

Sensori di gas a transistori organici: una sfida aperta in chimica analitica

di Luisa Torsi, Maria Cristina Tanese, Nicola Cioffi, Luigia Sabbatini, Pier Giorgio Zambonin

Nell'ultimo decennio le prestazioni dei transistori a film sottile organico hanno subito un sensibile miglioramento e più recentemente tali dispositivi sono stati proposti anche come sensori di gas. In questa rassegna sono trattati gli aspetti più interessanti dei transistori a film sottile con layer attivi di polimeri conduttori policristallini, impiegati come sensori chimici. Questi dispositivi sono in grado di fornire responsi multi-parametrici, ripetibili e veloci a temperatura ambiente. Particolarmente interessanti appaiono le prospettive di impiego di tali dispositivi in sistemi di sensori tipo array.

Il problema del rilevamento dei gas e dei vapori è una sfida ancora aperta per i chimici analitici. L'ambizioso traguardo di sviluppare dispositivi capaci di simulare le *performance* di veri e propri "nasi" sta impegnando fortemente gli scienziati di tutto il mondo. Array di sensori a base di polimeri conduttori recentemente studiati, sviluppati e commercializzati come "nasi elettronici" [1-3], permettono di identificare e classificare un largo spettro di composti organici volatili (Voc), così come altri odori complessi seppur distinti (formaggi, birra, olio d'oliva e perfino esplosivi), con processi di *pattern recognition* dei responsi mediante sofisticati metodi computazionali [4]. Sebbene i nasi elettronici costituiscano una potenziale nuova classe di strumenti analitici in grado di soddisfare le attuali esigenze del mercato, le loro prestazioni non corrispondono ancora a quelle richieste dai consumatori soprattutto in termini di stabilità a lungo termine, ripetibilità e riproducibilità dei responsi, così come non risulta ancora soddisfacente la sensibilità di tali dispositivi alle miscele. Inoltre, sebbene spesso presentati come strumenti ideali per effettuare rapide misure sul campo, si presentano in realtà come strumentazione *bench top* piuttosto ingombrante. D'altra parte sistemi di sensori a base di film organici possono offrire notevoli vantaggi, tra i quali, *in primis*, il fatto di presentare proprietà chimiche facilmente adattabili alle esigenze di impiego dei dispositivi; in secondo luogo la possibilità di operare a temperatura ambiente, con conseguenti bassi consumi; ed infine la convenienza offerta dai bassi costi di produzione nonché la possibilità di miniaturizzazione del dispositivo, solo per citare i più

L. Torsi, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, Dipartimento di Chimica - Università di Bari e Centro di Eccellenza T.I.R.E.S. - Università di Bari; M.C. Tanese, N. Cioffi, Dipartimento di Chimica - Università di Bari. torsi@chimica.uniba.it



Figura 1 - Sezione di un sensore Otf. Come substrato si utilizza un wafer di silicio conduttore, ricoperto da uno strato di dielettrico. Il substrato di silicio, con un contatto ohmico di oro, viene impiegato come contatto di gate (G). I contatti di source (S) e drain (D), in oro, sono definiti tramite fotolitografia standard, direttamente sullo strato di SiO_2 . Il sensore viene posizionato in un'apposita cella a flusso

importanti [5]. Estremamente interessante risulta, inoltre, la possibilità di integrare facilmente questi dispositivi a tre terminali in sistemi di tipo *on-chip*. Questa prospettiva è resa concreta dalla recente messa a punto di circuiti complementari a base di transistori organici [6]. In questo lavoro viene presentato l'impiego di transistori a film sottile organico (Otf - Organic thin film transistor) come sensori chimici.

Particolare attenzione viene rivolta ai dispositivi Otf con layer attivi costituiti da film sottili policristallini. Film sottili di questo genere non danno luogo a fenomeni di *swelling* in seguito ad esposizione all'analita *target*, rendendo così il processo di interazione tra il film sensibile e l'analita meno complicato e più controllabile. Queste ricerche, piuttosto recenti, risultano di grande interesse per la comunità dei chimici analitici, come si afferma nella sezione *news* di un recente numero di *Analytical Chemistry* [7].

