante dielettrica e un'elevata Energy gap. Detto ciò, però, l'Energy gap non può assumere un valore elevato, in quanto c'è un vincolo da rispettare affinché la successiva deposizione del polimero abbia buon fine.

Si è scelto di utilizzare anche delle leghe metalliche perché anodizzando queste è possibile ottenere degli ossidi misti con proprietà elettroniche ottimali (combinando le proprietà dei singoli ossidi) per le performance del dispositivo finale. Queste leghe sono ottenute per deposizione mediante *dc magnetron sputtering* dal gruppo di ricerca del Prof. H. Habazaki presso la Graduate School of Engineering dell'Università di Hokkaido-Sapporo (Japan). In particolare, le leghe sono state preparate utilizzando come target dei dischi di metallo puri al 99.9 % e come substrati delle lamine in vetro.

Le leghe utilizzate in questo lavoro sono leghe di Niobio-Tantalio e leghe di Titanio-Silicio.

3.2.1 Anodizzazione

Il metallo da anodizzare viene inserito in una cella elettrolitica in cui vi è una soluzione acquosa che presenta proprietà acido-basiche ben stabilite in quanto da queste dipenderà la successiva stabilità dell'ossido.

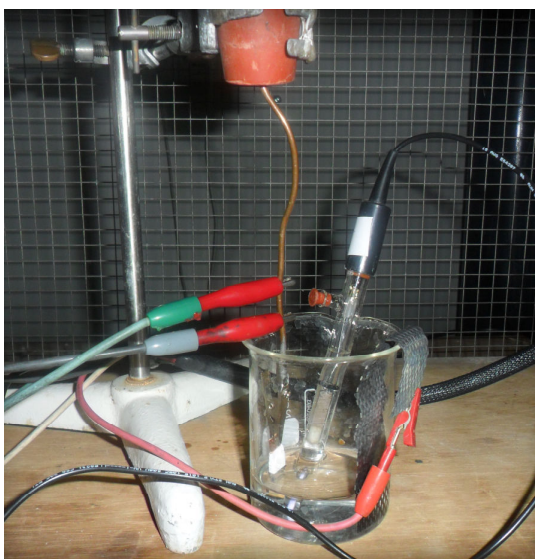


Figura 3.3 - Cella elettrolitica in cui avviene il processo di anodizzazione.

In soluzione vi saranno: un elettrodo di lavoro costituito dalla lamina metallica, un contro elettrodo, che servirà a chiudere il circuito, fatto da una retina a geometria piana di DSA ed infine l'elettrodo di riferimento (reference) basato su Ag/AgCl (KCl saturo) (figura 3.3).

L'uso di un terzo elettrodo, il reference, è spiegato dal fatto che lavorando in una soluzione, i terminali a contatto con essa, a causa di processi elettrochimici, potrebbero variare il proprio potenziale alterando così la misura; il reference presenta delle caratteristiche tali da non variare il proprio potenziale e quindi adatto per essere considerato come terminale di riferimento.

Detto ciò, anodizzando successivamente il metallo, cioè applicando una differenza di potenziale tra l'elettrodo di lavoro (+) e il contro elettrodo (-), s'innesci un processo di ossido-riduzione in cui si sottraggono elettroni al metallo con la conseguente formazione di cationi:



dove M sta ad indicare il metallo e z il numero di elettroni.

La superficie del metallo, all'interfaccia con la soluzione, si carica positivamente.

Nella soluzione, sostanzialmente, vi è la presenza di acqua (H₂O) ed essa, essendo una molecola polare, può essere schematizzata come un bipolo elettrico (figura 3.4);

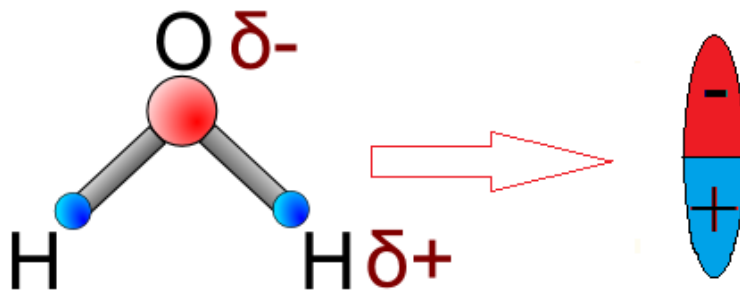


Figura 3.4 – Schematizzazione della molecola d'acqua come un bipolo elettrico.

La carica positiva della superficie metallica fa sì che le molecole d'acqua si dispongono come mostrato nella figura 3.5; cioè con il polo negativo (quindi l'ossigeno) rivolto verso la lamina metallica.

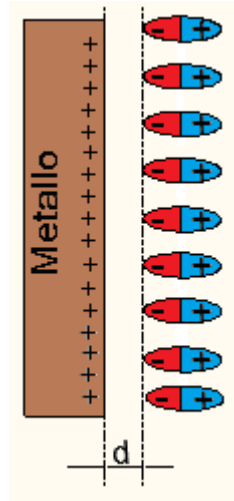


Figura 3.5 – Interfaccia metallo-soluzione acquosa.

La distanza d tra metallo e molecole d'acqua, che si viene a creare, risulta essere dell'ordine di alcuni Angstrom quindi molto piccola; così bastano piccole tensioni per applicare un campo elettrico molto elevato (MV/cm), tale da riuscire a dissociare la molecola d'acqua:



Gli ioni H^+ vengono respinti dalla superficie metallica, mentre gli ioni O^{2-} , di segno opposto, vengono attratti andando ad incontrare i cationi M^{z+} con i quali si combineranno andando a formare lo strato d'ossido sulla superficie d'interfaccia:




Essendosi formato uno strato d'ossido, la superficie metallica non è più a diretto contatto con la soluzione ma visto che il campo elettrico, come già è stato detto, è elevato, riesce a far muovere i cationi metallici verso la superficie esterna (secondo la teoria di Verwey e Mott-Cabrera) dell'ossido dove ritorneranno a combinarsi con gli ioni O^{2-} e quindi andranno ad inspessire lo strato d'ossido presente formandone uno nuovo. Appare chiaro come lo spessore dell'ossido anodizzato è strettamente legato al potenziale applicato; da qui l'indicazione dello spessore dell'ossido in Volt.

Questi tipi di metalli, che anodizzati portano alla formazione di un ossido molto stabile, vengono chiamati metalli valvola in quanto se si volesse accrescere ulteriormente lo strato d'ossido si dovrebbe

applicare un potenziale superiore a quello servito per la formazione dello strato di ossido precedentemente formatosi.

3.2.2 Fotoelettropolimerizzazione

Dopo la crescita del film di ossido si procede con la deposizione del semiconduttore organico.

Tale processo viene fatto per via elettrochimica introducendo in un becher di vetro una soluzione di 0.04 M di Edo  erita ad una soluzione 0.1 M LiClO₄ in Propilene Carbonato. Questa, che non è altro che una cella elettrolitica che presenta un tappo modificato per ospitare tre elettrodi: l'elettrodo di lavoro che è costituito dal campione metallo-ossido su cui si desidera depositare il polimero, l'elettrodo di reference basato su Ag/AgCl (KCl saturo) ed infine il controelettrodo fatto da un filo di platino.

Detto ciò si procede con la polarizzazione del campione: mediante un potenziostato (*modello PAR 173*) si applica un potenziale costante tra l'elettrodo di lavoro (+) e il reference (-) e si misura, contemporaneamente, la corrente che circola tra lo strato di PEDOT e il controelettrodo.

La differenza di potenziale applicata comporta sulla superficie dell'elettrodo di lavoro, l'ossidazione delle molecole di monomero con la conseguente formazione di un radical-catione.

L'elevata reattività dei radicali cationici porta all'unione di questi ultimi e quindi alla formazione di un dimero. Quest'ultimo, vista la reazione di polimerizzazione in atto, verrà a sua volta ossidato e diventando un radicale libero si avrà di nuovo una reazione di accoppiamento e la formazione di un trimero; così con un processo a catena si andrà a formare la catena polimerica sull'elettrodo la quale essendo ossidata si presenta già drogata (figura 3.6).

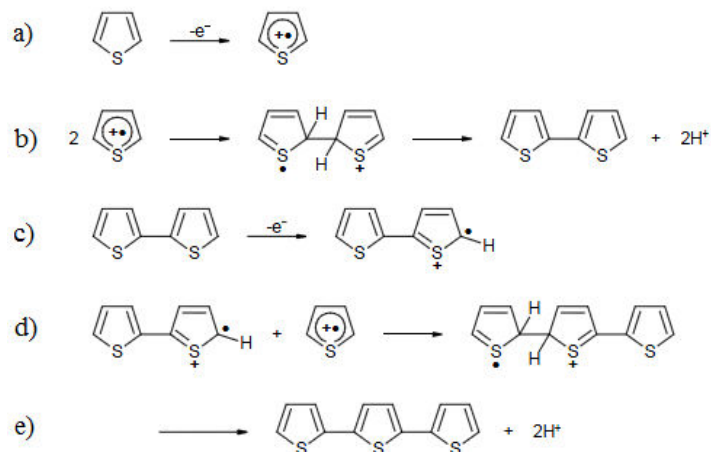


Figura 3.6 – Processo di polimerizzazione: a) Ossidazione monomero; b) Formazione dimero; c) Ossidazione dimero; d) Formazione trimero; e) formazione catena polimerica [4].

In particolare lo strato organico accresciuto, altamente drogato, si presenta come un conduttore quindi successivamente si deve procedere, attraverso un processo di riduzione, all'assegnazione della conducibilità in modo da conferirgli un comportamento da semiconduttore. Il processo di riduzione avviene nella stessa soluzione utilizzata per la polimerizzazione ma senza la presenza del monomero e con polarizzazione invertita.

C'è da ricordare che insieme al monomero in soluzione vi è la presenza di altri elementi che, presentando un contenuto energetico diverso, non partecipano in maniera significativa al processo d'ossidazione.

Quanto detto, però, è possibile solo se il film che aderisce sull'elettrodo di lavoro è conduttivo, altrimenti si arresterebbe il processo di crescita, in quanto non si avrebbe il passaggio in soluzione di una corrente elettronica e quindi l'ossidazione del monomero.

Nel presente caso l'elettrodo di lavoro è costituito dal substrato di ossido il quale si presenta quasi come un isolante, o meglio presenta una E_g elevata (può essere visto come un semiconduttore di tipo n debolmente drogato), così la deposizione del polimero su di esso non può essere condotta per semplice elettropolimerizzazione poiché non si ha il passaggio di una corrente.

Per ovviare a questo problema viene sfruttata una proprietà che hanno alcuni materiali, i quali sottoposti ad un fascio di fotoni aventi un contenuto energetico superiore all'Energy gap del materiale, presentano un passaggio degli elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione con la conseguente formazione di lacune nella banda di valenza.

Proprio queste ultime, se il campo elettrico applicato è tale da ridurre al minimo i fenomeni di ricombinazione e se termodinamicamente i livelli energetici lo permettono, giungono in soluzione andando ad ossidare il monomero: in questo modo si ha la fotoelettropolimerizzazione del monomero sull'ossido.

Per realizzare quanto detto si parte da una lampada, in particolare Muller o Newport da 450 W, capace di fornire una luce bianca, cioè una fonte luminosa caratterizzata da diverse lunghezze d'onda. Tale fascio luminoso passa attraverso un monocromatore a reticolo Kratos, che è un dispositivo capace di filtrare una ben determinata lunghezza d'onda ottenendo, così, un fascio di fotoni con un contenuto energetico voluto. Tale fascio di fotoni, convogliato con un'opportuna lente convergente e passando attraverso una finestra presente su una delle pareti della cella elettrolitica, va a focalizzarsi sul punto in cui si vuole effettuare la polimerizzazione del monomero.

La figura 3.7 mostra una foto dell'apparato per la fotoelettropolimerizzazione.

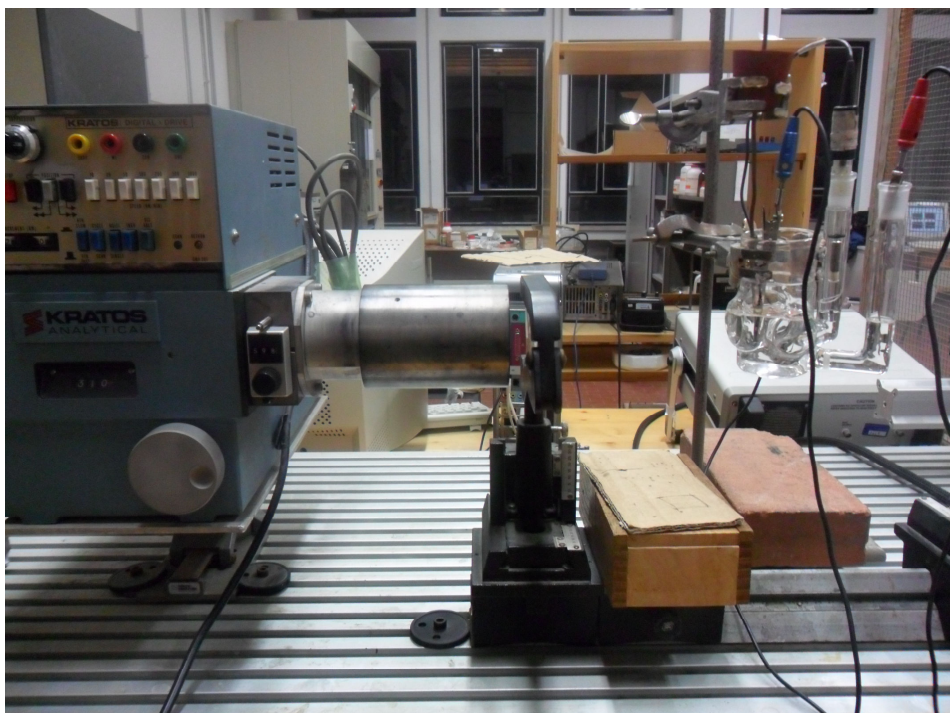


Figura 3.7 – Apparato per la fotoelettropolimerizzazione.

Di seguito (figura 3.8) è riportato lo schema del setup sperimentale adoperato per effettuare la fotoelettropolimerizzazione e la successiva caratterizzazione.

