

L'Elettronica Organica

Prof. Piero Cosseddu

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

L'Elettronica Organica

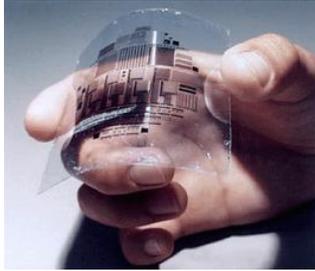
Dispositivi Elettronici fabbricati mediante l'utilizzo di composti organici

Molecole che contengono principalmente C ed H, e, in certi casi, elementi elettronegativi (come O, N, P, S e alogeni)

Shirikawa, Heeger e MacDiarmid furono i primi a scoprire i polimeri conduttori nel 1977, dimostrando che dal drogaggio del polyacetylene con AsF_5 era possibile ottenere un polimero conduttore.



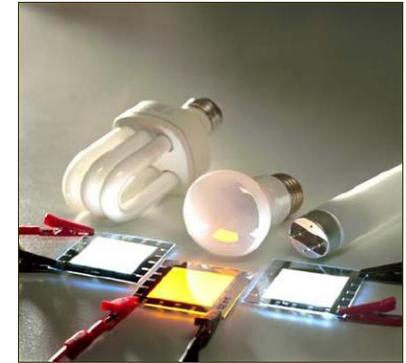
L'Electronica Organica



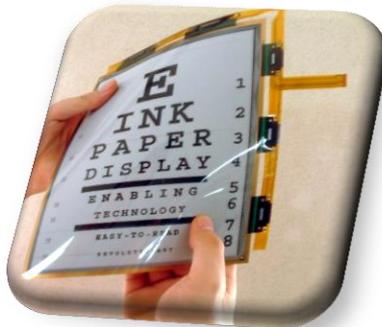
OFET
(Organic Field-Effect Transistors)



Solar Cells



OLED
(Organic Light Emitting Diode)



Applicazioni:
Smart wearable electronics
Solar Energy
Flexible Displays
Electronic paper



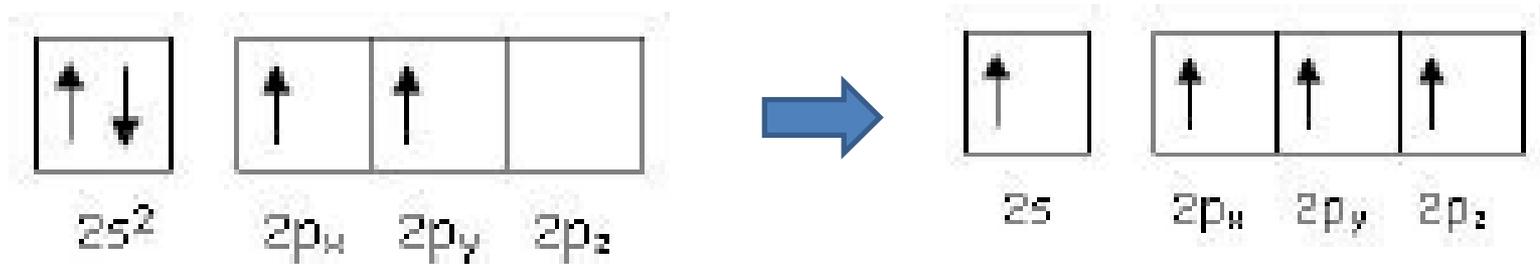
L'atomo di Carbonio

L'atomo di carbonio

Gli atomi di carbonio sono caratterizzati da 6 elettroni distribuiti nella configurazione $1s^1 2s^2 2p^2$ e sembrerebbe pertanto divalente.

In realtà, tranne pochissime eccezioni (ad esempio, CO), il carbonio forma sempre 4 legami.

Perché possa essere tetraivalente, devono essere coinvolti tutti gli elettroni dello strato esterno: $2s^2$ e $2p^2$



Ibridazione degli orbitali atomici

Per formare legami, gli atomi possono **ricombinare gli orbitali atomici (s, p, d) per dar luogo ad** un ugual numero di orbitali atomici detti **orbitali ibridi**.

L'ibridazione interessa orbitali superficiali (di valenza) con contenuto energetico non molto diverso.

Gli orbitali ibridi così formati sono tutti di uguale forma ed energia e sono orientati in modo da interferire il meno possibile fra di loro, massimizzando la reciproca distanza

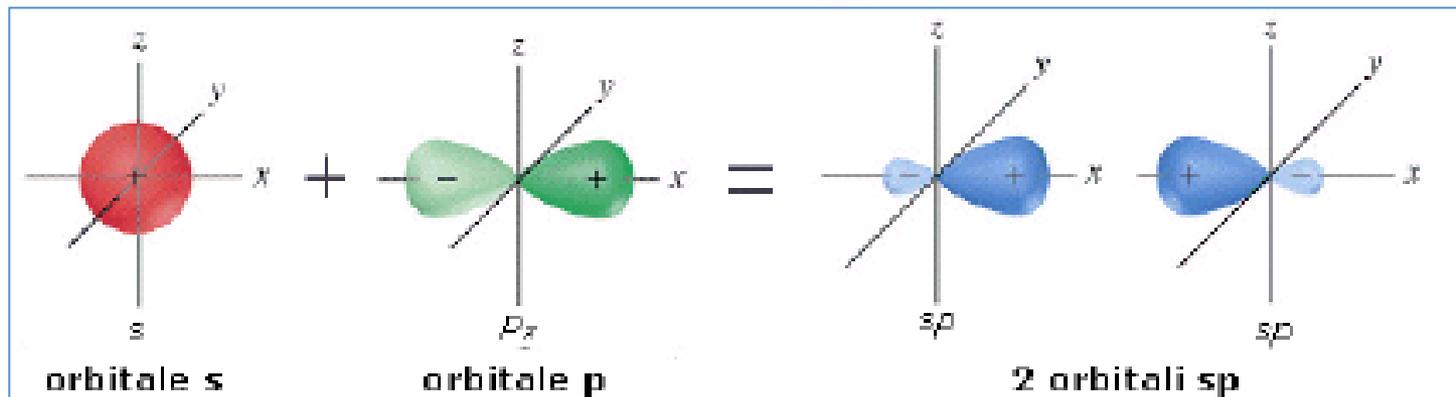
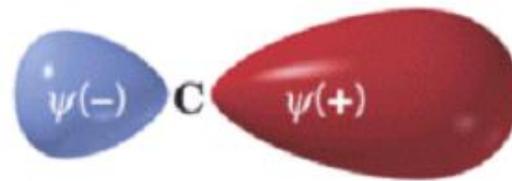
Questo processo, detto ibridazione, è un procedimento di combinazione matematica delle funzioni d'onda originarie.

Ibridazione degli orbitali atomici: sp

La combinazione di un orbitale di tipo s e uno di tipo p dà origine a **due orbitali ibridi** detti orbitali **sp**

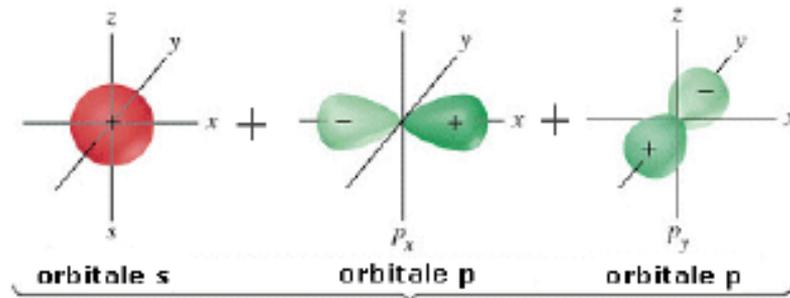
Gli orbitali sp si dispongono a 180° l'uno rispetto all'altro

Gli orbitali p non ibridati si orientano perpendicolarmente alla retta di ibridazione e perpendicolarmente tra loro (asse y e z)

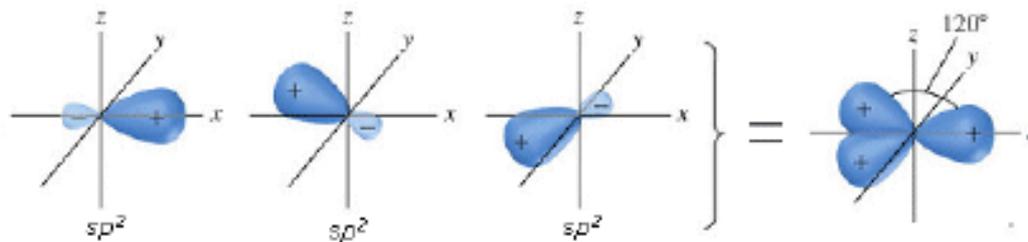


Ibridazione degli orbitali atomici: sp^2

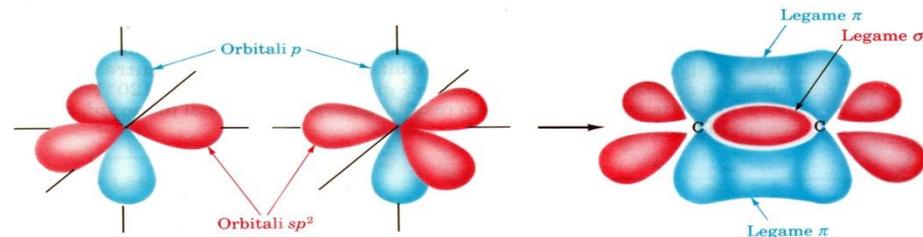
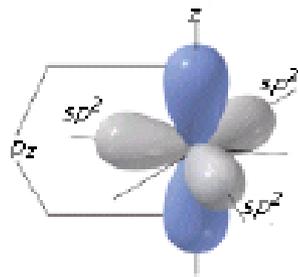
La combinazione di un orbitale di tipo s e di due orbitali di tipo p dà origine a **tre orbitali ibridi** detti orbitali sp^2 che **si dispongono su di un piano a 120° l'uno dall'altro**



L'orbitale p non ibridato si dispone perpendicolarmente al piano di ibridazione

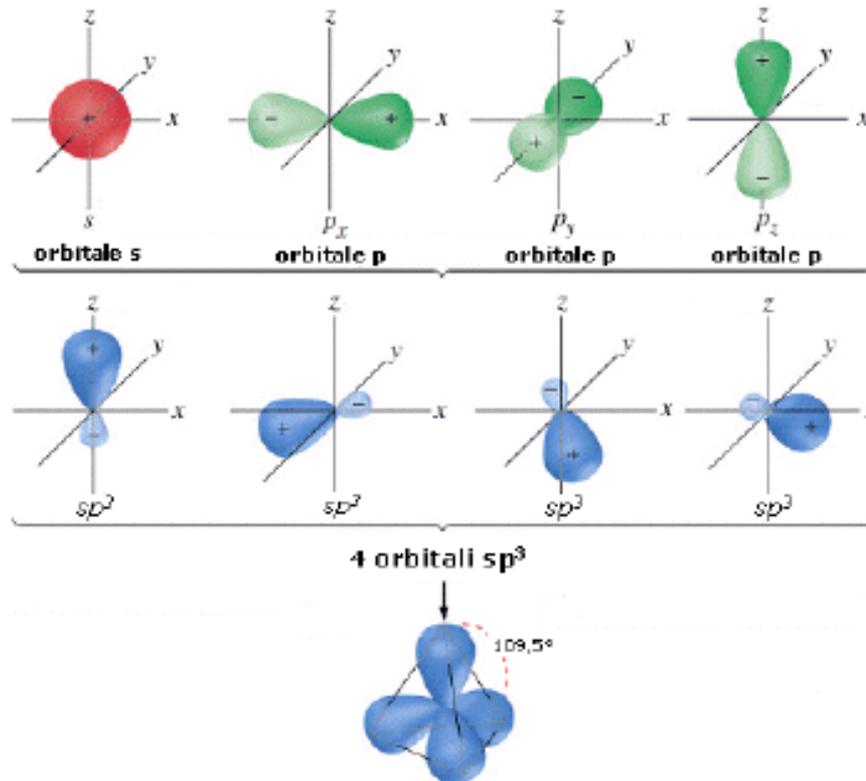


Orbitali sp^2



Ibridazione degli orbitali atomici: sp^3

La combinazione di un orbitale di tipo s e di tre orbitali di tipo p dà origine a **quattro orbitali ibridi** detti orbitali sp^3 che puntano verso i **vertici di un tetraedro**, disponendosi a $109,5^\circ$ l'uno dall'altro

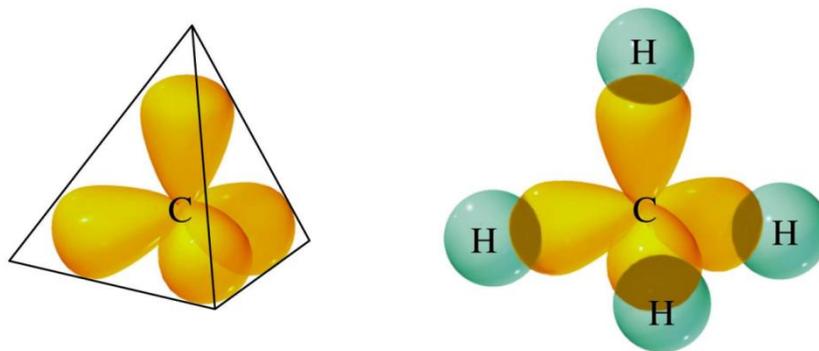


L'ibridazione sp^3 è tipica di molecole con una geometria tetraedrica. Presenta un'ibridazione sp^3 l'atomo di Carbonio nel **metano (CH_4)** Forma quattro legami covalenti semplici.

L'atomo di carbonio

In teoria i 4 legami non dovrebbero essere tutti equivalenti, ma in realtà lo sono!

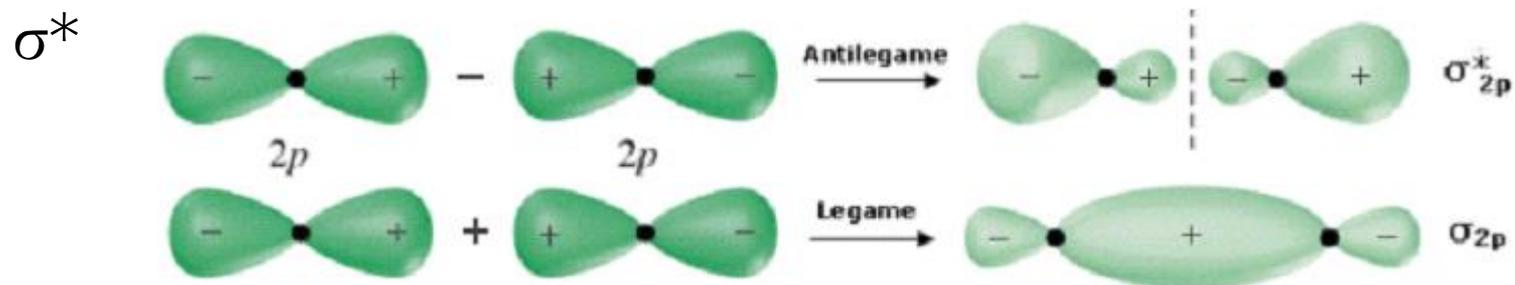
Ipotesi: **i 4 orbitali del carbonio si "ibridizzano"** dando luogo a 4 orbitali di legame energeticamente equivalenti detti **sp^3** (in quanto derivanti dal "rimescolamento" di un orbitale s e dei tre orbitali p). **Ibridazione sp^3**



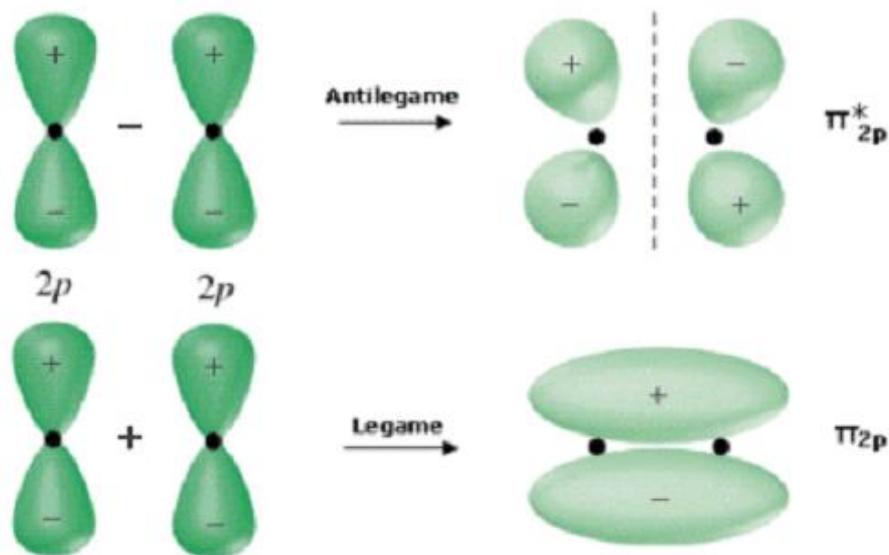
I quattro orbitali sp^3 sono diretti verso i vertici del tetraedro; struttura del metano in cui 4 orbitali sp^3 si legano all'orbitale s di 4 atomi di idrogeno per formare 4 legami σ (covalenti)

Legami σ e legami π

Gli orbitali p si possono combinare tra loro in due modi: frontalmente, generando orbitali molecolari σ e σ^*



oppure lateralmente, generando orbitali π e π^*



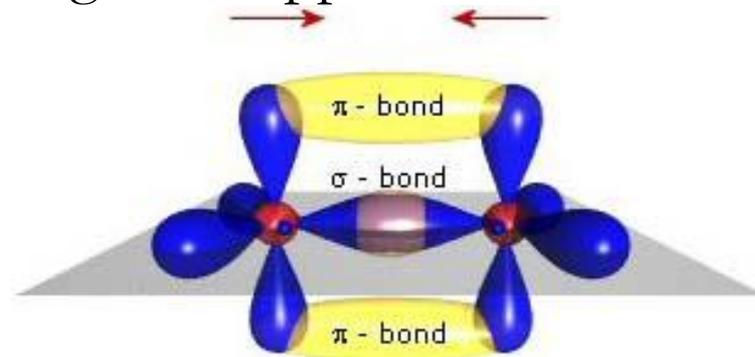
L'atomo di carbonio

Nell'ibridazione sp^2 , sono ibridati gli orbitali s , p_x e p_y in modo da formare 3 orbitali equivalenti, che si dispongono su un piano con angoli di 120° l'uno dall'altro.

La geometria è quindi triangolare-planare.

L'orbitale p_z che non partecipa all'ibridazione è disposto perpendicolarmente al piano sul quale giacciono gli orbitali ibridi

Se mettiamo assieme due atomi di carbonio si formano due legami, uno lungo la congiungente dei nuclei, **legame σ** , che coinvolge due orbitali ibridi, l'altro fuori dalla congiungente i due nuclei, **legame π** , che coinvolge gli orbitali p non ibridizzati: si forma quindi un legame doppio.



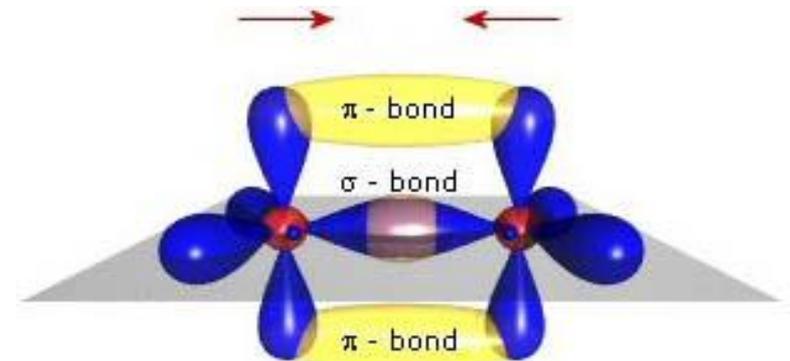
L'atomo di carbonio

Ogni atomo di carbonio usa i due legami singoli per unirsi ad un atomo di idrogeno e ad un atomo di carbonio e il legame doppio per legarsi ad un altro carbonio

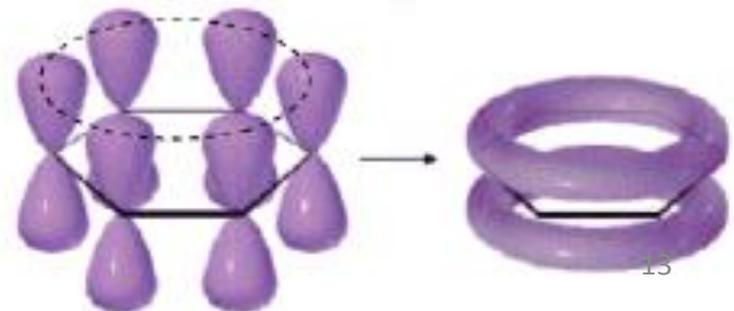
Non può esserci un legame doppio tra tutti gli atomi di carbonio adiacenti, ma questi legami si presenteranno alternati

Alternanza di legami singoli e doppi → coniugazione

Lunghezza di coniugazione → segmento di catena caratterizzato da una perfetta alternanza di legami doppi e singoli



Benzene

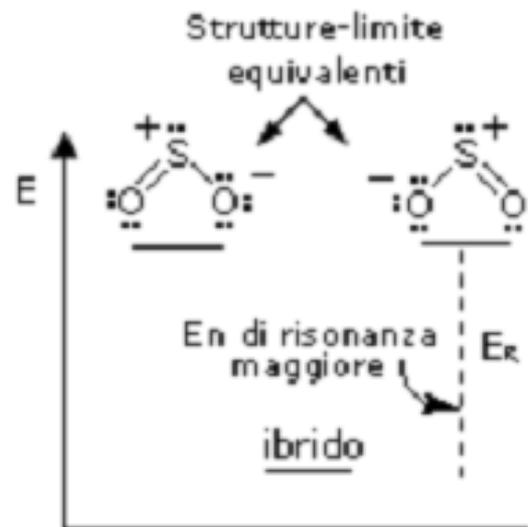


Risonanza e delocalizzazione

Quando nella molecola sono presenti degli elettroni π (legami doppi o tripli) può succedere che **la molecola possa assumere due configurazioni differenti, equivalenti tra loro.**

Non è possibile stabilire a priori dove quale delle due è più probabile, **la struttura risuona tra due configurazioni** (ibrido di risonanza)

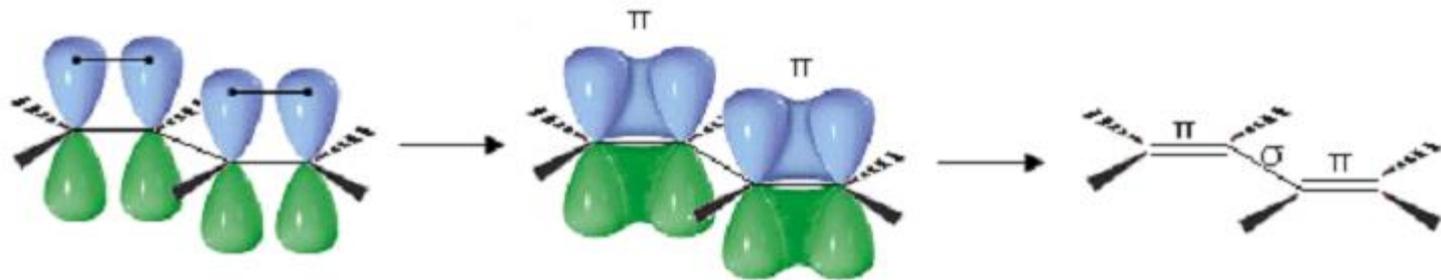
Tali elettroni non si trovano in genere localizzati, ma si distribuiscono su più atomi all'interno della molecola.



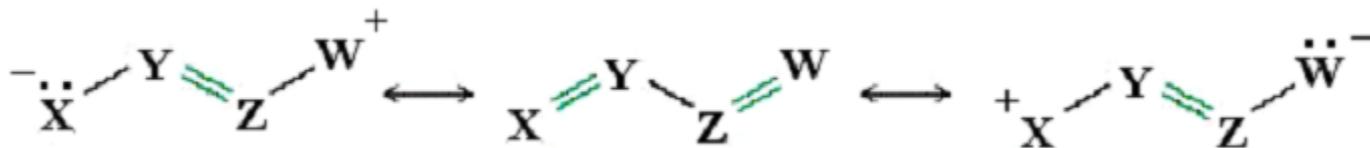
Risonanza e delocalizzazione

La risonanza è essenzialmente un modo per descrivere un fenomeno di **delocalizzazione elettronica** che interessa i **sistemi coniugati**.

Consideriamo un sistema coniugato in cui due doppi legami $\sigma - p$ sono separati da un legame σ .

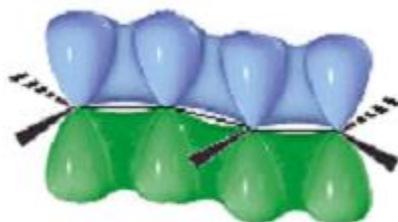


Per rappresentare la delocalizzazione si utilizzano più formule di struttura, in cui il doppio legame si trova anche in posizione centrale. Il sistema coniugato $\pi-\pi$ viene rappresentato con le seguenti tre strutture di risonanza

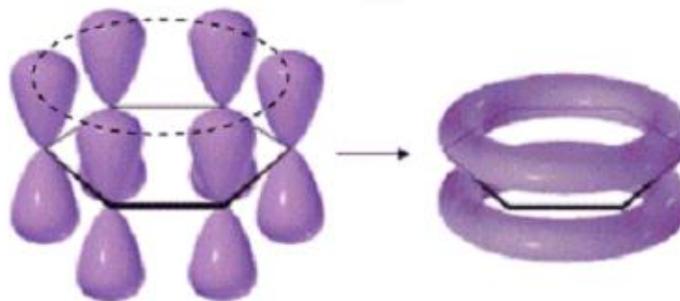
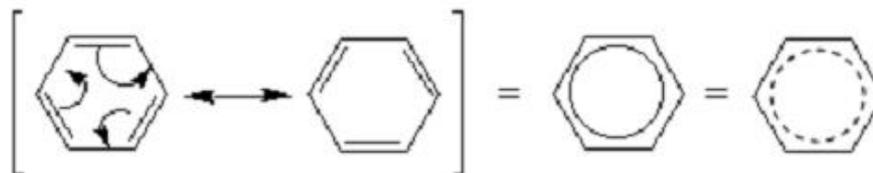


Risonanza e delocalizzazione

In realtà il sistema coniugato presenta i 4 orbitali p tra loro completamente sovrapposti e gli elettroni π risultano pertanto delocalizzati su 4 atomi



Altro esempio è il benzene



I legami e gli orbitali molecolari

Teoria dell'orbitale molecolare (MO-LCAO)

Linear Combination of Atomic Orbitals

Le funzioni d'onda degli orbitali molecolari si ottengono come **combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali atomici.**

Attraverso il metodo L.C.A.O. le funzioni d'onda di due orbitali atomici si combinano

- **per somma (interferenza costruttiva)**
- **per sottrazione (interferenza distruttiva)**

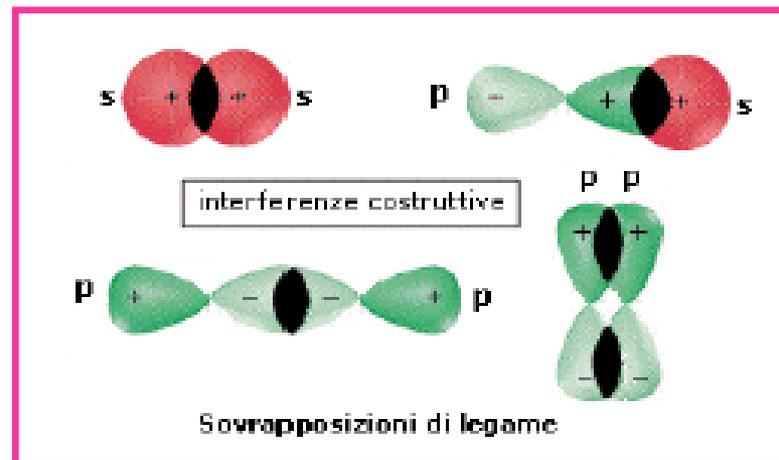
generando le funzioni d'onda di altrettanti orbitali molecolari

Gli orbitali molecolari leganti

L'orbitale molecolare che si genera dalla somma ha un'energia inferiore dei due orbitali atomici di partenza e manifesta un aumento della densità elettronica internucleare.

