

Isolanti: legami σ

Il tipo di legame, π o σ , determina il gap energetico tra orbitali molecolari leganti e antileganti e quindi definisce la natura conduttiva o meno della molecola.

Nel caso di **legami covalenti (σ)** oltre ad aversi una **forte separazione tra livelli leganti e antileganti**, gli elettroni non sono liberi di muoversi, sono fortemente “localizzati” pertanto molecole con prevalenza di legami singoli hanno proprietà **isolanti**.

Essendo legami molto forti, i legami σ tipicamente sono quelli che determinano lo scheletro della molecola.

Semiconduttori: legami π

Nei legami π la separazione energetica tra orbitali molecolari leganti e antileganti è **sufficientemente piccola da consentire ad elettroni**, che risiedono in orbitali leganti, **di saltare a livelli energetici superiori.**

Gli elettroni coinvolti in questo tipo di legame sono più liberi di muoversi e possono contribuire alla conduzione.

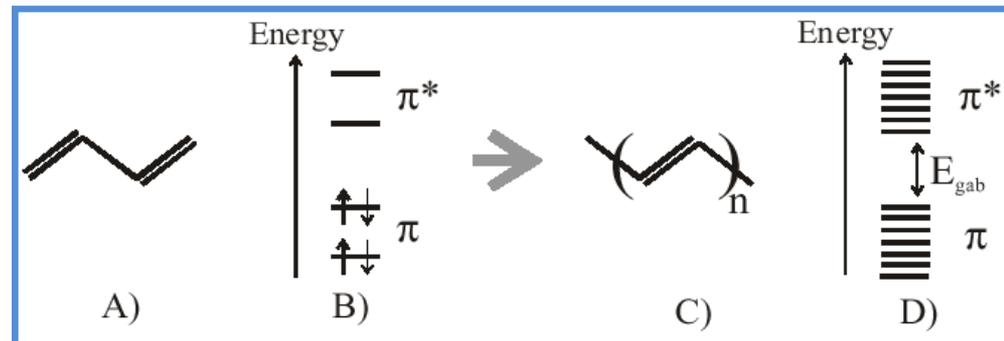
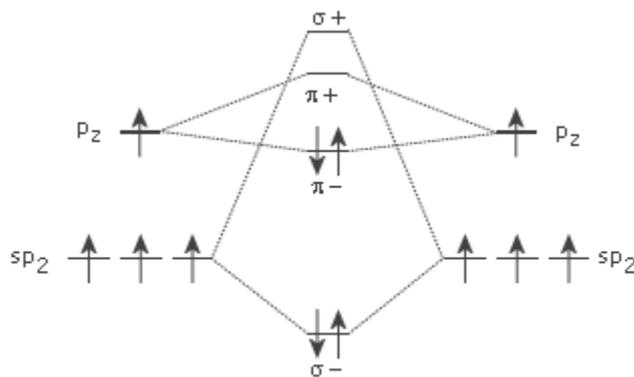
L'energia necessaria alla realizzazione di un tale salto potrà essere fornita agli elettroni da una radiazione luminosa o da un potenziale esterno applicato

In una catena costituita da n atomi si vengono a formare n orbitali molecolari leganti ed n antileganti separati da una zona di energia proibita agli elettroni

Formazione del Band Gap →

La prevalenza di legami σ o π nella catena determina il gap tra orbitali leganti e antileganti, mentre il numero di atomi definisce la continuità tra i livelli leganti e quelli antileganti.

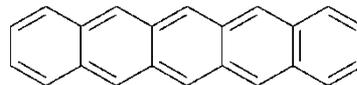
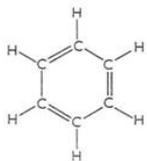
Catene costituite da **pochi atomi** presenteranno **stati energetici discreti** (è il caso degli oligomeri), mentre catene coniugate di elevata lunghezza (polimeri coniugati con n molto elevato), possiedono una struttura a bande



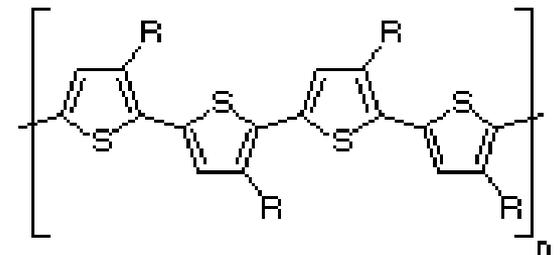
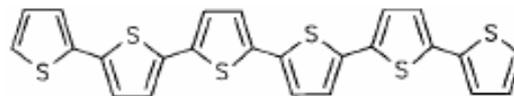
Oligomeri vs Polimeri

- 1) il termine **oligomero** (oligon=poco) è generalmente impiegato per molecole che contengono unità ripetenti ma hanno pesi molecolari minori di 1500; non sono polimeri perchè hanno pochi monomeri
- 2) i **polimeri** veri e propri si possono ulteriormente suddividere in polimeri a **basso peso molecolare** con peso molecolare massimo 5000, polimeri ad **alto peso molecolare** con peso molecolare di almeno 10000 fino ad alcuni milioni e **mesopolimeri** il cui peso molecolare assume valori intermedi

