

Riassunto lezione precedente

Le proprietà di legame degli elementi chimici dipendono dalla loro configurazione elettronica esterna

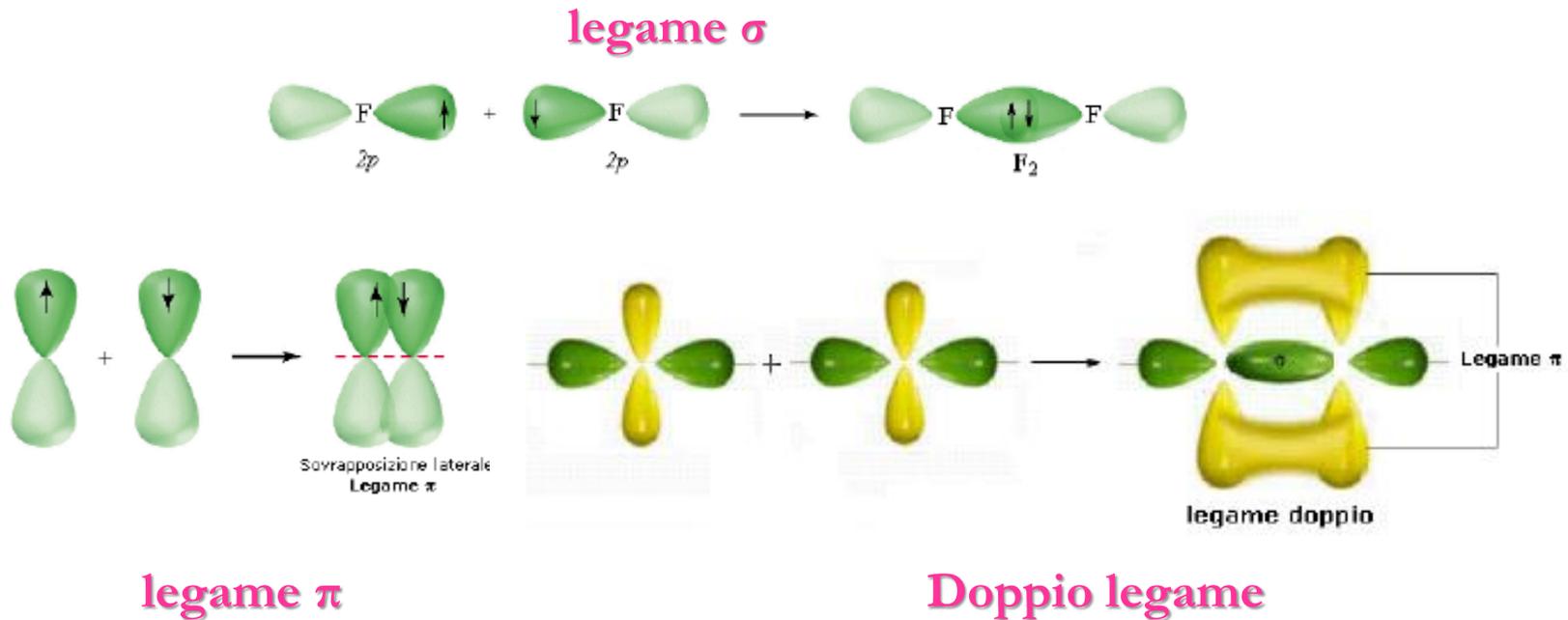
In particolare, dipendono dalla loro valenza, ovvero da quanti elettroni sono presenti nella shell più esterna

Questi elettroni saranno coinvolti nei legami chimici

A seconda della configurazione elettronica esterna gli atomi tendono a cedere, o acquisire, o condividere elettroni, con il fine di ottenere una configurazione stabile → completare la shell esterna

Tra i vari legami a noi interessa il legame covalente (molecole organiche, legami covalenti)

Legami σ e π



un legame σ lungo la congiungente i due nuclei ed un legame π costituito da due nuvole elettroniche disposte simmetricamente (sopra e sotto)

In definitiva, nel caso in cui la densità elettronica si concentri **sull'asse internucleare**, si parla di **legame σ** , nel caso si concentri **sopra e sotto l'asse internucleare** si parla di **legame π**

Gli orbitali molecolari

La teoria dell'orbitale molecolare è una teoria quantomeccanica del legame covalente che **permette di descrivere lo stato di legame di molecole che la teoria VB non è in grado di giustificare**

La combinazione di orbitali atomici di atomi differenti va a **FORMARE ORBITALI MOLECOLARI (OM)**, Tali che i loro **ELETTRONI APPARTENGONO ALL'INTERA MOLECOLA E NON AL SINGOLO ATOMO (ORBITALE DI VALENZA)**

Le superfici limite degli orbitali molecolari sono policentriche, abbracciando tutti i nuclei della molecola, a differenza di quelle degli OA che sono monocentriche, ovvero riferite a un solo nucleo.

In altre parole **tutti gli elettroni della molecola risentono dell'attrazione di tutti i nuclei** e ciascun elettrone contribuisce a tenere insieme tutta la molecola

Gli orbitali molecolari

Teoria dell'orbitale molecolare (MO-LCAO)

Il metodo di approssimazione più semplice e normalmente utilizzato è noto come **L.C.A.O.** (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) e per sottrazione (interferenza distruttiva)** generando le funzioni d'onda di altrettanti orbitali molecolari

