

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Cristalli organici semiconduttori: proprietà di trasporto elettronico e applicazioni

Relatore:
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:
Bonaventura Cappelletti

Sessione III
Anno Accademico 2013/2014

*Alla mia famiglia
e a chi mi ha tenuto sveglio
in questi anni*

Sommario

In questo lavoro saranno inizialmente discusse le tecniche mediante le quali sono cresciuti i monocristalli organici confrontando le tecniche di crescita proprie dell'elettronica organica con quelle utilizzate comunemente in quella inorganica. Successivamente si introdurrà il problema del trasporto elettronico con particolare riguardo verso alcune molecole come il rubrene o il pentacene. Tramite il modello microscopico verranno studiate le interazioni elettrone-fonone, locale e non locale, in particolare nei cristalli di rubrene e DMQrT-F4TCNQ attraverso la teoria del piccolo polarone di Holstein. Dopo aver sottolineato i limiti di questa teoria ne verrà proposta una alternativa basata sui lavori di Troisi e supportata da evidenze sperimentali. Tra le tecniche utilizzate per l'analisi dei campioni verranno discusse le basi della teoria del funzionale di densità. L'attenzione sarà rivolta ai cristalli ordinati mentre una breve descrizione sarà riservata per quelli disordinati o amorfi. Nel capitolo 3 verrà trattato il ruolo degli eccitoni all'interno dei semiconduttori organici, mentre nell'ultimo capitolo si discuterà di diverse applicazioni dei semiconduttori organici come la costruzione di FET e di detector per raggi X. Infine verranno mostrati il setup sperimentale e il procedimento per l'estrazione di parametri di bulk in un semiconduttore organico tramite analisi SCLC.

Indice

Introduzione	9
Capitolo 1	11
1.1 Crescita di monocristalli organici.....	11
1.2 Metodi di crescita basati su solventi.....	12
1.3 Physical vapor transport method.....	15
1.4 Metodi derivati dai semiconduttori inorganici.....	19
Capitolo 2	23
2.1 Generalità sul trasporto di carica nei semiconduttori organici molecolari.....	23
2.2 Modello microscopico	24
2.2.1 Accoppiamento elettronico.....	26
2.2.2 Accoppiamento elettrone-fonone locale e non locale	31
2.3 Teoria del funzionale di densità.....	36
2.3.1 Primo teorema di Hohenberg e Kohn.....	37
2.3.2 Secondo teorema di Hohenberg e Kohn.....	40
2.4 Modello per il trasporto di carica.....	42
2.5 Sistemi bene ordinati: monocristalli organici	46
2.5.1 Condizioni per il trasporto in banda.....	46
2.5.2 Evidenza sperimentale del trasporto in banda nei cristalli organici	49
2.5.2 Band o bandlike	53
2.6 Materiali disordinati.....	54
2.6.1 I diversi tipi di disordine.....	54
2.6.2 Meccanismo di trasporto in un materiale disordinato.....	57
Capitolo 3	59
3.1 Eccitoni in materiali cristallini molecolari	59
3.2 Preparazione di campioni cristallini molecolari per studio di spettroscopia	62
3.3 Spettroscopia d'assorbimento e di fluorescenza degli eccitoni.....	63
3.4 Dinamiche degli eccitoni	66
3.4.1 Diffusione	67
3.4.2 Ionizzazione.....	67
3.4.5 Interazioni eccitoni-eccitoni	68

Capitolo 4	71
4.1 OFET	71
4.1.1 Fabbricazione dei transistor a cristallo singolo	71
4.1.2 Elettrostatica nel dispositivo	74
4.1.2 Trasporto band-like	77
4.2 Detector di raggi X basati su cristalli organici funzionanti a temperatura ambiente .	79
4.3 Proprietà elettriche di bulk del monocristallo di rubrene	86
4.3.1 Tecnica sperimentale	87
4.3.2 Risultati e discussioni	89
Conclusioni	99
Bibliografia.....	101

Introduzione

Negli ultimi anni sono stati compiuti progressi importanti nello sviluppo dei semiconduttori organici spinti da un grande interesse commerciale da parte di alcuni produttori. Ne è prova il fatto che buona parte dei display degli ultimi smartphone utilizzino la tecnologia OLED mentre i transistor organici e le celle solari organiche dovrebbero apparire nei prodotti consumer con applicazioni come sensori chimici per diagnosi. Lo sviluppo ha prodotto un costante aumento della qualità dei materiali che ha reso disponibili semiconduttori con alta mobilità.

La promessa dell'elettronica organica è che con l'uso della sintesi molecolare si riescano a disegnare razionalmente e a crescere materiali con le proprietà desiderate per il particolare dispositivo di interesse. Purtroppo la sintesi di questi materiali è tutt'ora ancora molto empirica e richiede molta intuizione. La difficoltà è data in parte dal fatto che alcune configurazioni presentano problemi nella riproducibilità e quindi problematiche in un eventuale studio sistematico. Anche la grande varietà delle molecole disponibili rappresenta un arma a doppio taglio: da una parte questa fornisce una specificità molto interessante per l'applicazione ricercata dall'altra rende la ricerca più frazionata rispetto a quella dei semiconduttori inorganici.

In questo lavoro si è cercato di trattare sotto molti punti di vista il problema del trasporto elettronico. In parte per le difficoltà sopra menzionate, attualmente manca una teoria completa del trasporto nei materiali organici. Questa dovrebbe spiegare le marcate differenze fra le varie molecole e, dove l'approssimazione del cristallo perfetto o dell'amorfo perfetto è inapplicabile, fornire un modello di trasporto per sistemi ordinati o disordinati reali.

Si è scelto di partire dalla crescita del semiconduttore poiché da questa dipendono le proprietà del cristallo risultante. Dopo aver parlato della teoria si passerà quindi alle applicazioni vere e proprie, alcune delle quali offrono un ottimo setup per l'analisi sperimentale e il successivo confronto con quanto predetto dalla teoria per le proprietà elettroniche di questi materiali.

Capitolo 1

1.1 Crescita di monocristalli organici

I cristalli singoli organici (o monocristalli organici) rappresentano un campo emergente dell'optoelettronica poiché forniscono lo strumento ideale per lo studio delle proprietà fisiche dei semiconduttori organici. Questi cristalli presentano un basso punto di fusione, un'alta tensione di vapore e sono solubili in numerosi solventi. Si possono perciò utilizzare metodi di crescita sia da soluzione che da fase gassosa.

La scelta del metodo più appropriato per la crescita è determinata dalla natura delle molecole e dai loro legami. I semiconduttori organici con bassa temperatura di fusione possono essere cresciuti da soluzioni mentre per quelli con alta pressione di vapore vengono utilizzati metodi di deposizione fisica di vapore ottenendo in entrambi i casi cristalli di alta qualità. La crescita di grandi cristalli mediante **zone melting**, **metodo Bridgman**, o **metodo Czochralski** è usata per produrre materiali adoperati nell'industria dei wafer di semiconduttori o nei grandi rivelatori a scintillazione.

I materiali organici, composti principalmente da carbonio, idrogeno e ossigeno, sono isolanti e presentano un'alta resistività a temperatura ambiente. Le molecole organiche con ibridizzazione sp^2 e elettroni π delocalizzati, come gli idrocarburi coniugati, ftalocianina, e oligothiofene, presentano proprietà tipiche dei semiconduttori.

I film sottili organici sono usati in numerose applicazioni come gli organic field-effect transistors (OFETs), gli organic light-emitting diodes (OLEDs) e le celle solari organiche grazie al loro basso peso, flessibilità, solubilità, processabilità a basse temperature e basso costo. Tuttavia bordi di grano, difetti, dislocazioni e impurità rendono i film organici policristallini non adatti allo studio di proprietà intrinseche del semiconduttore organico.

Al contrario un cristallo organico singolo può essere preparato con alta purezza e bassa densità di difetti. Questi possono essere studiati per investigare relazioni struttura-prestazioni, proprietà intrinseche e anisotrope, fotoconduttività o possono essere usati in simulazioni e calcoli al computer.

Finora sono state prodotte numerose molecole organiche ma solamente poche sono quelle che si è riusciti a rendere campioni solidi per misure di trasporto di carica elettrica e ancora meno sono quelle che sono state cristallizzate in cristalli singoli freestanding di dimensioni utili alla misurazione.

1.2 Metodi di crescita basati su solventi

Solvent evaporation method

Questo metodo è il più semplice ed efficace per la crescita dei monocristalli: la maggior parte dei cristalli usati per l'analisi strutturale è cresciuta con questo metodo. Tra i solventi organici utilizzati si trovano diclorometano, cloroformio, toluene, benzene e clorobenzene.

Se un becher contenente una soluzione satura non è sigillato, il solvente può evaporare lentamente formando una soluzione sovrasatura e i nuclei si formano spontaneamente favorendo la crescita dei cristalli più grandi. Se la solubilità di qualche semiconduttore organico come il tetrathiafulvalene (TTF) è troppo grande in alcuni solventi è preferibile il **drop casting method**. Questo metodo è un tipo di solvent evaporation utilizzato per la fabbricazione di film a singolo cristallo per misure di FET: la cristallizzazione avviene quando il solvente evapora e si ottengono mobilità superiori a $1 \text{ cm}^2 / (\text{V}^* \text{ s})$.

Vapor diffusion method

Il vapor diffusion method è utilizzato per crescere semiconduttori organici che sono altamente solubili in particolari solventi organici ma non lo sono in altri. I semiconduttori sono dissolti in un “buon” solvente che possiede una bassa pressione di vapore per formare una soluzione satura. Il becher che contiene la soluzione satura è quindi posto in un becher più grande il quale contiene un solvente volatile che dissolve in maniera leggera il semiconduttore organico. Quando il becher più grande è sigillato, il solvente volatile evapora e il gas diffonde nella soluzione satura del semiconduttore organico, portando a una soluzione sovrassatura. Si innescano poi i processi di nucleazione e cristallizzazione mentre la velocità di diffusione del gas può essere regolata mediante il controllo della temperatura di soluzione. Questo metodo funziona bene per generare piccole quantità di semiconduttori.

Slow cooling method

E' utilizzabile per i semiconduttori organici le cui solubilità sono moderate a temperature ambiente ma cambiano considerevolmente al variare della temperatura. Con l'aumento della temperatura una maggiore quantità di materiale può essere disciolta in soluzione fino alla formazione di una soluzione satura. Quando la temperatura di soluzione satura decresce lentamente, i semiconduttori organici spontaneamente formano nuclei e mediante la deposizione di materiale sui seed, si ottengono dei cristalli di grandi dimensioni. Il processo può essere ripetuto diverse volte, facendo oscillare la temperatura attorno alla temperatura di saturazione (T_{sat}) in modo che solo una piccola porzione del materiale si dissolva e cristallizzi in quel periodo di oscillazione. Questo fa sì che i seed più piccoli si dissolvano mentre quelli più grandi si cristallizzano fino ad arrivare a qualche millimetro di diametro.

Monocristalli di **rubrene** possono essere ottenuti con questo metodo utilizzando come solvente l'1-propanolo ottenendo una mobilità che raggiunge i $1,6 \text{ cm}^2 / (\text{V}^* \text{ s})$.

Liquid-liquid diffusion method

In questo metodo sono utilizzati due strati di solventi distinti con solubilità diverse. Come mostrato nella figura 1d, il semiconduttore organico è dissolto in un solvente ad alta solubilità fino a formare una soluzione satura: il solvente a bassa solubilità diffonde in quello ad alta solubilità causando la formazione di soluzione satura all'interfaccia fra i due solventi. Si può utilizzare come solvente ad alta solubilità il toluene e l'acetonitrile per quello a bassa solubilità. Questo metodo fornisce piccoli cristalli di alta qualità, la maggior parte dei quali con diametri micrometrici: poiché i cristalli sono cresciuti all'interfaccia dei solventi questi non subiscono stress derivati dai substrati.

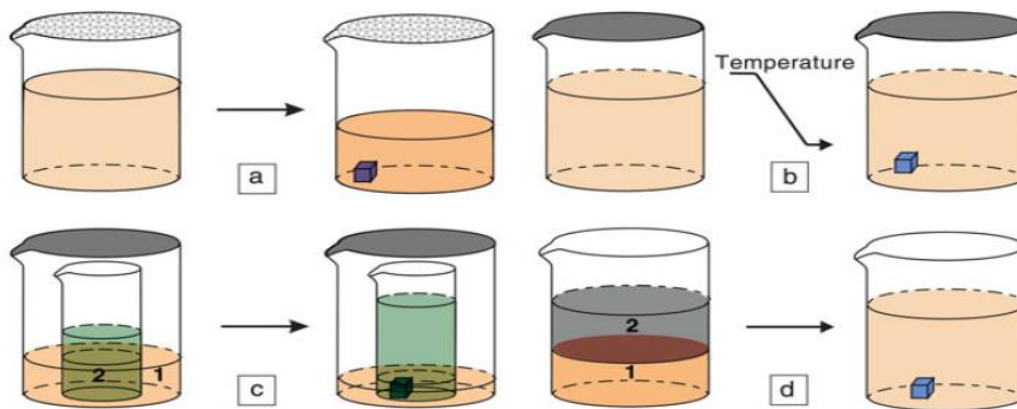


Figura 1. a) Solvent evaporation method: le molecole cristallizzano per l'aumento della concentrazione dovuta all'evaporazione del solvente. **b) Slow cooling method:** le molecole cristallizzano per una diminuzione della solubilità a basse temperature. **c) Vapor diffusion method:** le molecole cristallizzano perché il solvente 1 evapora e diffonde nel solvente 2 portando a una soluzione sovrassatura. **d) Liquid-liquid diffusion method:** le molecole cristallizzano perché il solvente 1 interdiffonde nel solvente 2 e questo diminuisce la solubilità nel solvente 2.

Organic flux solid solvent method

Alcuni semiconduttori organici, come la ftalocianina metallica, hanno alti punti di fusione e temperature di sublimazione superiori ai 500 °C. Per la crescita di questi, essendo difficili dissolverli nella maggior parte dei solventi organici, si usa un solvente solido. Generalmente un materiale organico solido a temperatura ambiente, come l'**antracene**, può essere utilizzato come solvente a temperature inferiori al punto di fusione per dissolvere altre molecole che non sono solubili a basse temperature.

Supercritical solvent method

I fluidi supercritici possono essere usati come solventi per far precipitare sostanze composte da grandi molecole. Per esempio, della CO₂ supercritica può agire come un antisolvente per controllare la precipitazione di C₆₀. Sperimentalmente si vede che il C₆₀ dissolve nel toluene fino a formare una soluzione satura, se viene iniettata della CO₂ supercritica questa riduce velocemente il potere solvente del toluene: il C₆₀ precipita.

1.3 Physical vapor transport method

Come accennato la maggior parte dei semiconduttori organici possiedono un punto di fusione e un punto di ebollizione basso. Un approccio tipico alla purificazione di questi materiali è l'evaporazione in alto vuoto.

Tuttavia, durante questo processo, le impurità più leggere sublimano e condensano insieme con il materiale desiderato sul substrato. Il seguente metodo è stato sviluppato per ovviare a questo problema mediante separazione delle impurità. In questo processo i cristalli vengono sia cresciuti che purificati in 3 possibili configurazioni PVT: **sistema aperto (fig.3a)**, **sistema chiuso (fig.3b)** e **semichiuso (fig.3c)**. Nella modalità chiusa e aperta l'ambiente può essere costituito da alto vuoto o da un gas inerte. Nella figura 2 si vede qualche tipico cristallo organico cresciuto con PVT.

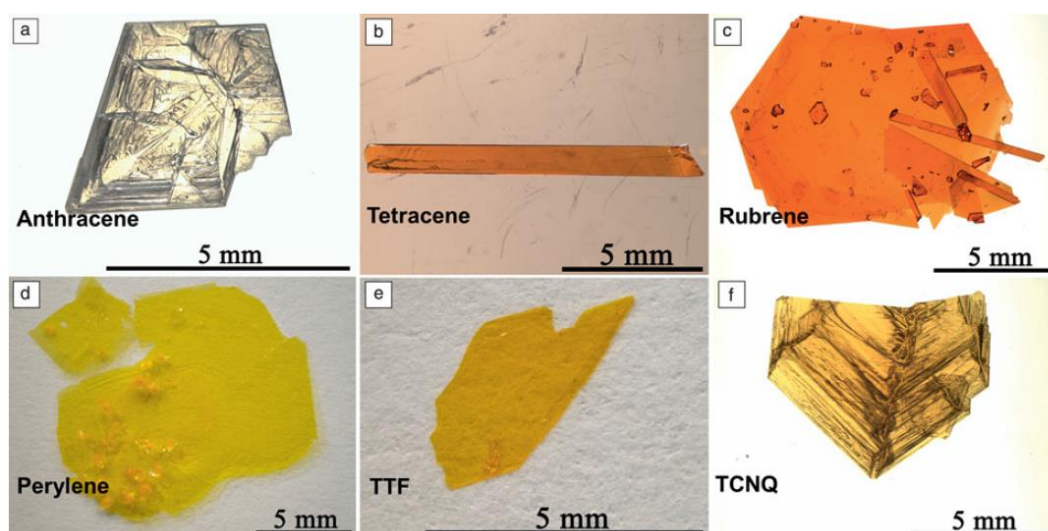


Figura 2. Vari cristalli cresciuti con PVT

PVT in sistema aperto

In un sistema PVT aperto, è presente un gas inerte che controlla la velocità di sublimazione, deposizione e crescita delle molecole organiche. I semiconduttori organici e le impurità sono depositate in posizioni diverse per via della differenza fra le loro masse. Inoltre il gas inerte funge anche da gas protettivo prevenendo l'ossidazione dei semiconduttori.

Sperimentalmente si osserva che qualche semiconduttore organico non cristallizza in alto vuoto ma necessita di gas inerti. Fra questi il rubrene, ad esempio, forma film disordinati quasi amorfi durante l'evaporazione termica in alto vuoto e la mobilità field-effect che ne risulta è bassa, invece, in presenza di gas inerti, il rubrene può formare dei cristalli di colore rosso (fig.2b) grandi fino a diversi centimetri. La mobilità massima ottenuta con questi cristalli varia da 5 a 20 $\text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ (vedi paragrafo 4.1.2).

I gas utilizzati principalmente in questa tecnica sono idrogeno, argon e azoto.

PVT in sistemi chiusi e semichiusi

In un sistema PVT chiuso, il semiconduttore organico viene messo in un ampolla di quarzo sotto vuoto o in un atmosfera di gas inerte in modo che nulla esca durante il processo. Vengono cresciuti con questa tecnica i cristalli di antracene, pirene, naftalene e C_{60} . Nonostante l'impiego di materiali estremamente puri non si può escludere la formazione di qualche nuova molecola per decomposizione, fotoreazione, polimerizzazione o reazione chimica che avvenga durante la crescita. Per rimuovere queste molecole contaminanti è stata introdotta una variazione a questo metodo detta sistema **semichiuso**. In questo caso, un'estremità dell'ampolla è sigillata mentre l'altra è connessa ad una pompa ad alto vuoto che rimuove le impurità volatili.