I polimeri conduttori sono materiali caratterizzati da sistemi coniugati di elettroni π , delocalizzati lungo la catena polimerica, e da un meccanismo di conduzione inter ed intra catena a mezzo di polaroni e bipolaroni [8]. Le proprietà strutturali e morfologiche di questi film sono fortemente dipendenti dalla tecnica di deposizione. Film "cresciuti" per via elettrochimica sono solitamente amorfi, con superfici dalla morfologia spugnosa "a cavolfiore", mentre alchil-tiofeni depositati per *solution casting* e oligomeri depositati con metodi di evaporazione termica [9] danno origine a film sottili policristallini maggiormente somiglianti ai layer sensibili delle comuni giunzioni metallo-ossido-semiconduttore. Nei film sensibili policristallini sembra giocare un ruolo fondamentale l'adsorbimento ai bordi di grano [10]. Il livello delle *performance* degli Otf ha subito un rapido miglioramento nell'ultimo decennio [11], durante il quale sono stati sviluppati ed impiegati come layer attivi diversi materiali conduttori organici (principalmente quelli che esi-

bivano una morfologia policristallina) con differenti proprietà chimiche e fisiche [12-17]. Di pari passo con il crescente interesse scientifico per le proprietà di trasporto dei transistori a film sottile organico, anche la tecnologia utilizzata per la realizzazione degli stessi ha subito progressivi miglioramenti. Oggi, infatti, questi dispositivi possono essere fabbricati per mezzo di tecniche di microfabbricazione a basso costo, alternative alla tradizionale tecnica fotolitografica (*screen-masking* o *printing*); queste tecnologie comprendono anche procedure di deposizione compatibili con l'impiego di substrati plastici flessibili come ad esempio le tecniche di *solution casting*, *spin coating* e di evaporazione termica. Array di Otft sono stati recentemente proposti anche per applicazioni nella fabbricazione di *display* [6]. È generalmente riconosciuto che una piattaforma sensibile esclusivamente basata su sensori a base di polimeri conduttori prodotti per via elettrochimica non è affidabile [5], in quanto tali sensori sono soggetti a pesanti inconvenienti come variazioni di resistenza *batch-to-batch* e *drift* della linea di base con la temperatura [18]; questo è probabilmente dovuto al basso grado di controllo permesso dalla sintesi elettrochimica sulle proprietà morfologiche e strutturali dei film sottili.

Recentemente sono stati utilizzati metodi di deposizione alternativi nella fabbricazione dei *layer* sensibili di polimeri conduttori: per la realizzazione dei film polimerici vengono utilizzati polimeri solubili disponibili

commercialmente come la polianilina [19] e i polipirroli sostituiti [20, 21], mentre per la realizzazione di film mediante evaporazione termica si utilizzano oligomeri [9]. Questi film sono generalmente policristallini e consentono di realizzare chemiresistori con caratteristiche di gran lunga migliori in termini di riproducibilità e di stabilità. Anche le ftalocianine e le porfirine vanno menzionate fra i materiali utilizzabili come *layer* sensibili in questa tecnologia, sebbene esse non appartengano propriamente alla classe dei polimeri conduttori [22].

L'idea di utilizzare Otft come sensori di gas è apparsa per la prima volta alla fine degli anni Ottanta [23], solo pochi anni dopo l'uscita del primo lavoro sugli Otft [24]. In seguito sono stati proposti come *layer* attivi anche film sottili di tiofeni sostituiti con catene alchiliche, e sono stati registrati gli effetti dell'esposizione a diversi analiti [25, 26]. Recentemente, nel laboratorio degli autori, transistori a film sottile organico policristallino sono stati proposti per la prima volta come sensori a responso multi-parametrico per svariate classi di vapori organici [27, 28]. Dispositivi simili sono stati impiegati, in seguito, anche da altri gruppi di ricerca [29-31].