Isolanti: legami σ

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

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

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

Semiconduttori: legami π

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

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

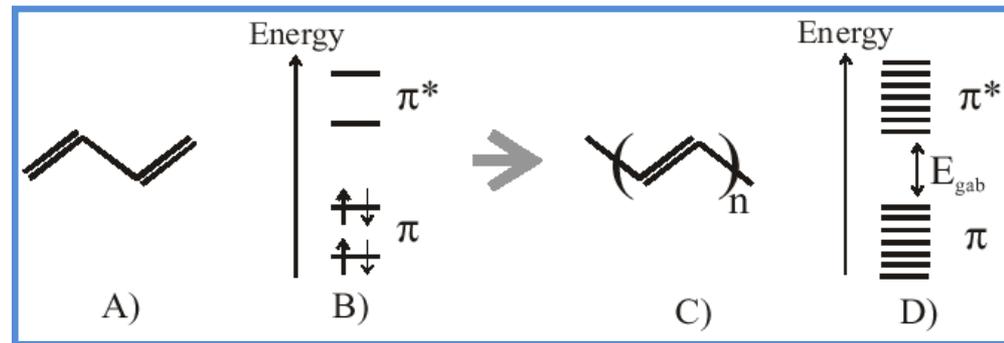
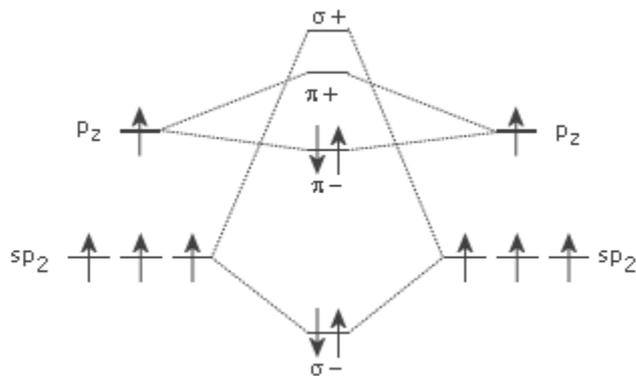
L'energia necessaria alla realizzazione di un tale salto potrà essere fornita agli elettroni da una radiazione luminosa o da un potenziale esterno applicato

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

Formazione del Band Gap →

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

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

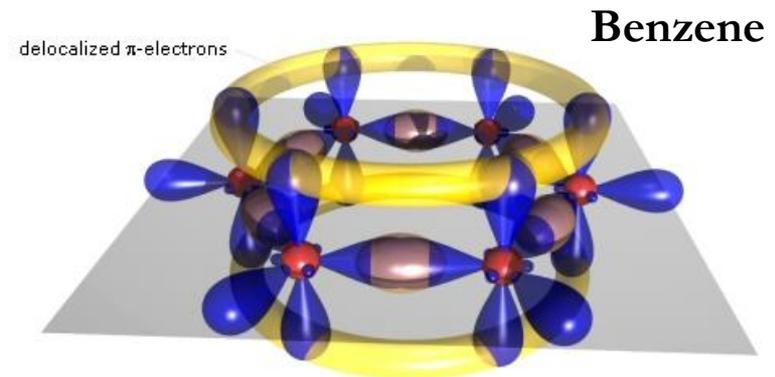
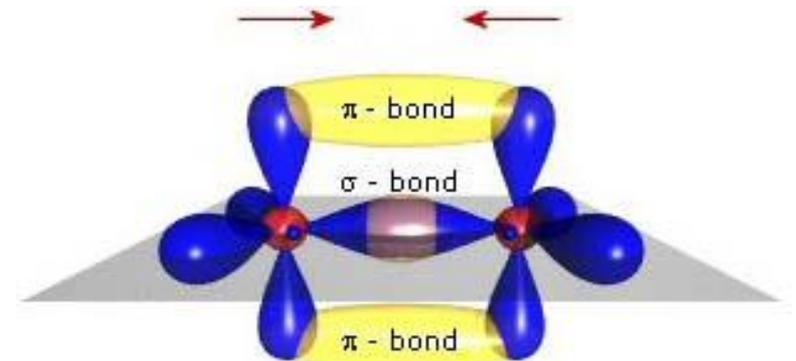


Ogni atomo di carbonio usa i due legami singoli per unirsi ad un atomo di idrogeno e ad un atomo di carbonio e il legame doppio per legarsi ad un altro carbonio

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

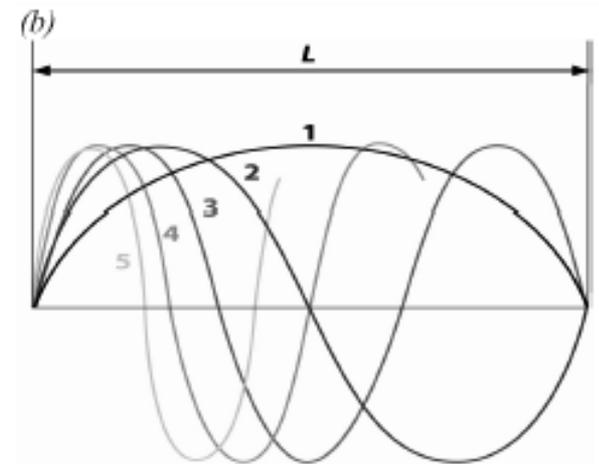
Lunghezza di coniugazione → più piccolo segmento di catena caratterizzato da una perfetta alternanza di legami doppi e singoli



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 più piccolo 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



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

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 $N/2$

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

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

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

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. 2015/2016

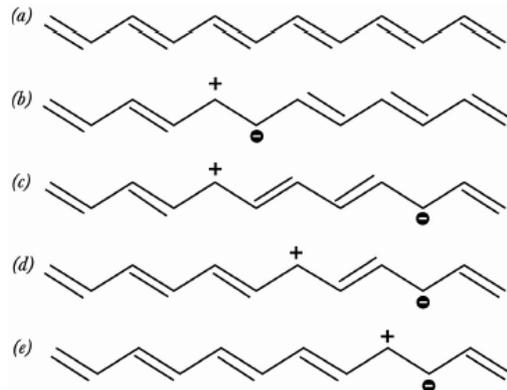
Il polarone

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

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

Tale deformazione è chiamata **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



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

Il polarone

Il polarone, in analogia ai portatori di carica nei semiconduttori inorganici, può essere visto come un portatore di carica libero di muoversi all'interno della catena polimerica in cui ha avuto origine.