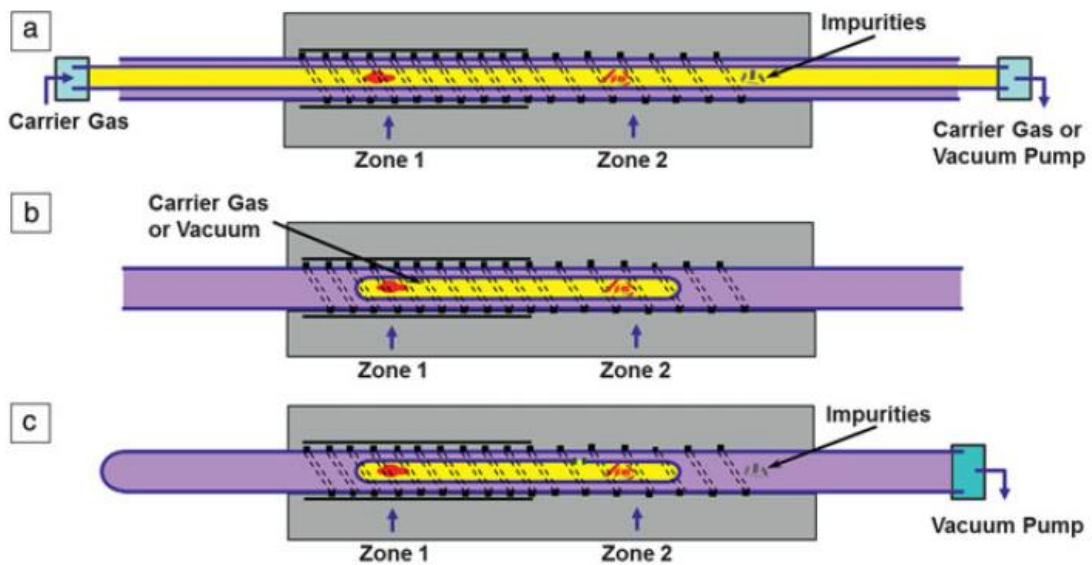


Figura 3. Schema PVT. a) Sistema aperto: il materiale è riscaldato nella zona 1 e sublima in un flusso di gas con pressioni variabili da pochi Torr a pressione atmosferica. Il vapore molecolare cristallizza a temperatura più bassa nella zona 2 mentre il cristallo puro è separato dalle impurità grazie al gradiente di temperatura. **b) Sistema chiuso:** il materiale è riscaldato in un ampolla sigillata **c) Sistema semi chiuso:** Il materiale è sigillato in un ampolla di vetro ma un piccolo foro permette alle impurità e ad una porzione del materiale da cristallizzare di uscire dall'ampolla. La zona 1 è dove il materiale sublima mentre la zona 2 è dove avviene la crescita del cristallo.

1.4 Metodi derivati dai semiconduttori inorganici

Melt growth method

E' un processo utilizzato prevalentemente in ambito inorganico per via dell'alta pressione di vapore e instabilità chimica dei cristalli semiconduttori organici nelle vicinanze della temperatura di fusione. L'utilizzo di questo metodo è limitato a molecole organiche poco costose e disponibili in grandi quantità: tra queste ci sono il naftalene, l'antracene, il fenantrene, il pirene, il naftacene, e lo stilbene.

Queste molecole sono relativamente stabili alla temperatura di fusione ma possono polimerizzare o decomporsi durante lunghi trattamenti termici o se sottoposte a luce intensa. Per qualche materiale si riescono ad ottenere lingotti ad alta qualità tuttavia nella maggior parte dei casi la cristallizzazione risulta difficile e il materiale presenta una forte tendenza all'evaporazione durante la fusione.

Bridgman growth method

Si usa per la crescita di monocristalli di grandi dimensioni in ampolle sigillate sotto vuoto o con del gas inerte e riempite con del materiale in polvere (fig.4). Riscaldando l'ampolla si arriva ad una temperatura alla quale alla sua estremità viene indotta la nucleazione cristallina, da lì il fronte d'onda cristallino si propaga attraverso il materiale fuso.

La solubilità delle impurità nel materiale fuso è generalmente diversa da quella del cristallo e queste possono essere separate: se però la solubilità del materiale fuso è simile a quella del cristallo le impurità non possono essere rimosse con questo metodo. Poiché viene utilizzata un'ampolla sigillata la purificazione chimica diviene meno efficiente e questo comporta la necessità di una purificazione da eseguire precedentemente.

Nel caso di una purificazione meticolosa e di una crescita ottimale, le proprietà elettriche dei monocristalli ottenuti riescono ad eguagliare quelle dei piccoli cristalli cresciuti da fase gassosa. Un singolo cristallo ad alta qualità 9,10-diphenylanthracene (DPA) cresciuto con questa tecnica possiede una mobilità di $13 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ per gli elettroni e una mobilità per le lacune di $3,7 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ a temperatura ambiente. Il limite della dimensione dei cristalli ottenibili con questo metodo è dato dalla dimensione dell'ampolla, comunque lo strain all'interfaccia tra cristallo e quarzo può indurre crack, stress o bordi di grano a piccolo angolo.

Zone melting growth method

Questo metodo differisce dal Bridgman per il fatto che viene utilizzata una serie di brevi elementi riscaldanti: le impurità sono fuse nelle sottili zone di fusione e il materiale puro si accumula fuori da queste. Attraverso questo metodo si purificano grandi quantità di semiconduttori organici come l'antracene, il naftalene e il perilene. Si riescono ad ottenere purezze elevate ma il procedimento richiede una grande quantità di tempo per essere portato a termine.

Crescita Czochralski

In questa tecnica viene utilizzato un crogiolo aperto in cui viene fuso il materiale. Purtroppo solo pochi semiconduttori organici sono adatti a questo tipo di crescita, tra questi figurano il benzofenone e il benzile. Vengono fuse delle polveri di materiale organico nel crogiolo mentre un piccolo cristallo rotante, usato come seed, viene lentamente immerso nella sostanza fusa e poi tirato fuori: la direzione di crescita del cristallo coincide con quella del seed. I limiti della tecnica rendono comunque l'impiego di questo tipo di crescita estremamente limitato nell'ambito organico.

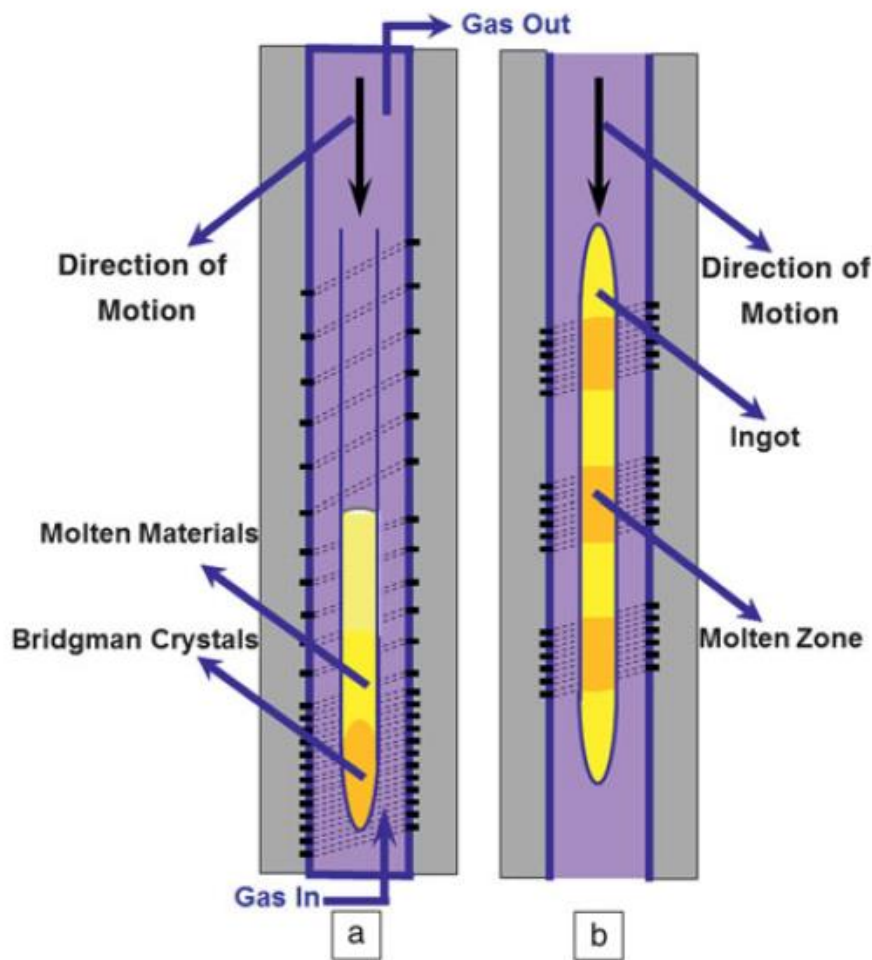


Figura 4 a) Bridgman e b) Zone melting sono metodi utilizzati per la crescita dei semiconduttori organici, in entrambi il materiale è fuso in un ampolla e la cristallizzazione procede da un capo all'altro della stessa durante il moto dell'interfaccia cristallo-materiale fuso. Nel metodo Bridgman tutto il lingotto è fuso e la cristallizzazione inizia all'estremità dove si trova un seed o un nucleo che si è formato spontaneamente. Nel metodo "Zone melting" solo poche zone sono fuse e l'interfaccia si muove con il gradiente di temperatura. In entrambi i metodi le impurità sono trattenute dall'interfaccia ottenendo così una purificazione del cristallo.

Capitolo 2

2.1 Generalità sul trasporto di carica nei semiconduttori organici molecolari

Nonostante i numerosi studi teorici e sperimentali svolti su strutture cristalline ad alto ordine per la determinazione delle proprietà di trasporto intrinseche e del limite raggiungibile dalla mobilità ad oggi non si è raggiunta una piena comprensione sul meccanismo di trasporto di carica nei semiconduttori organici molecolari.

Se la carica in un cristallo si può muovere sarà in grado di acquisire una velocità di drift in un campo elettrico esterno applicato. La risposta lineare di carica consiste nell'acquisto di una velocità costante causata dalle successive accelerazioni nel campo e scattering nel cristallo. Il rapporto fra la velocità e il campo elettrico applicato è la *mobilità* μ . La mobilità dei portatori è vista come una proprietà fondamentale del materiale ed è convenzionalmente usata per rappresentare la bontà di un semiconduttore. Ad alti campi elettrici la risposta può non essere più lineare ed è espressa da una mobilità dipendente dal campo $\mu(\mathbf{E})$.

Attualmente sono disponibili cristalli organici **p-channel** e **n-channel** con mobilità superiore a $1 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$, fra questi molta attenzione è attribuita allo studio del **pentacene** e del **rubrene** per i loro valori di mobilità di lacune di $20\text{-}40 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ misurate in un monocristallo in configurazione OFET (vedi paragrafo 4.1). L'interesse nel settore è sempre stato concentrato sui cristalli organici basati su una singola molecola, recentemente si è anche provato che cristalli bimolecolari, dove uno agisce come donore e l'altro come accettore, possano aprire nuove opportunità per l'elettronica organica [1].

Dal punto di vista teorico numerosi tentativi sono stati effettuati per la valutazione dei parametri microscopici che governano il trasporto elettronico attraverso calcoli di tipo quanto-chimico. In diversi casi si è visto che le interazioni determinanti l'accoppiamento elettronico e elettrone-fonone sono di intensità simili. Non essendo possibile un approccio di tipo perturbativo gli studi sono stati rivolti alla trattazione contemporanea di tutte le interazioni rilevanti [2].

2.2 Modello microscopico

Nell'ambito di uno studio rivolto alle proprietà intrinseche di trasporto dei semiconduttori organici si considera un monocristallo ad alta purezza e libero da difetti strutturali e chimici. In questo caso si può utilizzare una hamiltoniana tight-binding \mathbf{H}_e per la descrizione delle proprietà elettroniche nei solidi:

$$H_c = \sum_m \varepsilon_m a_m^+ a_m + \sum_{m \neq n} t_{mn} a_m^+ a_n \quad (1)$$

a_m^+ e a_m rappresentano gli operatori di creazione e distruzione per un elettrone nel sito m , ε_m rappresenta l'energia di un elettrone/lacuna localizzato su una molecola m , t_{mn} è l'**accoppiamento elettronico** (detto anche **integrale di trasferimento**) tra le molecole m e n .

L'energia del sito ε_m corrisponde al potenziale di ionizzazione nel caso di lacune e all'affinità elettronica nel caso di elettroni e si può suddividere in una componente intramolecolare ed una intermolecolare. La componente intermolecolare, detta **energia di polarizzazione elettronica**, si origina dall'interazione dell'elettrone o della lacuna localizzata su una certa molecola con il momento (indotto o permanente) di multipolo delle molecole intorno.

L'integrale di trasferimento t_{mn} descrive la capacità di un portatore di carica di muoversi attraverso molecole m e n ed è determinato dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda corrispondenti agli elettroni (lacune) localizzati sui siti m e n . In generale t_{mn} decade esponenzialmente con l'aumentare della distanza monomero-monomero. [3]

Nell'equazione 1 si possono individuare due principali meccanismi di accoppiamento. Il primo è dato dalla modulazione dell'energia vibrazionale del sito (**accoppiamento locale o di Holstein**). Il secondo è dovuto alla dipendenza dell'integrale di trasferimento dalla distanza tra le molecole adiacenti e dalle loro orientazioni relative (**accoppiamento non locale o di Peierls**). Questi due meccanismi sono detti anche meccanismo diagonale (Holstein) e non diagonale (Peierls) di disordine dinamico.

L'interazione non locale elettrone-fonone viene di solito espressa come un **effetto non Condon**, poiché essa considera esplicitamente le variazioni nell'accoppiamento elettronico come una funzione delle coordinate vibrazionali (nell'approssimazione di Condon, la dipendenza di un elemento di matrice come l'integrale di trasferimento dalle coordinate vibrazionali è trascurata).

L'hamiltoniana fononica H_{ph} , le dipendenze delle energie dei siti e degli integrali di trasferimento dalle coordinate fononiche sono (considerando solo la parte lineare dell'interazione elettrone-fonone):

$$H_{ph} = \frac{1}{2} \sum_j \hbar \omega_j (P_j^2 + Q_j^2) \quad (2)$$

$$\varepsilon_m = \varepsilon_m^0 + \sum_j v_{jm} Q_j + \dots \quad (3)$$

$$t_{mn} = t_{mn}^0 + \sum_j v_{jmn} Q_j + \dots \quad (4)$$

dove ω_j , Q_j e P_j denotano la frequenza, le coordinate adimensionali e il momento dei modi vibrazionali j ; ε_m^0 e t_{mn}^0 sono le energie dei siti e gli integrali di trasferimento ottenuti dalla geometria di equilibrio; v_{jmn} e v_{jm} rappresentano le **costanti di accoppiamento non locale (locale)** lineare elettrone-fonone.

2.2.1 Accoppiamento elettronico

L'accoppiamento elettronico (integrale di trasferimento) è il fattore chiave che determina l'estensione della delocalizzazione della carica nel cristallo ed esistono diversi approcci per la sua valutazione.

Nell'**approssimazione di campo media** un approccio semplice per valutare gli integrali di trasferimento in un sistema a singolo componente prevede l'utilizzo del **teorema di Koopman** (l'energia di ionizzazione di un sistema può essere approssimata con l'energia dell'orbitale più esterno) e stimare t_{mn} per lacune (elettroni) come metà dell'energia di splitting fra i due orbitali molecolari più energetici occupati ε_H e ε_{H-1} dei composti chimici basati su molecole m e n :

$$t_{mn} = [\varepsilon_{H(L+1)} - \varepsilon_{H-1(L)}] / 2 \quad (5)$$

Comunque questo approccio funziona bene solo nel caso di composti simmetrici. Infatti, in generale, l'integrale di trasferimento per un composto dato può essere valutato usando un metodo che definisca gli orbitali del dimero in termini di orbitali molecolari. Alternativamente, calcoli di struttura delle bande, in particolari quelli sulla **teoria del funzionale di densità (DFT)** (vedi paragrafo 2.3) possono essere effettuati sui cristalli per valutare l'accoppiamento elettronico.

I risultati ottenuti con il pentacene e il DMQtT-F₄TCNQ usando entrambi gli approcci (la valutazione degli integrali di trasferimento tra i dimeri e i calcoli delle bande elettroniche cristalline) sono mostrati nelle figura 5 e 6.

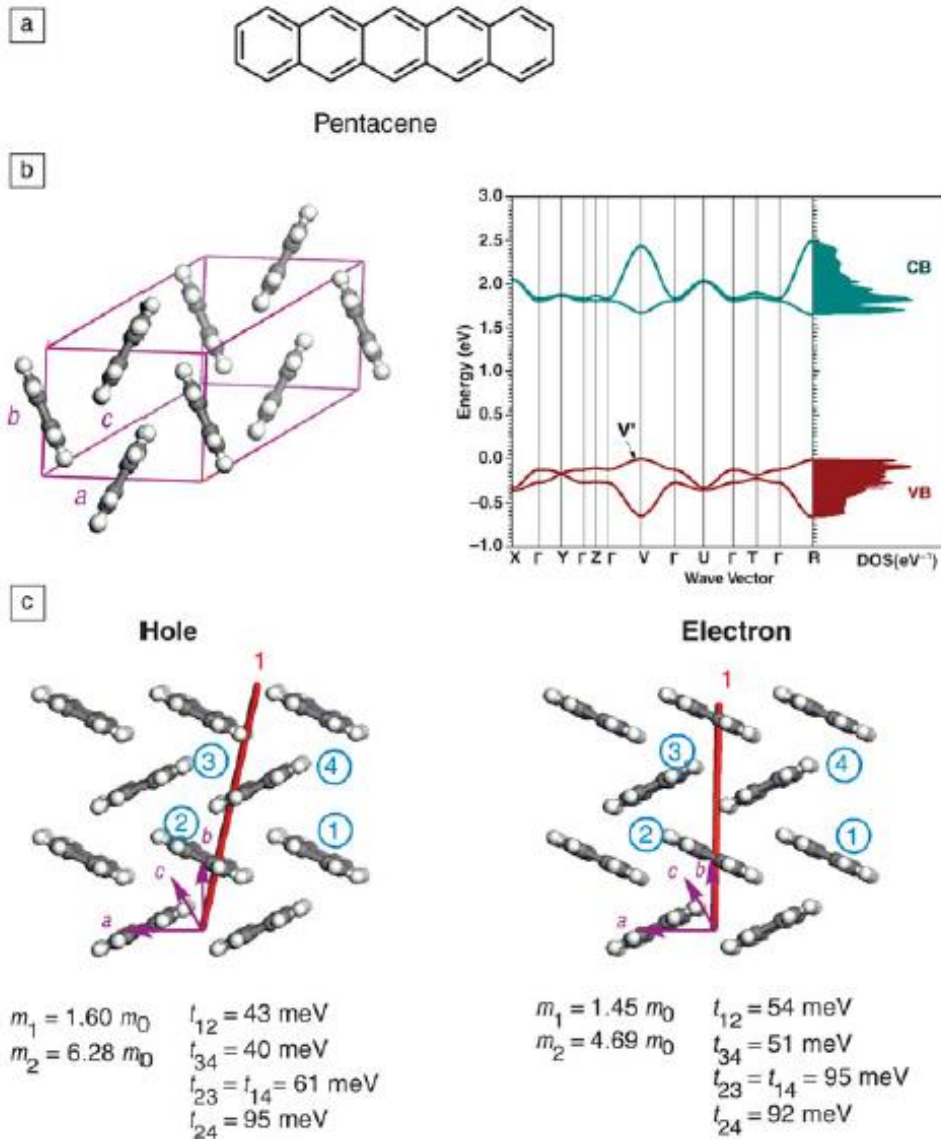


Figura 5 Calcolo della struttura a bande, densità degli stati (DOS), massa efficace e accoppiamento elettronico nel cristallo di pentacene. **a)** struttura chimica del pentacene. **b)** struttura a bande (la banda di conduzione e di valenza sono chiamate CB e VB rispettivamente) del pentacene determinata da DFT. I punti di alta simmetria nella prima zona di Brillouin sono stati usati per il calcolo della dispersione di banda e sono stati chiamati $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (0.5, 0, 0)$, $Y = (0, 0.5, 0)$, $Z = (0, 0, 0.5)$, $U = (0, 0.5, 0.5)$, $V = (0.5, 0, 0.5)$, $T = (0.5, 0.5, 0)$, e $R = (0.5, 0.5, 0.5)$, tutti in coordinate cristallografiche. Lo zero dell'energia corrisponde al massimo della VB. Gli atomi C e H sono illustrati rispettivamente in grigio e in bianco **c)** illustrazione del più importante percorso di trasporto di carica per le lacune e per gli elettroni nel pentacene. I bordi delle bande per le lacune e gli elettroni sono a $V' = (0.375, 0.5, 0.075)$ e $R = (0.5, 0.5, 0.5)$, rispettivamente. La posizione approssimata del punto V' è mostrata con la freccia. I numeri cerchiati di blu sono le molecole usate per i calcoli dell'accoppiamento elettronico (t_{mn}); la linea rossa mostra la direzione della componente della massa efficace m_1 . m_0 è la massa di un elettrone libero nel vuoto.