Configurazione di un "sensore Otft"

I tradizionali sensori a base di transistori (Chemfet o Isfet [32, 33]), impiegano strutture di tipo *top gate* in cui l'analita interagisce con il materiale che costituisce il *gate*; questa interazione, capace di modificare la funzione di lavoro del *gate*, provoca uno *shift* misurabile del potenziale di soglia del dispositivo. Il rilevamento di gas ed altri composti chimici mediante Otft viene condotto, invece, su dispositivi realizzati in configurazione di tipo *bottom gate*, che consente la diretta interazione delle molecole di analita con il *layer* attivo organico. In Figura

1 è schematicamente riportata la struttura di un Otft. In Figura 2, invece, sono riportate le caratteristiche corrente-tensione (*I-V*) di un tipico Otft a base di α,ω -diesil- α -esatofene (DH α 6T).

Il dispositivo viene fatto operare in configurazione sorgente-comune e, poiché il DH α 6T è un materiale a canale p, si ottiene una modulazione della corrente che scorre tra *source* e *drain*, I_{ds} , per potenziali di *gate* V_g e potenziali di *drain* V_d entrambi negativi. Uno dei maggiori vantaggi dell'utilizzo di Otft come sensori chimici risiede nella possibilità di usare tali dispositivi come sensori multi-parametrici, dal momento che sia le variazioni della corrente di *on* sia quelle della corrente di *off* possono essere usate per identificare specie chimiche differenti [27].

Questa proprietà deriva direttamente dal fatto che in un Otft possono instaurarsi due distinti regimi di conduzione, e precisamente: un regime di *bulk* o di trasporto 3D, che si stabilisce quando non è applicata alcuna tensione al *gate*, e un trasporto 2D (che si stabilisce in uno strato ultrasottile all'interfaccia tra il semiconduttore organico ed il dielettrico) che avviene quando il *gate* ed il *drain* sono opportunamente polarizzati rispetto al *source*, messo a massa. Quando non è applicata alcuna

tensione al *gate* ad un fissato valore del potenziale *source-drain*, l'Otft misura una variazione della corrente *source-drain* causata dall'interazione dell'analita con il film organico o dalla permeazione dell'analita nel film stesso.

La permeazione dell'analita nel film fino a raggiungere lo strato di dielettrico di *gate* risulta in una variazione della corrente 3D di *bulk*. Con l'applicazione di una tensione al *gate* si misura, invece, una più consistente variazione della corrente *source-drain* 2D, confinata nello strato interno del semiconduttore organico. In seguito all'esposizione all'analita, alcuni parametri caratteristici del dispositivo, come la tensione di soglia V_T e la mobilità per effetto di campo μ_{FET} , variano; infatti V_T e μ_{FET} dipendono rispettivamente dalla densità volumetrica di cariche intrappolate nel semiconduttore [34] e dalla barriera di potenziale. Diverse specie reattive causano un processo di *trapping-detrapping* delle suddette cariche e questo comporta un aumento o una diminuzione della barriera di potenziale tra i bordi di grano dei film policristallini. Pertanto V_T e μ_{FET} possono essere fortemente influenzate dall'interazione del *layer* attivo del transistor con le specie

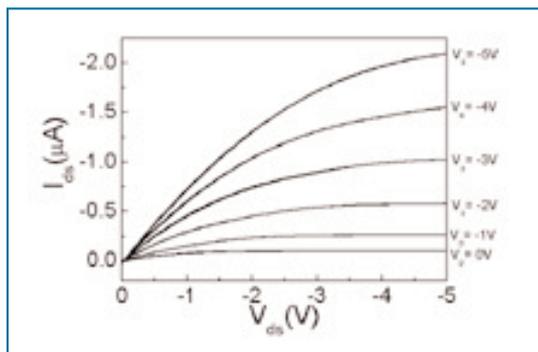


Figura 2 - Caratteristiche corrente-tensione di un tipico Otft a base di α,ω -diesil- α -esatofene (DH α 6T), depositato termicamente

