

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

SCUOLA DI SCIENZE  
Corso di Laurea in Fisica

MODULAZIONE IN GAS DELLA  
CONDUCIBILITA'  
DI CRISTALLI ORGANICI

Relatrice:  
Prof.ssa Beatrice Fraboni

Presentata da:  
Laura Renzi

Correlatore:  
Dott. Andrea Ciavatti

Sessione II  
Anno Accademico 2013/2014



## Sommario

Nel presente lavoro verrà analizzata la sensibilità di cristalli organici semiconduttori alle sostanze chimiche presenti nell'ambiente. Verranno studiati gli effetti prodotti dall'umidità dell'aria su campioni che si differenziano per caratteristiche chimiche e morfologia di contatto, analizzando la differenza nei valori di conducibilità in tre diverse condizioni ambientali: in aria, in azoto e in vapore acqueo. Saranno presentate le misure I-V effettuate e discusse le differenze tra i risultati ottenuti in relazione alle diverse caratteristiche dei campioni. Verrà infine proposta una possibile interpretazione degli effetti osservati.



# Indice

<b>1</b>	<b>Materiali organici</b>	<b>3</b>
1.1	Le molecole organiche . . . . .	3
1.2	Semiconduttori organici . . . . .	7
1.2.1	Cristalli organici . . . . .	7
1.2.2	Teoria delle bande . . . . .	7
1.2.3	Struttura a bande in semiconduttori organici . . . . .	8
1.3	Trasporto di carica . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Sensori chimici organici</b>	<b>13</b>
2.1	Formazione di self-assembled monolayers . . . . .	13
2.2	Effetti dei SAM sulla conducibilità . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Apparato sperimentale</b>	<b>21</b>
3.1	Cristalli . . . . .	21
3.2	Struttura dei contatti . . . . .	26
3.3	Procedimento e apparato sperimentale . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Misure</b>	<b>31</b>
4.1	Misure in azoto . . . . .	31
4.2	Misure in vapore acqueo . . . . .	38
	<b>Bibliografia</b>	<b>47</b>



# Introduzione

Storicamente l'interesse verso le proprietà elettriche dei materiali organici ha inizio quando nel 1862 è stata osservata per la prima volta la capacità dei polimeri, prima considerati isolanti, di condurre corrente elettrica. Solo dalla seconda metà del secolo scorso la ricerca in questo ambito ha però cominciato a diffondersi e svilupparsi. Durante gli anni ottanta e novanta sono stati sintetizzati e analizzati molti nuovi materiali e nel 1987 Tang e Van Slyke, del gruppo di ricerca dell'Eastman Kodak, hanno presentato una prima applicazione dei materiali organici come dispositivi elettronici, con la creazione del primo diodo elettroluminescente. La ricerca in ambito accademico ed industriale ha poi permesso la progettazione di LED organici (OLEDs-organic light emitting diodes), celle fotovoltaiche organiche e transistor organici ad effetto di campo (OFETs-organic field effect transistors). Dal punto di vista della mobilità degli elettroni questi dispositivi non sono però ancora competitivi rispetto alle controparti inorganiche. I motivi per cui questi materiali attirano l'interesse di ricercatori e industrie sono: i bassi costi di produzione, la grande varietà di substrati sui quali possono essere depositati, che implica la possibilità di produrre dispositivi flessibili e la possibilità di modificarne le proprietà optoelettroniche in fase di sintesi chimica. [1] Data la loro sensibilità alle condizioni ambientali, i materiali organici possono anche essere utilizzati per la produzione di sensori. In questa tesi si discuterà la possibilità di utilizzarli come sensori elettro-chimici. I sensori chimici basati su materiali semiconduttori, quali i cristalli organici analizzati nel presente lavoro, sono piccoli dispositivi che come risultato dell'interazione chimica tra analita e sensore, traducono l'informazione chimica in una variazione della loro resistenza. [2] Dispositivi di questo tipo possono essere utilizzati in particolare nell'ambito dell'igiene industriale, nel controllo della qualità dei prodotti, nel

monitoraggio delle emissioni di sostanze nell'ambiente, o per effettuare diagnosi cliniche. In questa tesi si analizzerà la sensibilità di diversi campioni all'umidità dell'aria.

Nel primo capitolo verranno introdotte le nozioni di base sui semiconduttori organici e sui meccanismi di trasporto di carica. Si descriveranno la struttura delle molecole organiche e la formazione di sistemi coniugati. Si definiranno le caratteristiche dei materiali semiconduttori e si presenteranno i principali modelli ad oggi formulati per la descrizione dei meccanismi di trasporto di carica.

Nel secondo capitolo si esporrà lo stato dell'arte sullo studio della sensibilità di cristalli organici quali Rubrene e Pentacene a diverse specie chimiche. Si descriverà in particolare la formazione di self-assembled monolayers sulla superficie del cristallo e gli effetti che questa produce sulla sua conducibilità.

Nel terzo capitolo verrà poi presentato l'apparato sperimentale. Verrà descritta la struttura molecolare di ogni campione analizzato e la morfologia dei contatti realizzati per le misure elettriche. Verranno poi descritti gli strumenti utilizzati e le modalità con le quali sono state effettuate le misure.

Nel quarto capitolo verranno infine presentate le misure di corrente effettuate in seguito all'esposizione dei campioni a flussi di azoto e vapore acqueo in grafici I-V e tabelle contenenti i valori di conducibilità. Verranno infine descritti ed interpretati i risultati ottenuti.

# Capitolo 1

## Materiali organici

L'elettronica organica è una branca dell'elettronica che utilizza dispositivi a base di materiali organici. Le molecole organiche che costituiscono questi materiali sono caratterizzate dalla presenza dell'atomo di carbonio come principale componente strutturale. Per comprendere come avviene il trasporto di carica in questi materiali, bisogna quindi conoscere la struttura dell'atomo di carbonio e in che modo si lega ad altri atomi quali idrogeno, azoto, ossigeno, fosforo.

### 1.1 Le molecole organiche

Il carbonio appartiene al XIV gruppo della tavola periodica e possiede quindi sei elettroni che si presentano in configurazione  $1s^2 2s^2 2p^2$  nello stato fondamentale. Per descrivere la struttura delle molecole organiche bisogna intro-

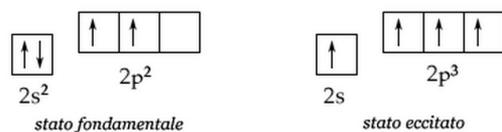


Figura 1.1: Stato fondamentale e stato eccitato dell'atomo di carbonio.

porre il concetto di ibridazione degli orbitali. L'ibridazione è un processo di combinazione matematica delle funzioni d'onda associate ad orbitali atomici di tipo diverso, ma con contenuto energetico simile, che permette di ottenere

nuovi orbitali con i lobi orientati lungo le direzioni dei possibili legami. Nel caso del carbonio, essendo molto piccola la differenza in energia tra lo stato fondamentale e quello eccitato, risulta conveniente da un punto di vista energetico promuovere un elettrone dall'orbitale 2s all'orbitale 2p, in modo da poter formare quattro legami invece che due. L'orbitale 2s si combina così

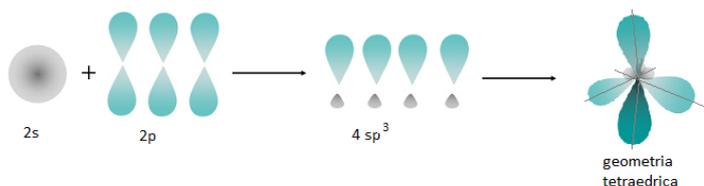


Figura 1.2: Ibridazione  $sp^3$ .

con gli orbitali 2p formando, a seconda dei casi, tre diversi tipi di ibridazione: ibridazione  $sp$ , ibridazione  $sp^2$ , ibridazione  $sp^3$ . Nell'ibridazione  $sp^3$  tutti gli orbitali 2p si combinano con il 2s dando origine a quattro orbitali ibridi isoenergetici che si dispongono a formare un tetraedro come in figura 1.2. Nell' ibridazione  $sp^2$  due degli orbitali 2p si combinano con il 2s formando

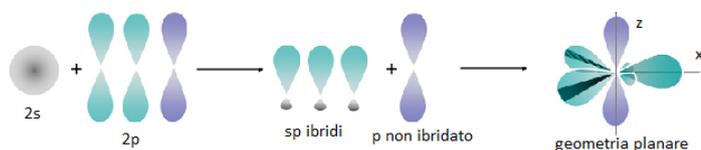


Figura 1.3: Ibridazione  $sp^2$ .

tre orbitali ibridi che si dispongono su uno stesso piano a  $120^\circ$  l'uno dall'altro, mentre il terzo non ibridato si dispone perpendicolarmente al piano di ibridazione come mostrato in figura 1.3. Nell'ibridazione  $sp$  un orbitale p

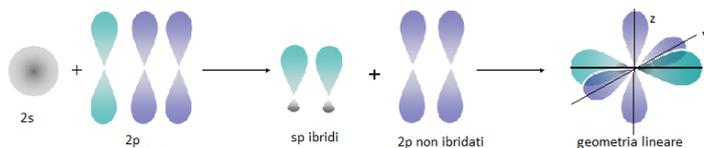


Figura 1.4: Ibridazione  $sp$ .

si combina con l'orbitale s formando due orbitali ibridi che si dispongono a

180° l'uno dall'altro, mentre gli orbitali p non ibridati si orientano perpendicolarmente alla retta di ibridazione e perpendicolarmente tra loro come in figura 1.4. I legami che questi orbitali possono instaurare con quelli di altri

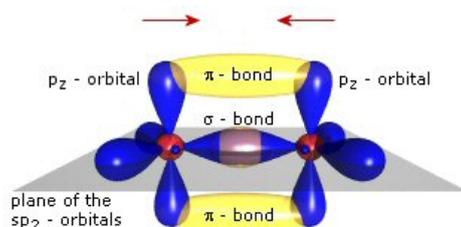


Figura 1.5: Legame di tipo  $\sigma$  e legame di tipo  $\pi$  tra due atomi di carbonio ibridati  $sp^2$ .

atomi sono di due tipi: si forma un legame di tipo  $\sigma$  quando gli orbitali si sovrappongono lungo la direzione dell'asse internucleare, si forma invece un legame di tipo  $\pi$  quando si intersecano sopra e sotto l'asse internucleare. I legami di tipo  $\sigma$  sono molto più intensi dei legami  $\pi$  poiché caratterizzati da una maggiore sovrapposizione degli orbitali molecolari. Questo fatto ha conseguenze importanti nel comportamento elettrico delle molecole: mentre gli elettroni  $\sigma$  sono strettamente confinati nel piccolo volume compreso tra i due nuclei, gli elettroni  $\pi$  risentono meno dell'attrazione nucleare. Il trasporto di

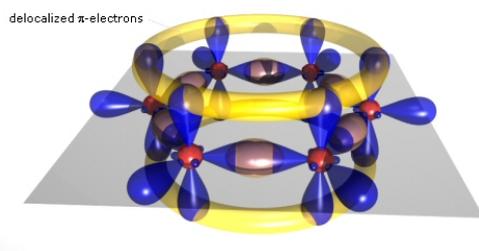


Figura 1.6: Delocalizzazione degli elettroni nella molecola di benzene.

carica a livello intramolecolare nei semiconduttori organici è legato alla presenza nella loro struttura di *sistemi coniugati* in cui gli atomi formano catene o anelli di carbonio alternando legami singoli e doppi. In queste strutture, gli orbitali  $\pi$  si fondono in un unico orbitale che si estende a tutta la molecola,

all'interno del quale gli elettroni sono liberi di muoversi. Un esempio di queste strutture è l'anello benzenico rappresentato in figura 1.6. La formazione di legami intramolecolari implica inoltre la formazione di orbitali molecolari, ovvero funzioni d'onda che descrivono il comportamento degli elettroni nella molecola. Questi orbitali derivano dalla combinazione lineare degli orbitali atomici che intervengono nel legame. Dalla somma di orbitali atomici si ottiene un *orbitale molecolare di legame* ( $\sigma, \pi$ ), dalla differenza si ottiene invece un *orbitale molecolare di antilegame* ( $\sigma^*, \pi^*$ ). L'orbitale di legame è caratterizzato da un'energia più bassa rispetto a quella degli orbitali atomici e da un addensamento della nuvola elettronica nella regione compresa tra i due nuclei. L'orbitale di antilegame, al contrario, è caratterizzato da un'energia maggiore rispetto a quella degli orbitali atomici, da un addensamento della nuvola elettronica nelle regioni al di fuori dei due nuclei e da una rarefazione della stessa nella regione tra i due nuclei. Ad ogni legame intramolecolare

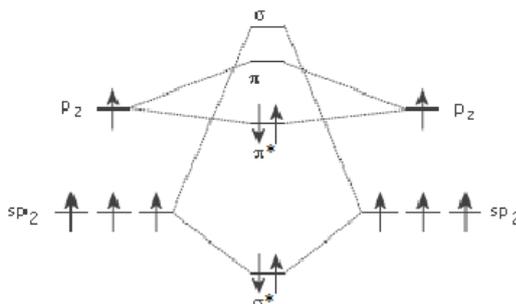


Figura 1.7: Ai lati i livelli energetici di due atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$ , al centro gli orbitali molecolari di legame e di antilegame della molecola.

corrisponde uno splitting dei livelli energetici degli elettroni dovuto alla differenza in energia tra orbitale di legame e orbitale di antilegame. L'orbitale molecolare occupato ad energia più elevata prende il nome di HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) mentre l'orbitale molecolare non occupato ad energia più bassa prende il nome di LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La differenza in energia tra HOMO e LUMO rappresenta il gap energetico della molecola.