Nel caso del pentacene (fig.5) si ottiene un accoppiamento notevole di circa 90 meV sia per gli elettroni che per le lacune lungo le direzioni diagonali del piano ab , mentre un altro accoppiamento significativo si ottiene lungo la direzione a . Dai calcoli della struttura a bande emerge che la più piccola massa efficace è 1,6 m_0 (lacune) e 1,5 m_0 (elettroni).

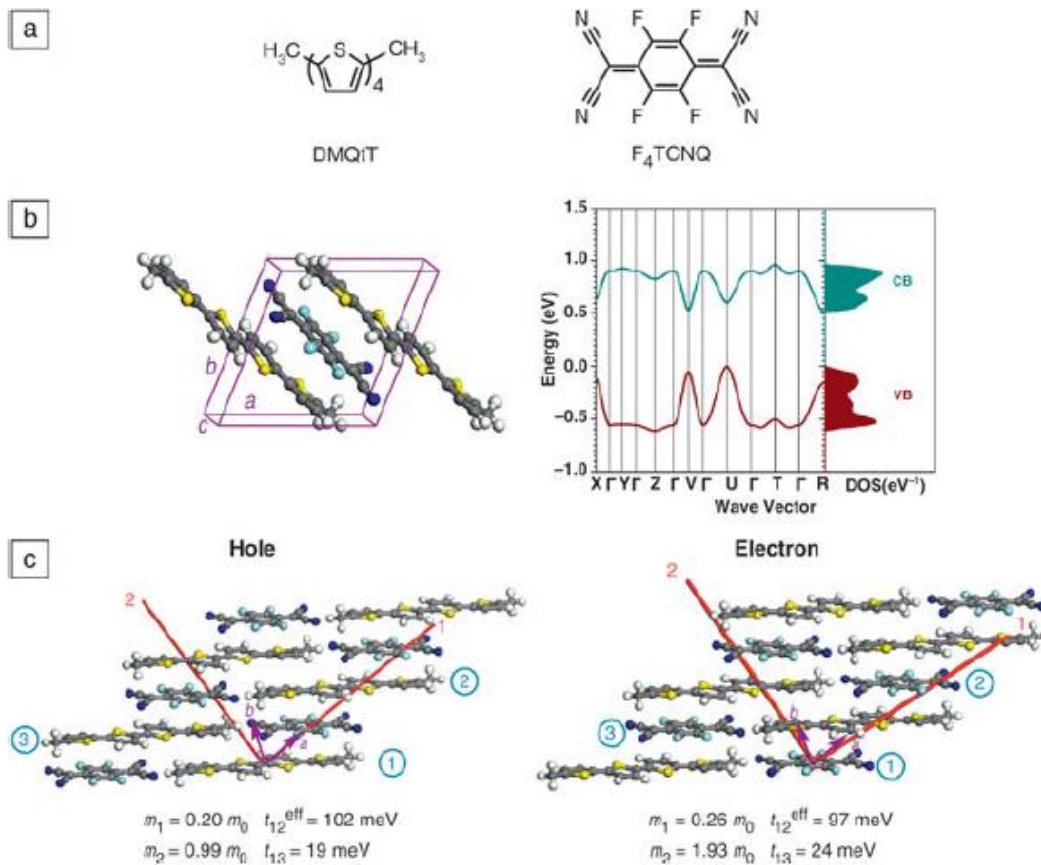


Figura 6 Calcolo della struttura a bande, densità degli stati (DOS), massa efficace e accoppiamento elettronico in cristalli di DMQiT–F₄TCNQ. **a)** struttura chimica di DMQiT e F₄TCNQ; C, H, S, N e F sono in grigio, bianco, giallo, blu scuro e blu chiaro. **b)** struttura a bande del DMQiT–F₄TCNQ determinata da DFT. Lo zero dell'energia corrisponde al massimo della banda di valenza (VB). **c)** Illustrazione del percorso di trasporto di carica più importante per elettroni e lacune. L'integrale di trasferimento effettivo (t^{eff}) lungo la direzione di stacking ha una natura di superscambio. I numeri in blu cerchiati identificano le molecole usate per i calcoli degli accoppiamenti elettronici (t_{mn}); le linee rosse mostrano la direzione delle due componenti m_1 e m_2 della massa efficace. Questo composto è caratterizzato da una massa efficace molto piccola e da un grande accoppiamento sia per gli elettroni che per le lacune.

Lungo la direzione di stacking nel DMQ_tT-F₄TCNQ (fig.6) si possono trovare accoppiamenti di circa 100 meV sia per gli elettroni che per le lacune. Al contrario del caso del pentacene, l'accoppiamento elettronico tra le molecole ha una natura di **superscambio** (questi integrali di trasferimento sono denotati come t^{eff} in fig.6) in quanto l'accoppiamento per le lacune (elettroni) risulta dal mix di orbitali esterni delle due molecole donori (accettori) più vicine con gli orbitali delle molecole accettori (donori) (dette “di bridging”).

La massa efficace lungo la direzione di stacking del DMQ_tT-F₄TCNQ è molto piccola sia per lacune (0,2 m_0) che per elettroni (0,26 m_0) per via dal fatto che dipende anche dalla distanza di salto effettiva:

$$m = \frac{\hbar^2}{2 t a^2} \quad a = \text{distanza} \quad (6)$$

infatti questa distanza lungo l'asse di stacking nel DMQ_tT-F₄TCNQ è circa il doppio della distanza caratteristica tra le molecole vicine interagenti del pentacene.

2.2.2 Accoppiamento elettrone-fonone locale e non locale

L'accoppiamento locale elettrone-fonone è un'interazione fondamentale nel modello del polarone di Holstein. La forza di questo accoppiamento è data dall'energia di legame del polarone (o energia di rilassamento) su un sito dato m :

$$E_{m,pol} = \sum_j \frac{v_{jm}^2}{2 \hbar \omega_j} \quad (7)$$

Essa consiste in una componente intramolecolare (interna) ed in una intermolecolare (esterna). La componente interna riflette i cambiamenti nello spostarsi da uno stato neutro allo stato carico e viceversa e nella geometria delle molecole individuali; la componente esterna riflette le variazioni nella polarizzazione e nella posizione delle molecole vicine. Si noti che l'energia di riorganizzazione (che entra nel rate di trasferimento elettronico della teoria di Marcus) corrisponde a circa il doppio dell'energia di legame del polarone.

Si è visto che metodi di tipo quanto-chimico, in particolare quelli basati su DFT, forniscono una descrizione plausibile per i contributi intramolecolari all'accoppiamento locale elettrone-polarone ed anche una previsione corretta delle costanti ed energie di riorganizzazione associate.

I valori calcolati di E_{pol} nel pentacene sono circa 49 meV e 66 meV per lacune e per elettroni [4].

L' E_{pol} per gli elettroni in F_4TCNQ e per le lacune in $DMQ\text{t}T$ è di 128 meV e 146 meV.

I contributi esterni all'accoppiamento locale elettrone-fonone sono stati studiati in misura ridotta rispetto agli intramolecolari. Diversi approcci, basati su meccaniche molecolari, metodi ibridi e più recentemente su una tecnica di legame di valenza/Hartree-Fock [5] sono state utilizzati per valutare le energie di riorganizzazione esterne. Questi calcoli indicano che il contributo esterno all'energia di legame del polarone è molto più piccolo (qualche punto percentuale) rispetto ai contributi interni.

L'energia di legame del polarone, calcolata sia per il pentacene che per il $DMQ\text{t}T-F_4TCNQ$, risulta più piccola della metà della larghezza del gap tra banda di valenza e la banda di conduzione. Questi risultati implicano che la formazione di piccoli polaroni molecolari in questo sistema non sia favorita.

L'accoppiamento elettrone-fonone costituisce la maggiore interazione per i modelli di tipo Peierls, come la Hamiltoniana di **Su-Schrieffer-Heeger (SSH)** [6] che è molto utilizzata per i polimeri coniugati. La forza dell'accoppiamento non locale elettrone-fonone può essere quantificata mediante le energie di rilassamento $L_{m,n}$:

$$L_{m,n} = \sum_j \frac{v_{jmn}^2}{2 \hbar \omega_j} \quad (8)$$

Le costanti per l'accoppiamento elettrone-fonone non locale sono state valutate per diversi semiconduttori organici cristallini ma, in quasi tutti i tentativi, sulle basi dei modi di vibrazione normali stimati nel centro della zona di Brillouin (punto Γ).

Studi più recenti basati su supercelle hanno permesso di considerare la dispersione dei modi fononici [7]. Questi risultati indicano che l'accoppiamento non locale elettrone-fonone è significativamente sottostimato se i calcoli sono effettuati sui modi normali nel punto Γ . Infatti considerando la dispersione fononica, i valori di L nel pentacene (ottenuti aumentando sistematicamente la grandezza della supercella) sono più grandi di circa 30-100% e 220-280% per i dimeri herringbone e per quelli paralleli.

Si nota che, nel pentacene, i valori di L_{mn} sono più piccoli di t_{mn}^0 con il rapporto L_{mn} / t_{mn}^0 che vale circa 0,1-0,2. E' utile ricordare che L_{mn} è direttamente collegato alla varianza delle fluttuazioni termiche in corrispondenza dell'integrale di trasferimento.

Un valore L di 20 meV per il dimero herringbone nel pentacene risulta a temperatura ambiente nella deviazione standard dell'integrale di trasferimento (30 meV). Questo risultato sottolinea che per temperature elevate, l'accoppiamento non locale conduce a un disordine dinamico (lungo la direzione di stacking è stato stimato un piccolo valore di L per DMQ(T-F₄TCNQ).

L'accoppiamento non locale elettrone-fonone può essere ottenuto attraverso simulazioni dinamiche molecolari. Il valore L può essere calcolato dalla larghezza della distribuzione di probabilità mentre la trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione $F_{mn}(t)$ contiene la dipendenza dalla frequenza di L :

$$F_{mn}(t) = \langle \delta t_{mn}(0) \delta t_{mn}(t) \rangle \quad \delta t_{mn}(t) = t_{mn}(t) - \langle t_{mn}(t) \rangle \quad (9)$$

Come mostrato nella figura 7, solo i modi a bassa frequenza contribuiscono a L , con accoppiamenti significativi per fononi con energie più piccole di 20 cm^{-1} . L'energia più bassa dei fononi ottici nel pentacene è stimata valere proprio 20 cm^{-1} , questi risultati sottolineano l'importanza del ruolo che i fononi acustici giocano nelle mobilità dei cristalli.

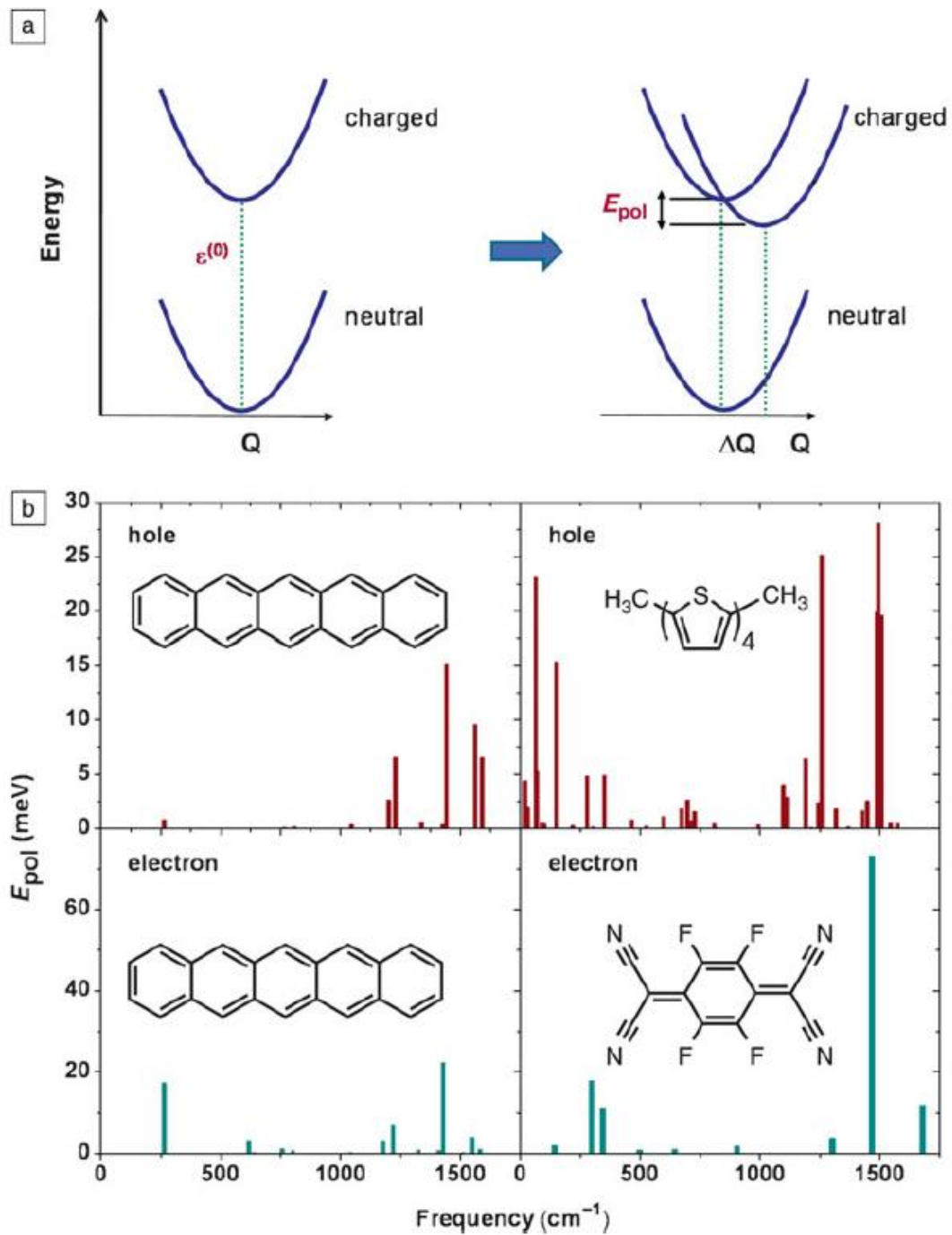


Figura 7 Contributo intramolecolare all'energia del polarone. a) illustrazione dell'energia del sito ϵ^0 e dell'energia di legame del polarone E_{pol} . Q è la coordinata di un modo di vibrazione molecolare. b) componente intramolecolare dell'energia per lacune e elettroni nel pentacene, DMQdT e F₄TCNQ calcolati da DFT.

2.3 Teoria del funzionale di densità

Nei paragrafi precedenti sono presentati numerosi risultati di calcoli effettuati con DFT, qui se ne dà una base teorica.

La densità dello stato fondamentale in un sistema è determinata dal potenziale esterno:

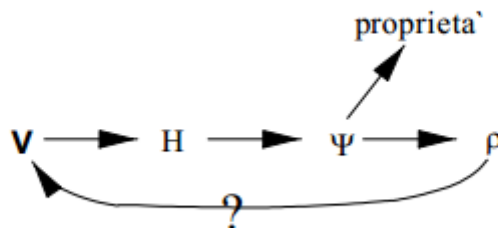
$$V = \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (10)$$

Infatti in una hamiltoniana con N elettroni

$$H = T + V + W \quad (11)$$

il termine V è quello che contiene la specificità del sistema ed in una molecola corrisponde al potenziale di attrazione dovuto ai nuclei. La parte cinetica e di interazione elettronica (T e W) hanno sempre la stessa espressione per ogni molecola con N elettroni: per cui le proprietà dell'hamiltoniana sono definite da v e N .

Dopo aver risolto l'equazione di Schrödinger ed aver trovato lo stato fondamentale si può ottenere una funzione di densità ρ univoca attraverso l'integrazione di $N - 1$ coordinate elettroniche. Si può quindi scrivere la connessione univoca rappresentata nel disegno sottostante:



ci si può chiedere se sia invece possibile ottenere v partendo da ρ .

La densità determina univocamente il potenziale e tutte le proprietà? La risposta non è ovvia. In caso di risposta affermativa si creerebbe una corrispondenza 1-1 tra ρ e v per cui ρ determinerebbe univocamente v e questi due fornirebbero le proprietà tra cui l'energia. La risposta fu data nel 1964 quando Hohenberg e Kohn dimostrarono due teoremi che rappresentano il fondamento del metodo DFT.

2.3.1 Primo teorema di Hohenberg e Kohn

La densità ρ determina univocamente il potenziale a meno di una costante.

Questo in aggiunta al fatto che ρ determina N con una semplice integrazione fa sì che questo teorema stabilisca una corrispondenza iniettiva (1-1) tra ρ e v . Quindi l'affermazione precedente che v e N determinano univocamente tutte le proprietà del sistema implica che anche ρ e N lo fanno.