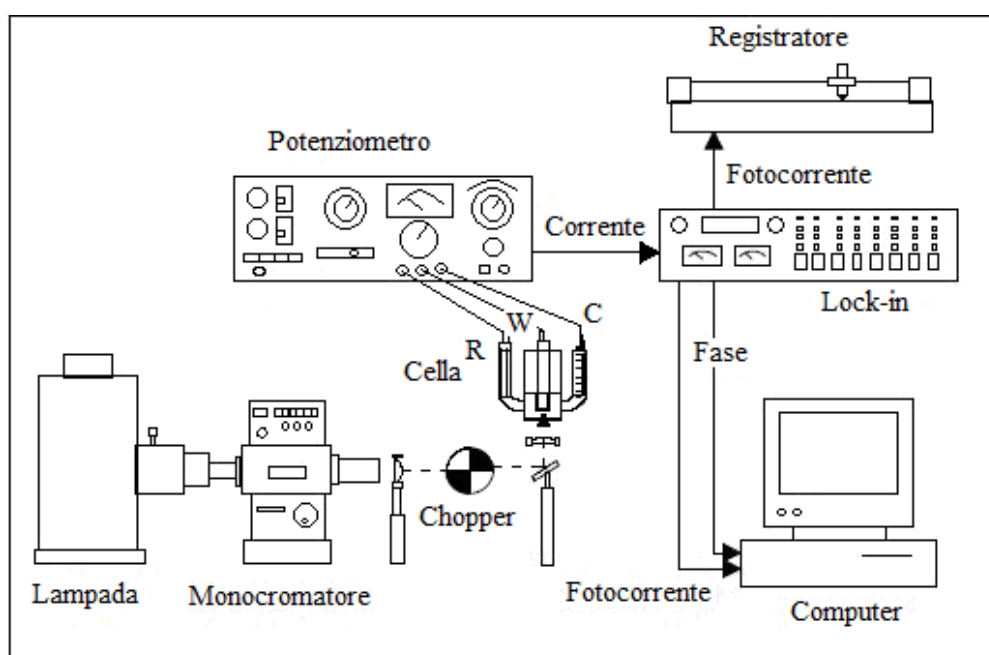


Figura 3.8 - Setup sperimentale adoperato per la fotoelettropolimerizzazione e fotocaratterizzazione [4].

Dallo schema si può notare anche la presenza di un *chopper* meccanico che serve a modulare (frequenza circa 13 Hz) la luce che esce dal modulatore durante la successiva fase di caratterizzazione che fa uso anche di un amplificatore lock-in il quale riesce a massimizzarne il rapporto segnale rumore.

I dati ricavati dal lock-in vengono elaborati dal computer e si ottengono degli spettri di fotocorrente e delle fotocatteristiche, ovvero delle misure nelle quali si riporta la fotocorrente (la differenza tra la corrente sotto illuminazione e quella al buio) in funzione di un'altra grandezza fisica. In particolare gli spettri di fotocorrente riportano la fotocorrente vs. la lunghezza d'onda della luce incidente a potenziale fisso. Le fotocatteristiche sono misure di fotocorrente in funzione del potenziale applicato per fissata lunghezza d'onda della luce incidente. A partire da queste misure si possono ottenere informazioni sulle proprietà di stato solido (band gap, flat band potential) sia dei film di polimero conduttore sia dei substrati ossidi.

Una volta finita la fotoelettropolimerizzazione si ha un campione costituito da un primo strato di metallo, che costituisce il contatto di Gate, sul quale viene accresciuto uno strato di ossido per anodizzazione ed infine su quest'ultimo lo strato del polimero conduttore (figura 3.9).

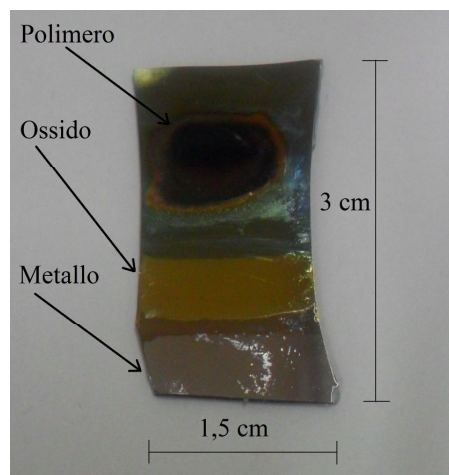


Figura 3.9- Foto del campione realizzato prima della metallizzazione dei contatti.

Per verificare la buona riuscita della deposizione del polimero i diversi campioni sono stati esaminati al microscopio elettronico a scansione (SEM), il cui funzionamento è spiegato brevemente nel capitolo 5.

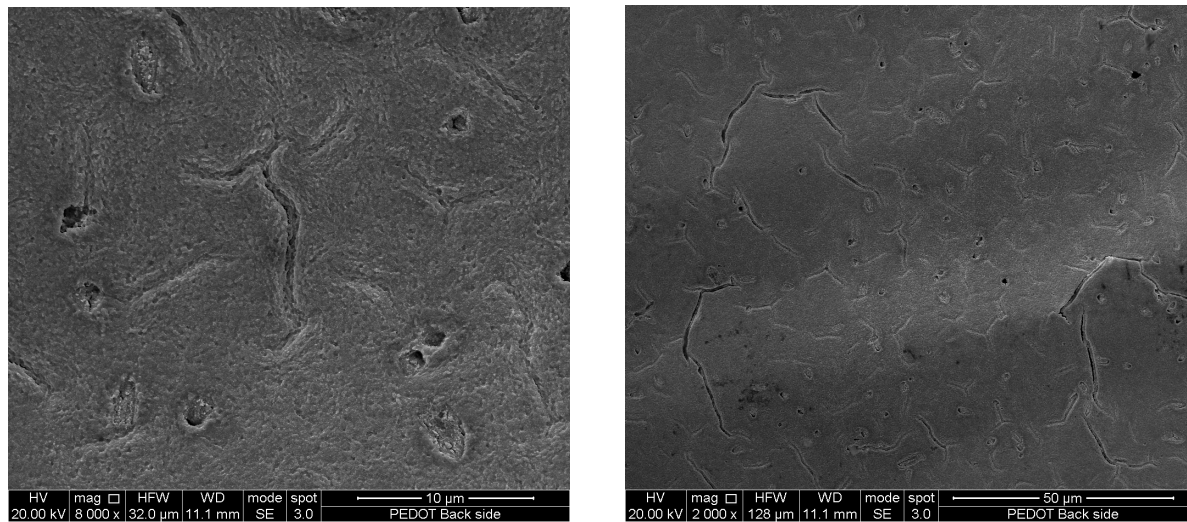


Figura 3.10 – Fotografia al SEM di un polimero PEDOT depositato.

Le immagini mostrate in figura 3.10 mostrano la morfologia tipica del polimero utilizzato e quindi oltre a constatare l'avvenuta deposizione è anche possibile notare come lo strato sia uniforme e privo di difetti.

3.2.3 Metallizzazione dei contatti di Drain e Source

Dopo aver ridotto e trasformato il polimero conduttore in semiconduttore, l'ultimo passo del processo di fabbricazione del MOSFET è stato quello di realizzare i due contatti di Source e Drain. Essi sono stati realizzati in oro, il quale è stato depositato per evaporazione termica. Tale processo è stato effettuato in una campana in cui è stato applicato il vuoto ($9,3 \times 10^{-4} \text{ mbar}$) (figura 3.11).



Figura 3.11- Campana d'acciaio in cui avviene la deposizione dei contatti di oro di Drain e Source.

All'interno della campana vi è una navicella di tungsteno che, percorsa da una elevata corrente, si porta ad una temperatura tale da far evaporare l'oro. Così, posizionando il metallo sulla navicella e mettendo il campione in modo tale da essere investito appieno dall'oro evaporato, si ha la formazione dei due contatti e di conseguenza del canale del transistor; ovviamente si fa uso di opportune maschere per stabilire le zone su cui si vuole far depositare l'oro (figura 3.12).

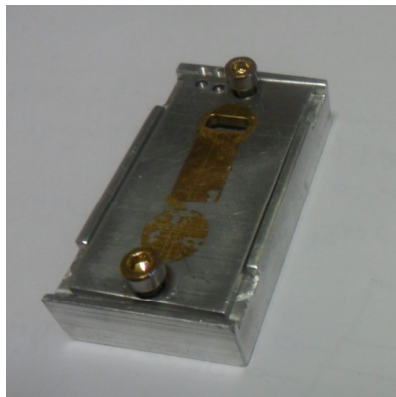


Figura 3.12 – a) Maschera di alluminio per la corretta deposizione dei contatti di Drain e Source;

Mediante l'utilizzo del SEM si è potuta stimare sia la larghezza del canale (figura 3.12b) che lo spessore dell'oro (figura 3.13a).

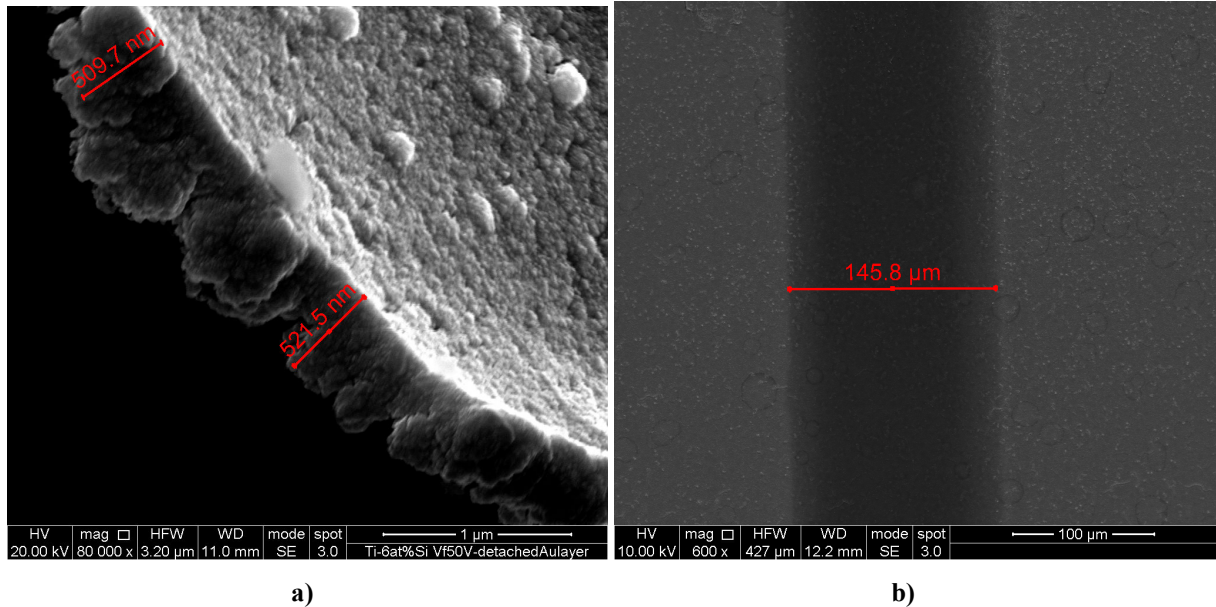


Figura 3.13 – a) Ingrandimento al SEM di uno strato di oro staccatosi dal polimero sottostante;
b) Ingrandimento al SEM del canale del dispositivo MOSFET.

La figura 3.13a mostra un sottile strato di oro staccatosi dal polimero dando la possibilità, così, di stimarne lo spessore che risulta essere, utilizzando 0,5 g di oro, di circa 525 nm; mentre dalla figura 3.12b si evince che il canale è largo 145,8 μm.

Con quest'ultimo passo si termina la realizzazione del transistor organico, il quale presenta una struttura simile a quella descritta nel paragrafo 3.1 (figura 3.14).

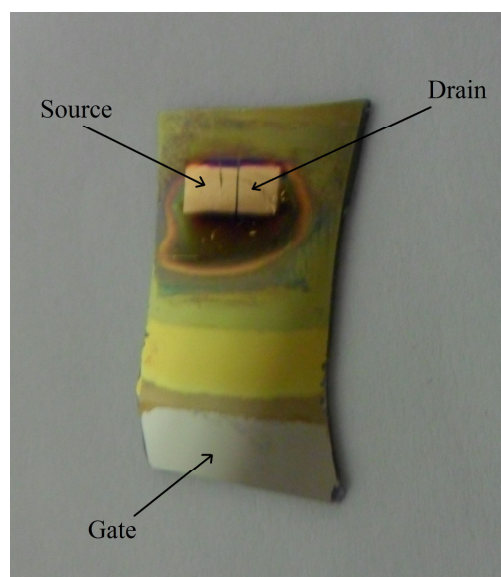


Figura 3.14 - Foto del dispositivo MOSFET al termine del processo di fabbricazione.

CAPITOLO 4

Caratterizzazione dei dispositivi realizzati

4.1 Setup di misura

Il sistema di misura utilizzato per la caratterizzazione dei campioni è gestito da un software creato in ambiente LabVIEW 1.7 il quale, interagendo con una scheda di acquisizione (*USB 6009 National Instruments*) e un picoamperometro (*Keithley 6487*), testa il transistor e acquisisce i dati ottenuti.

In particolare, mediante la scheda di acquisizione viene fissata una tensione tra Gate e Source e tramite il picoamperometro si fornisce una tensione che va variando con passo prefissato tra Drain e Source.

Inoltre, il picoamperometro permette anche di acquisire la corrente I_{ds} , così il software, elaborando i dati, può risalire alla caratteristica V_{ds} - I_{ds} del transistor facendone vedere in tempo reale il grafico e dando la possibilità di salvare su file i dati ottenuti [13].

Come è possibile vedere nello schema di principio mostrato in figura 4.1, c'è la necessità di usare un invertitore di tensione in quanto, in relazione al tipo di transistor da testare, vi è l'esigenza di applicare una V_{GS} negativa, ma la scheda di acquisizione usata non dà questa possibilità.