## 1.2 Semiconduttori organici

### 1.2.1 Cristalli organici

I materiali organici utilizzati per applicazioni in elettronica sono solitamente costituiti da *polimeri* coniugati o da *small molecule*. Un polimero può essere definito come una macromolecola composta dalla ripetizione di unità strutturali dette *monomeri*. Quando il numero di monomeri contenuti nel polimero è relativamente piccolo ( $<10$ ) si parla invece di *oligomeri*. Le molecole nei monomeri possono essere unite sia tramite legami covalenti sia da forze di Van der Waals. Queste ultime sono interazioni dipolari di natura essenzialmente elettrostatica e sono molto più deboli dei legami covalenti o ionici. Sono responsabili dello stato di aggregazione dei materiali organici e dipendono a loro volta dalla natura delle molecole tra le quali si instaurano: si parla di interazioni *dipolo-dipolo* se le molecole sono polari, di interazioni *dipolo-dipolo indotto* se solo una delle molecole ha carattere di dipolo permanente, di interazioni *dipolo indotto-dipolo indotto* se entrambe le molecole sono apolari. Recentemente, a fianco ai polimeri, si è diffuso l'utilizzo di materiali organici costituiti da *small molecule* depositate da soluzione o in fase cristallina. Nei polimeri le molecole si legano solitamente in modo casuale formando solidi amorfi, dalle *small molecule* è invece possibile ricavare una struttura molecolare cristallina e dunque molto più ordinata. I semiconduttori di questo tipo si suddividono in solidi a singolo cristallo e solidi policristallini. I primi sono caratterizzati da un elevato grado di purezza e conseguentemente da un basso numero di trappole che limitano le prestazioni ed il trasporto di carica, per questo motivo sono particolarmente adatti allo studio delle proprietà intrinseche dei materiali. Per le applicazioni elettroniche sono invece più diffusi i solidi policristallini caratterizzati da grani cristallini circondati da bordi amorfi che presentano una conducibilità più limitata.

### 1.2.2 Teoria delle bande

La *teoria delle bande* deriva dalla teoria dell'orbitale estesa ad un grande numero di atomi. Nella formazione dei cristalli, dalla sovrapposizione de-

gli orbitali atomici si ottengono orbitali molecolari con energie molto simili. Quando il numero di atomi che interagiscono è abbastanza elevato, i livelli energetici possono essere talmente ravvicinati da formare una banda praticamente continua di energia. La banda ad energia più elevata interamente occupata dagli elettroni è detta *banda di valenza*, quella immediatamente successiva è chiamata invece *banda di conduzione*. Quando le due bande

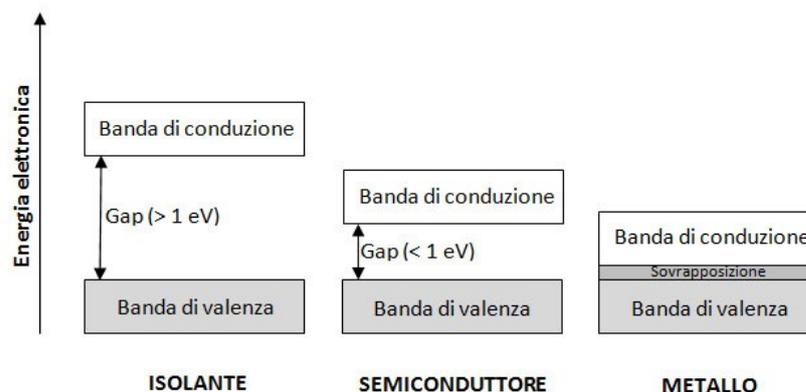


Figura 1.8: Conduttori, semiconduttori, isolanti.

sono parzialmente sovrapposte gli elettroni possono spostarsi da una all'altra con l'apporto di pochissima energia. I materiali che presentano questa caratteristica sono detti *conduttori*. Nel caso in cui ci sia invece un *gap energetico*  $E_g$  di livelli proibiti per gli elettroni, si parla di materiali *isolanti* o *semiconduttori*. Negli isolanti il gap energetico è talmente grande da non permettere il salto degli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione. I semiconduttori presentano invece caratteristiche intermedie, si comportano in generale come isolanti ma il gap energetico è sufficientemente piccolo ( $E_g < 1\text{eV}$ ) da poter essere superato quando la temperatura è più elevata dello zero assoluto o grazie alla presenza di impurità.[3]

### 1.2.3 Struttura a bande in semiconduttori organici

Il modello di trasporto a bande, che spiega il trasporto di carica nei semiconduttori inorganici, è ancora oggetto di discussione per i cristalli organici dove le molecole sono unite dalle interazioni di Van der Waals invece che dai

più forti legami covalenti o ionici. Questo determina un minor impacchettamento delle molecole e una minor delocalizzazione degli stati elettronici. Nei semiconduttori organici si verrebbe a creare un principio di struttura a bande già a livello intramolecolare in seguito alla formazione degli orbitali molecolari, poichè i livelli HOMO e LUMO possono essere interpretati come una banda di valenza e una banda di conduzione relative alla molecola. Quando poi le molecole si legano tra loro, dalla sovrapposizione dei livelli HOMO e LUMO di ognuna si andrebbero a costituire la banda di valenza e di conduzione dell'intero cristallo. Le bande sarebbero però più strette e con gap energetico più ampio a causa del minor impacchettamento. Per questi motivi i semiconduttori organici presentano tipicamente una conducibilità elettrica minore rispetto a quelli inorganici.

### 1.3 Trasporto di carica

Una delle maggiori difficoltà che l'elettronica organica sta affrontando nel suo sviluppo è la costruzione di un modello semplice e coerente per la descrizione dei meccanismi di trasporto di carica nei semiconduttori organici. Ciò che ostacola il raggiungimento di questo obiettivo è l'enorme varietà di strutture che la sintesi chimica è in grado di produrre. Una grandezza fondamentale nello studio del trasporto di carica è la *mobilità*  $\mu$ , che esprime la capacità dei portatori di carica di muoversi in un materiale quando sono soggetti ad un campo elettrico. [4]

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (1.1)$$

Dove  $v$  rappresenta la velocità delle cariche ed  $E$  il campo elettrico applicato. La formazione di una struttura a bande come quella descritta nel paragrafo precedente è possibile solo nel caso in cui il materiale sia caratterizzato da un elevato ordine strutturale, dall'assenza di impurità e da un forte impacchettamento delle molecole, come si verifica nei cristalli inorganici. Sotto queste condizioni il trasporto di carica può avvenire secondo il meccanismo *band-like*. In questo modello la funzione d'onda degli elettroni è completamente delocalizzata spazialmente nel cristallo, il loro moto è quindi molto simile a quello di particelle libere. In questo caso a limitare la mobilità è

solo lo scattering con i *fononi*, ovvero le quasi-particelle associate alle vibrazioni del reticolo cristallino dovute ad effetti termici. La dipendenza di  $\mu$  dalla temperatura, nel caso di trasporto di tipo band-like è espressa dalla relazione:

$$\mu \propto T^{-\alpha}, \alpha > 0 \quad (1.2)$$

Come abbiamo già detto per avere questo tipo di trasporto è necessario un buon impaccettamento delle molecole in modo che il libero cammino medio dell'elettrone risulti molto più grande della costante reticolare. Nel caso dei semiconduttori organici, la debolezza delle forze di Van der Waals, implica che il libero cammino medio dei portatori di carica sia inferiore alla costante reticolare. Passando più tempo all'interno di ogni molecola del cristallo, le cariche hanno il tempo di interagire con gli atomi che la compongono polarizzandola e deformando così il reticolo cristallino. All'interazione tra particelle cariche e fononi è associata una quasi-particella detta *polarone*. La formazione dei polaroni ha come risultato quello di creare stati localizzati nel gap energetico tra HOMO e LUMO e di impedire la semplice applicazione del modello di tipo band-like. Nel caso in cui non si abbia una struttura a bande ma livelli energetici discreti, come accade per i solidi amorfi, la funzione d'onda degli elettroni è localizzata in determinati punti del materiale. I portatori di carica devono quindi saltare da uno stato localizzato all'altro per effetto tunnel o sfruttando l'energia termica e gli urti con i fononi.[5] Questo modello di trasporto è detto *hopping* e presenta il seguente andamento della mobilità in funzione della temperatura.

$$\mu \propto \exp(-T^{-1/\alpha}), \alpha > 0 \quad (1.3)$$

L'andamento di  $\mu$  in funzione della temperatura è molto diverso per i due tipi di trasporto e può quindi essere utilizzato per studiare il meccanismo di trasporto nei cristalli organici.[1] Come si può vedere nella figura 1.9 in cristalli caratterizzati da purezza ed elevato ordine strutturale l'andamento che prevale a temperature inferiori a 250 K è quello corrispondente al meccanismo di tipo band-like. Aumentando la temperatura lo scattering con i fononi diventa sempre più probabile e la mobilità diminuisce fino al punto in cui gli effetti di polarizzazione diventano tanto grandi da modificare la struttura a bande e causare il trasporto per hopping.

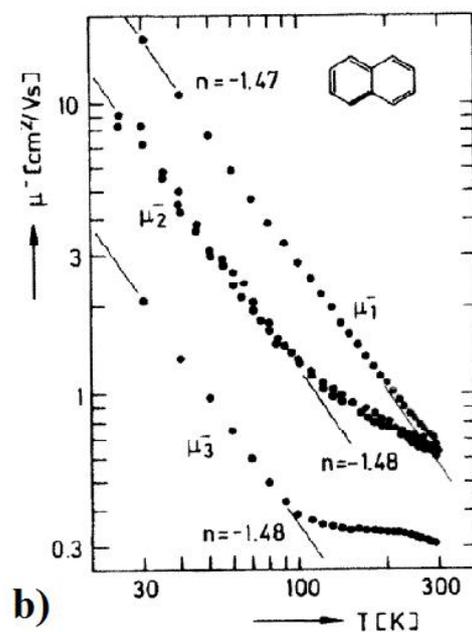


Figura 1.9: Andamento della mobilità in funzione della temperatura in un cristallo di Naftalene.

Un possibile modello proposto per il trasporto nei materiali organici è il *multiple trapping and release* che è stato introdotto per descrivere il trasporto di carica nel caso in cui siano trappole distribuite in modo non uniforme nel cristallo. Nei solidi policristallini per esempio, all'interno dei grani si può avere la formazione di una struttura a bande e quindi un trasporto di tipo band-like, mentre in corrispondenza dei bordi amorfi compaiono livelli energetici localizzati e il trasporto di carica avviene per intrappolamento e successivo rilascio termico degli elettroni.