La dimostrazione non è difficile e, ricorrendo al teorema variazionale, è valida unicamente per gli stati fondamentali non degeneri. Immaginiamo di avere due sistemi diversi ma con lo stesso N , in generale questi avranno differenti potenziali v_1 e v_2 e quindi diverse hamiltoniane H_1 e H_2 . Anche le funzioni d'onda GS (ground state) saranno diverse, ma si ipotizza, per assurdo, che essi abbiano la stessa funzione densità GS ρ , ovvero $\rho_1 = \rho_2$ si avrebbe:

$$H_1|\Psi_1\rangle = E_1|\Psi_1\rangle ; H_2|\Psi_2\rangle = E_2|\Psi_2\rangle \quad (12)$$

Si può scrivere

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \quad (13)$$

$$E_1 < E_2 + \langle \Psi_2 | V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int dr \rho(r) [v_1 - v_2] \quad (14)$$

Nell'ultimo passaggio si è usata la condizione $\rho_1 = \rho_2$ e che il calcolo del valore medio atteso di v richieda la sola ρ . Si può ripetere il tutto partendo da E_2 e si ottiene

$$E_2 < E_1 + \langle \Psi_1 | V_2 - V_1 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int dr \rho(r) [v_2 - v_1] \quad (15)$$

Sommando le due disequaglianze si ottiene $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$.

Assurdo: si era partiti dicendo che Ψ_1 e Ψ_2 anche se sono diverse danno origine alla stessa densità. L'ipotesi è sbagliata, per cui l'altra possibilità è che $\rho_1 \neq \rho_2$. Quindi da diversi v si ottengono diverse ρ . Questo stabilisce una corrispondenza 1-1 (iniettiva) tra le due classi di funzioni $\rho \Leftrightarrow v$.

Perciò deve esistere un funzionale di ρ che permetta di calcolare il valore atteso per qualsiasi osservabile:

$$\langle \Psi[\rho] | \hat{O} | \Psi[\rho] \rangle = O[\rho] \quad (16)$$

Si è voluta esplicitare la dipendenza di Ψ da ρ .

Risulta chiaro che il metodo DFT cerca di ottenere direttamente l'osservabile senza voler a tutti i costi passare per la funzione d'onda. $O[\rho]$ è il funzionale cercato che risulta "universale" cioè non dipende dal sistema, e sarà lo stesso per atomi, molecole e solidi. E' chiaro che questo funzionale sarà in generale diverso per diversi osservabili. Si può vedere un caso facile che riguarda gli operatori monoelettronici moltiplicativi per i quali il funzionale è $O[\rho] = \int dr O(r)\rho(r)$.

Si può scrivere

$$E_v[\rho] = \langle \Psi | T + V + W | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + W | \Psi \rangle + V[\rho] \quad (17)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int dr \rho(r) v(r) \quad (18)$$

dove F_{HK} rappresenta il funzionale di cui non si conosce l'espressione, ma di cui si dà per certa l'esistenza. Nell'espressione compaiono in maniera esplicita i funzionali dell'energia cinetica e dell'energia di repulsione elettronica. Il pedice in E_v indica che l'energia dipende sia da un funzionale universale $F_{HK}[\rho]$ che da un funzionale specifico del sistema $V[\rho]$.

In generale il termine di repulsione verrà separato nel termine classico più vari termini legati agli effetti quantistici

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= T[\rho] + W[\rho] \\ &= T[\rho] + J[\rho] + \textit{termini non classici} \end{aligned} \quad (19)$$

2.3.2 Secondo teorema di Hohenberg e Kohn

Per la corrispondenza $\rho_1 \Leftrightarrow v_1$ data dal teorema precedente, si consideri una densità ρ_2 tale che $\rho_2(r) \geq 0$ e $\int dr \rho_2(r) = N$.

Allora vale $E_{v_1}[\rho_1] \leq E_{v_1}[\rho_2]$ con l'uguaglianza che vale per $\rho_2 = \rho_1$

Questo teorema stabilisce il carattere variazionale del funzionale. La dimostrazione sfrutta ancora il teorema variazionale. Basta supporre che la ρ_2 corrisponda alla densità di un altro sistema avente potenziale esterno $v_2 \neq v_1$ per cui $\Psi_2 \neq \Psi_1$. Allora vale la disuguaglianza:

$$E_{v_1}[\rho_1] = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle \leq \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = E_{v_1}[\rho_2] \quad (20)$$

Dove si è applicata la corrispondenza $\rho_2 \rightarrow v_2 \rightarrow \Psi_2$. Da notare che nulla si può dire nei riguardi del funzionale $E_{v_2}[\rho_2] = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | T + W | \Psi_2 \rangle + V_2[\rho_2]$ che corrisponde al normale funzionale per un sistema diverso, sebbene con lo stesso numero di elettroni.

Questo secondo teorema permette di usare il teorema variazionale per determinare la ρ . Ad un'alta densità che soddisfi il secondo teorema di HK deve corrispondere un'energia stazionaria rispetto a variazioni arbitrarie della ρ . Quindi si può imporre che

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_v[\rho] - \mu \left(\int dr \rho(r) - N \right) \right\} = 0 \quad (21)$$

$$\frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r) = \mu \quad (22)$$

che, assieme a $\int dr \rho(r) = N$, è l'equazione da risolvere nel metodo DFT (μ è il potenziale chimico).

Si noti che questa ultima equazione assomiglia alle equazioni di Thomas-Fermi con la notevole differenza che in questo caso l'equazione deriva da una teoria esatta, almeno nel principio. Un altro aspetto importante da notare è che il secondo teorema è applicabile solo nel caso del funzionale F_{HK} *esatto*, mentre se si dispone di una forma approssimata come succede nella pratica, nessun teorema sulla minima energia è utilizzabile. Quindi si può dire che nel caso di funzionali approssimati la teoria del DFT non è supportata dal teorema variazionale. Il teorema variazionale vale nell'approccio tradizionale basato sulla funzione d'onda, in cui il funzionale $E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ è esatto, ma la difficoltà sta nel determinare l'esatta funzione d'onda, molto più complicata della densità.

2.4 Modello per il trasporto di carica

Fino a poco tempo fa l'interpretazione del trasporto di carica nei semiconduttori organici era pensata all'interno della teoria del **piccolo polarone di Holstein**. Secondo questo modello a basse temperature il trasporto di carica può esibire un comportamento a bande convenzionale con una mobilità che diminuisce in un andamento esponenziale con l'aumento della temperatura

$$\mu \propto T^{-n}, \quad n > 0 \quad (23)$$

mentre ad alte temperature, come risultato di una forte localizzazione del polarone, il moto dei portatori può essere descritto come una sequenza di salti non correlata, con la mobilità che mostra una dipendenza **Arrhenius-like** (attivata). Comunque, i dati sperimentali ottenuti da monocristalli ad alta qualità indicano che l'apparenza del trasporto attivato è in molti casi più dovuta alla presenza di disordine strutturale e difetti chimici che alla firma intrinseca della formazione del polarone.

Come detto prima, in molti sistemi organici come il pentacene e il rubrene, l'energia di legame del polarone per l'accoppiamento è dello stesso ordine o anche molto più piccola della larghezza della banda di valenza o di conduzione. In più, la parte più grande dell'energia di legame del polarone viene fuori dalle vibrazioni intramolecolari ad alta frequenza i cui livelli eccitati sono termicamente non accessibili a temperature ambiente. Quindi un meccanismo locale di Holstein preso da solo non può dare una spiegazione esaustiva delle proprietà di trasporto di un semiconduttore organico.

Un tentativo di estendere la teoria del trasporto microscopica per il caso in cui sia l'accoppiamento locale che quello non locale sono operativi è stata iniziata da Munn e Silbey. Questi fanno uso di trasformazioni unitarie nello spirito della teoria del piccolo polarone e omettono termini specifici. Nel caso del modello di Holstein questa metodologia funziona solo nel caso di accoppiamento molto debole.

Per studiare l'impatto di grandi accoppiamenti elettrone-polarone sul trasporto di carica Troisi e Orlandi hanno usato un approccio in cui le vibrazioni sono trattate classicamente. Fratini e Ciuchi hanno investigato il trasporto di carica in cristalli organici ad alta mobilità trattando l'accoppiamento non locale in un modello di approssimazione quasi statica (giustificata dal fatto che i processi elettronici sono molto più veloci delle vibrazioni del lattice). Gli autori concludono che gli stati coerenti band-like ed incoerenti localizzati, indotti dal disordine termico, coesistono nello spettro elettronico e che entrambi contribuiscano ai processi di trasporto di carica.

La metodologia usata da Troisi è basata sul modello convenzionale monodimensionale SSH. In questa approssimazione la dipendenza dall'integrale di trasferimento dalle coordinate vibrazionali è data da

$$t_{m,m+1} = t_{m,m+1}^{(0)} + v(Q_m - Q_{m+1}) \quad (24)$$

Lindenberg e i suoi collaboratori hanno mostrato che nell'ipotesi del modello SSH monodimensionale un secondo meccanismo esiste ed è dato da:

$$t_{m,m+1} = t_{m,m+1}^{(0)} + v_s(Q_m + Q_{m+1}) \quad (25)$$

Questi due meccanismi sono detti **accoppiamento antisimmetrico e simmetrico** non locale elettrone-fonone. I calcoli delle costanti di accoppiamento non locale indicano che la forza di questi meccanismi sono comparabili nei cristalli di oligoacene. I due meccanismi di accoppiamento portano a diversi schemi di interazione.

Ad esempio, per una banda elettronica:

$$E_k = -2t^{(0)}\cos(ka) \quad (26)$$

con k il vettore d'onda dell'elettrone, nel caso di accoppiamento asimmetrico, l'accoppiamento più forte dell'elettrone-fonone nello spazio reciproco avviene tra gli elettroni nel centro della banda e i fononi con bassa lunghezza d'onda; nel caso di accoppiamento simmetrico, questo avviene tra gli elettroni ai bordi della banda e i fononi ad alta lunghezza d'onda come illustrato nella figura 8. Come risultato, lo spettro elettronico corrispondente è modificato profondamente in diversi modi dai due meccanismi di accoppiamento.

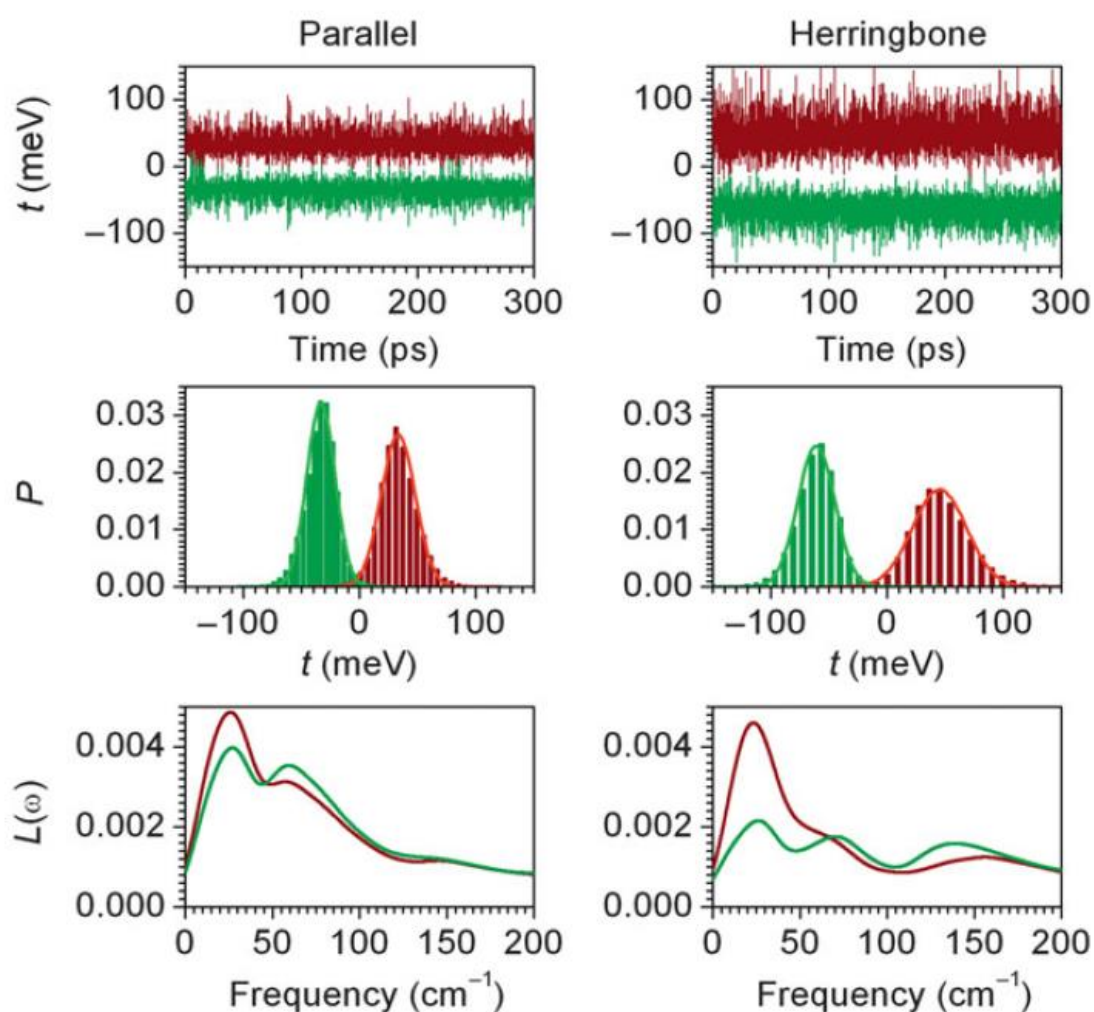


Figura 8 Studi di accoppiamento non locale elettrone-fonone tramite simulazioni dinamiche molecolari. (grafici in alto) tempo di modulazione degli integrali di trasferimento (t) dovuti al moto termico. (grafici centrali) distribuzione degli integrali di trasferimento (P), (grafici in basso) dipendenza dalla frequenza dell'energia di rilassamento ($L(\omega)$) ottenuta da una trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione (F) degli integrali di trasferimento per le lacune (rosso scuro) e elettroni (verde scuro) a 300K per il dimero parallelo e per l'herringbone nel cristallo di pentacene.

2.5 Sistemi bene ordinati: monocristalli organici

Nel paragrafo precedente si è concluso che il meccanismo del polarone di Holstein non è sufficiente per spiegare il trasporto ed è stato ipotizzato un meccanismo di tipo band-like. Verrà qui ripreso il concetto ristretto ai monocristalli organici.

2.5.1 Condizioni per il trasporto in banda

Per formare un cristallo ideale in una molecola organica si può fare l'esperimento (mentale) del portare le molecole da una distanza infinita in fase gassosa alla loro posizione finale in equilibrio nella struttura cristallina. Gli stati elettronici delle molecole sono così ben definiti e la spiegazione dell'overlap degli orbitali molecolari nella fase condensata dà il via alle bande elettroniche.

Le molecole coniugate sono di particolare interesse poiché hanno array di orbitali π di carbonio occupati da un solo elettrone. La sovrapposizione intramolecolare di questi orbitali inizialmente degeneri dà origine allo splitting e alla delocalizzazione. Come risultato una singola molecola coniugata già possiede un "principio" di gap, con l'orbitale molecolare più alto occupato (HOMO) che gioca il ruolo di banda di valenza e l'orbitale non occupato più basso (LUMO) che gioca il ruolo della banda di conduzione. Poiché gli orbitali originali π sono occupati da un singolo elettrone, l'HOMO è riempito e il LUMO è vuoto. Quindi la molecola coniugata ha una struttura come quella di un semiconduttore intrinseco.

Quando le molecole coniugate isolate sono avvicinate da una fase gassosa nel cristallo, i livelli molecolari possono sovrapporsi in maniera notevole e dare origine alle bande elettroniche con dispersioni dell'energia di ordini di qualche centinaio di meV. C'è un'ampia evidenza sperimentale per l'esistenza delle bande elettroniche nei solidi organici, supportata da calcoli teorici, della struttura a bande in qualche cristallo organico più interessante: come il rubrene o il pentacene (vedi paragrafo 4.1.2).

Come accennato i solidi organici sono tenuti insieme da deboli interazioni di Van Der Walls per cui la formazione del cristallo può essere vista come una perturbazione degli originali livelli elettronici molecolari. Ad esempio, la polarizzabilità del cristallo organico shifta i livelli HOMO e LUMO delle molecole isolate di un valore di circa 1 eV in modo da diminuire il gap nella formazione del cristallo.

L'esistenza delle bande elettroniche non è da sola indicativa che il trasporto di carica avvenga con onde di Bloch coerenti. Nelle molecole organiche i rilassamenti molecolari che avvengono con l'introduzione delle cariche sono importanti per la comprensione del fenomeno in esame: come risultato la struttura a bande calcolata per un cristallo formato da molecole neutre può non essere preservata quando sono presenti portatori di carica.

Poiché i cristalli organici ideali sono sostanzialmente semiconduttori intrinseci con un band-gap relativamente grande questo effetto è di grande importanza per molti dispositivi elettronici che si basano sul trasporto di carica. Intuitivamente, se l'integrale di trasferimento è grande si ha una grande banda ed il trasporto in banda può ancora avvenire nonostante i rilassamenti molecolari. Questo effetto può essere spiegato in termini di delocalizzazione che efficacemente allarga l'estensione spaziale della funzione d'onda della carica e quindi fa sì che i rilassamenti molecolari risultino su molte molecole.

Un criterio semiquantitativo che si utilizza per determinare se la larghezza di banda W sia sufficiente per originare un trasporto in banda è:

$$W > \frac{\hbar}{\tau_{vib}} \quad (27)$$

dove τ_{vib} è il tempo di vibrazione caratteristico.

Il criterio assicura che una carica possa lasciare una molecola prima che un rilassamento geometrico e l'auto-intrappolamento possa avvenire.

Per molecole tipiche, la larghezza di banda W vale 0,1-0,2 eV che sono necessari affinché il criterio di trasporto in banda sia soddisfatto.

Poiché l'integrale di trasferimento è direttamente collegato alla larghezza di banda è immediatamente evidente che l'integrale di trasferimento e quindi l'impacchettamento del cristallo giochi un ruolo centrale nelle teorie di trasporto coerente.

Le vibrazioni termiche non correlate perturbano l'overlap tra gli orbitali e quindi influiscono sulla struttura a bande elettronica. Se la temperatura viene abbassata, l'ampiezza di queste vibrazioni è diminuita e come conseguenza la mobilità aumenta. Quindi l'osservazione dell'aumento della mobilità come una funzione decrescente della temperatura è spesso presa come l'impronta del trasporto in banda.

Per esempio, in un semiconduttore dove il trasporto in banda è limitato dallo scattering con fononi acustici la mobilità è proporzionale a $T^{-3/2}$ [8]. Inoltre in un cristallo gli integrali di sovrapposizione e quindi la larghezza di banda dipendono dalla direzione cristallografica. Le molecole organiche hanno una grande polarizzabilità anisotropica e le dipendenze risultanti della mobilità nella direzione cristallografica sono spesso prese come indicatrici del trasporto in banda.

