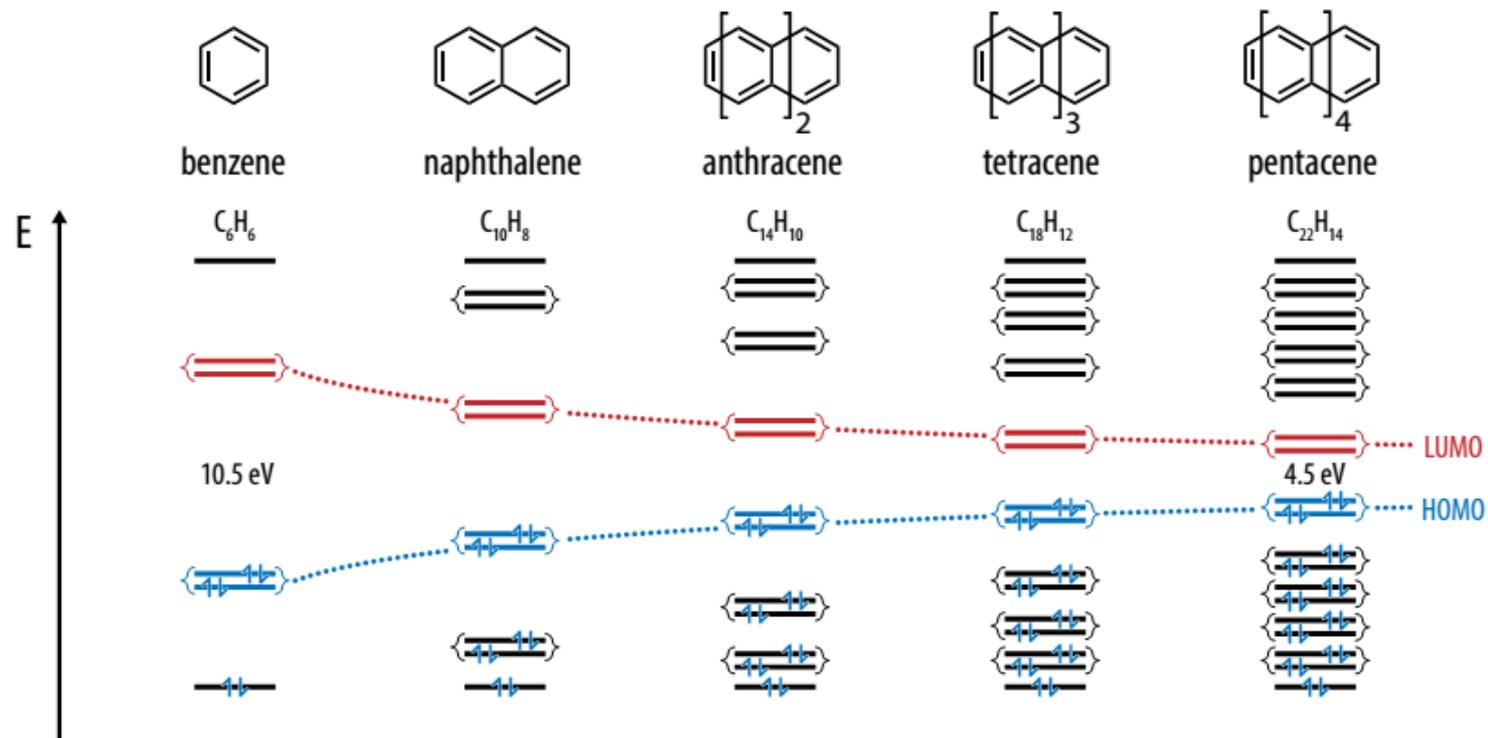
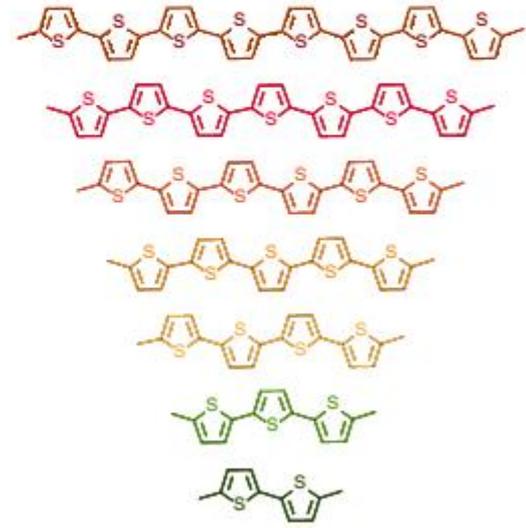
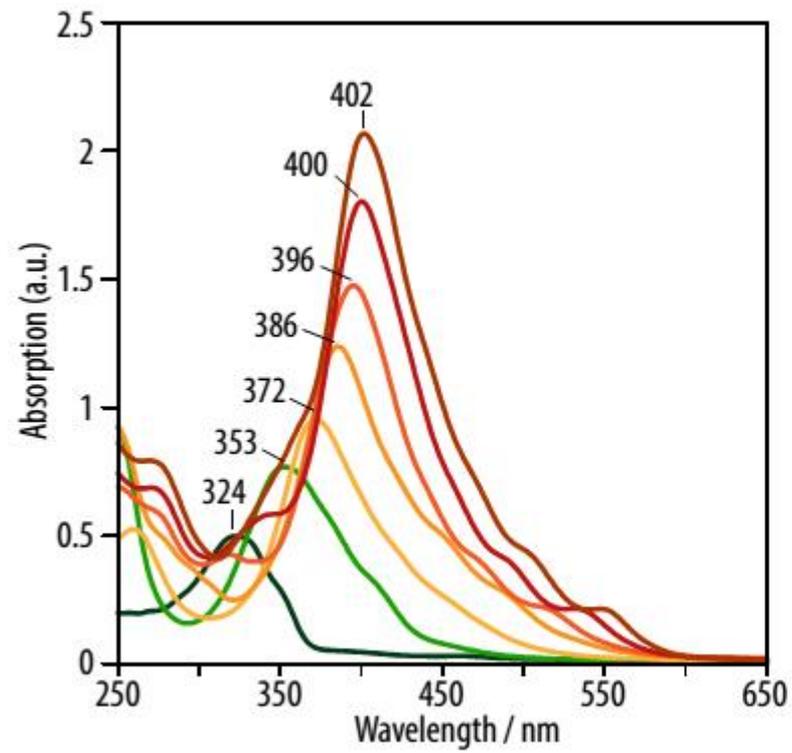