# Capitolo 2

## Sensori chimici organici

I semiconduttori organici possono essere utilizzati per svariate applicazioni, in questa tesi si vuole discutere la possibilità di sfruttarli come sensori chimici, data la loro sensibilità alle sostanze presenti nell'ambiente. In questo capitolo verrà descritto lo stato dell'arte nello studio sul comportamento elettrico di cristalli organici trattati con diverse molecole organosilane[6].

### 2.1 Formazione di self-assembled monolayers

Un *self-assembled monolayers* o *SAM* è un monostrato di catene molecolari che ricoprono spontaneamente la superficie di un opportuno substrato e presentano un impacchettamento compatto. Alla base del processo di self-

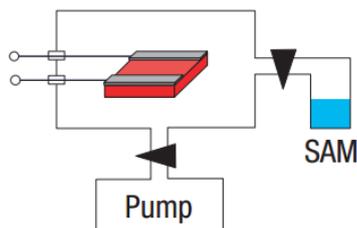


Figura 2.1: Apparato sperimentale per la formazione di SAM.

assembly risiede la particolare struttura delle molecole che formano il monostrato, costituite da un gruppo di testa che si lega al substrato e da una

codici. La crescita di SAM sulla superficie dei semiconduttori organici avviene nell'apparato sperimentale descritto in figura 2.1. Il cristallo è inserito in una camera a vuoto posta a contatto, tramite una valvola, con un recipiente contenente le molecole di SAM. Mediante una pompa la camera viene svuotata tenendo la valvola chiusa. Quando la pressione al suo interno raggiunge i

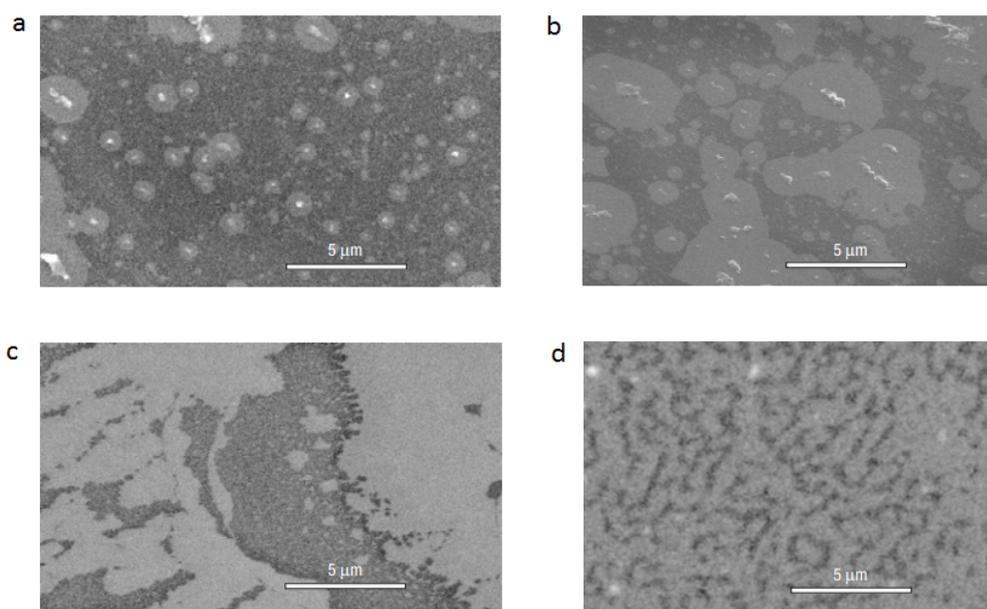


Figura 2.2: Immagini ottenute con un microscopio elettronico a scansione della formazione di un SAM sulla superficie di un cristallo di rubrene, dopo un'esposizione di: 15 min (a), 1h (b), 2.5h (c), 5.5h (d).

$10^{-3}$ - $10^{-2}$  torr, la pompa viene disattivata e la valvola viene aperta. In questo modo le molecole di SAM contenute nel recipiente entrano nella camera e danno inizio al processo di self-assembly. Le varie fasi di questo processo sono state riprese con un *microscopio elettronico a scansione o SEM* e sono riportate in figura 2.2. All'inizio della crescita, le molecole di SAM si dispongono intorno ai difetti presenti sulla superficie. Gli agglomerati così formati crescono in dimensione man mano che l'esposizione al SAM procede, fino a fondersi in regioni più estese. Dopo 10 ore di esposizione la superficie del cristallo viene completamente ricoperta. Data l'uniformità delle zone d'ombra, sembra che lo strato di molecole che si è creato sia simile per proprietà

e spessore in tutte le regioni ricoperte del cristallo. Analisi fatte con un *microscopio a forza atomica o AFM* hanno inoltre mostrato che lo spessore è compatibile con la lunghezza delle molecole di SAM.

## Meccanismo di self-assembly

Per comprendere meglio il meccanismo con cui i SAM si legano alle superfici, è utile descrivere le reazioni che avvengono in un caso abbastanza conosciuto: il self-assembly di composti triclorosilani su una superficie di  $\text{SiO}_2$ . Quando le molecole di  $\text{SiCl}_3$  entrano in contatto con molecole d'acqua presenti sulla superficie di  $\text{SiO}_2$  per effetto dell'umidità dell'aria, idrolizzano. Si convertono così in  $\text{Si}(\text{OH})_3$ , liberando  $\text{HCl}$ . In seguito all'interazione del gruppo  $\text{Si-OH}$  della molecola idrolizzata con le molecole di  $\text{SiO}_2$  del substrato, si forma un legame covalente  $\text{Si-O-Si}$ . Inoltre alcuni dei gruppi  $\text{Si-OH}$ , oltre a legarsi al substrato, formano anche dei legami covalenti tra loro, in modo da creare un piano di polimerizzazione su tutta la superficie. Questo modello,

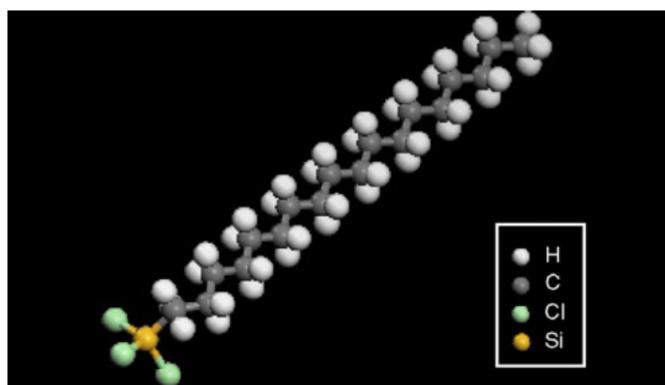


Figura 2.3: Molecola di OTS.

valido per substrati inorganici, non può essere esteso, senza ulteriori analisi, anche ai cristalli organici. Analisi sperimentali mostrano come la presenza di un gruppo triclorosilano nella molecola, comporti sempre la formazione di SAM sulla superficie dei cristalli organici, come nei casi finora osservati di (tridecafluoro-1,1,2,2-tetraidrooctil)triclorosilano (FTS), n-octiltriclorosilano (OTS), n-octadeciltriclorosilano (ODTS). Si è però osservato che anche mo-

lecole caratterizzate dalla presenza di gruppi di testa trimetossisilani e trietossisilani sono in grado di ricoprire substrati organici. L'unica differenza tra queste molecole e quelle triclorosilane è la velocità del processo. In questo caso risulta più lento a causa della minor capacità delle molecole trietossisilane e trimetossisilane di idrolizzare in presenza di acqua. Quando le molecole contengono invece il gruppo COH, si ha la formazione di SAM non permanenti, a causa della presenza di un solo gruppo legante invece di tre. Il fatto che molecole, sia polari che apolari, prive di gruppi leganti, non si leghino al cristallo esclude infine la possibilità di individuare come causa del processo di self-assembly, la formazione di legami dipolari o di dipolo indotto. Questi risultati indicano che anche nel caso di superfici contenenti composti organici, per avere la formazione di SAM è necessaria la presenza di gruppi leganti nella molecola. Il meccanismo di self-assembly è probabilmente dovuto a forti legami covalenti tra i gruppi di testa e le molecole presenti sulla superficie del cristallo.

## 2.2 Effetti dei SAM sulla conducibilità

La grandezza che si utilizza per descrivere la capacità dei cristalli di condurre corrente è la *conducibilità superficiale*  $\sigma$ , definita come il rapporto tra la *densità lineare di carica*  $J$  e il *campo elettrico*  $E$  applicato.

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad , \quad \text{con} \quad J = \frac{I}{W} \quad \text{ed} \quad E = \frac{V}{L}$$

$L$  rappresenta la *lunghezza* del canale e  $W$  la sua *larghezza*. Se durante il processo di self-assembly i cristalli precedentemente contattati vengono sottoposti ad una tensione costante, si può osservare come  $\sigma$  varia durante in processo di formazione del SAM. Osservando il grafico in figura 2.4, nel quale sono riprese le quattro fasi rappresentate in figura 2.2, si può vedere l'andamento  $I(t)$  di un cristallo di rubrene trattato con molecole di FTS. La formazione di SAM sulla superficie del cristallo causa un progressivo aumento della conducibilità del cristallo. Il massimo ordine di grandezza che  $\sigma$  può raggiungere in un transistor organico a effetto di campo è di  $10^{-7} S_{\square}$ , trattando un cristallo di rubrene con molecole organosilane, come quelle di FTS, si possono anche raggiungere i  $10^{-5} S_{\square}$ . Si potrebbe attribuire questo

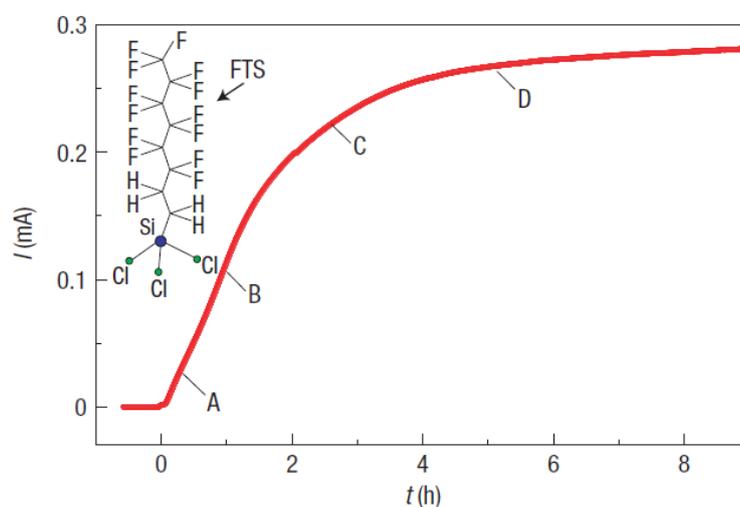


Figura 2.4: Andamento della conducibilità nelle diverse fasi di formazione del SAM per un cristallo di rubrene trattato con FTS.

incremento della conducibilità al drogaggio del bulk da parte delle molecole di HCl liberate in seguito all'idrolisi. I valori di conducibilità raggiunti con i SAM sono però troppo elevati rispetto a quelli che si ottengono normalmente con il drogaggio. Inoltre i valori di  $\sigma$  ottenuti per il rubrene mostrano un'anisotropia compatibile con quella dell'impacchettamento delle molecole nel cristallo. Questo dimostra che la conducibilità indotta dai SAM non è dominata da disordine come accadrebbe nel caso di penetrazione di molecole droganti all'interno del bulk. La conducibilità indotta è invece dovuta ad effetti di superficie. Durante il self-assembly, in seguito alla formazione dei legami covalenti, si crea tra le molecole di SAM e quelle del substrato un trasporto di carica, la cui entità dipende dalla capacità delle molecole di attrarre elettroni. Questo fenomeno comporta la formazione di uno strato di molecole cariche negativamente sopra all'interfaccia e di uno strato di lacune positive al di sotto. Una schematizzazione di questo processo è riportata in figura 2.5. Uno dei risultati sperimentali a sostegno di questa ipotesi è la maggior conducibilità indotta dai SAM con elevato contenuto di fluoro rispetto a quelli che non ne contengono. La presenza di questo atomo nelle molecole comporta infatti una buona capacità di attrarre elettroni. Indagini di *electron spin*

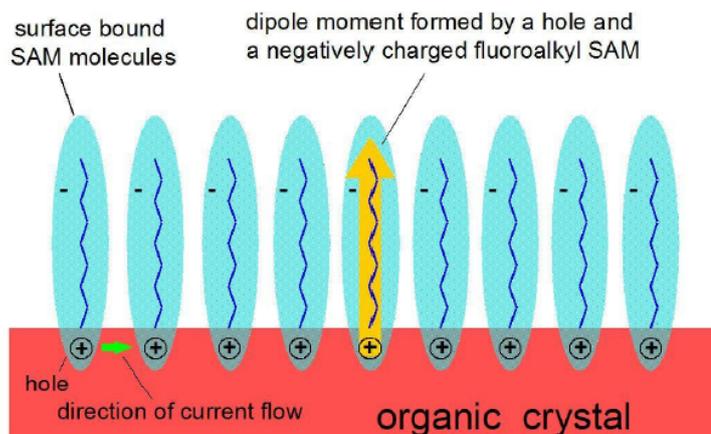


Figura 2.5: Andamento della conducibilità nelle diverse fasi di formazione del SAM per un cristallo di rubrene trattato con FTS.

