

Corso di Tecnologie e Dispositivi Elettronici Avanzati A.A. 2015/2016

Prof. Piero Cosseddu

email: piero.cosseddu@diee.unica.it

Dispense: <http://people.unica.it/pierocosseddu>

<http://people.unica.it/pierocosseddu/didattica/materiale-didattico/tecnologie-e-dispositivi-elettronici-avanzati/>

Organic Electronics

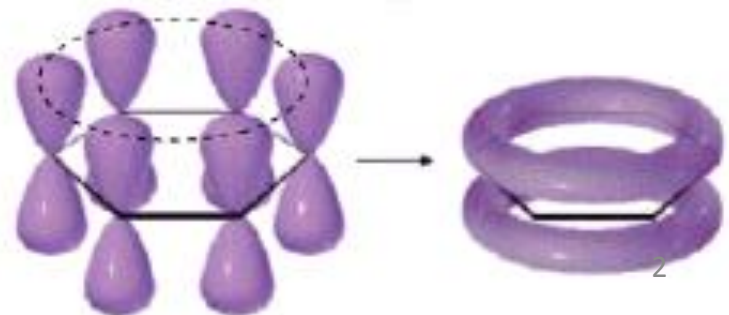
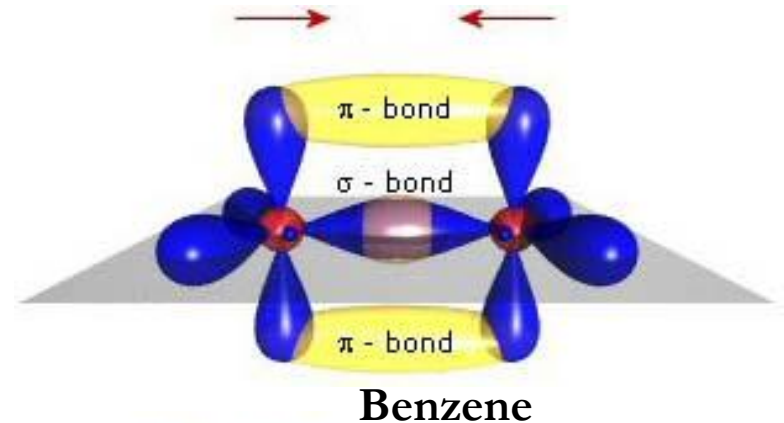
Organic Electronics → polimeri coniugati!
Atomo di Carbonio elemento fondamentale
Ibridazione sp^2 → legami σ e π

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

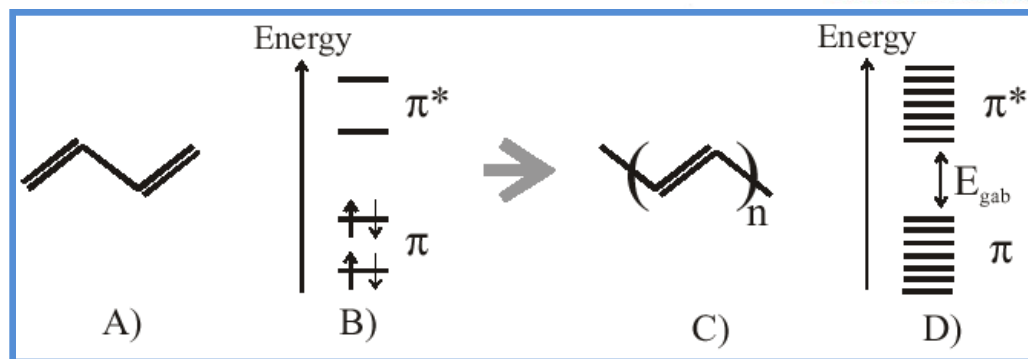
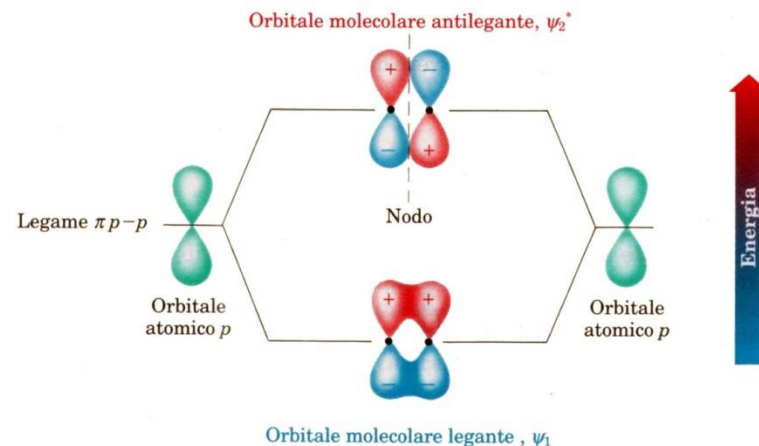
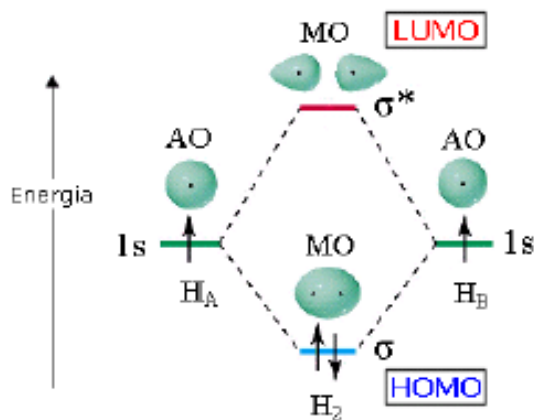
Non può esserci un legame doppio tra tutti gli atomi di carbonio adiacenti, ma questi legami si presenteranno alternati

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



HOMO e LUMO

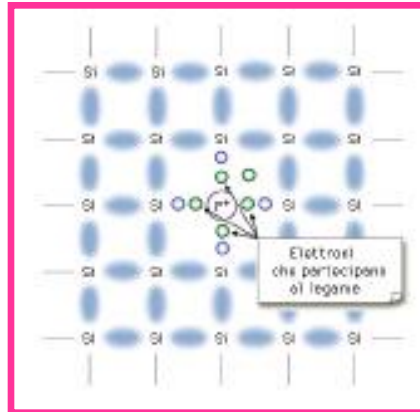


L'ultimo orbitale molecolare contenente elettroni è detto **HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)**

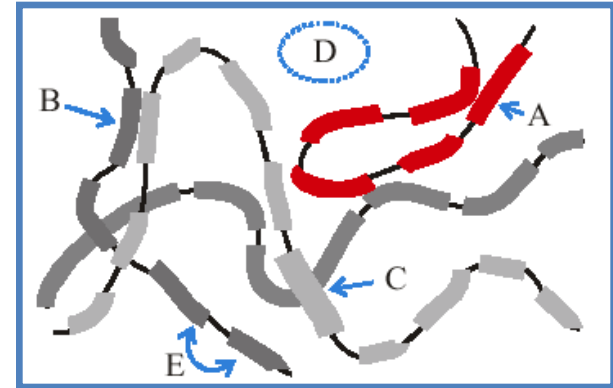
Il primo orbitale molecolare vuoto è detto **LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)**

HOMO e LUMO sono definiti orbitali molecolari di frontiera 3

Inorganici vs organici



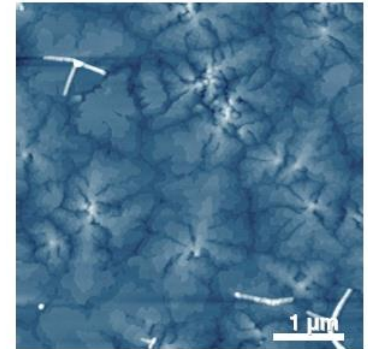
- Struttura perfettamente cristallina
- Bande di energia continue
- Limitato dallo Scattering:
Impurità
Fononi
- La mobilità diminuisce con l'aumento della temperatura



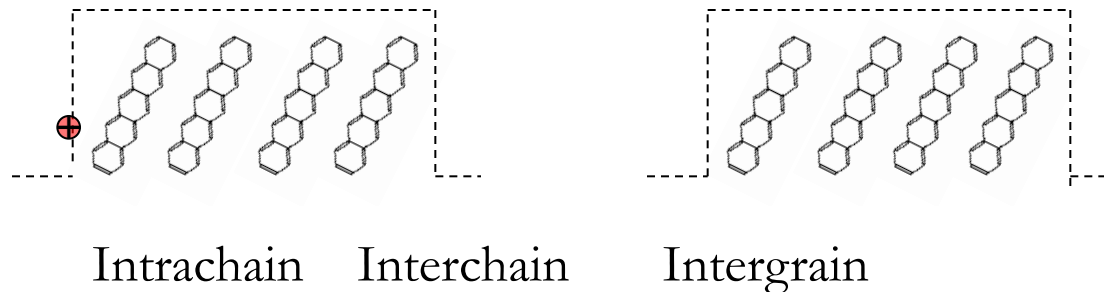
- Struttura non ordinata
- Bande di energia discrete
- Attivato dallo Scattering
- La mobilità aumenta con l'aumento della temperatura

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

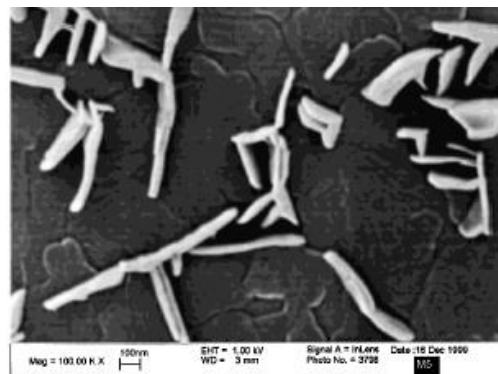
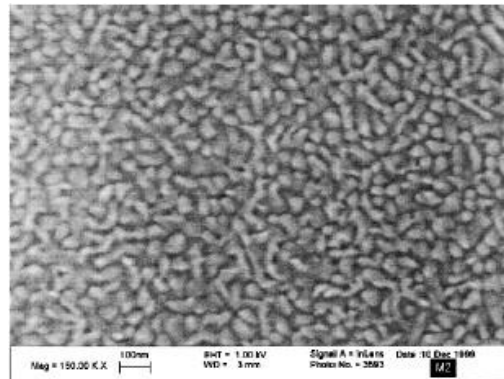


- 1) impacchettamento molecolare (pi-stacking)
- 2) crescita dei domini

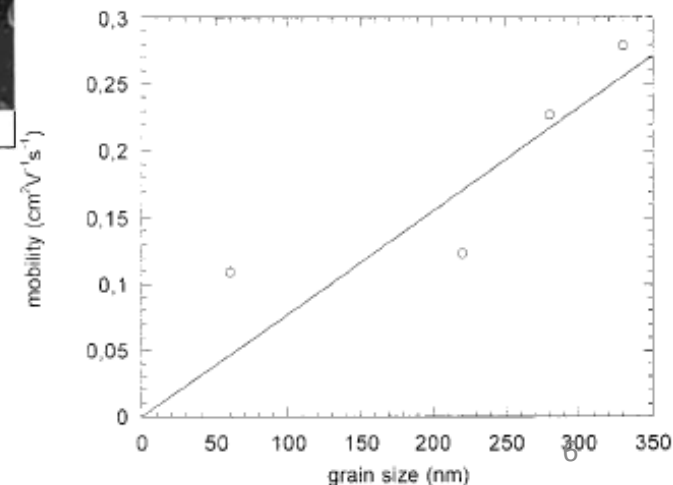
Hopping: MTR

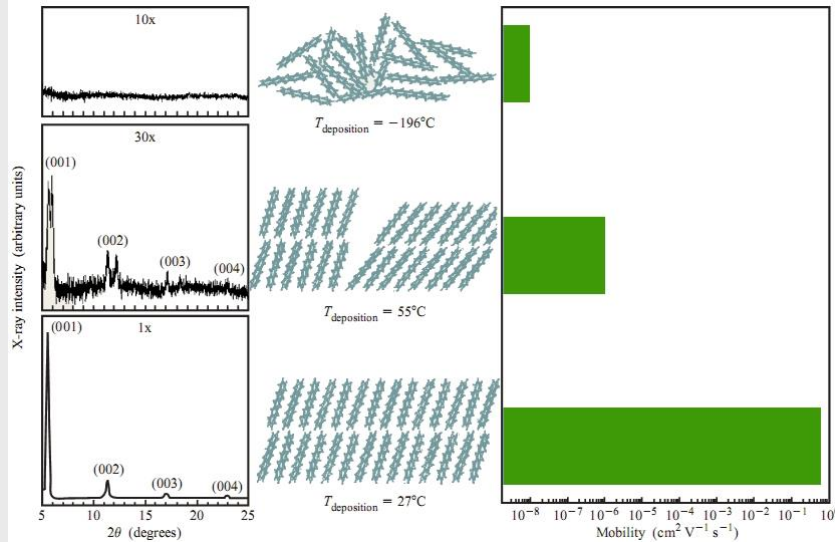
Proprietà elettriche dipendono dalle proprietà morfologiche del film!