E' definito orbitale molecolare di legame Ψ_B

Per dare un orbitale molecolare di legame gli orbitali atomici si sovrappongono **in fase** (medesimo segno della funzione d'onda) e con la **medesima simmetria rispetto all'asse di legame**, in modo da dare **interferenza costruttiva**

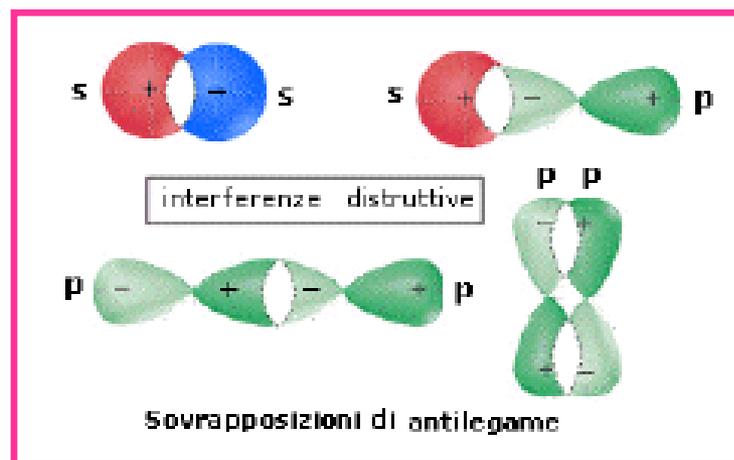


Gli orbitali molecolari antileganti

L'orbitale molecolare che si genera dalla **sottrazione** ha **un'energia superiore** dei due orbitali atomici di partenza e manifesta un annullamento della densità elettronica internucleare (nodo)

Orbitale molecolare di antilegame Ψ^*

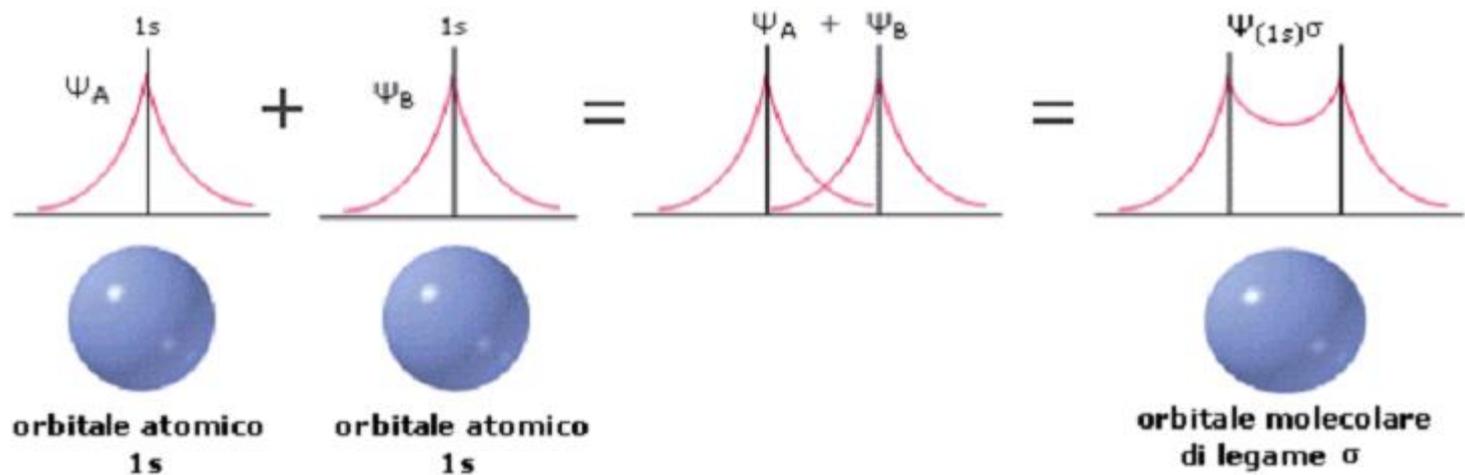
Per dare un **orbitale molecolare di antilegame** gli orbitali atomici si sovrappongono con **fase opposta** (segno opposto della funzione d'onda) e con la **medesima simmetria rispetto all'asse di legame**, in modo da dare **interferenza distruttiva**



Gli orbitali molecolari

Prima sommiamo le due funzioni d'onda degli orbitali atomici 1s, ottenendo la funzione d'onda dell'orbitale molecolare di legame $\Psi_{\sigma 1s}$.

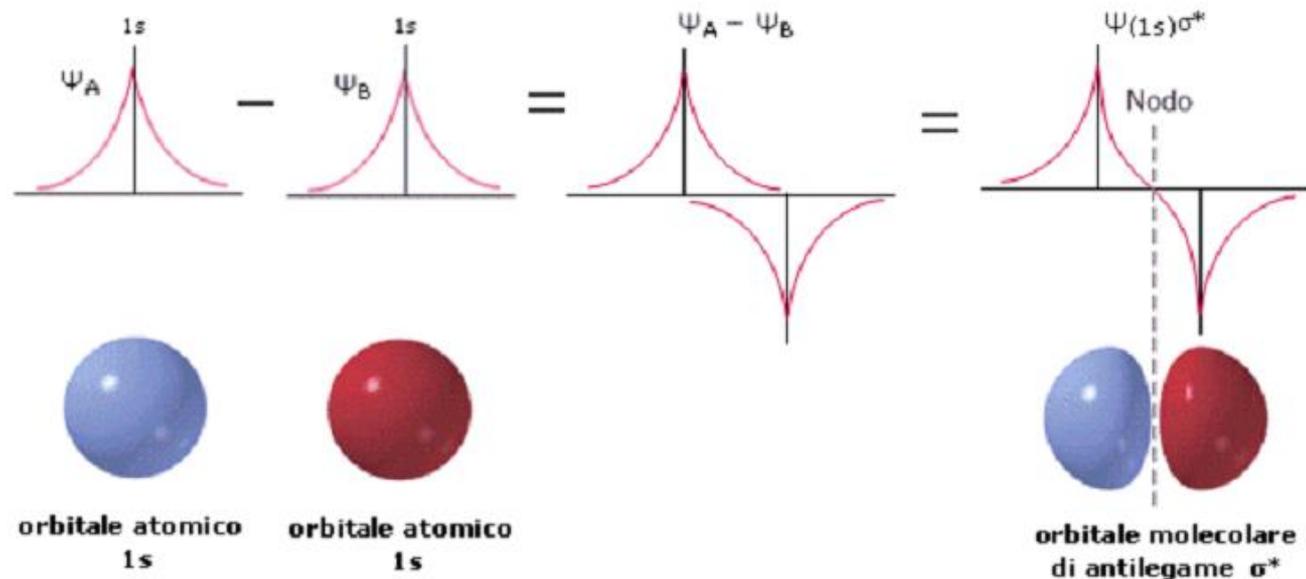
In questo caso il valore di Ψ (e quindi anche di Ψ^2) aumenta nella regione tra i due nuclei



Legami σ

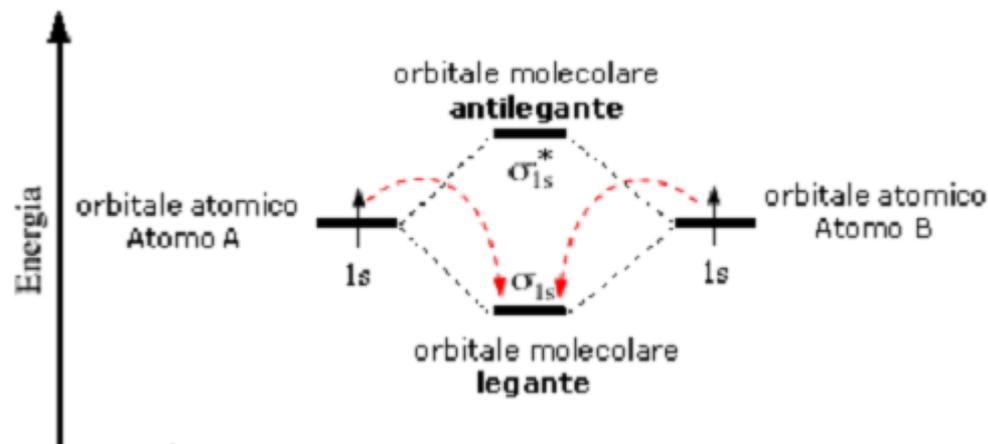
Poi sottraiamo le due funzioni d'onda degli orbitali atomici $1s$, ottenendo la funzione d'onda dell'orbitale molecolare di antilegame $\Psi\sigma^*1s$, la quale presenta un piano nodale passante tra i due nuclei atomici.

In questo caso il valore di Ψ (e quindi anche di Ψ^2) diminuisce fino ad annullarsi nella regione tra i due nuclei.



Gli orbitali molecolari

Il **legame** di una molecola è tanto più **forte** quanto **maggiore** è il **numero di elettroni negli orbitali di legame** rispetto al numero di elettroni negli orbitali di **antilegame**



Facciamo un esempio semplice e consideriamo due atomi di idrogeno che interagiscono per formare un legame

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.

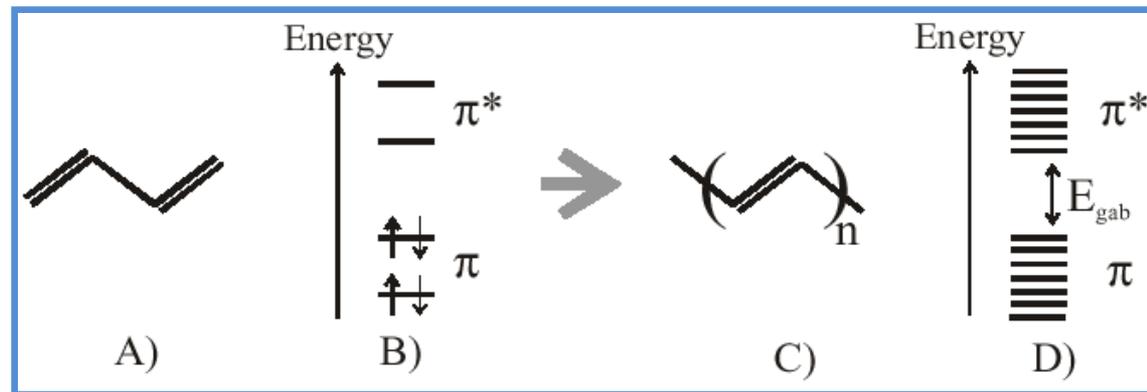
L'energia necessaria alla realizzazione di un tale salto potrà essere fornita agli elettroni da una radiazione luminosa o da un potenziale esterno applicato

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

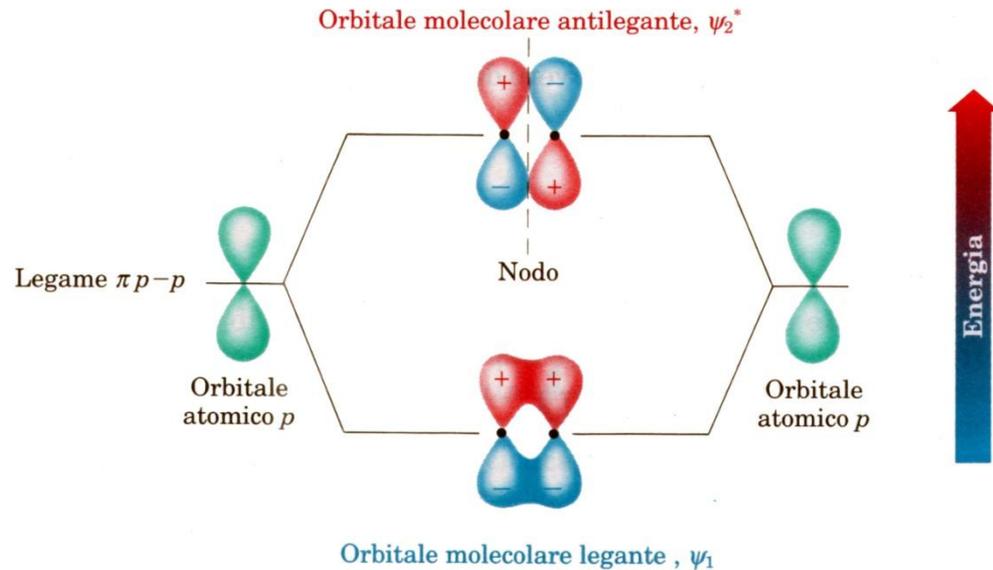
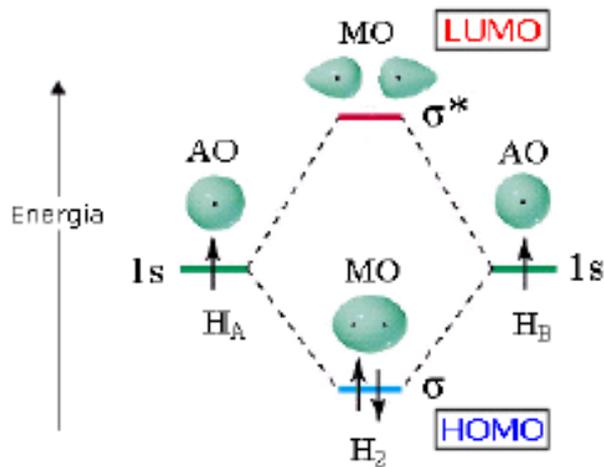
Il band gap

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



HOMO e LUMO



L'ultimo orbitale molecolare contenente elettroni è detto **HOMO** (**Highest Occupied Molecular Orbital**)

Il primo orbitale molecolare vuoto è detto **LUMO** (**Lowest Unoccupied Molecular Orbital**)

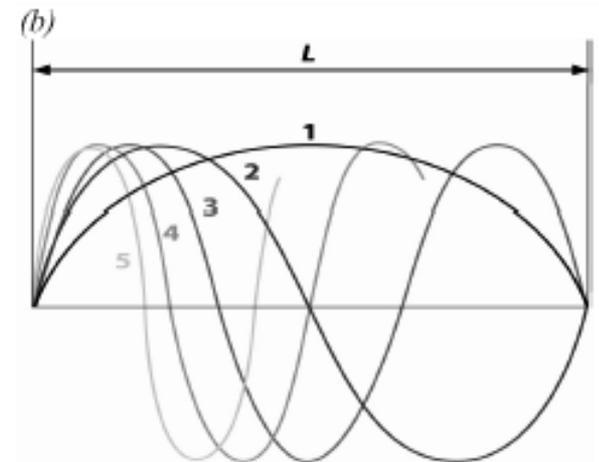
HOMO e LUMO sono definiti orbitali molecolari di frontiera

Il band gap

È possibile determinare il band gap in un polimero coniugato considerando l'elettrone π come confinato all'interno di una buca di potenziale di pareti infinite e di lunghezza L pari alla lunghezza di coniugazione del polimero

Lunghezza di coniugazione di un polimero corrisponde alla lunghezza del segmento di catena caratterizzato da una perfetta alternanza di legami doppi e singoli

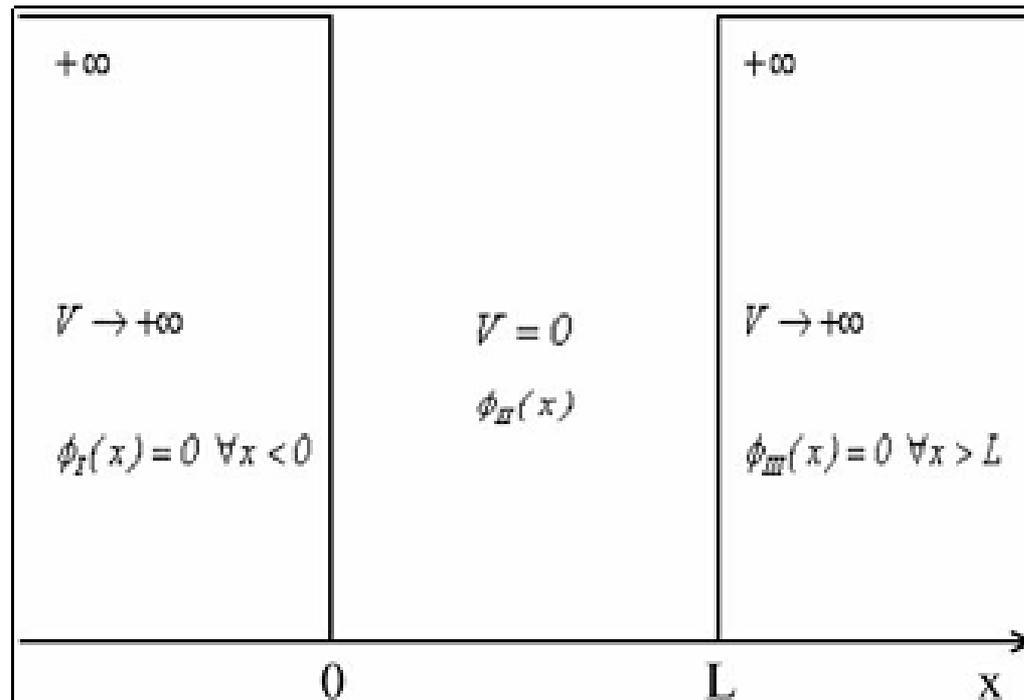
L'elettrone π , essendo confinato all'interno di una buca di potenziale, può essere rappresentato da un'onda sinusoidale di lunghezza d'onda $\lambda_n = 2L/n$, dove n rappresenta lo stato n -esimo



Elettroni in una buca di potenziale

Caso di una particella confinata.

Consideriamo ora il caso di una “particella in una scatola”, ovvero quello di una particella di massa m confinata in una “buca di potenziale” di larghezza L e di pareti di potenziale infinitamente alte.



Band Gap nei polimeri organici

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

n = numero degli stati; h costante di Planck; m la massa dell'elettrone; L la lunghezza di coniugazione.

Supponendo che nella catena polimerica lunga L siano contenuti N atomi con due elettroni ciascuno

in accordo al principio di esclusione di Pauli, secondo il quale solo due elettroni possono occupare un solo stato

il numero di stati n (occupati) assume il valore $N/2$

Band Gap nei polimeri organici

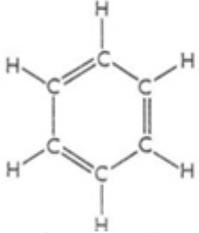
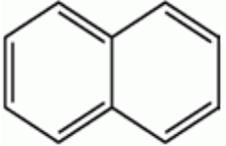
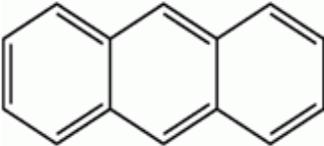
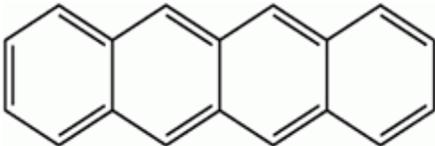
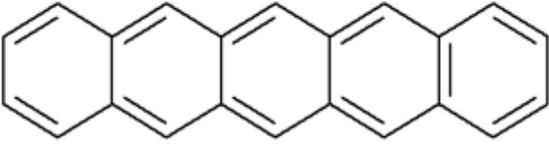
Se d è la distanza tra gli atomi, la lunghezza L risulta essere uguale a $(N-1)d$, che può essere approssimata a Nd

$$E(HOMO) = \frac{\left(\frac{N}{2}\right)^2 h^2}{8m(Nd)^2} \quad E(LUMO) = \frac{\left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 h^2}{8m(Nd)^2}$$

$$E_G = E(LUMO) - E(HOMO) = \frac{(N+1)^2 h^2}{8m(Nd)^2} \approx \frac{h^2}{8md^2 N}$$

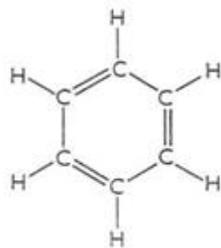
Per cui, il band gap diminuisce all'aumentare della lunghezza della molecola

Band Gap nei polimeri organici

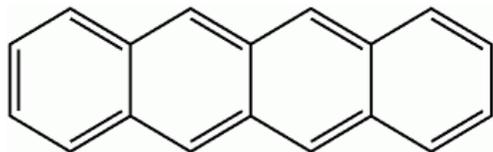
		Band Gap
Benzene		6.0 eV
Naphtalene		4.3 eV
Anthracene		3.3 eV
Tetracene		2.6 eV
Pentacene		2.1 eV

Benzene

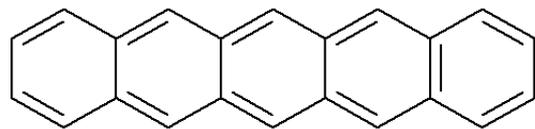
Aromatic small molecules



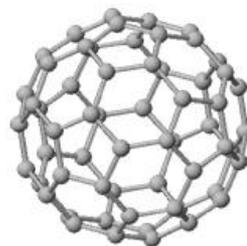
Tetracene



Pentacene



Fullerene, C60

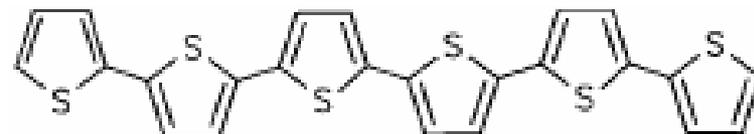


Thiophene

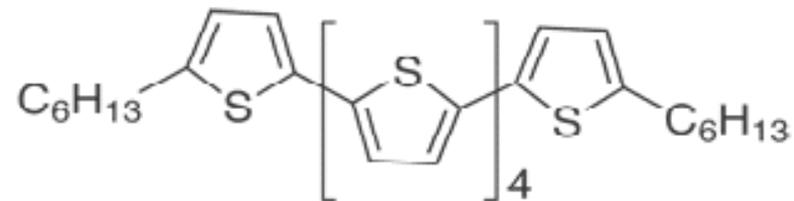
Heterocyclic oligomers

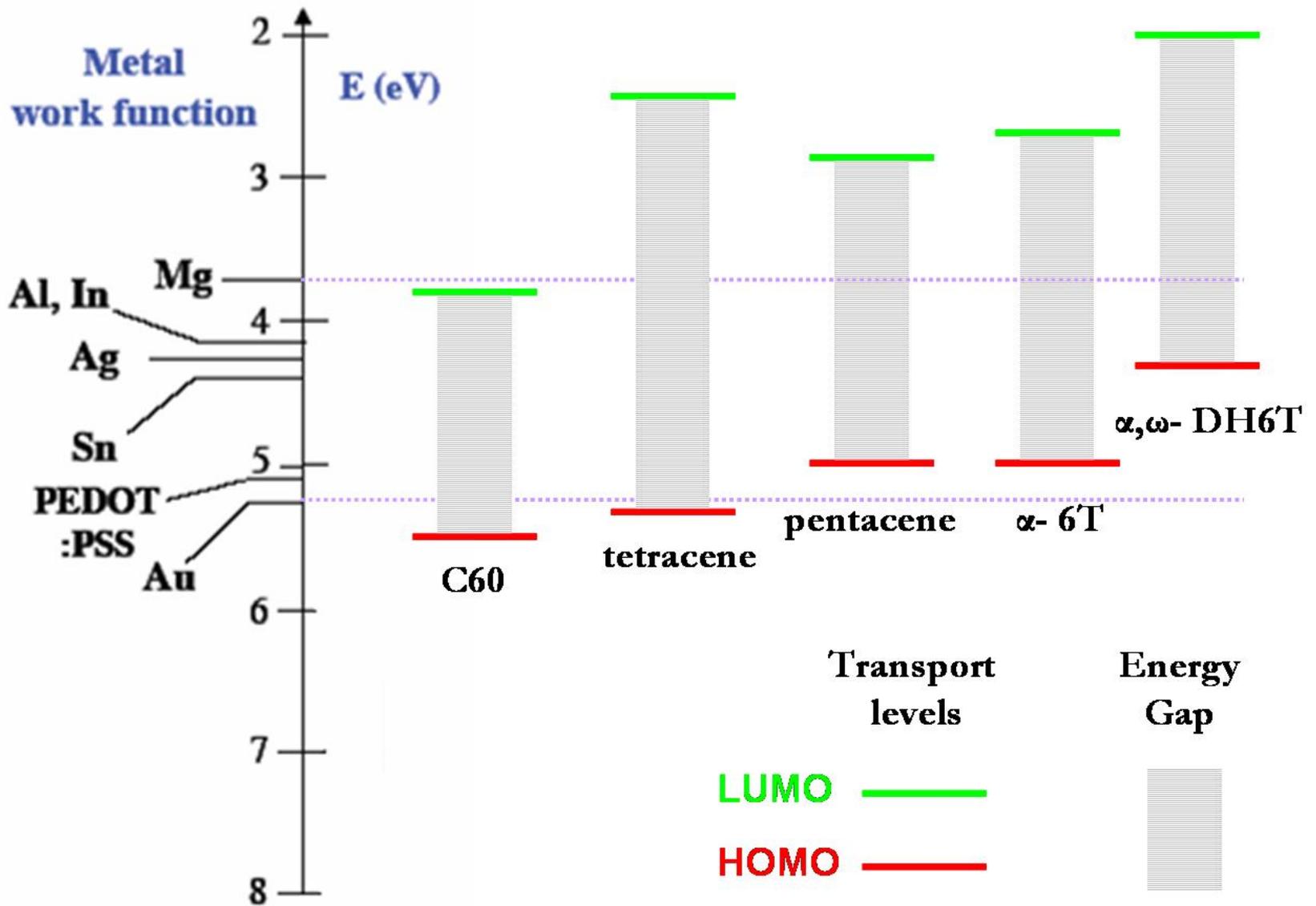


Sexithiophene (4T, 5T, 6T, 8T)



Dihexyl-sexithiophene (DH6T)





I semiconduttori e conduttori organici

Piero Cosseddu Ph. D.