2.5.2 Evidenza sperimentale del trasporto in banda nei cristalli organici

Il test più comune per determinare se il trasporto in banda è possibile in un cristallo semiconduttore consiste nella misura della dipendenza dalla temperatura della mobilità dei portatori. Le vibrazioni termiche a temperatura ambiente possono avere intensità che proibiscono la propagazione coerente di cariche e conducano alla localizzazione dei polaroni.

In aggiunta le impurità e i difetti strutturali possono costituire delle trappole elettroniche che impediscono che la carica abbia un trasporto libero. In virtù di queste considerazioni, non è sorprendente che l'osservazione sperimentale del trasporto in banda sia difficoltosa. Infatti, una condizione necessaria è che la crescita di cristalli sia ad alta qualità dopo ripetuti step di purificazione. Ottenere cristalli ad alta purezza è difficile poiché alcune impurità possono risultare da dimerizzazione termicamente indotta o da semplici reazioni che coinvolgono la molecola iniziale facendo in modo che la loro struttura sia simile al materiale oggetto di studio e quindi difficile da estrarre dal cristallo ospitante. Per eliminare questi effetti le misure volte alla verifica della possibilità del trasporto in banda sono spesso effettuate a basse temperature.

La prima evidenza del trasporto in banda nei cristalli organici è stata ottenuta studiando la mobilità misurata usando una tecnica **time of flight (TOF)** [9]. Poiché la densità di portatori fotogenerati deve essere mantenuta bassa in misure TOF, anche una densità relativamente bassa di trappole può influire negativamente sul risultato dell'esperimento. Quindi la disponibilità di cristalli ad alta purezza è di importanza capitale. Nonostante ciò, in cristalli puri a temperature basse abbastanza per bloccare gli effetti delle vibrazioni, una dipendenza negativa dalla temperatura della mobilità è stata osservata da Karl nell'antracene [10].

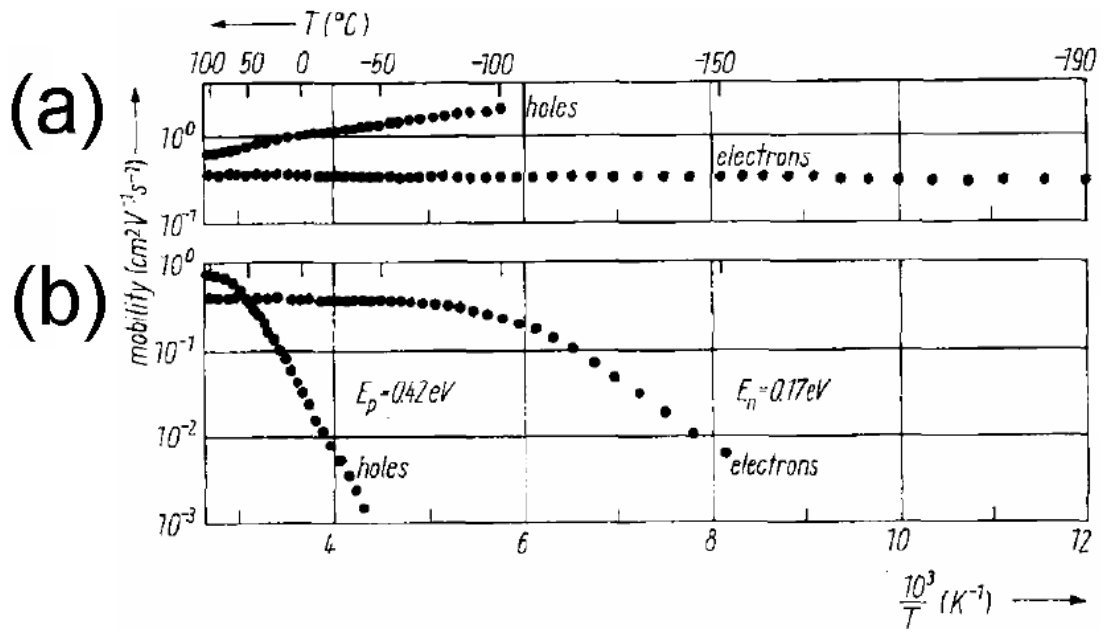


Figura 9 Dipendenza della mobilità dei portatori dalla temperatura in a) antracene puro e b) antracene dopato con tetracene. La dipendenza negativa è osservata solo nel materiale puro. Il tetracene costituisce una trappola per la carica nell'antracene ospitante.

Misure simili effettuate su singoli cristalli di naftalene mostrano molto chiaramente l'impronta tipica del trasporto in banda (fig.10). Una dipendenza $T^{-3/2}$ della mobilità in tutte le direzioni cristallografiche è osservata solo sotto i 100K. Mentre le due direzioni principali del tensore mobilità sono chiaramente distinguibili a bassa temperatura, le mobilità in due di queste direzioni sono identiche a temperature ambiente.

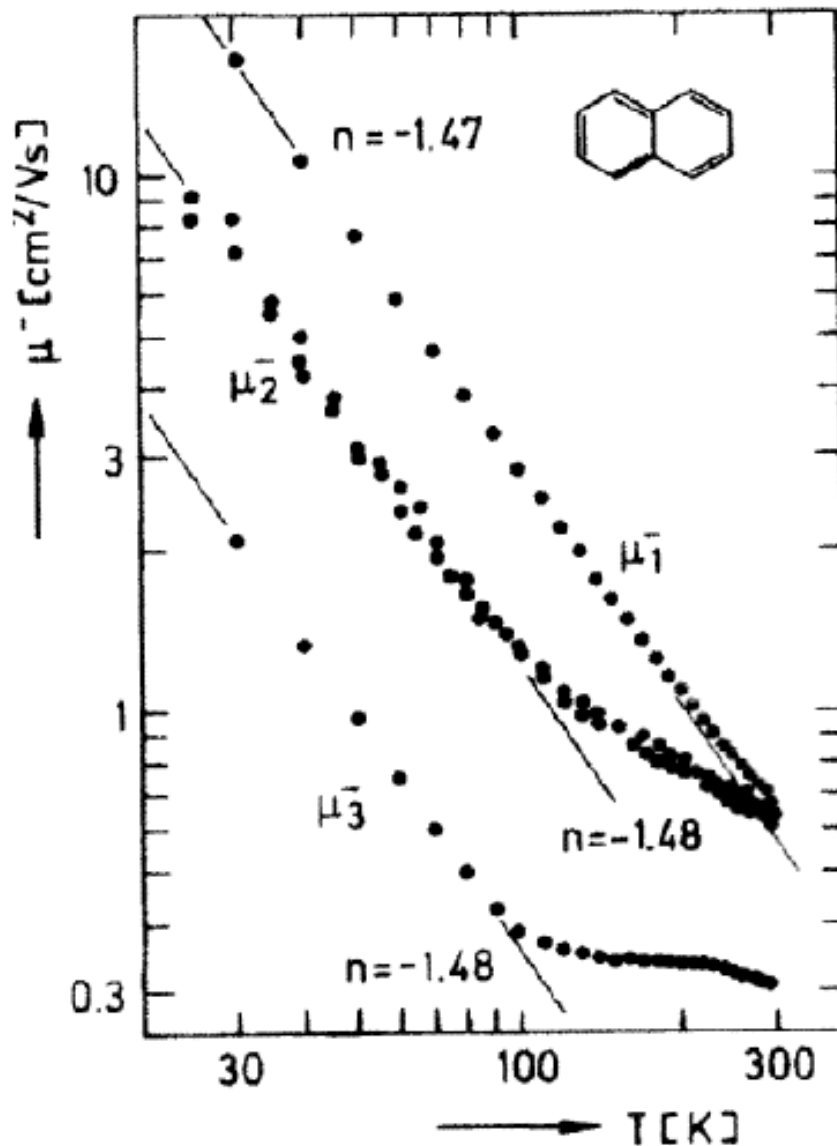


Figura 10 Le 3 componenti principali del tensore mobilità in un cristallo di naftalene misurato TOF. Una chiara dipendenza $T^{-3/2}$ è osservata solo sotto i 100K

Nelle misure TOF la carica è generata usando radiazioni con energie ben superiori al band-gap. Questa situazione non è necessariamente rappresentativa di cosa succede in un dispositivo elettronico quando elettroni (lacune) sono iniettate al minimo (massimo) della banda di conduzione (valenza). Esperimenti recenti fatti da Podzorov [11] usando FET fabbricati con elastomeri con gap in vuoto mostrano che una dipendenza negativa dalla temperatura può essere osservata nei dispositivi di monocristalli di rubrene con un aumento della mobilità fino ai 150K che arriva a valori maggiori di $20 \text{ cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{s})$ (vedi paragrafo 4.1.2).

La mobilità è stata osservata dipendere anche dalla direzione cristallografica. Sotto i 150K la mobilità è termicamente attivata con un'energia di attivazione di circa 70 meV. Con una misura di effetto Hall si vede che seguendo il comportamento attivato la mobilità dei portori liberi continua ad aumentare al diminuire della temperatura anche dove la mobilità apparente mostra un andamento opposto.

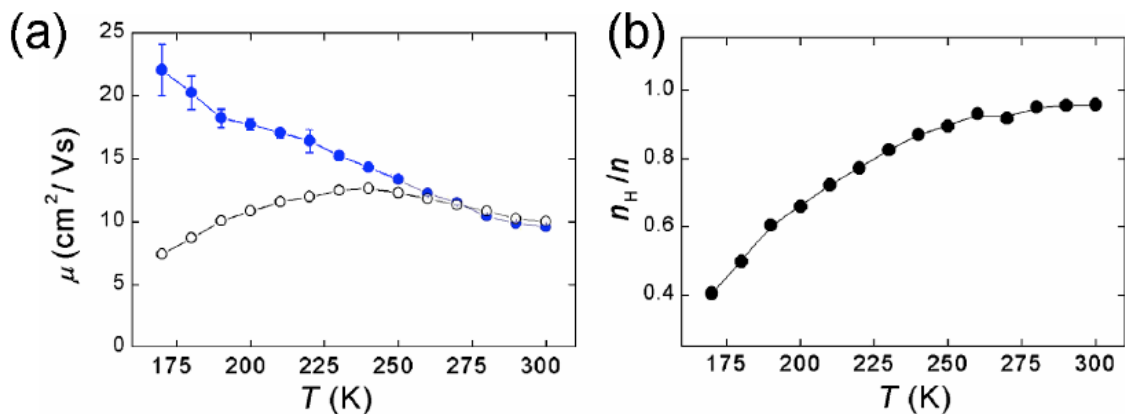


Figura 11 a) Dipendenza dalla temperatura di una mobilità Hall (cerchi pieni) e della mobilità field-effect (cerchi aperti) in monocristalli di rubrene con gap in aria. A $T > 225\text{K}$ la mobilità FET apparente diminuisce mentre la mobilità Hall aumenta. La diminuzione della mobilità FET è attribuita all'intrappolamento di carica come dimostrato dal rapporto tra la densità di portatori di Hall n_H e la densità di carica totale indotta gate n b).

Per le condizioni dell'esperimento, le misure non possono essere condotte a temperature sufficientemente basse per osservare la dipendenza di μ da $T^{-3/2}$ e quindi si vede una debole dipendenza dalla temperatura.

La mobilità dei portatori misurata usando diverse tecniche e in vari range di densità di carica suggerisce fortemente che il trasporto in banda può avvenire nei monocristalli organici di alta qualità.

2.5.2 Band o bandlike

Come descritto nella sezione precedente, l'evidenza sperimentale del trasporto in banda nei monocristalli organici è basata sulla dipendenza negativa. Inoltre per molte grandi molecole coniugate l'energia di riorganizzazione è più piccola dell'integrale di trasferimento e questo indica che la delocalizzazione di carica è possibile.

Si è discusso comunque se il trasporto in banda e la delocalizzazione siano inconsistenti con il cammino libero dei portatori stimato a temperatura ambiente (circa una cella). Questa contraddizione apparente è stata superata con il modello di Troisi discusso nel paragrafo 2.4.

Studi computazionali mostrano che per molti composti le fluttuazioni dell'integrale di trasferimento sono dello stesso ordine dell'integrale stesso. Sotto queste condizioni, la simmetria traslazionale è molto perturbata e la descrizione della banda della struttura elettronica del cristallo non è più valida.

Infatti è stato dimostrato sperimentalmente quello che era stato ipotizzato precedentemente nel pentacene cioè che i portatori di carica sono fortemente accoppiati a moti molecolari a bassa frequenza con frequenze centrate attorno a 1,2 THz (fig.7).

Nel rubrene la dipendenza della temperatura calcolata è $T^{-2,1}$ ed è più alta del valore sperimentale. Si noti che comunque la dipendenza sperimentale può essere influenzata dall'intrappolamento che riduce la forza della dipendenza dalla temperatura della mobilità portando a un'inversione sui 150K.

Il problema band - bandlike sarà ripreso nel paragrafo 4.1.2.

2.6 Materiali disordinati

2.6.1 I diversi tipi di disordine

Nei materiali organici, l'unità fondamentale che compone il campione non sono gli atomi individuali ma le molecole, quindi gli stati dei portatori di carica possono essere descritti come una combinazione lineare dei loro orbitali molecolari. In assenza del disordine, i livelli energetici di questi orbitali sarebbero gli stessi e la posizione delle molecole sarebbe regolare, con una lunghezza di correlazione infinita. Invece i livelli energetici delle molecole seguono una distribuzione random con una larghezza che è caratteristica della quantità di disordine nel materiale. Questo è particolarmente vero nei materiali molto disordinati o negli amorfi.

Esiste, inoltre, una quantità non nulla di disordine posizionale e conformazionale, che significa che le molecole non sono associate a punti nel lattice cristallino o che sono deviate significativamente da questi: sono presenti distorsioni nell'orientamento o nella forma delle molecole.

Un modo semplice per capire questi effetti di disordine è quello di pensare ad una catena monodimensionale di siti nella quale ad ognuno di essi, rappresentante una molecola, sia associato un singolo livello energetico E_i dove i è un indice che identifica le molecole lungo la catena. La **matrice di hopping** degli elementi V_i tra l' i -esimo e il $(i+1)$ -esimo sito riduce l'equazione Schrödinger a

$$E\Psi_i = E_i\Psi_i + V_i\Psi_{i+1} + V_{i-1}\Psi_{i-1} \quad (28)$$

dove E è l'energia degli autostati dell'equazione e Ψ_i è l'ampiezza di queste autofunzioni nel sito i -esimo.

Questa equazione può essere riscritta come:

$$\begin{bmatrix} \Psi_{i+1} \\ \Psi_i \end{bmatrix} = M_i \begin{bmatrix} \Psi_i \\ \Psi_{i-1} \end{bmatrix} \quad (29)$$

dove

$$M_i = \begin{bmatrix} E - E_i/V_i & (-V_{i-1})/V_i \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (30)$$

è la **matrice di trasferimento**.

In questa forma la nomenclatura del disordine diagonale e fuori diagonale diventa evidente. In un modello a disordine diagonale le energie dei siti E_i sono disordinate con gli integrali di trasferimento V_i che rimangono indipendenti dalla posizione.

Un'altra importante distinzione quando si discute di effetti di disordine è quella tra il **disordine statico** e **disordine dinamico**. Come visto prima, il disordine dinamico può giocare un ruolo importante nel trasporto anche in cristalli singoli ideali, queste differenze si riferiscono all'evoluzione temporale degli effetti di disordine e si originano da una disparità nella scala dei tempi caratteristica dell'hamiltoniana elettronica confrontata con le dinamiche dei portatori di carica. Quando l'hamiltoniana elettronica cambia molto lentamente rispetto alle dinamiche dei portatori di carica questi portatori sentono un'energia praticamente statica nella quale i siti di energia e gli integrali di trasferimento variano poco durante il moto dei portatori di carica attraverso il campione. Questa situazione è detta disordine statico. Al contrario quando l'hamiltoniana elettronica varia rapidamente rispetto alle dinamiche dei portatori di carica occorre che si risolva la risultante equazione differenziale time-dependent. Quest'ultimo caso è chiamato disordine dinamico.

In generale i materiali possono essere in un regime intermedio nel quale c'è un disordine statico intrinseco con in aggiunta del disordine dinamico. I cristalli molecolari generalmente hanno un basso grado di disordine statico. Poiché le interazioni intermolecolari sono deboli e gli integrali di trasferimento sono molto sensibili a piccole deformazioni posizionali, conformazionali o a fluttuazioni termiche sufficienti questi sistemi rientrano nel regime di disordine dinamico. Nei materiali non cristallini, il disordine statico domina alla maggior parte delle temperature e quindi vengono studiati utilizzando il formalismo sviluppato originariamente per i semiconduttori amorfi inorganici nei quali i portatori di carica saltano con un energia di disordine time-independent.

2.6.2 Meccanismo di trasporto in un materiale disordinato

Senza perdita di generalità, i possibili stati elettronici in un semiconduttore possono essere divisi in stati estesi e stati localizzati. Come suggerisce il nome, gli stati estesi sono quelli nei quali i portatori di carica sono delocalizzati sull'intero lattice. Questi stati sono spesso pensati come onde di Bloch. Al contrario gli stati localizzati sono quelli nei quali la funzione d'onda dei portatori di carica ha un'ampiezza diversa da zero in una regione finita attorno ad un punto particolare. L'ampiezza di questa regione determina se uno stato è localizzato debolmente o fortemente.

Il meccanismo per il trasporto di carica è largamente determinato dal tipo di stato coinvolto nel processo. Quando il trasporto di carica è dovuto a stati non localizzati, il cammino libero medio dei portatori è molto grande e si osserva un trasporto band-like. L'altro estremo è quando il trasporto di carica è descritto da un meccanismo di salto tra gli stati individuali localizzati, dove i portatori di carica occupano un singolo stato alla volta e saltano da uno all'altro con un rate determinato dalla separazione spaziale e dalla differenza di energia tra gli stati coinvolti nel salto. Un terzo meccanismo che coinvolge sia gli stati localizzati che quelli non è quello in cui i portatori di carica spendono la maggior parte del tempo localizzati in siti trappole e sono poi promossi termicamente a stati a più alta energia nei quali sono di nuovo in grado di muoversi per drift o diffusione, ma sono catturati ancora da un altro stato localizzato: questo è chiamato **modello delle trappole multiple e dei rilasci (MTR)**.

Il trasporto di carica in semiconduttori organici disordinati avviene attraverso trasferimento di portatori tra stati localizzati distribuiti secondo una densità di stati gaussiana.