*resonance* (ESR) su campioni di rubrene, hanno poi confermato che solo in presenza di SAM ad alto contenuto di fluoro si ha un effettivo trasporto di carica tra queste e il cristallo.

## Esposizione a vapori di diversi solventi

Un'altra proprietà che i cristalli organici ricoperti da SAM possiedono è una forte sensibilità alla presenza di specie chimiche nell'ambiente. Questa proprietà è stata studiata mediante esperimenti su cristalli di rubrene e tetracene ricoperti con monostrati di FTS e OTS. L'esposizione di questi cristalli a vapori di molecole quali acetone, propanolo, etanolo, xylene, clorobenzene e acqua, determina un rapido cambiamento della conducibilità. Questa variazione dipende dalla polarità delle sostanze utilizzate. In particolare l'esposizione ad analiti polari determina una diminuzione della conducibilità. Questo comportamento può essere spiegato a livello microscopico analizzando l'interazione tra l'analita e lo strato di SAM. Le molecole di solventi polari sono infatti in grado di penetrare tra le molecole di SAM introducendo disordine nella loro orientazione come schematizzato in figura 2.6. Questo causa la diminuzione della conducibilità aumentando la probabilità di scattering e determinando una maggior localizzazione delle lacune. Le molecole apolari non producono invece cambiamenti di  $\sigma$  poiché non riescono a penetrare nel-

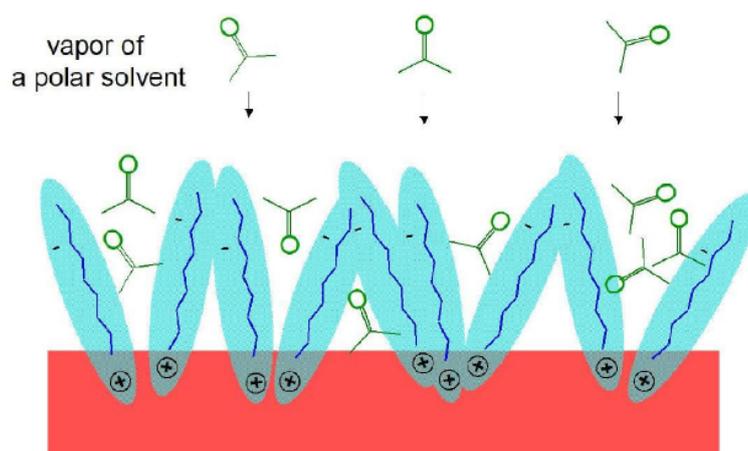


Figura 2.6: Esposizione del SAM a molecole polari.

lo strato di SAM. Dato che questo fenomeno è legato soltanto al disordine introdotto nella disposizione delle molecole, il tempo di risposta dei cristalli all'esposizione a molecole polari è tipicamente di una frazione di secondo e il cambiamento indotto nella conducibilità dipende dalla pressione dell'analita secondo la legge:  $\sigma = \sigma_0 + \alpha p$ , in cui  $\alpha$  è un coefficiente che dipende dal tipo di SAM e di analita. La sensibilità delle molecole di SAM alle diverse specie chimiche non è dovuta né ad un cambiamento nel loro momento di dipolo né ad un cambiamento nella densità di carica che inducono. La diminuzione della conducibilità è quindi un effetto reversibile. Può essere riportata al valore iniziale togliendo l'analita con una pompa o utilizzando il flusso di un gas inerte come l'azoto. Per garantire che la variazione di sensibilità fosse un fenomeno legato al canale e non ai contatti ricoperti di SAM, è stato osservato il comportamento di campioni in cui i contatti sono stati mascherati in fase di esposizione al SAM. Anche questi mostrano una risposta all'acetone a dimostrazione del fatto che si tratta di un effetto del canale. Un comportamento opposto si osserva invece per l'acqua che è in grado di modificare la conducibilità solo quando i contatti sono liberi dallo strato di SAM. Questo particolare comportamento è dovuto al fatto che l'acqua non è abbastanza polare da penetrare nello strato di SAM mentre può creare uno strato di molecole sui contatti modificandone la resistenza.



# Capitolo 3

## Apparato sperimentale

In questa tesi, sono stati analizzati gli effetti determinati da atmosfera, azoto e vapore acqueo sulla capacità di diversi cristalli organici di condurre corrente. A questo scopo è stata misurata la conducibilità in aria di diversi campioni mediante misure I-V ed è stata calcolata la sua variazione in seguito all'esposizione dei campioni a flussi di azoto e vapore acqueo. I risultati che verranno presentati si riferiscono a nove campioni che si differenziano per struttura cristallina e morfologia dei contatti.

### 3.1 Cristalli

DNN



Figura 3.1: Immagine di un cristallo di DNN ottenuta con un microscopio ottico e sua struttura molecolare.

Il DNN o 1,5-Dinitronaftalene è un composto organico che presenta la seguente formula stechiometrica:  $C_{10}H_6N_2O_4$ . Nella figura 3.1 si possono osservare una sua immagine ottenuta con un microscopio ottico e la forma della sua molecola. In figura 3.2 è invece raffigurato il modo in cui le molecole si dispongono nelle tre dimensioni spaziali all'interno del cristallo. Di questo cristallo sono stati analizzati due diversi campioni.

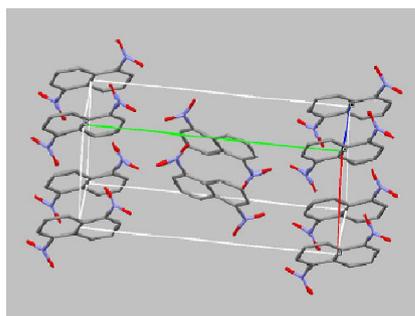


Figura 3.2: Disposizione delle molecole in un cristallo di DNN.

## NTI

L'NTI o 1,8-Naftalenftalimmide è un composto organico polare la cui struttura molecolare è mostrata in figura 3.3. In figura 3.4 è rappresentata una visione tridimensionale dell'interno del cristallo. Le molecole si dispongono



Figura 3.3: Cristallo di NTI e sua struttura molecolare.

secondo la *struttura Herringbone* o a *liscia di pesce* riportata in figura 3.5, formando tra loro legami a idrogeno. La distanza *Inter Planare* (DIP), definita come la lunghezza del segmento ortogonale ai piani molecolari e passante per

uno dei due centri di massa è pari a  $DIP=3.4(1) \text{ \AA}$ , mentre la distanza *Inter Centroide* (DIC), definita come la lunghezza del segmento congiungente i due centri di massa delle molecole è pari a  $DIC=5.5(3) \text{ \AA}$ . Inoltre i due centri di massa sono sfasati di  $4.2 \text{ \AA}$ . Anche di questo cristallo sono stati analizzati due diversi campioni.[7]

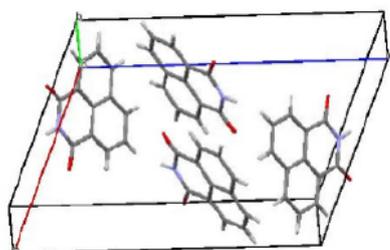


Figura 3.4: Disposizione delle molecole di NTI nel cristallo.

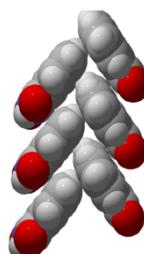


Figura 3.5: Struttura a *lisca di pesce*.

## Martius Yellow

Il Martius Yellow o 2,4-Dinitronaftalene è un composto organico polare con formula stechiometrica  $C_{10}H_6N_2O_5$ . Una sua molecola è rappresentata in figura 3.6.



Figura 3.6: Cristallo di Martius Yellow e sua struttura molecolare.

## Rubrene

Il rubrene è un idrocarburo aromatico policiclico apolare che presenta un tipico colore rossastro. In figura 3.8 è rappresentata la sua struttura molecolare. Questo cristallo è caratterizzato da una forte anisotropia nell'impacchetta-

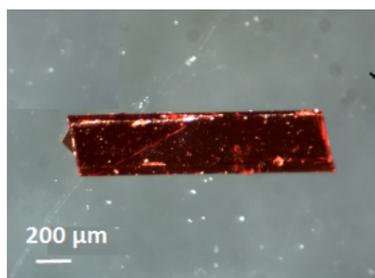


Figura 3.7: Cristallo di Rubrene.

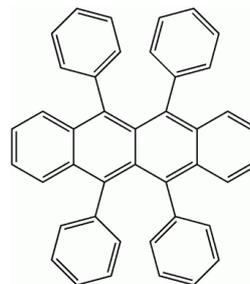


Figura 3.8: Molecola di rubrene.

mento delle molecole che si riflette in valori diversi della conducibilità lungo le tre direzioni spaziali. In particolare le molecole si dispongono attorno all'asse  $b$  seguendo la struttura a *liscia di pesce* come indicato in figura 3.9. Le dimensioni di questo cristallo lungo i tre assi sono:  $a=26.86 \text{ \AA}$ ,  $b=7.19 \text{ \AA}$ ,  $c=14.43 \text{ \AA}$ . [7]

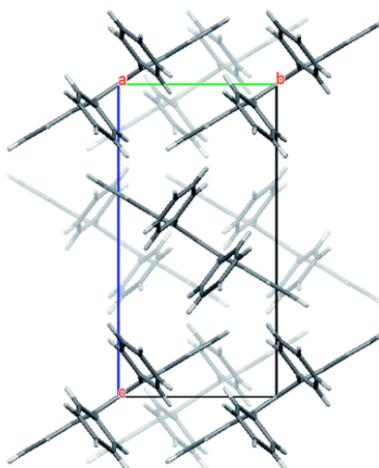


Figura 3.9: Disposizione delle molecole all'interno di un cristallo di rubrene.

## TIPS-Pentacene

Il TIPS Pentacene è un composto organico la cui molecola è rappresentata in figura 3.10. Il fatto di essere solubile lo rende particolarmente adatto ad essere utilizzato nelle applicazioni elettroniche come i transistor organici a effetto di campo. Di questa molecola sono stati analizzati due campioni che differiscono per la struttura cristallina e per la morfologia dei contatti. Un campione è formato per dropcast su una basetta flessibile interdigitata ed è già stato studiato per altre applicazioni [8][9]. Il secondo è un cristallo singolo cresciuto da soluzione finora mai studiato.

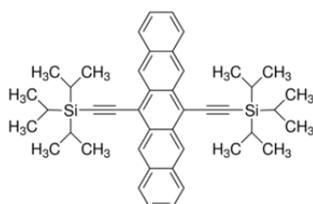


Figura 3.10: Molecola di TIPS-Pentacene.