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



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



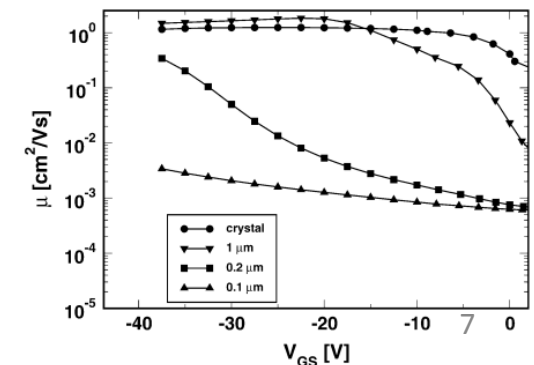
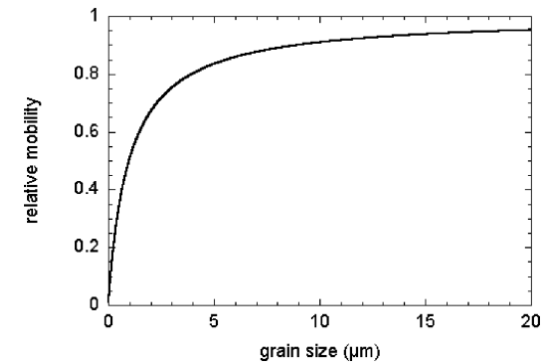


La mobilità nei dispositivi OFET è influenzata dalle caratteristiche morfologiche e strutturali dello strato attivo a film sottile

- Valore di mobilità
- Legame mobilità / temperatura

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

Dipendenza della mobilità rispetto alla tensione di gate



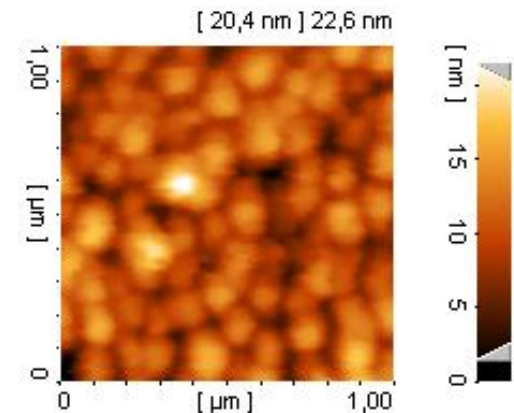
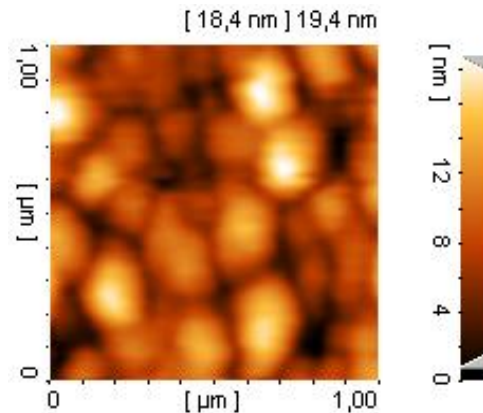
Correlazione morfologia-proprietà elettriche

Rate 0.2 Å/sec
Spessore 300Å

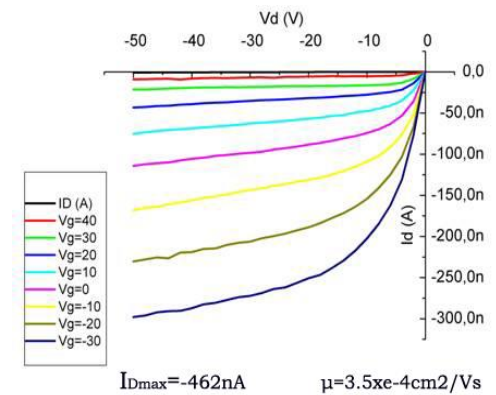
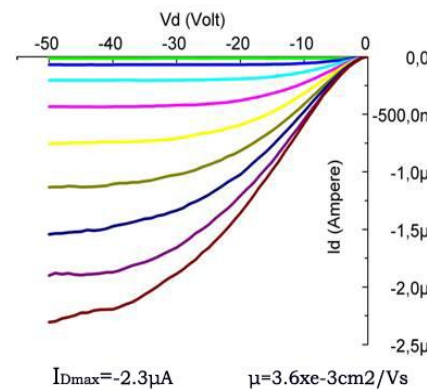
Transistor su Mylar®

Transistor su SiO₂

Morfologia



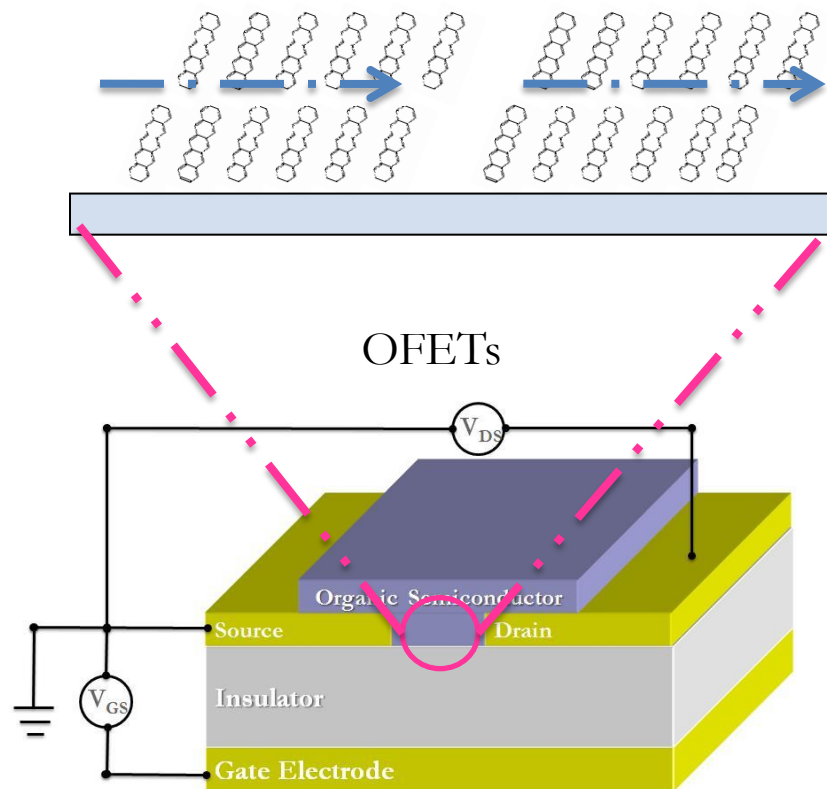
I_D/V_D



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

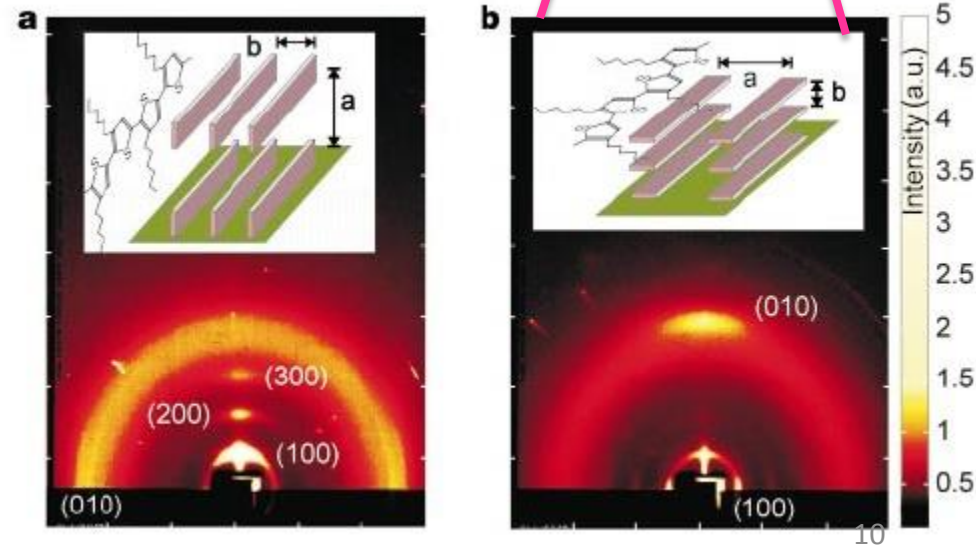
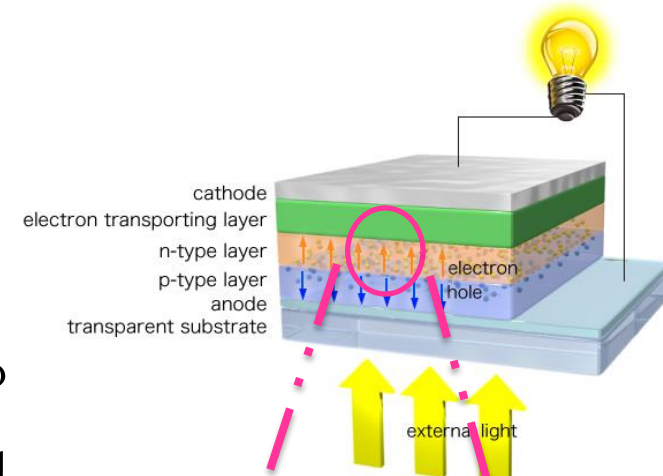
La morfologia è importante, ma va ottimizzata a seconda delle applicazioni

In un transistor il trasporto deve essere massimizzato tra Source e Drain



OSCs e OLEDs

- Massimizzare la conduzione in verticale
- Il pi stacking deve essere massimizzato nella direzione perpendicolare rispetto al substrato

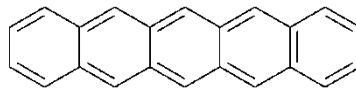
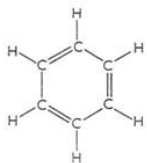


Oligomeri e Polimeri

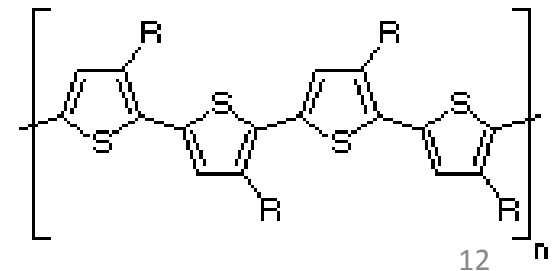
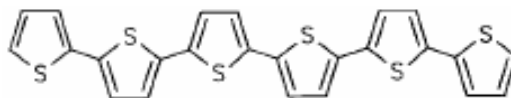
Oligomeri vs Polimeri

- 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



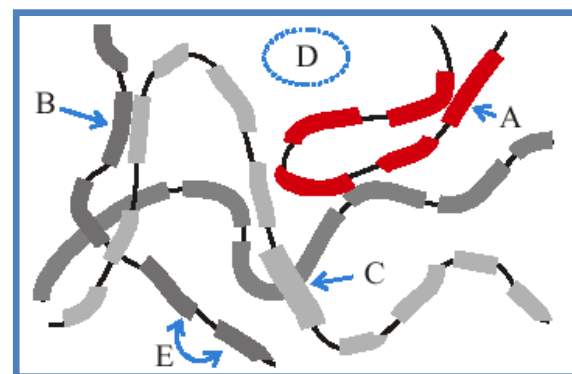
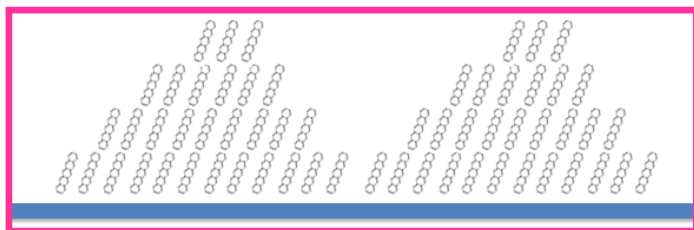
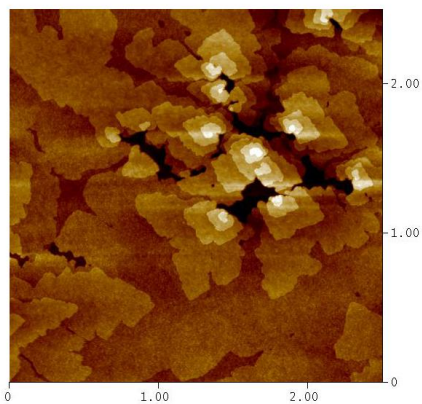
Thiophene



MOLECOLE CON UNITA' STRUTTURALI RIPETUTE

OLIGOMERI

POLIMERI



Controllo della crescita del film organico

Parametri di deposizione

Polimeri in soluzione

Small Molecules



Spin Coating

Ink Jet printing

Evaporazione termica

Drop Casting

Parametri di deposizione: small molecules

Evaporazione termica

Temperatura
del substrato

Rate di
deposizione

Spessore del
film

Pressione di
evaporazione

Post – processing → Thermal annealing

Caratterizzazione morfologica → Microscopia

Caratterizzazione strutturale → XRD

Small molecules

La varietà di small molecules dalle proprietà semiconduttrici, come per tutte le tipologie di molecole organiche, è infinita

Per semplicità dividiamo la categoria delle small molecules in due macrofamiglie:

- **Acene derivatives**
- **Oligothiophenes and oligofluorenes**

La maggior parte delle small molecules **NON sono solubili**, per cui possono essere depositate SOLO da fase vapore

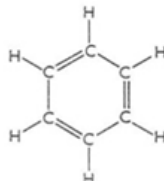
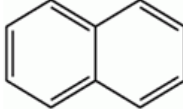
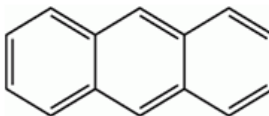
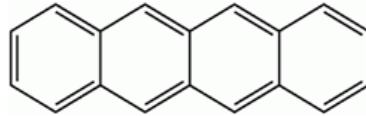
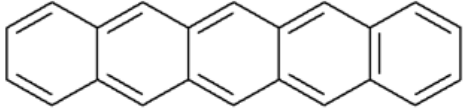
Alcune di queste sono state opportunamente modificate in modo da essere rese solubili e quindi depositabili da fase liquida

(spin coating, drop casting, inkjet, etc.)