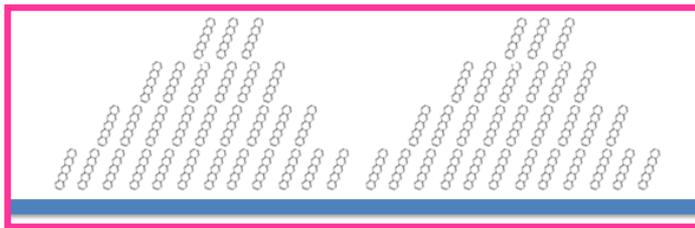
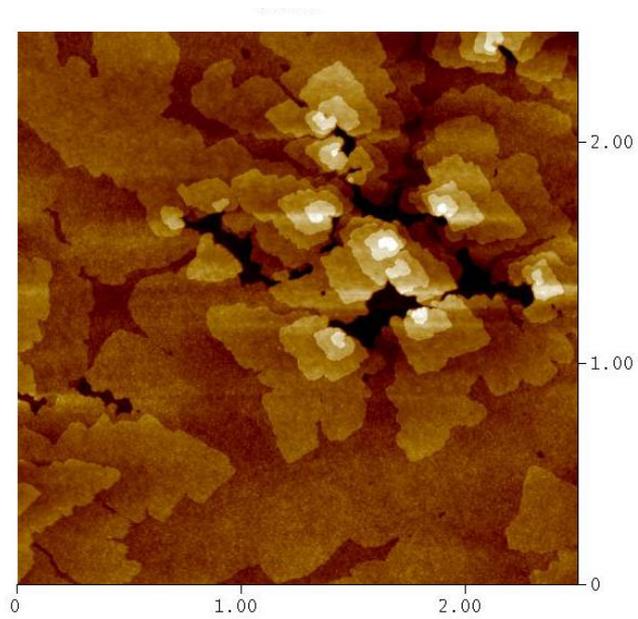
Benzene



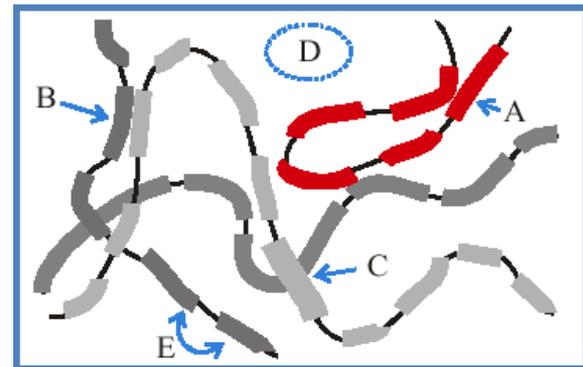
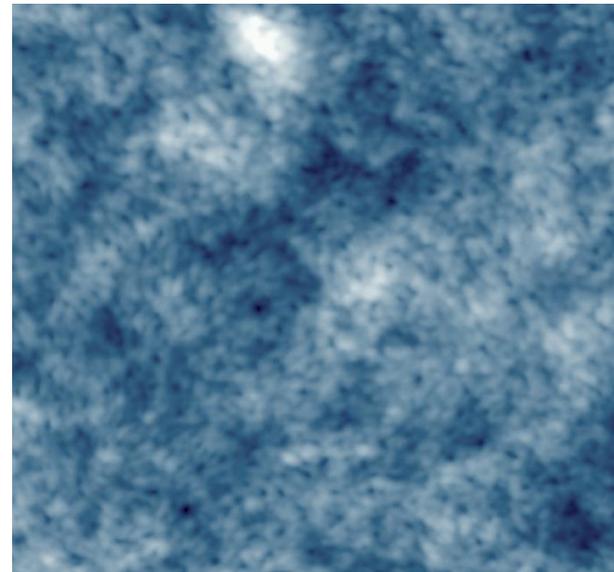
Thiophene



Oligomeri



Polimeri



I semiconduttori e conduttori organici

Piero Cosseddu Ph. D.

Dept. Of Electrical and Electronic Engineering
University of Cagliari (Italy)

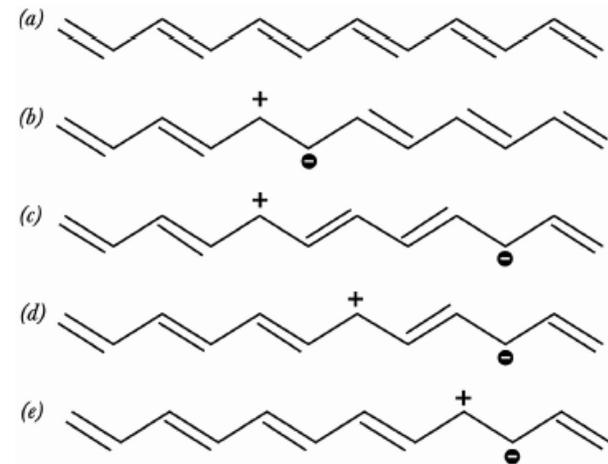
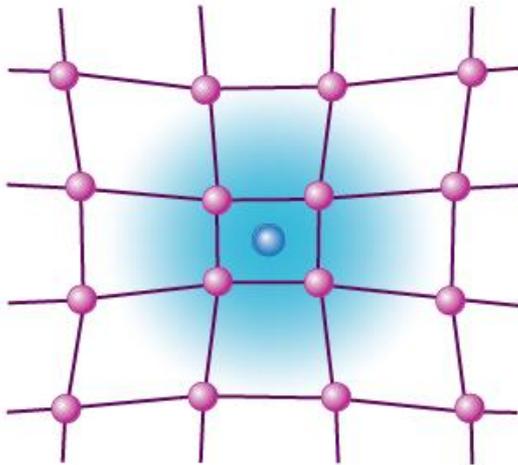
**Corso di Tecnologie e Dispositivi Elettronici
Avanzati
A.A. 2016/2017**

Il polarone

Per avere trasporto di carica nei polimeri organici, è necessario avere coniugazione

Una carica che si muove in una molecola coniugata, interagendo con la catena, crea intorno a se una **deformazione locale della catena** stessa.

Tale deformazione è chiamata **POLARONE**.



Formazione di un polarone e migrazione del polarone lungo la catena polimerica

Il polarone

In altre parole, in una catena coniugata, una **carica** è **auto-intrappolata** dalla **deformazione** che essa induce nella **molecola** e questo processo viene descritto come la **creazione di uno stato localizzato all'interno del band gap** tra HOMO e LUMO

Può essere visto come un **portatore di carica libero di muoversi all'interno della catena polimerica** in cui ha avuto origine.