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

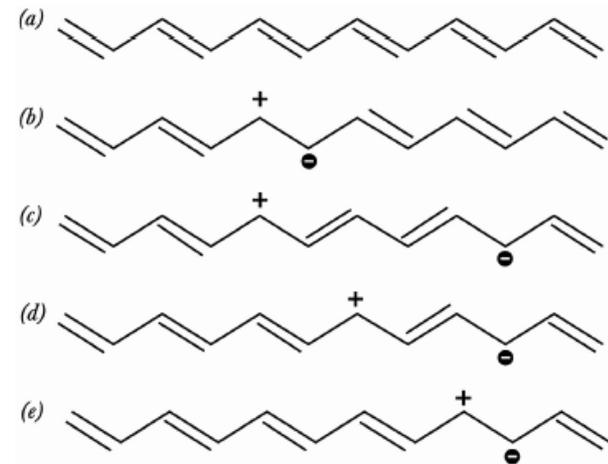
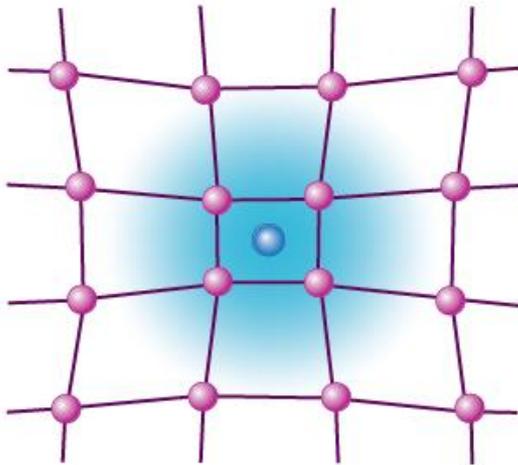
**Corso di Tecnologie e Dispositivi Elettronici
Avanzati
A.A. 2016/2017**

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

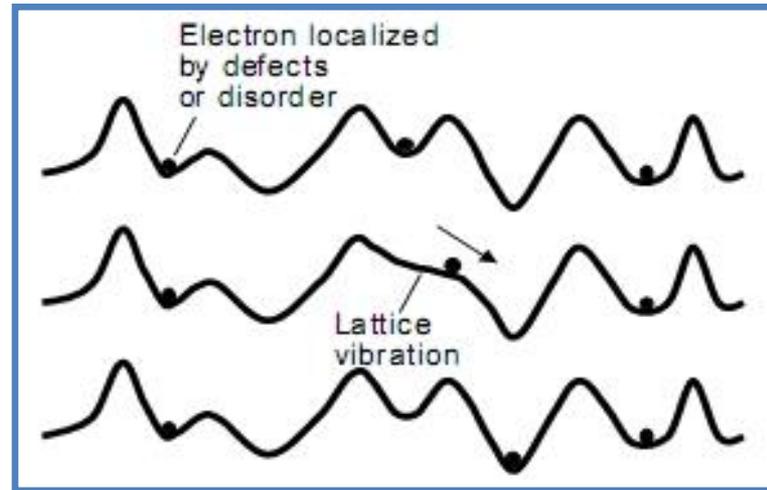
In realtà è bene sottolineare che in tutti i solidi viene a crearsi un polarone.

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



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

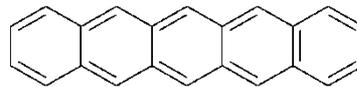
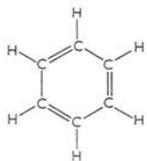
Vedremo che in un film il meccanismo è più complesso

Oligomeri (small molecules) vs polimeri

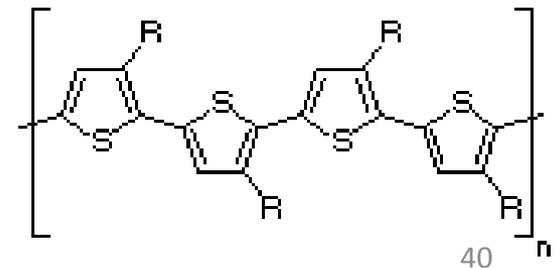
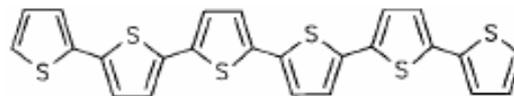
Oligomeri vs Polimeri

- 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



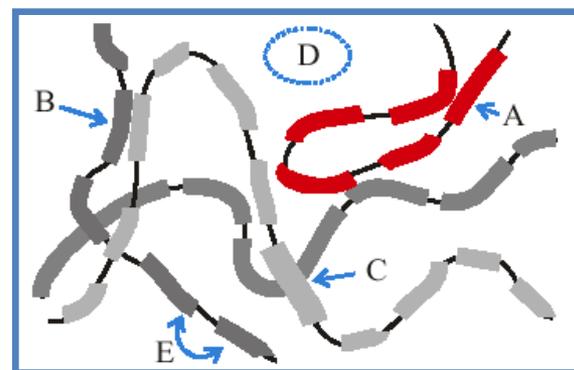
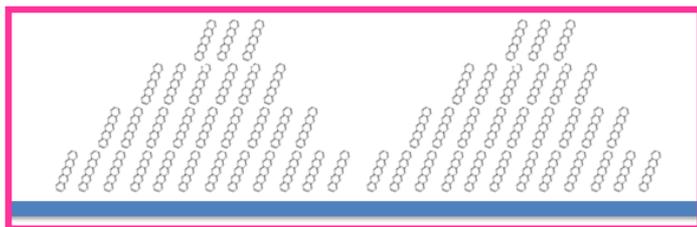
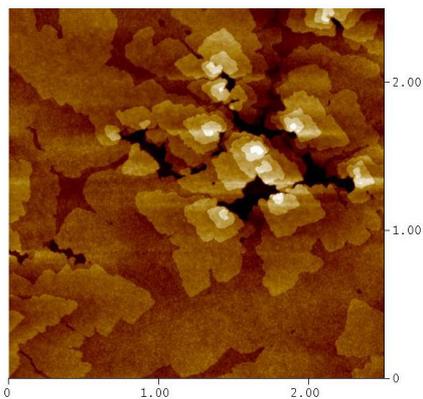
Thiophene



MOLECOLE CON UNITA' STRUTTURALI RIPETUTE

OLIGOMERI

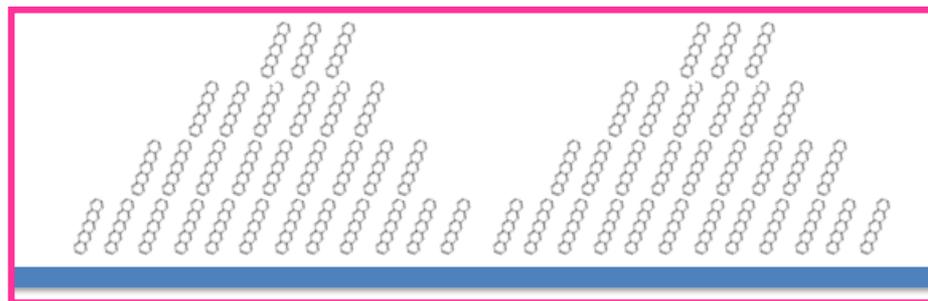
POLIMERI



Small molecules: Acenes derivatives

Queste molecole vengono anche chiamate rod-like molecules, e tendono ad organizzarsi in maniera molto ordinata quando depositate su un substrato

(l'ordine molecolare dipende anche dalle condizioni al contorno)



Perché questo è importante?

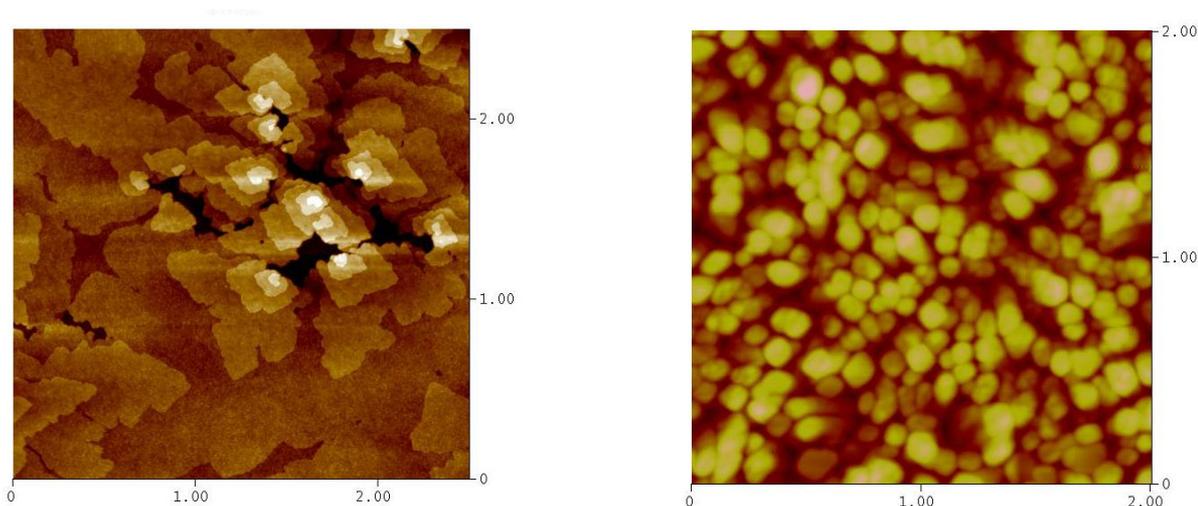
Il trasferimento di carica avviene solo laddove sono presenti **sovrapposizioni degli orbitali pi**

Un buon impacchettamento, ordine molecolare, favorisce il trasferimento di carica da una molecola a quella adiacente!

Small molecules: Pentacene

Nelle molecole come il pentacene il trasporto di carica il trasporto di carica all'interno del film dipende non solo dalla sovrapposizione degli orbitali π nella direzione dell'asse maggiore della molecola (**intra-chain charge transport**), ma anche dall'interazione tra orbitali π di molecole adiacenti (**inter-chain charge transport**).

Per cui il trasporto di carica è fortemente influenzato dalle proprietà morfologiche e strutturali del film depositato



Small molecules: Pentacene

È caratterizzato da un **band gap** (come la maggior parte dei semiconduttori organici) intorno **2,2 eV**.

Pentacene ha **un'energia di ionizzazione** (che corrisponde al livello HOMO energy level) di circa **5.2 eV** e **affinità elettronica** (LUMO level) intorno **3 eV**.

Questo significa, ma lo vedremo meglio in seguito, che forma un **buon contatto ohmico con l'oro**, che ha una funzione lavoro di circa 5.1 eV

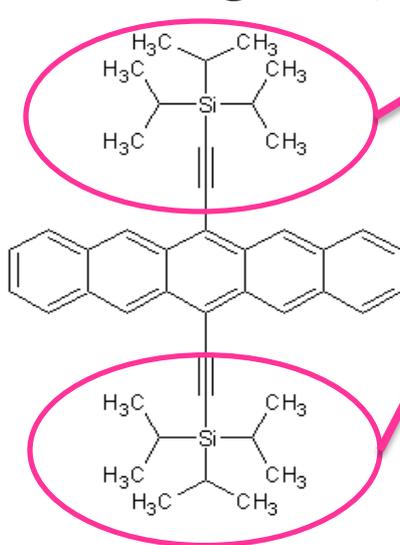
Ottima interfaccia con l'HOMO, elevata differenza con il LUMO

Inietto bene lacune, ma non elettroni!

Generalmente il pentacene viene utilizzato come semiconduttore p-type

Small molecules: TIPS - Pentacene

Il 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene (TIPS - Pentacene) è un materiale formato da una catena di pentacene (un oligomero costituito da cinque anelli benzenici tra i più utilizzati in ambito dell'elettronica organica) e da **due eteri sililici**.



Questo semiconduttore ha un livello energetico **HOMO di circa 5.3 eV** e un livello **LUMO di 3 eV**, per cui presenta un **band gap di circa 2.3 eV** e tende a comportarsi come semiconduttore di tipo p

Tende a formare, in opportune condizioni cristalli molto grandi

Polimeri e materiali processabili da fase liquida

Polimeri: politiofeni

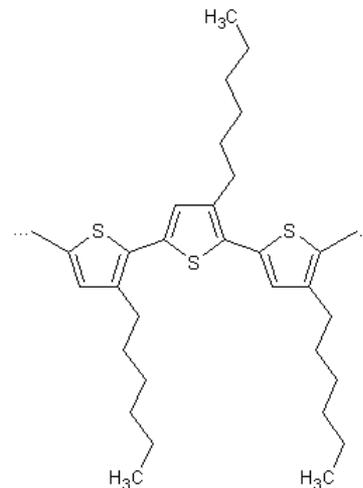
Come già detto esistono una infinità di possibili polimeri

Ci concentriamo sui **polythiophenes**, ovvero ripetizioni molto lunghe di monomeri di anelli tiofenici

Al fine di migliorare le loro proprietà di solubilità, sono generalmente sintetizzati con la presenza di catene alchiliche

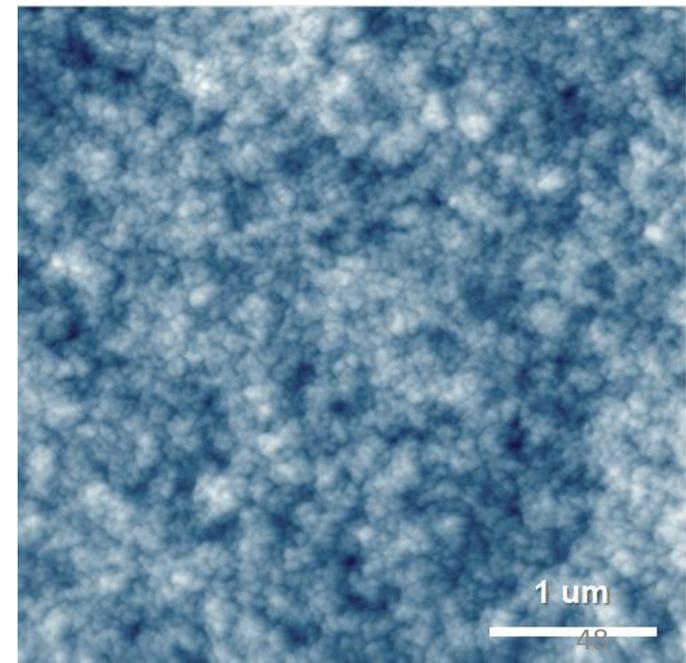
Tali catene aumentano la solubilità, **senza intaccare la lunghezza di coniugazione**, e quindi, il trasporto di carica

La molecola meglio conosciuta è il poly (3-hexylthiophene)
P3HT



Polimeri: politiofeni

- È un polimero molto utilizzato in elettronica organica
- È solubile in un'ampia gamma di solventi, tra i quali il clorobenzene, il toluene e lo xilene.
- Ha il livello **HOMO a 4.8 eV**, quindi molto vicino al valore della funzione lavoro dell'oro, che vale, come detto precedentemente, tra i 4.8 e i 5.1 eV
- **Buona iniezione di lacune**, p-type
- Basso ordine molecolare
- Early Aging



Trasporto nei semiconduttori organici

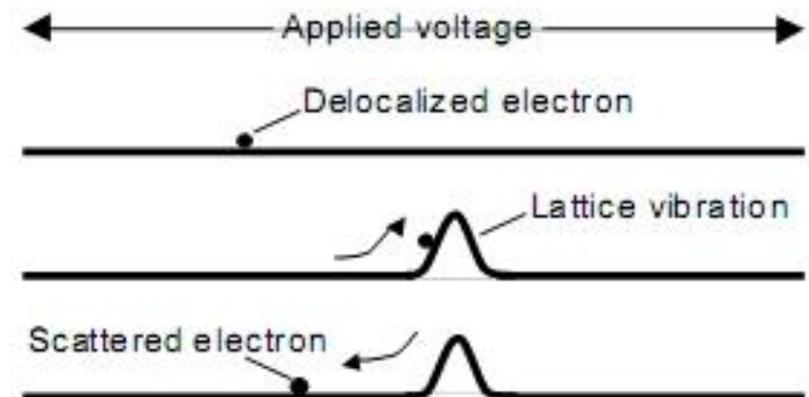
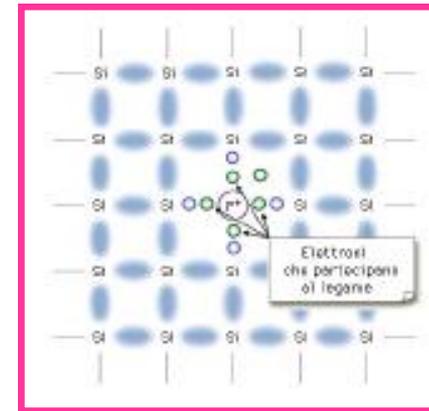
Inorganici vs organici

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})

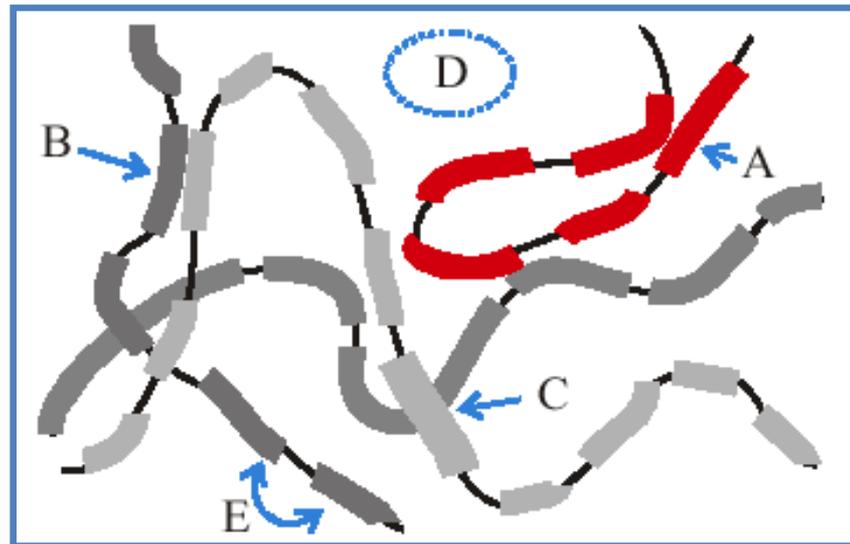
I portatori di carica si muovono come *onde piane delocalizzate* e sono caratterizzati da mobilità elevate

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



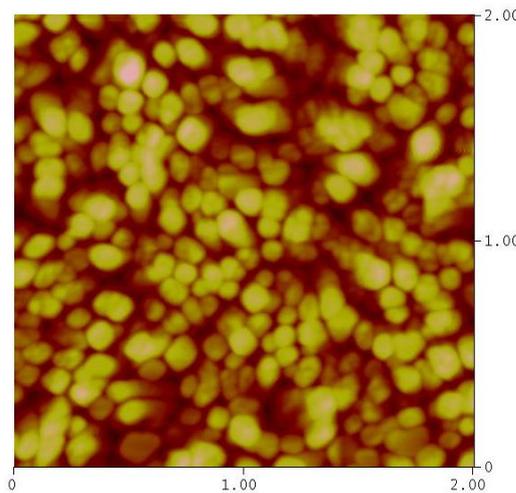
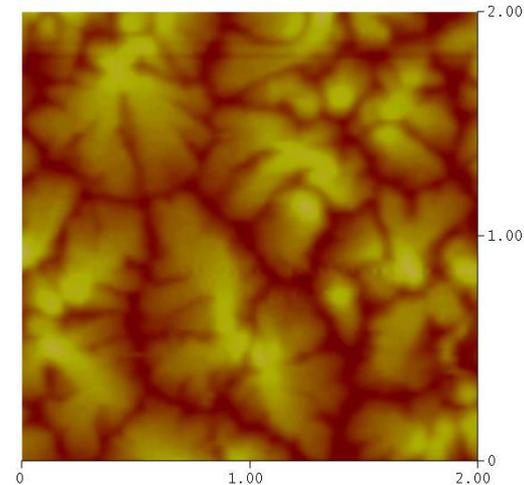
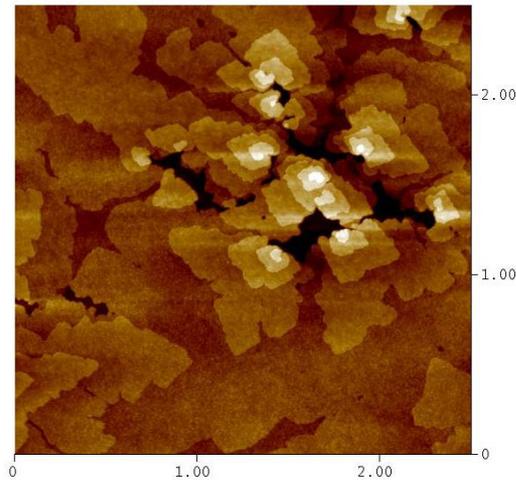
I semiconduttori organici

- 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

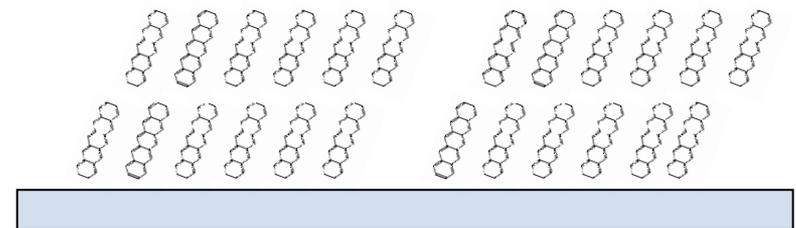
Il trasporto di carica negli organici dipende fortemente dalle caratteristiche morfologico/strutturali del film organico



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

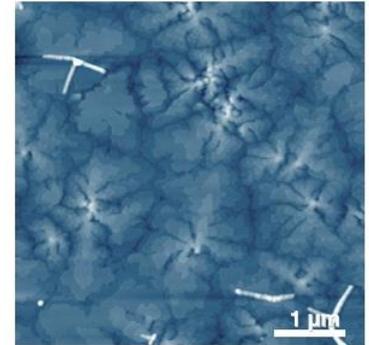
Morfologia ordinata, terrazze

Morfologia a grani

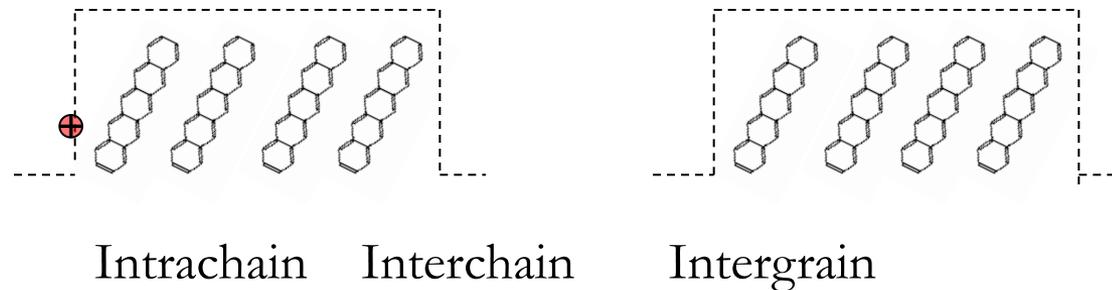


Proprietà morfologico/strutturali del semiconduttore:

- 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

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

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

Multiple trapping and thermal release

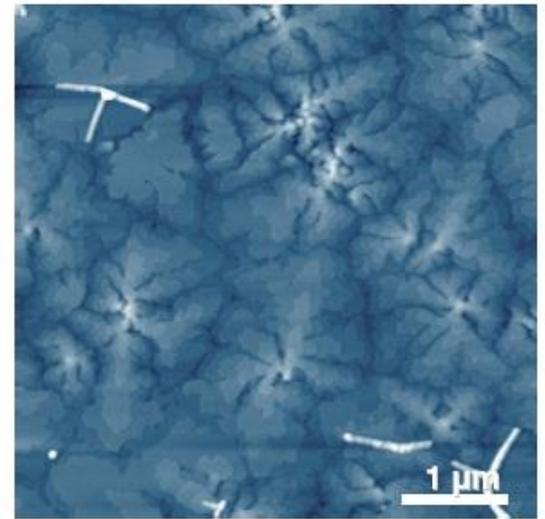
Il modello, che venne ripreso di recente da Horowitz per i semiconduttori organici, descrive un film organico:

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

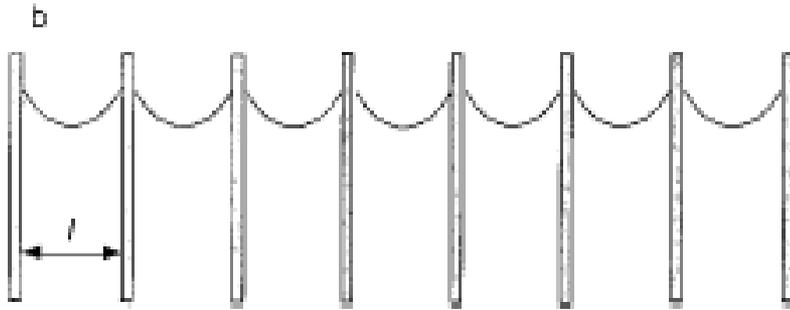
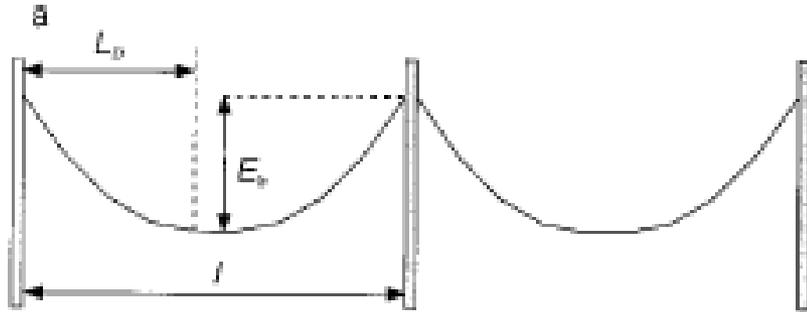
Inoltre:

- 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

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

Mobilità non attivata termicamente
Effetto tunnel

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

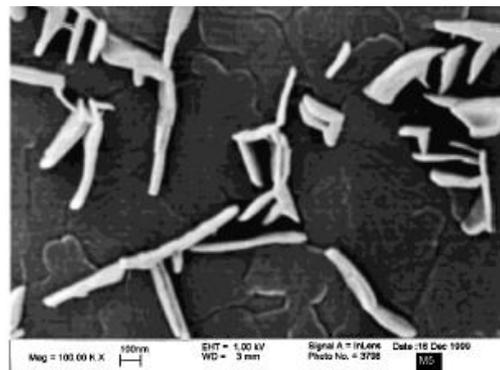
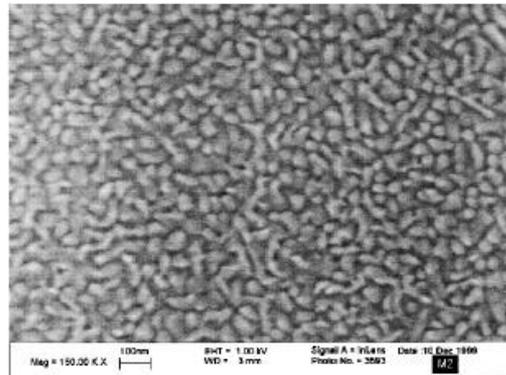
v = velocità media degli elettroni

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

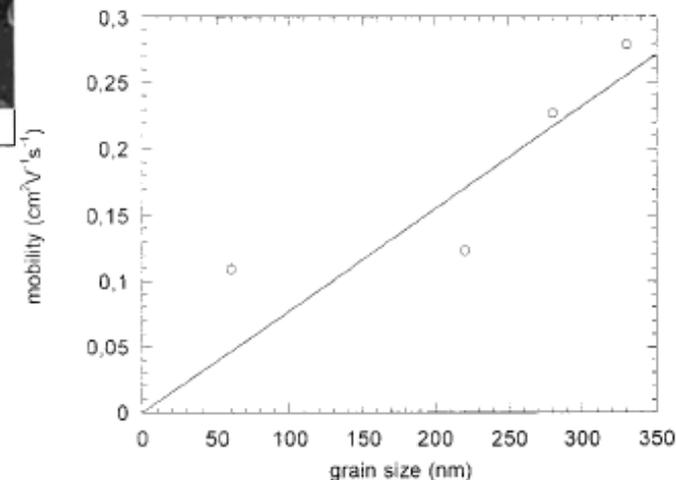
Hopping: MTR

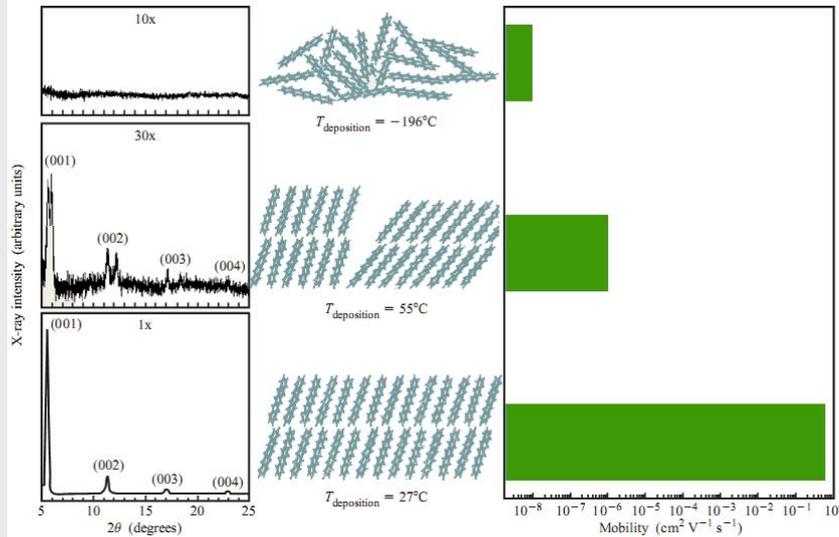
Proprietà elettriche dipendono dalle proprietà morfologiche del film!

**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



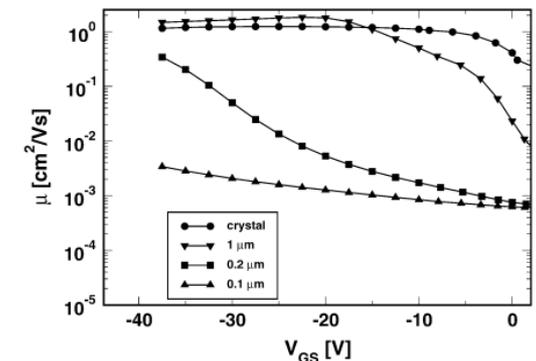
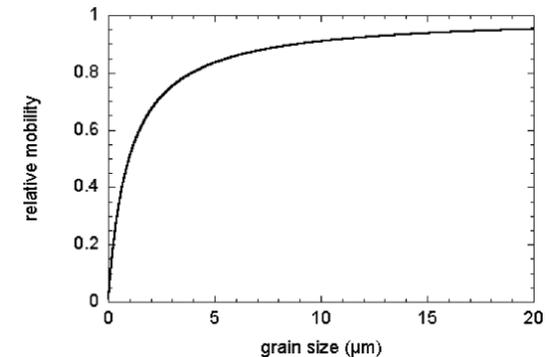


La mobilità nei dispositivi OFET è influenzata dalle caratteristiche morfologiche e strutturali dello strato attivo a film sottile

- 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



Organic Field Effect Transistors

Piero Cosseddu, Ph. D.

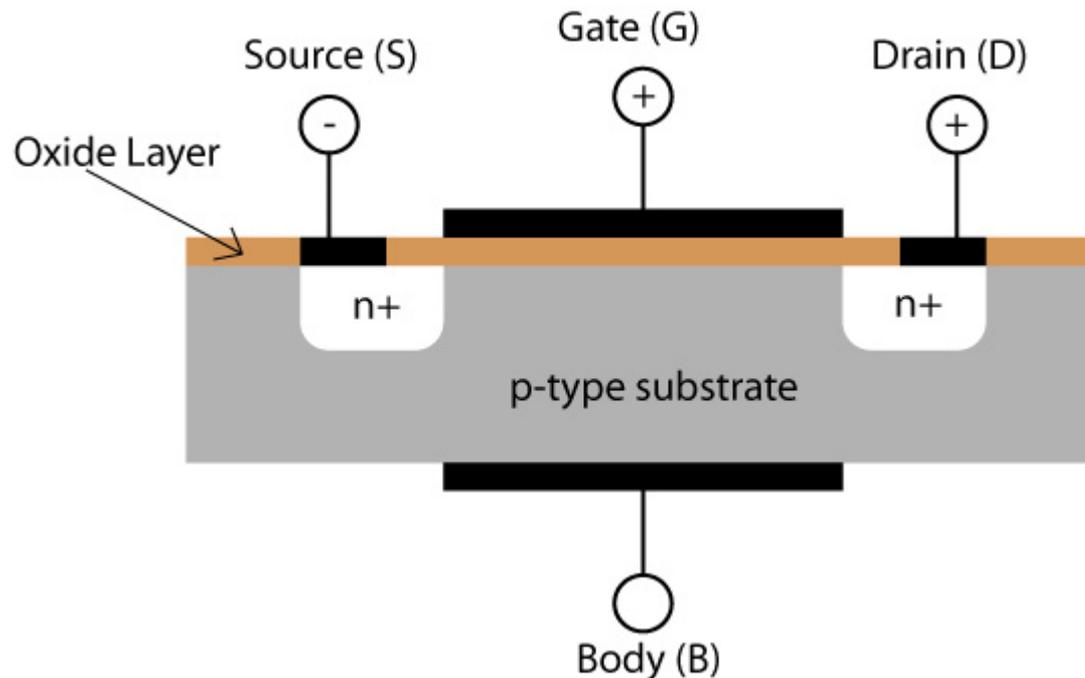
Dept. of Electrical and Electronic Engineering
University of Cagliari (Italy)

MOSFET

Il MOSFET è un FET che utilizza come canale la regione di inversione che si crea in una struttura MOS opportunamente polarizzata

Il contatto di gate del transistor coincide con il Metallo della struttura MOS. Esso è elettricamente isolato dal resto della struttura attraverso l'ossido della struttura MOS

Rispetto al MOS, perciò, la struttura ha due ulteriori contatti, SOURCE e DRAIN, mentre il contatto del bulk di solito (ma non obbligatoriamente) viene eliminato



Organic Field Effect Transistor

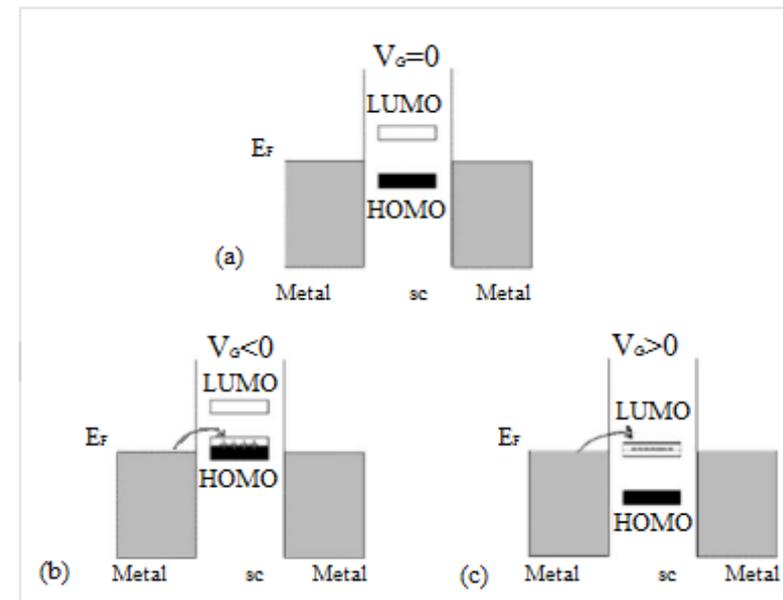
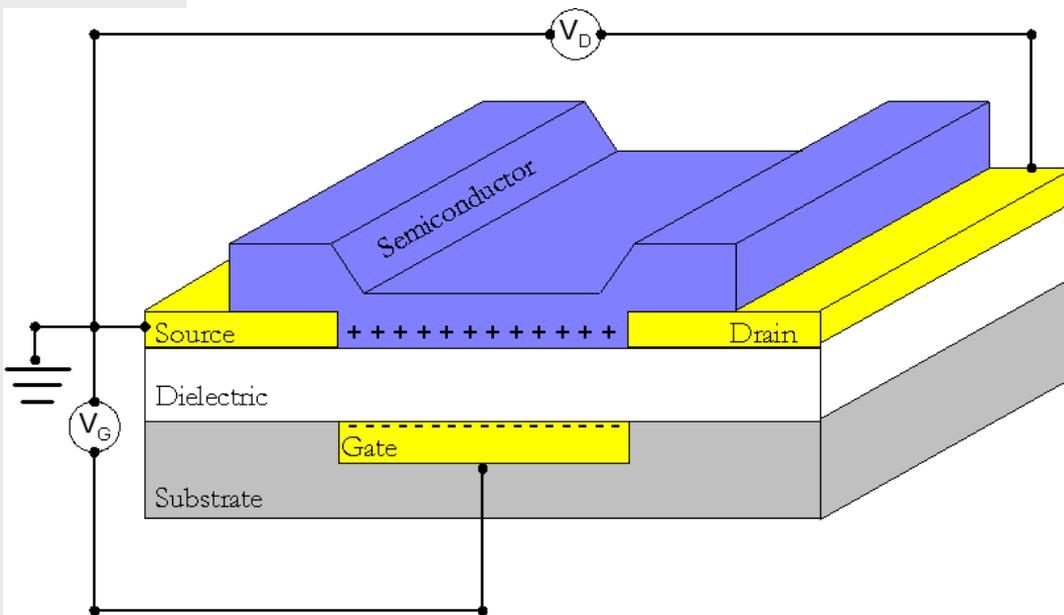
Primi esempi di Transistor Organico ad Effetto di Campo
Configurazione a **Transistor a film sottile (TFT)**

Substrato Silicio fortemente dopato \rightarrow Gate

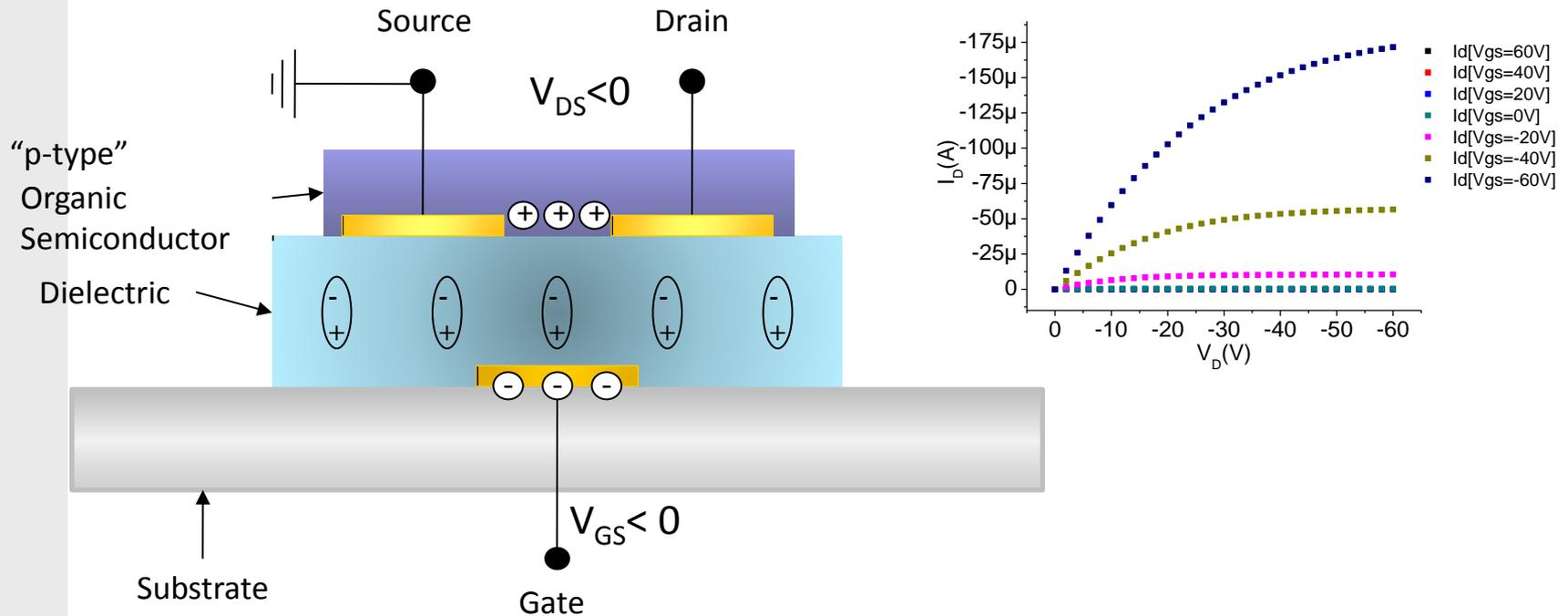
$\text{SiO}_2 \rightarrow$ Ossido di Gate

Oro \rightarrow Source e Drain

Semiconduttore Organico \rightarrow Strato Attivo



Organic Thin Film Transistor (OTFT)

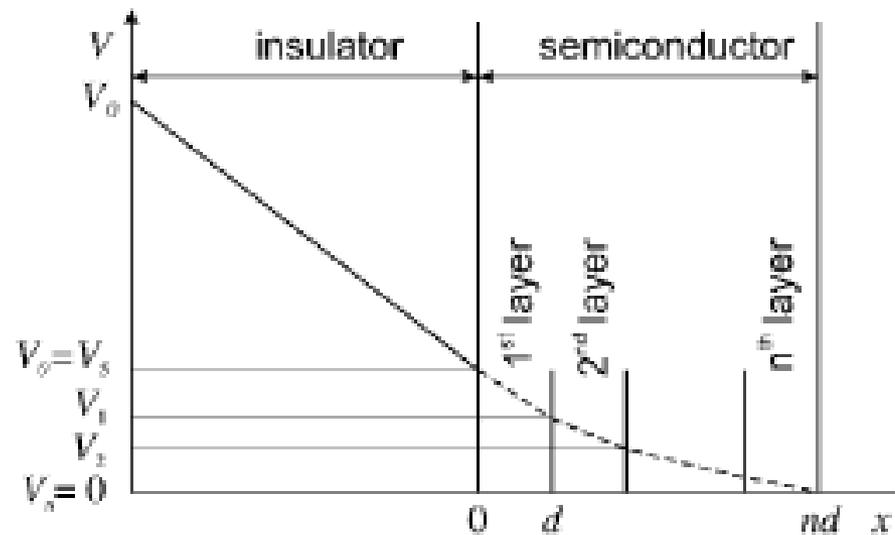


- Il canale è già presente nel dispositivo, ma essendo la conducibilità intrinseca molto bassa, se non applico una tensione di gate, scorre una corrente molto piccola
- Semiconduttore di tipo p
- $V_{GS} < 0$: accumulo lacune all'interfaccia con il dielettrico
- $V_{DS} < 0$: quando il canale è formato, inizia a scorrere corrente

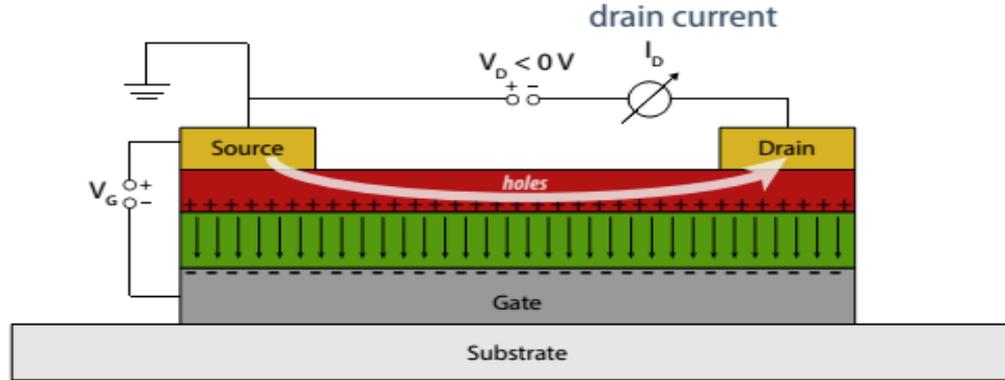
Il dispositivo funziona in ACCUMULAZIONE

N.B. MOSFET funzionano in INVERSIONE

- Il canale si forma all'interfaccia, solo i primi layer sono coinvolti nella conduzione!!



Regione Lineare



Si consideri un segmento infinitesimo di canale di lunghezza dx .
La resistenza dR associata a tale segmento è fornita dall'equazione:

$$dR = \frac{dx}{Z\mu|Q(x)|} \quad (1)$$

in cui $Q(x)$ è la carica superficiale lungo l'asse x

Quando viene applicata una tensione di gate maggiore della tensione di soglia, con una tensione applicata tra source e drain (V_{DS}) (tale che $V_G < V_{DS} < (V_G - V_T)$), il campo indotto dal gate è uniformemente distribuito su tutto il canale, nel quale è quindi presente uno strato di accumulazione esteso tra source e drain.

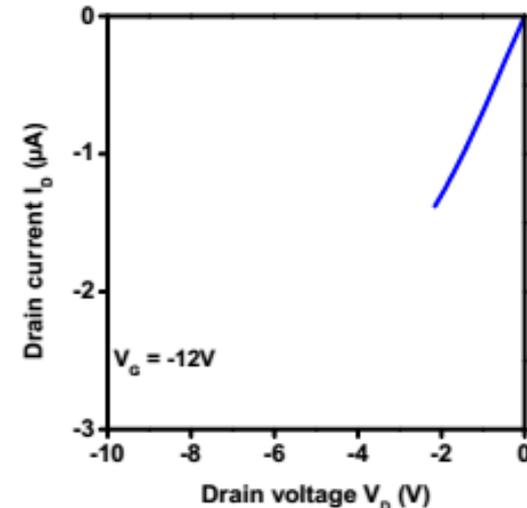
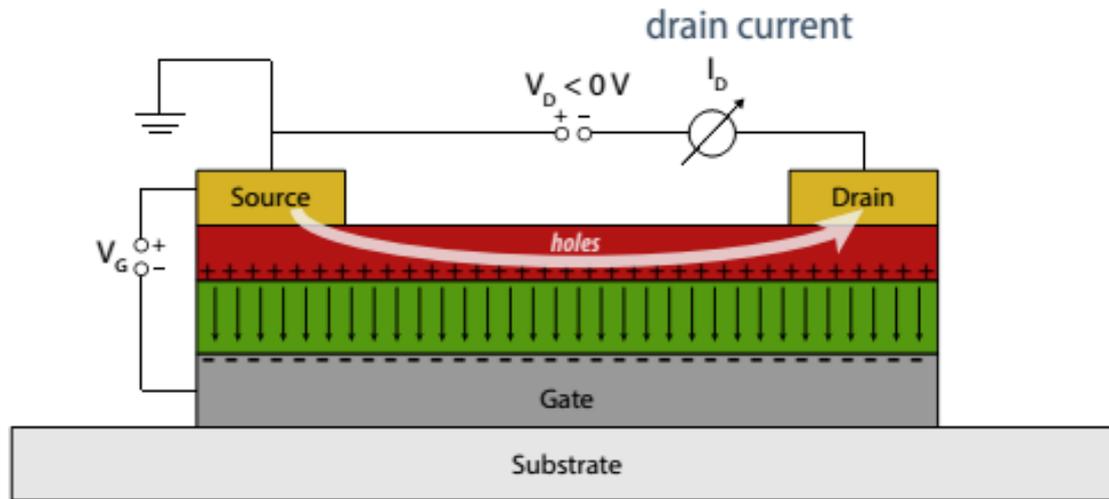
$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \left[(V_g - V_t) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right]$$

Dove Z è la larghezza del canale, L è la lunghezza di canale, C_i la capacità dell'isolante utilizzato e μ è la mobilità dei portatori

Per piccole V_{DS} , ($V_{DS} \ll V_{GS} - V_T$) le cariche sono uniformemente distribuite nel canale

Il canale si comporta come un resistore

REGIONE LINEARE

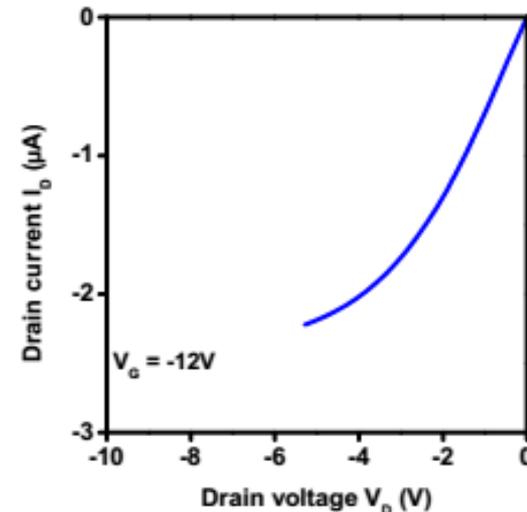
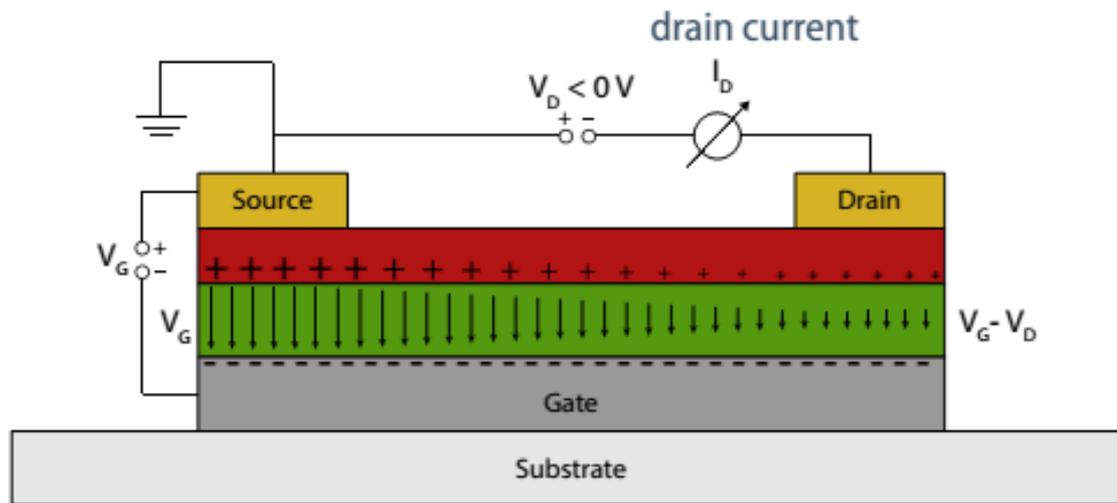


$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \left[(V_g - V_t) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right]$$

$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \cdot (V_g - V_t) V_d$$

Per valori leggermente maggiori di V_{DS} , ($V_{DS} \leq V_{GS} - V_T$) la distribuzione di cariche non è più uniforme

La corrente di uscita non aumenta più linearmente

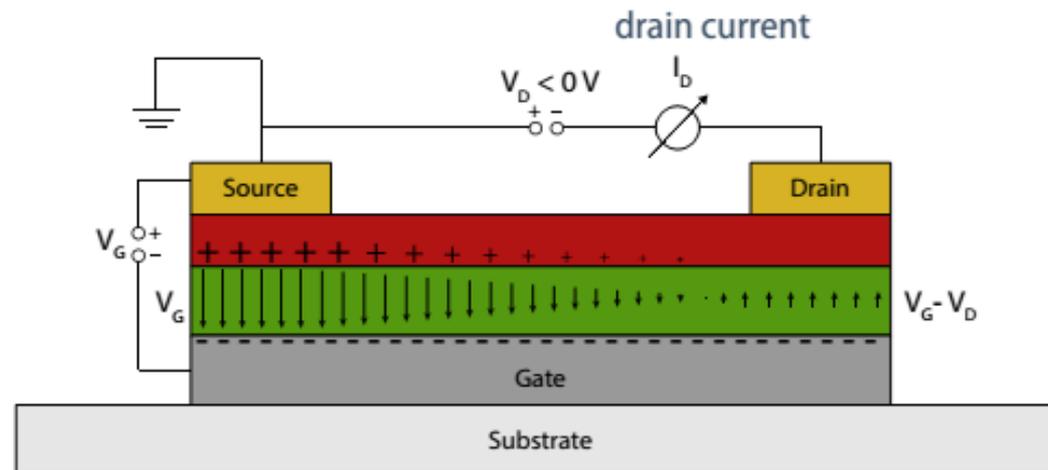


$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \left[(V_g - V_t) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right]$$

Regione di Saturazione

Se però aumento ancora V_{DS} le cose cambiano.