Small molecules: Acenes derivatives

Derivati della molecola del benzene

Consistono in concatenazioni di una unità principale (monomero del benzene) un numero limitato di volte (inferiore a 10 unità)

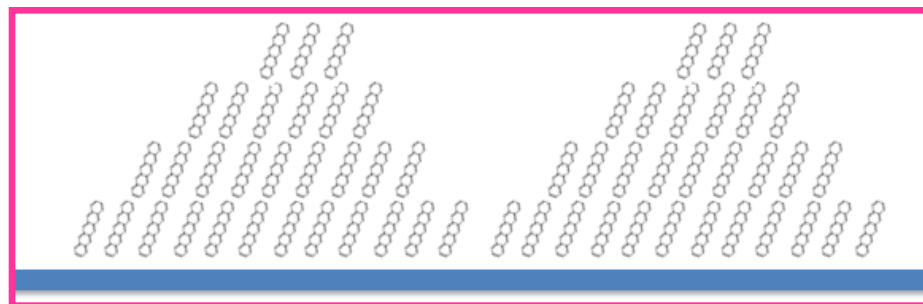
		Band Gap
Benzene		6.0 eV
Naphtalene		4.3 eV
Anthracene		3.3 eV
Tetracene		2.6 eV
Pentacene		2.1 eV

N.B. tutte le molecole sono coniugate, alternanza di legami singoli e doppi!!

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

Tra queste, le molecole più utilizzate nel settore dell'elettronica organica, sono il tetracene e il pentacene (hanno un band gap più piccolo!)

In particolare il Pentacene ha rappresentato per anni il materiale di riferimento

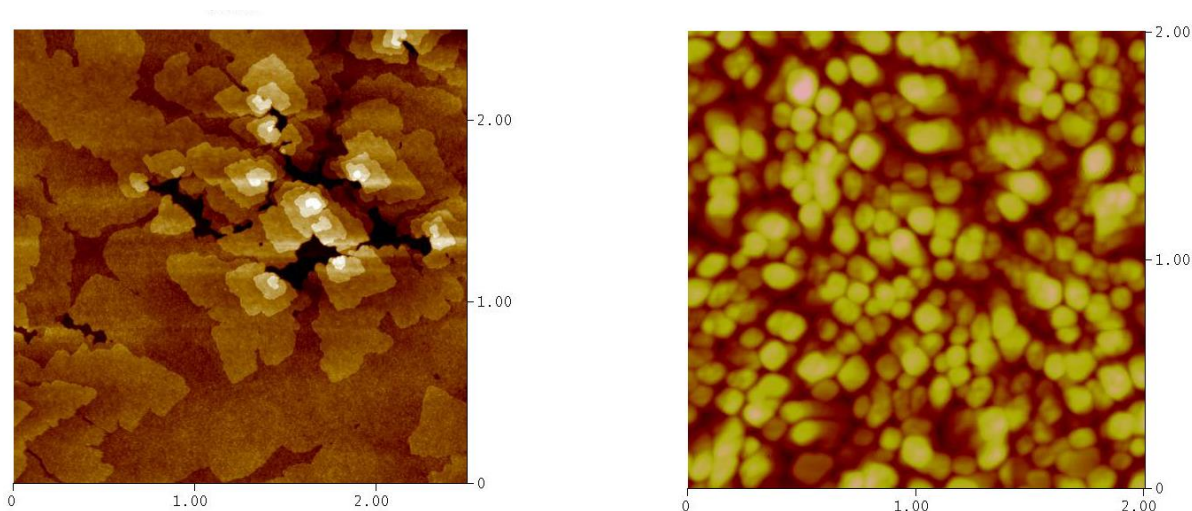
- Più stabile
- Più performante (mobilità maggiori)
- Modello ideale per studio di crescita sulle superfici

Negli ultimi anni tale materiale è stato sostituito da molecole leggermente modificate con il fine di renderlo più stabile e solubile

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

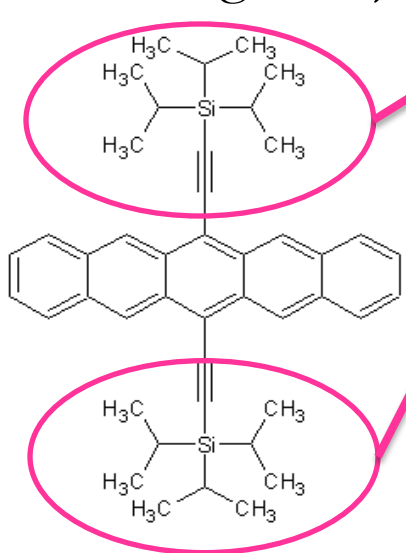
Ottima interfaccia con l'HOMO, elevata differenza con il LUMO

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**.



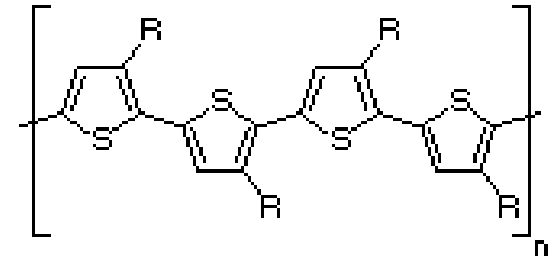
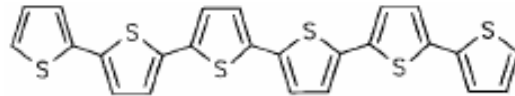
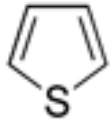
Questo semiconduttore ha un livello energetico **HOMO di circa 5.3 eV** e un livello **LUMO di 3 eV**, per cui presenta un **band gap di circa 2.3 eV** e tende a comportarsi come semiconduttore di tipo p

Tende a formare, in opportune condizioni cristalli molto grandi ²²

Small molecules: oligothiophenes

Analogamente, sono concatenazioni di unità elementari (monomero del thiophene)

Thiophene



Le molecole più utilizzate risultano essere il quater-thiophene e il sexi-thiophene

Entrambe le molecole hanno una struttura rod like

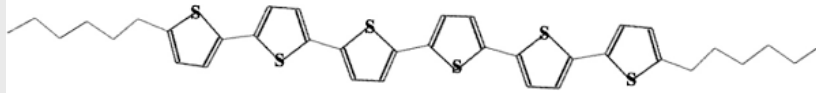
Hanno un **energy gap intorno ai 2.0-2.2 eV**

Hanno un **HOMO intorno ai 5 eV (p-type)**

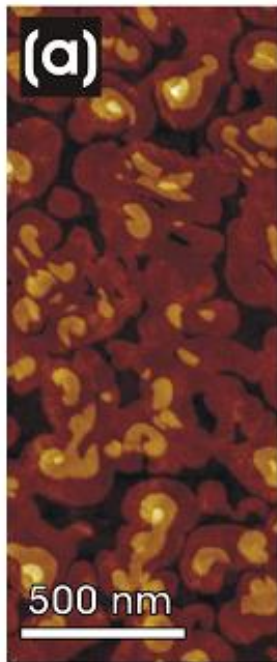
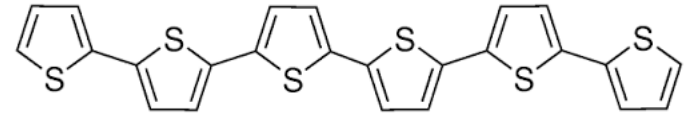
Anch'esse possono essere modificate al fine di essere rese solubili

Small molecules: oligothiophenes

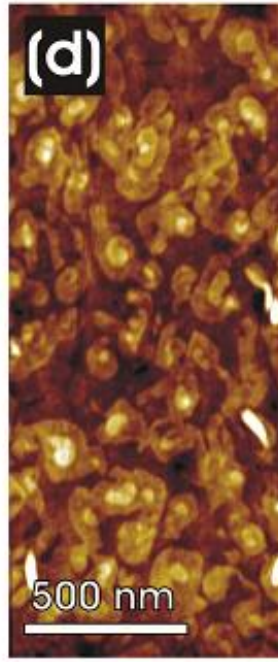
Dihexyl sexithiophene



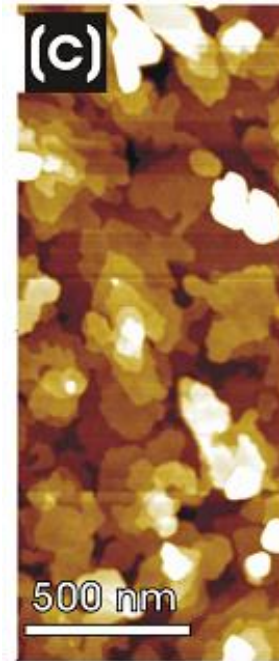
Sexithiophene



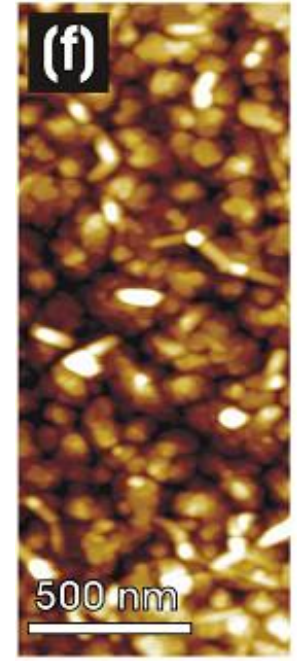
On SiO₂



On PET



On SiO₂



On PET

La presenza di catene alchiliche favorisce l'ordine molecolare, anche su substrati non ideali

A large, blue, multi-pointed starburst shape is centered on the page. Inside the starburst, the text "Quali parametri influenzano la morfologia?" is written in a white, serif font with a slight drop shadow.

Quali parametri influenzano
la morfologia?

Parametri di deposizione: small molecules

Evaporazione termica

Temperatura
del substrato

Rate di
deposizione

Spessore del
film

Pressione di
evaporazione

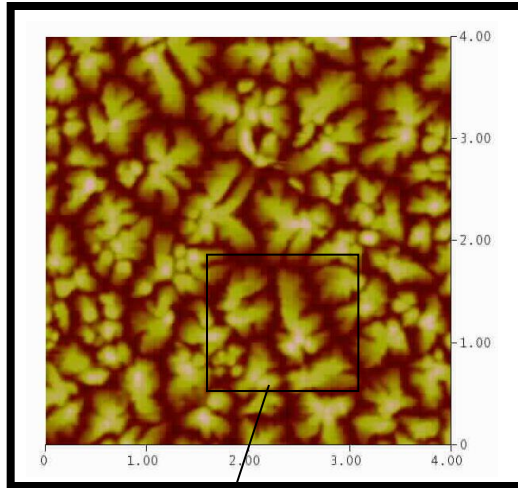
Post – processing → Thermal annealing

Caratterizzazione morfologica → Microscopia

Caratterizzazione strutturale → XRD

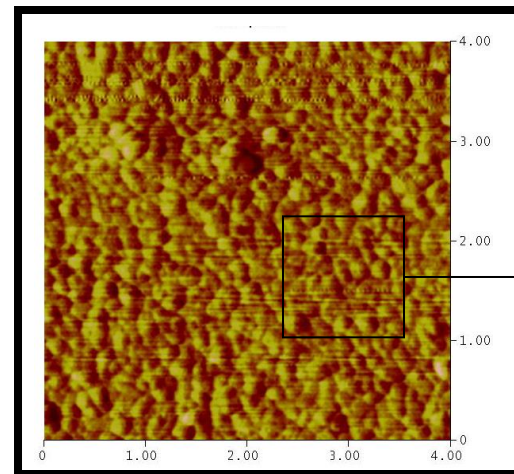
Correlazione morfologia - substrato

Pentacene
su Mica



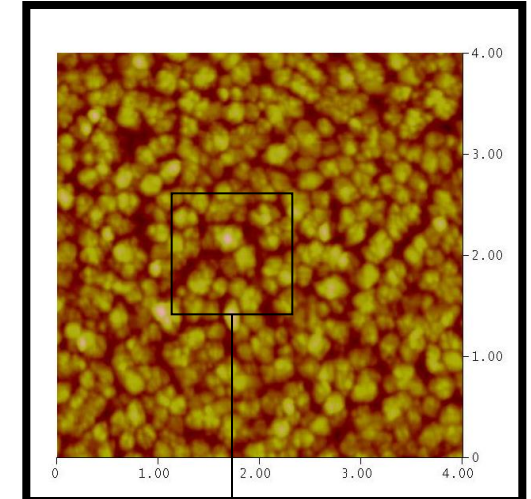
Lamelle

Pentacene
su Mylar®



Rate 0.25Å/sec.
Spessore 300 Å

Pentacene
su SiO₂



Grani

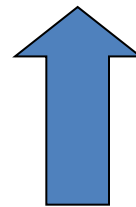
Correlazione morfologia - substrato

Legame rugosità-dimensione dei grani

	Mica	SiO ₂	Mylar [®]
RMSR	0.4nm	0.8nm	1nm
Grani	1μm	210nm	195nm

Il calcolo della rugosità è stato effettuato tramite AFM, ed è espressa in termini di *Root Mean Square Roughness (RMSR)*

Rugosità
substrato



Dim. Grani



In letteratura la transizione grani-lamelle viene attribuita al riscaldamento del substrato durante l'evaporazione.