Band gap

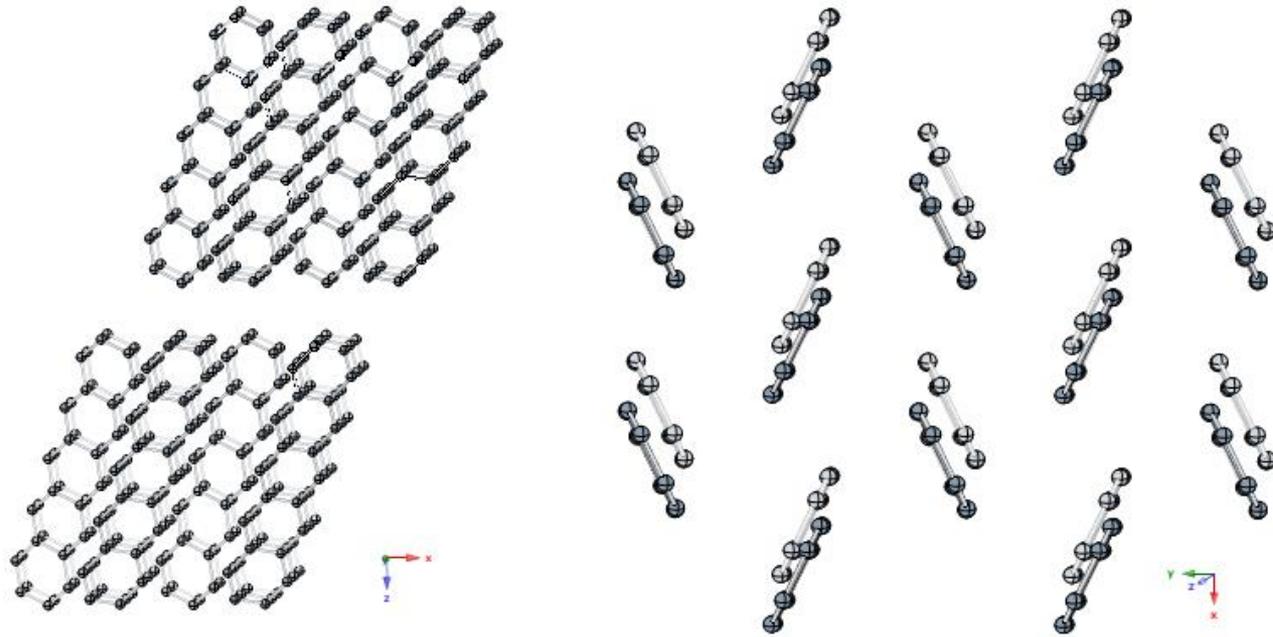


Se aumentiamo la lunghezza di coniugazione (in questo caso lunghezza della molecola), il band gap diminuisce

Band gap



Band gap



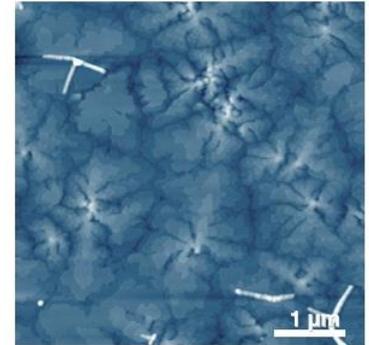
**In un film non ho un singola molecola, ma più molecole
Il modo in cui si dispongono influisce sulle proprietà del
materiale!**

- Impacchettamento molecolare → proprietà strutturali
Importanza del pi-stacking
- Dimensione dei domini cristallini → proprietà morfologiche

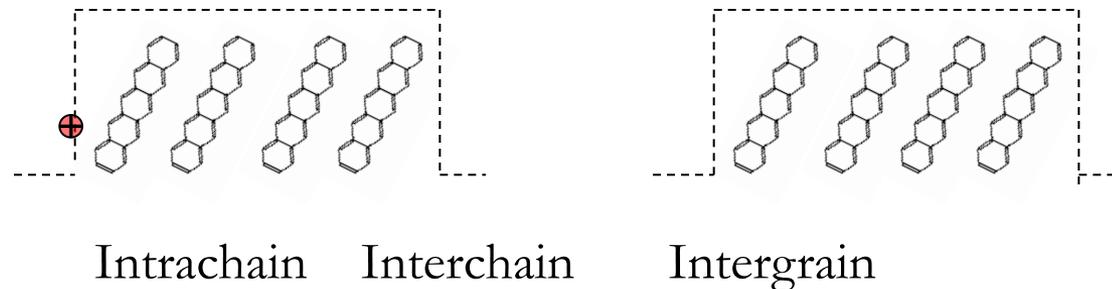
Band gap

Proprietà morfologico/strutturali del semiconduttore:

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

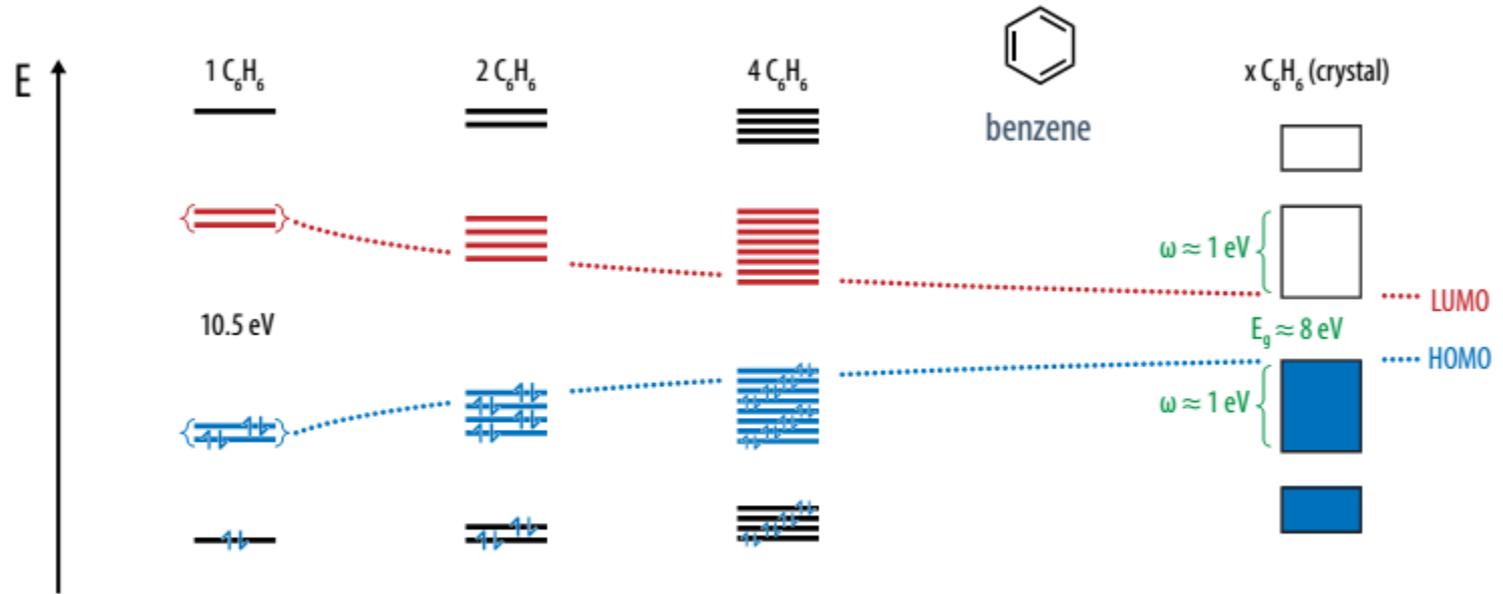


Pentacene su SiO₂

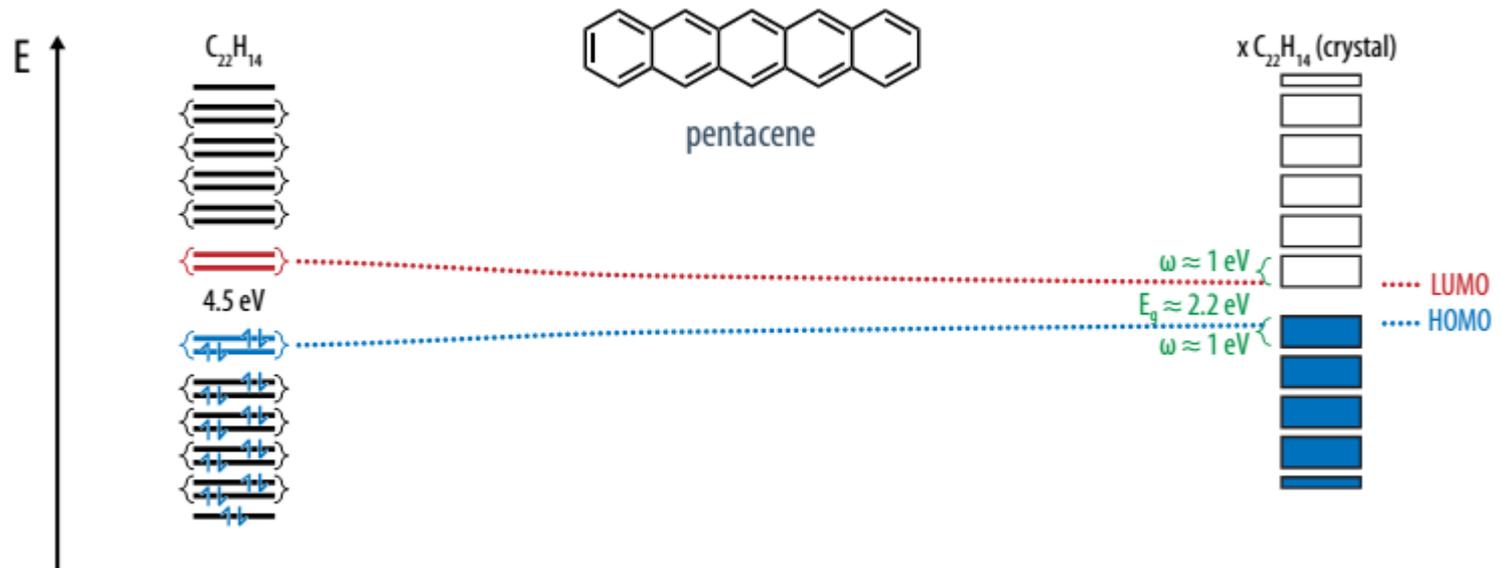


- 1) impacchettamento molecolare (pi-stacking)
- 2) crescita dei domini

Band gap



- In un film non ho una singola molecola, ma molteplici
- Tali molecole si impacchettano tra di loro, dando luogo ad un quadro finale differente
- L'impacchettamento molecolare da luogo ad una molteplicità di nuovi stati (leganti e antileganti)
- Il band gap può diminuire