## 4HCB

Il cristallo 4HCB o 4-hydroxycyanobenzene rappresentato in figura 3.11 è un composto organico con formula stechiometrica  $C_7H_5ON$ . Le molecole di questo cristallo sono polari a causa della tendenza dell'atomo di azoto di attrarre elettroni dall'ossigeno attraverso l'anello benzenico. Il loro impacchettamento è inoltre caratterizzato da anisotropia nelle tre dimensioni spaziali. In particolare lungo gli assi a e b si ha una buona sovrapposizione degli anelli benzenici e degli orbitali  $\pi$  che comporta la formazione della struttura a bande. La distanza tra gli anelli nei due casi è rispettivamente:  $a = 9,202(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,738(2) \text{ \AA}$ . Lungo la direzione c ogni anello benzenico ha invece una diversa orientazione rispetto all'asse planare e le molecole sono unite da legami a idrogeno tra l'ossigeno e l'azoto che si trovano agli estremi. In questo caso non si ha sovrapposizione degli orbitali e il trasporto avviene per hopping. In figura 3.13 è rappresentata la disposizione delle molecole lungo i tre assi.[10]

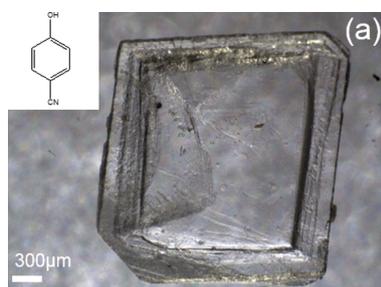


Figura 3.11: Molecola di 4HCB e immagine ottica.

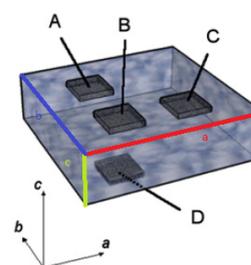


Figura 3.12: Orientazione degli assi  $a, b, c$  in un monocristallo di 4HCB.

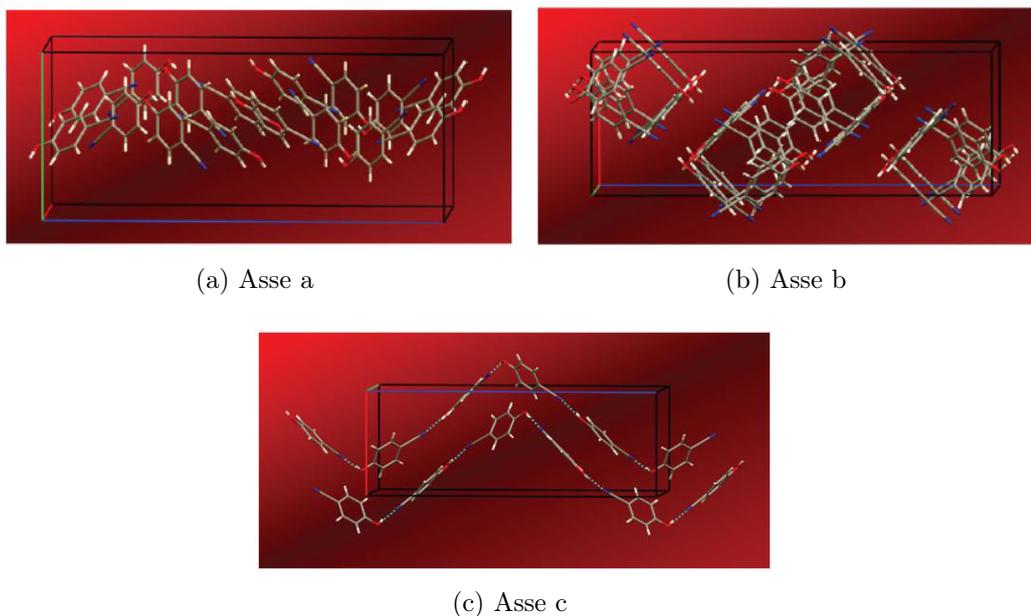


Figura 3.13: Disposizione delle molecole in un monocristallo 4HCB lungo i tre assi spaziali.

## 3.2 Struttura dei contatti

I campioni si differenziano, oltre che per la struttura cristallina, anche per morfologia e materiali con i quali sono stati contattati. Tutti i cristalli singoli ad esclusione del 4HCB hanno subito un'evaporazione termica di oro e sono stati contattati su un substrato di vetro secondo la *geometria planare*

rappresentata in figura3.14. Il campione di 4HCB è stato invece contat-

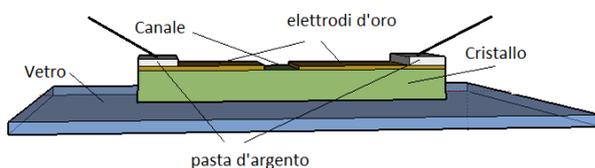


Figura 3.14: Morfologia dei campioni contattati mediante evaporazione e pasta d'argento.

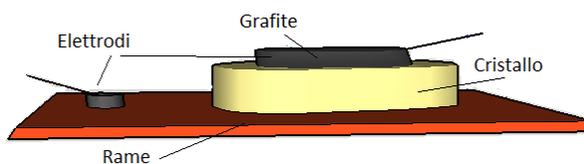


Figura 3.15: Morfologia dei contatti nel campione di 4HCB.

tato su un substrato di rame utilizzando della grafite secondo la *geometria a sandwich* descritta in figura3.15. Infine il campione di TIPS-Pentacene è stato depositato da soluzione con tecnica dropcast su elettrodi interdigitati posti su un substrato di PET come mostrato in figura3.16.

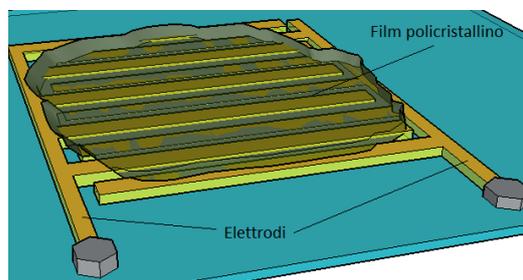


Figura 3.16: Contatti interdigitati con dropcast.

Campione	W mm	L mm	Elettrodi
DNN1	0.76	0.04	oro
DNN2	0.82	0.04	oro
NTI1	0.46	0.04	oro
NTI2	0.20	0.04	oro
My	0.46	0.05	oro
Rubrene	1.19	0.04	oro
TIPS1	0.19	0.04	oro
TIPS2	55.72	0.03	oro
	area $mm^2$	spessore mm	
4HCB	3.11	0.44	grafite

### 3.3 Procedimento e apparato sperimentale

Allo scopo di calcolare la conducibilità dei cristalli in aria e di valutarne la variazione in azoto e vapore acqueo, sono state misurate le dimensioni W ed L dei canali mediante un microscopio ottico. Per poter isolare l'atmosfera in cui effettuare le misure, i campioni sono stati posti all'interno di una scatola metallica di volume  $188 \times 106 \times 55 \text{ mm}^3$ . Sono stati poi saldati a due elettrodi collegati ad un *Keithley Electrometer 6517A*. Mediante questo strumento è stata applicata una rampa di tensione variabile tra 0V e 50V agli estremi del campione ed è stata misurata la corrente nel cristallo. Per prima cosa è stata effettuata una misura preliminare in aria a scatola aperta. Per analizzare il cambiamento di conducibilità in azoto, il gas è stato introdotto nella scatola, chiusa con delle viti, mediante un tubo del diametro 3.45 mm ad una pressione di 0,1 bar. Il tubo è stato inserito nella scatola attraverso un foro ed è stato fissato con del nastro adesivo ad una delle pareti. In questo modo si è modificata gradualmente l'atmosfera della scatola e si è evitato un contatto diretto del flusso turbolento di gas con la superficie del cristallo. Mediante questo apparato sperimentale sono state effettuate misure I-V in seguito all'esposizione del campione all'azoto per tempi differenti (10 sec, 20

sec, 40 sec, 60 sec). Ad ognuna delle quali è seguita una misura in aria. Le misure con vapore acqueo sono state effettuate con un gorgogliatore: un'

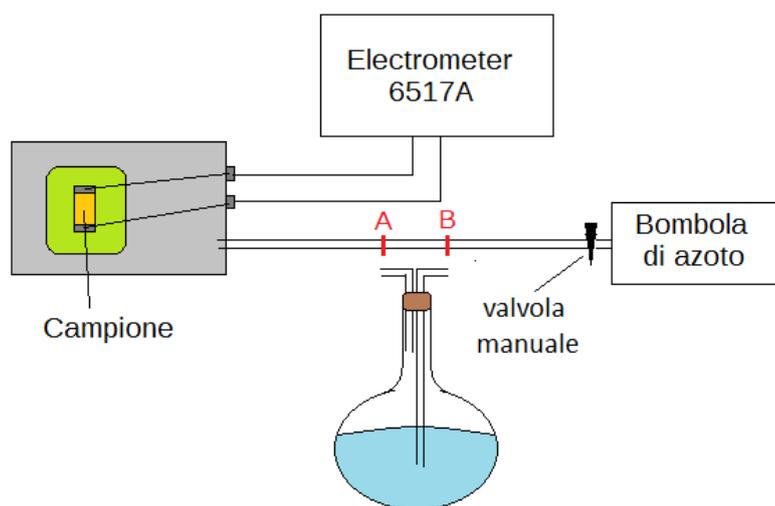


Figura 3.17: Apparato sperimentale utilizzato. Nelle misure in vapore acqueo il gorgogliatore viene posto tra i punti A e B.

ampolla contenente acqua distillata che, se attraversata da un flusso di azoto, fornisce in uscita un flusso di azoto e vapore acqueo. Con questo apparato sperimentale, sono state effettuate una prima misura in aria e una seconda durante il flusso di vapore acqueo. Dopo 15 min dal termine di ogni serie di misure tutti i cristalli sono stati sottoposti ad una ulteriore misura in aria. In figura3.17 è rappresentato uno schema dell'apparato sperimentale.



# Capitolo 4

## Misure

In questo capitolo sono presentate le misure effettuate su ogni campione in atmosfera, azoto e vapore acqueo. I grafici I-V descrivono l'andamento della corrente in funzione della tensione applicata nelle tre diverse condizioni ambientali. Le tabelle riportano i valori di conducibilità calcolati mediante un fit lineare effettuato su grafici di  $\frac{I}{W}$  in funzione di  $\frac{V}{L}$  e la variazione di  $\sigma$  tra i valori assunti in aria e quelli raggiunti in seguito all'esposizione ad azoto e vapore acqueo. Infine verranno analizzati ed interpretati i risultati ottenuti al variare del tipo di cristallo e della morfologia del campione.

### 4.1 Misure in azoto

In questa sezione sono discussi i dati ottenuti dalla prima serie di misure effettuate sui campioni che si compone di:

- una prima misura in aria
- una misura dopo un flusso di azoto della durata di 10 secondi
- una misura in aria
- una misura dopo un flusso di azoto della durata di 20 secondi
- una misura in aria
- una misura dopo un flusso di azoto della durata di 40 secondi

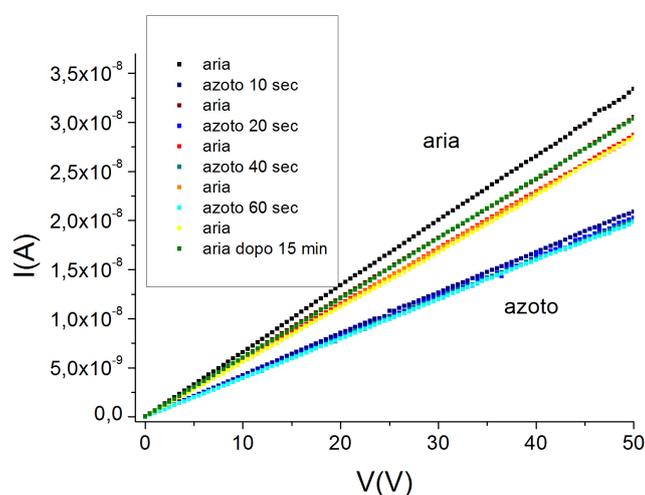


Figura 4.1: Grafico contenente tutta la serie di misure effettuate sul campione di 4HCB.