Man mano che V_{DS} aumenta, il canale diventa sempre meno simmetrico e si restringe verso il drain.



$V_{GD} = V_{GS} - V_{DS}$, se aumenta V_{DS} , V_{GD} diminuisce

Il potenziale diminuisce in prossimità del drain (inversa, $V_{DS} > 0$)

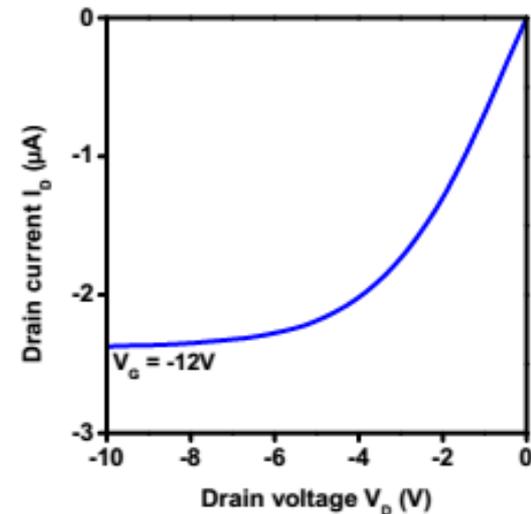
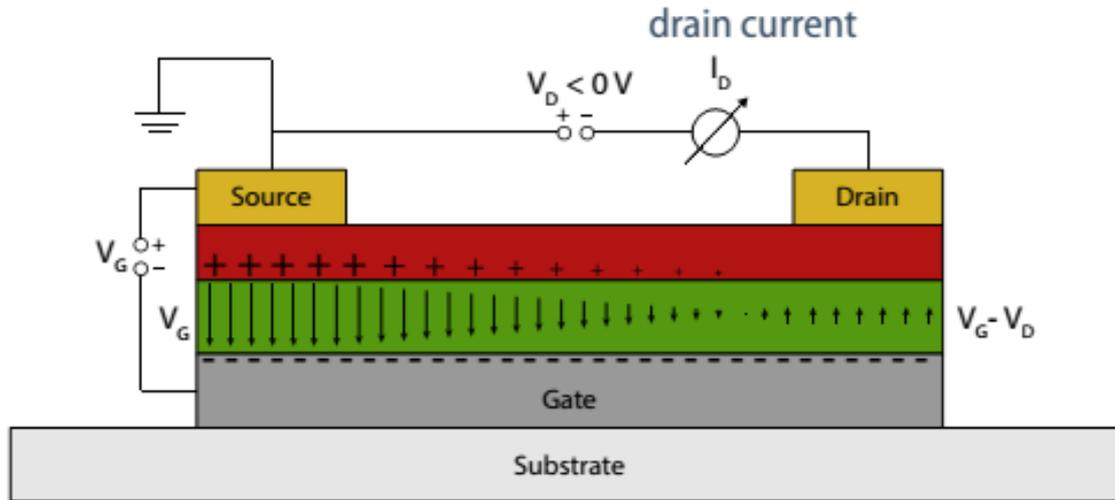
Di conseguenza diminuisce la concentrazione di portatori

Per $V_{GD} = V_T$ il canale si strozza, pinch-off (V_T è il valore limite oltre il quale ho svuotato di portatori!)

Regione di Saturazione

Chiamiamo V_{Dsat} il valore di V_{DS} per il quale $V_{GD} = V_T$

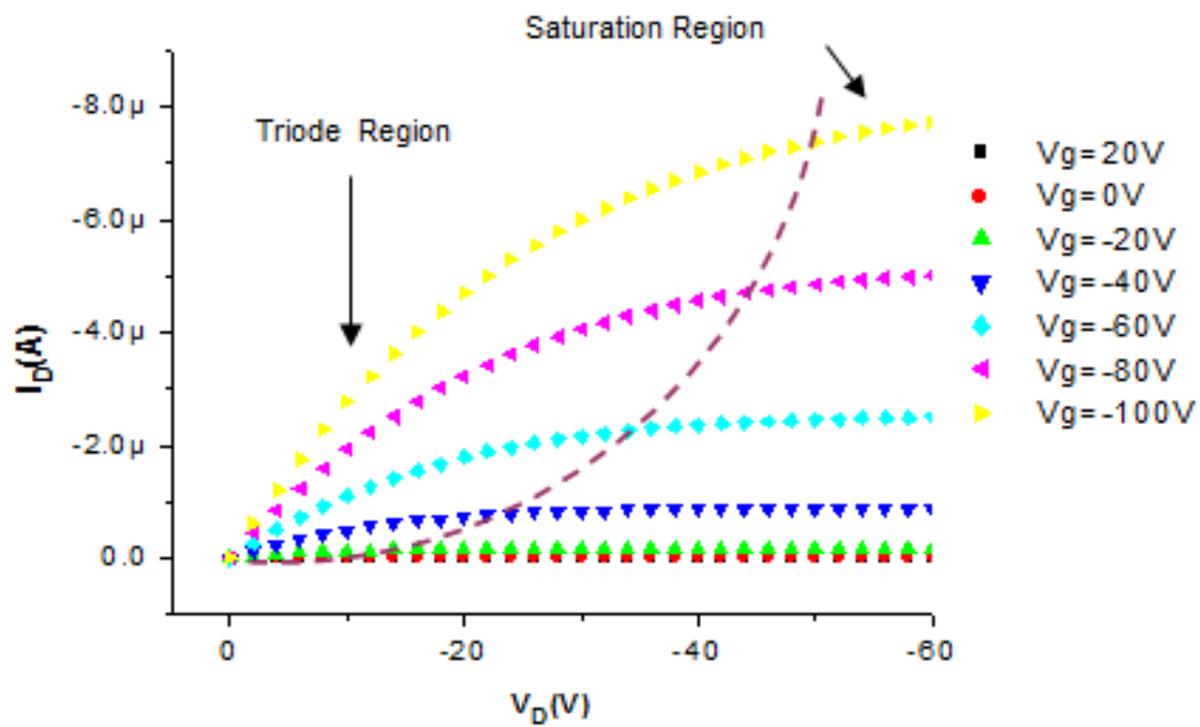
$$V_{GD} = V_T \rightarrow V_{GS} - V_{DS} = V_T \rightarrow V_{Dsat} = V_{GS} - V_T$$



$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \left[(V_g - V_t) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right]$$

$$V_{dsat} = (V_g - V_t)$$

$$I_{dsat} = \frac{Z}{2L} \mu C_i (V_g - V_t)^2$$



Parametri caratteristici degli OFETs

Mobilità

Valori tipici [$10^{-1} - 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$]

Corrente di Off e rapporto I_{on}/I_{off}

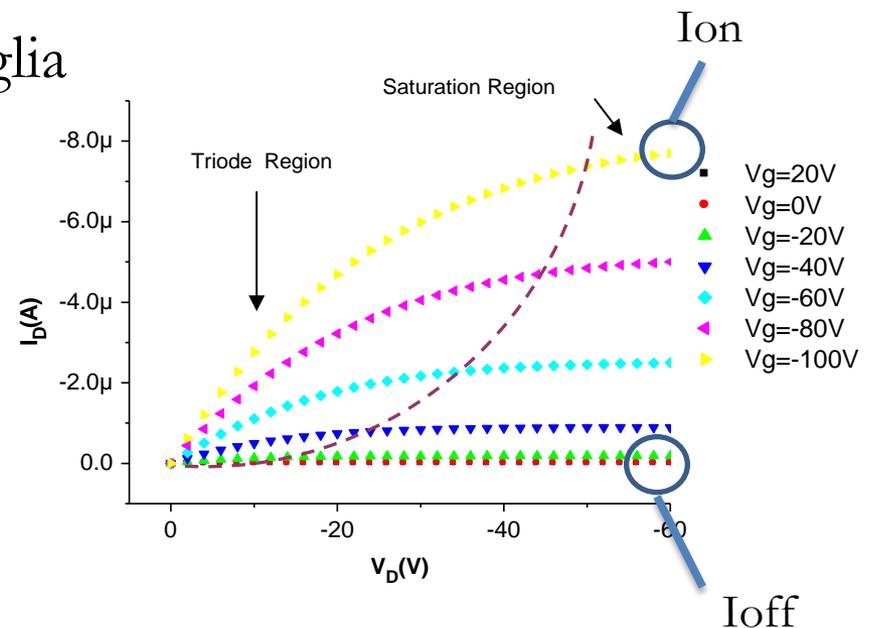
Per corrente di off si intende il valore della corrente quando il dispositivo è spento, sottosoglia

Valori tipici $10^5 - 10^6$

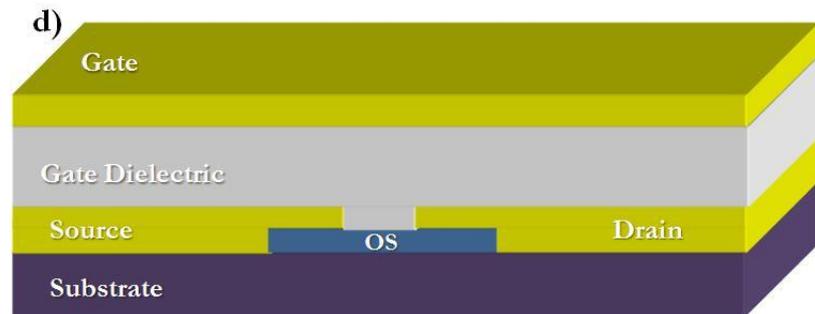
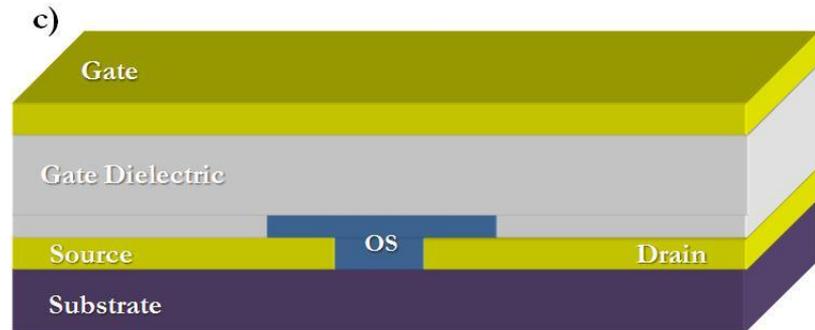
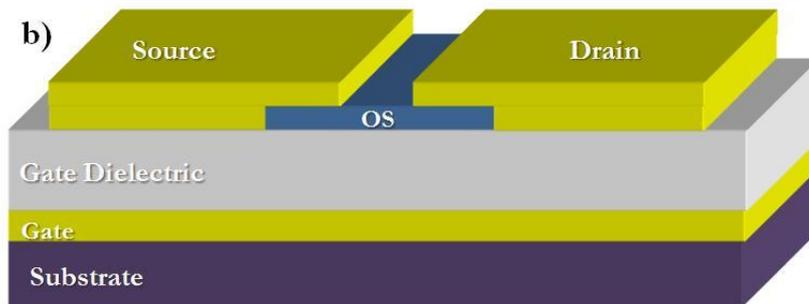
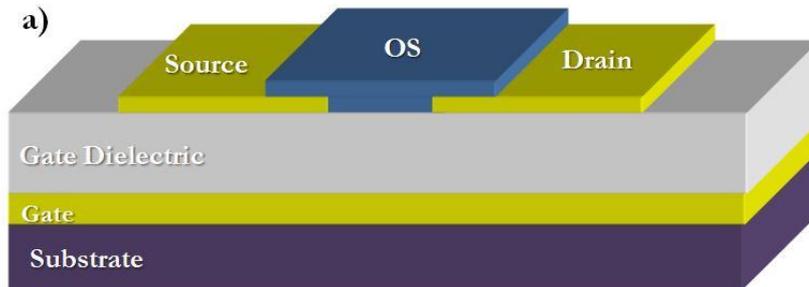
Tensione di soglia

Valori tipici [$+10\text{V} ; -10\text{V}$]

N.B. idealmente $V_t=0\text{V}$



Strutture per OFETs



- a) Bottom gate, Bottom Contact
- b) Bottom gate, Top Contact
- c) Top Gate, Bottom Contact
- d) Top Gate, Top Contact

R_s – Allineamento dei livelli energetici

La carica attratta dalla tensione applicata al gate é solo in minima parte carica presente nel semiconduttore organico:

la maggior parte é invece carica iniettata dalle metallizzazioni di source e di drain, per cui le caratteristiche di conduzione dei semiconduttori devono essere studiate alla luce del **contatto metallo-semiconduttore**

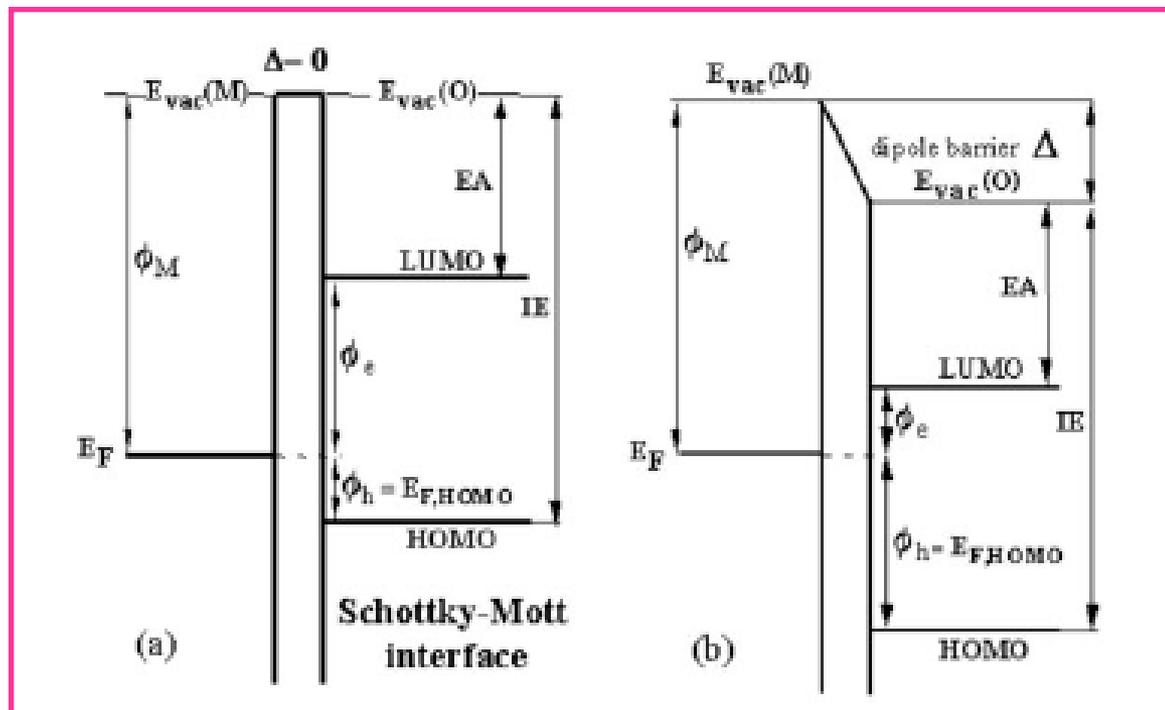
Anche nel caso dei semiconduttori organici è possibile, in linea di principio, spiegare la formazione della barriera di iniezione di carica mediante la regola di allineamento dei livelli del vuoto (modello di Schottky-Mott)

I livelli del vuoto di metallo e semiconduttore si allineano, e di conseguenza all'interfaccia la dimensione della barriera per lacune ed elettroni (HIB e EIB rispettivamente) dipenderà dalla posizione dei livelli HOMO e LUMO rispetto al livello di Fermi del metallo usato per i contatti.

In teoria, HIB (Hole Injection Barrier) è ottenuto come differenza tra l'energia di ionizzazione del materiale organico e MFL (Metal Fermi Level).

Viceversa EIB sarà la differenza tra MFL e l'affinità elettronica.

Modello di Schottky-Mott



Quasi nella totalità dei casi, il modello Schottky – Mott non vale negli organici

Le altezze di barriera di iniezione (lacune ed elettroni) differiscono sostanzialmente dal valore teorico, a volte anche di 1eV!!!

Fenomeni fisico-chimici all'interfaccia

Se non si è in condizioni di Ultra Alto Vuoto la superficie del metallo non può più considerarsi “pulita” (adsorbimento di ossigeno, acqua, molecole organiche etc.) e la funzione lavoro può cambiare significativamente!

La funzione lavoro (o lavoro di estrazione) viene definita come il **minimo lavoro che è necessario compiere per estrarre un elettrone dal metallo**

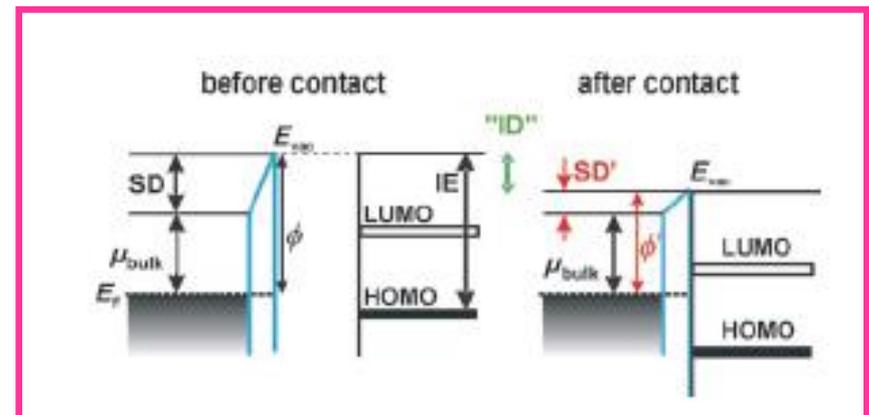
La funzione lavoro di un metallo, è tipicamente misurata in condizioni di Ultra Alto Vuoto (UHV, 10^{-9} Torr)

Oltre al potenziale di bulk, esiste un momento di dipolo superficiale dovuto al fatto che gli elettroni in superficie sono più “liberi” di affacciarsi nel “vuoto”

- Lasciano dietro di se una carica positiva
- Si crea un dipolo superficiale

La funzione lavoro di un metallo è caratterizzata da due contributi:

- Potenziale di bulk
- Dipolo superficiale
(*dipende dalla densità elettronica superficiale*)



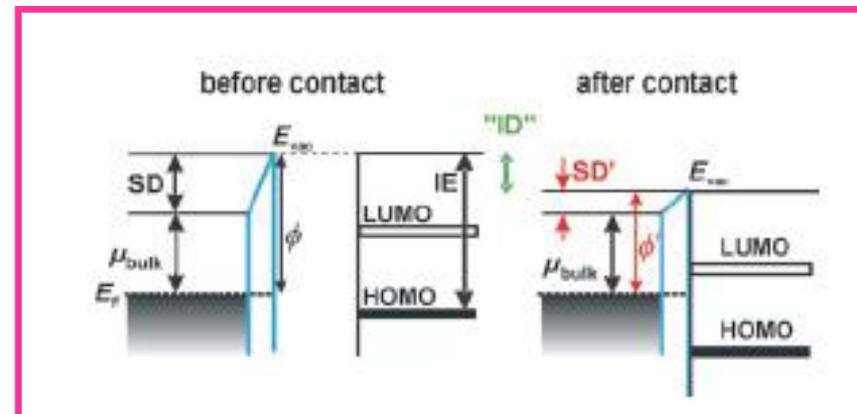
L'adsorbimento di un film di semiconduttore organico su un metallo porta quindi ad una modifica della densità di Dipoli Superficiali \rightarrow modifica della funzione lavoro del Metallo.

Le molecole organiche “schiacciano” i dipoli superficiali verso la superficie del metallo (*Push Back Effect*) inducendo una riduzione della funzione lavoro!

Il dipolo di interfaccia diminuisce

La densità elettronica superficiale si riorganizza

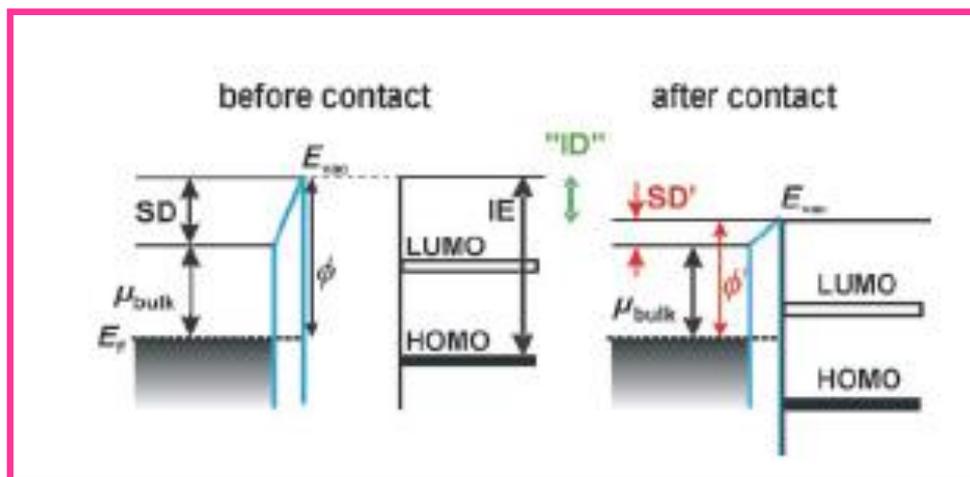
$$ID = SD - SD^I$$



Quali sono le conseguenze da un punto di vista dei livelli energetici?

Aumento della HIB

Riduzione della EIB



Il valore di ΔSD dipende dal tipo di metallo, tipo di molecola, tipo di interazione (fisica, chimica, trasferimento di carica)

Già solo il passaggio da una pressione di 10^{-9} Torr and una di 10^{-6} Torr induce un significativo ΔSD (Au: da 5.1-5.4 eV a 4.5-4.9 eV)

Inoltre, alcune molecole in particolare hanno esse stesse dei dipoli superficiali con un'orientazione preferenziale, che inducono un ulteriore shift della funzione lavoro

$$\Delta\phi = \frac{q \cdot N \cdot p}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}$$

Equazione di Helmholtz

q carica elementare, N densità dei dipoli superficiali, p momento di dipolo perpendicolare alla superficie, ϵ_0 permeabilità del vuoto, ϵ_r costante dielettrica relativa

A seconda delle molecole utilizzate posso indurre degli shift più o meno pronunciati

Strong electron acceptor

- trasferimento di elettroni dal metallo alla molecola
- inducono un dipolo superficiale con il polo negativo orientato lontano dalla superficie
- Shift opposto e aumento della funzione lavoro del metallo
- riduzione della HIB

È possibile controllare lo shift della funzione lavoro ad esempio modificando la densità di molecole adsorbite sulla superficie

Low Voltage OFETs

Piero Cosseddu Ph. D.

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

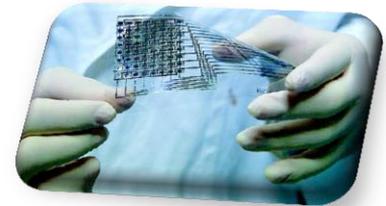
Corso di Tecnologie e Dispositivi Elettronici Avanzati
A.A. 2015-16

Why Organic Materials?

- Low temperatures
- Large areas
- Easy and low cost processes

Inkjet Printing

- Plastic materials are flexible
- **Wide range of applications: wearable electronics and/or robotics (e-skin)**



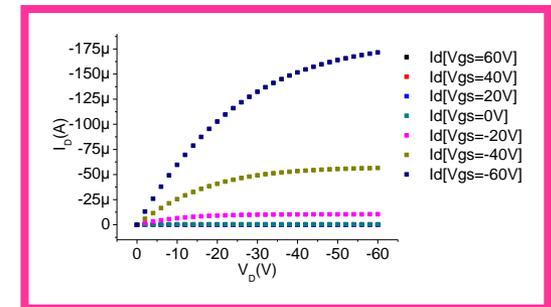
Drawbacks

- High operating voltages

very low portability, step-up conversion needed for battery-operating devices, high power consumption

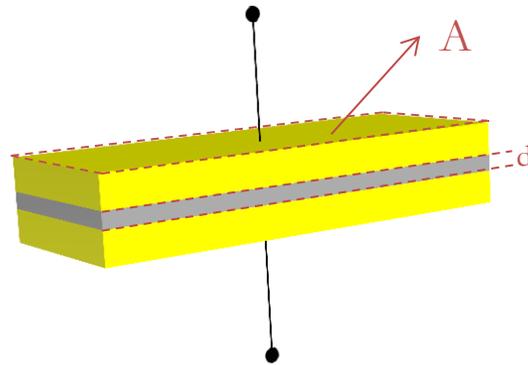
- Flexible structure doesn't mean flexible electronics

Electrical behavior is severely affected by mechanical deformation



Towards low voltage OTFTs

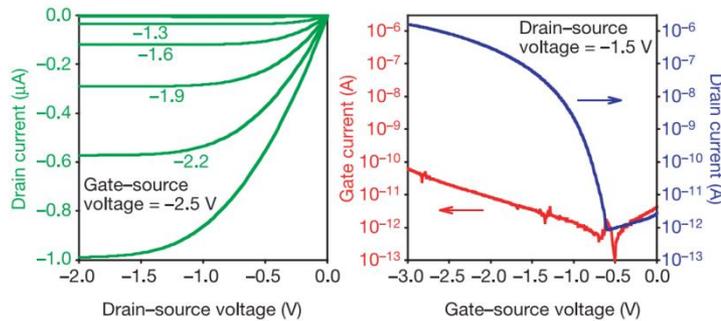
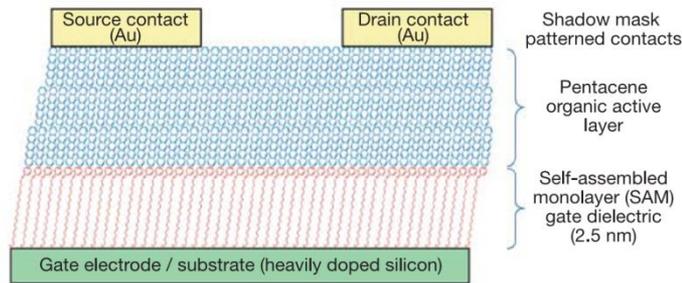
Is it possible to scale down the operational voltages in OTFTs?