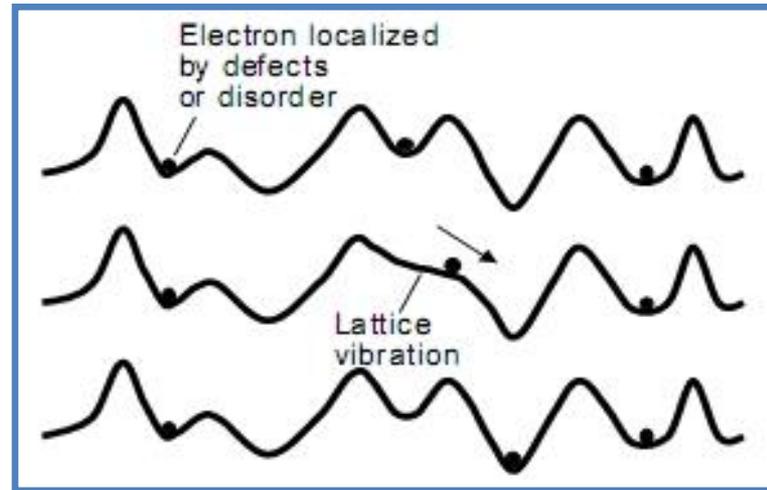
Una carica durante il suo moto interagisce con il reticolo generando una sorta di polarizzazione nello stesso.

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

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

La mobilità nel materiale organico, e quindi la conducibilità, è fortemente limitata dalla presenza di queste quasiparticelle (polaroni)

Il polarone



Hopping

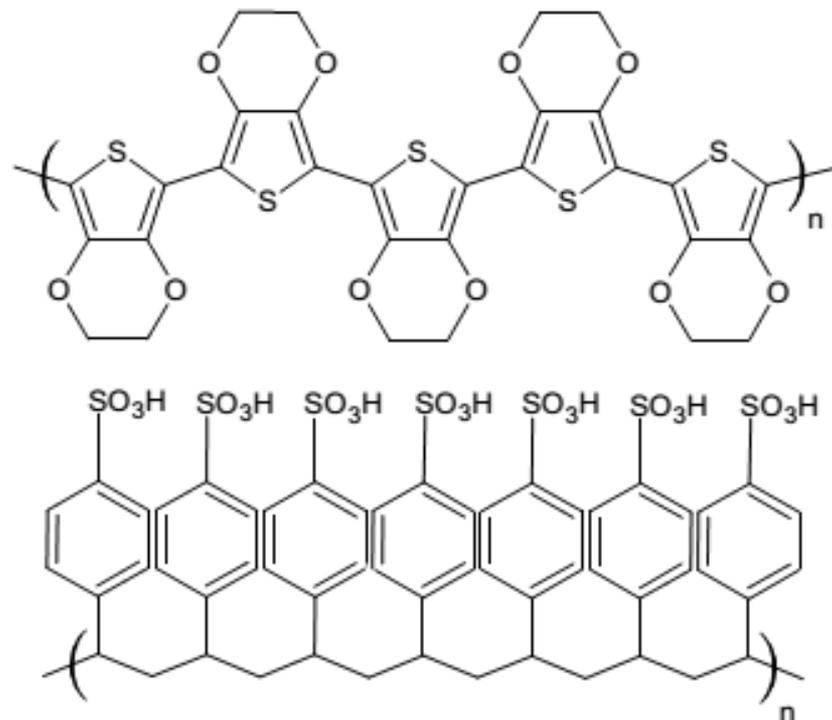
Un portatore di carica (polarone) può spostarsi all'interno della catena polimerica e tra catene adiacenti mediante una **successione di salti**

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

I polimeri conduttori

Come già detto, i polimeri organici possono essere opportunamente modificati (dopati) in maniera tale da aumentarne la loro conducibilità intrinseca

Uno degli esempi più classici è il polimero conduttore Poly(3,4-ethylenediothiophene):Poly(stirenesulphonate) **PEDOT:PSS**



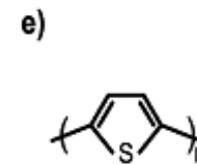
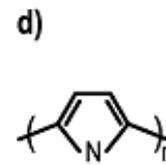
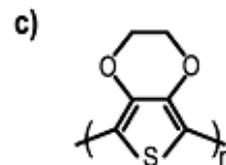
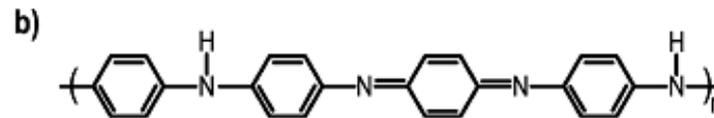
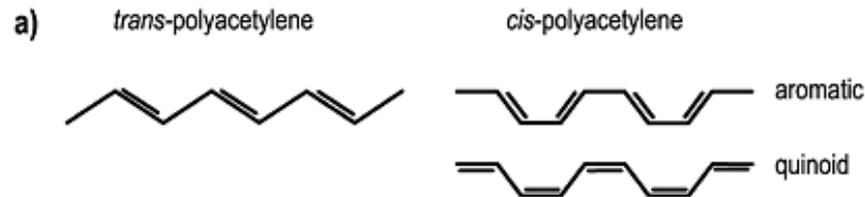
Doping nei polimeri

Affinchè vi sia trasporto di carica deve esserci coniugazione nella molecola (legami π).