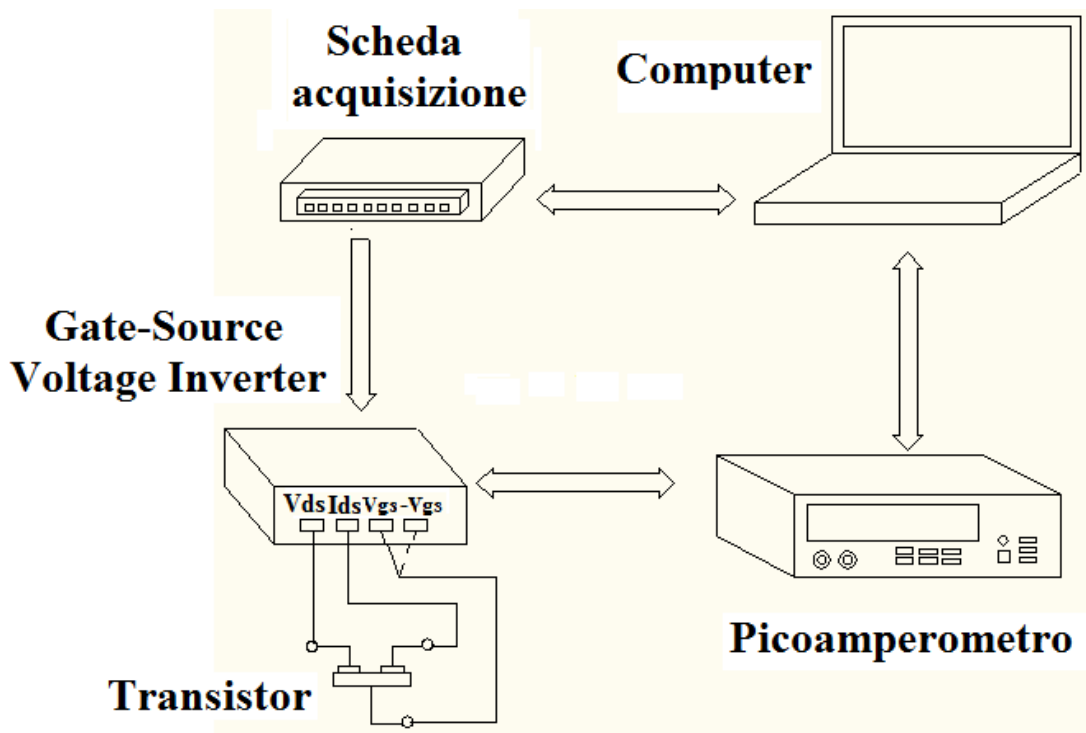


Figura 4.1- Apparato di misura utilizzato per la caratterizzazione dei dispositivi.

Viste le dimensioni ridotte del transistor realizzato, per poter avere il corretto accesso ai contatti si deve far uso di un microscopio ottico e di microposizionatori, come è possibile vedere dalle foto riportate in figura 4.2 e 4.3.

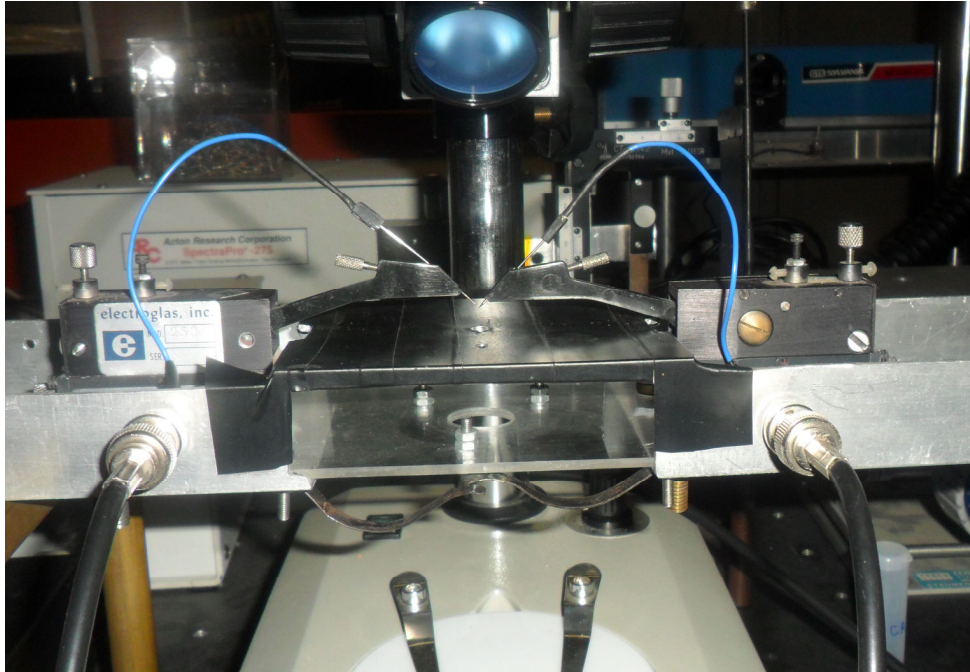


Figura 4.2 – Microposizionatori usati per l'accesso ai contatti.

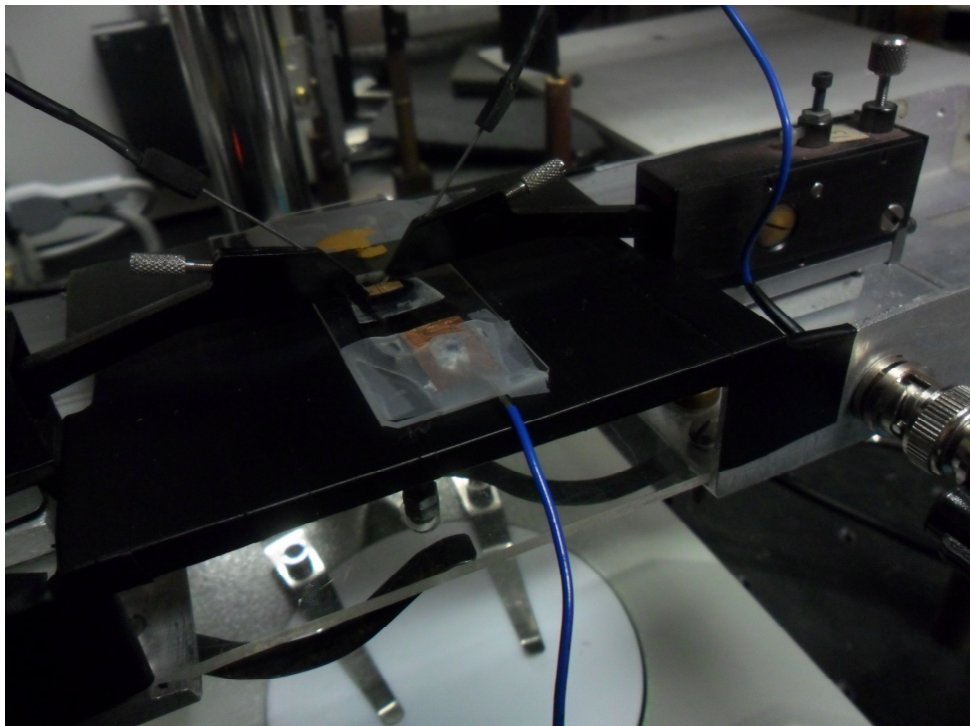


Figura 4.3 – Microposizionatori posizionati sui contatti del dispositivo.

4.2 Caratterizzazione

Con la procedura descritta nei capitoli precedenti vengono preparati dei campioni che si differenziano per il tipo di lega utilizzata.

In particolare, il primo campione testato presenta una lega caratterizzata dal 66% di Niobio e dal 34% di Tantalio, uno spessore di ossido di 10 V, cioè all'incirca di 30 nm, e uno spessore di polimero all'incirca di 200 nm.

La scelta dei metalli costituenti la lega è spiegata dal fatto che l'ossido di niobio presenta un'elevata costante dielettrica e una bassa Energy gap, mentre l'ossido di tantalio presenta una bassa costante dielettrica e un'elevata Energy gap ottenendo, così, un buon equilibrio.

Procedendo con la caratterizzazione, come descritto del paragrafo 4.1, si ottiene la seguente caratteristica V_{ds} - I_{ds} (figura 4.4).

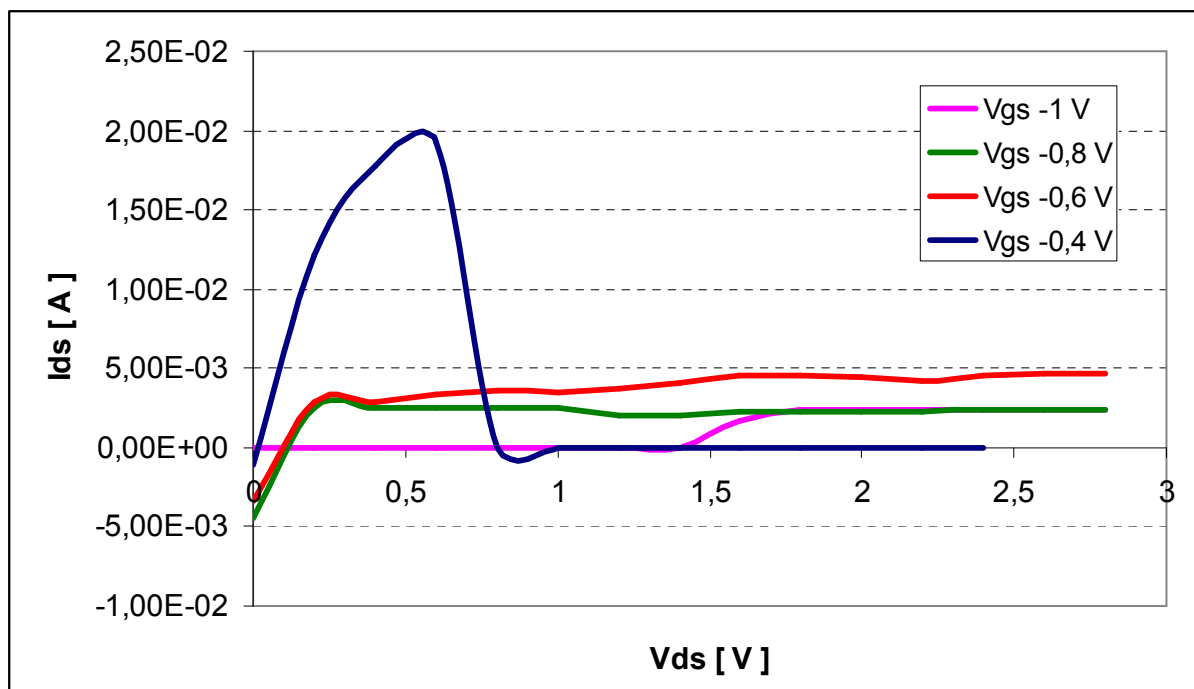


Figura 4.4 – Caratteristica V-I del campione Nb_{36%}Ta_{64%} con spessore di 10 V.

Si ottengono dei risultati accettabili solo polarizzando il campione con una V_{ds} positiva e una tensione di Gate negativa e vedendo la caratteristica ottenuta si può dedurre che solo per valori di V_{gs} pari a -0,8 V e -0,6 V si ha un comportamento quasi simile a quello transistorico. Si noti infatti come queste curve presentino un andamento quasi ohmico per bassi valori di V_{ds} per poi arrivare alla condizione di

saturazione in cui la corrente I_{ds} rimane pressoché costante al variare di I_{ds} . Però, nonostante ciò, questi dati non indicano il corretto funzionamento: non si ha un comportamento analogo a quello mostrato in figura 3.2 che sarebbe il risultato atteso. Infatti non si ha un netto incremento della corrente I_{ds} all'aumentare della tensione tra Gate e Source, anzi le due curve si presentano quasi sovrapposte; inoltre l'andamento trovato è simile a un comportamento da transistor JFET a canale n, il cui principio di funzionamento e relativa caratteristica tensione-corrente sono trattati nel riferimento [5].

Inoltre si noti che, per tensioni nulle di V_{ds} si ha comunque una corrente tra Drain e Source perché il canale è intrinsecamente presente, cioè il polimero potrebbe presentare una conducibilità elevata cominciando a perdere il comportamento da semiconduttore.

Per valutare se la misura è ripetibile, si è testato nuovamente il campione ottenendo il grafico mostrato in figura 4.5.

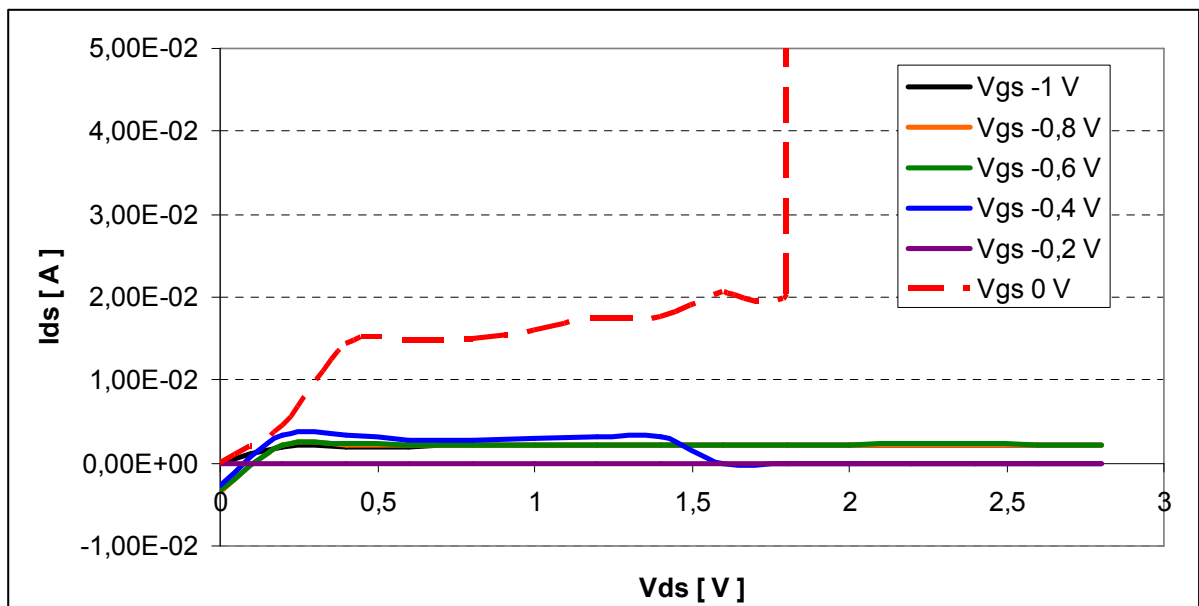


Figura 4.5 - Caratteristica V-I del campione Nb_{36%}Ta_{64%} con spessore di 10 V.

Si può notare, oltre al fatto che la misura non è ripetibile, che si ottiene una caratteristica che è lontanamente paragonabile a quella di figura 3.2.

Il successivo transistor caratterizzato è dato da un campione realizzato con una lega costituita dal 85% di Niobio e dal 15% di Tantalio con spessore dell'ossido e del polimero invariati.

Procedendo con la misura i risultati non sono stati accettabili.

Successivamente si è passato ad esaminare un MOSFET organico il quale presentava anch'esso spessori dell'ossido e del polimero invariati ma una lega particolare costituita dal 94% di Titanio e del 6% di silicio.