Nel nostro caso le evaporazioni sono state effettuate senza riscaldare il substrato

Correlazione morfologia - rate

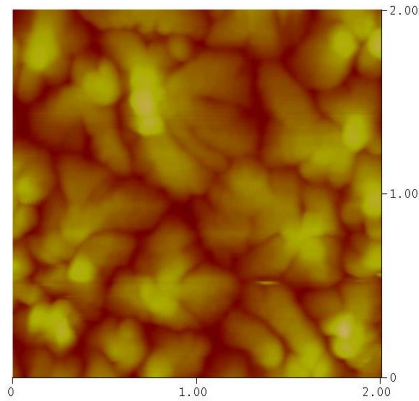
Mica

SiO₂

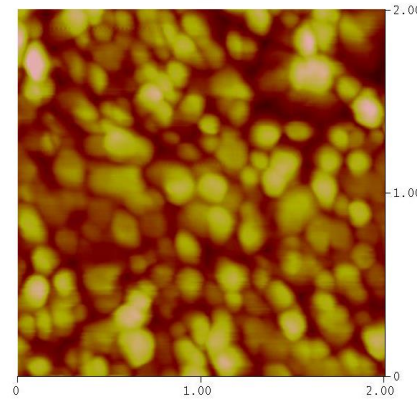
Mylar[®]

rate

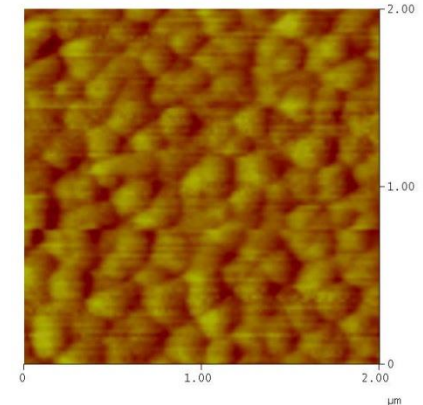
0.25Å/sec.



0.25Å/sec.

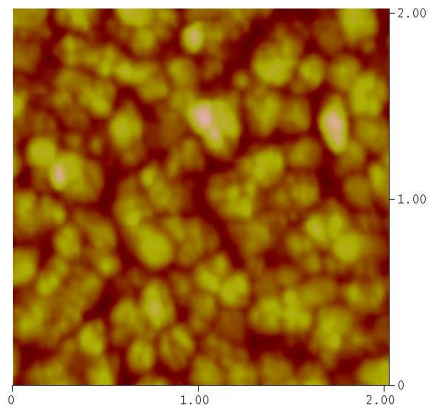


0.25Å/sec

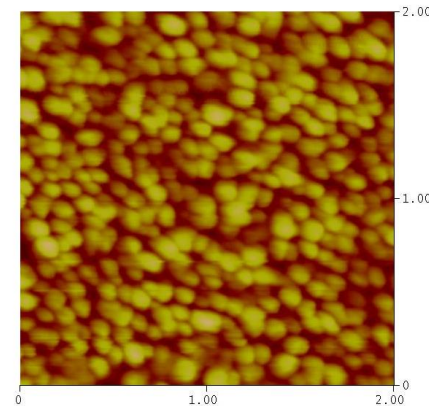


rate

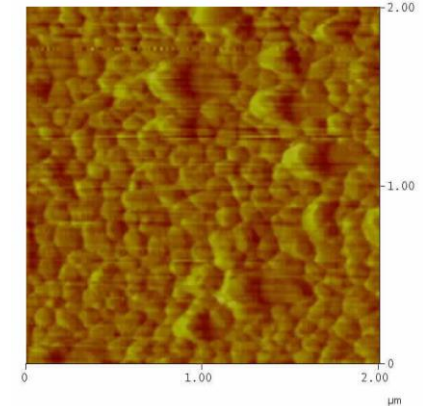
1.2Å/sec.



1.2Å/sec.



0.45Å/sec.



Correlazione morfologia - rate

Mica

Rate (Å/s)	0.25	0.45	0.6	1.2
Dim. (nm.)	995	625	595	200

SiO₂

Rate (Å/s)	0.25	0.45	1.2
Dim. (nm.)	210	170	130

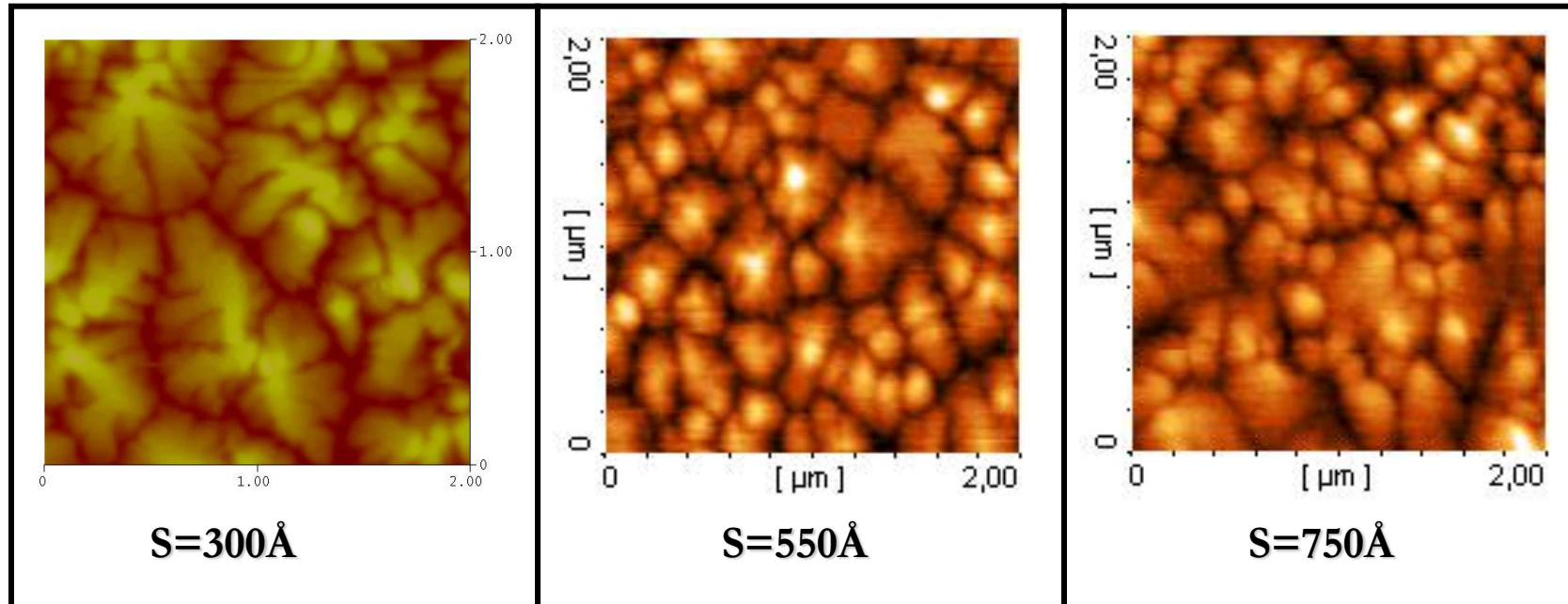
Mylar[®]

Rate (Å/s)	0.2	0.25	0.45	1.2
Dim. (nm.)	275	200	160	125

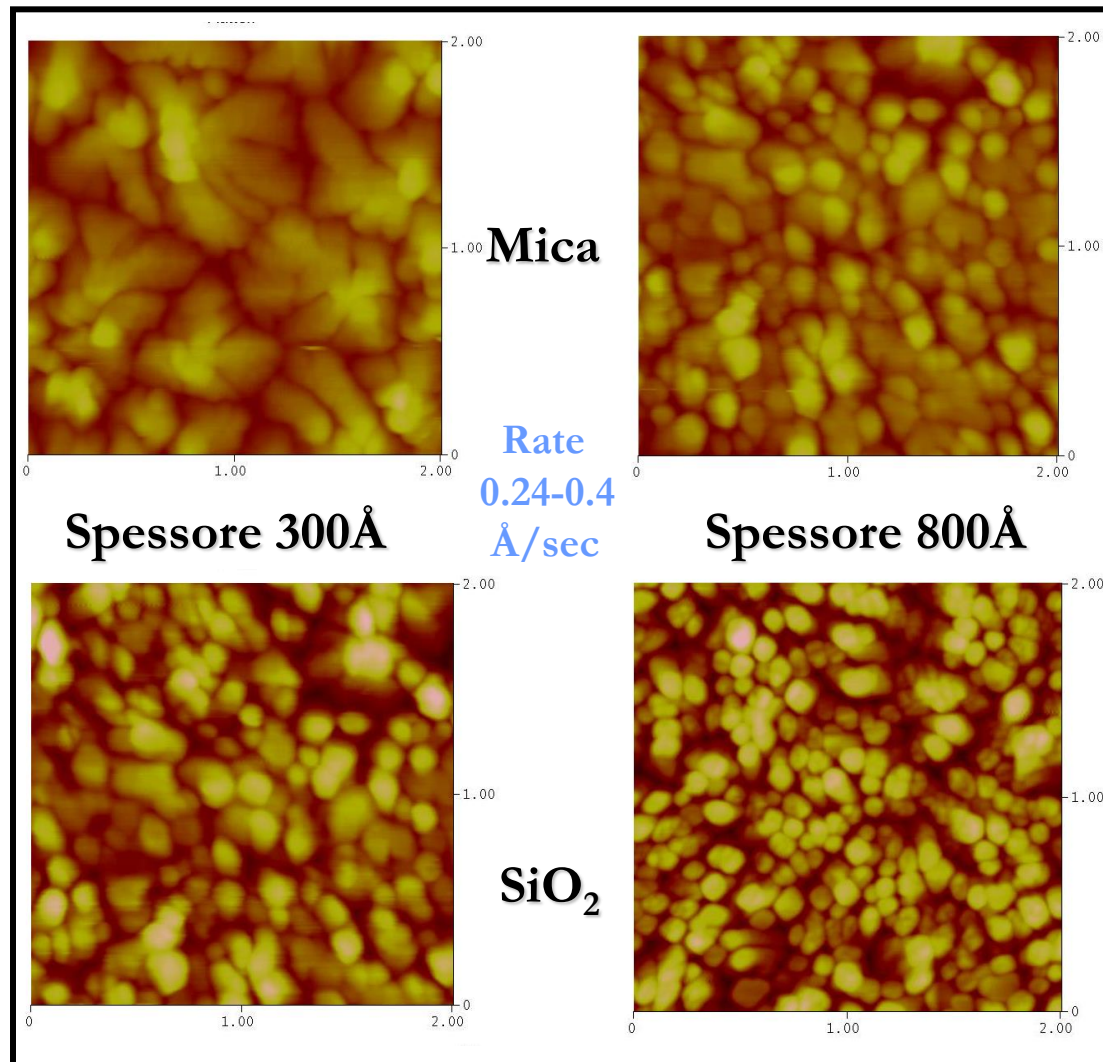


Correlazione morfologia - spessore film


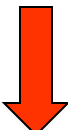
Deposizioni su Mica al rate $\approx 0.4\text{\AA}/\text{sec}$.