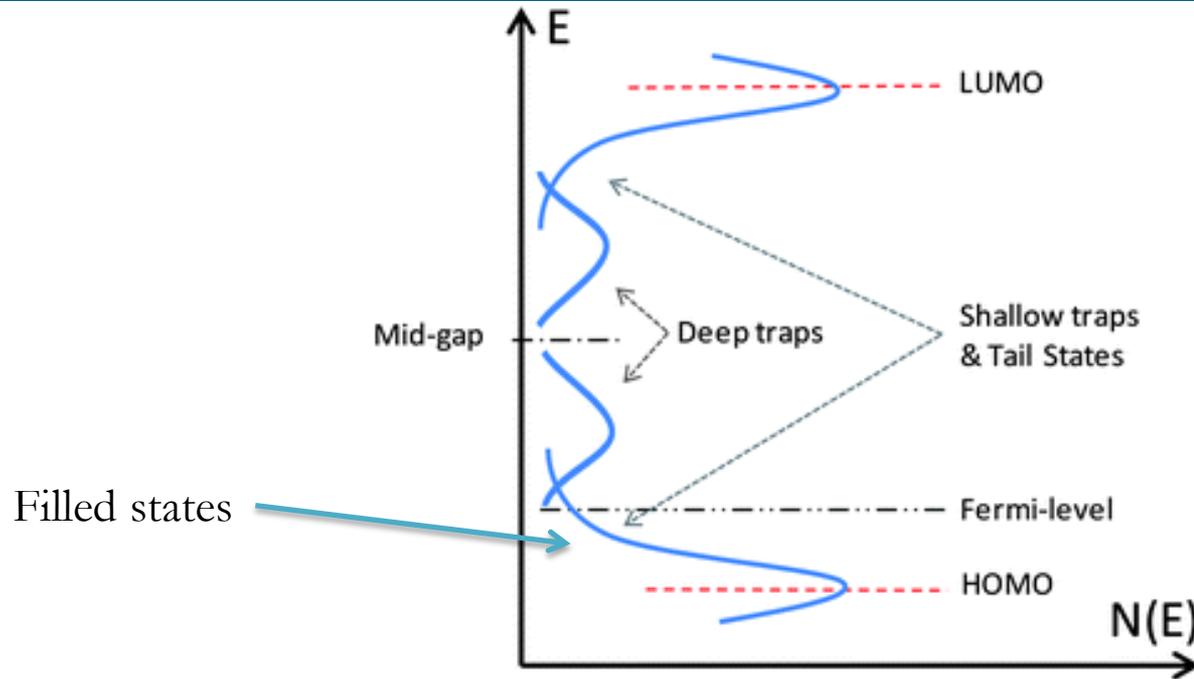
- Il band gap della singola molecola di pentacene è più ampio di quello del film!
- La formazione di ulteriori livelli energetici, leganti e antileganti, crea delle bande (larghe circa 1 eV)
- Queste sono le bande di conduzione, I portatori di carica possono muoversi tra questi stati energetici

Band Transport

Tipico dei materiali cristallini

- Bande di energia continue
- I portatori di carica si muovono come *onde piane delocalizzate* e sono caratterizzati da mobilità elevate
- Limitato dallo Scattering:
 - *Impurità*
 - *Fononi*
- La mobilità diminuisce con l'aumento della temperatura

Band gap

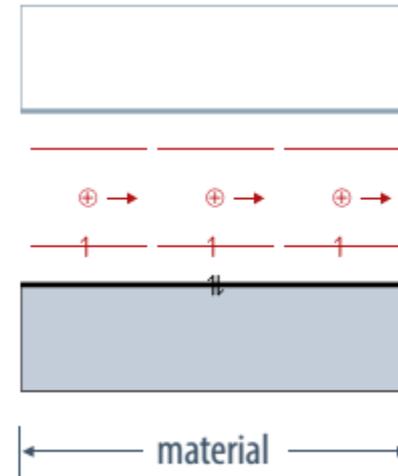


Impurità e disordine inducono la presenza di stati localizzati, più o meno profondi, dentro il band gap

Il diagramma a bande è più “sbrodolato”

Band-like Transport

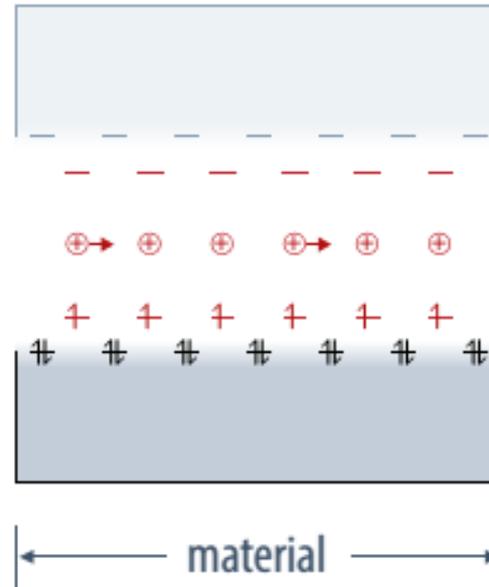
Tipico dei cristalli molecolari con pochi difetti



- Stati localizzati, ma estesi
- Il trasporto di carica è mediato dal meccanismo di hopping
- Per basse T la mobilità decresce al crescere della temperatura
- Per T elevate ($> 150^{\circ}\text{C}$) la mobilità cresce

Hopping Transport

Tipico dei materiali fortemente disordinati



Stati fortemente localizzati

Il trasporto di carica è dominato dal meccanismo di hopping

Attivazione termica, la mobilità cresce all'aumentare di T

Modelli di trasporto negli organici

- **Hopping Model (Miller-Abrahams)**
- **Multiple Trapping and Thermal Release**

Hopping model

L'assenza di una struttura periodica 3D, come nel caso dei semiconduttori inorganici, non permette un trasporto di carica a bande (ad eccezione di alcuni casi!)

In questo caso, i portatori di carica si muovono a “salti” attraverso stati localizzati → hopping transport → assistito dai fononi!