L'ossido di Titanio presenta delle caratteristiche elettriche molto interessanti anche per essere utilizzato come ossido per un MOSFET, ma presenta un problema durante il processo di anodizzazione, con il quale viene accresciuto, all'aumentare della tensione di formazione. Infatti in questo processo si verifica una transizione amorfo-cristallina e le regioni micro o nano cristalline che si formano generano percorsi di conduzione elettronica in grado di promuovere la formazione di ossigeno gassoso, che può danneggiare il film stesso provocandone il breakdown. Una possibile strategia per l'inibizione di questo processo è stata proposta dal Prof. H. Habazaki attraverso incorporazione di elementi di lega, quali Al, Mo, Nb, W, Zr e Si. Fra questi elementi, quello che riveste maggiore interesse risulta essere il Silicio perché si è visto che riesce a sopprimere la transizione amorfo-cristallina già a basse concentrazioni di quest'ultimo, garantendo, pertanto, una debole influenza sulle proprietà dell'ossido e una buona stabilità della lega [7].

Procedendo con la caratterizzazione, gli unici risultati interessanti sono ottenuti polarizzando il transistor con una V_{ds} positiva e una V_{gs} negativa, ottenendo la caratteristica tensione-corrente mostrata in figura 4.6.

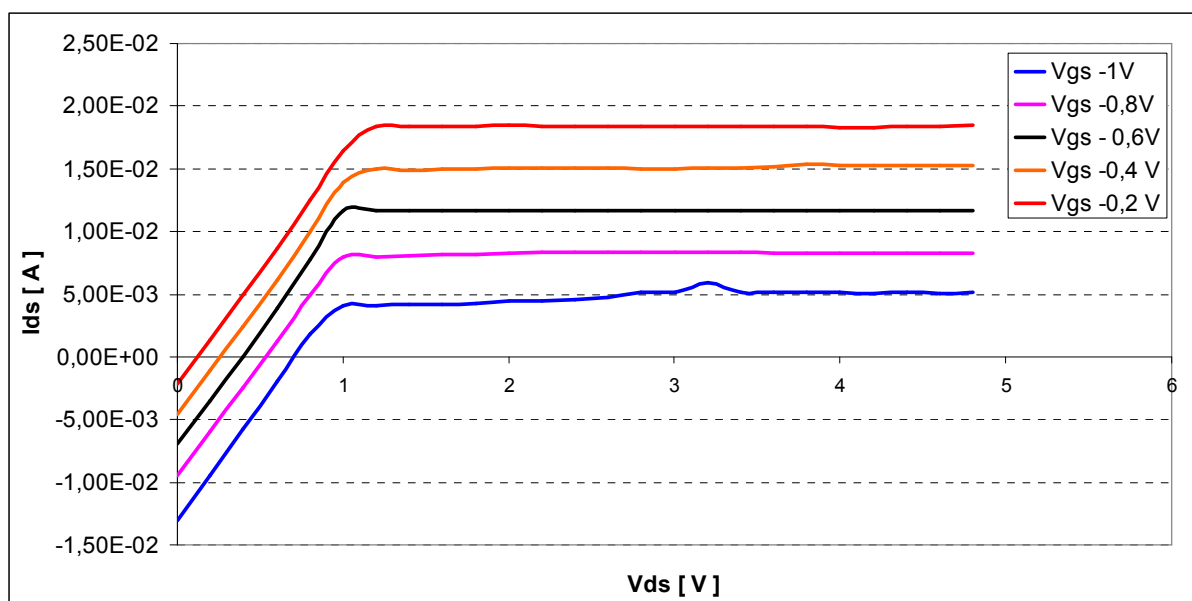


Figura 4.6 - Caratteristica V-I del campione $Ti_{94\%}Si_{6\%}$ con spessore di 10 V.

Da quest'ultimo grafico è possibile capire come effettivamente il campione presenti un comportamento da transistor anche se bisogna fare alcune importanti osservazioni.

Intanto il comportamento ottenuto è di nuovo quello di un JFET a canale n, e questo sta a indicare che il dispositivo pone qualche problema nella realizzazione della struttura. Si noti inoltre che per tensioni nulle di Drain si ha comunque un passaggio di corrente negativa: questo oltre ad essere dovuto a

quanto detto prima, è dato anche dal fatto che l'ossido non si comporta da ottimo dielettrico e quindi la corrente che scorre tra Gate e Source per tensioni V_{ds} nulle, viene sentita anche dal Drain.

Infine è possibile vedere come non si ha una stella di rette che partono tutte dall'origine e con pendenza che va variando con la tensione di Gate: questo significa che la resistenza del canale non varia al variare della V_{gs} .

4.3 Possibili cause di malfunzionamento

Avendo ottenuto questi risultati anomali, si è cercato di individuare quali possano essere le cause. Si è proceduto effettuando delle misure mediante multimetro (*modello FLUKE 77*) per vedere se le proprietà elettriche delle varie parti del campione rispecchiano quelle aspettate.

Quello che si è riscontrato è che, intanto, l'ossido si presentava isolante come voluto in quanto, mettendo i due puntali del multimetro in due parti diversi dell'ossido, esso indicava che c'era isolamento; però mettendo i puntali tra il Drain e il Gate e tra il Source e Gate, si riusciva a misurare una resistenza, ciò significa che vi era un passaggio di corrente tra Drain o Source e il Gate e questo, però non dovrebbe accadere per il corretto funzionamento.

La cosa interessante è che cambiando polarità dei terminali con cui si va a misurare la resistenza, si nota in un senso di polarità una resistenza elevata, all'incirca $20\text{ M}\Omega$, mentre nell'altro senso una resistenza più bassa, circa $3\text{ M}\Omega$, cioè si nota un comportamento rettificante a dimostrazione che il polimero drogato di tipo p è a contatto con il metallo del Gate formando, così, una giunzione di tipo Schottky (peraltro di cattiva qualità).

Per capire come sia possibile tale contatto, in quanto tra il polimero e il metallo di Gate vi è uno strato di ossido che risulta essere isolante, si è controllato il campione mediante un microscopio ottico.

La figura 4.7 mostra alcune foto dell'ingrandimento effettuato con un microscopio ottico sulla superficie dell'ossido del dispositivo.

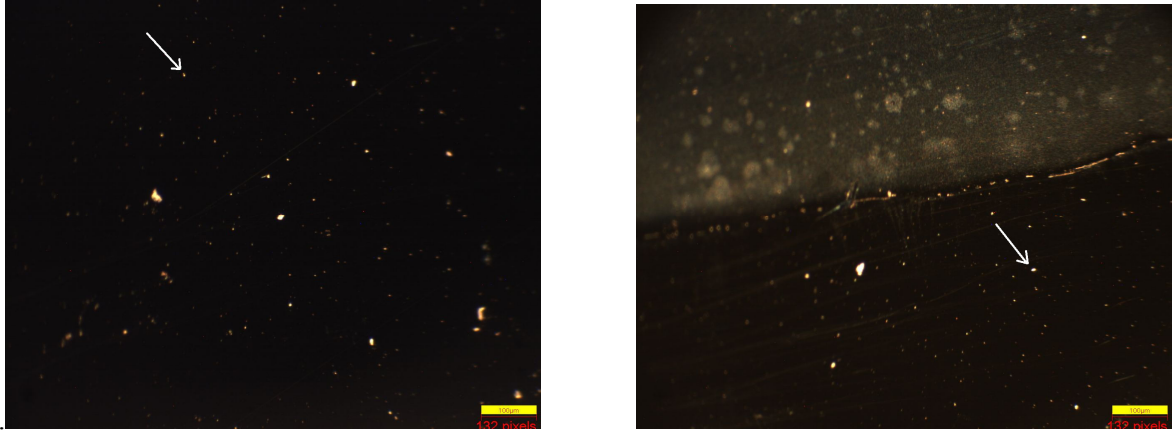


Figura 4.7 – Foto di un ingrandimento mediante microscopio ottico in zone diverse del campione.

Quello che si può constatare da questa analisi è che la superficie dell'ossido presenta delle possibili imperfezioni, ovvero dei minuscoli crateri in cui pare possibile notare il metallo sottostante (figura 4.7). C'è da precisare che, visto che dal microscopio ottico utilizzato non si può ottenere un elevato ingrandimento, la presenza di questi crateri è soltanto un'ipotesi su cui bisogna indagare; comunque rimane una valida teoria in quanto la presenza di questi difetti spiegherebbe il perché il Drain e il Source siano a diretto contatto con il metallo di Gate. Infatti durante la fotoelettropolimerizzazione, potrebbe accadere che il polimero vada a riempire questi piccoli buchi andando a depositarsi anche sul metallo e realizzando, così, una giunzione metallo-semiconduttore.

Per un'analisi più accurata si è fatto uso del SEM analizzando lo strato di ossido (figura 4.8).

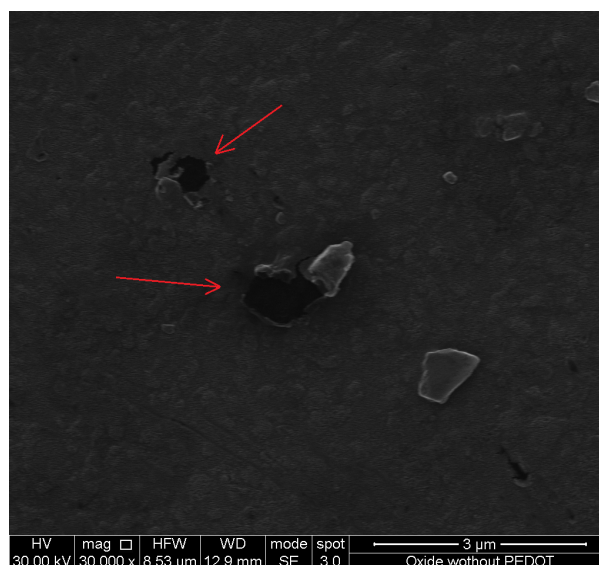


Figura 4.8 – Ingrandimento al SEM della superficie dell'ossido.

Anche da questa analisi si è effettivamente riscontrata la presenza di microcrateri. Comunque per essere certi che il problema del malfunzionamento dei dispositivi sia questo è opportuno analizzare la superficie subito dopo il processo di anodizzazione in modo da verificare che la superficie dell'ossido accresciuto sia uniforme.

Ipotizzando che il problema sia quello appena descritto, il passo successivo è stato quello di trovare delle soluzioni che permettano di ridurre al minimo i difetti riscontrati.

4.4 Soluzioni proposte

Una possibile causa della presenza delle imperfezioni, viste nel paragrafo precedente, può essere dovuta al fatto che la lega utilizzata per accrescere l'ossido è ottenuta per deposizione mediante *sputtering*; l'adozione di tale processo può favorire la formazione di zone in cui non si ha deposizione o si ha disuniformità di spessore di metallo e di conseguenza, neanche la corretta formazione dell'ossido ottenuto per successiva anodizzazione spiegando così la presenza in esso di microcrateri.

Per risolvere tale problema si procede testando tre possibili soluzioni; una è quella di creare uno strato di ossido più spesso in modo da facilitarne la formazione anche in quei punti in cui viene a mancare il metallo; l'altra è quella di non utilizzare una lega bimetallica ma una semplice lamina metallica evitando, così, il processo di dc magnetron sputtering ed infine l'ultima è quella di ottenere l'ossido attraverso tecniche alternative a quella elettrochimica.

Così si sono realizzati tre campioni, in particolare uno realizzato sempre con una lega (titanio-silicio) ma con spessore più spesso (50 V) di ossido, il secondo, invece, utilizzando una lamina metallica di niobio al posto della lega e accrescendo uno spessore di ossido di niobio di 50 V e l'ultimo costituito da un film sottile di ossido depositato su FTO mediante la deposizione attraverso Laser impulsati (PLD). Tutti i campioni presentano lo stesso spessore di polimero, circa 200nm. Infine si è verificato se i risultati ottenuti presentano dei miglioramenti.

Realizzato il campione costituito da un film di ossido più spesso, in particolare accresciuto con una tensione anodica di 50 V (spessore di 125 nm) si è proceduto con la caratterizzazione.

In questo caso, a differenza di quanto visto nei campioni testati in precedenza, si sono ottenuti dei risultati interessanti anche al variare della polarizzazione del dispositivo.

Si è iniziato polarizzando il campione con tensioni di Drain e Gate congruenti al principio di funzionamento della struttura realizzata [6].

La caratteristica V-I ricavata è riportata nella figura 4.9.

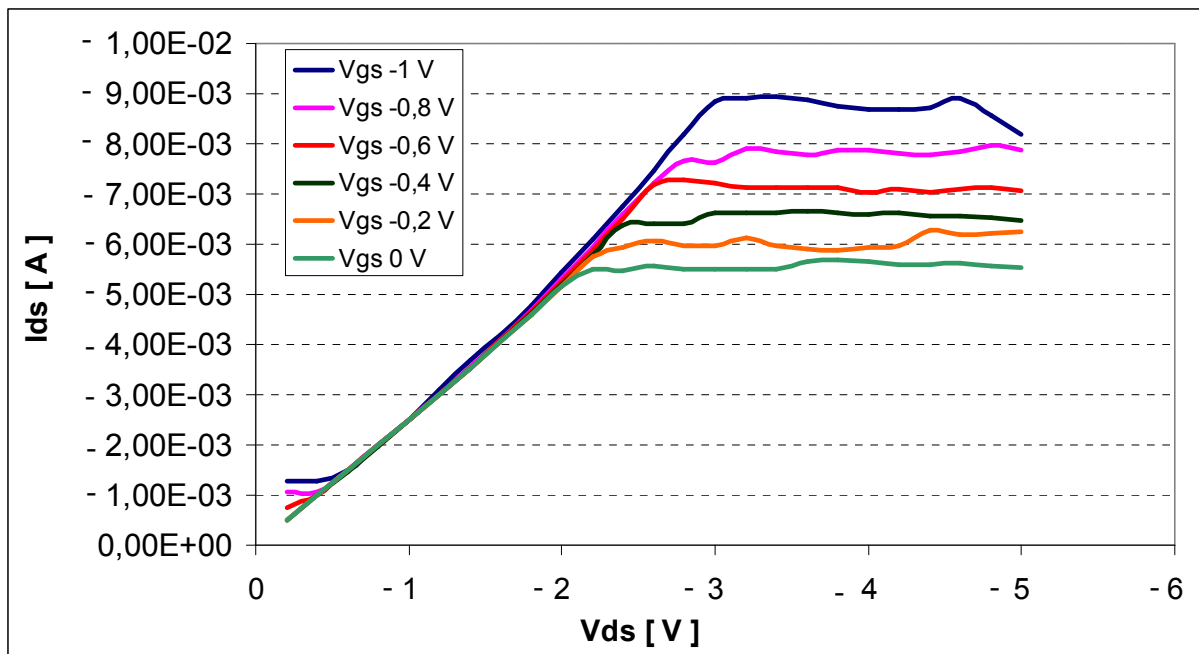


Figura 4.9 - Caratteristica V-I del campione $Ti_{94\%}Si_{6\%}$ con spessore di 50 V con V_{ds} e V_{gs} negative.