Correlazione morfologia - spessore film



Nel caso della mica è evidente un cambiamento di fase

Spessore  Dim. Grani 

Nel caso di SiO₂ si assiste ad una diminuzione della dimensione dei grani

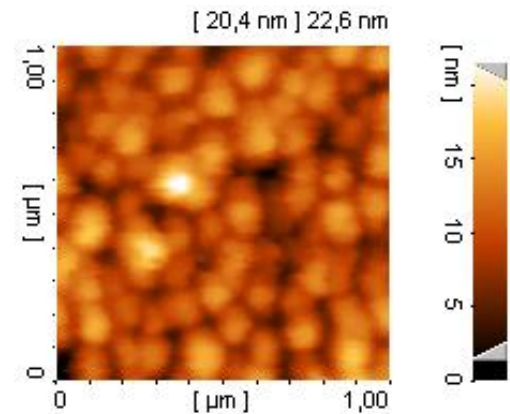
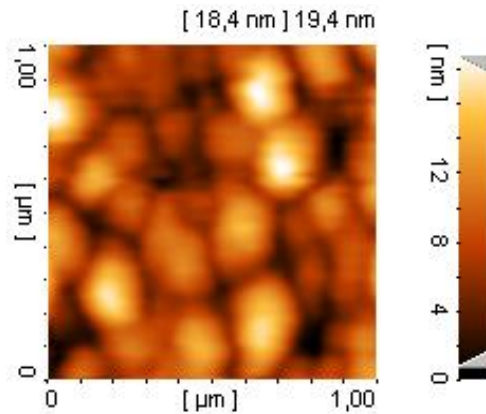
Mylar[®] vs. SiO₂

Rate 0.2 Å/sec
Spessore 300Å

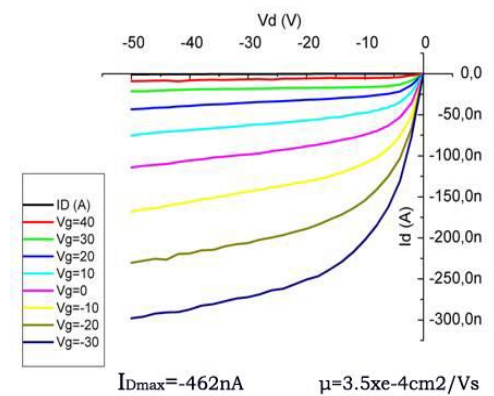
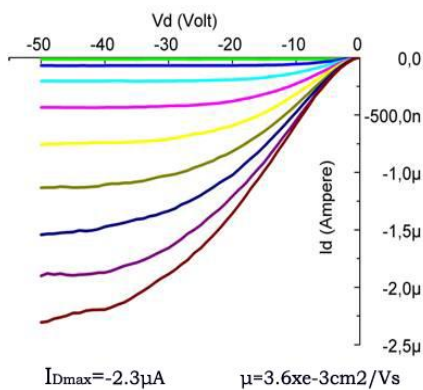
Transistor su Mylar[®]

Transistor su SiO₂

Morfologia

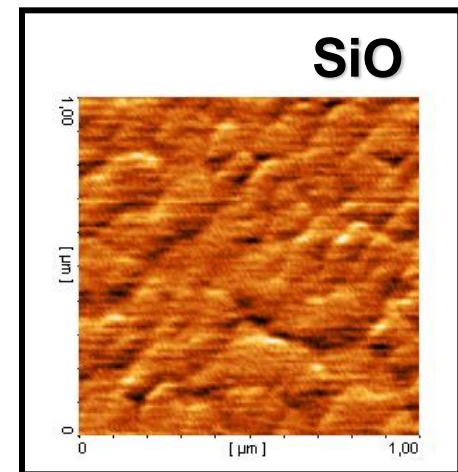
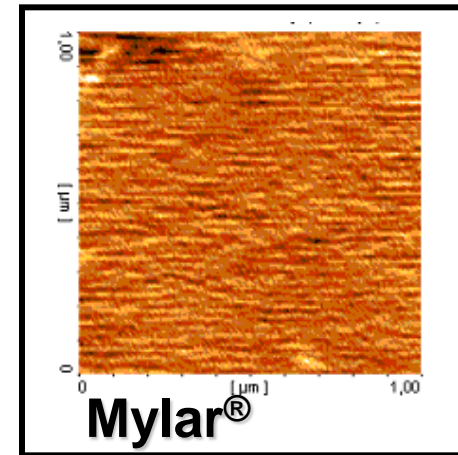


I_D/V_D



Mylar[®] vs. SiO₂

	Mylar [®]	SiO ₂
Dim. grani sul canale	275 nm.	140 nm.
Dim. grani sui contatti	240 nm.	220 nm.
Rugosità substrato	1 nm.	2.2 nm.
Mobilità	$3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	$3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$



La mobilità aumenta se:

Aumentano le dimensione dei grani

Diminuisce la discontinuità contatti-canale

La rugosità del substrato influenza la morfologia del film

Influenza della T del substrato

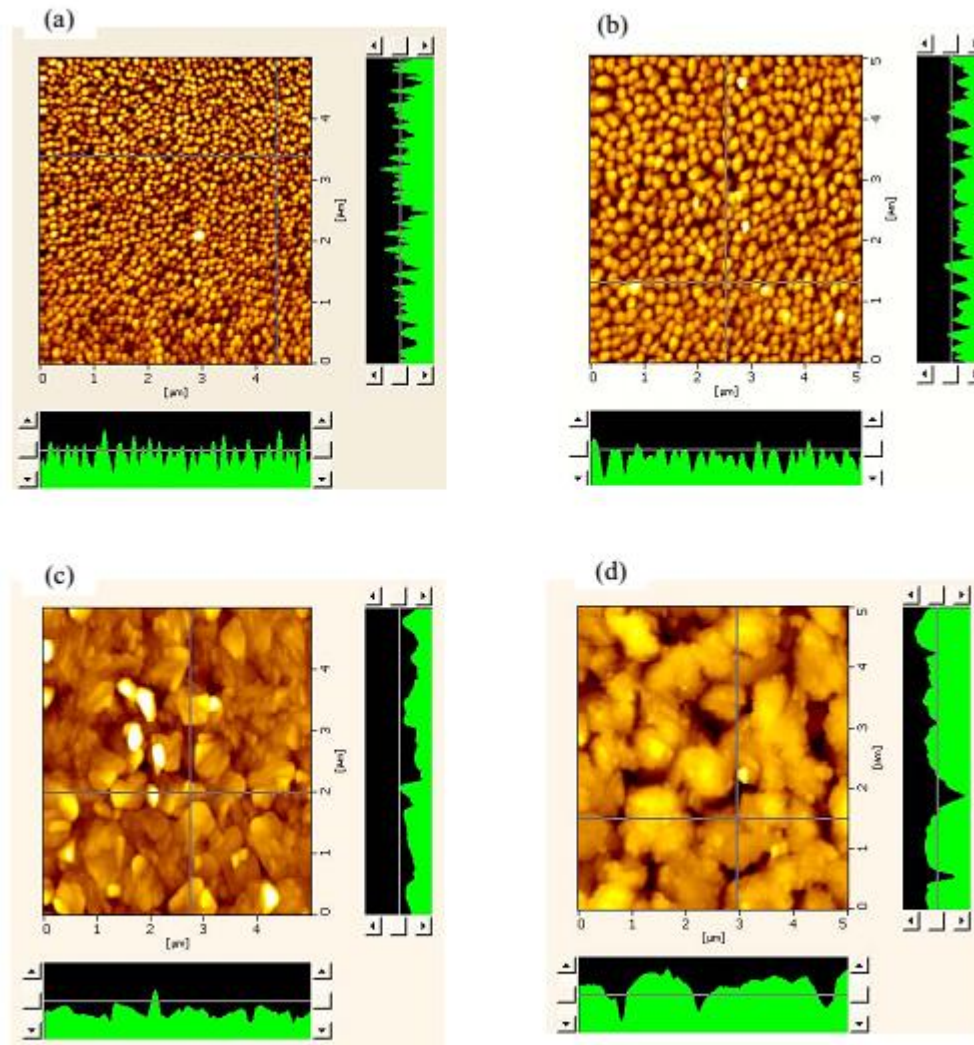


Figure 1. Atomic force microscopy Micrographs ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) of pentacene thin films with varying substrate temperature, (a) room temperature, (b) 50 °C, (c) 100 °C, (d) 120 °C.

Influenza della T del substrato

Considerando lo stesso substrato (stessa rugosità superficiale)

E lo stesso rate di evaporazione

- La morfologia dipende dalla T del substrato
- T del substrato influenza la diffusione delle molecole sul substrato
- T basse \rightarrow scarsa mobilità, grani molto piccoli
- T elevate \rightarrow elevata mobilità, domini molto grandi

Occorre trovare un compromesso tra dimensioni dei domini e distanza tra essi

Interchain e intergrain transport

Influenza delle proprietà superficiali del substrato

Considerando lo stesso substrato (stessa rugosità superficiale)

E lo stesso rate di evaporazione

SiO₂ trattato con
HMDS

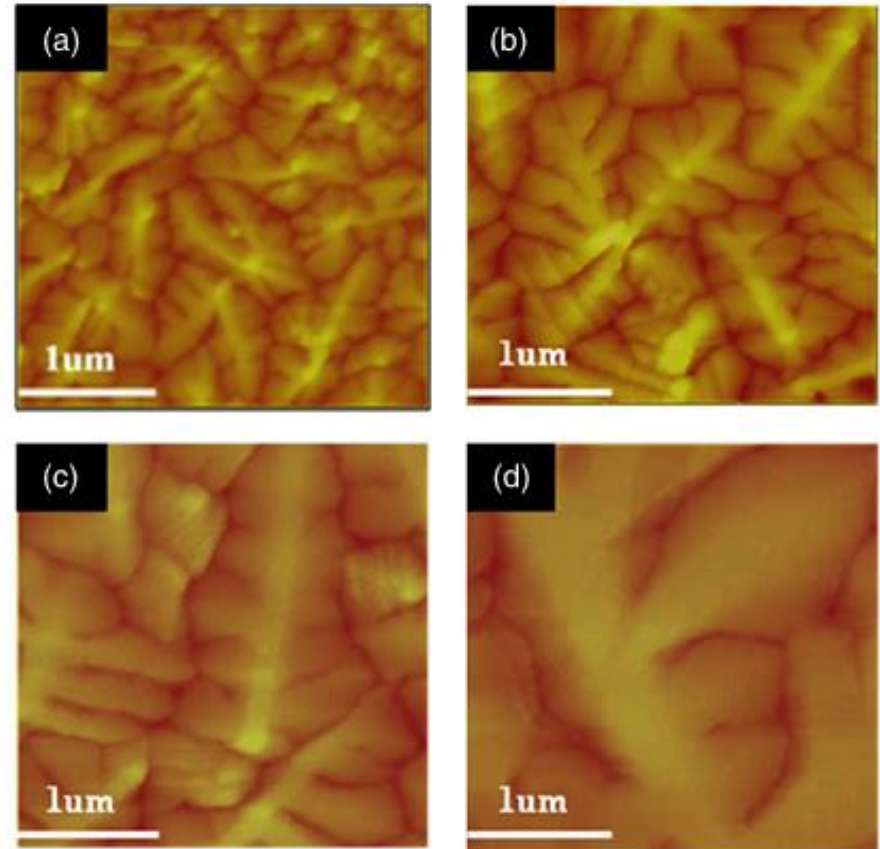


Figure 3. AFM images of 60 nm-thick pentacene films deposited at various deposition temperatures at a fixed flux rate (0.5 \AA s^{-1}) onto HMDS-treated SiO₂ substrates; image size: $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. The substrate temperatures were (a) 20, (b) 50, (c) 70 and (d) 90 °C. 37

Influenza delle proprietà superficiali del substrato

Considerando lo stesso substrato (stessa rugosità superficiale)

E lo stesso rate di evaporazione

SiO₂ trattato con

P α MS

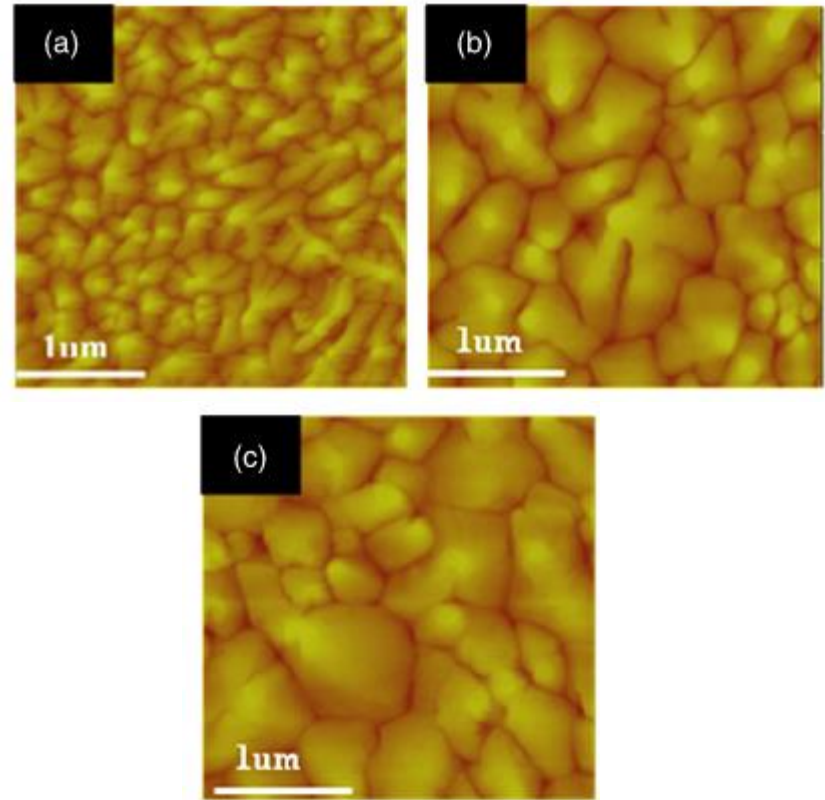


Figure 4. AFM images of 60 nm-thick pentacene films deposited at various deposition temperatures at a fixed flux rate (0.5 \AA s^{-1}) onto P α MS-treated SiO₂ substrates; image size: $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. The substrate temperatures were (a) 17, (b) 50, (c) 70.