La coniugazione fa sì che vi sia delocalizzazione degli elettroni

Maggiore è la lunghezza di coniugazione, maggiore è la delocalizzazione, migliore è il trasporto di carica

L'esempio più semplice di un polimero coniugato è una catena lineare



Doping nei polimeri

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

Il doping in realtà può essere fatto in differenti maniere:

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

I primi due metodi sono di gran lunga quelli più utilizzati

I polimeri possono essere dopati sia p che n

L'ossidazione induce un doping di tipo p

Doping nei polimeri

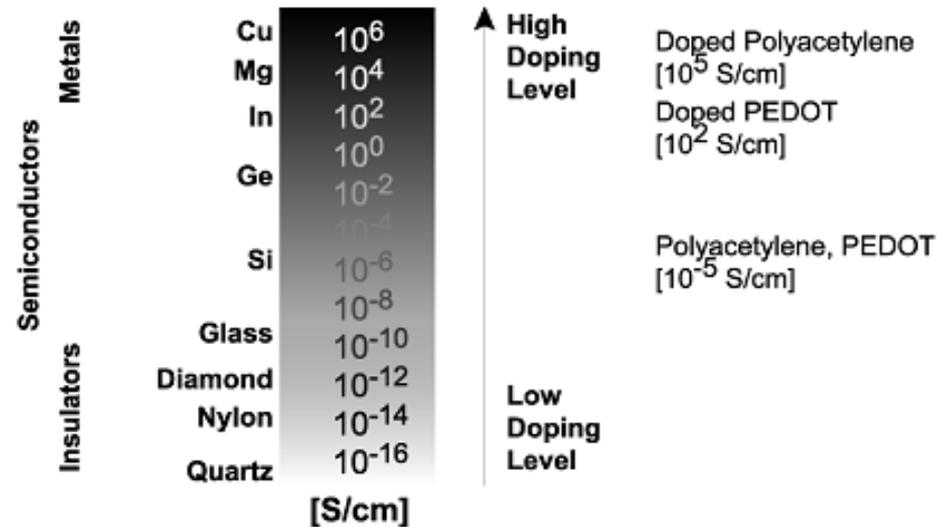


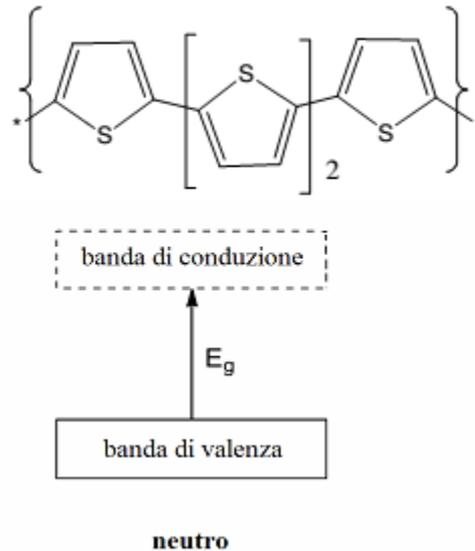
Figure 2. Conductivity levels of polyacetylene and PEDOT. In comparison, conductivity of some other materials is given, from very good insulators to metallic conductors.

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

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

È un processo, reversibile, di ossido-riduzione

Doping nei polimeri



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

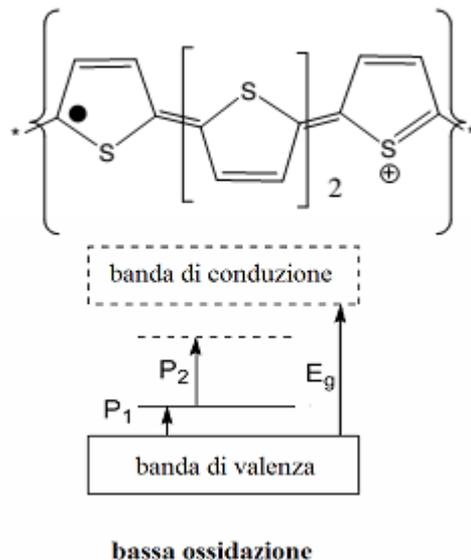
Doping nei polimeri

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

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

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

POLARONE



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

- Aumento mobilità
- Effetto elettrocromico

Doping nei polimeri

Tramite doping è quindi possibile incrementare la conducibilità di un polimero

$$\sigma = ne\mu$$

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

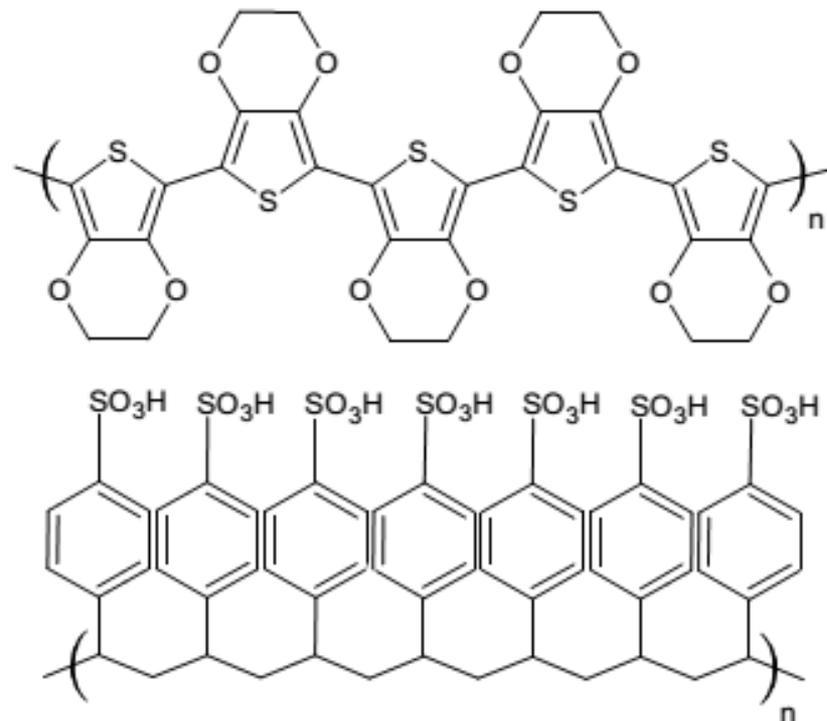
In realtà, nei polimeri, se la concentrazione di portatori è molto elevata essi possono interagire tra di loro e inducono una diminuzione della conducibilità