$m_{\text{eff}}(\text{polarone}) \gg m_{\text{eff}}(\text{portatore libero})$

$\text{mobilita}(\text{polarone}) \ll \text{mobilita}(\text{portatore libero})$

La mobilità in un polimero coniugato, e quindi la conducibilità, è generalmente molto bassa

Il polarone

In realtà è bene sottolineare che in tutti i solidi viene a crearsi un polarone.

Nei semiconduttori inorganici questo effetto è trascurabile

Nelle molecole coniugate, in cui i legami sono legami deboli, Van der Waals, questo effetto è più pronunciato e in genere si preferisce descrivere il trasporto di carica utilizzando il concetto di polarone

Analogia: palla su un lenzuolo teso

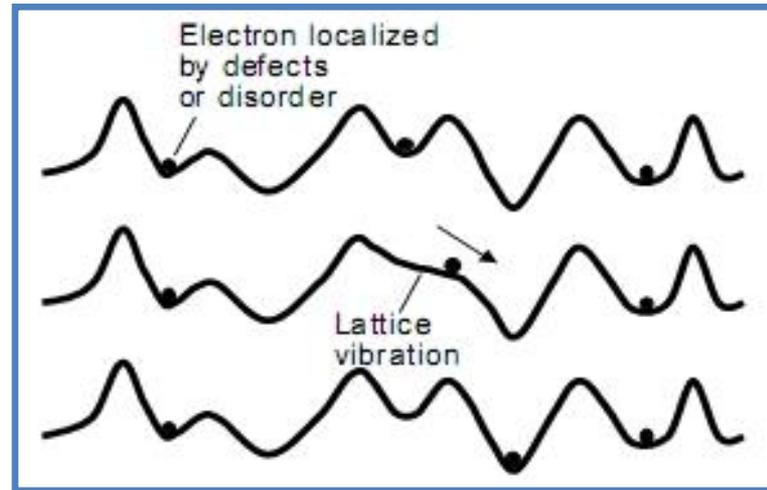
Il polarone

Il modo in cui una carica distorce il reticolo cristallino però può avere effetti differenti

Se il raggio di interazione è molto maggiore del passo reticolare si parla di **LARGE POLARONS** → band like transport

Se il raggio di interazione è minore del passo reticolare, tipico dei polimeri organici, si parla di **SMALL POLARONS** → thermally activated transport - hopping

Il polarone



Hopping

Un portatore di carica (polarone) può spostarsi all'interno della catena polimerica e tra catene adiacenti mediante una **successione di salti**

Il polarone potrà muoversi liberamente per **salti o tunneling** tra un sito e l'altro della catena polimerica purché questa presenti una sufficiente coniugazione

Vedremo che in un film il meccanismo è più complesso

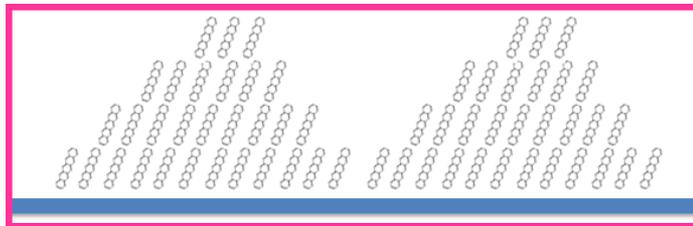
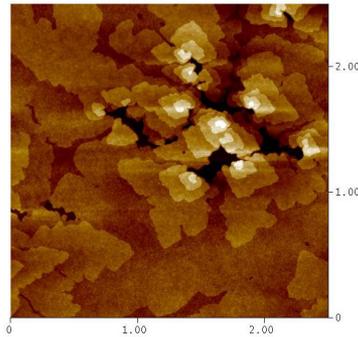
Il polarone

All'interno della singola molecola generalmente si ha

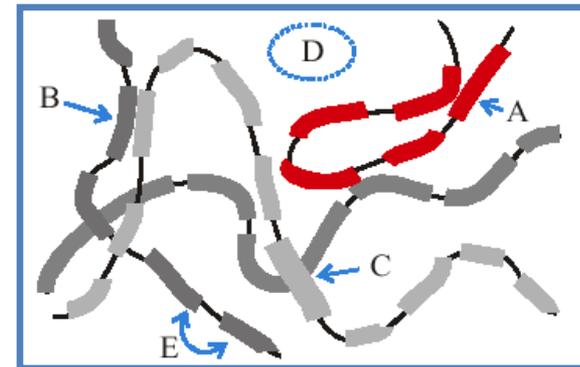
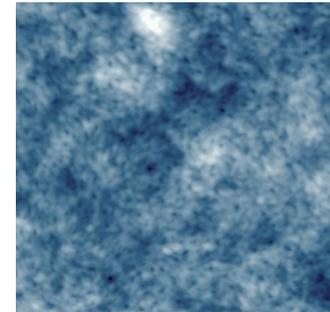
- Hopping se si ha formazione di small polarons
- Trasporto in banda se si hanno large polarons

Vedremo le differenze tra polimeri e small molecules

Oligomeri



Polimeri



Doping nelle molecole coniugate

Normalmente, tali molecole hanno bassa conducibilità, che però può aumentare tramite doping

Il doping in realtà può essere fatto in differenti maniere:

- Chemical doping
- Electrochemical doping
- Photo-induced doping
- Charge injection doping