Quello che si può subito dedurre dalla figura è che le caratteristiche partano all'incirca tutte da zero e quindi per tensioni V_{ds} pari a zero la corrente di Drain è nulla. Questo rafforza l'ipotesi fatta nel paragrafo precedente in quanto l'ispessimento del film di ossido riduce i difetti superficiali rendendo minimo il contatto tra i contatti di Drain e Source e il contatto di Gate.

Mettendo a confronto la caratteristiche aspettata (figura 3.2) e quella misurata (figura 4.9) è possibile notare come effettivamente il dispositivo realizzato segua il comportamento atteso, anche se la caratteristica ottenuta si discosta in maniera evidente da quella teorica (figura 3.2). La prima differenza sostanziale è che, come già riscontrato nelle misure precedenti, al variare della V_{gs} la pendenza delle curve non varia: ciò sta ad indicare che la resistenza del canale rimane invariata. Questo è spiegabile dalle correnti di fuga presenti a causa del contatto diretto con il Gate e dall'ipotesi fatta sulla conducibilità del polimero.

Infatti, ricordando che questo dispositivo lavora in accumulazione, dai due terminali di Drain e Source, si vede una resistenza composta dal parallelo di due resistenze: quella dello strato di accumulazione indotto e quella del semiconduttore organico (*bulk*). Visto che tale polimero potrebbe essere molto conduttivo e soprattutto caratterizzato dalla presenza di correnti parassite esso presenta una resistenza più piccola rispetto a quella dello strato di accumulazione il quale ha delle dimensioni più ridotte; così per piccole tensioni di Drain prevale la resistenza del *bulk* che risulta essere indipendente della V_{ds} .

Ripetendo la misura e invertendo la polarizzazione di Gate si è ottenuta la caratteristica riportata in figura 4.11.

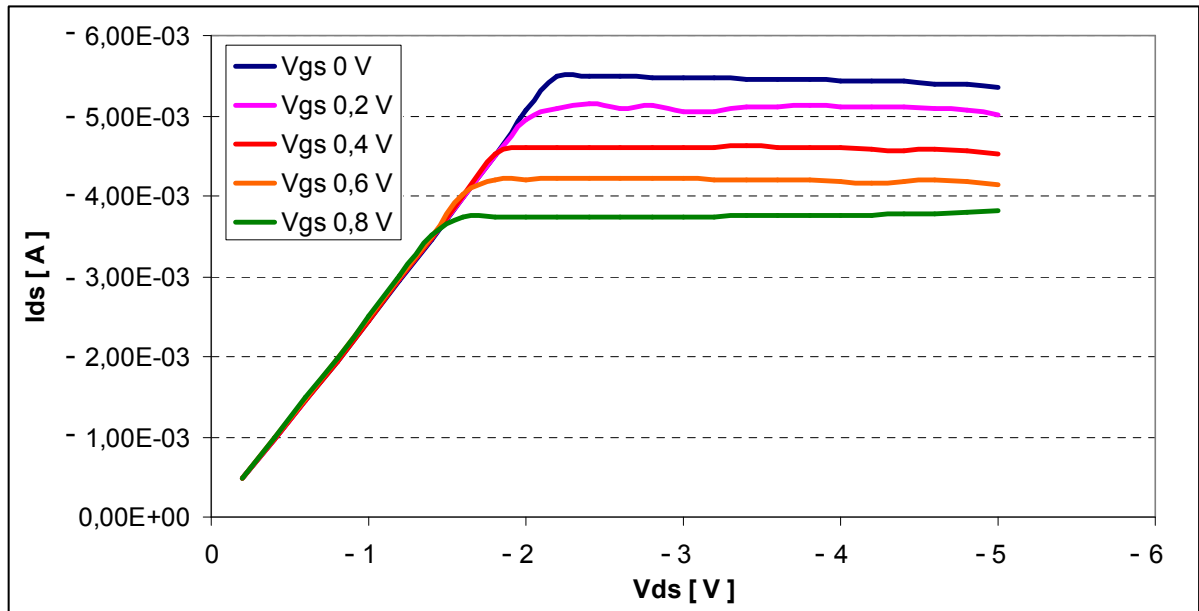


Figura 4.11 - Caratteristica V-I del campione $\text{Ti}_{94\%}\text{Si}_{6\%}$ con spessore di 50 V con V_{ds} negativa e V_{gs} positiva.

Da questo grafico si può vedere come si ottiene comunque un comportamento transistorico anche se la polarizzazione è sfavorevole alla formazione dello strato di accumulazione. Quello che probabilmente accade è che invertendo la tensione di Gate sulle facce del condensatore MOS gli strati di carica s'invertono, cioè all'interfaccia metallo/ossido si ha la formazione di uno strato di cariche positive mentre all'interfaccia polimero/ossido si crea uno strato di cariche negative, ovviamente uno strato invertito in quanto il polimero (Bulk) si comporta da semiconduttore di tipo p. Invece per V_{gs} nulla potrebbe accadere che per la struttura elettrica del polimero il canale sia intrinsecamente presente: quindi indipendentemente dalla polarizzazione della tensione di Gate si ha la formazione di un canale. Le elevate correnti di Drain ottenute nelle caratteristiche e il comportamento anomalo nella zona di triodo potrebbero essere dovute alla mobilità elevata del polimero, e alle correnti di fuga dovute al contatto diretto riscontrato tra i terminali Source-Gate e Drain-Gate.

Successivamente si è forzato il dispositivo applicando tensioni di Gate sempre più elevate per poter ricavare sia la tensione di accensione che la tensione di breakdown (figura 4.12).

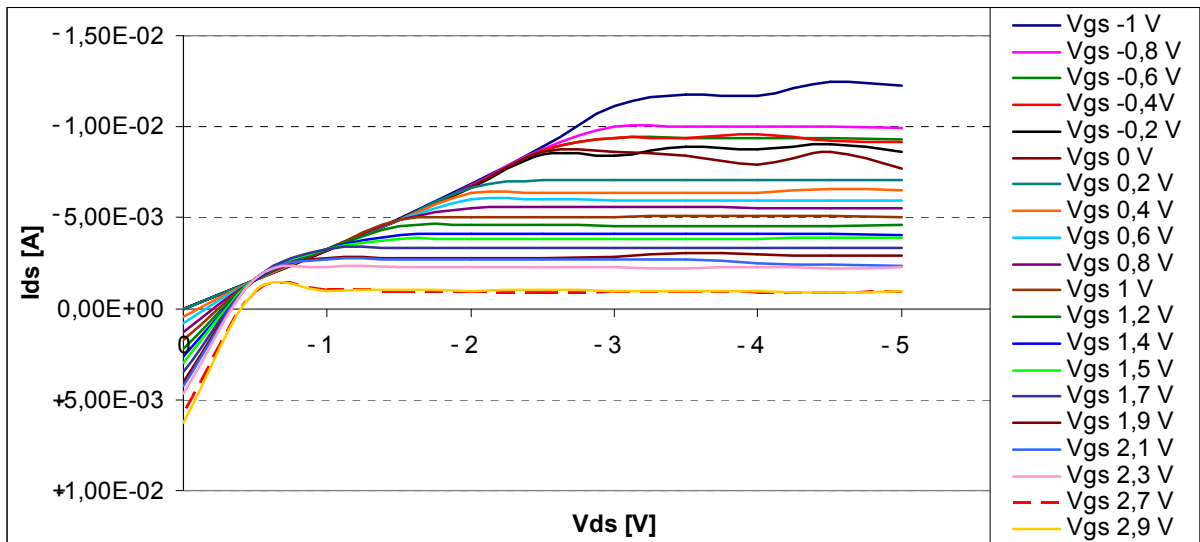



Figura 4.12 - Caratteristica V-I del campione $Ti_{94\%}Si_{6\%}$ con spessore di 50 V (determinazione della tensione di accensione).

Dalla figura 4.12 si può dedurre che aumentando la tensione di Gate la corrente di Drain diminuisce sempre di più; in particolare per tensioni positive di Gate si ha comunque un circolo  una corrente di Drain positiva. Questo potrebbe essere spiegato dal fatto che con questa polarità la tensione di drain, negativa, va a sommarsi alla tensione di Gate e quindi la tensione risultante applicata alla giunzione MOS comincia ad essere elevata favorendo la formazioni di correnti parassite.

Detto ciò, sempre dalle caratteristiche 4.12, è possibile notare che superando una V_{GS} pari a 2,7 V, non si ha più una traslazione delle curve ma esse si sovrappongono una sopra l'altra. Quindi è possibile dedurre che 2,7 V sia la tensione massima applicabile per favorire la formazione del canale. Tale canale comunque non si chiude completamente ma vi fluisce sempre una piccola corrente di Drain (0,5 mA), spiegabile sempre dalle ipotesi fatte precedentemente.

Continuando a forzare il dispositivo per tensioni di Gate superiori a 2,7 V ed inferiori a 4 V il canale risulta essere "chiuso" e le curve si presentano tutte sovrapposte; per tensioni superiori a 4 V esattamente per V_{gs} pari a 4,2 V si comincia ad avere un comportamento anomalo e successivamente salendo ancora con la tensione il dispositivo inizia a non rispondere più (figura 4.13).

Quindi se ne deduce che 4,2 V sia la tensione di breakdown: superata infatti tale tensione si ha avuto la rottura del dispositivo non rispondendo più a nessuna altra polarizzazione.

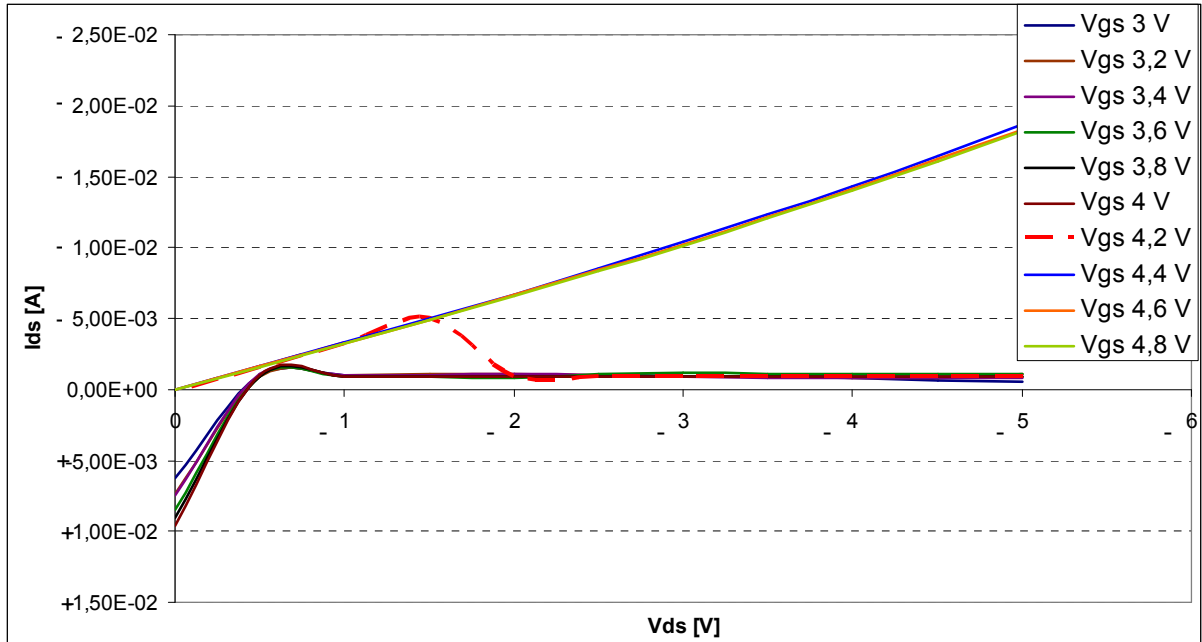


Figura 4.13 – Caratteristica V-I del campione $Ti_{94\%}Si_{6\%}$ con spessore di 50 V (determinazione della tensione di Breakdown).

Nonostante ciò i risultati ottenuti sono molto soddisfacenti: si riesce a notare in ogni caratteristica un comportamento transistorico. Bisogna investigare maggiormente sulle caratteristiche elettriche del polimero per capire se è necessario ridurlo ulteriormente per conferirgli un comportamento semiconduttivo o la causa principale dei malfunzionamenti osservati sia la presenza di correnti parassite.

L'altra soluzione affrontata è stata quella di realizzare il campione partendo da una lamina metallica anziché da una lega ottenuta per *sputtering*, ma non si sono ottenuti dei risultati accettabili. È molto probabile che in questo caso, a causa dell'esagerato spessore del metallo, durante il processo di fabbricazione si sia avuta la polimerizzazione anche nelle sezioni esterne del dispositivo creando, così, un cortocircuito tra i contatti di Drain, Source e il Gate.

4.5 Modellizzazione della struttura MOS

Per poter investigare sui motivi che portano ad avere un comportamento anomalo nella zona di triodo e delle correnti di Drain così elevate, si è accostato al dispositivo MOSFET realizzato (campione $\text{Ti}_{94\%}\text{Si}_6\%$ con spessore di 50 V), un modello teorico in modo da poter effettuare delle simulazioni e analizzare i dati ottenuti.

Il primo passo è stato quello di ricavare la mobilità dei portatori, μ_i , dalle curve ottenute sperimentalmente. Per fare ciò, in analogia a un MOSFET inorganico, si è considerata l'equazione 1.2:

$$I_{Dsat} = \epsilon_{OX} \frac{Z\mu_i}{2Ld_{OX}} (V_G - V_T)^2 \quad (4.1)$$

Infatti mettendosi nella zona di saturazione si hanno a disposizione tutti i parametri per ricavare μ_i ; in particolare la costante dielettrica relativa dell'ossido utilizzato vale $\epsilon_r = 31$, la lunghezza L del canale vale 0,0146 cm, la larghezza Z è 0,44 cm mentre lo spessore dell'ossido risulta essere $1,1 \times 10^{-5} \text{ cm}$

Così considerando una corrente di Drain in zona di saturazione ad una fissata tensione di Gate, è stato possibile ricavare la mobilità che è risultata pari all'incirca a $120 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$

Con questo valore di mobilità si è utilizzata la formula 1.1, per diagrammare l'andamento ideale delle caratteristiche nella zona di triodo (figure 4.15 e 4.16).