Gli stati localizzati sono dovuti alle impurità del materiale, e tipicamente sono confinati in un range piccolo di energie → alta probabilità di hopping!

Hopping: Miller-Abrahams

Il modello predice che il rate di hopping da uno stato occupato i ad uno stato libero j , separati da un'energia $\epsilon_j - \epsilon_i$ e da una distanza R_{ij} :

$$W_{i,j} = \nu_0 \cdot \exp(-2\Gamma R_{i,j}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{k_B T}\right) & \epsilon_i > \epsilon_j \\ 1 & \epsilon_i < \epsilon_j \end{cases}$$

Tunneling Boltzman factor
(phonon absorption)

Γ^{-1} dipende dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda degli stati in questione, ν_0 pre-fattore determinato per via sperimentale, e k_B è la costante di Boltzmann.

- Il trasporto dipende fortemente da distanza (energetica) tra gli stati e dalla loro distribuzione energetica (densità degli stati)
- Il trasporto è agevolato dalla temperatura

Hopping: Miller-Abrahams

A seconda del grado di disordine strutturale e energetico del sistema, i portatori possono “saltare” con maggiore facilità tra **stati a distanza elevata ma con un'energia di attivazione bassa** piuttosto che tra stati vicini ma con energia di attivazione elevata (*Variable Range Hopping!*)

Il primo modello fu introdotto da Mott, e prevede un andamento della conducibilità in funzione della temperatura secondo la relazione:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-(T_0/T)^{1/\alpha}}$$

Con α che varia tra 1 e 4

Hopping: VRH Visseberg e Matters

Visseberg e Matters hanno infine sviluppato una versione del VRH in cui anche in questo caso la **DOS viene descritta con funzione esponenziale**

Il modello tiene inoltre conto del **legame fra mobilità e tensione di gate**, comportamento tipico dei dispositivi TFT organici

$$\sigma(\delta, T) = \sigma_0 \left[\frac{\pi N_t \delta (T_0 / T)^3}{(2\alpha)^3 B_c \Gamma(1 - T / T_0) \Gamma(1 + T / T_0)} \right]^{T_0 / T}$$

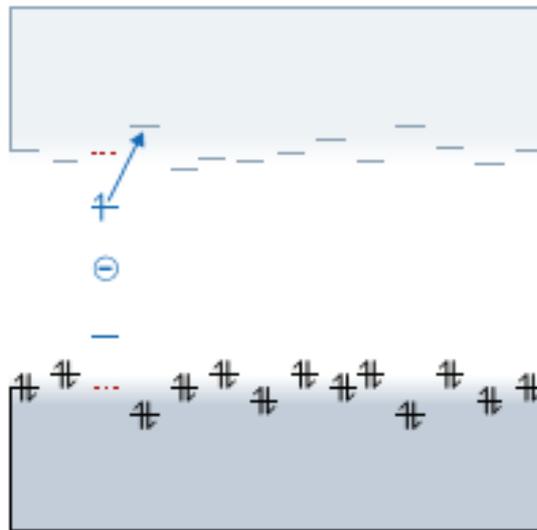
A. Miller and E. Abrahams, Phys. Rev. 120, 745 (1960)

D. Monroe, Phys. Rev. Lett. 54, 146 (1985)

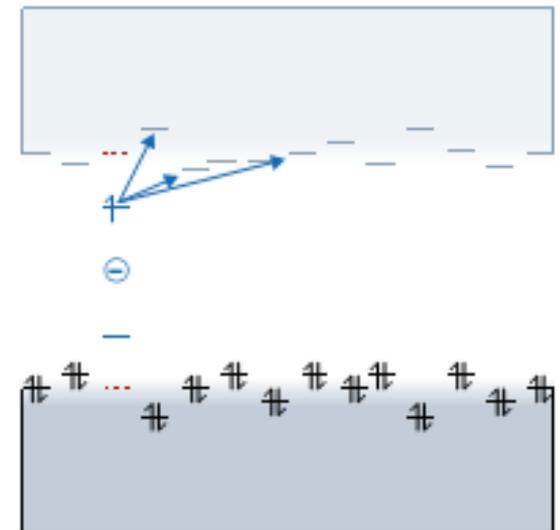
M.C.J.M. Visseberg and M. Matters, Phys. Rev. B 57, 12964 (1998)

Hopping: VRH Visseberg e Matters

nearest neighbor hopping (NNH)



variable range hopping (VRH)



Hopping: MTR

Alcuni studi hanno messo in evidenza che, in alcuni casi, per sistemi estremamente organizzati (alto grado di cristallinità) **la mobilità aumenta col diminuire della temperatura**

Conduzione a bande anche per gli organici?

Un esempio di meccanismo di conduzione a bande nell'intero dispositivo FET organico è quello dei TFT realizzati con un singolo cristallo molecolare (pentacene)

In questo caso non sono presenti tutti gli effetti legati ai difetti della struttura e si hanno valori di mobilità molto elevati.

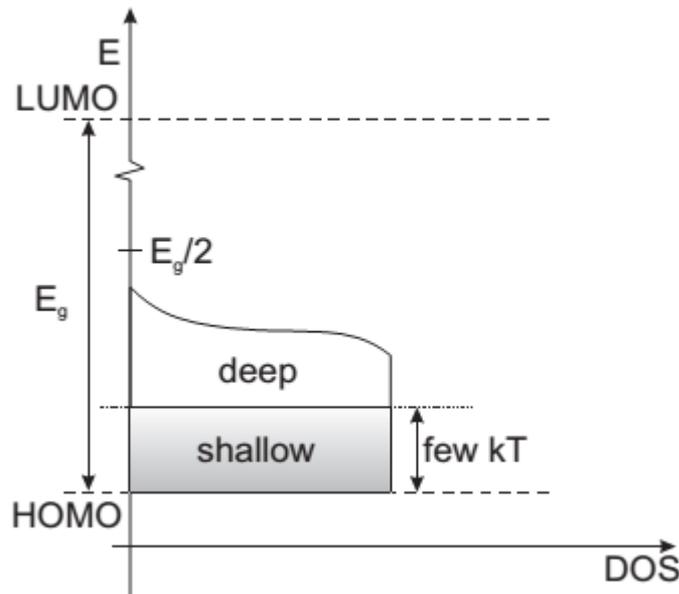
È necessario introdurre un nuovo modello di trasporto di carica nei film organici

Multiple trapping and thermal release

Il modello MTR è stato sviluppato da Shur e Hack per descrivere il trasporto di carica nel silicio amorfo.