I primi due metodi sono di gran lunga quelli più utilizzati

Possono essere dopati sia p che n

L'ossidazione induce un doping di tipo p

Doping nelle molecole coniugate

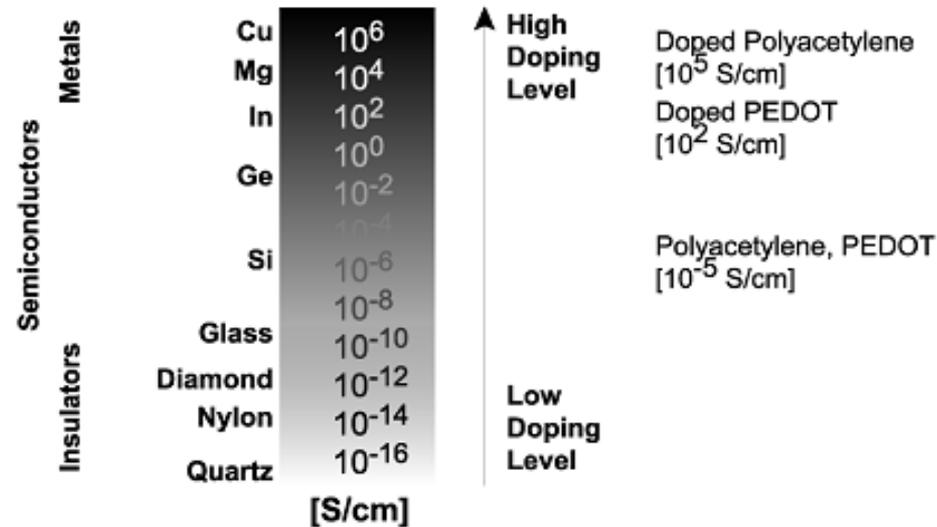


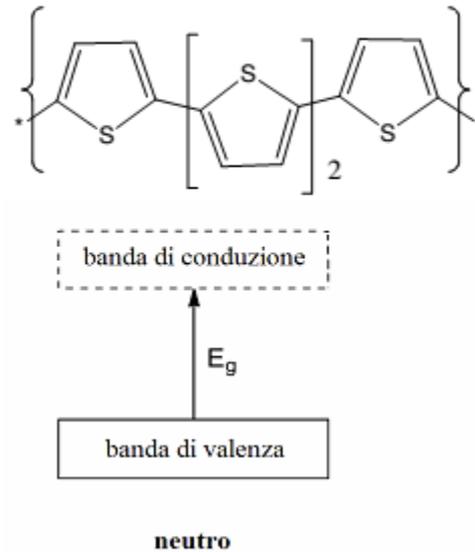
Figure 2. Conductivity levels of polyacetylene and PEDOT. In comparison, conductivity of some other materials is given, from very good insulators to metallic conductors.

Il processo di drogaggio in un polimero organico è differente da quanto visto nei semiconduttori organici!

Il drogaggio non porta ad una modifica della struttura cristallina del semiconduttore (anche perché non c'è!)

È un processo, reversibile, di ossido-riduzione

Doping nelle molecole coniugate



Polimero coniugato neutro \rightarrow transizione promozione di elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione con un minimo di energia pari al bandgap del polimero.

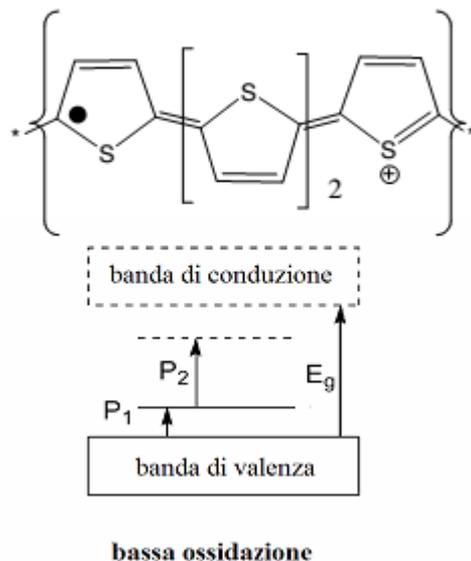
Doping nelle molecole coniugate

Se ossido il polimero, un elettrone viene rimosso, e una carica positiva, polarone, occupa un livello energetico dentro il band gap

In realtà si forma una coppia catione-radicalica che induce una modifica locale della molecola

Tale modifica, che corrisponde ad uno spostamento dei legami all'interno della molecola, e la carica associata, viene chiamata

POLARONE



La rimozione di elettroni π dalla banda di valenza crea dei **livelli polaronici all'interno del gap proibito** che danno origine a nuovi assorbimenti elettronici a più basse energie

- Aumento mobilità
- Effetto elettrocromico

Doping nelle molecole coniugate

Tramite doping è quindi possibile incrementare la conducibilità di un polimero

$$\sigma = ne\mu$$

n è il numero di portatori, e la carica dell'elettrone, e μ la mobilità

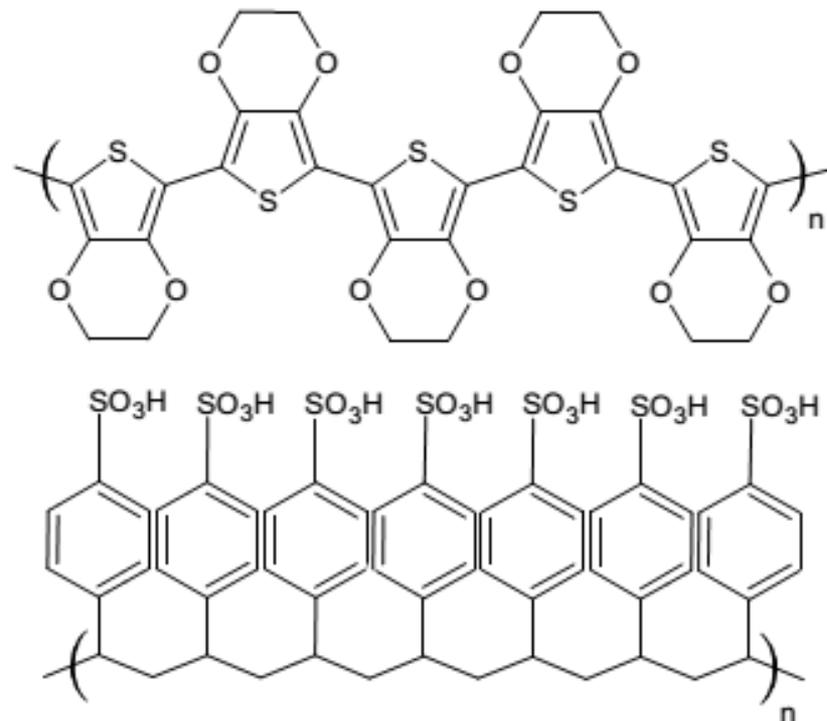
In realtà, nei polimeri, se la concentrazione di portatori è molto elevata essi possono interagire tra di loro e inducono una diminuzione della conducibilità