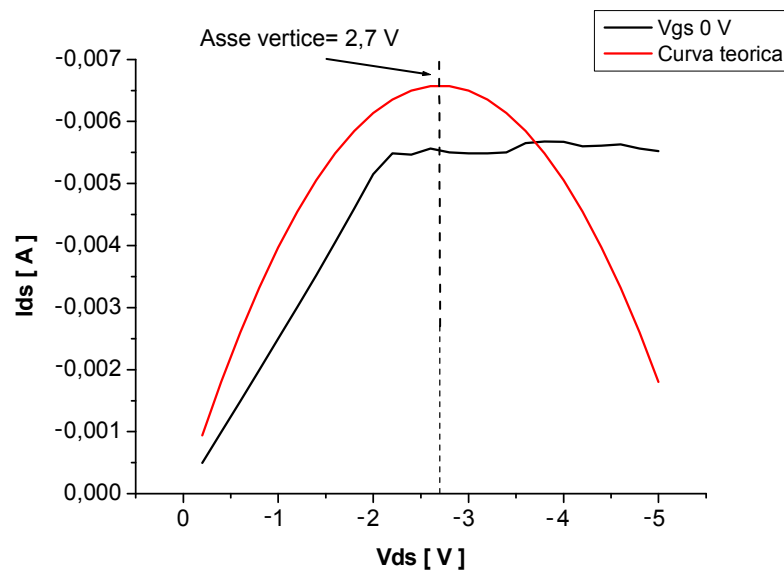


Figura 4.15 – Sovrapposizione della curva sperimentale con quella teorica con V_{gs} nulla.

La figura 4.15 riporta la caratteristica tensione-corrente con V_{gs} nulla, mentre la figura 4.16 mostra le curve ottenute sperimentalmente sovrapposte con quelle teoriche al variare della V_{gs} .

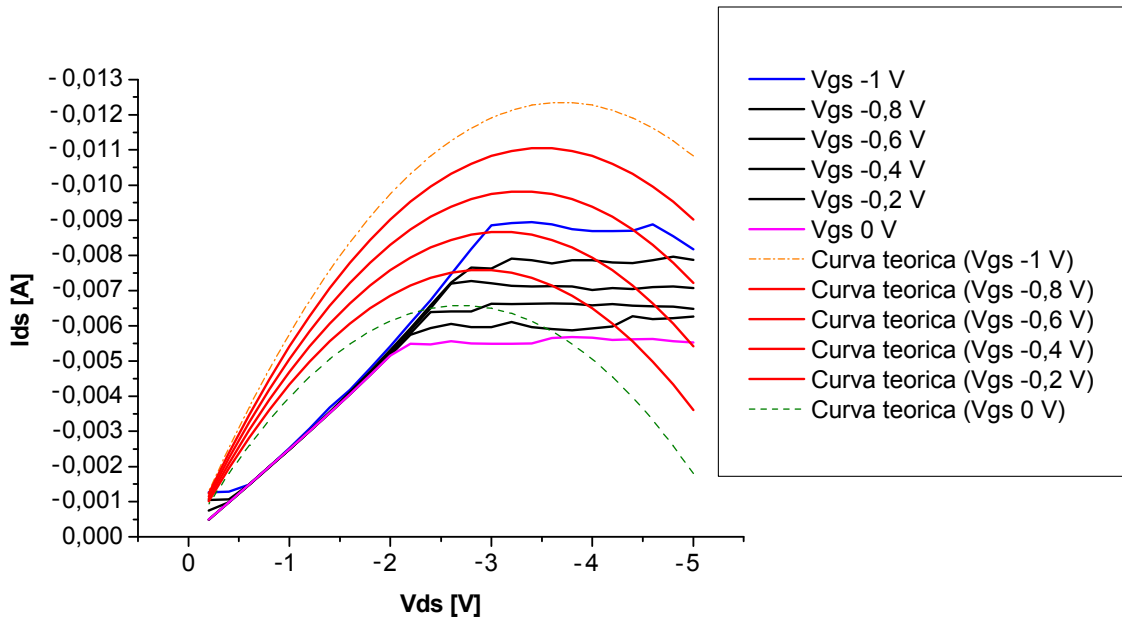


Figura 4.16 – Sovrapposizione delle curve teoriche con quelle sperimentali per vari valori di V_{gs} .

Precisando che il comportamento da confrontare con le curve teoriche è quello in zona di triodo, cioè la parte a sinistra del vertice della parabola (figura 4.15), è possibile notare come le curve sperimentali si distacchino visibilmente da quelle teoriche e soprattutto non si abbia una stella di rette per bassi valori di V_{ds} come nelle curve teoriche.

Il valore di mobilità ricavato, però, non è l'effettiva mobilità dei portatori nel canale, in quanto tiene in considerazione tutte le correnti parassite che ci sono nella giunzione.

Per un calcolo più realistico della mobilità si è proceduto in maniera diversa, cioè si è inizialmente considerata come mobilità quella nota in letteratura, $0,05 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e introducendo, a parte, un contributo che tiene conto delle correnti parassite si è ricavato quel valore di μ_i tale da interpolare in maniera ottimale le curve sperimentali con quelle teoriche.

La figura 4.17 mostra come con il valore teorico di μ_i si ottengono correnti massime di $5 \mu\text{A}$, molto piccole in confronto a quelle ottenute: ciò sta a significare che vi è un contributo dovuto ad una resistenza bassa del canale (a causa delle correnti parassite) che innalza la corrente di Drain misurata.

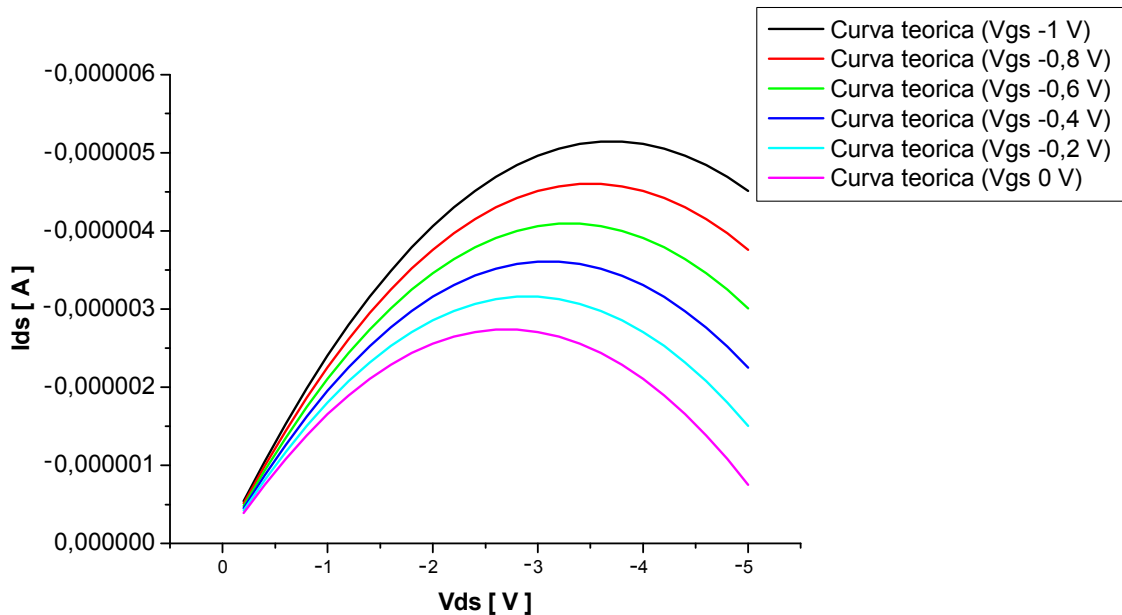


Figura 4.17 – Curve teoriche con un valore di mobilità pari a $0,05 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Tale contributo è stato considerato sommando alla formula 1.1 una corrente che tiene conto di tutte le correnti di fuga presenti nel dispositivo (termine in rosso), definita come il rapporto V_D/R dove R è la resistenza del canale:

$$I_D = \boxed{\varepsilon_{ox} \frac{Z\mu_i}{Ld_{ox}} [2(V_G - V_T)V_D - V_D^2]} + \boxed{\frac{V_D}{R}} \quad 4.2$$

Dalle misure effettuate col tester risulta $R = 266 \Omega$.

Siccome nella zona di triodo le curve sperimentali non formano una stella di rette (la resistenza del canale non varia con la V_{gs}) si è cercato quel valore di μ_i tale da ottenere la sovrapposizione delle curve teoriche per essere in accordo con quanto ottenuto sperimentalmente.

Per ottenere tale effetto è necessario che nella formula 4.2 la parte evidenziata in nero, che sarebbe la “responsabile” dell’effetto transistorico, prevalga di meno rispetto al termine cerchiato in rosso.

Per fare ciò si è proceduto diagrammando sullo stesso piano sia la parte in nero, in particolare la corrente I_D in funzione di μ_i (equazione 4.3), sia il contributo cerchiato in rosso però diminuito del 10% ($0,1xV_D/R$).

$$I_D = \varepsilon_{OX} \frac{Z}{Ld_{OX}} [2(V_G - V_T)V_D - V_D^2] \cdot \mu_i \quad (4.3)$$

In tal modo il punto di intersezione delle due funzioni dà il valore di μ_i per il quale il contributo in nero è 10 volte più piccolo del termine cerchiato in rosso, quindi si ottiene il valore massimo di μ_i per il quale per bassi valori di V_{ds} non si ha la formazione di una stella di rette (figura 4.18).

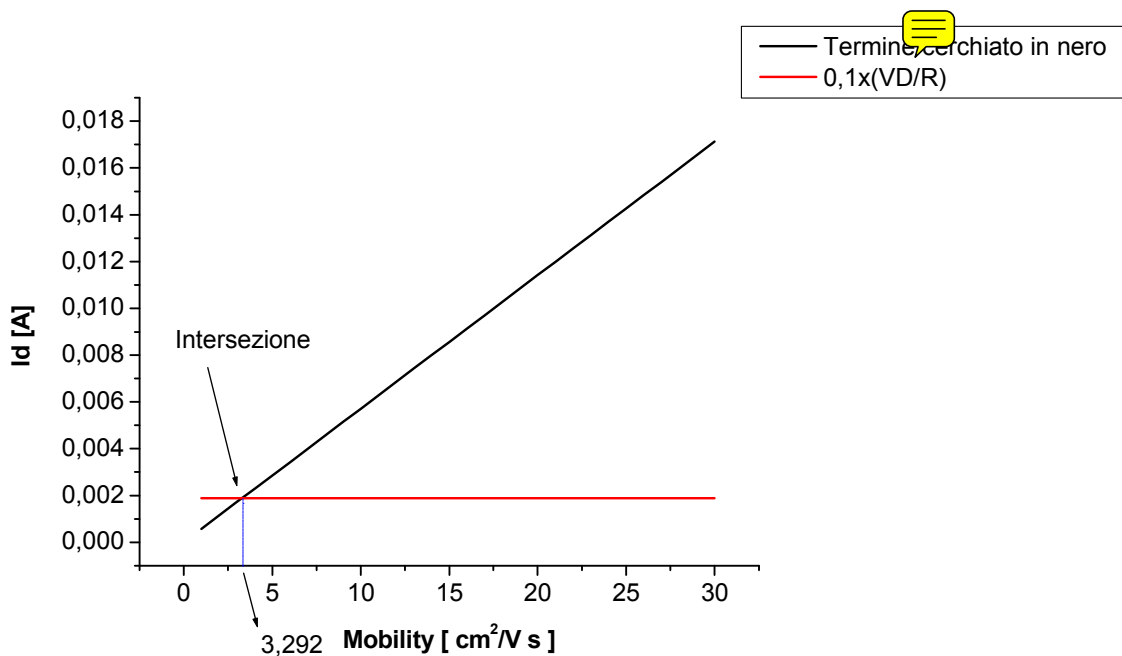


Figura 4.18 – Determinazione del valore massimo della mobilità.

Dalla figura 4.18 è possibile ricavare il valore di μ_i cercato che risulta essere $3,292 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$, quindi con questo modello teorico è possibile dire che la mobilità dei portatori del canale sia sicuramente minore di $3,292 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$.

Diagrammando la formula 4.1 con questo valore di mobilità si ottengono le caratteristiche mostrate in figura 4.19.

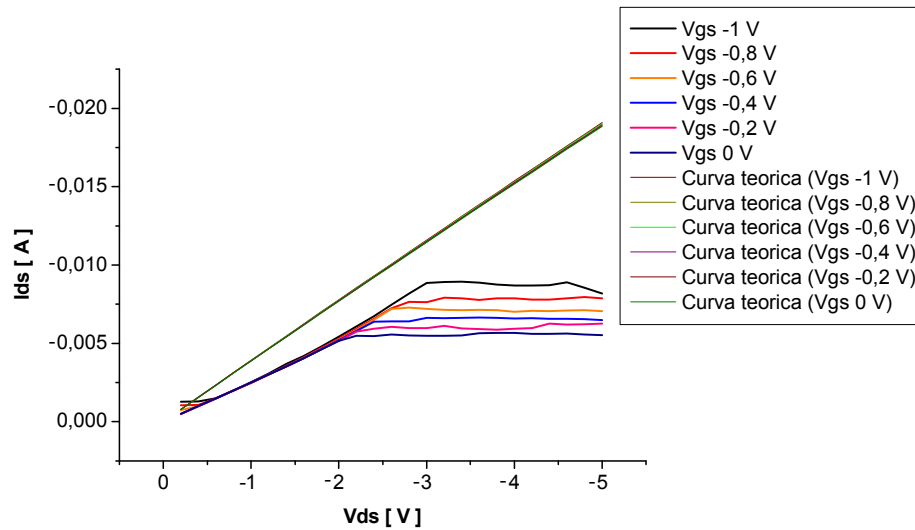


Figura 4.19 – Sovrapposizione delle curve teoriche con quelle sperimentali con un valore di mobilità pari ad $3,292 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e considerando un resistenza di canale di 266 Ohm.

Come si può vedere le curve teoriche sono sovrapposte l'una sull'altra in modo analogo con quelle sperimentali ma mostrano una diversa pendenza. Così fissato il valore μ_i si è calcolato quel valore di resistenza del canale tale da far coincidere al meglio, nella zona di triodo, le curve teoriche con quelle sperimentali (figura 4.20).