- una misura in aria
- una misura dopo un flusso di azoto della durata di 60 secondi
- una misura in aria
- una ulteriore misura in aria dopo 15 minuti

Le misure effettuate mostrano che l'inserimento del flusso di azoto all'interno della scatola in cui è contenuto il campione determina, nella maggior parte dei cristalli, una diminuzione della conducibilità elettrica di uno o due ordini di grandezza. Nel grafico in figura 4.1, si può osservare come la variazione della conducibilità non dipenda in modo significativo dalla durata del flusso di azoto, questo garantisce che nonostante la scatola non sia a tenuta stagna, si riesca comunque a raggiungere una condizione di stabilità. L'intera serie di misure è riportata solo nel grafico corrispondente al campione di 4HCB in figura 4.1, poiché l'andamento al variare della durata del flusso di azoto è simile in tutti i campioni. Gli altri grafici contengono soltanto la prima misura in aria, la misura dopo un flusso di azoto di 10 secondi e l'ultima misura in aria effettuata dopo 15 minuti dalla fine della serie. Le misure effettuate in aria subito dopo quelle in azoto, mostrano inoltre che l'effetto

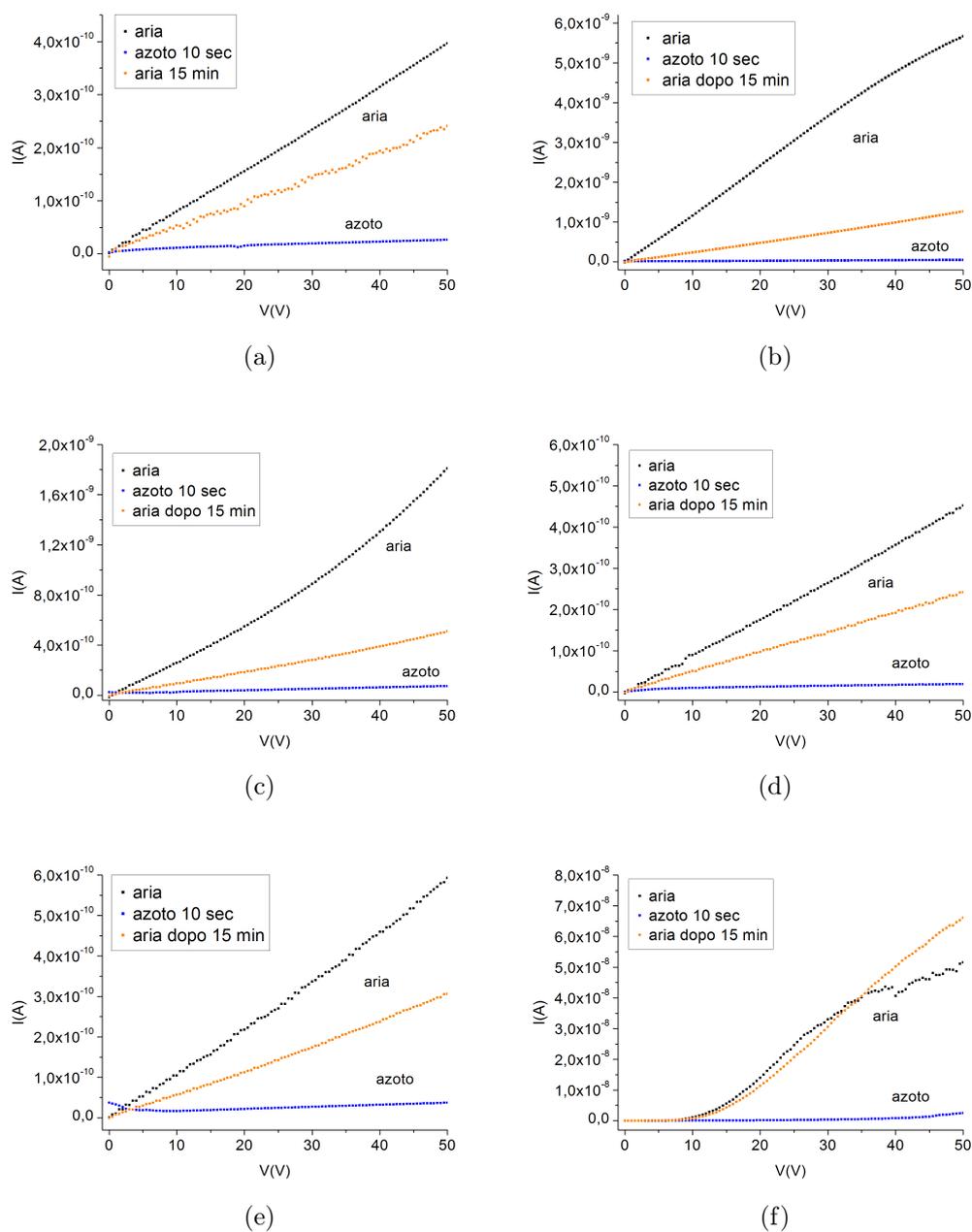


Figura 4.2: Grafici I-V relativi alla prima serie di misure effettuate sui campioni di: a) DNN1, b) DNN2, c) NTI1, d) NTI2, e) My, f) Rubrene.

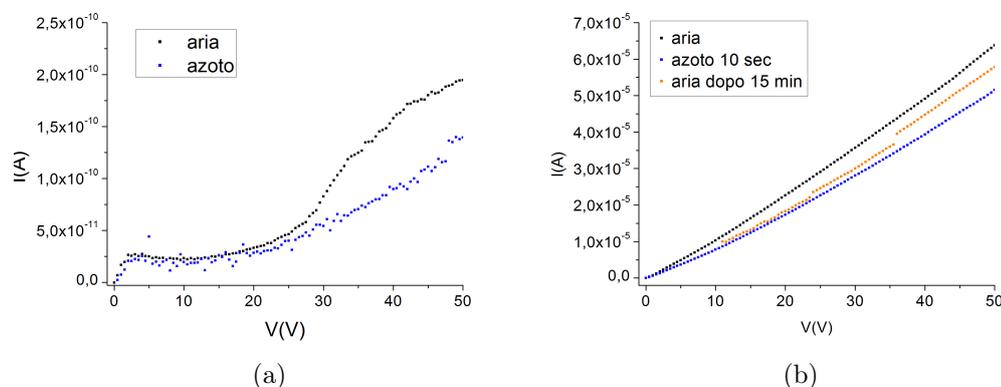


Figura 4.3: Grafici I-V corrispondenti alla prima serie di misure effettuate sui campioni di: a) TIPS1, b) TIPS2.

del gas non svanisce immediatamente. Anche dopo un quarto d'ora molti dei cristalli non riacquistano la conducibilità iniziale. Nel grafico in figura 4.1 si può osservare il comportamento del cristallo di 4HCB, che presenta una configurazione a sandwich. La conducibilità di questo cristallo diminuisce in seguito all'esposizione all'azoto ma mantenendosi entro lo stesso ordine di grandezza di quella calcolata in aria. Dalla misura effettuata dopo 15 minuti dall'ultima in azoto si può inoltre osservare che la conducibilità ritorna ad un valore molto simile a quello iniziale. I grafici relativi ai campioni di DNN, NTI e My, contattati secondo la configurazione planare, sono riportati in figura 4.2. Questi cristalli mostrano una grande variazione in seguito all'esposizione all'azoto, diminuiscono tutti di circa due ordini di grandezza. Il recupero dopo 15 minuti dall'ultima misura della serie risulta però molto più scarso rispetto a quello del 4HCB. In alcuni casi come nel DNN1 e nel My la conducibilità resta inferiore a quella in aria anche di un ordine di grandezza. Nel grafico relativo al Rubrene riportato in figura 4.2, si può notare che anche questo campione risente degli effetti dell'azoto, la sua conducibilità cala di un ordine di grandezza. In questo caso si osserva anche un recupero molto buono della conducibilità dopo 15 minuti. Il campione di TIPS1, contattato in configurazione planare come i precedenti, il cui grafico è riportato in figura 4.3, non risente invece della presenza di azoto. La sua conducibilità non varia in maniera apprezzabile. Lo stesso si verifica nel caso del TIPS2, film

polimerico cresciuto su contatti interdigitati. Il grafico relativo alle misure effettuate su questo campione è riportato in figura 4.3.

Campione	Conducibilità in aria (S)	Conducibilità in azoto (S)	$\frac{ \sigma_{\text{azoto}} - \sigma_{\text{aria}} }{\sigma_{\text{aria}}}$	Conducibilità dopo 15 minuti (S)
DNN1	$(4.36 \pm 0.01)10^{-13}$	$(2.10 \pm 0.02)10^{-14}$	0.952	$(2.61 \pm 0.02)10^{-13}$
DNN2	$(5.73 \pm 0.03)10^{-12}$	$(3.57 \pm 0.08)10^{-14}$	0.994	$(1.23 \pm 0.01)10^{-12}$
NTI1	$(3.14 \pm 0.04)10^{-12}$	$(1.04 \pm 0.01)10^{-13}$	0.967	$(8.71 \pm 0.05)10^{-13}$
NTI2	$(5.62 \pm 0.01)10^{-12}$	$(4.63 \pm 0.04)10^{-14}$	0.992	$(9.53 \pm 0.02)10^{-13}$
My	$(1.28 \pm 0.01)10^{-13}$	$(5.39 \pm 0.05)10^{-14}$	0.958	$(6.64 \pm 0.03)10^{-13}$
Rubrene	$(4.85 \pm 0.07)10^{-11}$	$(1.39 \pm 0.09)10^{-12}$	0.971	$(5.63 \pm 0.08)10^{-11}$
TIPS1	$(9.3 \pm 0.3)10^{-13}$	$(5.4 \pm 0.2)10^{-13}$	0.188	
TIPS2	$(6.92 \pm 0.03)10^{-10}$	$(5.62 \pm 0.04)10^{-10}$	0.418	$(6.85 \pm 0.06)10^{-10}$
4HCB	$(9.47 \pm 0.01)10^{-11}$	$(5.95 \pm 0.01)10^{-11}$	0.372	$(8.67 \pm 0.01)10^{-11}$

Dai dati raccolti si può quindi notare che in tutti i casi in cui il canale risulta completamente esposto all'ambiente (configurazione planare) si ha una forte diminuzione della conducibilità in seguito all'esposizione all'azoto. Nel caso in cui il canale risulta meno esposto, come nella configurazione a sandwich del 4HCB, si osserva un effetto minore. Mentre nel caso in cui il canale risulta completamente schermato (TIPS2) si osserva un effetto pressochè nullo. Il caso che fa eccezione è quello del TIPS1 che pur essendo contattato in configurazione planare risente molto poco degli effetti dell'azoto. Questo potrebbe essere dovuto alla non polarità della molecola di TIPS-Pentacene.

Essendo molto più grande la variazione di conducibilità dei campioni contattati mediante evaporazione d'oro, si è ipotizzato che l'effetto causato dal gas potesse essere dovuto agli elettrodi o al substrato. Per escludere questa possibilità si decise di analizzare due campioni formati da un substrato in vetro ricoperto con un'evaporazione d'oro e contattato con pasta d'argento. Date le piccole correnti che scorrono in campioni di questo tipo, anche piccole impurità all'interno del canale possono causare grandi cambiamenti nella conducibilità. Per effettuare le misure desiderate è quindi opportuno verificare che i campioni siano puliti e privi di difetti all'interno del canale. Si

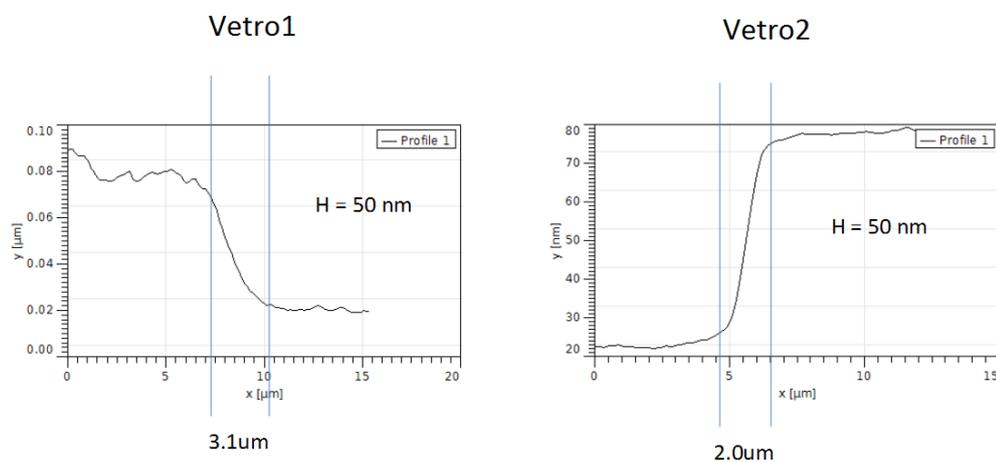


Figura 4.4: Gradino tra strato di oro e canale nei due campioni realizzati mediante evaporazione d'oro su un substrato di vetro. In ognuna delle due figure lo strato di oro è quello più alto a destra mentre il canale è quello più basso a sinistra.