Però, per ogni materiale, esiste una finestra in cui è possibile aumentare enormemente la conducibilità aumentando, tramite doping, il numero di cariche libere

Doping nelle molecole coniugate

È possibile dopare un polimero anche per via chimica, per esempio introducendo nella catena, o nel film, dei gruppi elettrodonatori o elettroaccettori

Il PEDOT è in realtà un semiconduttore, ma dopato con il PSS diventa un ottimo conduttore



I polimeri conduttori

Il PEDOT:PSS è formato da due differenti materiali, il PEDOT e il PSS

Il PEDOT è un polimero coniugato della famiglia dei politiofeni

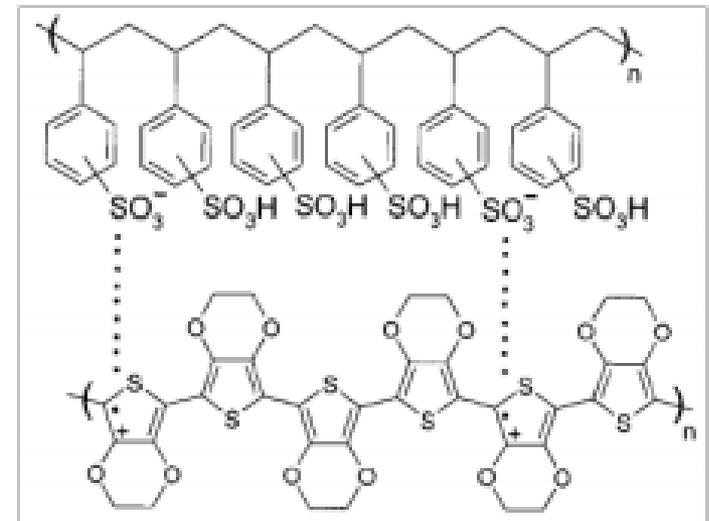
Di suo è un polimero semiconduttore, ed è inoltre insolubile

Il PSS è un elettrolita solubile in acqua, e agisce come ossidante del PEDOT, andando a rimuovere un elettrone dall'anello tiofenico

Di conseguenza, il PEDOT è carico positivamente, mentre il PSS negativamente.

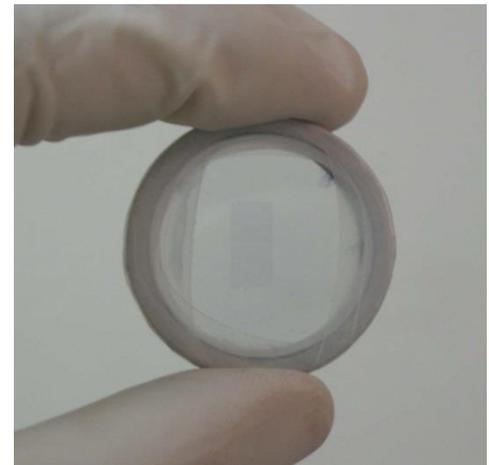
Si crea un blend polare e solubile in acqua

PEDOT⁺:PSS⁻



II PEDOT:PSS

- Il PEDOT:PSS è un materiale solubile, tipicamente lo si trova in soluzione acquosa
- Può presentare conducibilità molto elevate, a seconda della formulazione utilizzata
- Massima conducibilità ottenuta 1000 S/cm
- Può essere depositato in film sottili tramite differenti tecniche:
- Spin coating, inkjet printing, microcontact printing etc...
- Adatto per realizzazione di dispositivi su
- Larga area e a basso costo
- Se depositato in film sottili è trasparente



I polimeri conduttori

In sostanza, **il PSS agisce come dopante**, andando ad incrementare in maniera significativa la concentrazione di portatori di segno positivo all'interno della catena tiofenica

Purtroppo però il PSS è un materiale isolante!

Di conseguenza, a seconda di come tale materiale si dispone all'interno del film (durante il processo di deposizione) può portare ad una diminuzione della conducibilità elettrica rispetto al caso ideale

Il PSS può creare delle isole che circondano le catene polimeriche non garantendo una buona percolazione

Tale problema può essere risolto con un opportuno trattamento termico, oppure trattando il film depositato con degli opportuni additivi

I polimeri conduttori

Tra i vari additivi utilizzati in letteratura riportiamo:

- methyl sulfoxide (DMSO),
- N,Ndimethyl formamide (DMF)
- Glicerolo
- Sorbitolo
- Ethilene Glicole

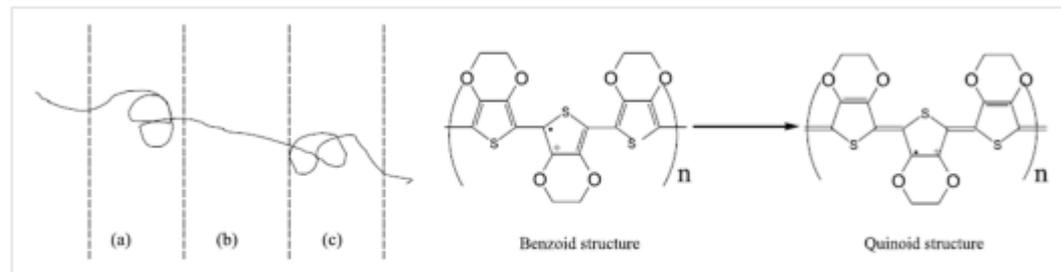


Figure 2.18: (Left) Schematic of untreated PEDOT chain coil conformation((a) and (c)) and EG-treated PEDOT chain linear conformation. (Right) Scheme of transformation of the PEDOT chain from the benzoid to the quinoid structure. [13]