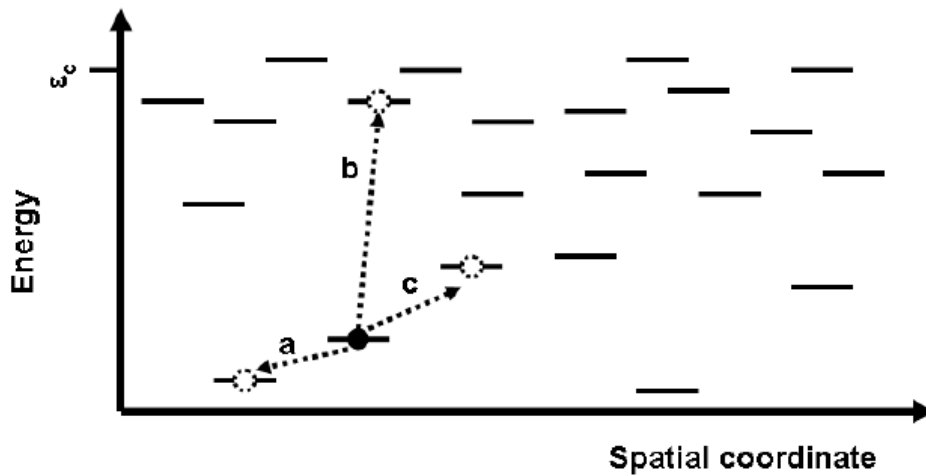


Figura 12 *Landscape dell'energia che una carica sperimenta quando viaggia attraverso una banda gaussiana di stati localizzati. I cerchi pieni rappresentano la carica e le 3 frecce (a,b,c) puntano verso i cerchi aperti che rappresentano i salti possibili che la carica può fare.*

Dalla figura 12 si nota che il comportamento di un dato salto è determinato da due fattori: la differenza di energia e la separazione spaziale degli stati iniziali e finali. Quando gli stati iniziali e finali hanno una piccola differenza di energia comparata con l'energia termica kT , il trasferimento tra questi stati sarà favorito energeticamente: per fare avvenire il trasferimento deve esserci un overlap non nullo di integrali di trasferimento tra le funzioni d'onda di questi stati.

Capitolo 3

3.1 Eccitoni in materiali cristallini molecolari

Molte delle applicazioni tecnologiche dei materiali organici (celle fotovoltaiche, sensori o diodi) coinvolgono l'assorbimento o l'emissione di luce. Gli stati elettronici legati che determinano le proprietà di assorbimento e di emissione di questi materiali possono essere indagati con la spettroscopia ottica ma la caratterizzazione degli eccitoni nei materiali organici come i polimeri è spesso complicata dalla natura disordinata del campione.

Il termine eccitone è spesso usato per indicare un generico stato eccitato in un materiale organico e diversi studi sono stati fatti sulla sua struttura [12].

Quando due molecole A e B sono separate e non c'è nessuna interazione coulombiana misurabile, l'assorbimento di un fotone porta la molecola A o la B ad essere in uno stato eccitato (denotato da un asterisco) con i due possibili prodotti di funzioni d'onda ($\Psi_A^* \Psi_B$, $\Psi_A \Psi_B^*$) del sistema in figura 13. In maniera simile se consideriamo gli stati ionizzati che sono solitamente più energetici degli stati eccitati neutrali si possono avere due possibili sistemi di funzioni d'onda degeneri.

Se si avvicinano le molecole A e B, le interazioni intermolecolari diventano significative e gli stati localizzati eccitati $\Psi_A^* \Psi_B$ o $\Psi_A \Psi_B^*$ formano una combinazione lineare simmetrica o antisimmetrica, dove l'eccitone risiede su A e B contemporaneamente. Un simile cambiamento avviene per gli stati ionizzati.

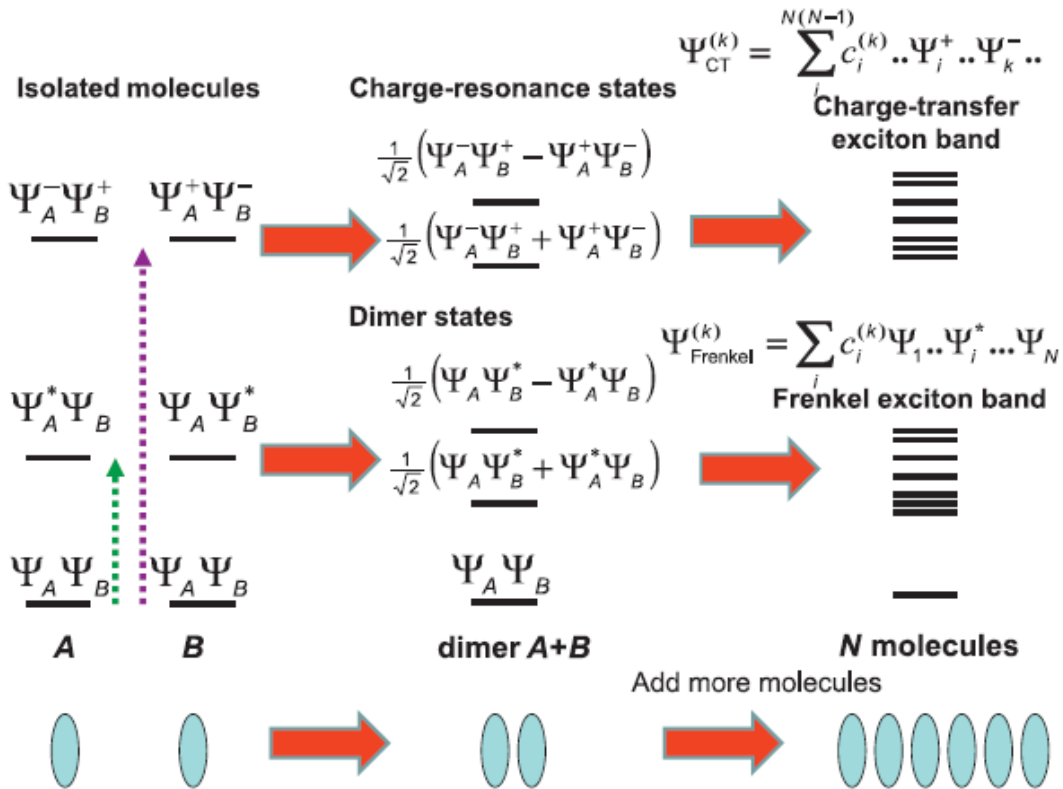


Figura 13 Schematizzazione della formazione di un eccitone partendo da due molecole separate A e B. Per le molecole A Ψ_A , Ψ_A^* e $\Psi_A^+ \Psi_A^-$ denotano lo stato fondamentale, lo stato neutro eccitato e gli stati ionici carichi positivamente e negativamente. Per le molecole B Ψ_B , Ψ_B^* e $\Psi_B^+ \Psi_B^-$ denotano lo stato fondamentale, lo stato neutro eccitato e gli stati ionici carichi positivamente e negativamente. Queste funzioni d'onda sono autostati delle hamiltoniane individuali molecolari. A grande distanza non ci sono interazioni tra molecole e la funzione d'onda totale di uno stato eccitato è il prodotto delle funzioni d'onda molecolari individuali. Se le due molecole vengono avvicinate le interazioni coulombiane cambiano l'hamiltoniana e mescolano il prodotto degli stati per formare una nuova superposizione di stati dove l'eccitazione è delocalizzata su entrambe A e B. In maniera simile il prodotto degli stati ionici $\Psi_A^- \Psi_B^+$ e $\Psi_A^+ \Psi_B^-$ si mescola per formare stati risonanti di carica delocalizzati. Aumentando il numero di molecole fino a N, gli stati neutrali formano una banda di eccitoni Frenkel con N stati eccitonici. La funzione d'onda eccitonica $\Psi_{Frenkel}^{(K)}$ è data dalla somma su N dei prodotti degli stati $\Psi_1 \dots \Psi_i \dots \Psi_N$ dove i denota la i-esima molecola e c_i^k è il peso di quel termine sulla funzione d'onda totale. In maniera simile la funzione d'onda eccitonica nella banda CT $\Psi_{CT}^{(K)}$ è data dalla somma pesata sul prodotto degli stati con l'elettrone carico negativamente sulla molecola i e la lacuna carica positivamente sulla molecola j.

Se vengono aggiunte altre molecole, queste interagiscono e creano N stati diversi che sono delocalizzati su N molecole. La collezione di N stati forma una **banda eccitonica**. Se la banda è composta da stati eccitati neutrali viene detta **banda di Frenkel** mentre se è composta puramente da stati ionizzati è chiamata **banda di charge-transfer (CT)**. Si noti che un singolo materiale può avere sia bande Frenkel che CT e che questa situazione è più complessa da trattare rispetto al caso di bande singole.

L'eccitone CT può essere pensato come una versione localizzata dell'eccitone di **Wannier-Mott** nel quale una grande costante dielettrica permette al raggio del legame coulombiano elettrone-lacuna di estendersi su molti siti e la funzione d'onda dell'eccitone assomiglia a quella di un atomo di idrogeno. Gli eccitoni di Wannier-Mott hanno un ruolo di grande importanza nelle proprietà ottiche dei semiconduttori inorganici.

Idealmente, in un cristallo macroscopico, N tende all'infinito e i nuovi stati formano una banda continua. Questo limite è accettabile nei semiconduttori inorganici, ma la lunghezza di delocalizzazione per gli eccitoni nei sistemi organici ordinati si trova nel range $N = 10-1000$. Nel limite di $N=2$, un eccitone CT è chiamato **excimer**. Per una così piccola lunghezza di delocalizzazione è possibile considerare l'eccitone come lo stato eccitato di una supermolecola costituita da diverse molecole ordinate tra loro invece che come un eccitone nel senso tradizionale.

Osservando la figura 13, si possono fare due osservazioni sugli stati eccitonici nei cristalli molecolari. La prima è che sia gli eccitoni Frenkel che CT possono avere funzioni d'onda che sono delocalizzate su molti siti. La seconda è che nonostante si sia visto il caso in cui le bande eccitoniche CT e Frenkel sono ben separate, in realtà le due bande possono interagire e sovrapporsi. Studi recenti hanno mostrato che un mix fra queste due può avere un profondo impatto sulle proprietà ottiche degli stati eccitati nei cristalli di poliacene che si presumevano essere puramente Frenkel [13].

La mancanza di separazione di carica per gli eccitoni Frenkel significa che questi devono essere considerati una specie full-shell (cioè gli stati eccitonici posseggono due elettroni vicini che possono comunicare fra di loro). Quando l'operatore di momento angolare di spin è diagonalizzato per questi stati a due elettroni, le soluzioni sono uno stato simmetrico di spin (**il singoletto**) e 3 stati antisimmetrici (**il tripletto**).

Poiché lo stato fondamentale è il singoletto, le regole di selezione di spin fanno sì che i 3 stati di tripletto vengano detti “scuri” a causa del loro debole assorbimento e fosforescenza. Questi stati sono sempre presenti ed il loro rapporto 3:1 limita l’efficienza dei diodi organici al 25% nel caso in cui solamente gli stati di singoletto siano emissivi. Le transizioni tra stati di singoletto e tripletto richiedono che un elettrone subisca uno spin-flip e sono tipicamente abbastanza lente.

3.2 Preparazione di campioni cristallini molecolari per studio di spettroscopia

Gli studi sugli eccitoni richiedono la considerazione di effetti ottici che possono distorcere la risposta spettroscopica sia nel tempo che nel dominio delle frequenze. Per esempio, la maggior parte dei singoli cristalli sono otticamente “spessi”, assorbendo così abbastanza luce da far sì che le misure di trasmissione semplice risultino difficoltose [14] e occorra utilizzare misure di riflessione. Per le misure di fluorescenza, le complicazioni da auto-assorbimento, fenomeni di guida d’onda della riflessione totale interna nel cristallo ad alto indice di rifrazione e la depolarizzazione dovuta alla birifrangenza del cristallo possono portare alla distorsione della risposta spettroscopica.

Molte di queste complicazioni possono essere ridotte o eliminate usando campioni otticamente sottili (densità ottica minore di uno). Per cristalli molecolari questo tipicamente significa un campione fisico dello spessore di circa 100 nm o meno.

Una sfida per la misura della fotoluminescenza è quella di distinguere l'emissione da eccitoni data dalla struttura intrinseca del cristallo da quella data da difetti strutturali. Facendo una misura time-resolved si possono distinguere tra specie intrinseche (che sono direttamente eccitate e dovrebbero dominare l'emissione iniziale) e stati dati da difetti (che dovrebbero apparire dopo la diffusione e l'intrappolamento).

3.3 Spettroscopia d'assorbimento e di fluorescenza degli eccitoni

Gli spettri di assorbimento e di emissione dei cristalli possono dare importanti indizi sul tipo di eccitoni generati dalla fotoeccitazione. Sia l'accoppiamento degli eccitoni intermolecolari con le vibrazioni intramolecolari che quello con la forza dell'oscillatore dello stato emittente possono essere abbastanza diversi da quelli di una molecola isolata. Entrambi gli effetti dipendono molto dai dettagli dell'interazione intermolecolare e quindi dall'impacchettamento dei cristalli.

Eccitoni CT o interazione di excimer tipicamente portano ad assorbimenti shiftati, allargati e spettri di emissione con bassa forza oscillante [15].

In qualche caso, lo stato eccitato inizialmente ha un carattere Frenkel ma rilassa rapidamente in uno stato a energia più bassa con un carattere di tipo CT con un processo chiamato "auto-intrappolamento" [16]. Infatti le energie degli stati CT e Frenkel possono essere invertite in base all'impacchettamento delle molecole.

Gli spettri di assorbimento e di luminescenza degli eccitoni Frenkel spesso hanno una somiglianza con quelli degli stati neutri molecolari: piccoli shift, sottili linee e progressione vibrazionale come per il tetracene in figura 14. Nonostante queste somiglianze, ci sono importanti differenze tra le proprietà ottiche degli stati eccitati localizzati su una singola molecola e quelli di un eccitone delocalizzato in un cristallo molecolare. La prima riguarda la dipendenza dalla struttura cristallina: l'assorbimento può esibire uno **splitting Davydov**, che si traduce in due distinti picchi, corrispondenti ai due livelli di energia diversi.

In base all'orientazione del momento di dipolo molecolare di transizione, gli eccitoni Frenkel possono essere classificati in **tipo J** o in **tipo H**.

Nei sistemi di tipo J, che includono i cristalli di poliacene, lo stato eccitonico più basso ha aumentato la forza dell'oscillatore che possiede un rate di decadimento radiativo aumentato ("**superradianza**"). Similmente ai fenomeni di Dicke di superradianza osservati nei sistemi atomici [17], i dipoli di transizione circondati da onde eccitoniche delocalizzate radiano in fase aumentando l'emissione del campione.

Nei sistemi di tipo H si ha la situazione opposta, lo stato eccitonico più in basso indebolisce o annulla la forza dell'oscillatore.

Un modo per capire se gli effetti eccitonici siano importanti e per determinare quale fra l'eccitone J o H stia agendo è quello di abbassare la temperatura e osservare i cambiamenti nella spettro di emissione e rate radiativi. Un esempio di questo tipo di esperimento per un eccitone di tipo J nel tetracene è dato in figura 15.

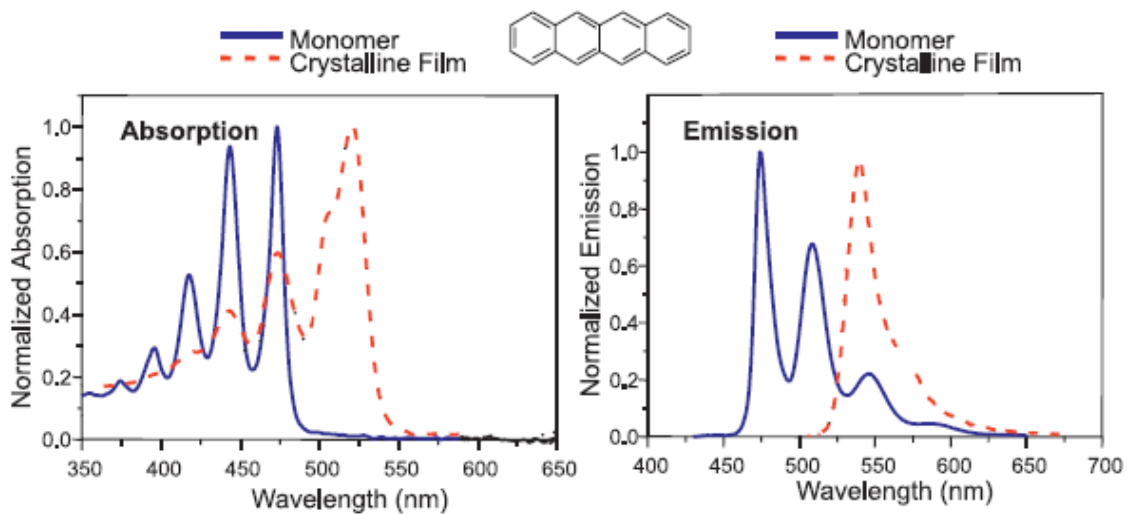


Figura 14 Assorbimento ed emissione del tetracene per molecole isolate in soluzione liquida e molecole aggregate in un film policristallino. Il redshift dell'assorbimento e la forma dello spettro di emissione deriva da un'alta costante dielettrica del cristallo.

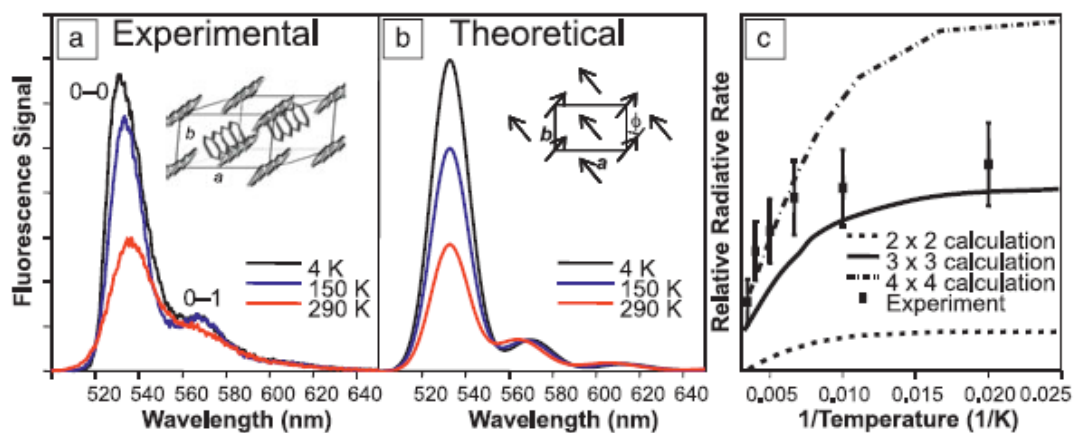


Figura 15 a) Dipendenza dalla temperatura dello spettro di emissione del tetracene integrato sui primi 200ps di emissione per evitare contaminazioni da trappole e difetti. E' mostrata anche la struttura cristallina del tetracene herringbone, con gli assi cristallini chiamati a e b. **b)** Simulazioni teoriche dello spettro di emissione a diverse temperature assumendo una dimensione di dominio eccitonica di 9 molecole. E' mostrato un disegno che illustra come i dipolo di transizione delle molecole del tetracene siano allineati relativamente agli assi cristallini, formando un angolo φ rispetto all'asse b. **c)** Dipendenza dalla temperatura del rate radiativo relativo (definito come il rate radiativo dell'eccitone cristallino diviso il rate radiativo di un singolo tetracene).