In seguito Horowitz ha esteso questo modello per gli organici

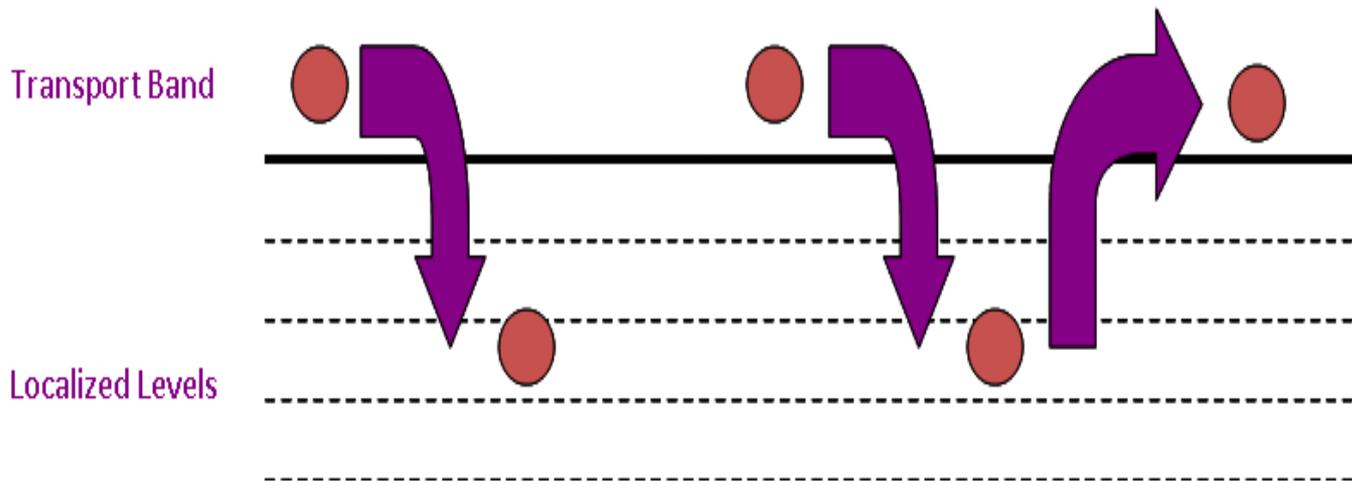
Il modello assume che il trasporto di carica avvenga per stati estesi, ma la maggior parte della carica iniettata è intrappolata in stati localizzati dentro il band gap



- Stati profondi *deep*
- Stati superficiali *shallow*

Multiple trapping and thermal release

Il modello MTR assume dunque che il trasporto della carica in un semiconduttore avvenga in tre fasi principali: trasporto, intrappolamento e rilascio della carica



Il trasporto della carica viene **limitato dalla presenza di una serie di trappole**, cioè dei livelli energetici localizzati, poste appena al di sotto della banda di conduzione, o poco al di sopra di quella di valenza.

Multiple trapping and thermal release

Questi livelli energetici localizzati, o trappole, **sono dovuti alla presenza di difetti, impurità e ai bordi grano.**

I portatori che vengono intrappolati durante la loro transizione vengono poi rilasciati termicamente dalle trappole dopo un certo **tempo di emissione**

che come intuibile **dipende sia dalla temperatura che dall'ampiezza del salto energetico** che separa la trappola dalla banda di conduzione.

La **temperatura** influenza in modo sensibile la mobilità dei portatori, poiché le **vibrazioni reticolari** favoriscono il rilascio dalle trappole.

Multiple trapping and thermal release

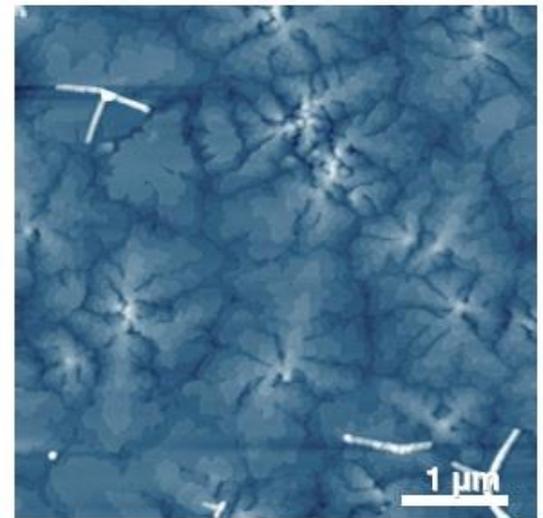
Il modello, che venne ripreso di recente da Horowitz per i semiconduttori organici, descrive un film organico:

Il film organico è suddivisibile in due aree

- **grani** – ordine molecolare
- trasporto attraverso bande delocalizzate → elevata mobilità
- **bordi di grano** – alta concentrazione di difetti, portatori intrappolati in stati localizzati (insieme di diodi back-to-back) → bassa mobilità