I polimeri conduttori

Ethilene Glicole

Contribuisce ad incrementare la conducibilità del film

Rende il film insolubile in acqua

Motivi:

Modifiche morfologiche nel film

- riduzione dello spessore delle isole di PSS, incremento della probabilità di hopping
- allungamento delle catene tiofeniche, che normalmente tenderebbero ad attorcigliarsi tra loro

I semiconduttori organici

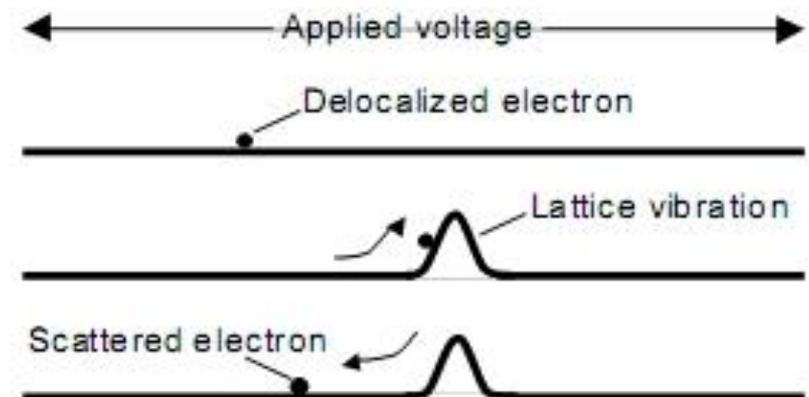
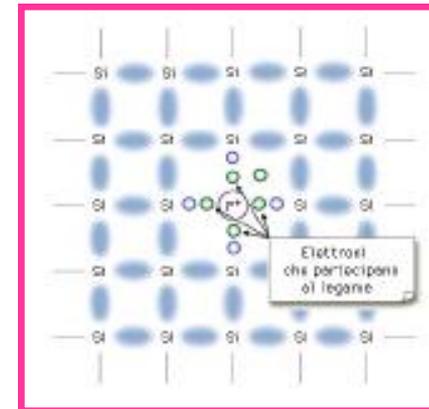
Inorganici vs organici

Nei semiconduttori inorganici come Si o Ge, gli atomi sono legati tra loro da legami covalenti molto forti.

Elettroni e lacune, che possono muoversi *“liberamente”* in un campo periodico (m_{eff})

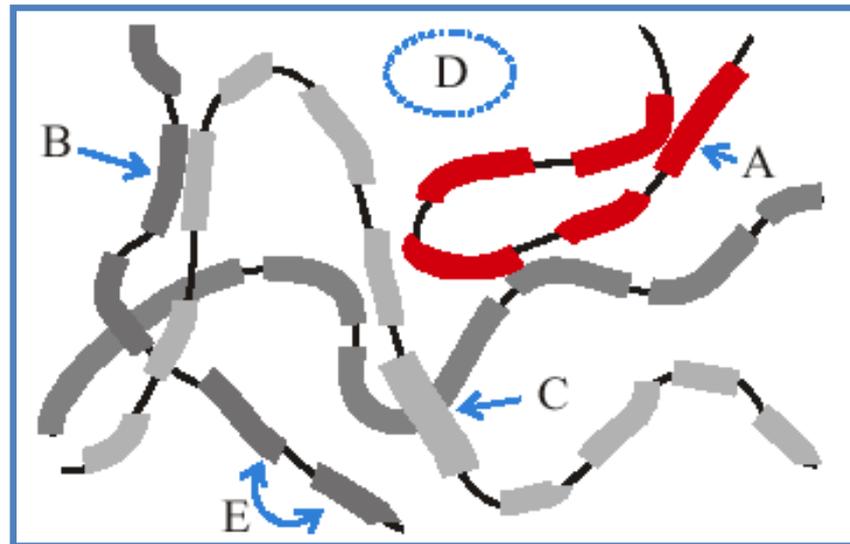
I portatori di carica si muovono come *onde piane delocalizzate* e sono caratterizzati da mobilità elevate

- Struttura perfettamente cristallina
- Bande di energia continue
- Limitato dallo Scattering:
Impurità
Fononi
- La mobilità diminuisce con l'aumento della temperatura



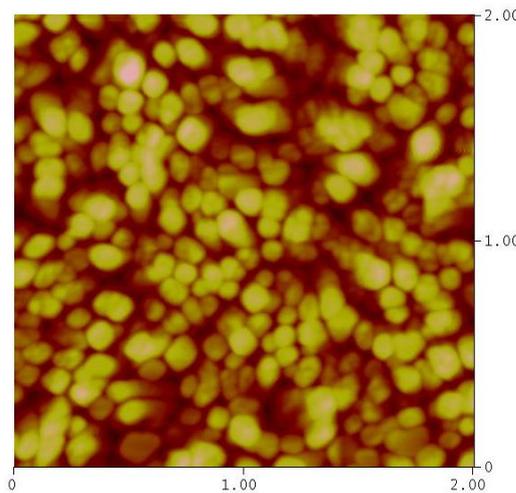
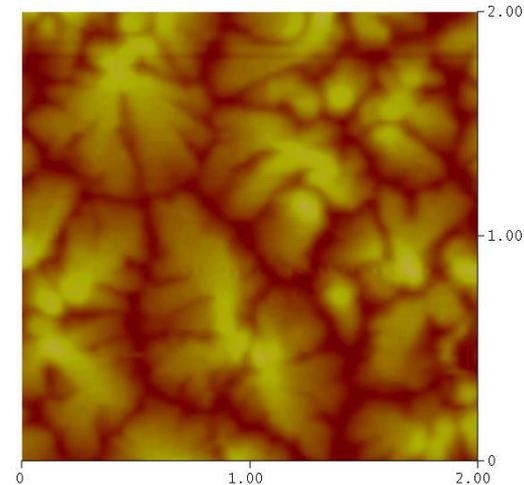
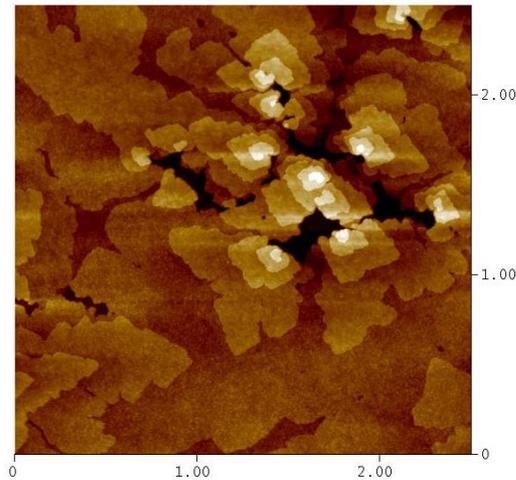
I semiconduttori organici