Influenza delle proprietà superficiali del substrato

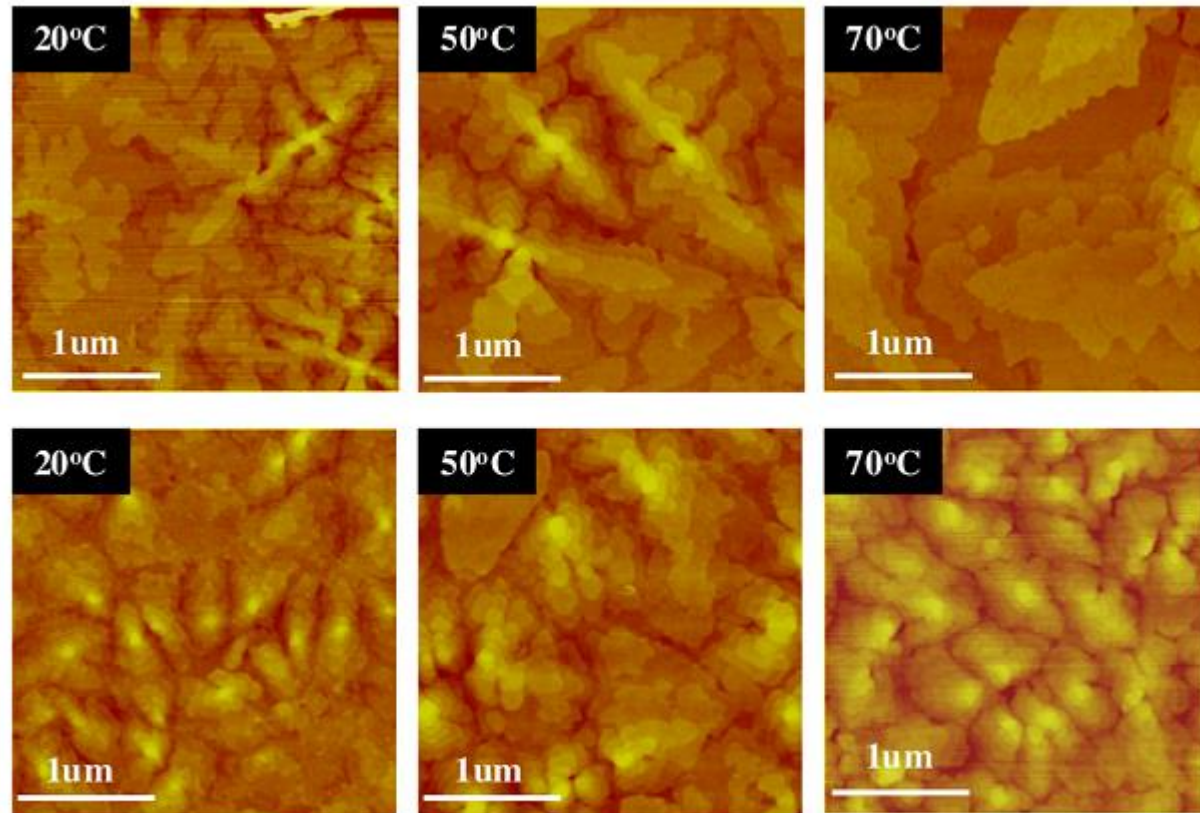


Figure 7. AFM images of 8 nm-thick pentacene films deposited at various temperatures onto HMDS- (top panel) and P α MS-treated (bottom panel) SiO₂ substrates; image size: $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

**La morfologia dipende anche dall'energia
superficiale del substrato**

Polimeri e materiali processabili da fase liquida

Polimeri: politiofeni

Come già detto esistono una infinità di possibili polimeri

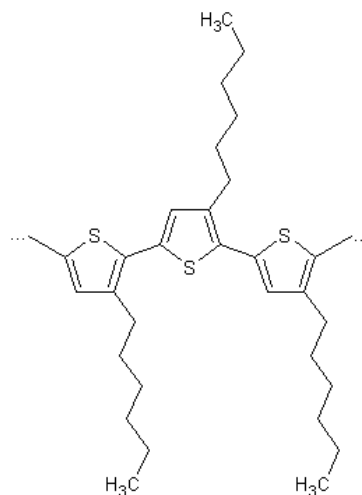
Ci concentriamo sui **polythiophenes**, ovvero ripetizioni molto lunghe di monomeri di anelli tiofenici

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

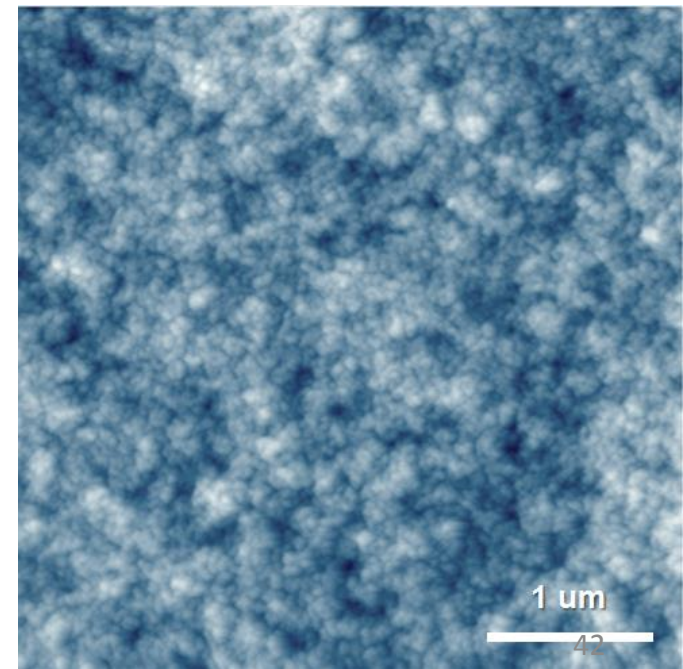
La molecola meglio conosciuta è il poly (3-hexylthiophene)

P3HT



Polimeri: politiofeni

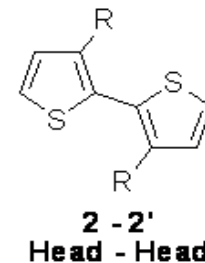
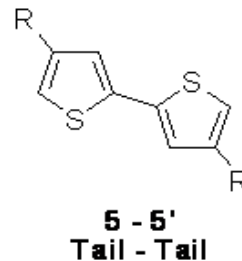
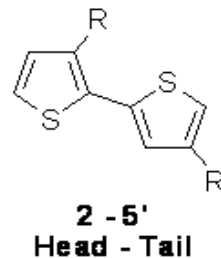
- È un polimero molto utilizzato in elettronica organica
- È solubile in un'ampia gamma di solventi, tra i quali il clorobenzene, il toluene e lo xilene.
- Ha il livello **HOMO a 4.8 eV**, quindi molto vicino al valore della funzione lavoro dell'oro, che vale, come detto precedentemente, tra i 4.8 e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



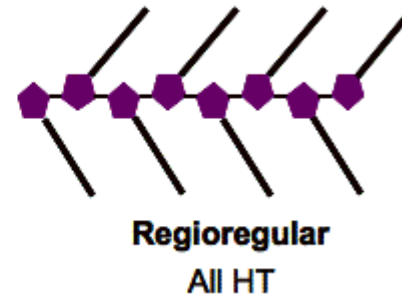
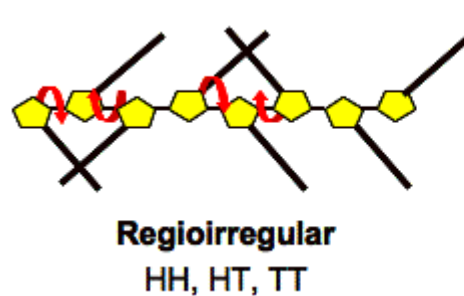
Regio-regolarità

Il P3HT non è un polimero simmetrico.

Ci sono tre differenti possibili orientazioni della molecola a seconda della posizione in cui viene inserita la catena alchilica e del legame che si forma tra i due monomeri adiacenti



I polimeri che presentano un misto delle possibili configurazioni vengono chiamati regio-irregolari, mentre quelli in cui si presenta solo una delle configurazioni vengono definiti regio-regolari



A fine di ottenere un film dalle proprietà elettriche migliori è necessario avere la regio-regolarità più elevata possibile