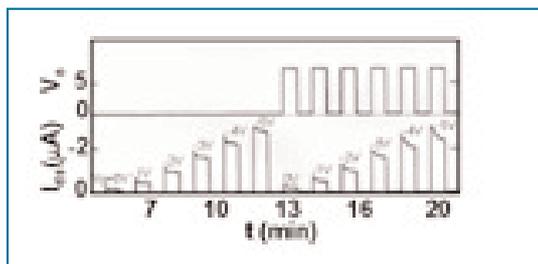


Figura 3 - Variazioni della corrente source-drain, in seguito dell'esposizione dell'Otft a vapori di 1-pentanololo. Le differenti altezze di picco sono relative all'applicazione di differenti tensioni al contatto di *gate*

chimiche in analisi e questo determina una variazione della corrente di *on* tra *source* e *drain*, che, in regime di saturazione, è data [35] dall'equazione:

$$I_{ds}^{sat} = \frac{WC_i}{2L} \mu_{FET} (V_g - V_T)^2$$

in cui V_g è il potenziale tra *source* e *drain*, W è la larghezza di canale, L è la lunghezza di canale e C_i è la capacità per unità di area del dielettrico. La conducibilità bidimensionale varia in maniera concorde. Data la diversa natura dei due regimi di conduzione, è atteso un responso multi-parametrico per ciascun analita.

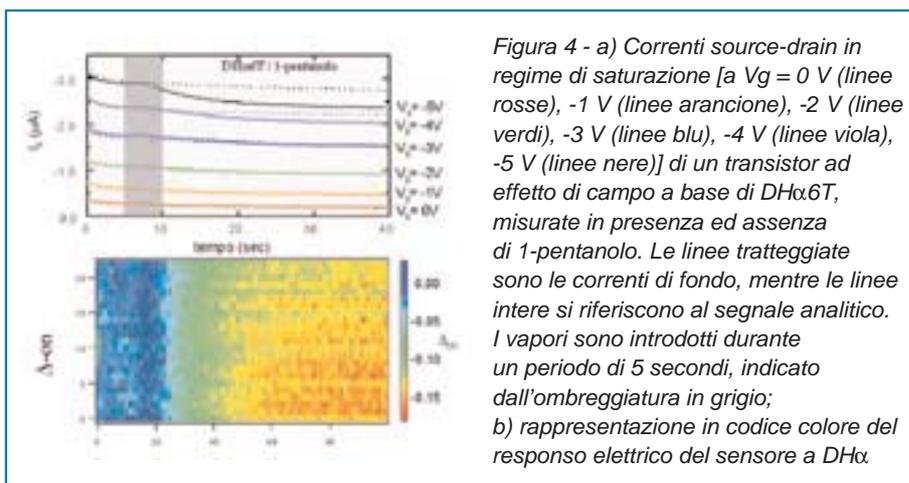


Figura 4 - a) Correnti source-drain in regime di saturazione [a $V_g = 0$ V (linee rosse), -1 V (linee arancione), -2 V (linee verdi), -3 V (linee blu), -4 V (linee viola), -5 V (linee nere)] di un transistor ad effetto di campo a base di DH α 6T, misurate in presenza ed assenza di 1-pentanol. Le linee tratteggiate sono le correnti di fondo, mentre le linee intere si riferiscono al segnale analitico. I vapori sono introdotti durante un periodo di 5 secondi, indicato dall'ombreggiatura in grigio; b) rappresentazione in codice colore del responso elettrico del sensore a DH α .

Responsi analitici di "sensori Otft"

I responsi elettrici sono valutati scegliendo un punto di lavoro nella regione di saturazione delle caratteristiche I-V ed il transiente di corrente source-drain viene valutato dapprima senza esposizione al gas (linea di base), poi in presenza dell'analita (segnale). In Figura 3 è mostrato il transiente di corrente source-drain per diverse esposizioni dell'Otft a base di DH α 6T verso una concentrazione *target* di 1-pentanol. Come risulta evidente, si tratta di misure in regime pulsato, descritte in dettaglio altrove [36, 37]. È importante notare come ogni picco sia relativo ad un diverso potenziale applicato al gate. In Figura 4a sono riportati, per diversi potenziali applicati al contatto di gate, con e senza esposizione a 1-pentanol, le correnti source-drain di saturazione. Le linee tratteggiate si riferiscono alle linee di base, mentre le linee intere rappresentano le correnti di segnale.