- Nei semiconduttori organici il grado di ordine molecolare è molto basso: film amorfi, o al massimo policristallini
- Le catene sono ordinate in maniera casuale e interagiscono tra loro mediante forze molto deboli (*Van Der Waals*)
- Il cammino libero medio dei portatori di carica può essere inferiore della distanza interatomica.
- Scarsa delocalizzazione, e i portatori di carica si muovono per salti (energetici) attraverso stati localizzati → **Hopping**



Differenti tipologie di morfologia

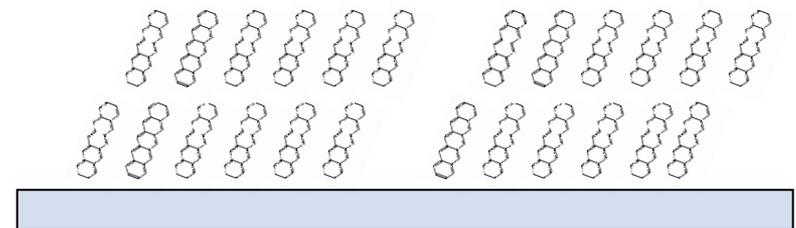
Il trasporto di carica negli organici dipende fortemente dalle caratteristiche morfologico/strutturali del film organico



Macrodomini (grani) all'interno dei quali le molecole sono più o meno ordinate

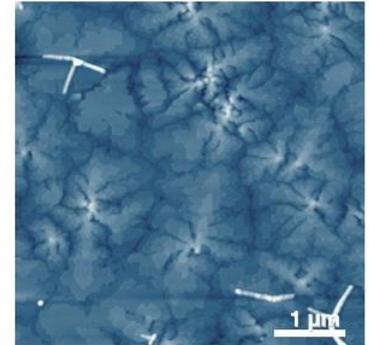
Morfologia ordinata, terrazze

Morfologia a grani

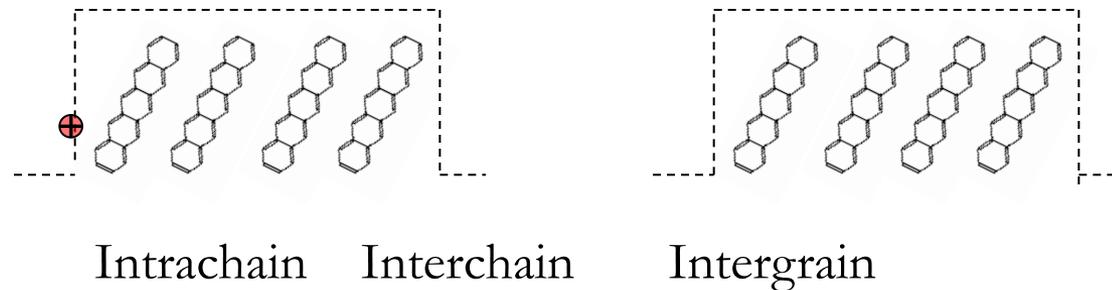


Proprietà morfologico/strutturali del semiconduttore:

- Basso grado di cristallinità
- Trasporto via hopping
- Assistito dai fononi → Attivazione termica
- Trasporto su tre livelli differenti



Pentacene su SiO₂



- 1) impacchettamento molecolare (pi-stacking)
- 2) crescita dei domini

Attivazione termica della temperatura

Da trasporto in banda a hopping

$$\mu = \mu_0 \exp \left[-(T_0/T)^{1/\alpha} \right]$$

Altro parametro che spesso caratterizza il trasporto di carica negli organici è la **dipendenza della mobilità dal campo** ($> 10^5 \text{V/cm}$)

$$\mu(E) = \mu(0) \exp \left[\frac{q}{kT} \beta \sqrt{E} \right]$$

Dipendenza della mobilità dalla tensione di gate nei transistor organici

Impacchettamento molecolare (pi-stacking)

Rodlike molecules (pentacene, oligomeri del thiophene)