Parametri di deposizione: polimeri in soluzione

Spin Coating

Drop Casting

Ink Jet printing

Solvente

Concentrazione

Velocità di rotazione

Temperatura del substrato

Temperatura del substrato

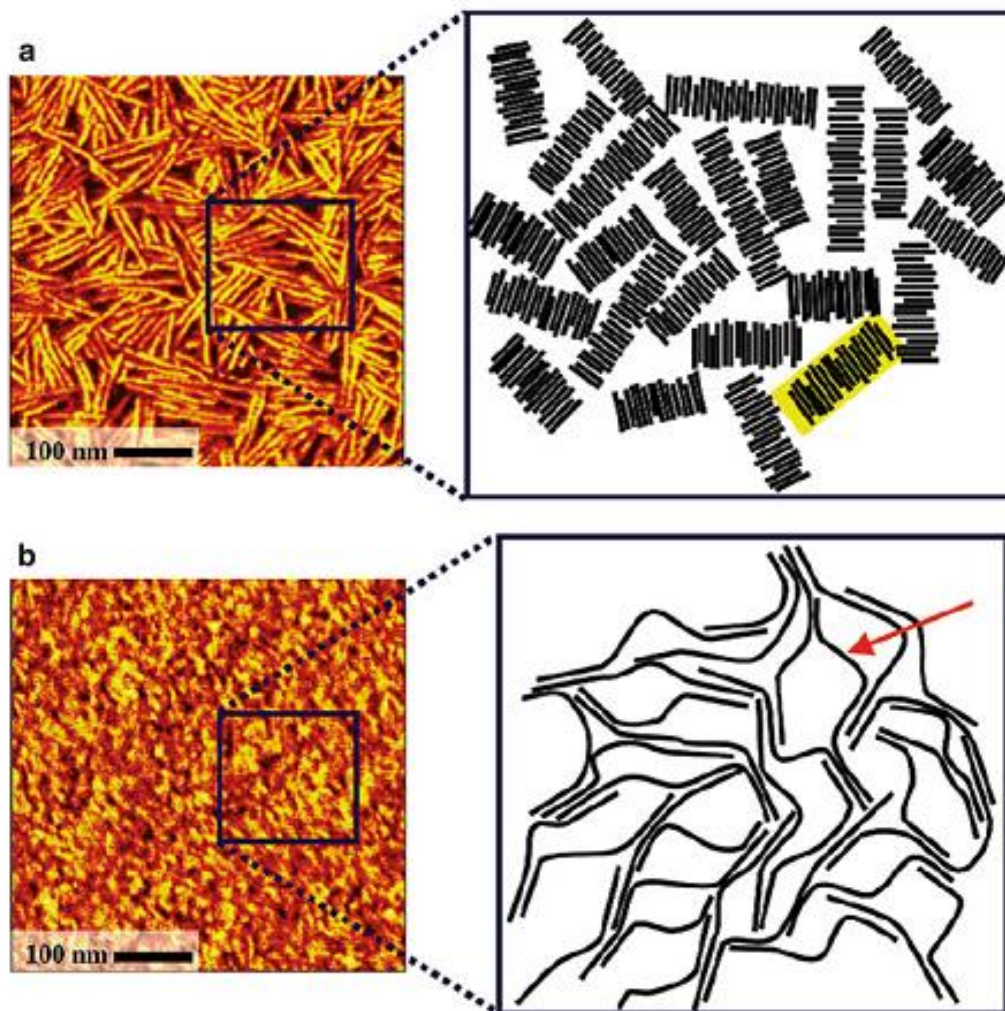
Post – processing → Thermal annealing

Drop spacing

Caratterizzazione morfologica → Microscopia

Caratterizzazione strutturale → XRD

Influenza del peso molecolare

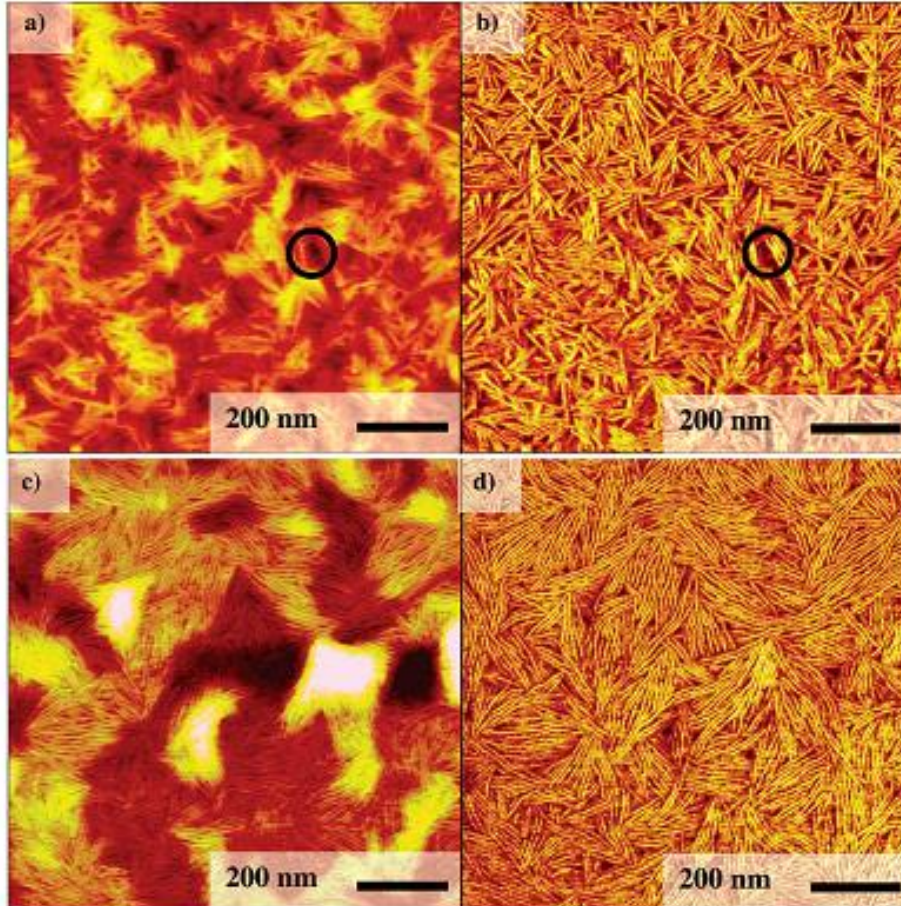


Basso peso molecolare
Struttura ordinata

Alto peso molecolare
Struttura amorfa

Fig. 11 Morphology of P3HT films directly after spin-coating: (a) Ribbons of a low molecular weight sample ($M_n < 4$ kg/mol) in an extended chain configuration [18]. (b) Less-defined morphology of a high molecular weight sample ($M_n > 30$ kg/mol) with tie molecules (marked by a *red arrow*) bridging crystalline domains. (Reprinted with permission from Kline et al. [18]. Copyright (2005) American Chemical Society)

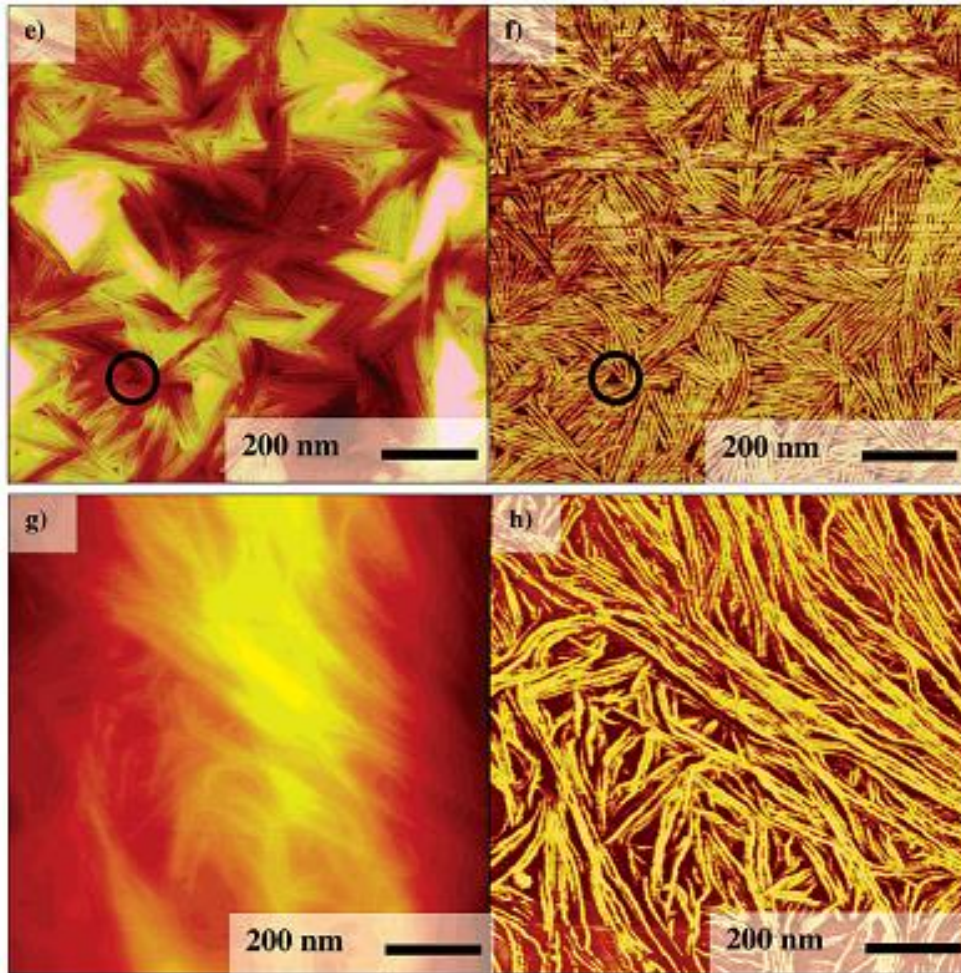
Trattamento termico: Dipendenza dal solvente



Cloroformio

Xylene

Trattamento termico: Dipendenza dal solvente



Spin Coating

Drop casting

Influenza del peso molecolare

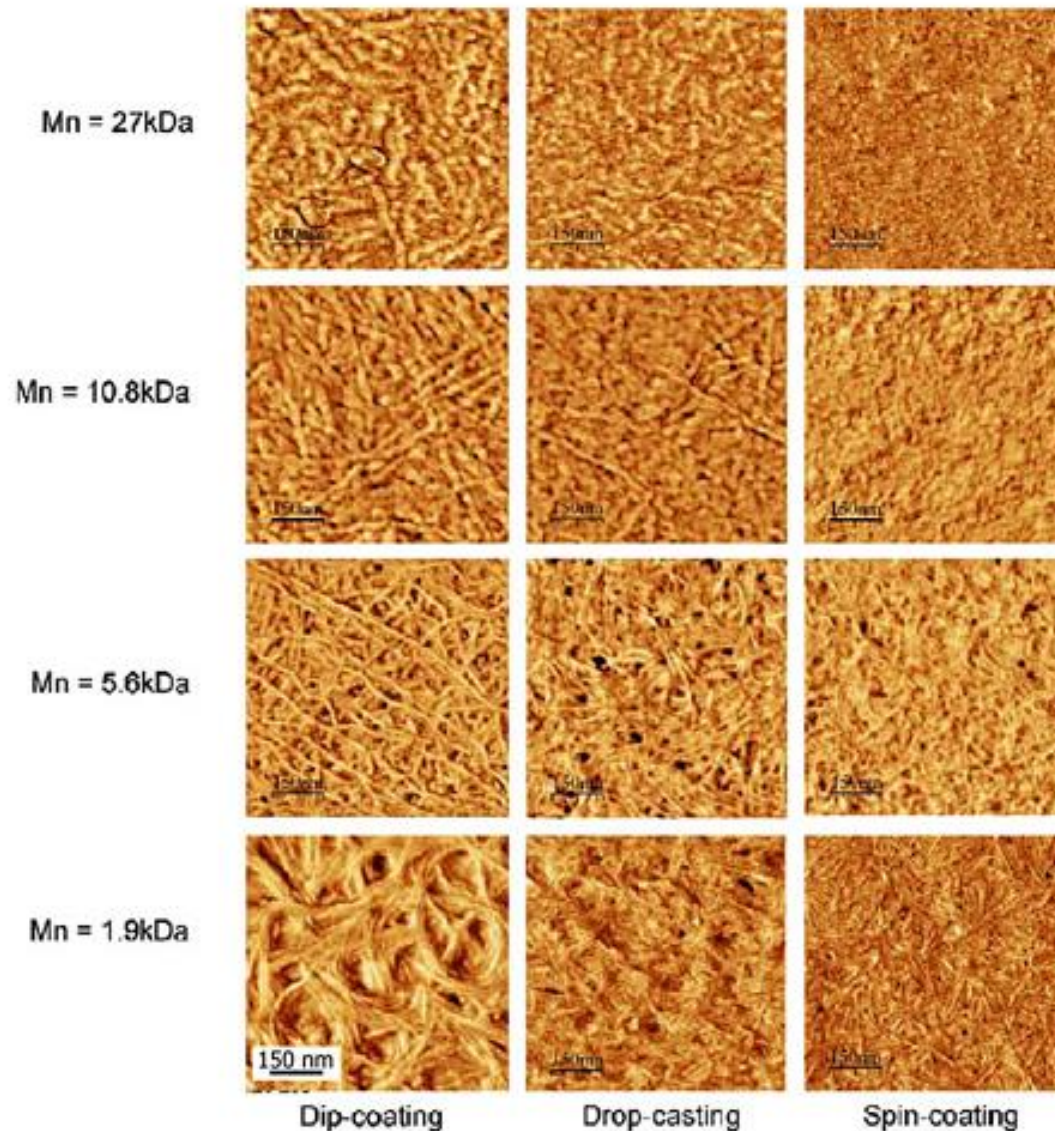


Fig. 14 AFM phase images of thin P3HT films of different molecular weight achieved by three different casting techniques [75]. (Reprinted from Verilhac et al. [75], Copyright (2006), with permission from Elsevier)