3.4 Dinamiche degli eccitoni

La figura 16 mostra i più comuni processi che possono avvenire quando un fotone viene assorbito e un eccitone viene generato.

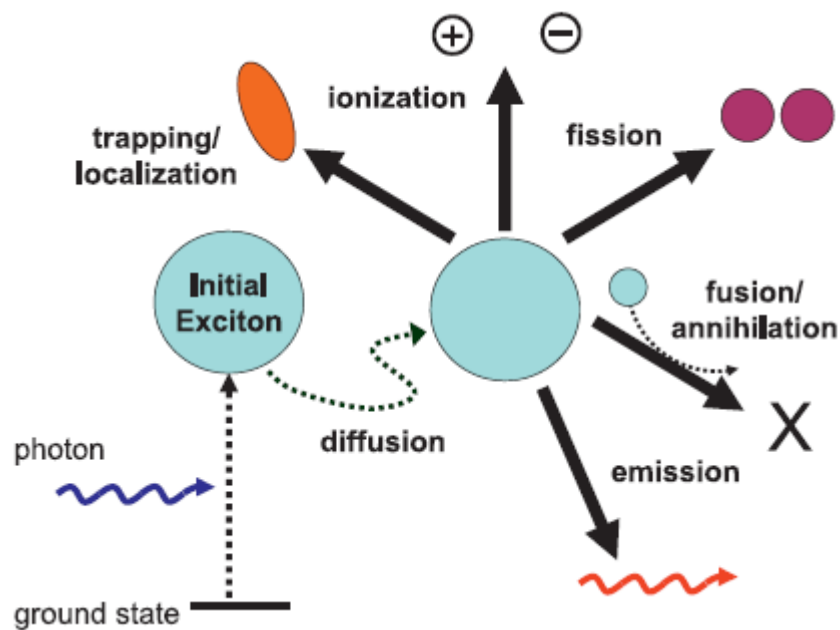


Figura 16 Illustrazione schematica dei processi dinamici che possono avvenire dopo che un eccitone viene creato per assorbimento di un fotone.

3.4.1 Diffusione

Dopo la fotoeccitazione l'eccitone appena creato si può muovere attraverso la matrice dello stato solido portando con sé la sua energia. Nelle celle fotovoltaiche organiche, denominate anche “celle eccitoniche”, la diffusione permette all'eccitone di incontrare un'interfaccia dove può essere ionizzato. La piccola lunghezza di diffusione eccitonica osservata nella maggior parte dei semiconduttori amorfi organici (10-20 nm) limita lo spessore effettivo dei film, portando a un cosiddetto “**collo di bottiglia eccitonico**”. Sia i singoletti che i tripletti possono diffondere e la matrice ordinata cristallina previene la formazione di siti trappola a basse energie che intralcino la diffusione nei sistemi con più disordine energetico come i polimeri amorfi. Un altro fattore che può aumentare la diffusione degli eccitoni è la formazione degli stati di singoletto delocalizzati. Questi stati possono facilitare il trasferimento di energia tra i siti attraverso interazioni a lungo range dipolo-dipolo [18].

3.4.2 Ionizzazione

Lo schema nella figura 16 assume che la creazione di un eccitone CT o Frenkel preceda la creazione di un portatore di carica libero. In questo caso la maggior parte degli eccitoni ha un'alta energia di legame ($> 0,5$ eV) e sono specie stabili. Se l'eccitone non possiede abbastanza energia può subire un processo di auto-ionizzazione che compete con il rilassamento dell'energia interna o può diffondere fino a incontrare un secondo componente che lo dissocia. Il secondo caso è rilevante per la funzionalità fotovoltaica e il capire come la dissociazione dell'eccitone avvenga sulle interfacce molecolari è un punto di grande interesse. La maggior parte delle misure ottiche come quelle sulla fotoconduttività suggeriscono che dopo la fotoeccitazione la specie maggioritaria formata siano gli eccitoni emissivi legati.

3.4.5 Interazioni eccitoni-eccitoni

Un'alta densità di siti unita ad un moto degli eccitoni poco ostacolato possono rendere possibile l'incontro tra eccitoni se sono creati nello stesso cristallo.

Quando due singoletti si incontrano, questi si possono fondere in un singoletto ad alta energia che rapidamente si rilassa nello stato più basso di singoletto. Il risultato netto è la trasformazione di due eccitoni in uno solo. Questo tipo di **annichilazione eccitone-eccitone** può indurre un rapido decadimento della popolazione dello stato di singoletto eccitato ed occorre accortezza nel considerare quest'effetto specialmente negli esperimenti con i laser data l'alta densità di eccitoni di singoletto generati.

Due eccitoni possono anche combinarsi per formare uno stato energetico più alto. Questo processo eccitonico non lineare, detto "energy pooling" nelle macromolecole covalenti dendrimer, è di solito chiamato "**fusione eccitonica**" in un cristallo molecolare. Mentre la fusione di due singoletti produce sempre un altro singoletto, la fusione di due tripletti ammette la creazione di eccitoni ad alta energia con differenti stati di spin, incluso il singoletto. La conversione di due stati a bassa energia in un singoletto luminoso dà origine a una "**fluorescenza ritardata**" che sopravvive molto più a lungo della vita media del singoletto intrinseco. C'è molto interesse nel trattare questo processo di fusione per l'"**upconvert**" di due fotoni a bassa energia in un fotone ad alta energia che può essere assorbito da una cella solare ad alto band-gap.

Se la fusione eccitonica è un processo ammesso, allora deve essere ammesso il suo inverso, la **fissione eccitonica**. Infatti la reazione nella quale un singolo eccitone (S_1) spontaneamente si divide in due tripletti (T_1) avviene in una grande varietà di materiali organici inclusi i cristalli molecolari come i poliaceni (antracene, tetracene, pentacene). Per conservare l'energia, le energie di singoletto e tripletto (E) di una molecola devono soddisfare la condizione $2E(T_1) \leq 2E(S_1)$.

Lavori recenti teorici e sperimentali hanno identificato diverse classi di molecole organiche coniugate che soddisfano questa richiesta. Da un punto di vista pratico, la fissione del singoletto è interessante per aumentare l'efficienza della celle fotovoltaiche (i dispositivi basati su questo fenomeno si stanno rilevando promettenti [19]).

Per un fotone la cui energia è ben superiore al band-gap, la maggior parte dell'eccesso di energia è persa come calore quando decade. Se eccitoni ad alta energia possono essere divisi in un paio a bassa energia, allora l'energia fotonica in eccesso potrà generare una coppia elettrone-lacuna aggiuntiva piuttosto che essere dissipata in calore.

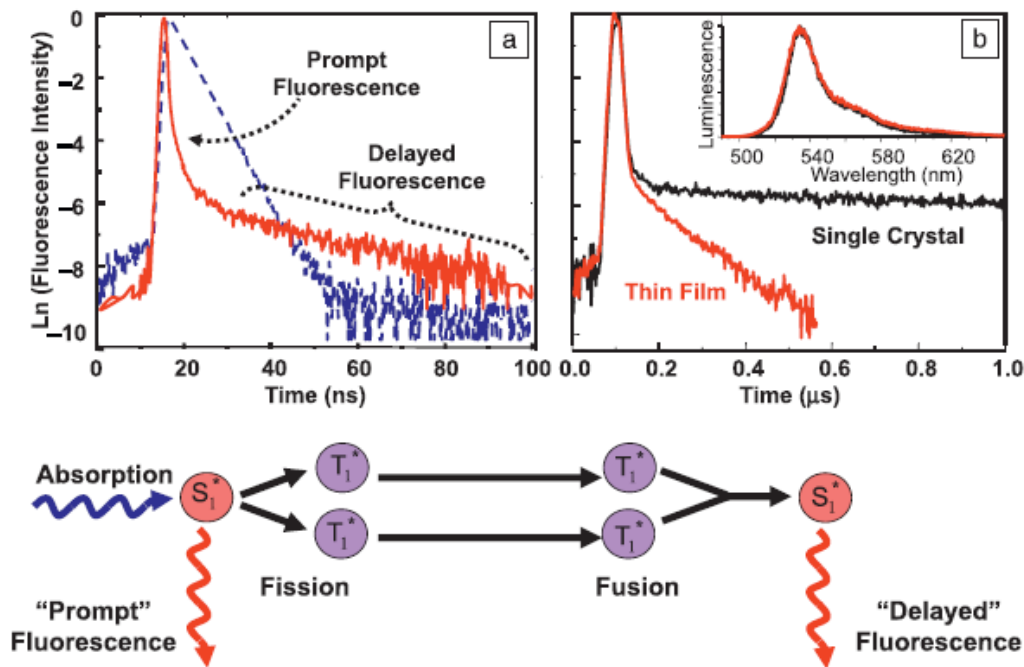


Figura 17 a) Il decadimento singolo di fluorescenza di una molecola isolata di tetracene in soluzione (blu) confrontata con quella osservata in un film policristallino (rosso). La componente iniziale del decadimento di fluorescenza nel film cristallino corrisponde alla fluorescenza immediata da uno stato di singoletto eccitato inizialmente che decade principalmente attraverso la fissione eccitonica. La fluorescenza ritardata si origina quando lo stato di singoletto (S_1) è rigenerato dalla fusione di una coppia di tripletti (T_1). **b) Il decadimento di fluorescenza ritardato nel tetracene** riflette la vita media dei tripletti. Nonostante il decadimento immediato sia lo stesso, la vita media dei tripletti è significativamente più lunga in un singolo cristallo (nero) che in film policristallino (rosso). E' presente inoltre uno schema che mostra come che gli spettri di emissione a 1ns (nero) e a 1μs (rosso) siano identici.

Capitolo 4

4.1 OFET

Lo sviluppo dei transistor a effetto campo (FET) basati su molecole coniugate o polimeri organici è richiesto dalle numerose applicazioni nel campo dell'elettronica [20] nelle quali i semiconduttori molecolari sono usati per produrre dispositivi elettronici di grandi dimensioni, flessibilità e basso costo.

Lo studio di questi dispositivi può portare alla comprensione dei meccanismi di trasporto, in particolare si possono utilizzare per spiegare la differenza di mobilità fra le varie molecole organiche.

Come già detto lo studio del trasporto intrinseco dei semiconduttori organici e delle loro interfacce che determinano le prestazioni del transistor richiedono materiali molto puri per minimizzare gli effetti estrinseci. Diversi gruppi di ricerca hanno studiato i FET su singolo cristallo di molecole organiche coniugate [21] e i relativi benchmark.

4.1.1 Fabbricazione dei transistor a cristallo singolo

Sono disponibili varie tecniche per realizzare FET [22]: i cristalli possono essere cresciuti su substrati, con il metodo di drop-cast o mediante seed. La scelta della tecnica di fabbricazione privilegia quelle in cui sia possibile separare la crescita del cristallo dall'assemblaggio del transistor. Un metodo comune è costituito dalla **laminazione manuale** (fig.18) di un cristallo organico cresciuto da fase gassosa su un substrato nel quale i contatti di gate, source e drain sono creati prima della laminazione [23].

Si può scegliere tra un substrato conduttivo solido (che agisce come gate) ricoperto da un dielettrico o stampi di elastomeri [24] ricoperti da uno strato metallico, modellati a formare gli elettrodi di source e drain e gate “nascosto” (cosicché l’aria o il vuoto agiscano come un dielettrico). Questi ultimi dispositivi presentano i valori di mobilità maggiori e la più alta qualità, come mostrato dall’osservazione di un comportamento band-like. Tecniche di questo tipo sono state applicate a una larga varietà di cristalli molecolari per investigare sia i dispositivi p che n channel (fig.18).

Separare la crescita del cristallo dall’assemblaggio del dispositivo rappresenta un vantaggio che non può essere sottovalutato. Laminare cristalli precedentemente cresciuti assicura che la qualità del materiale rimanga costante in modo da facilitare la correlazione della struttura del dispositivo alle sue prestazioni. Questo non è possibile per i transistor basati su film sottili dove le prestazioni dei FET basati sulle stesse molecole variano a causa della variazioni nella morfologia tra un campione e l’altro.

Nello studiare la resistenza dei contatti occorre tener conto che le molecole depositate su elettrodi metallici e sul dielettrico (il canale) si possono impacchettare in maniera da dare origine a bordi di grano [25] i cui effetti sul trasporto non possono essere separati sperimentalmente da quelli dell’interfaccia metallo-semiconduttore. Monocristalli organici FET realizzati da laminazione offrono un’alta riproducibilità e rendono possibile il confronto sistematico dell’anisotropia di mobilità, dell’influenza del dielettrico di gate sulla mobilità e della resistenza dipendente dalla corrente dei contatti e delle interfacce.

Nonostante la laminazione su wafer di SiO_2 o su stampi di PDMS sia effettuata tipicamente in condizioni ambientali, gli esperimenti indicano che la contaminazione interfacciale non inficia particolarmente le proprietà risultanti dei dispositivi che mostrano una riproducibilità notevole. Questo è dovuto alla natura idrofobica delle superfici lisce dei cristalli molecolari che non presentano bordi di grano o altri difetti che di solito facilitano l’assorbimento chimico.

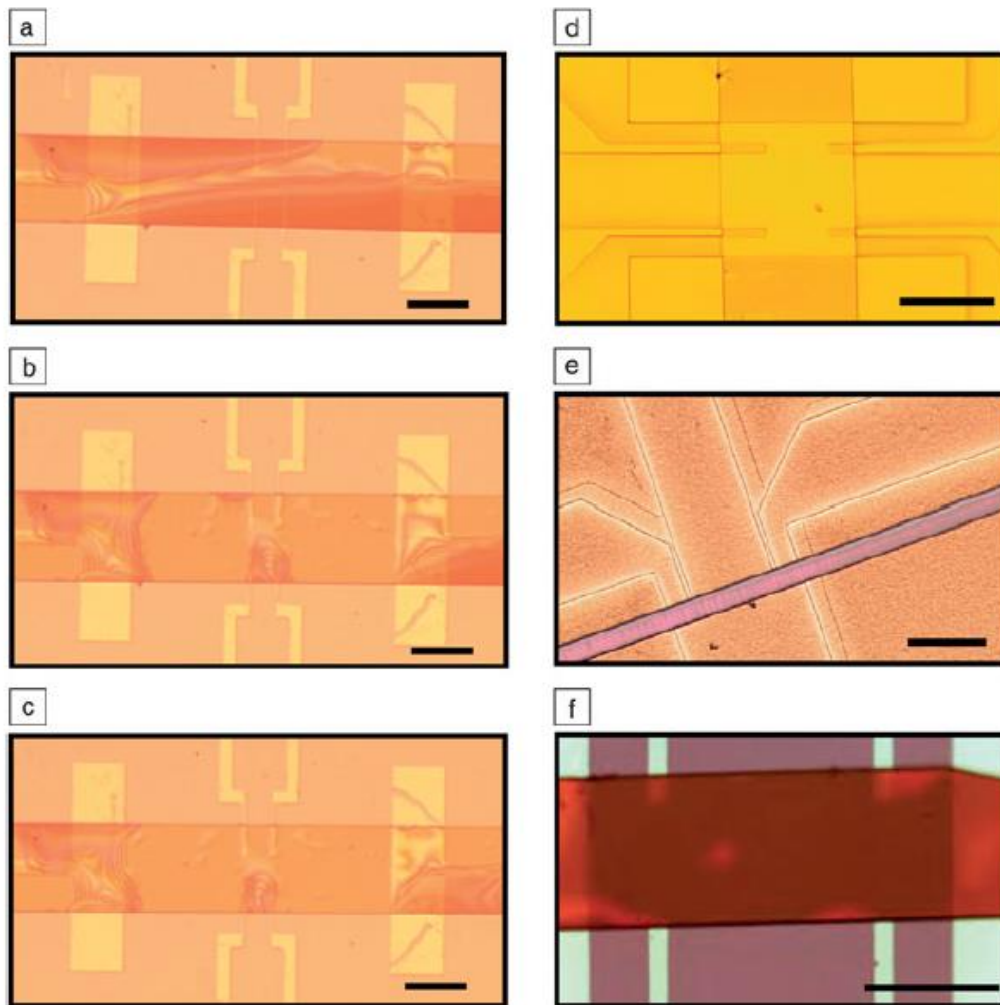


Figura 18 (a-c) micrografici ottici mostrano l'evoluzione temporale dell'adesione spontanea di un cristallo di rubrene su un substrato di SiO_2 durante la laminazione. (d-f) micrografici ottici offrono una vista dall'alto di diversi FET a singolo cristallo. d) Cristallo singolo di rubrene laminato su uno stampo di olydimethylsiloxane e ricoperto da uno strato d'oro. L'elettrodo di gate è nascosto, quindi il vuoto agisce come un dielettrico. e) dispositivo simile al d) costituito da un singolo cristallo di tetramethyl tetraselena fulvalene. f) N,N - bis(n-alkyl)-(1,7 and 1,6)-dicyanoperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide), cristallo di tipo n laminato su un film di cytop. Le scale sono $200\mu\text{m}$ tranne in f) dove vale $100\mu\text{m}$.

4.1.2 Elettrostatica nel dispositivo

Nei dispositivi a semiconduttori l'elettrostatica determina la densità locale dei portatori di carica e quindi le proprietà di trasporto. Questo è particolarmente chiaro nell'analizzare il comportamento **space charge limited current (SCLC)** dove perturbazioni minori (piccole densità di trappole superficiali) possono drasticamente influenzare il profilo elettrostatico (vedi paragrafo 4.3.2). Da un punto di vista elettrostatico, anche se non c'è differenza tra un transistor creato con un semiconduttore organico rispetto ad uno inorganico, qualche differenza importante rimane se si parla della fisica in questi dispositivi.

Al contrario degli inorganici più utilizzati, i semiconduttori organici sono non dopati. La formazione di una barriera Schottky all'interfaccia metallo-semiconduttore si origina dal profilo delle bande nel semiconduttore ed è determinata dalla densità di dopante; sorge spontanea la domanda se la teoria convenzionale di Schottky sia applicabile anche ai materiali organici. Per rispondere a questa domanda è importante discriminare negli esperimenti i nuovi fenomeni fisici che possono avvenire nei semiconduttori organici da altri effetti. Nei transistor a film sottile organici la situazione si complica a causa della presenza di bordi di grano, portando spesso a comportamenti non convenzionali o non riproducibili. Questo non avviene per i dispositivi basati sui cristalli.

Una serie di esperimenti su rubrene in configurazione FET monocristallino ha studiato il grado al quale i dispositivi si conformano al comportamento atteso per i transistor non organici. Questo include lo studio di FET a “canale stretto” e i transistor **Schottky-gated (MESFET)**. A causa dell’alta mobilità dei portatori, la resistenza del dispositivo a canale stretto (fig.19) è dominata da interfacce metallo-semiconduttore e può essere modellizzata come due diodi Schottky polarizzati inversamente. Le misure danno informazioni dirette sull’altezza della barriera Schottky e sulla sua dipendenza dal campo elettrico.