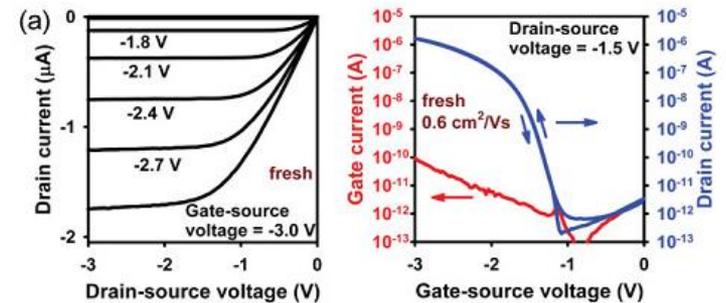
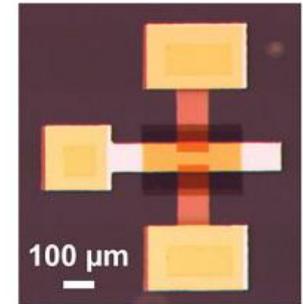
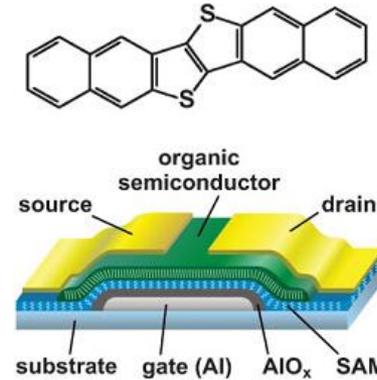
$$C_{ins} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \uparrow}{d \downarrow} A$$

Increasing gate capacitance is the key factor for realizing low-voltage OFETs

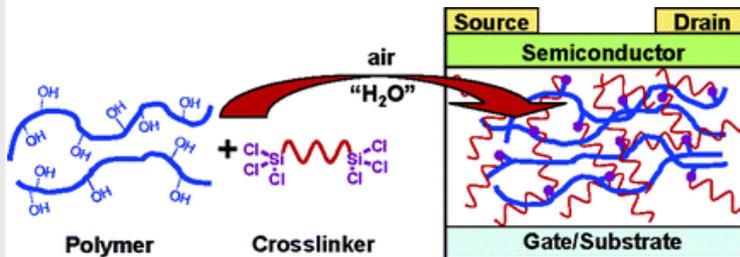
State of the art – SAMs and Polymers



Halik et al., *Nature*, 2004, 431



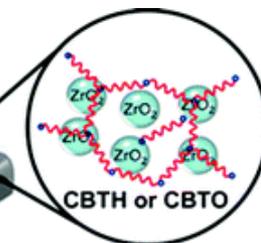
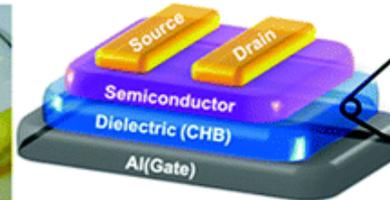
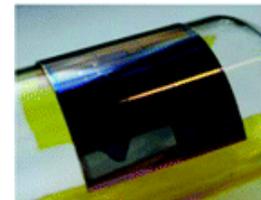
H. Klauk, et al. *Nature* 445, 745 2007
(2007) Zschieschang et al., *Adv. Mater.* 2010, 22



CPB Dielectric

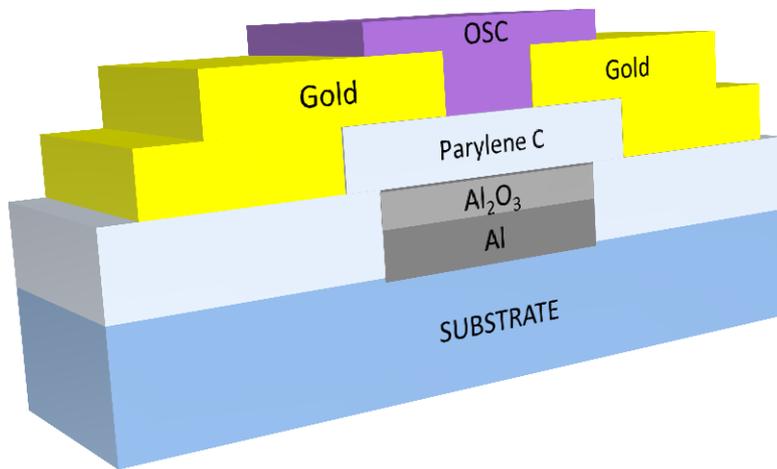
Young-geun Ha, et al. *JACS*, 2010, 132, 17426

Myung-Han Yoon, H. Yan, A. Facchetti, and T. J. Marks, *JACS*, 2005, 127, 10388



Low voltage OTFTs

Bottom gate, bottom contact structure on flexible PET substrate



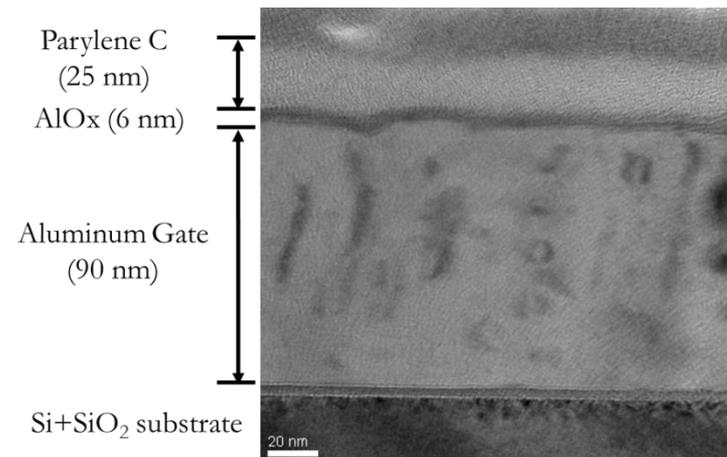
- Gate: Aluminum

- Gate Dielectric:

AlO_x [UV-Ozone treatment at room temperature]

Parylene C [deposited by CVD]

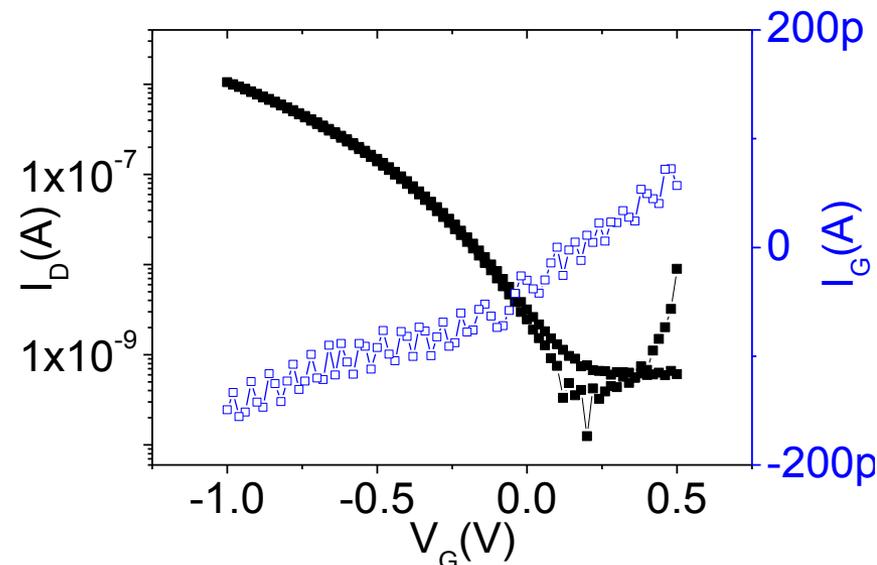
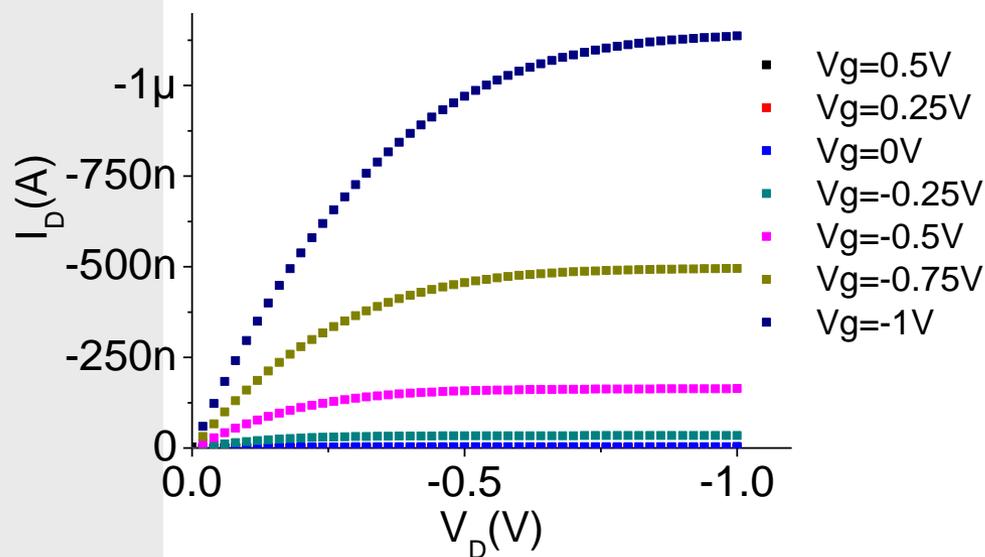
[air-stable, robust, biocompatible and resistant to solvents; can be deposited in very thin films]



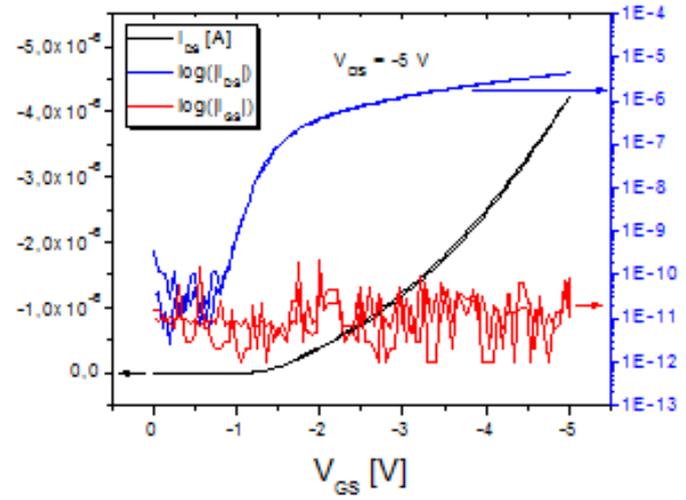
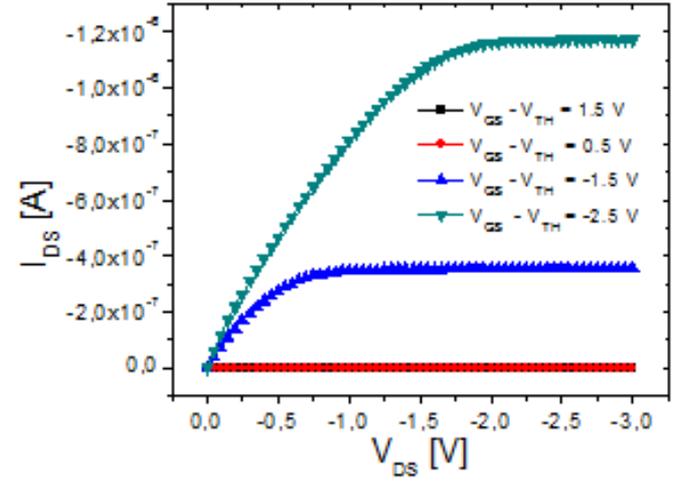
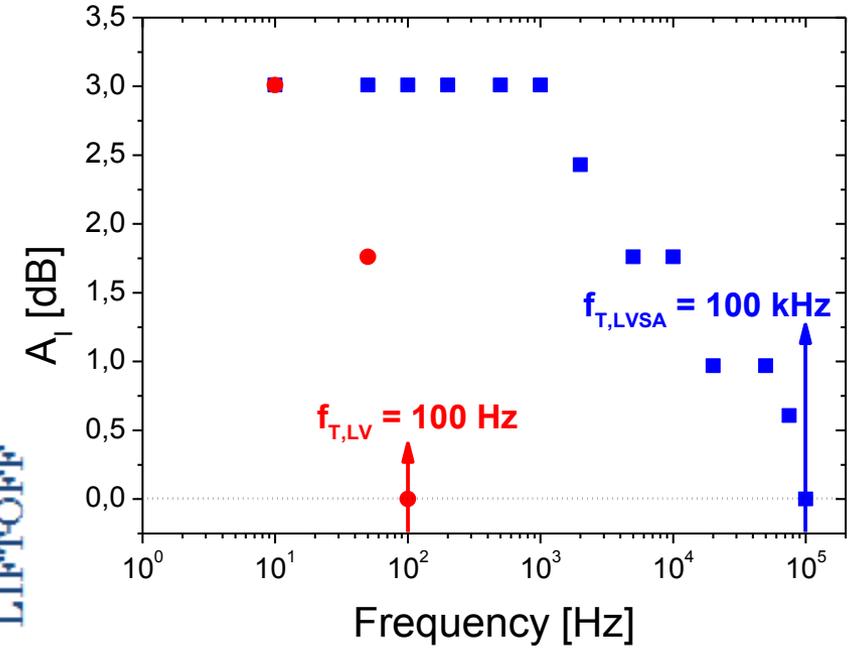
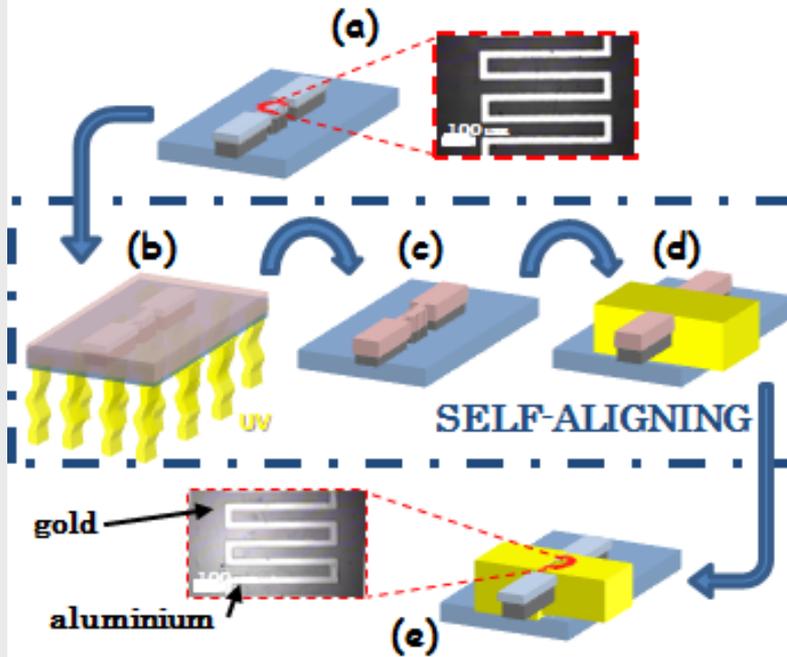
AlO_x/Parylene C Double-Layer

Thermally evaporated pentacene as OS

Insulating Structure	Capacitance [F/cm ²]	I _G [A] J _G [A/cm ²]	V _t [V]	μ [cm ² /Vs]	S [mV/dec]	N _t [cm ⁻² eV ⁻¹]	OTFTs Yield [%]
AlO _x	3.5 E-6	6 E-6 2.9 E-5	-1.2	3.3 E-3	360	1.1 E14	15%
AlO _x + 25nm Parylene	1.3 E-7	4 E-10 1.9 E-9	-0.5	6 E-2	350	4 E12	95%

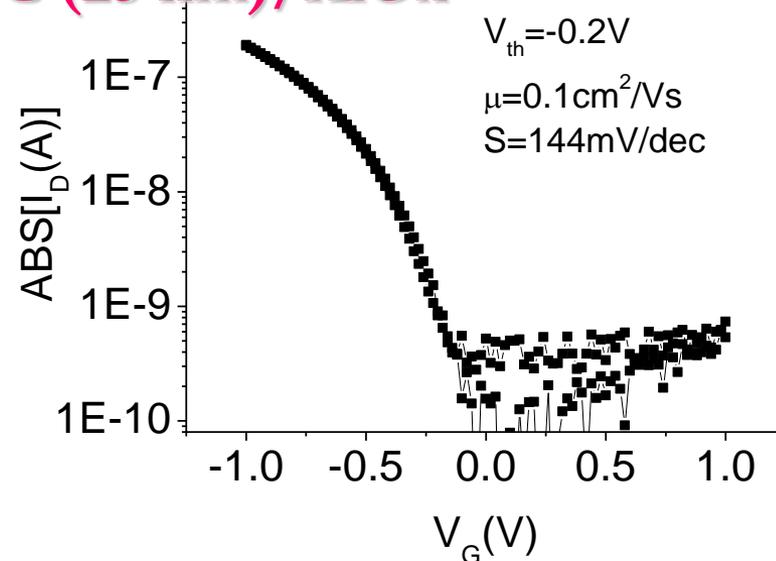
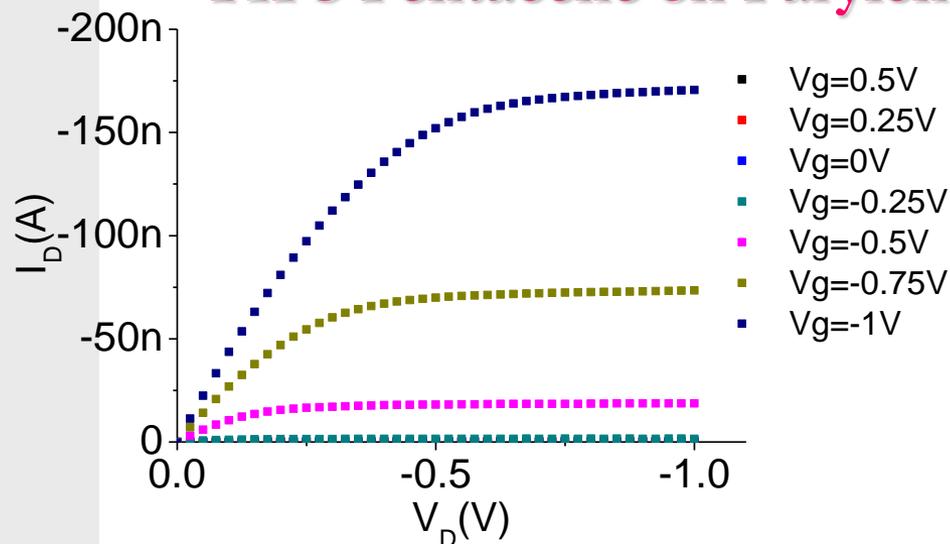


Towards high frequency: self-alignment

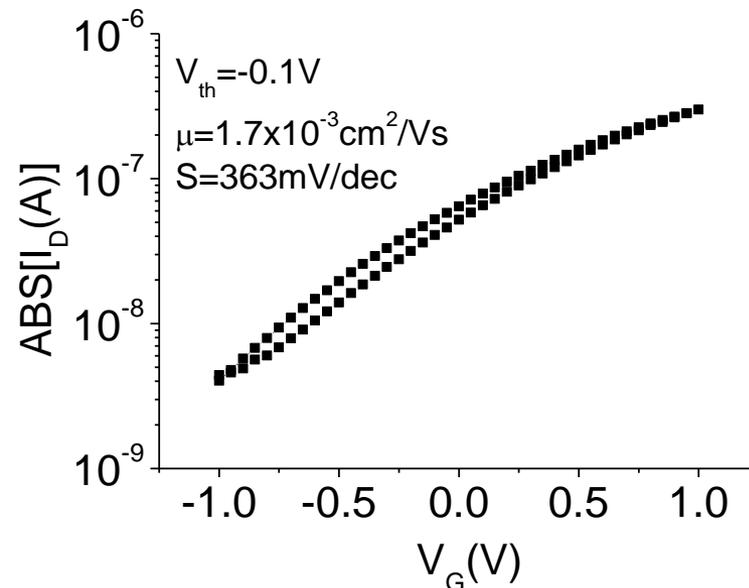
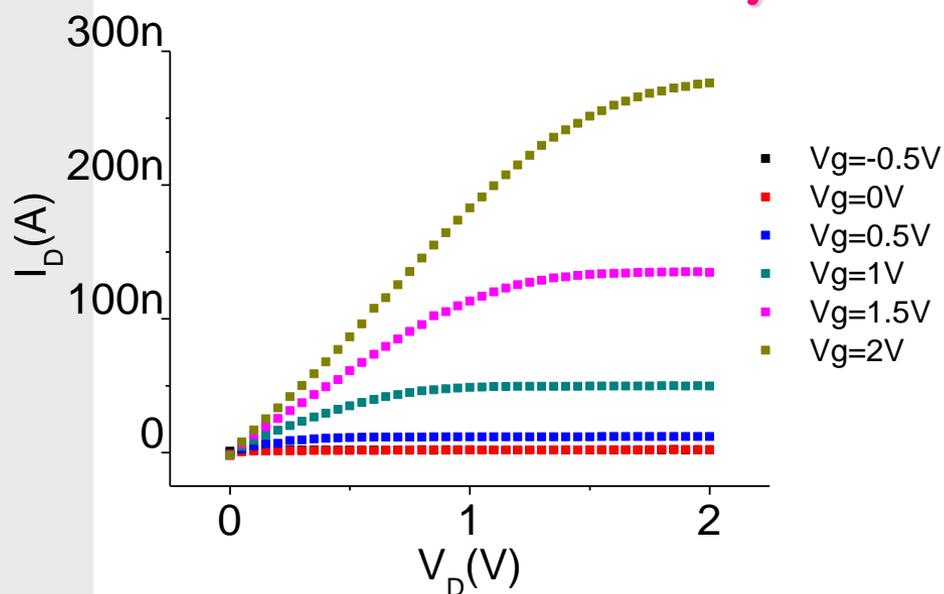


Low Voltage OFETs: Solution-Processable OSC

TIPS Pentacene on Parylene C (25 nm)/AlO_x



N1400 on Parylene C (25 nm)/AlO_x



Organic Field Effect Transistors for Mechanical sensing

Piero Cosseddu Ph. D.

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

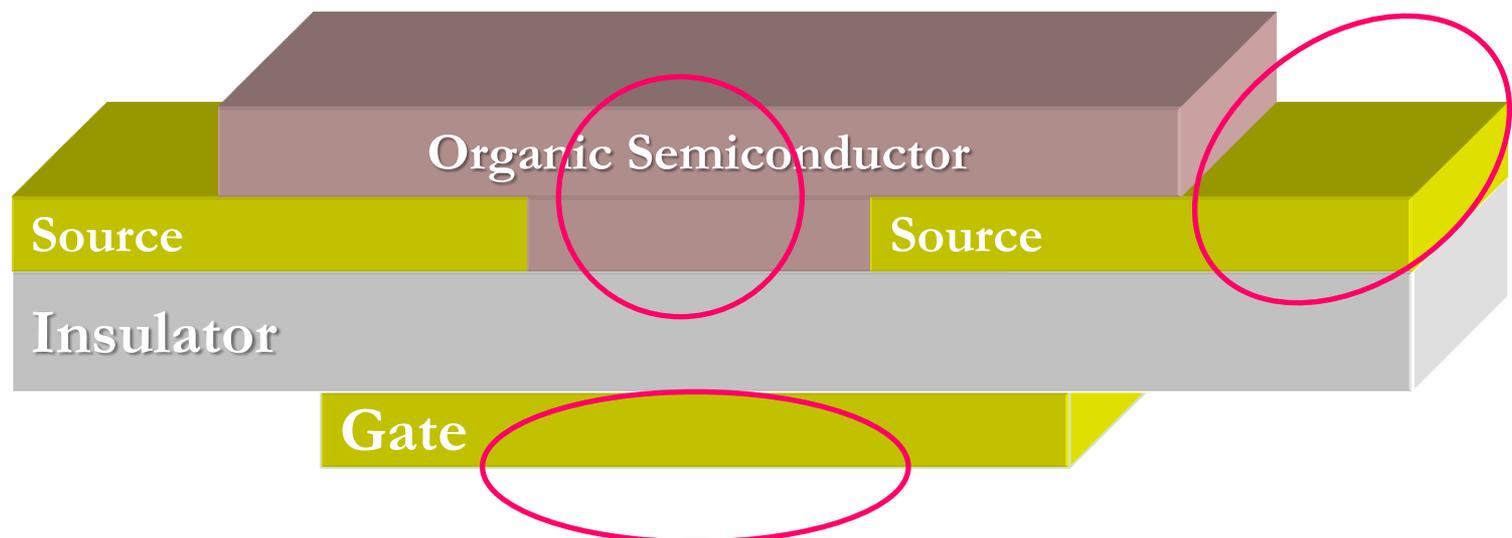
INFM-S3 nanoStructures and bioSystems at Surfaces, Modena, Italy

What is a sensor?

How an OFET can be used as a sensor?

Change of its electrical behaviour (in a reversible way!)
when exposed to an external stimulus

- *Bio-Chemical stimulus*
- *Mechanical stimulus*



Strain effects on OTFTs

Flexible substrate:

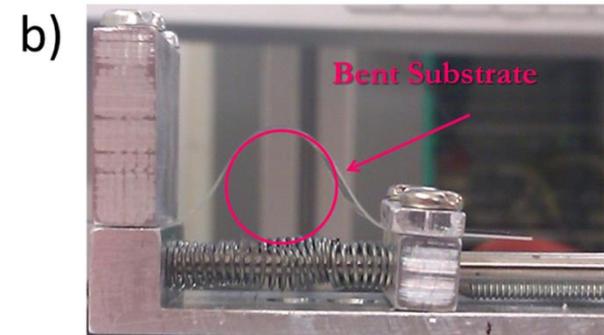
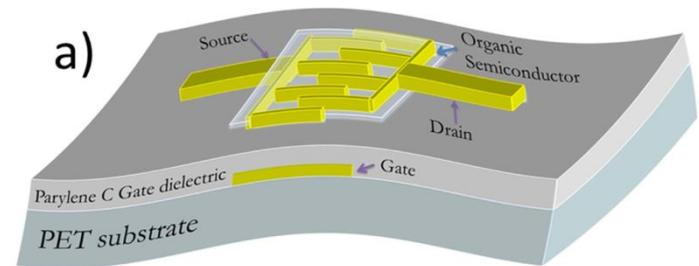
PET, PEN, Kapton

Gate dielectric:

Parylene C, PVA, PVP etc.