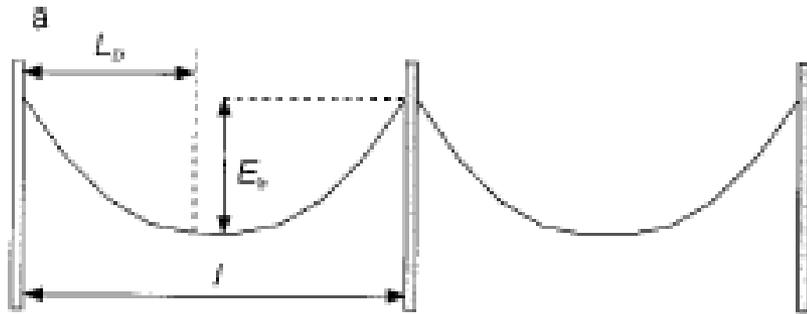
Inoltre:

- alte T domina emissione termoionica
- basse T tunneling



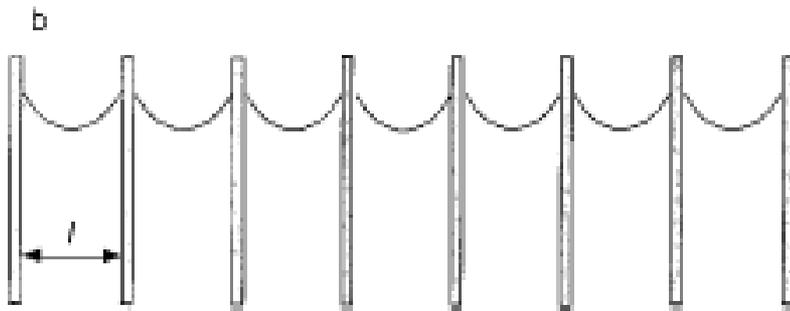
Pentacene su SiO₂

Hopping: MTR



$$L_D = \sqrt{\epsilon_s kT / q^2 N}$$

Lunghezza di Debye



Se $l < L_D$

Trappole uniformemente distribuite su tutto il film

Se $l > 2L_D$

Trappole concentrate sui bordi di grano!

Hopping: MTR

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_g} + \frac{1}{\mu_b}$$

La mobilità finale dipenderà dalla mobilità all'interno del grano e dalla mobilità sui bordi di grano

$\mu_g \gg \mu_b \rightarrow$ la mobilità finale del film è fortemente limitata dai bordi di grano!

Se $l < L_D$

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right)$$

- Mobilità attivata termicamente
Emissione termoionica
- μ_0 trap free mobility

Hopping: MTR

Se $l > 2L_D$ per basse T

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_b}{E_0}\right)$$

Mobilità non attivata termicamente

Con E_0 costante che dipende dalla massa del polarone e dalla concentrazione di dopanti

Se $l > 2L_D$ per T elevate

$$\mu = \frac{q\langle v \rangle l}{8kT} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right)$$

Mobilità attivata termicamente

Emissione termoionica

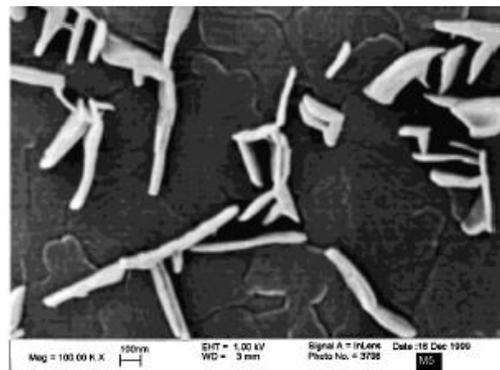
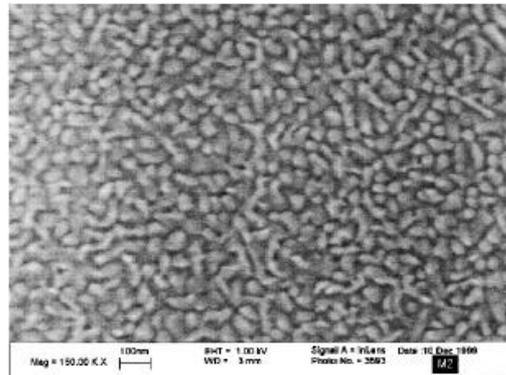
v = velocità media degli elettroni

N.B. Mobilità aumenta linearmente con le dimensioni medie dei domini (l) all'interno del film