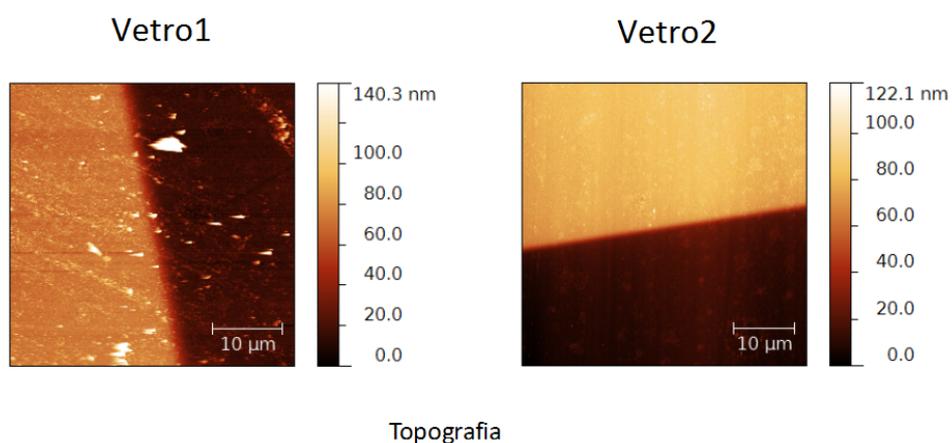


Figura 4.5: Immagine topografica del gradino tra strato di oro e canale nei due campioni realizzati mediante evaporazione d'oro su un substrato di vetro.

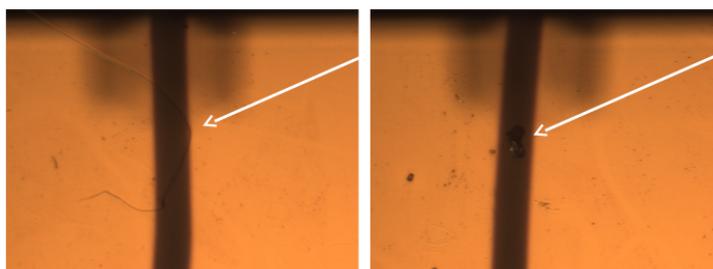


Figura 4.6: Immagine ottica delle impurità trovate nel canale del campione Vetro1.

è deciso allora di confrontare i due campioni tramite un'osservazione con un microscopio a forza atomica, in modo da effettuare le misure su quello con caratteristiche migliori. Le immagini raccolte sono riportate nelle figure 4.4, 4.5. Si può notare che il campione denominato Vetro1 presenta un gradino meno netto e un canale molto più irregolare rispetto a quello denominato Vetro2. All'interno del canale meno regolare si sono anche osservate due impurità mostrate in figura 4.6, che potrebbero influire sulla conducibilità del campione. In figura 4.7 sono riportate le misure effettuate sul campione che presenta il canale più pulito. Dato che in questo caso i grafici I-V ottenuti per il campione scelto restano identici nelle due diverse condizioni ambientali, si è avuta la conferma che gli effetti dell'azoto sulla conducibilità sono effettivamente derivati dal campione.

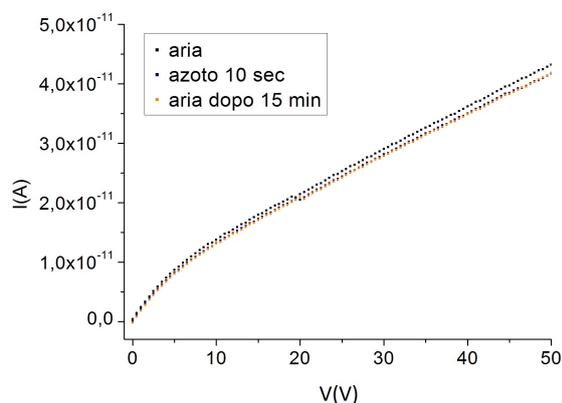


Figura 4.7: Grafico I-V relativo alle misure effettuate sul campione Vetro2.

Gli effetti dell'azoto sul campione potrebbero essere dovuti alla presenza di umidità nell'aria. Le molecole di acqua presenti in atmosfera potrebbero interagire con la superficie del cristallo per interazione tra dipoli, creando un trasferimento di carica superficiale analogo a quello descritto nel capitolo 2 per i self-assembled monolayers. Questo dovrebbe far crescere la conducibilità del cristallo. L'effetto di un gas inerte come l'azoto sarebbe quello di riportare la conducibilità al valore che avrebbe in assenza di atmosfera, eliminando le molecole d'acqua depositate sulla superficie. Il maggior effetto che si osserva sulle molecole polari sarebbe dovuto in questo caso alla maggior interazione con le molecole polari di acqua.

## 4.2 Misure in vapore acqueo

In questa sezione sono riportati i dati ottenuti in seguito alla seconda serie di misure, che si compone di:

- una prima misura in aria
- una misura durante il flusso di vapore acqueo
- una misura in aria dopo 15 minuti

I grafici I-V riportati si riferiscono in questo caso all'intera serie di misure per tutti i campioni. I dati raccolti mostrano che la maggior parte dei cristalli reagisce alla presenza di vapore acqueo in atmosfera con un aumento della conducibilità. Il campione di 4HCB i cui dati sono riportati in figura 4.8, mostra una variazione di conducibilità che resta però entro lo stesso ordine di grandezza di quella misurata in aria. A 15 minuti dalla misura in vapore la conducibilità ritorna ad un valore molto simile a quello iniziale.

I grafici in figura 4.10 corrispondenti ai cristalli di DNN, NTI, My, Rubrene e TIPS1 mostrano tutti un grande incremento della conducibilità in seguito all'esposizione al vapore acqueo e un recupero quasi totale della conducibilità in aria dopo 15 minuti dalla misura in vapore. Il campione di TIP2 presentato in figura 4.9 che presenta i contatti interdigitati sotto il film polimerico, non mostra invece sensibilità alla presenza di vapore acqueo nell'ambiente.

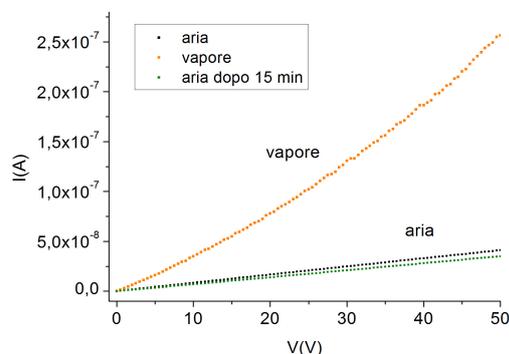


Figura 4.8: Grafico contenente la seconda serie di misure effettuate sul campione di 4HCB.

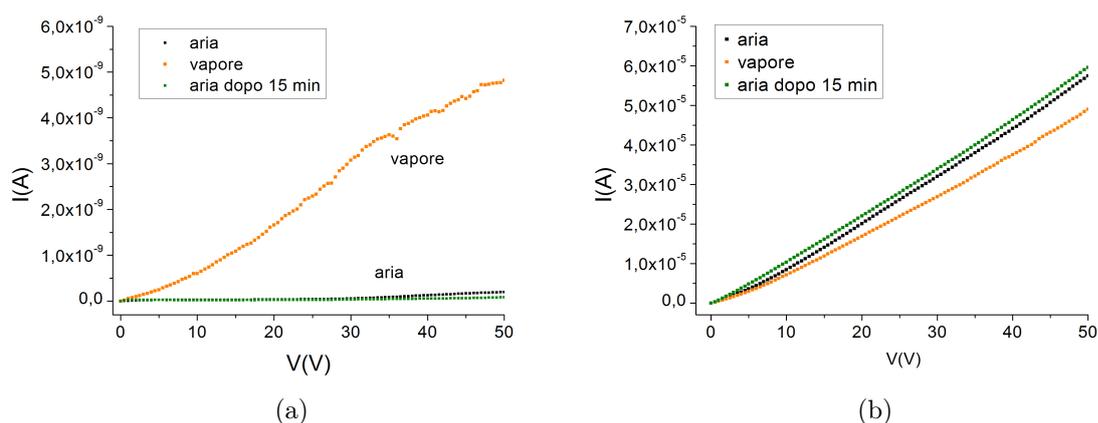
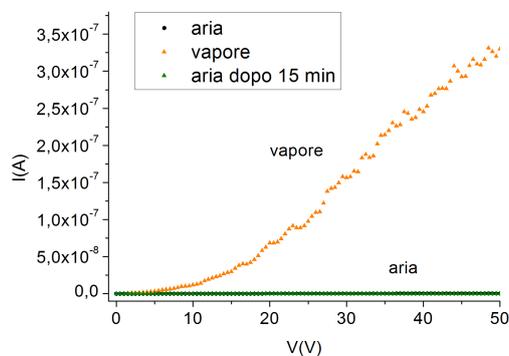
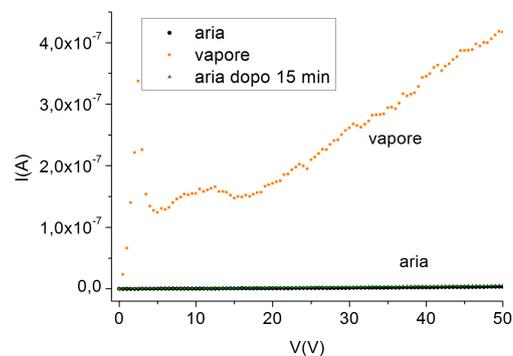


Figura 4.9: Grafici I-V relativi alla seconda serie di misure effettuate sui campioni di: a) TIPS1, b) TIPS2.

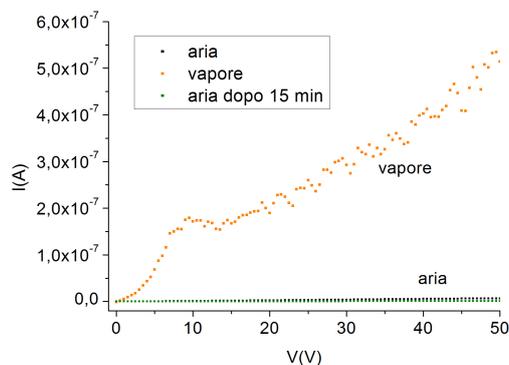
Questa grande variazione che si riscontra per tutti i cristalli in configurazione planare è probabilmente dovuta, oltre che ad un possibile effetto del canale anche ad un effetto degli elettrodi. Come discusso nel paragrafo 2.2 si ha probabilmente, oltre alla possibile formazione di uno strato di acqua sul canale come ipotizzato per le misure in azoto, anche la formazione di uno strato di acqua sugli elettrodi che determina una diminuzione della loro resistenza. Infatti solo i campioni che presentano gli elettrodi completamente o parzialmente schermati, non risentono (TIPS2) o risentono meno (4HCB)



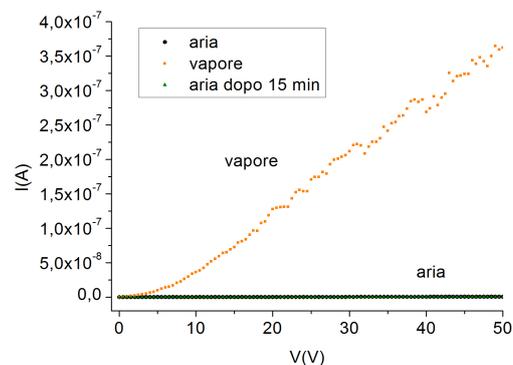
(a)



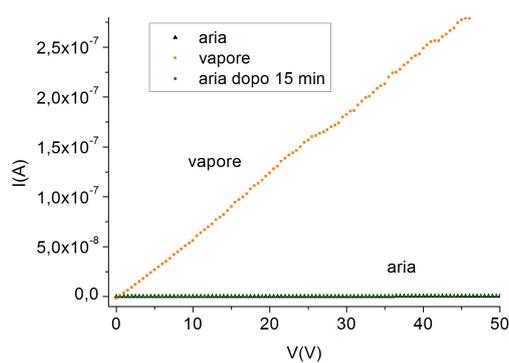
(b)



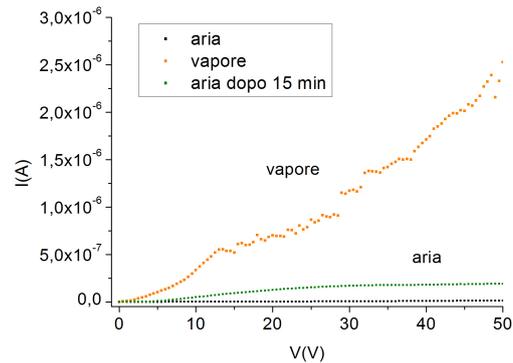
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.10: Grafici I-V relativi alla prima serie di misure effettuate sui campioni di: a) DNN1, b) DNN2, c) NTI1, d) NTI2, e) My, f) Rubrene.