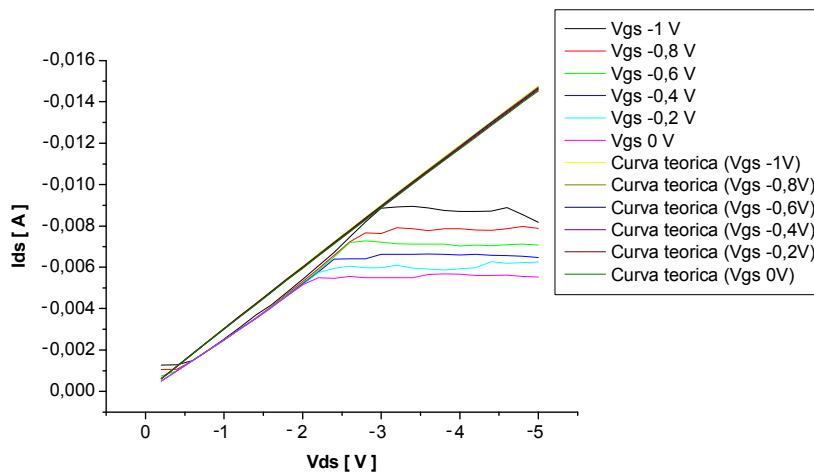


Figura 4.20 – Sovrapposizione delle curve teoriche con quelle sperimentali con un valore di mobilità pari a $3,292 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e considerando un resistenza di canale di $345,2 \Omega$.

Il miglior *fitting* delle curve è stato ottenuto con un valore di mobilità di $3,292 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e con una resistenza di canale di $345,2 \ \Omega$.

È possibile concludere che con il modello teorico adottato e studiando soltanto la zona di triodo, la mobilità del canale risulti essere sicuramente minore di $3,292 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ e che il canale presenti una resistenza di $345,2 \ \Omega$. Si può quindi dedurre che la mobilità del canale non è eccessivamente grande e che il problema principale è il fattore V_D/R che prevale sull'effetto transistorico. Bisogna indagare ulteriormente per capire come ridurre tale fattore dovuto essenzialmente al contatto diretto tra i terminali di Drain-Gate e Source-Gate.

CAPITOLO 5

Deposizione e caratterizzazione di Pentossido di Niobio per PLD

5.1 Tecniche alternative per la deposizione di un ossido

Una valida strada da percorrere per migliorare le caratteristiche dei dispositivi realizzati sarebbe quella di provare a realizzare un ossido che presenti delle caratteristiche elettriche migliori rispetto all'ossido ricavato per via elettrochimica.

Per poter indagare su quest'ultima ipotesi si è depositato lo strato sottile d'ossido con una tecnica alternativa a quella elettrochimica, precisamente la deposizione attraverso LASER impulsati (PLD), per poi procedere con gli stessi passi visti in precedenza in modo tale da poter verificare che i risultati ottenuti siano migliori.

5.2 Deposizione da LASER Impulsati (PLD)

La tecnica PLD (pulsed laser deposition) si basa su laser impulsati di potenza, i quali permettono di agire sugli atomi del materiale da depositare conferendo loro un'energia tale da rompere i legami, liberando così particelle che si vanno a depositare sul substrato da ricoprire, ricostruendo la stechiometria di partenza. L'importanza di questa tecnica è che, poiché gli impulsi presentano una piccola durata (~ 6 ns), l'energia viene concentrata in piccoli istanti, e questo fa sì che il materiale non fonda ma evapori direttamente avendo così la sublimazione; questo fa sì che non si formino delle goccioline del materiale, le quali non aderirebbero al substrato investito [8].

L'apparato usato per la deposizione è quello del *Laboratorio di Film Sottili* (TFL) del DEIM dell'università di Palermo. Esso è caratterizzato da un laser a Nd:YAG (YG780, della Quantel), triplicato in frequenza, il quale funziona ad impulsi Q-Switching. La radiazione utilizzata è quella della terza armonica (355 nm), mentre l'energia misurata è all'incirca 80 mJ per impulso, con una frequenza di ripetizione di 4 Hz.

Con un sistema di specchi si fa in modo che il fascio laser giunga in una campana di acciaio (Leybold) in cui viene creato il vuoto tramite l'utilizzo di una pompa meccanica per il pre-vuoto e una turbomolecolare per il vuoto vero e proprio.

Realizzato il vuoto, tramite l'apertura di una valvola, la campana viene riempita d'ossigeno ed è proprio in questo ambiente che avviene la deposizione.

Il target, che il fascio laser andrà a colpire, è posizionato nella parte bassa della campana in modo tale che sopra di esso si possa sistemare il substrato da ricoprire. Quest'ultimo è posizionato su un riscaldatore il quale dà la possibilità di portarlo alla temperatura voluta (fino a 1200 C°).

Per far sì che gli impulsi non colpiscano sempre nello stesso punto il target, si fa in modo che esso non sia fisso ma posizionato su supporto che è in grado di muoversi grazie a un sistema di motorini passo-passo; così facendo il fascio va a incidere ciclicamente quasi tutta la superficie del materiale evitando la formazione di crateri profondi nel target. In particolare il fascio laser, ad ogni ciclo di lavoro, esegue una traiettoria a modo di serpentina.

La campana d'acciaio è munita di diverse finestre di quarzo che permettono di visionare le varie fasi del processo e verificare, tramite un puntatore laser a semiconduttore, la corretta centratura tra fascio laser, target e substrato.

Tutto il sistema è controllato attraverso un Notebook in cui è presente un software, realizzato in ambiente LabVIEW, tramite il quale è possibile settare tutti i vari parametri, come ad esempio il numero dei cicli di lavoro, la velocità dello spostamento del target, la dimensione della serpentina.

La figura 5.1 mostra uno schema di principio dell'apparato appena descritto.

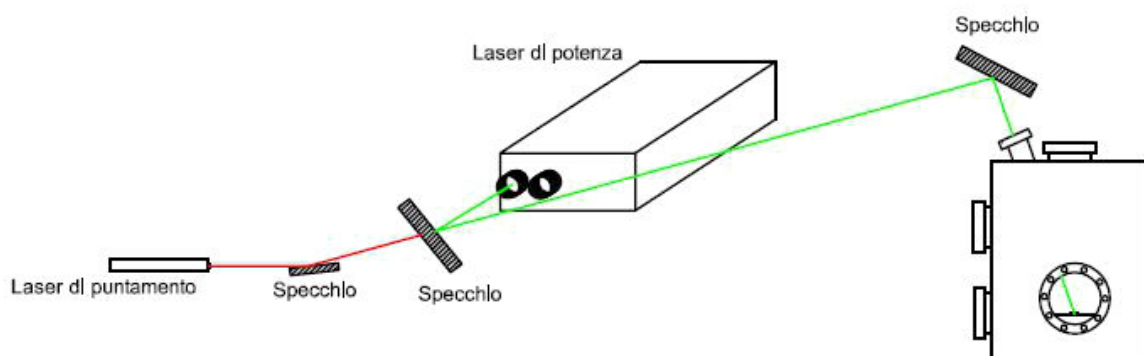


Figura 5.1 - Apparato di deposizione PLD.

5.3 Deposizione dell' ossido

Il primo passo è quello di ricercare un ossido che presenti un'elevata costante dielettrica e un'elevata Energy gap, cioè si comporti come un ottimo isolante ma, allo stesso tempo, rispetti i valori richiesti per avere una corretta deposizione del polimero organico.

L'ossido scelto, che rispecchia tale compromesso, è il pentossido di niobio (Nb_2O_5) in quanto presenta una E_g pari all'incirca 3,3 eV ed una costante dielettrica relativa $\epsilon = 53$ [9].

Il substrato scelto per effettuare la deposizione è un vetrino ricoperto da FTO (*Fluoro-Tin-Oxide*) un materiale conduttivo, in quanto necessario per avere un contatto conduttore per la successiva fotoelettropolimerizzazione, mentre come target si utilizzano delle pastiglie di diametro 8 mm di pentossido di niobio (Nb_2O_5) di purezza pari al 99,9 % (figura 5.2).



Figura 5.2 – Pastiglie di Pentossido di Niobio.

Procedendo con la deposizione si effettuano diverse prove per poter trovare una temperatura e una pressione di lavoro ottimale [10].

La tabella 5.1 riporta i vari campioni ottenuti e i relativi parametri:

Target	Substrato	T (C°)	P (mbarr)	N°impulsi	Potenza laser	Note
Nb2O5	Vetro con FTO	597	0,01	6096	0,26 W	Temperatura elevata
Nb2O5	Vetro con FTO	410	0,01	6160	0,262 W	Deposizione riuscita
Nb2O5	Vetro con FTO	307	0,01	40860	0,245 W	Deposizione riuscita
Nb2O5	Vetro	428	0,01	5860	0,225 W	Potenza laser bassa
Nb2O5	Vetro	422	0,01	5912	0,258 W	Deposizione riuscita
Nb2O5	Vetro	385	0,01	12192	0,24 W	Deposizione riuscita
Nb2O5	Vetro	390	0,01	6196	0,26 W	Deposizione riuscita

Tabella 5.1 – Tabella riassuntiva delle deposizioni effettuate.

Tutti i campioni sono realizzati con un rapporto di sovrapposizione del fascio laser pari a 60, con una serpentina di 5×5 mm e con tutti gli altri parametri di settaggio pari a quelli di default del software. Dai vari campioni ottenuti si può constatare attraverso una caratterizzazione ottica, che sarà riportata nel paragrafo successivo, che lo spessore del film di ossido creatosi è veramente piccolo; ciò significa che la deposizione del Nb_2O_5 avviene molto lentamente.

Per questo motivo si procede con la deposizione di un campione utilizzando una temperatura più bassa e un numero di cicli di ripetizione elevato, esattamente 60 cicli corrispondenti a un numero totale d'impulsi pari ad 40860. Su quest'ultimo non è stato possibile effettuare una caratterizzazione ottica per determinarne i parametri, in quanto è depositato su un film di FTO che non risulta trasparente e quindi ne comprometterebbe la misura.

Per stimare lo spessore del film depositato è stata analizzata una sezione al SEM e una foto è riportata in figura 5.4.

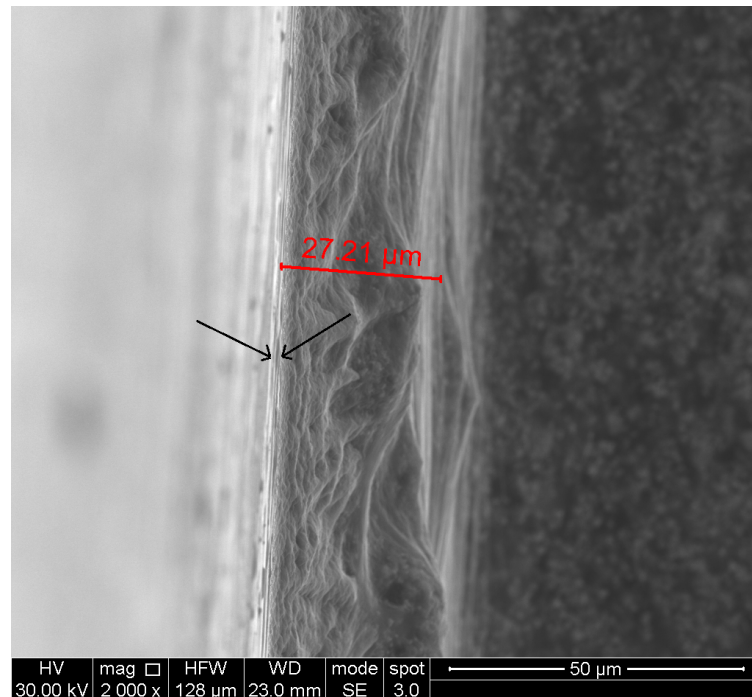


Figura 5.4 – Ingrandimento al SEM di una sezione del target su cui si è depositato Nb_2O_5 con 40860 impulsi.

La sezione indicata dal tratto rosso (figura 5.4) indica la sezione del FTO presente sotto lo strato di ossido e risulta essere $33,33 \mu\text{m}$, mentre lo spessore dell'ossido e quello indicato dalle frecce in figura 5.4 che risulta essere più piccolo di $2,5 \mu\text{m}$.

5.4 Caratterizzazione

Ottenuto il film sottile di ossido si procede con sua la caratterizzazione, in particolare tramite uno spettrofotometro si studiano le proprietà ottiche, con la diffrattometria a raggi X (XRD) si vede la sua composizione e con il microscopio elettronico la morfologia del materiale.

5.4.1 Caratterizzazione ottica

Lo strumento adoperato per studiare le proprietà ottiche del film sottile, è lo spettrofotometro *Varian DMS90* presente nel laboratorio *TFL* di Palermo, tramite il quale è possibile la trasmittività in funzione della lunghezza d'onda incidente.

Dall'andamento dello spettro ricavato è possibile risalire allo spessore, all'indice di rifrazione n e alla costante dielettrica del materiale.

La radiazione luminosa, che va a incidere sul materiale, in parte viene riflessa dalla superficie del materiale e in parte dall'interfaccia film-substrato, così si vengono a creare due fasci luminosi riflessi che interferendo tra di loro danno luogo a delle variazioni periodiche dell'andamento dello spettro, che sono funzione della lunghezza d'onda e dell'angolo d'incidenza [11]. Cioè per un film abbastanza non assorbente lo spettro ottico che si ricava si presenta come nella figura 5.5.

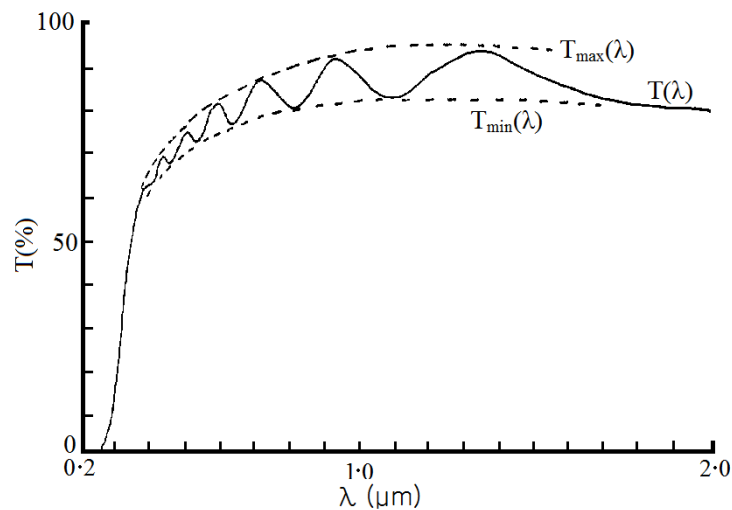


Figura 5.5 – Trasmittività [12].