Organic Semiconductors:

- P3HT
- Pentacene (*different morphologies*)

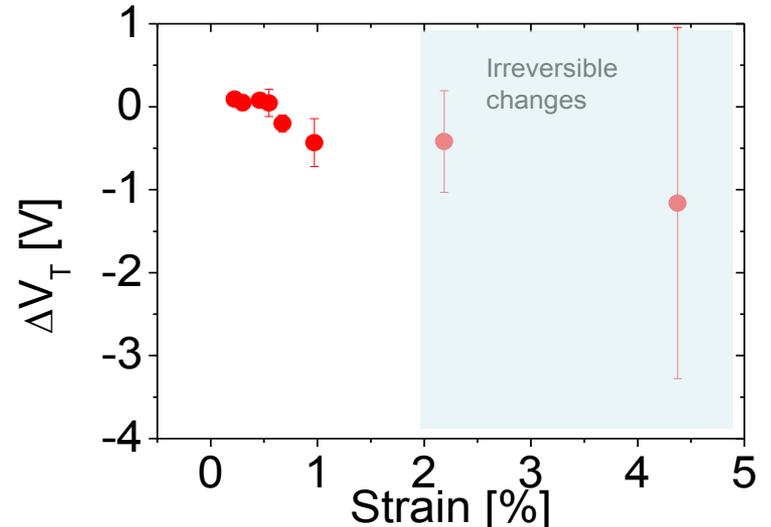
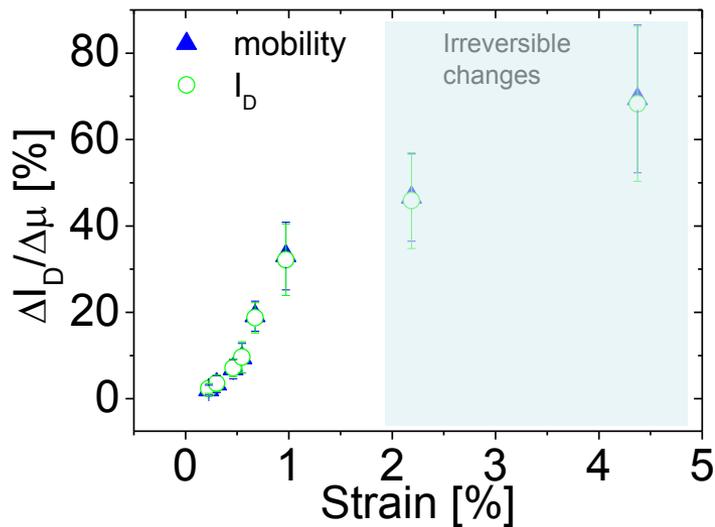
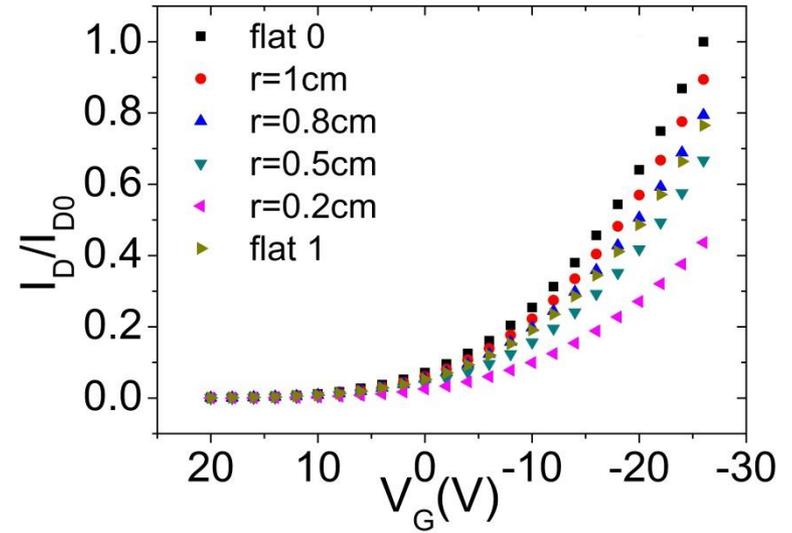


$$\text{Strain} = \left(\frac{d_f + d_s}{2 * R} \right) \frac{(1 + 2\eta + \chi\eta^2)}{(1 + \eta)(1 + \chi\eta)} \quad \longrightarrow \quad \text{Strain} = \left(\frac{d_f}{2 * R} \right)$$

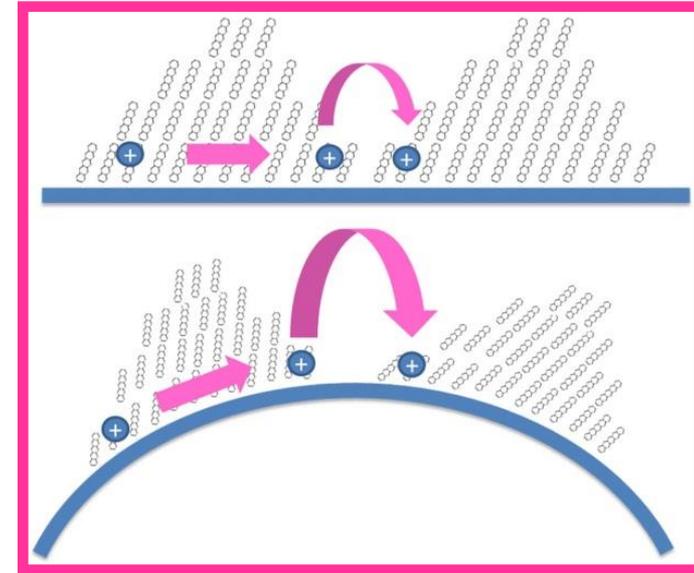
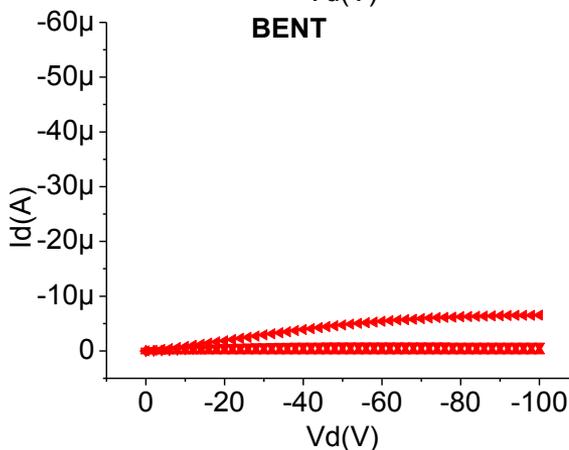
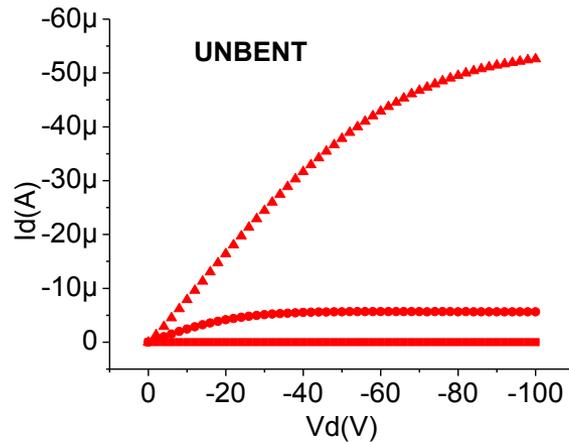
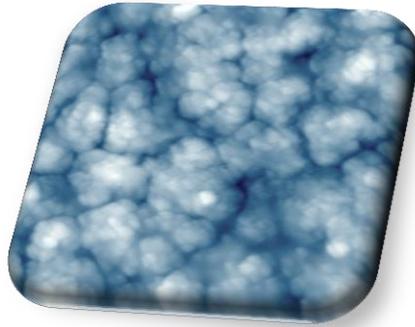
In which d_l and d_s are the thicknesses of the layer and of the substrate respectively, η is d_l/d_s , χ is the ratio between the Young moduli of the layer and of substrate ($\chi = Y_l/Y_s$) and R is the bending radius

Strain effects on the electrical characteristics

R [cm]	Strain [%]
3.9	0.2
2.9	0.3
1.9	0.5
1.3	0.7
0.9	1.0
0.4	2.2
0.2	4.4

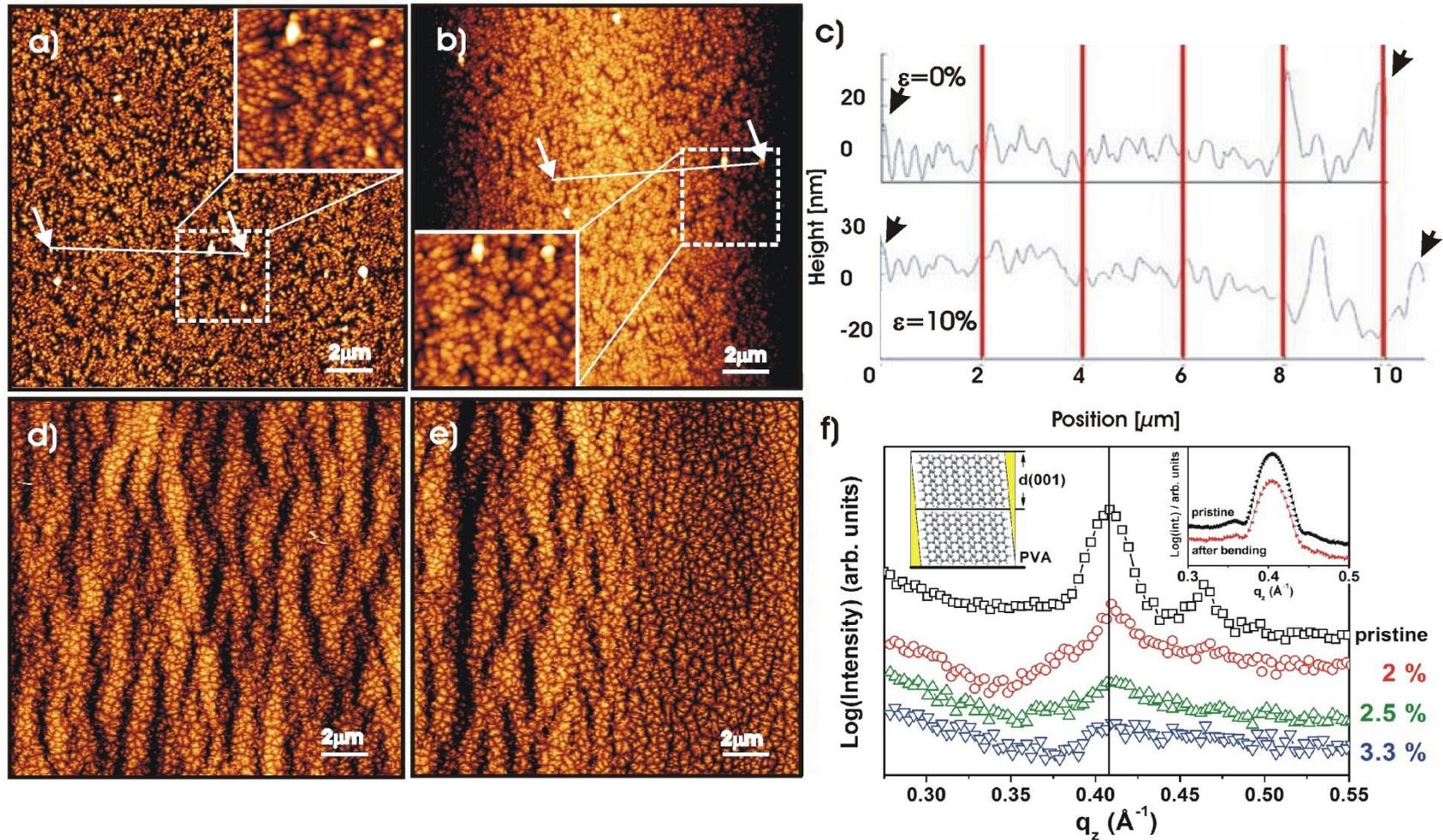


Effect of strain on pentacene based OTFTs



- Mechanical deformation induces morphological and/or structural changes in the active layer
- Hopping barrier increases → current decreases!

Strain effects on structure and morphology

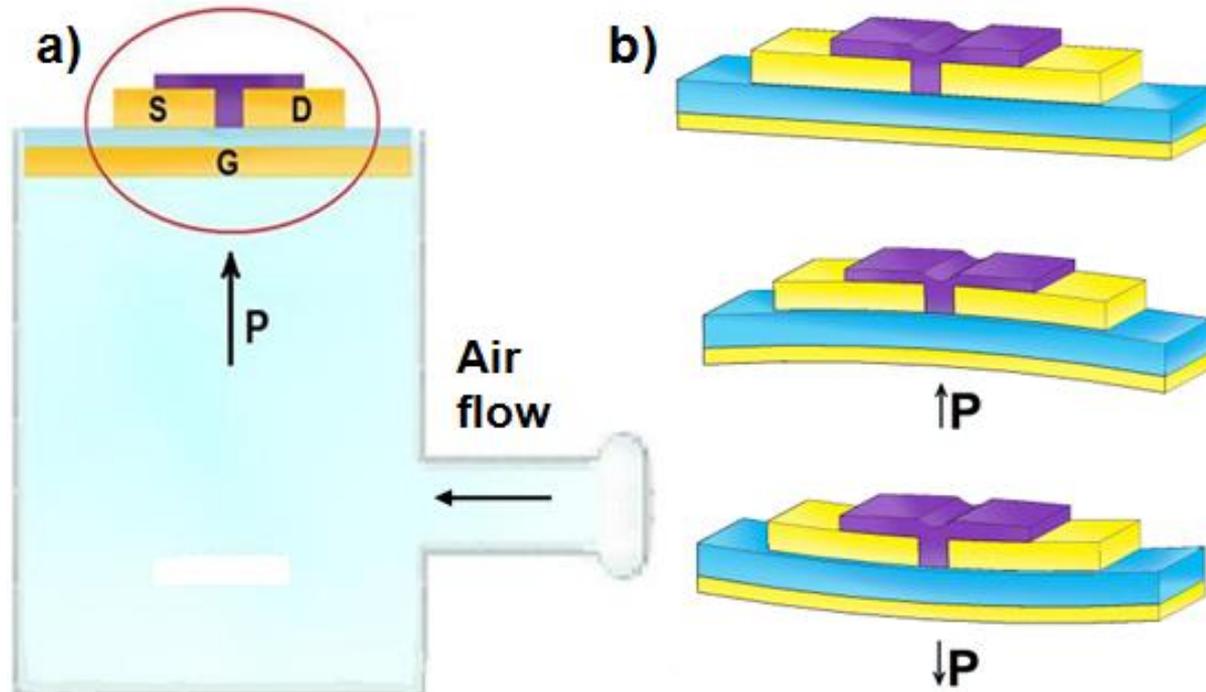


Response is more related to MORPHOLOGICAL CHANGES

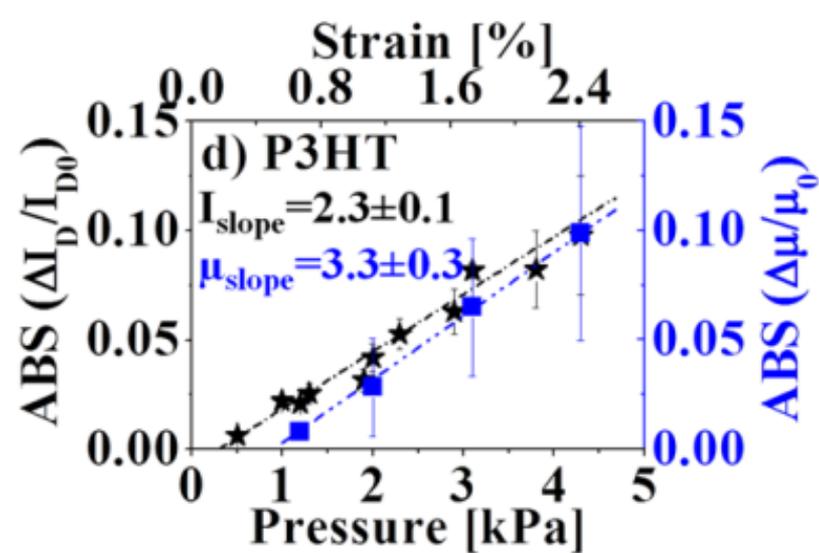
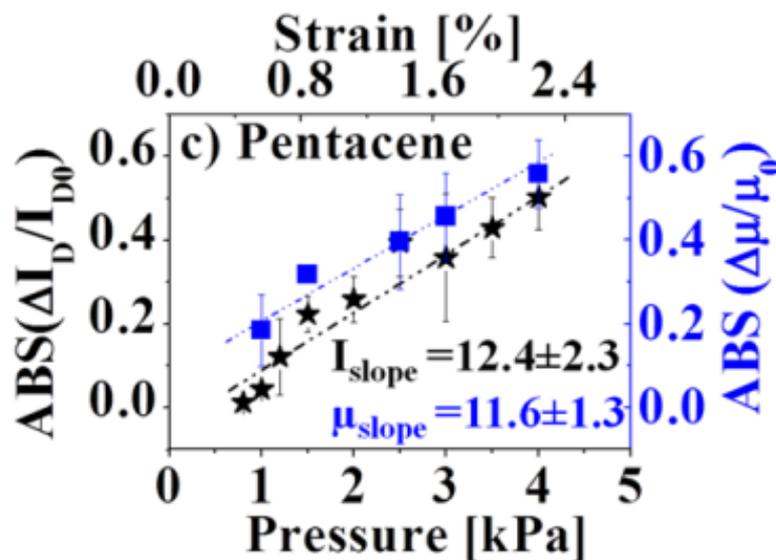
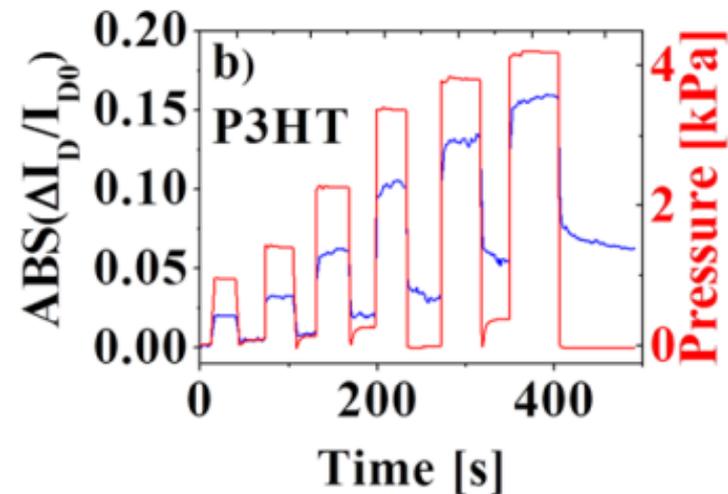
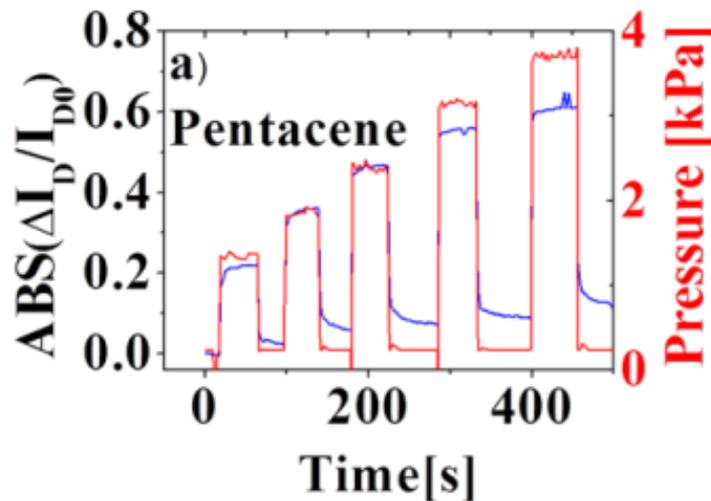
Pentacene film properties are not permanently affected by mechanical deformation

V. Scenev, P. Cosseddu, A. Bonfiglio, I. Salzmann, N. Severin, M. Oehzelt, N. Koch, J.P. Rabe, *Org. Electr.* **14**, 1323-1329 (2013)

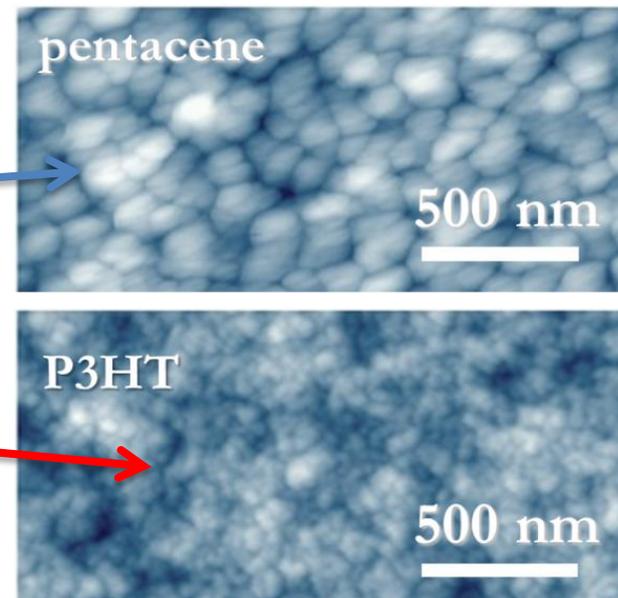
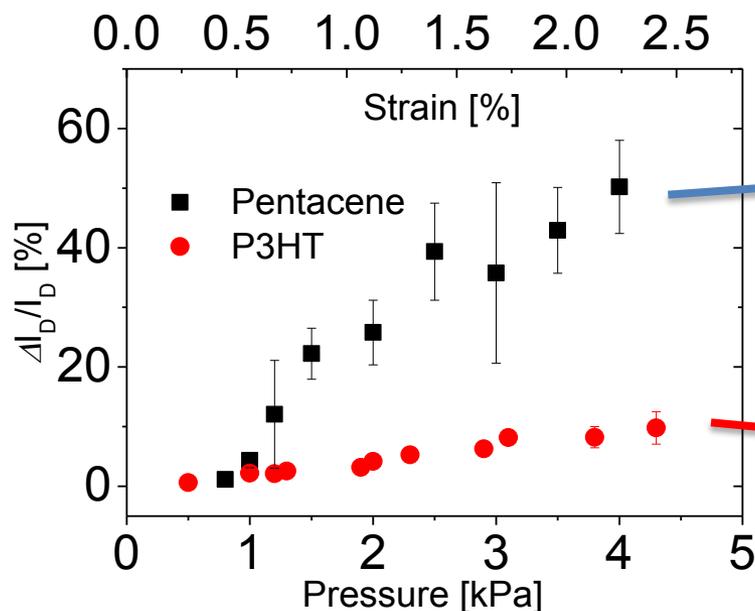
Effect of strain on OTFTs: Pentacene vs P3HT



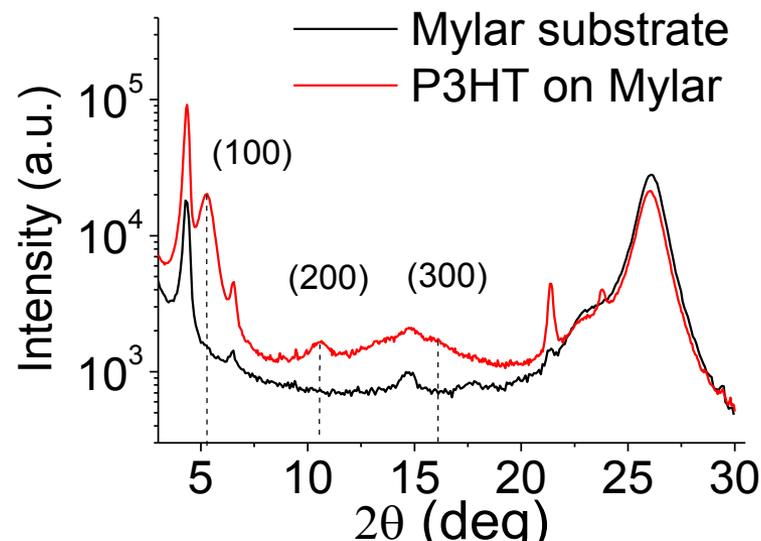
Effect of strain on OTFTs: Pentacene vs P3HT



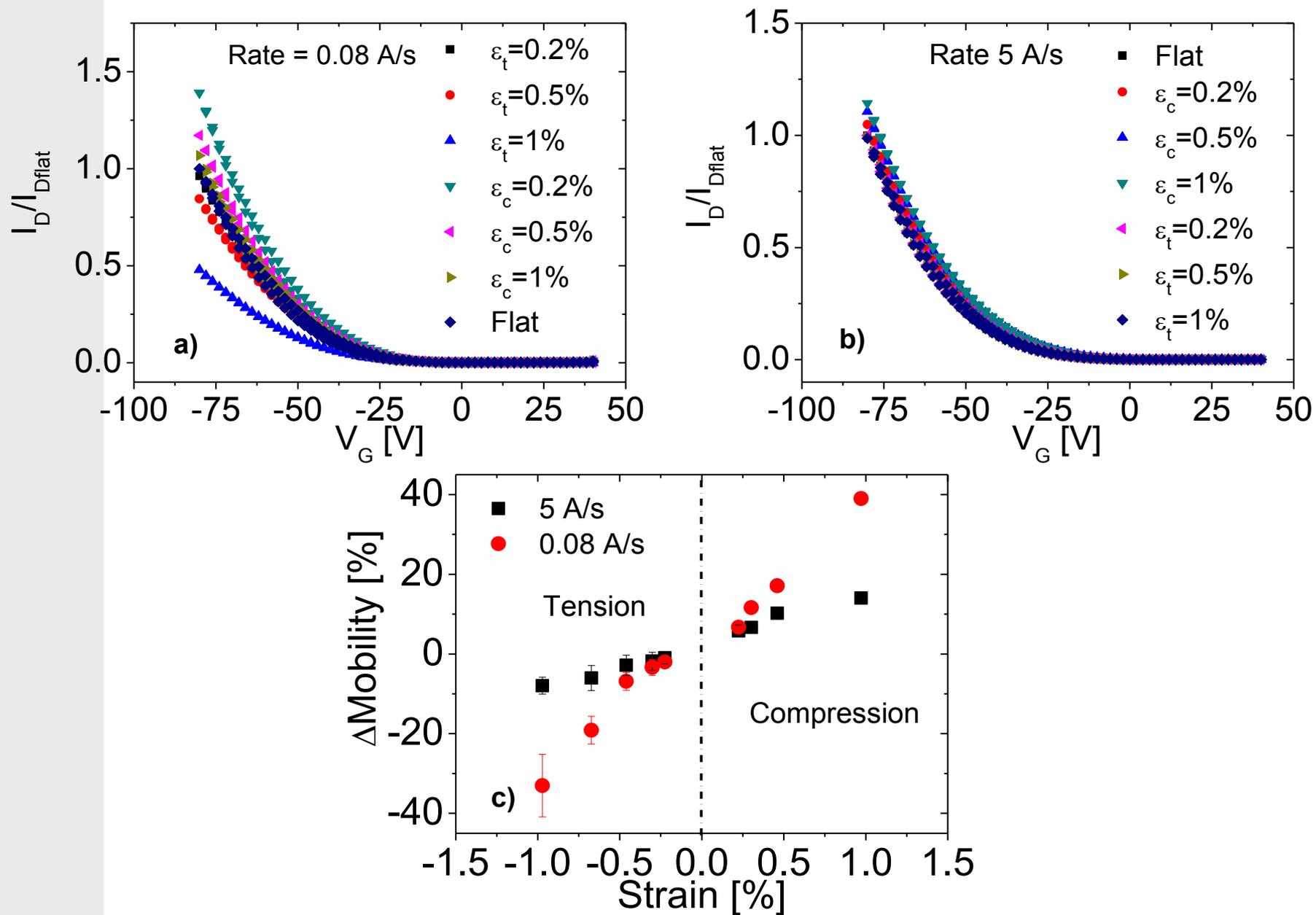
Effect of strain on OTFTs: Pentacene vs P3HT