Le molecole del vapore analizzato vengono fatte fluire sul dispositivo per 5 secondi (tale regione è indicata in figura dall'ombreggiatura grigia). Il responso è dato, come è ovvio, dalla differenza fra la curve del segnale e quella della linea di base. Sensori a base di Otft esibiscono anche responsi molto buoni in termini di ripetibilità, come mostrato in Figura 4b, dove è riportato il responso in regime di *on* di un Otft a base di DH α 6T esposto ad un alcool; il responso è ben riprodotto (con un errore del 2%) per 25 esposizioni consecutive all'analita [37]. Sensori a base di Otft mostrano anche responsi del 5-15% per concentrazioni di analita di 10-100 ppm così come una buona velocità di risposta (3-5 sec) [28]. Il fatto che Otft che impiegano *layer* attivi diversi, come politiofeni, naftalene o ftalocianine contenenti rame, possano registrare responsi diversi relativi a diversi analiti [28, 37] rende questa tecnologia particolarmente promettente nella prospettiva dell'impiego di tali dispositivi in *array* di sensori. In Figura 5 sono riportati i responsi di uno stesso Otft in funzione del potenziale applicato al gate. Come si vede il responso varia sensibilmente con V_g , cioè è possibile modulare il responso del sensore sempli-

cemente variando il potenziale applicato al gate. Questa è un'importante evidenza ad ulteriore supporto della natura multi-parametrica dei responsi dei sensori a base di Otft. Interessante è anche la possibilità di sfruttare la blanda specificità di alcune interazioni chimiche deboli per conferire selettività ad un sensore anche a base di Otft.

A tal proposito, recentemente è stato investigato il ruolo delle catene laterali, legate come sostituenti alle catene polimeriche principali del *layer* attivo, nel conferire selettività ai sensori di tipo Otft. A questo scopo sono stati utilizzati, come strati attivi, politiofeni regioregolari sostituiti con catene laterali alchiliche ed alcossiliche, mentre come analiti si è adoperato un *set* di composti organici volatili, ciascuno caratterizzato da un diverso gruppo funzionale.

Sono stati valutati e confrontati i responsi degli Otft e dei sensori per microbilancia a cristallo di quarzo a base di entrambi i polimeri; è stato inoltre discusso il meccanismo di interazione film-analita che coinvolge interazioni chimiche deboli tra i gruppi funzionali dei diversi analiti e le catene laterali di sostituenti dei polimeri.

Film sottili di politiofeni regioregolari sostituiti con catene laterali alchiliche ed alcossiliche mostrano proprietà molto promettenti per l'impiego in sensori organici selettivi. I primi sono maggiormente sensibili a molecole che rechino lunghe catene alchiliche, mentre gli ultimi mostrano responsi più alti verso sostanze maggiormente polari. Queste proprietà sono state riscontrate tanto per sensori di tipo Otft quanto per sensori a Qcm (microbilancia a cristallo di quarzo).

Inoltre, è stata data una spiegazione del meccanismo di interazione che coinvolge interazioni deboli mediate dalla superficie del film [38].

Alla luce del livello delle prestazioni ormai raggiunto dai sensori a base di Otft, della versatilità chimica dei loro responsi e della loro integrabilità in *array* [6], è possibile prevedere che tale tecnologia abbia un'importante sviluppo anche in un campo interessante e in larghissima espansione come quello dei nasi elettronici; a tal proposito è importante menzionare che recentemente sono stati realizzati, circuiti sensibili a base di Otft [39].