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

Doping nei polimeri

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

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



I polimeri conduttori

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

Il PEDOT è un polimero coniugato della famiglia dei politiofeni

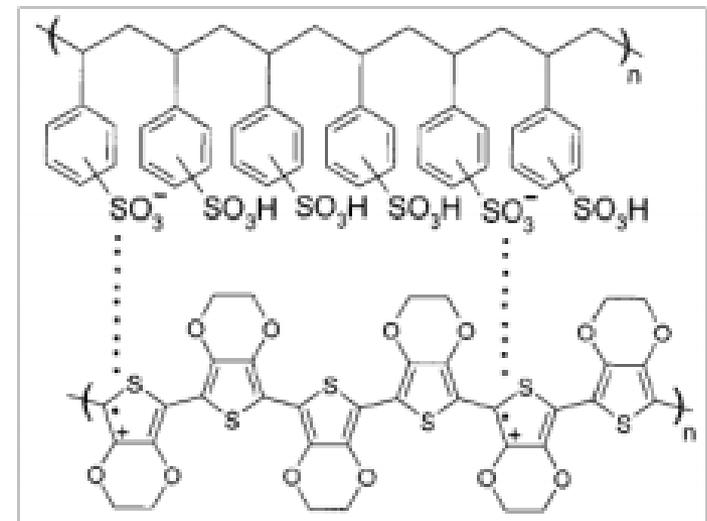
Di suo è un polimero semiconduttore, ed è inoltre insolubile

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

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

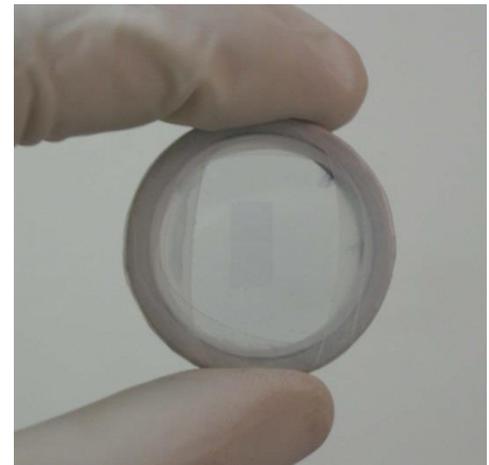
Si crea un blend polare e solubile in acqua

PEDOT⁺:PSS⁻



II PEDOT:PSS

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



I polimeri conduttori

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

Purtroppo però il PSS è un materiale isolante!

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

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

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

I polimeri conduttori

Tra i vari additivi utilizzati in letteratura riportiamo:

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

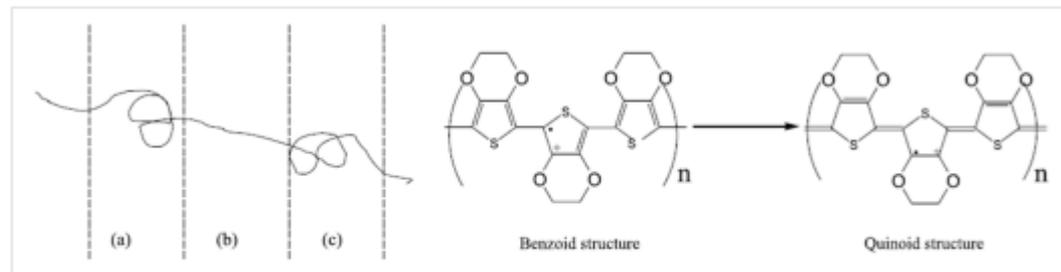


Figure 2.18: (Left) Schematic of untreated PEDOT chain coil conformation((a) and (c)) and EG-treated PEDOT chain linear conformation. (Right) Scheme of transformation of the PEDOT chain from the benzoid to the quinoid structure. [13]

I polimeri conduttori

Ethilene Glicole

Contribuisce ad incrementare la conducibilità del film

Rende il film insolubile in acqua

Motivi:

Modifiche morfologiche nel film, riduzione dello spessore delle isole di PSS, incremento della probabilità di hopping

Modifica della morfologia, allungamento delle catene tiofeniche, che normalmente tenderebbero ad attorcigliarsi tra loro

I semiconduttori organici

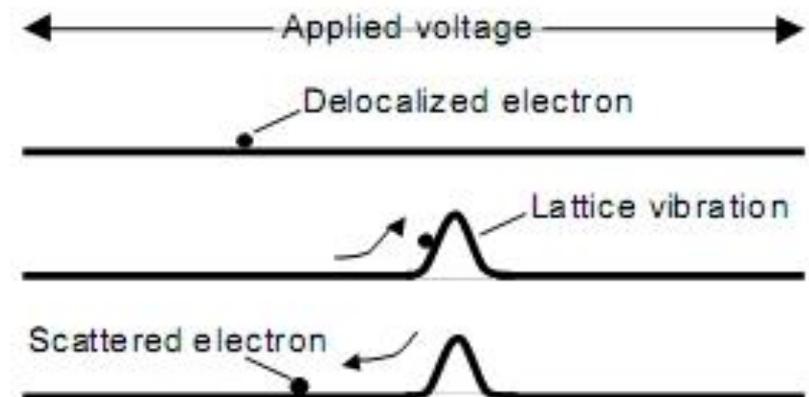
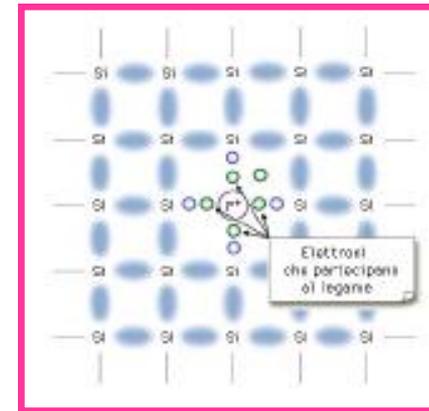
Inorganici vs organici