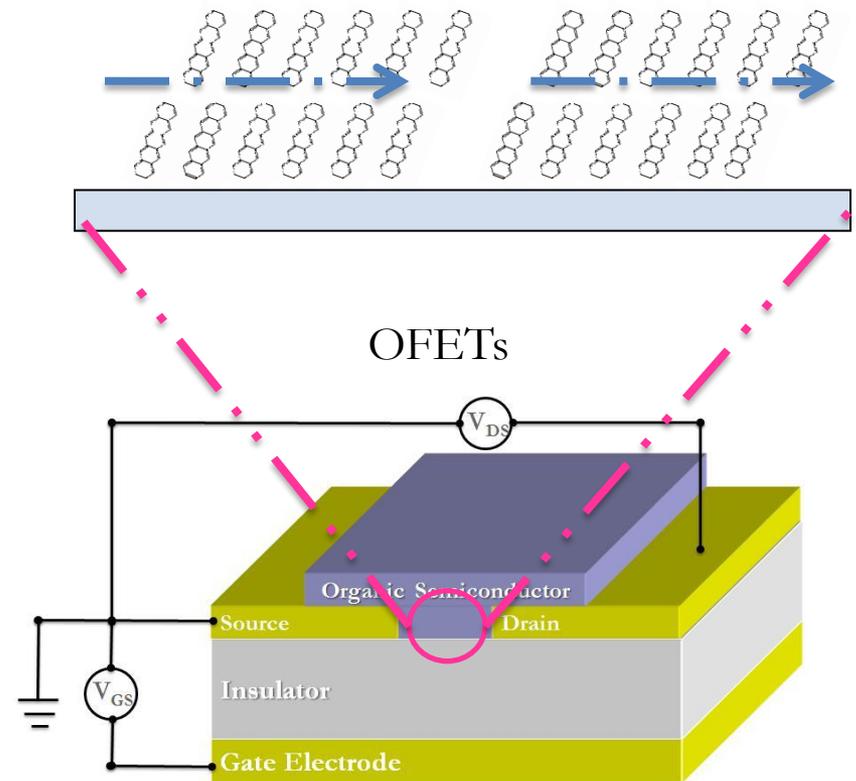
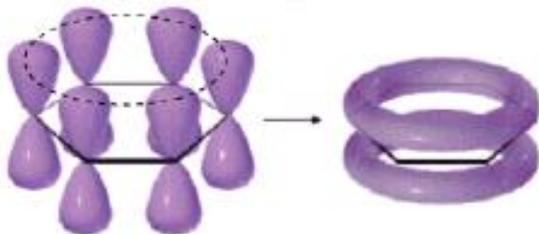
Direzione preferenziale

Elevato grado di cristallinità

Pochi bordi di grano

Elevata sovrapposizione

orbitali π

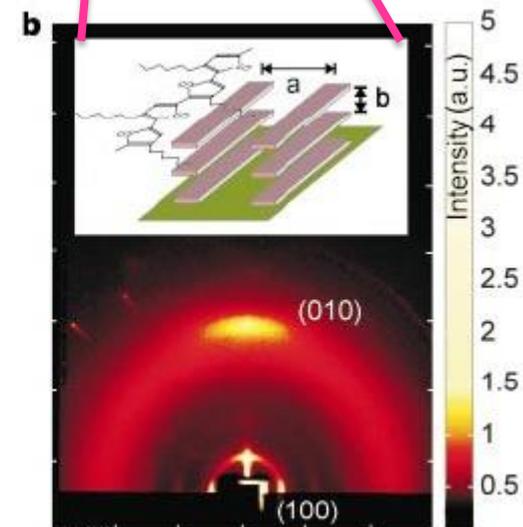
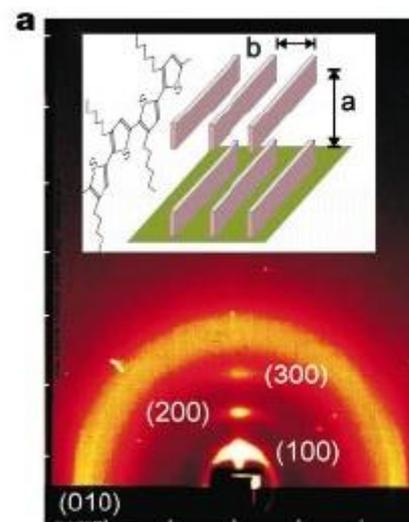
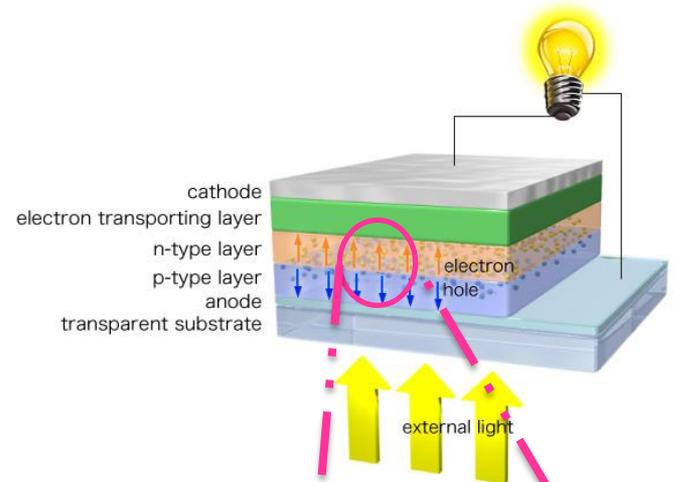


Impacchettamento molecolare (pi-stacking)

OSCs e OLEDs

Massimizzare la conduzione
in verticale

Le molecole devono orientarsi
perpendicolarmente rispetto
alla direzione in cui voglio
massimizzare il trasporto di
carica



Semiconduttori inorganici

- Struttura perfettamente cristallina
- Bande di energia continue
- Limitato dallo Scattering:
Impurità
Fononi
- La mobilità diminuisce con l'aumento della temperatura

Semiconduttori organici

- Struttura non ordinata
- Bande di energia discrete
- Attivato dallo Scattering
- La mobilità aumenta con l'aumento della temperatura

Controllo della crescita del film organico

Parametri di deposizione

Polimeri in soluzione

Small Molecules

Spin Coating

Ink Jet printing

Evaporazione termica

Drop Casting

Parametri di deposizione: polimeri in soluzione

Spin Coating

Drop Casting

Ink Jet printing

Solvente

Concentrazione

Velocità di rotazione

Temperatura del substrato

Temperatura del substrato

Post – processing → Thermal annealing

Drop spacing

Caratterizzazione morfologica → Microscopia

Caratterizzazione strutturale → XRD



Parametri di deposizione: small molecules

Evaporazione termica

Temperatura
del substrato

Rate di
deposizione

Spessore del
film

Pressione di
evaporazione

Post – processing → Thermal annealing

Caratterizzazione morfologica → Microscopia

Caratterizzazione strutturale → XRD