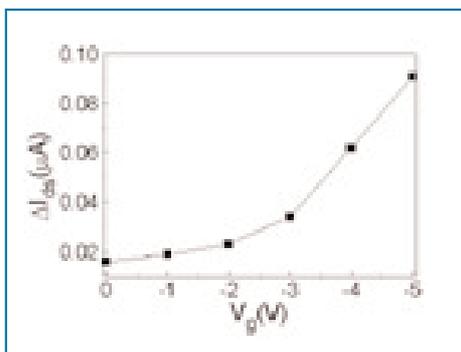


Figura 5 - Responso (differenza della corrente di saturazione fra *source* e *drain* in assenza e in presenza del flusso di 1-pentanol) in funzione della tensione applicata al gate

Riferimenti

- [1] K.C. Persaud, G.H. Dodd, *Nature*, 1982, **299**, 352.
- [2] J.W. Gardner, P.N. Bartlett, *Electronic Noses - Principles and Applications*, Oxford Science Publication, Oxford, 1999.
- [3] J. Jinon, *Anal. Chem.* 2003, **75**, 99A.
- [4] P.C. Jurs *et al.*, *Chem Rev.*, 2000, **100**, 2649.
- [5] D.J. Strike *et al.*, *J. Anal. Chem.*, 1999, **364**, 499.
- [6] A. Crone *et al.*, *Nature*, 2000, **403**, 521.
- [7] *Analytical Currents*, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 91A.
- [8] R.R. Chance *et al.*, *Polarons and Bipolarons in Conjugated Polymers*, in *Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (Eds.), 1986, 825.
- [9] J. Kendrick, S. Semancik, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, **16**(5), 3068.
- [10] T. Someya *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 3079.
- [11] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Advanced Materials*, 2002, **14**, 99.
- [12] F. Garnier *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8716.
- [13] H. Fuchicami *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**, 1372.
- [14] A. Dodabalapur *et al.*, *Science*, 1995, **268**, 270.
- [15] G. Horowitz *et al.*, *Advanced Materials*, 1996, **8**, 52.
- [16] H. Sirringhaus *et al.*, *Science*, 1998, **280**, 1741.
- [17] C.D. Dimitrakopoulos *et al.*, *Science*, 1999, **283**, 822.
- [18] J.W. Gardner *et al.*, *Sensors and Act.*, 1998, **B48**, 289 and ref. therein.
- [19] M.G.H. Meijerink *et al.*, *Sensors and Act.*, 2000, **B68**, 331.
- [20] B.P.J. de Lacy Costello *et al.*, *Synthetic Metals*, 2000, **114**, 181.
- [21] N. Guernion *et al.*, *Synthetic Metals*, 2002, **128**, 139.
- [22] G. Guillaud *et al.*, *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, **178-180**, 1433.
- [23] H. Laurs, G. Heiland, *Thin Solid Films*, 1987, **149**, 129.
- [24] F. Ebisawa *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1983, **54**, 3255.
- [25] A. Assadi *et al.*, *Synthetic Metals*, 1990, **37**, 123.
- [26] Y. Ohmori *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**, 1247.
- [27] L. Torsi, *et al.*, *Sens. & Act.*, 2000, **B67**, 312.
- [28] B. Crone *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**, 2229.
- [29] M. Bouvet *et al.*, *Sens. & Act.*, 2001, **B73**, 63.
- [30] Z.T. Zhu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 4643.
- [31] A. Bartic *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 475.
- [32] A. Spetz *et al.*, *Field effect gas sensors*, *Gas Sensors*, G. Sberveglieri (Ed.), Kluwer Academic Publishers.
- [33] J. Janata, M. Josowicz, *Nature Materials*, 2003, **2**, 19.
- [34] L. Torsi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**, 1088.
- [35] S.M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology*, Wiley, New York, 1981, 200.
- [36] L. Torsi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 12.563.
- [37] L. Torsi *et al.*, *Sens. & Act. B*, 2001, **77**, 7.
- [38] L. Torsi *et al.*, *Sensors and Actuators B* (in press).
- [39] B.K. Crone *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**, 10140.

Ringraziamenti: Si ringraziano A. Dodabalapur della University of Texas - Austin (TX-Usa) e H. Katz dei Bell Laboratories - Lucent Technologies - Murray Hill (NJ-Usa) per le utili e stimolanti discussioni. Ringraziamo inoltre M.C. Gallazzi del Politecnico di Milano, per aver fornito alcuni dei materiali polimerici impiegati in questo lavoro. Si ringrazia, inoltre il Ministero Italiano della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MIUR) per il supporto finanziario.