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

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

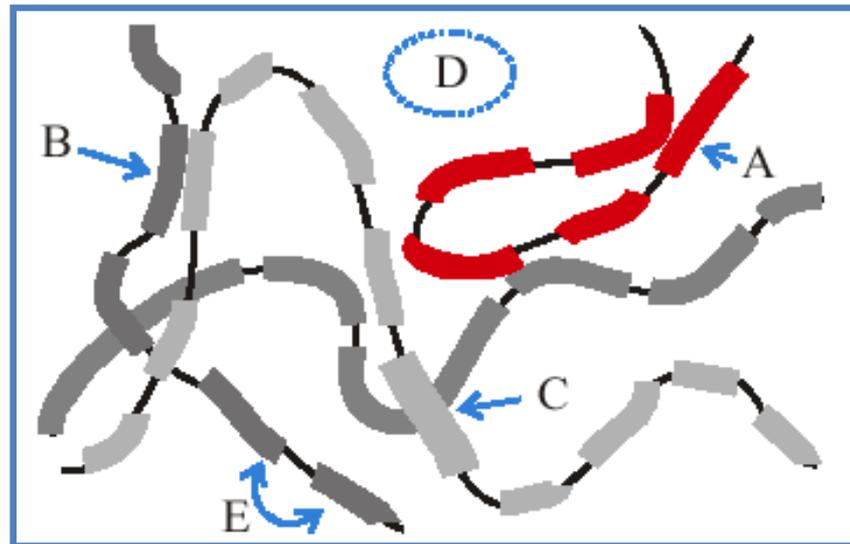
I portatori di carica si muovono come *onde piane delocalizzate* e sono caratterizzati da mobilità elevate

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



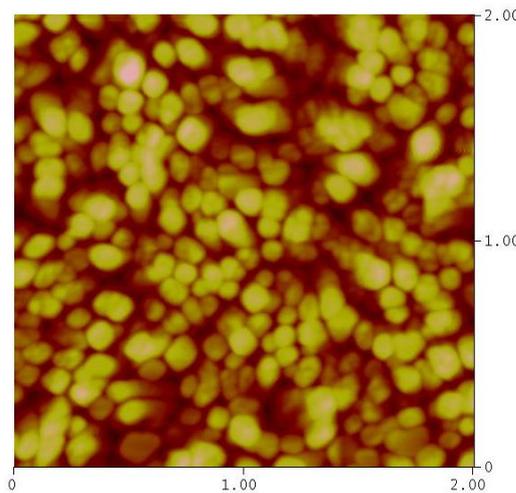
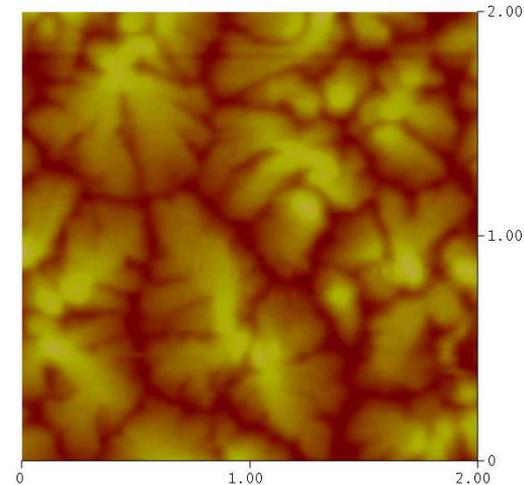
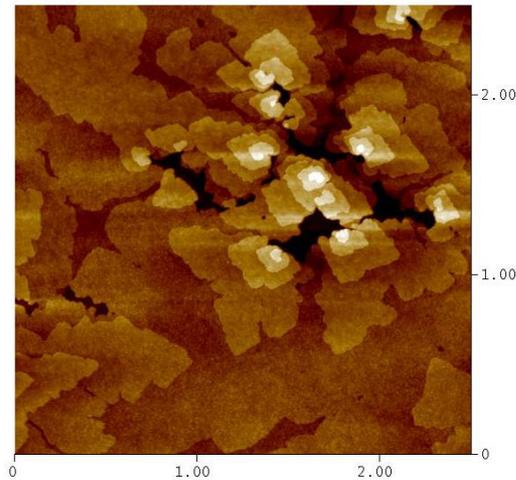
I semiconduttori organici

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



Differenti tipologie di morfologia

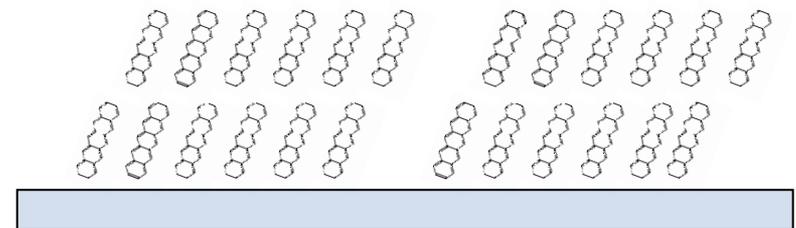
Il trasporto di carica negli organici dipende fortemente dalle caratteristiche morfologico/strutturali del film organico



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

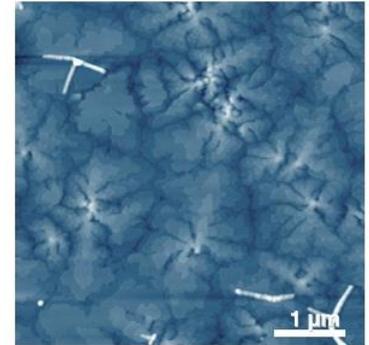
Morfologia ordinata, terrazze

Morfologia a grani

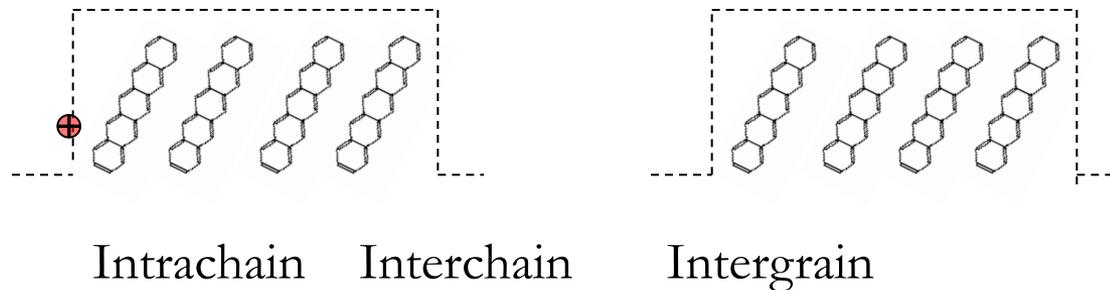


Proprietà morfologico/strutturali del semiconduttore:

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



Pentacene su SiO₂



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

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

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

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

$$\delta(x) = \delta_0 \exp \left[\frac{qV(x)}{kT} \right]$$

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: 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.

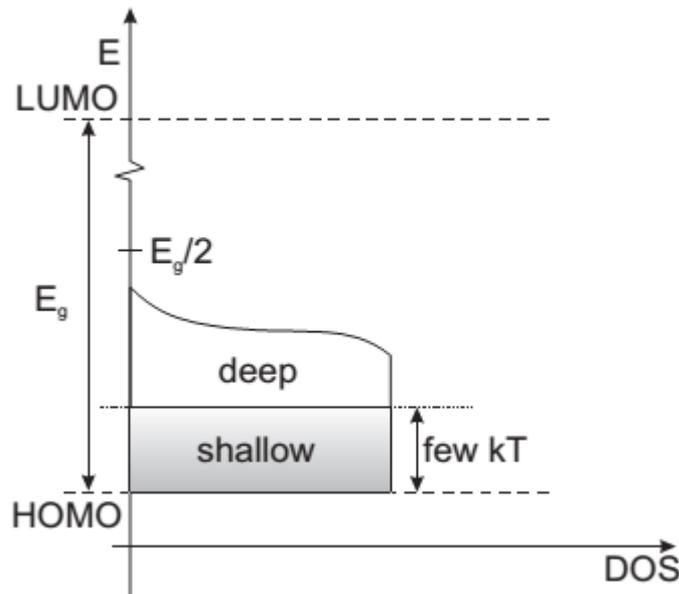
È necessario introdurre un nuovo modello di trasporto di carica nei film organici

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

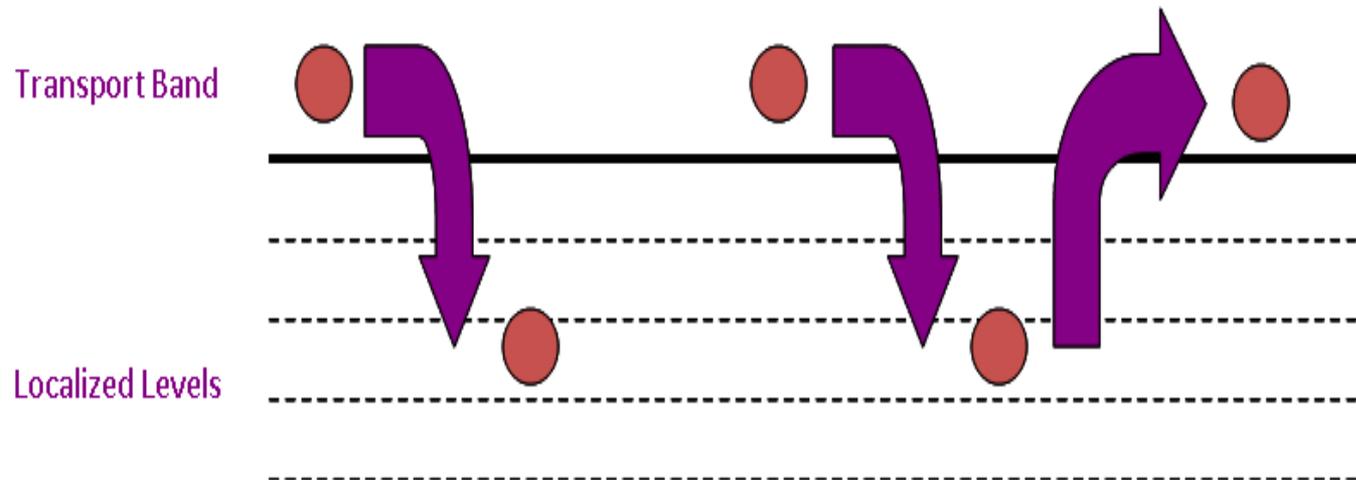
Il modello assume che il trasporto di carica avvenga per stati estesi, ma la maggior parte della carica iniettata è intrappolata in stati localizzati dentro il band gap



- 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 divide 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

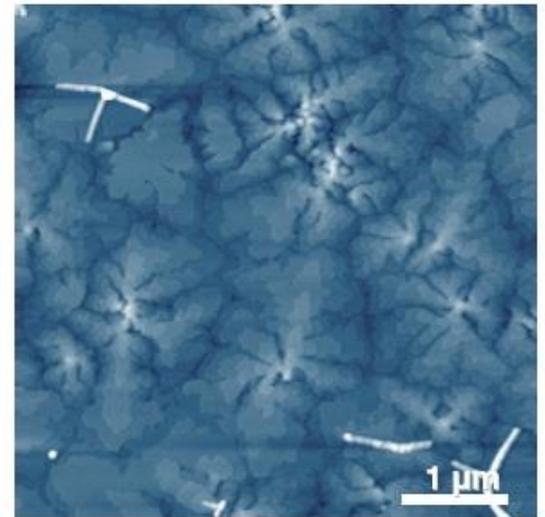
Il modello, che venne ripreso di recente da Horowitz per i semiconduttori organici, descrive un film organico:

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

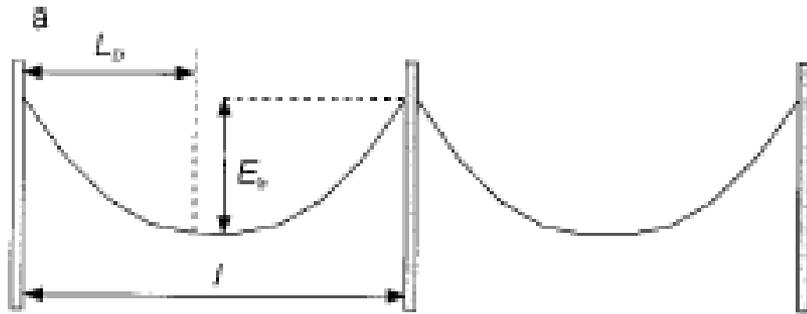
Inoltre:

- alte T domina emissione termoionica
- basse T tunneling



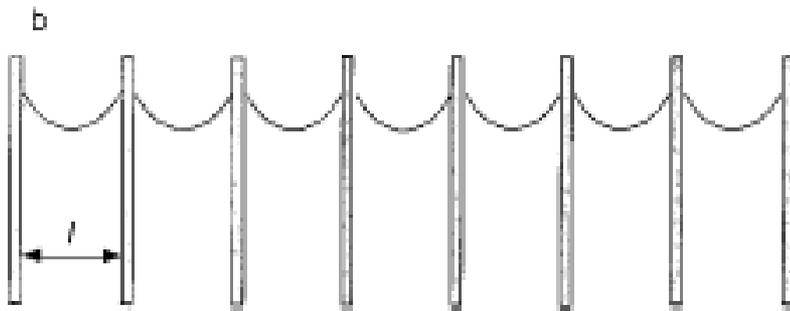
Pentacene su SiO₂

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

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

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

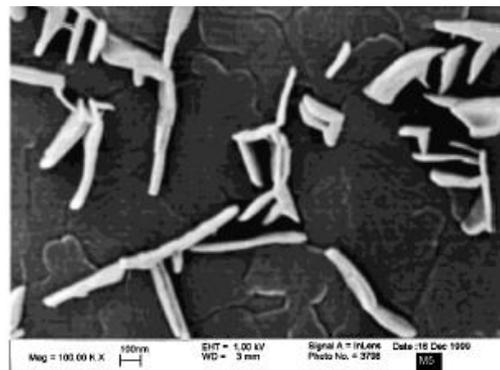
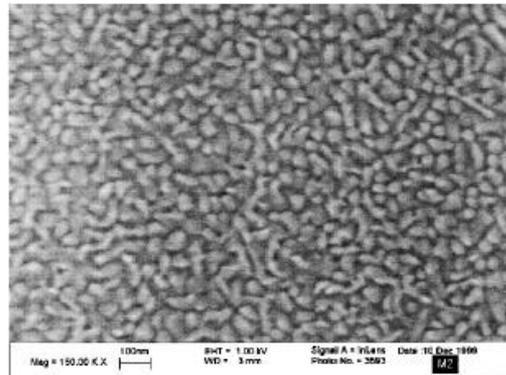
v = velocità media degli elettroni

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

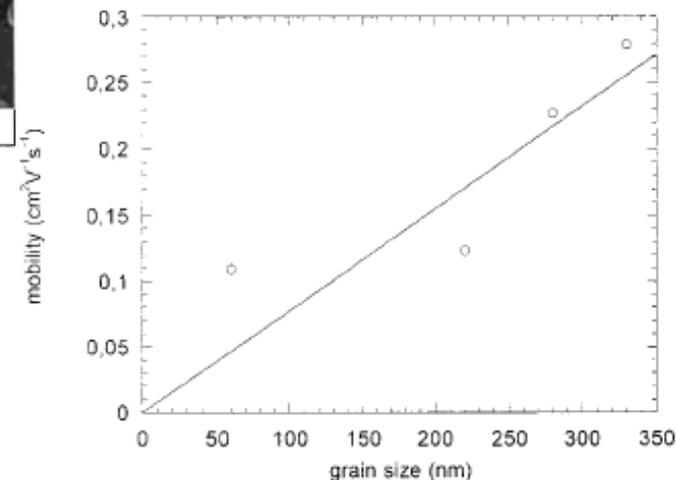
Hopping: MTR

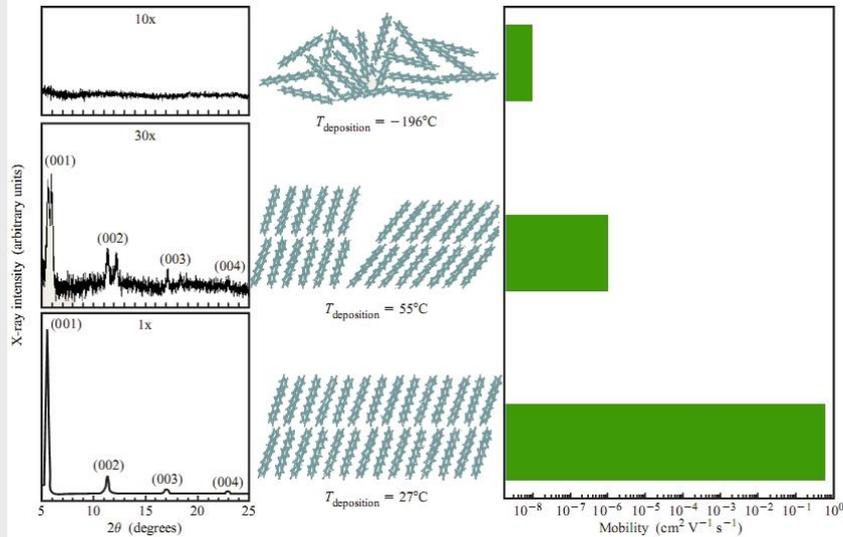
Proprietà elettriche dipendono dalle proprietà morfologiche del film!

**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