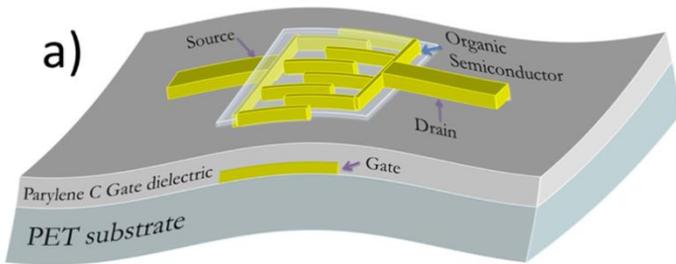
- **Pentacene devices are characterized by a much higher sensitivity**
- **P3HT disordered films, with very small grain dimensions showed a much lower sensitivity**



Tension – compression @ different rates

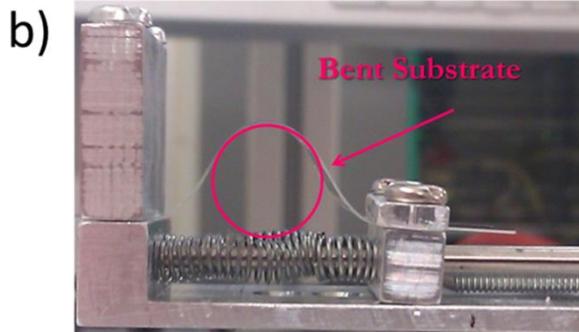


Inducing morphological changes



Pentacene based devices

As sensitivity to strain seems to be related to morphology, we have **intentionally modified the morphology** by changing the deposition rate



0.08 Å/s

a)

0.5 Å/s

b)

5 Å/s

c)

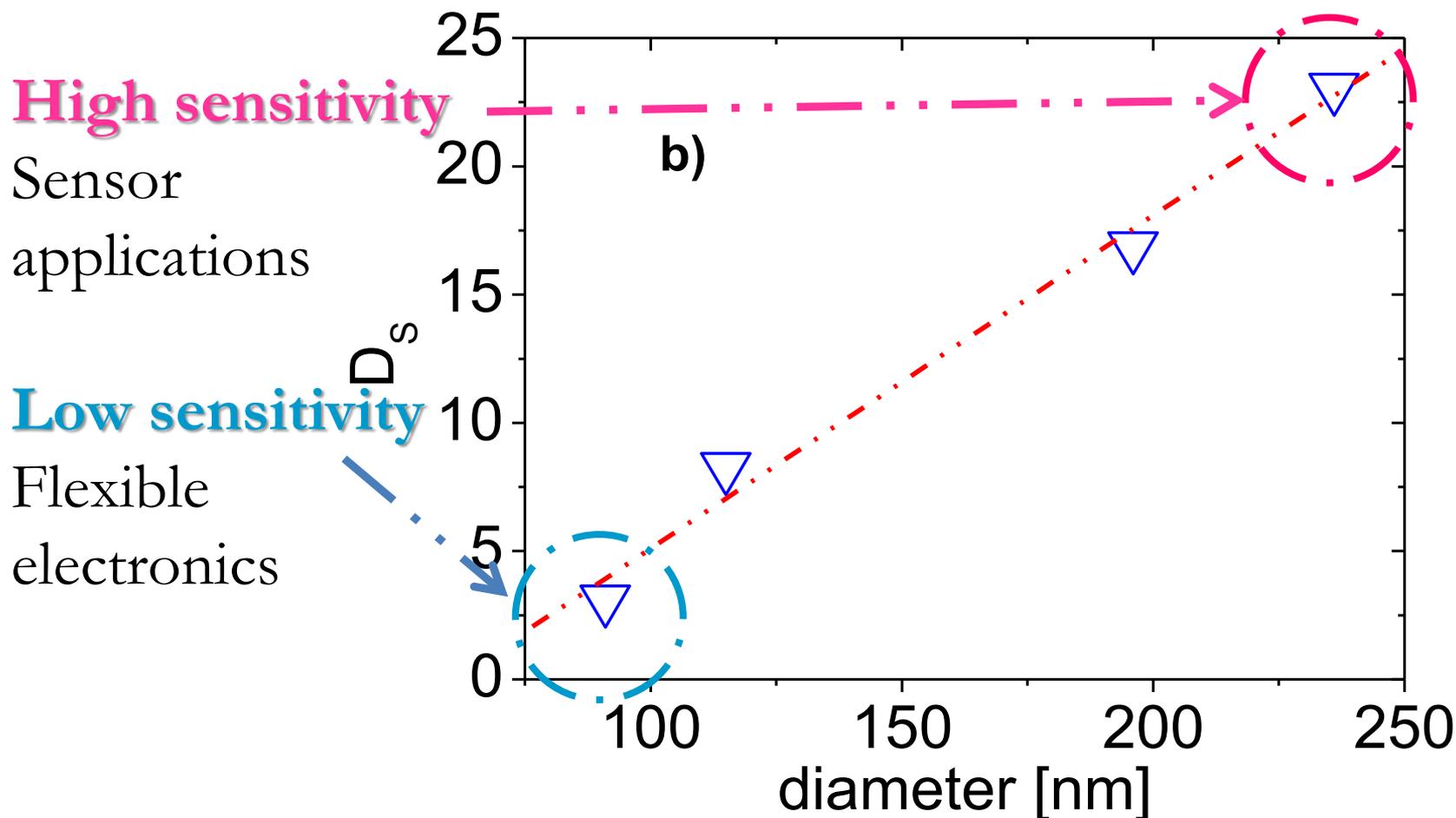
500 nm

11 Å/s

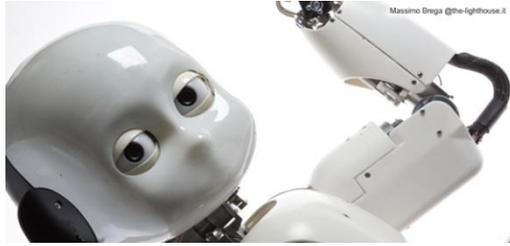
d)

Tuning the sensitivity

Sensitivity can be finely tuned by setting the deposition parameters



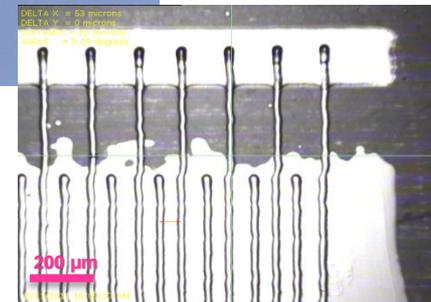
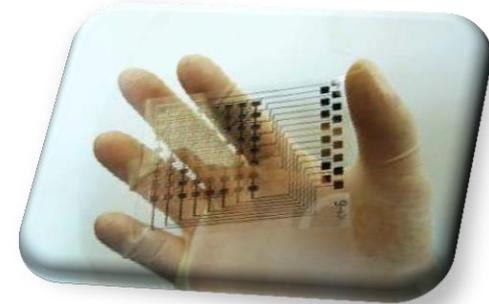
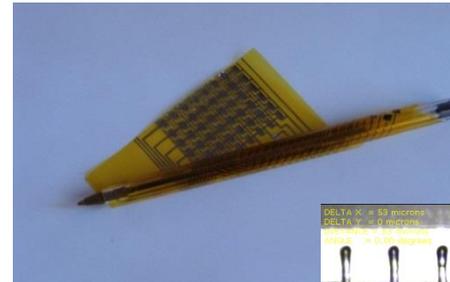
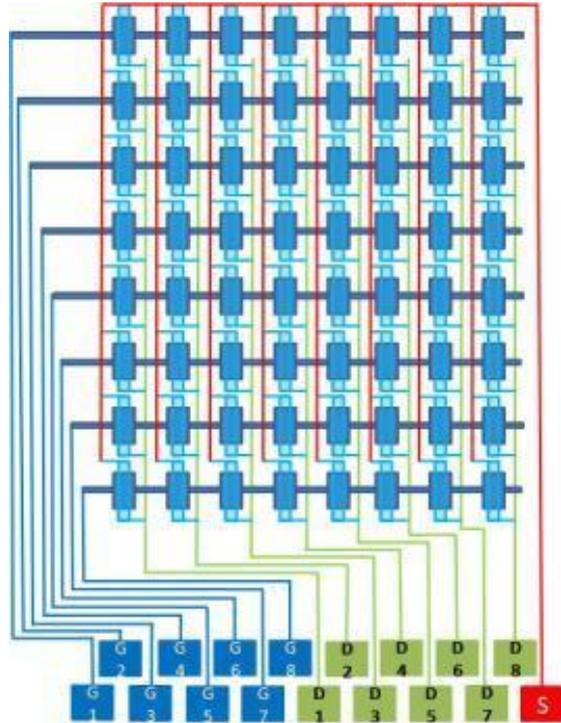
Applications: Artificial robot skin



Develop a highly flexible, compliant system for tactile transduction
Inkjet printed matrices and arrays of OTFTs on plastic substrates



Skin-based Technologies and Capabilities for Safe, Autonomous and Interactive Robots



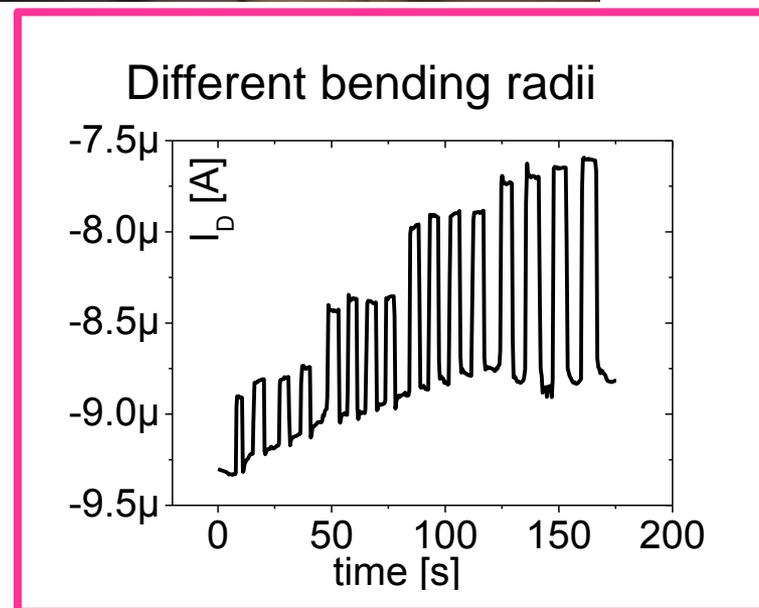
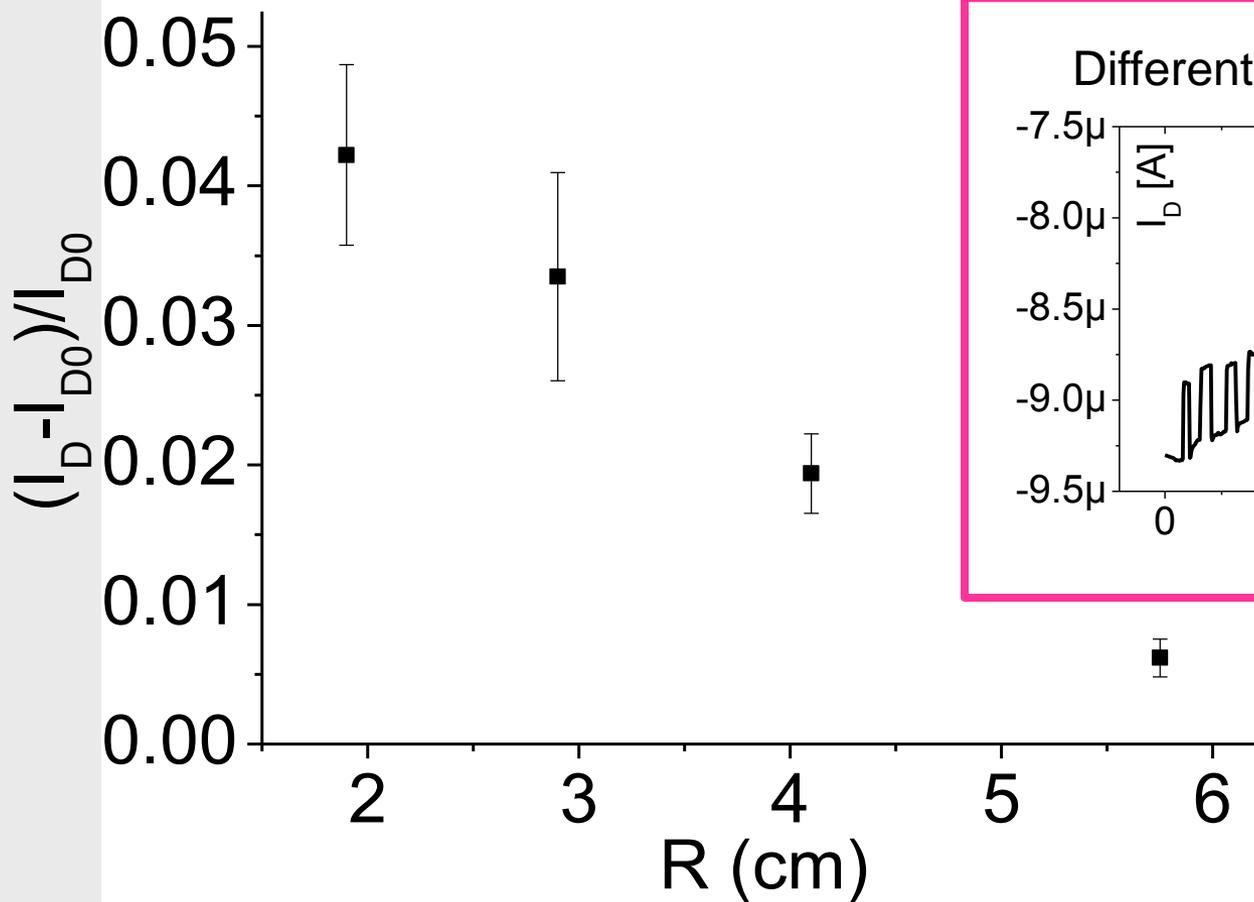
Mechanical sensing applications

The flexible devices can be transferred into a fabric and sewn



The sensorised fabric is still highly flexible and can be sewn on a glove for measurements

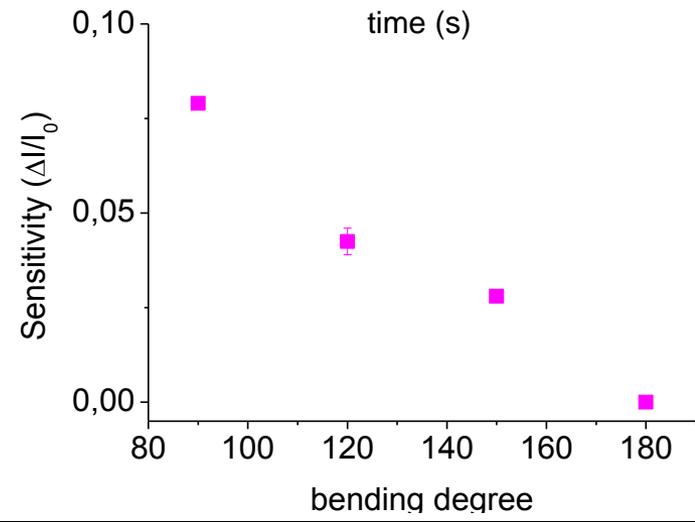
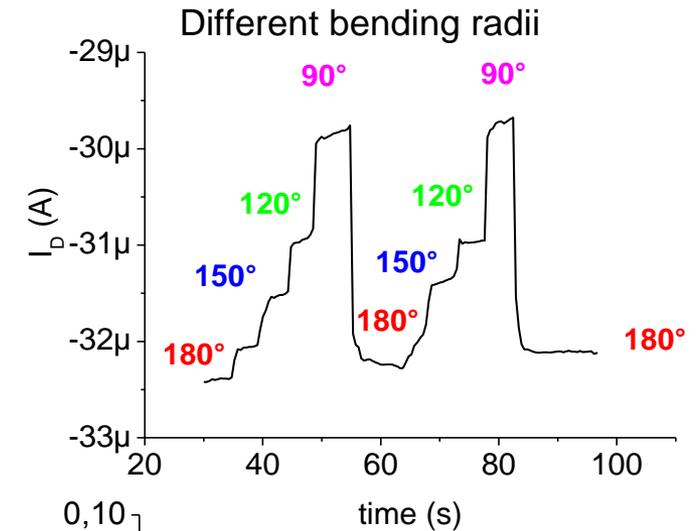
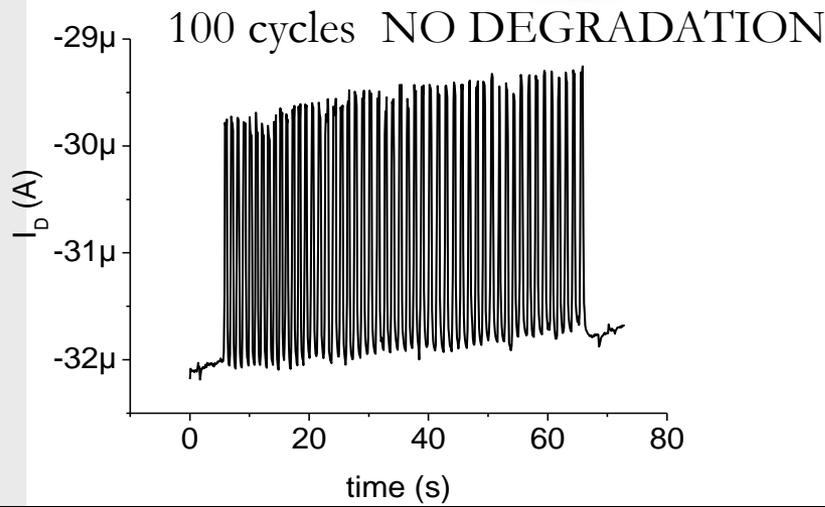
Applications: sensing glove



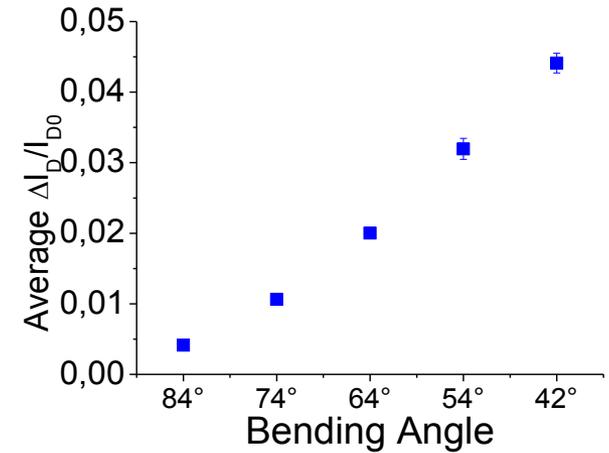
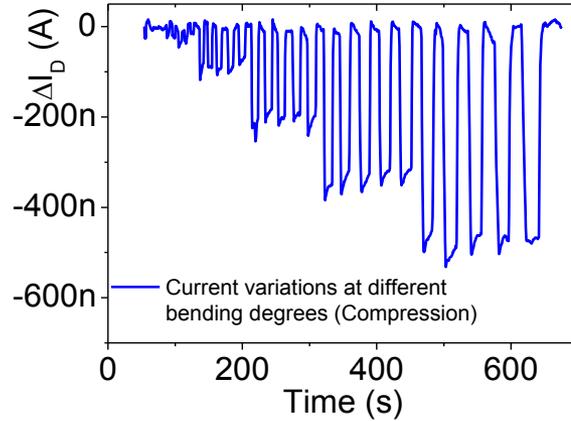
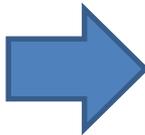
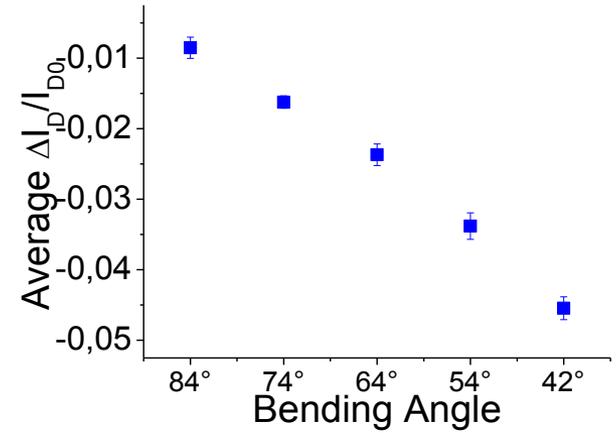
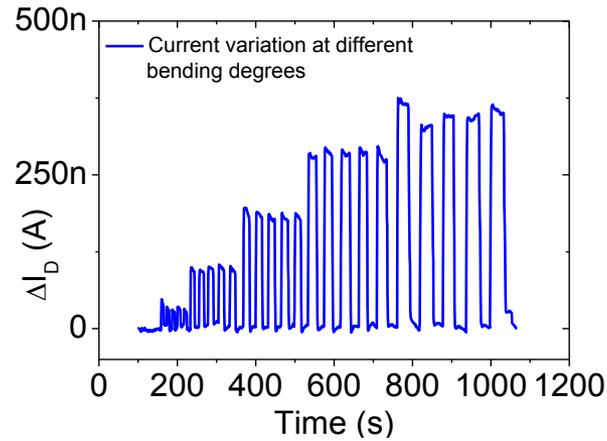
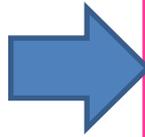
■

Applications: joints motion

Sensor applied onto a ribbon can be transferred onto clothes for **joints motion monitoring**



Applications: sensing glove



Is it possible to minimize the effect of mechanical deformation?

- Geometry and layout of the device
- Morphological and structural properties of the organic semiconductor layer

Geometry and layout of the device

Surface strain depends on the bending radius, but also on the substrate thickness!!!

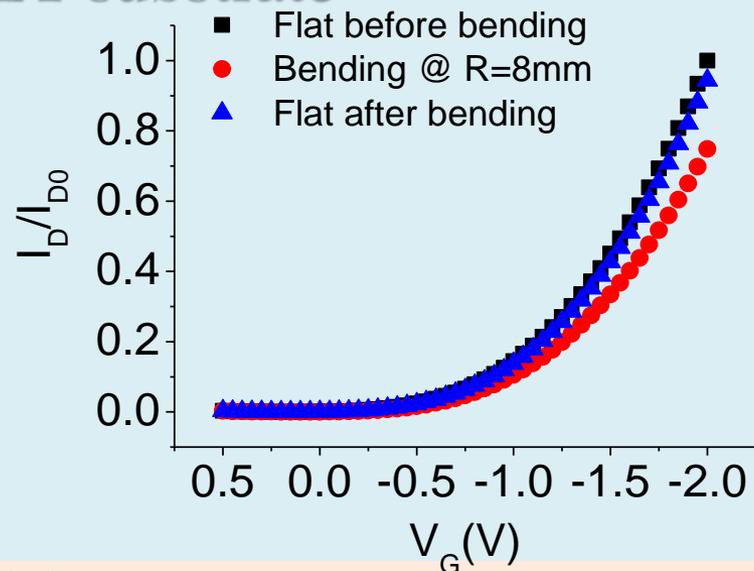
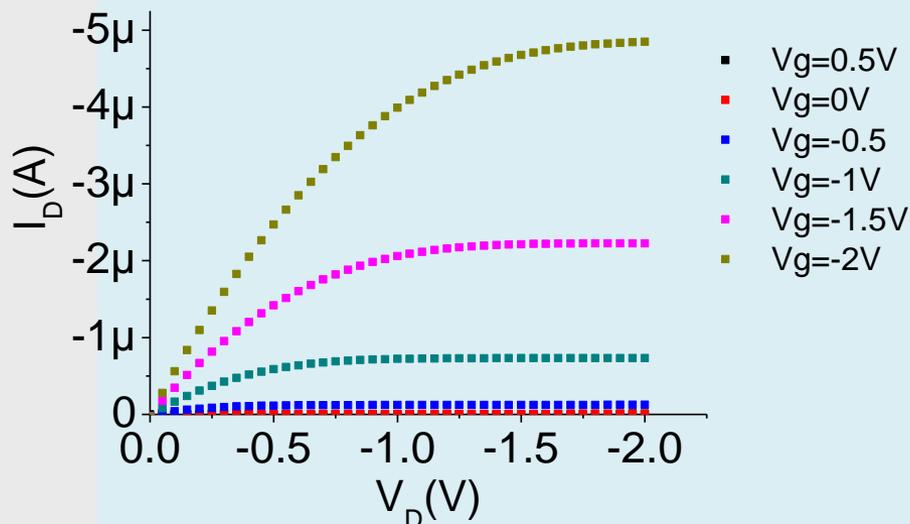
$$\text{Strain} = \left(\frac{d_f + d_s}{2 * R} \right) \frac{(1 + 2\eta + \chi\eta^2)}{(1 + \eta)(1 + \chi\eta)} \quad \longrightarrow \quad \text{Strain} = \left(\frac{d_f}{2 * R} \right)$$

Two different approaches:

- Neutral strain position
- Thin substrates

Strain sensitivity in low voltage OTFTs

OTFTs fabricated on 175 μ m PET substrate



OTFTs fabricated on 1.5 μ m PET substrate