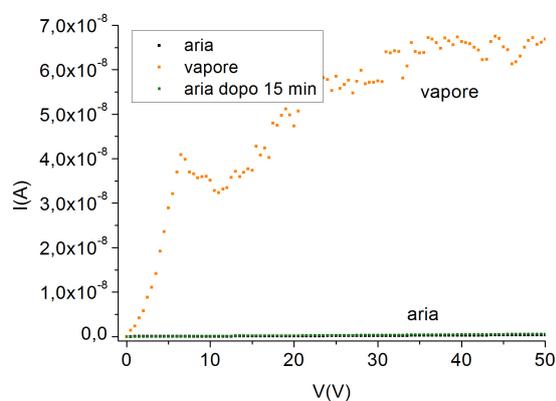


Figura 4.11: Grafico I-V relativo al campione formato dai soli elettrodi.

della presenza di vapore acqueo. Anche in questo caso sono dunque state effettuate misure su un campione formato da uno strato di vetro su cui è stata eseguita un'evaporazione termica d'oro. Come si può vedere nel grafico di figura 4.11, anche con questo campione privo del cristallo si osserva una forte variazione della conducibilità. In questo caso non si hanno quindi dati sufficienti per poter dire se l'effetto osservato sia dovuto solo agli elettrodi o se ci sia anche un contributo del cristallo.

Campione	Conducibilità in aria (S)	Conducibilità in vapore (S)	$\frac{ \sigma_{\text{vap}} - \sigma_{\text{aria}} }{\sigma_{\text{aria}}}$	Conducibilità dopo 15 minuti (S)
DNN1	$(3.67 \pm 0.01)10^{-13}$	$(5.01 \pm 0.05)10^{-10}$	1364.7	$(1.70 \pm 0.01)10^{-13}$
DNN2	$(3.55 \pm 0.05)10^{-12}$	$(3.16 \pm 0.06)10^{-10}$	92.1	$(5.97 \pm 0.03)10^{-12}$
NTH1	$(1.27 \pm 0.01)10^{-11}$	$(7.72 \pm 0.1)10^{-10}$	59.8	$(2.03 \pm 0.01)10^{-12}$
NTI2	$(2.32 \pm 0.01)10^{-12}$	$(1.58 \pm 0.01)10^{-9}$	679.9	$(1.22 \pm 0.01)10^{-12}$
My	$(9.36 \pm 0.03)10^{-13}$	$(1.35 \pm 0.06)10^{-10}$	722.1	$(1.03 \pm 0.01)10^{-12}$
Rubrene	$(8.9 \pm 0.2)10^{-12}$	$(1.60 \pm 0.03)10^{-9}$	97.0	$(1.43 \pm 0.05)10^{-10}$
TIPS1	$(8.0 \pm 0.4)10^{-13}$	$(2.35 \pm 0.01)10^{-11}$	28.5	$(2.49 \pm 0.1)10^{-13}$
TIPS2	$(6.33 \pm 0.03)10^{-10}$	$(5.04 \pm 0.03)10^{-10}$	0.15	$(6.93 \pm 0.02)10^{-10}$
4HCB	$(1.17 \pm 0.01)10^{-10}$	$(7.26 \pm 0.08)10^{-10}$	5.2	$(9.98 \pm 0.01)10^{-11}$

# Conclusioni

Questa tesi è stata svolta al fine di verificare la sensibilità di cristalli organici semiconduttori all'umidità dell'aria. Si pensa che le molecole di acqua presenti in atmosfera interagiscano con le molecole sulla superficie dei cristalli organici modificando l'orientazione dei loro momenti di dipolo. Questo effetto causerebbe la formazione di un trasporto di carica superficiale molto simile a quello descritto per i self-assembled monolayers nel capitolo 2. Dato che le molecole di acqua interagiscono con il substrato solo per effetto di deboli forze di Van der Waals, ci si aspetta che il loro effetto sulla conducibilità possa essere eliminato mediante un flusso di gas inerte.

Per trovare elementi sperimentali a supporto di questa ipotesi sono state eseguite misure I-V per campioni che si differenziano per struttura molecolare, polarità delle molecole e morfologia dei contatti in atmosfera, azoto e vapore acqueo. Ci si aspetta che il flusso di azoto, che è un gas inerte, elimini lo strato di molecole d'acqua formatosi sui cristalli in atmosfera, determinando una diminuzione della conducibilità rispetto a quella osservata in aria. Con il flusso di vapore acqueo la conducibilità dovrebbe invece aumentare.

Dalle misure in azoto si osserva una tendenza della conducibilità dei cristalli costituiti da molecole polari a diminuire di uno o due ordini di grandezza. L'unico campione polare che presenta un effetto molto inferiore è quello di 4HCB che si differenzia dagli altri per la morfologia di contatto, che lascia meno esposti gli elettrodi. I risultati ottenuti sui campioni apolari non sono invece altrettanto concordi. I campioni di TIPS-Pentacene, mostrano una variazione molto piccola, quello di Rubrene risulta invece sensibile al flusso di azoto. Da questo risultato e dal fatto che i campioni che mostrano la minor variazione sono quelli con i contatti non esposti all'ambiente, si può ipotizzare che l'effetto del gas sia dovuto alla sua interazione con gli elettrodi

ottenuti per evaporazione termica. Il campione TIPS1 che mostra esattamente questo tipo di contatto ha però una variazione molto piccola. Inoltre anche l'ultimo campione analizzato, formato dalla sola evaporazione su un substrato di vetro, non mostra alcuna variazione. Questi dati permettono di confermare che esiste effettivamente una sensibilità dei cristalli all'azoto ma non garantiscono che il meccanicismo sia quello ipotizzato precedentemente. Dai dati raccolti durante il flusso di vapore si è osservato un effettivo aumento della conducibilità. Questo aumento si è però verificato per tutti i campioni analizzati ad eccezione di quello di TIPS-Pentacene con gli elettrodi posti al di sotto del film polimerico. Il 4HCB in configurazione a sandwich risente della presenza di vapore ma in misura minore rispetto agli altri cristalli. Questi dati permettono solo di evidenziare come isolando gli elettrodi dall'ambiente esterno i campioni risultino molto più stabili e meno sensibili alle condizioni ambientali. Non si può però dire se l'aumento di conducibilità sia effettivamente anche legato ad una interazione tra le molecole di acqua e il cristallo o se sia dovuto solo ad effetti sugli elettrodi.

Mediante questo lavoro di tesi si è quindi confermata la sensibilità dei cristalli organici all'umidità dell'aria ma non si sono potute trarre conclusioni sui meccanismi che regolano questo effetto. Una conclusione che invece può essere tratta riguarda la morfologia dei contatti. Elettrodi parzialmente o totalmente schermati rendono i campioni particolarmente stabili alle condizioni ambientali e sono quindi adatti ad essere utilizzati nelle applicazioni elettroniche. La configurazione planare rende invece i cristalli particolarmente sensibili all'ambiente esterno ed è quindi più adatta alla creazione di sensori.

# Ringraziamenti

I miei ringraziamenti vanno alla professoressa Beatrice Fraboni e al Dott. Andrea Ciavatti che mi hanno aiutato a redigere questa tesi mostrando sempre professionalità e disponibilità.

Si ringraziano poi tutti i compagni di corso e gli amici che mi hanno accompagnato e sostenuto durante tutto il percorso di studi.

Un ringraziamento particolare va inoltre alla mia famiglia che nel corso della mia educazione mi ha aiutato ad acquisire gli strumenti necessari per intraprendere questo percorso di studi.



# Bibliografia

- [1] Vitaly Podzorov. Organic single crystals: Addressing the fundamentals of organic electronics. *MRS Bulletin*, 38(01):15–24, Jan 2013. ISSN 1938-1425. doi: 10.1557/mrs.2012.306. URL <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2012.306>.
- [2] Joseph R. Stetter, William R. Penrose, and Sheng Yao. Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ecs. 2003.
- [3] Jacob Millman and Arvin Grabel. *Microelectronics*. 1988.
- [4] Veaceslav Coropceanu, J. Cornil, Demetrio A. da Silva Filho, Yoann Olivier, Robert Silbey, and Jean-Luc Brédas. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews*, 107(4):926 – 952, Apr 2007. ISSN 1520-6890. doi: 10.1021/cr050140x. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr050140x>.
- [5] Piero Cosseddu. *Correlation between interface-dependent properties and electrical performances in OFETs*. Tesi di laurea.
- [6] Calhoun M. F., Sanchez J., Olaya D., Gershenson M. E., and Podzorov V. Electronic functionalization of the surface of organic semiconductors with self-assembled monolayers. *Nature Materials*, 7(1):84 – 89, Nov 2007. ISSN 1476-4660. doi: 10.1038/nmat2059. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2059>.
- [7] Ilaria Fratelli. *RILEVATORI DI RAGGI X BASATI SU CRISTALLI ORGANICI SEMICONDUOTTORI*. Tesi di laurea, 2013.

- [8] Alberto Loi, Laura Basiricó, Piero Cosseddu, Stefano Lai, Massimo Barbaro, Annalisa Bonfiglio, Perla Maiolino, Emanuele Baglini, Simone Denei, Fulvio Mastrogiovanni, and Giorgio Cannata. Organic bendable and stretchable field and effect and devices for sensing and applications. 2013.
- [9] Gaurav Giri, Steve Park, Michael Vosgueritchian, Max Marcel Shulaker, and Zhenan Bao. High-mobility and aligned crystalline domains of tips and pentacene with metastable and polymorphs through and lateral and confinement of crystal and growth. 2014.
- [10] Beatrice Fraboni, Cristina Femoni, Ivan Mencarelli, Leonardo Setti, Riccardo Di Pietro, Anna Cavallini, and Alessandro Fraleoni-Morgera. Solution-grown, macroscopic organic single crystals exhibiting three-dimensional anisotropic charge-transport properties. *Advanced Materials*, 21(18):1835 – 1839, May 2009. ISSN 1521-4095. doi: 10.1002/adma.200802904. URL <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200802904>.
- [11] Beatrice Fraboni, Andrea Ciavatti, Laura Basiricó, and Alessandro Fraleoni-Morgera. Organic semiconducting single crystals as solid-state sensors for ionizing radiation. *Faraday Discuss.*, 2014. ISSN 1364 - 5498. doi: 10.1039/c4fd00102h. URL <http://dx.doi.org/10.1039/c4fd00102h>.
- [12] Hui Jiang and Christian Kloc. Single-crystal growth of organic semiconductors. *MRS Bulletin*, 38(01):28–33, Jan 2013. ISSN 1938-1425. doi: 10.1557/mrs.2012.308. URL <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2012.308>.
- [13] N. Karl. Charge carrier transport in organic semiconductors. Technical Report (2a), 2003.
- [14] Steven S. Zumdhal. *Chimica*. 1993.