Si dimostra che le funzioni d'involuppo T_{\max} e T_{\min} portano al calcolo sia dell'indice di rifrazione, che dello spessore e quindi della costante dielettrica del materiale [12].

Detto ciò si procede con la caratterizzazione del campione realizzato con 12192 impulsi, e lo spettro ottico che si ricava è quello mostrato nella figura 5.6.

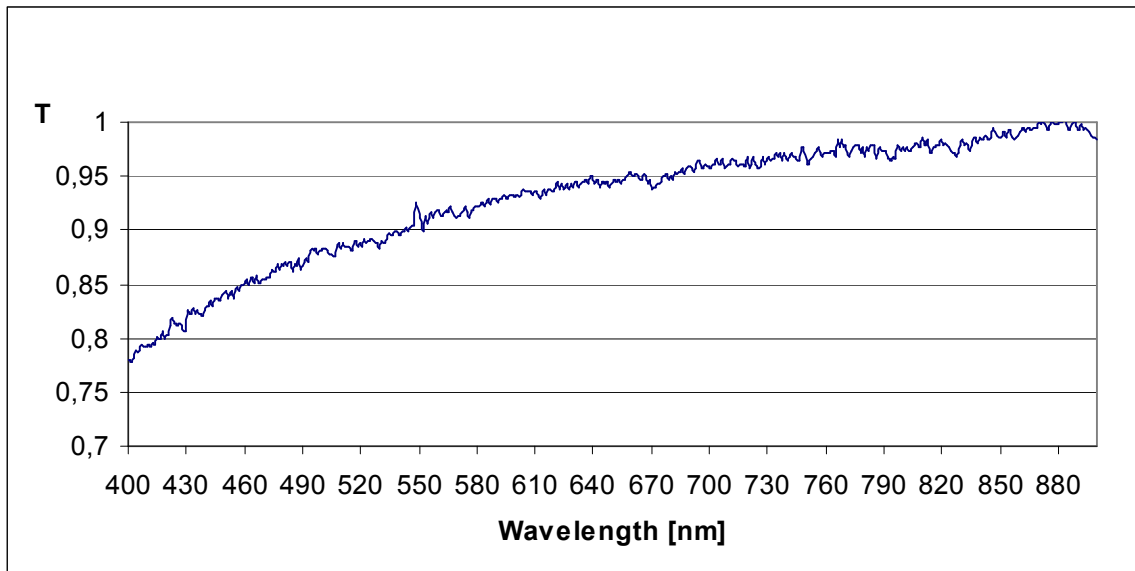


Figura 5.6 – Trasmettività normalizzata del film di Nb₂O₅ depositato alla temperatura di 385 C° con 12192 impulsi.

☰
~~È possibile notare come si~~ ^{Si}
 ottiene uno spettro che non presenta variazioni periodiche dalle quali è possibile ricavare l'involuppo, quindi si deduce che il film depositato a 385 C° con 12192 impulsi presenta uno spessore troppo piccolo.

5.4.2 Caratterizzazione strutturale

Una tecnica molto efficace per studiare la struttura della materia è la diffrazione a raggi X (XRD). I raggi X hanno la caratteristica di avere una lunghezza d'onda tale da essere paragonabile alle distanze interatomiche di un composto e quindi sono delle perfette "sonde" per investigare la composizione e la struttura di un determinato materiale.

La XRD si basa sulla *legge di Bragg*:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5.1)$$

dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti, d è la distanza interreticolare e θ è l'angolo d'incidenza.

In relazione alla legge di Bragg, inviando un fascio di raggi X sul campione da esaminare essi saranno diffratti dando luogo a delle radiazioni elettromagnetiche la cui intensità è strettamente legata alla struttura interna della materia.

Attraverso un diffrattometro è possibile rilevare i raggi diffratti e ricavare un grafico in cui è riportata l'intensità in funzione dell'angolo 2θ ; un esempio è riportato in figura 5.7.

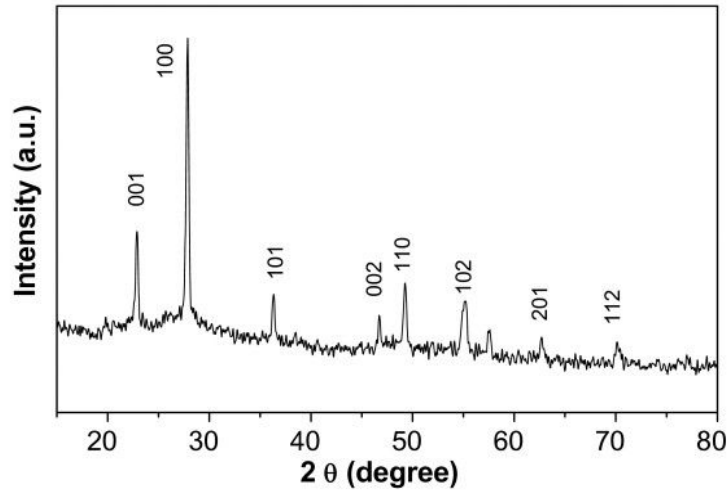


Figura 5.7 – XRD di un campione di nanorod di Nb₂O₅ [16].

Come possiamo notare dalla figura vi è la presenza di picchi i quali testimoniano la struttura cristallina da cui è possibile risalire al tipo di materiale.

Con questa tecnica si effettua la caratterizzazione strutturale del Nb₂O₅, ottenendo il grafico riportato in figura 5.8.

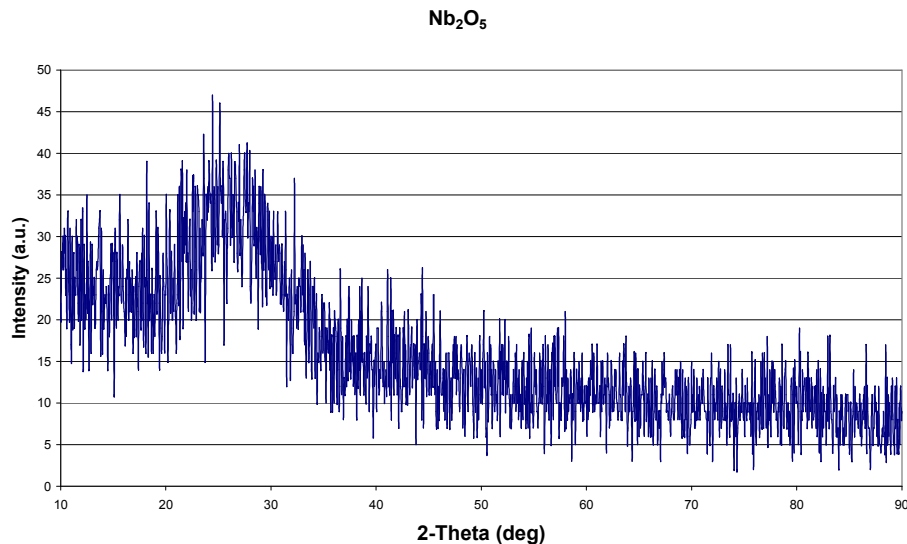


Figura 5.8 – XRD del Pentossido di Niobio depositato alla temperatura di 380 C° con 20 cicli di ripetizioni.

Il modello dell'apparechiatura usata è *ADP 2000*, in cui la sorgente dei raggi X è CuK α_1 , con lunghezza d'onda pari a $\lambda=0.1541$ nm.


Dal grafico ricavato (figura 5.8) si può dedurre che il Pentossido di Niobio depositato alla temperatura di 385 C° è un materiale amorfo e quindi non presenta una struttura reticolare ordinata; infatti non è possibile distinguere nessun picco come nel caso visto precedentemente (figura 5.7).

5.4.3. Caratterizzazione morfologica

Per poter analizzare in maniera più approfondita il film di ossido depositato e ricavarne anche lo spessore si può far uso di uno strumento molto efficace: il microscopio elettronico a scansione (SEM). Nel SEM il campione da osservare, disidratato e reso conduttivo, è posto in una camera all'interno della quale viene fatto il vuoto. Un fascio di elettroni primari, opportunamente focalizzato da lenti elettroniche, viene inviato sul campione muovendolo, con un sistema generatore di scansione, così da farlo scorrere sulla superficie dell'oggetto in esame. Il fascio di elettroni durante la scansione del campione colpisce la sua superficie generando degli elettroni secondari. La quantità e l'energia degli elettroni secondari retrodiffusi da ogni punto del campione colpito dal fascio elettronico dipende dalla morfologia, oltre che dalla natura chimica, del campione in quel punto. Un rivelatore di elettroni secondari retrodiffusi provvede a raccogliere il segnale generato da ogni punto del campione durante la sua scansione con il fascio di elettroni primari. Un sistema di generazione dell'immagine acquisisce il segnale fornito dal rivelatore durante la scansione del campione e lo invia su uno schermo, ove viene così tracciata l'immagine del campione esaminato. Tale immagine avrà una risoluzione di circa 5 nm, e ciò rende possibile vedere la morfologia del materiale che con un microscopio ottico sarebbe impossibile. Inoltre eseguendo una sezione trasversale del campione è possibile osservare sia la sezione del substrato, sia quella del film del ossido, potendo risalire allo spessore del film.

Conclusione

In passato sono stati già realizzati dispositivi MOSFET organici utilizzando diverse tecniche per la deposizione del polimero (evaporazione termica sotto vuoto (VTE), deposizione organica da fase di vapore (OVPD), spin-coating, Ink jet printing, ecc...) ma ancora oggi non sono stati adottati processi elettrochimici per la fabbricazione.

In questo lavoro i dispositivi sono stati realizzati esclusivamente con un processo elettrochimico e  i risultati ottenuti risultano essere molto vicini a quelli attesi. Infatti le caratteristiche V-I ricavate presentano un andamento transistorico conforme con il principio di funzionamento della struttura realizzata. Una ulteriore ottimizzazione del processo di fabbricazione dell'ossido di Gate ha consentito inoltre di capire quale sia la soluzione più opportuna da portare avanti per ottenere un dispositivo che presenti prestazioni paragonabili a quelle di un transistor MOSFET inorganico.

A conclusione di tale lavoro, dai dati ottenuti è possibile affermare che il processo elettrochimico adoperato sia una tecnica molto valida per la deposizione e la realizzazione di dispositivi MOSFET organici, in quanto consente di ottenere dispositivi con caratteristiche paragonabili a quelle ottenute con altre tecnologie e offre i vantaggi di elevata semplicità e basso costo.

Bibliografia

- [1] Flaminio Indelicato, Davide Leotta. *I materiali polimerici*. Tesi di laurea. Università degli studi di Catania – Facoltà d'ingegneria, corso di laurea in Ingegneria Meccanica, a. a. 2006-2007.
- [2] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, “Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(CH)_x$ ”, *Journal of The Electrochemical society*, (1977).
- [3] Luisa Paganin. *Sintesi e proprietà di nuovi polimeri tiofenici per applicazioni opto-elettroniche*. Tesi di dottorato. Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, facoltà di chimica industriale, Dottorato di Ricerca in chimica industriale, anni accademici 2003-2005.
- [4] Francesco Di Franco. *Fabbricazione per via elettrochimica di giunzioni metallo-ossido-polimero*. Tesi di laurea. Università degli studi di Palermo – Facoltà d'ingegneria, corso di laurea in Ingegneria Chimica, a. a. 2008-2009.
- [5] Stefano Riva Sasaverino, Giuseppe Lullo. Dispense del corso del corso di *Dispositivi Elettronici*. Università di Palermo. a. a. 2010-2011.
- [6] Filippo Nale. *Studio della stabilità di TFT organici con diverse tecniche di incapsulamento e crescita del Pentacene*. Tesi di laurea. Università degli studi di Padova – Facoltà d'ingegneria, corso di laurea in Ingegneria Elettronica, a. a. 2010-2011.
- [7] Giovanni Luca Gioè. *Anodizing di leghe TiSi per la preparazione di TiO_2 amorfo*. Tesi di laurea. Università degli studi di Palermo – Facoltà d'ingegneria, corso di laurea in Ingegneria Chimica, a. a. 20011-2012.
- [8] Mauro Mosca. *Dispositivi optoelettronici a film sottili di ITO*. Tesi di dottorato. Università degli studi di Palermo, Facoltà d'ingegneria, Dottorato di Ricerca in Ingegneria Elettronica, Informatica e delle Telecomunicazioni, anni accademici 1996-1999.

- [9] F. Di Franco, G. Zampardi, M. Santamaria, F. Di Quarto, H. Habazaki, “Characterization of the Solid State Properties of Anodic Oxides on Magnetron Sputtered a, Nb and Ta-Nb Alloys”, *Journal of The Electrochemical society*, **159** (1) C1-C7 (2011).
- [10] Z.-W. Fu, J.-J. Kong, Q.-Z. Qin, “Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition”, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (10), 3914-3918, (1999).
- [11] Sebastiano Bonfiglio. *Caratterizzazione completa di film sottili mediante spettrofotometro controllato da PC*. Tesi di dottorato. Università degli studi di Palermo – Facoltà d’ingegneria, corso di laurea in Ingegneria Elettronica, a. a. 2002-2003.
- [12] J. C. Manifacier, J. Gasiot and J. P. Fillard, “A simple method for the determination of the optical constants n, h and the thickness of a weakly absorbing thin film”, *Journal of Physics E*, **9** 1002-1004 (1976).
- [13] Maurizio Salvatore Di Bella. *Sistema di caratterizzazione per transistor MOSFET organici*. Tesi di laurea. Università degli studi di Palermo – Facoltà d’ingegneria, corso di laurea in Ingegneria Elettronica, a. a. 2008-2009.
- [14] F. Di Franco, P. Bocchetta, C. Cali, M. Mosca, M. Santamaria, F. Di Quarto, “Electrochemical Fabrication of Metal/Oxide/Conducting Polymer Junction”, *Journal of The Electrochemical society*, **158** (1) H50-H54 (2011).
- [15] Web :www.umbriainnovazione.it.
- [16] M. Jamal Deen, *Plastic Microelectronics with Organic and M. Jamal Deen Polymeric Thin Film Transistors*, Electrical and Computer Engineering Department, CRL 226, McMaster University 1280 Main Street West, Hamilton, ON L8S 4K1, Canada