Trattamento termico: Annealing

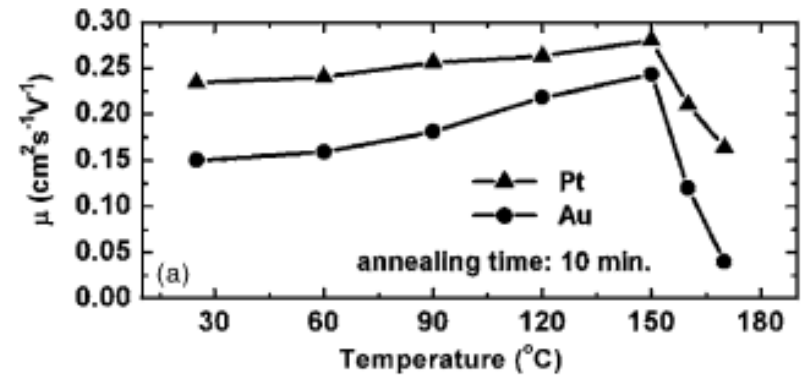
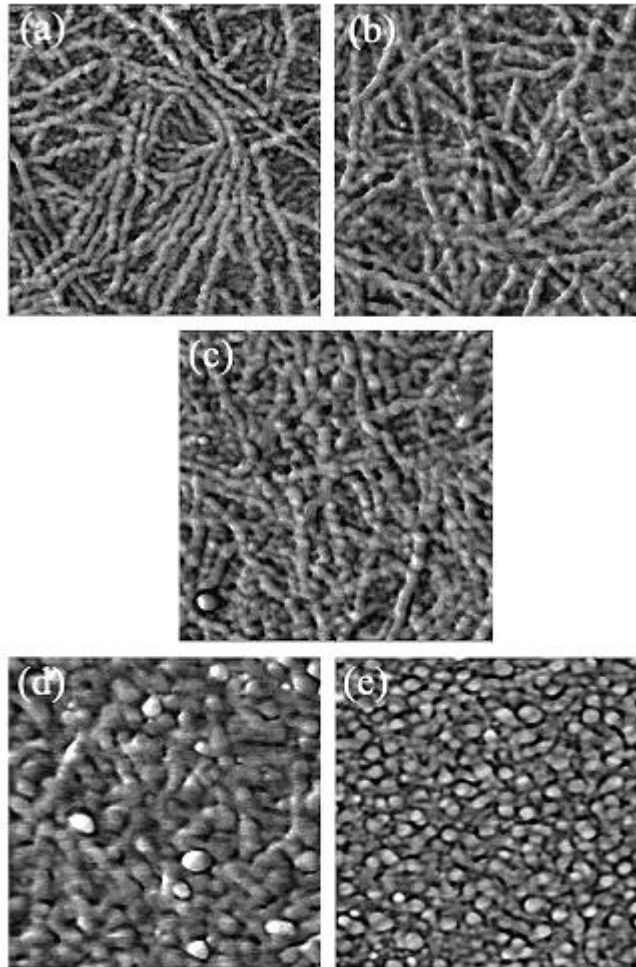
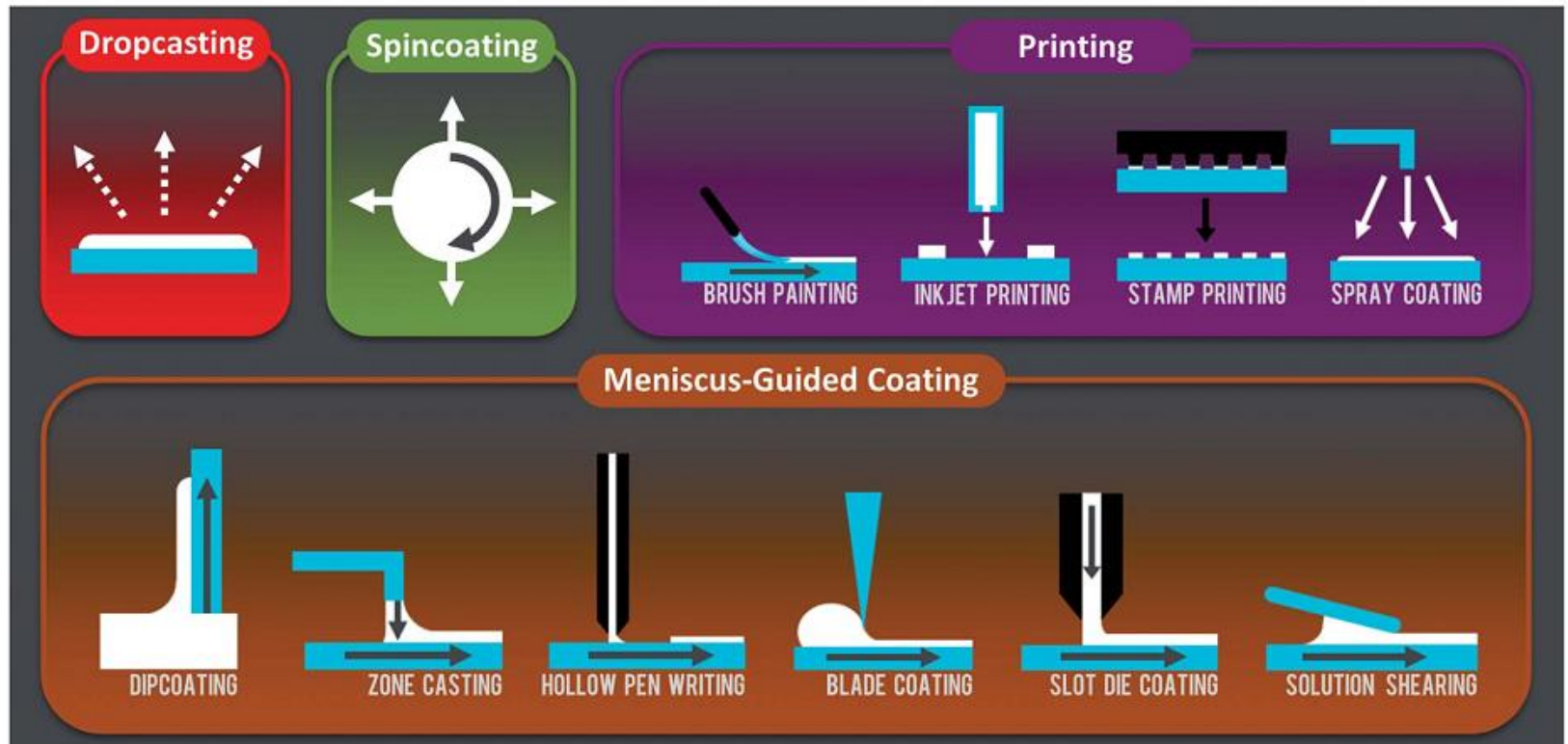
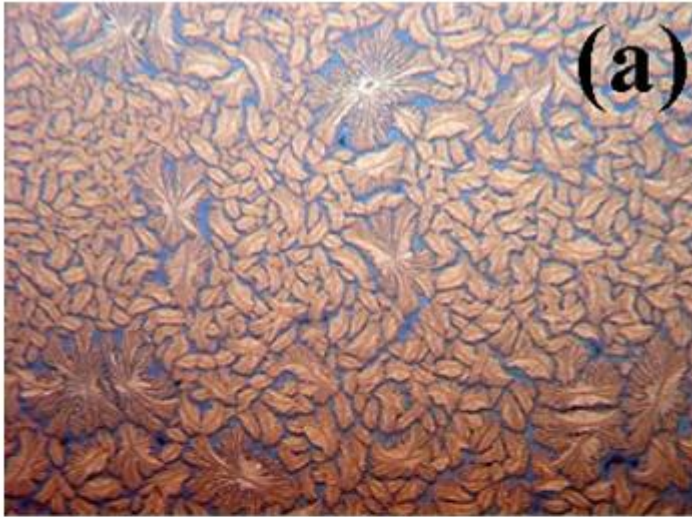


FIG. 5. Tapping-mode AFM phase images ($800 \times 800 \text{ nm}^2$) within the FET channel of the dip-coated rr-P3HT FETs: (a) as-prepared and annealed at (b) 150 $^{\circ}\text{C}$, (c) 160 $^{\circ}\text{C}$, and (d) 170 $^{\circ}\text{C}$.

TIPS – Pentacene: tecniche di deposizione

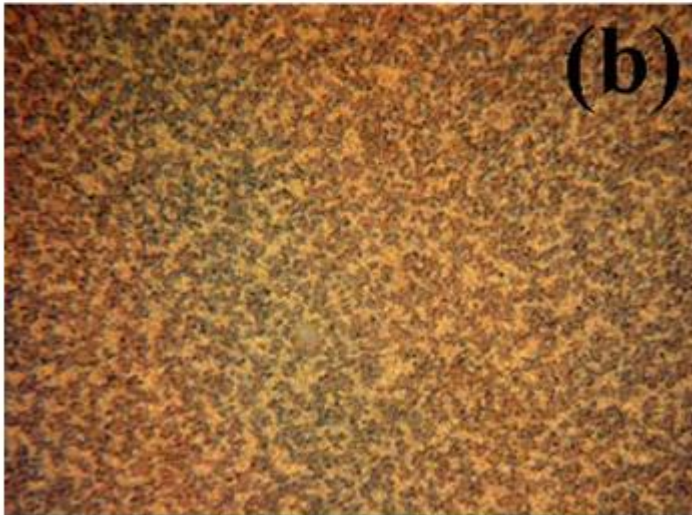


TIPS – Pentacene, influenza del solvente



Spin coating:

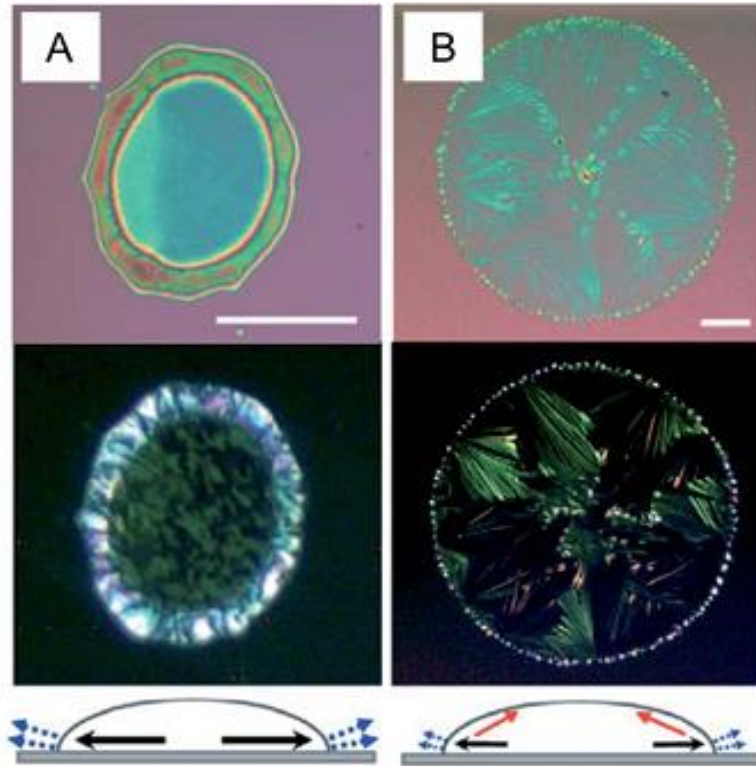
Un solvente a più elevato punto di ebollizione favorisce una crescita più ordinata del film



Lo spin coating non favorisce l'ordine molecolare

TIPS – Pentacene: drop casting

Coffee ring effect:



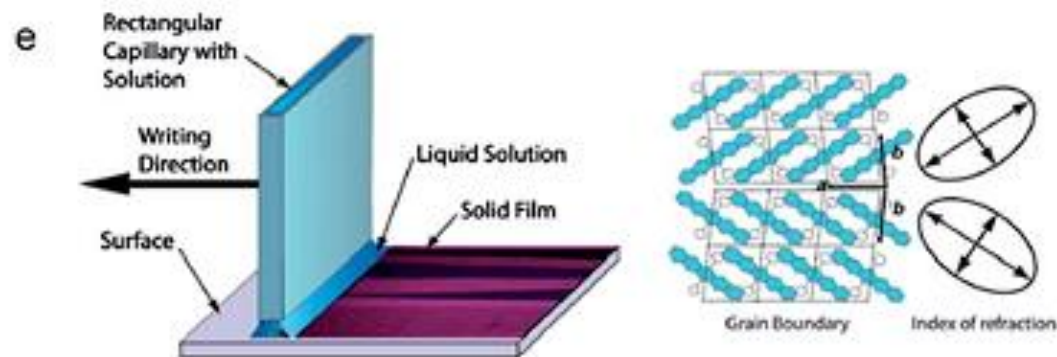
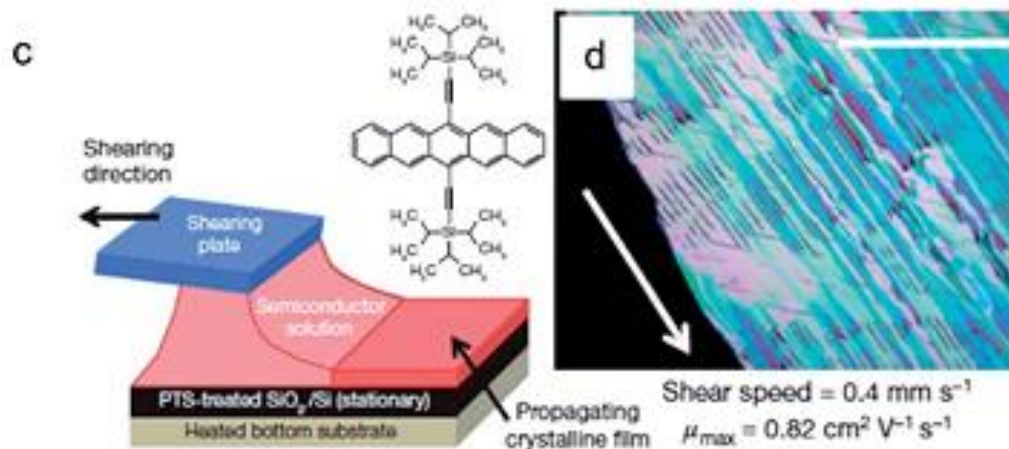
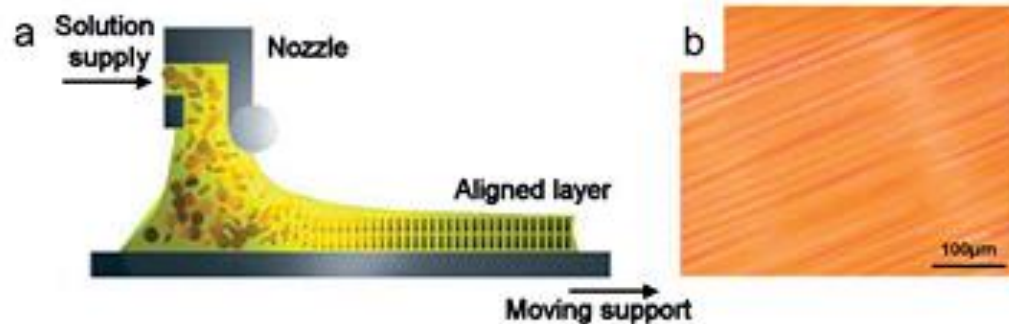
Al centro della goccia il film è cristallino

Ai bordi molto disorganizzato e più spesso

Le molecole tendono a depositarsi maggiormente nei bordi (coffee ring)

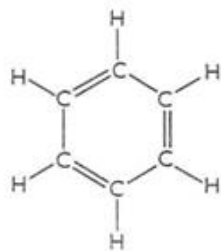
Solvente altobollente migliora questo problema

TIPS – Pentacene: solution shearing

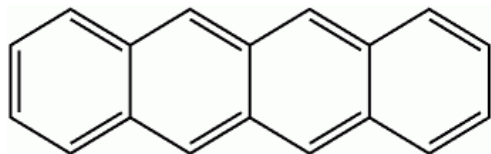


Benzene

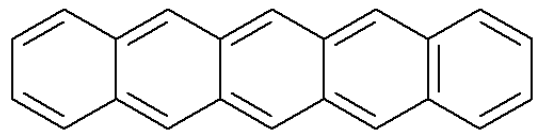
Aromatic small molecules



Tetracene



Pentacene



Fullerene, C60



Thiophene

Heterocyclic oligomers



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



Dihexyl-sexithiophene (DH6T)