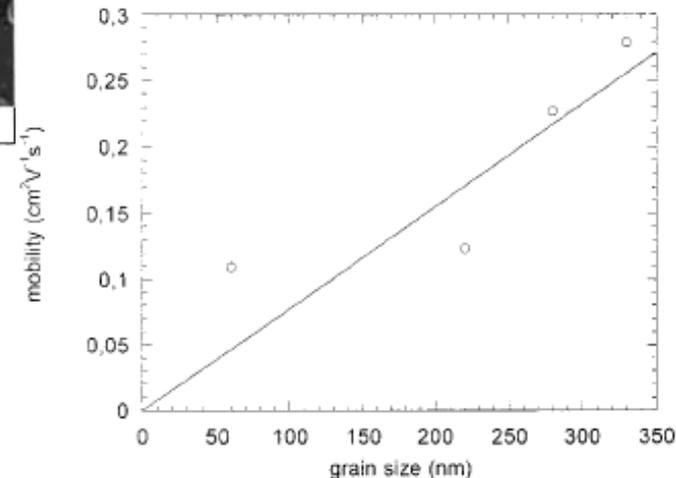
Hopping: MTR

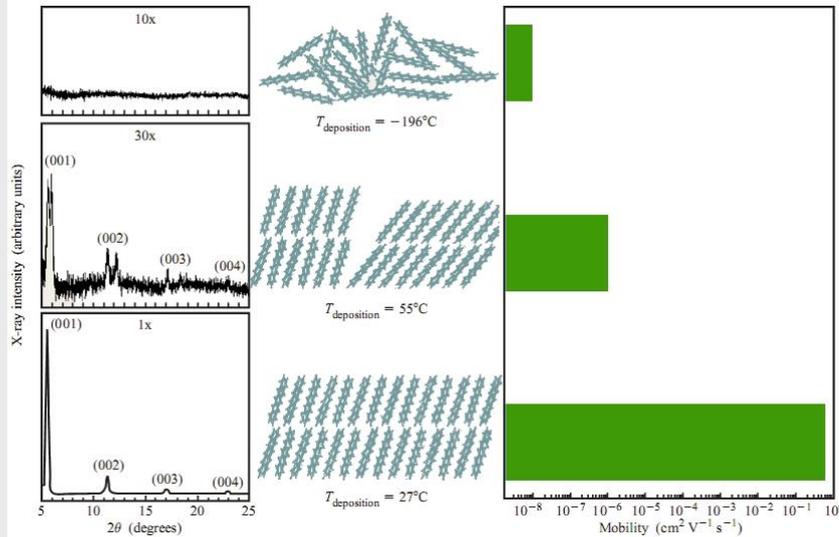
Proprietà elettriche dipendono dalle proprietà morfologiche del film!

**È importante riuscire a controllare la crescita dei film organici:
Determinare quali parametri influenzano la crescita!
Analisi delle proprietà morfologico/strutturali**



Substrate temperature [°C]	Grain size [nm]	Mobility [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
room temperature	60	0.11
120	220	0.12
150	280	0.23
175	330	0.28



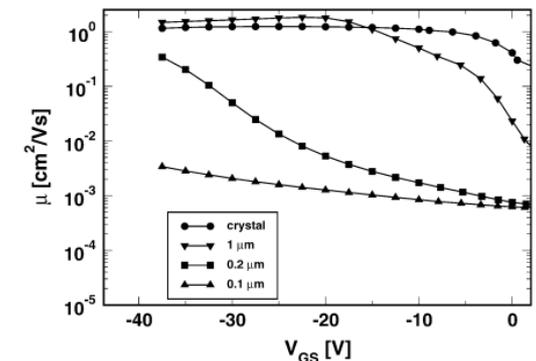
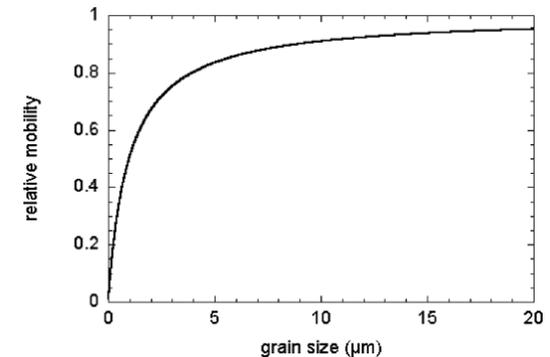


La mobilità nei dispositivi OFET è influenzata dalle caratteristiche morfologiche e strutturali dello strato attivo a film sottile

- Valore di mobilità
- Legame mobilità / temperatura

Forte dipendenza della mobilità rispetto alla dimensione e alla densità delle regioni cristalline (grani)

Dipendenza della mobilità rispetto alla tensione di gate



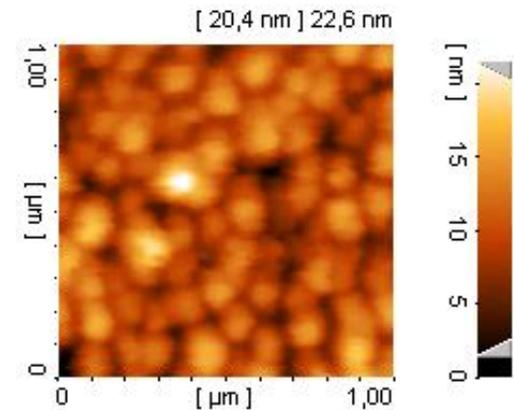
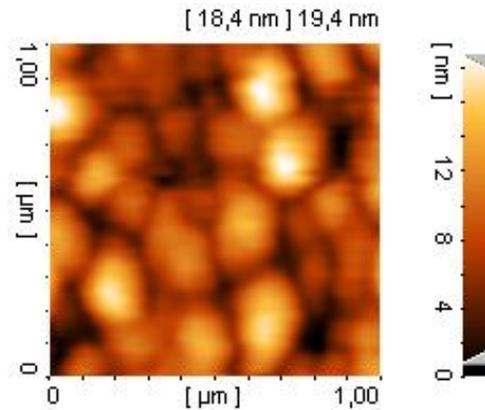
Correlazione morfologia-proprietà elettriche

Rate 0.2 Å/sec
Spessore 300Å

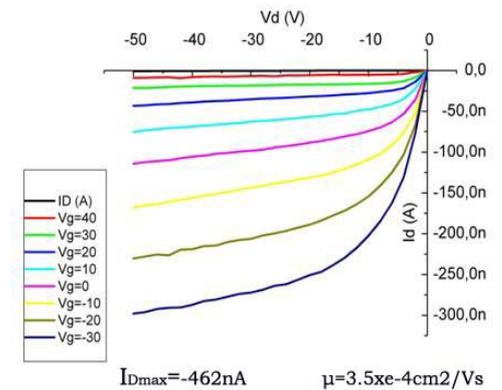
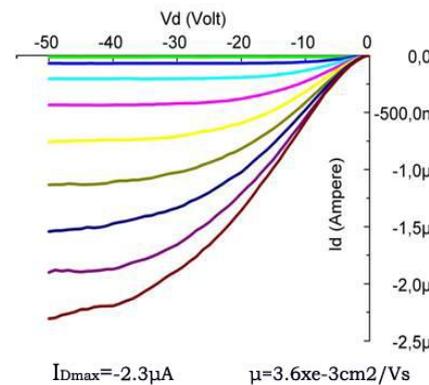
Transistor su Mylar[®]

Transistor su SiO₂

Morfologia



I_D/V_D



- Quali parametri influenzano la crescita?
- Analisi delle proprietà morfologico/strutturali