Nei dispositivi con elettrodi in rame, si è potuto constatare che la teoria convenzionale del trasporto attraverso una barriera Schottky riproduce i dati quantitativamente (fig.19b,c) con parametri consistenti. Nello stesso transistor a canale stretto usato per studiare la barriera l’analisi è anche supportata dallo studio della corrente della tensione di soglia associata al trasferimento di carica dal metallo al semiconduttore. Compatibilità quantitativa tra esperimenti e teorie è stata osservata utilizzando parametri di sistema estratti da studi sulla resistenza di contatto. Si può quindi concludere che per i FET realizzati con materiali organici di sufficiente qualità, l’elettrostatica del dispositivo sia descritta correttamente dalla teoria convenzionale dei semiconduttori inorganici.

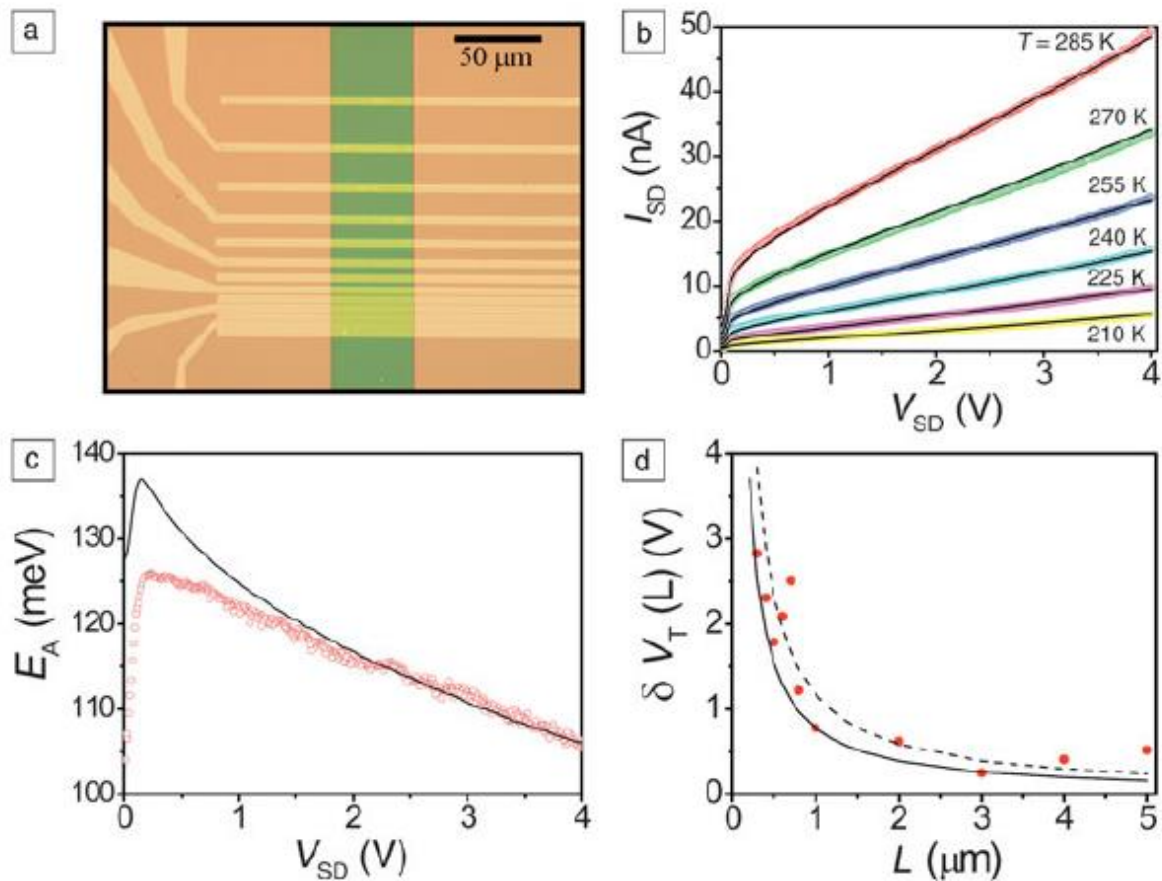


Figura 19 Trasporto mediante FET in rubrene a canale stretto con elettrodi in rame. Si noti in a) come molti transistor diversi possono essere facilmente realizzati sullo stesso cristallo singolo b) la caratteristica corrente-tensione source/drain ($I_{SD} - V_{SD}$) misurata a diverse temperature può essere modellizzata come due diodi polarizzati inversamente usando la teoria convenzionale Schottky (linee continue) c) la dipendenza dalla corrente dall'altezza di barriera Schottky (E_A , cerchi) può essere riprodotta usando la stessa teoria (linea continua) d) dispositivi a canale stretto mostrano uno shift del voltaggio di soglia dipendente dalla lunghezza ($\delta V_T(L)$, cerchi) dovuti al trasferimento di carica dai contatti metallici che diventa non trascurabile per larghezze del canale submicrometriche (L).

4.1.2 Trasporto band-like

Come accennato in precedenza un importante successo dei transistor a singolo cristallo è stato l'osservazione del trasporto band-like a densità finite di portatori. Questo fenomeno è stato osservato per la prima volta in un cristallo di rubrene e successivamente ravvisato in un alto numero di composti come tetramethyl tetraselena fulvalene (TMTSF), 2,7-dioctyl-benzothieno[3,2-*b*] benzothiophene(C 8 -BTBT) e *N,N'*-bis(*n*-alkyl)-(1,7 and 1,6)-dicyanoperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) (PDIF-CN₂) in singolo cristallo, sia per le lacune che per gli elettroni (fig.20).

Per le lacune la mobilità raggiunge i 20 cm² / (V*s) a temperatura ambiente e i 40 cm² / (V*s) a 150-200K, per gli elettroni $\mu \sim 5$ cm² / (V*s) a temperature ambiente e $\mu \sim 10$ cm² / (V*s) a 200K.

Questi risultati non erano previsti quando la ricerca sui FET organici era agli esordi. Nei FET la mobilità diminuisce sempre abbassando la temperatura sotto i 150-200K mentre la mobilità TOF continua a crescere. Questa inconsistenza apparente rimane ancora da capire. A parte possibili differenze nelle due tecniche di misura, la TOF utilizza portatori otticamente eccitati la cui energia è più grande di quella dei portatori responsabili del trasporto nei FET, il comportamento diverso a bassa temperatura è probabilmente un effetto estrinseco dato dalla contaminazione della superficie del cristallo che influisce sui portatori nel canale del transistor ma non negli esperimenti TOF che esplorano il bulk.

Come spiegato nel capitolo 2 un passo importante è stato capire che a temperatura ambiente il moto molecolare (rotazioni e vibrazioni) porta a larghe fluttuazioni degli integrali di trasferimento che sono dell'ordine dei valori dell'equilibrio. I portatori di carica rispondono su una scala di tempo molto più veloce che il moto molecolare e subiscono il moto random termicamente indotto dalle configurazioni molecolari come un vero disordine causando la localizzazione Anderson. Su scale di tempi più grandi, la configurazione molecolare cambia, e i portatori localizzati diffondono seguendo il moto molecolare.

La mobilità aumenta con il diminuire della temperatura perché a basse T l'ampiezza dei moti molecolari diminuisce e la lunghezza di localizzazione aumenta. Poiché nel range di temperature studiato la lunghezza di correlazione non è molto più larga della spaziatura del lattice ne risulta che un regime di questo tipo è molto diverso dal vero trasporto in banda che dovrebbe avvenire solo a T molto più basse (nei materiali attuali comunque il disordine estrinseco domina causando una localizzazione statica e diminuendo la mobilità FET).

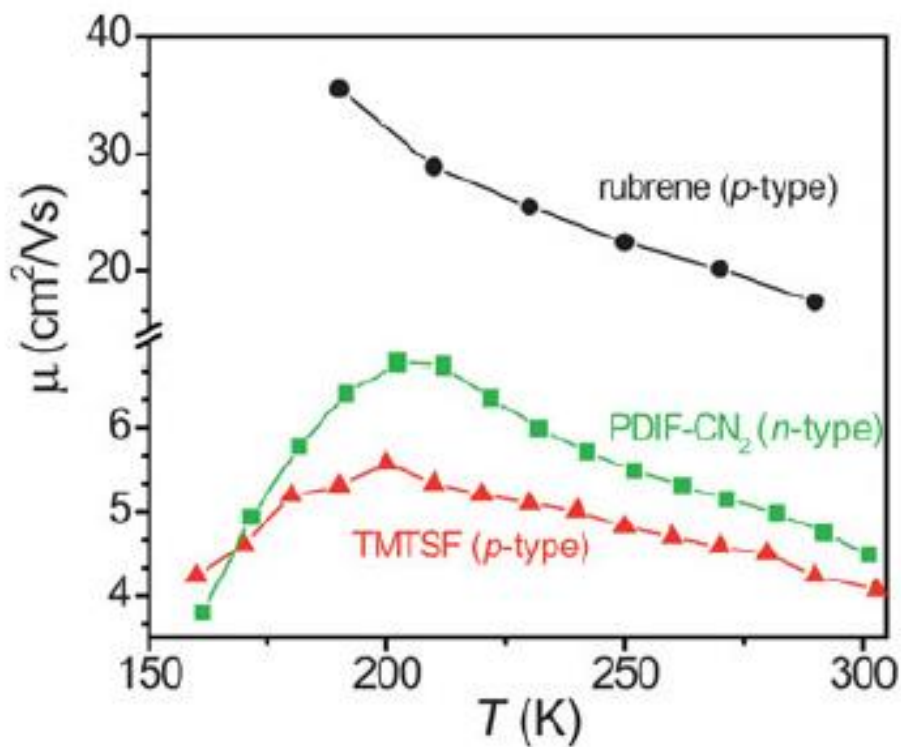


Figura 20 Trasporto band-like in cristallo singolo FET laminato su uno stampo di polydimethylsiloxane ricoperto d'oro sul quale sono sospesi su un gate i cristalli singoli del TMTSF, PDIF-CN₂ e rubrene. A basse temperature, la mobilità μ diminuisce al diminuire della temperatura per l'intrappolamento indotto dal disordine dei portatori di carica (non mostrato per il rubrene).

4.2 Detector di raggi X basati su cristalli organici funzionanti a temperatura ambiente

In questo paragrafo verrà ripreso un lavoro pubblicato su *Advanced Materials* [26].

Per lo studio dei detector in grado di rilevare le radiazioni incidenti occorre tener presente che le radiazioni ionizzanti possono essere rilevate convertendole direttamente in un segnale elettrico. Al momento solo pochi costosi semiconduttori inorganici (CdTe e SiC) offrono la possibilità di operare a temperatura ambiente. Come detector di radiazioni ionizzanti i semiconduttori organici sono stati utilizzati per un approccio di conversione indiretta, per esempio con scintillatori [27] che convertono la radiazione ionizzante in fotoni visibili o come fotodiodi che convertono i fotoni visibili in uno scintillatore in segnale elettrico. La conversione diretta è un approccio migliore perché migliora l'SNR e il tempo di risposta del dispositivo.

In questo capitolo si mostrerà che i monocristalli organici possono essere usati come detector diretti. Dispositivi basati su **4HCB** (4-hydroxycyanobenzene) cresciuti da soluzione (fig.21a,21b) e **NTI** (8-naphthaleneimide) (fig.21c,d) sono stati creati e operano in aria, sotto luce ambientale e a temperatura ambiente con tensioni di pochi volt mostrando una risposta lineare e stabile rispetto al tasso di dose, con una buona resistenza agli stress da radiazione e all'invecchiamento.

I cristalli di 4HCB possono essere cresciuti con un processo che permette di sceglierne le dimensioni e che sia riproducibile, questi mostrano una mobilità di 5×10^{-2} , 5×10^{-3} e $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ lungo gli assi *a*, *b* e *c*.

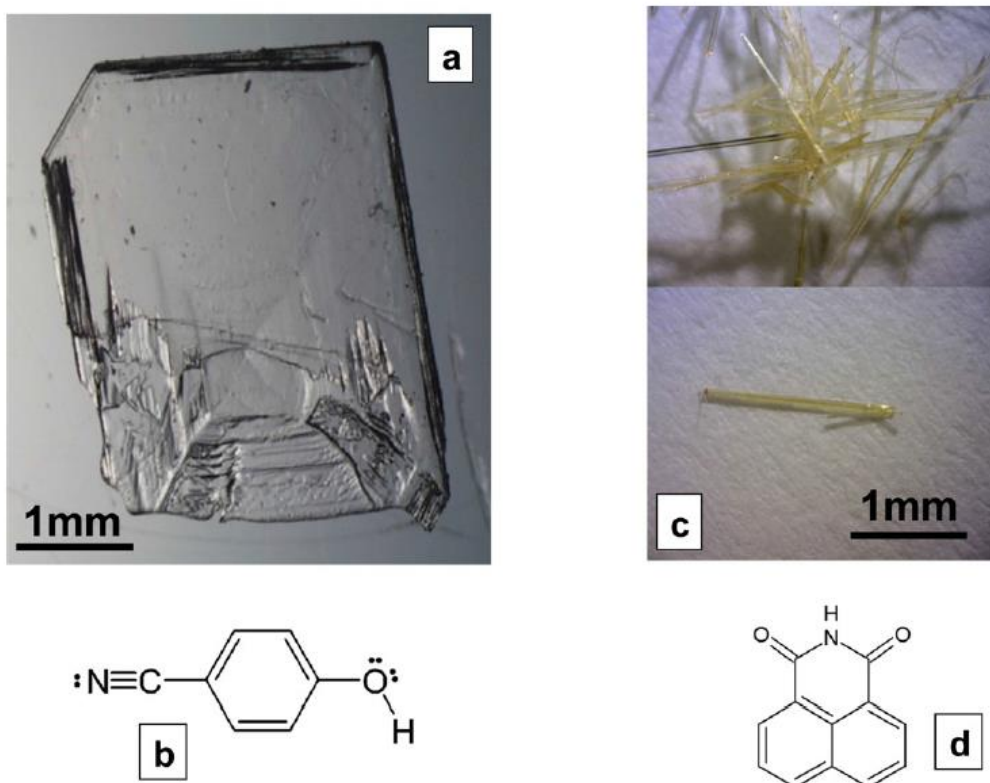


Figura 21 Immagini al microscopio ottico (a,c) e struttura molecolare (b,d) di un cristallo singolo di 4HCB (a,b) e NTI (c,d)

Nelle condizioni definite precedentemente la corrente di “dark” I_{OFF} cioè quella misurata in assenza di raggi X è comparabile lungo gli assi *a* e *b* (detti assi “planari”) ma non lungo l’asse *c* (“verticale”). Nella figura 22b si vede l’irraggiamento di un cristallo di 4HCB con dei raggi X a 35keV che inducono un forte aumento della fotocorrente indicando perciò un aumento dei portatori fotogenerati.

La fotocorrente normalizzata

$$(I_{ON} - I_{OFF})/I_{OFF} \quad (31)$$

rispetto a V presenta un massimo a basso voltaggio suggerendo che si possano utilizzare dispositivi anche a basse tensioni (fig.22e).

Dopo vari cicli on/off non si osservano isteresi o correnti di drift(fig.22f)

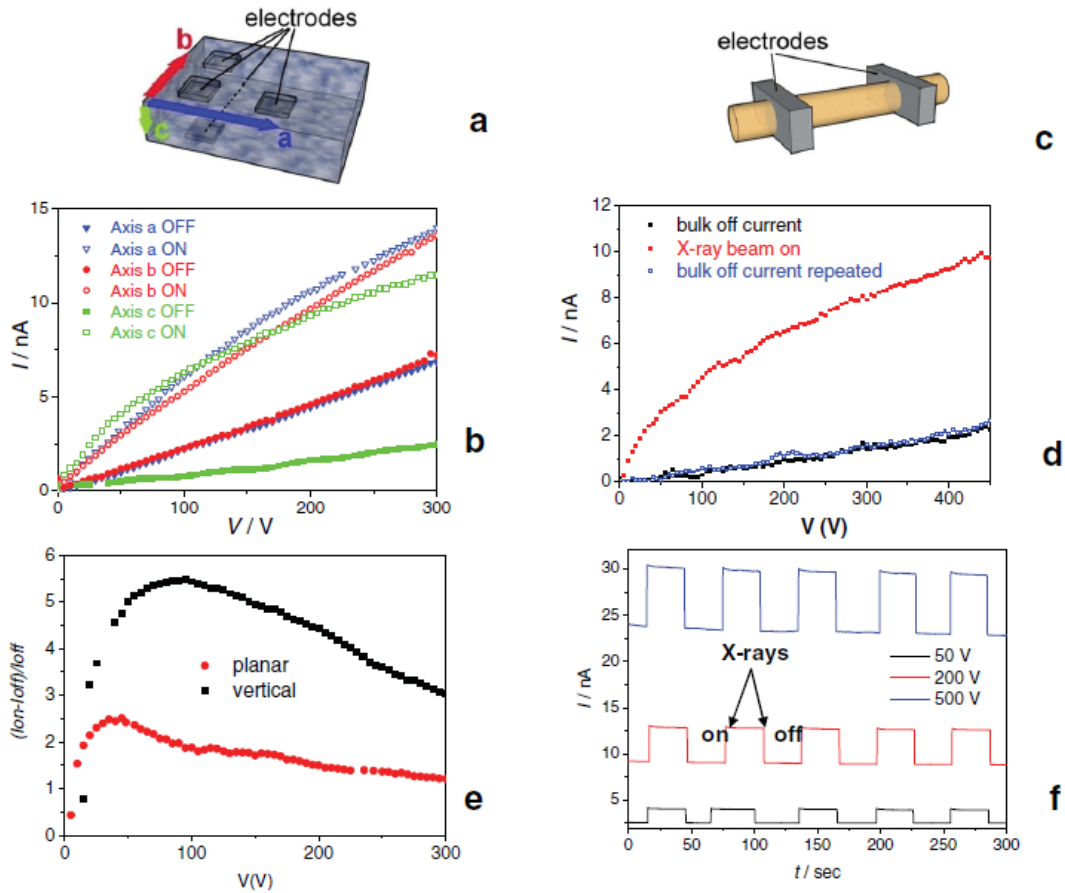


Figura 22 a) schema dei contatti elettrici ohmici su un cristallo 4HCB lungo le 3 direzioni cristallografiche a, b e c. b) Curva corrente-tensione misurata lungo 3 assi con raggi X a 35keV on/off. c) Schema dei contatti elettrici ohmici su un cristallo NTI. d) Curva corrente-tensione misurata lungo 3 assi con raggi X a 35keV on/off. I dati in b e d sono stati raccolti con cristalli contattati con elettrodi in argento. e) confronto tra fotocorrente normalizzata indotta dai raggi X lungo gli assi planari e verticale del cristallo di 4HCB. f) Switch on/off ripetuti dell'irraggiamento lungo la direzione planare del cristallo 4HCB, mostrato per diverse tensioni applicate.

Il tempo di risposta, minore di 70ms, è un ottimo risultato per i dispositivi organici [28].

Sono stati testati diversi cristalli 4HCB sotto tassi di dose variabili da 24 a 170 mGy s⁻¹ a diversi voltaggi.

I valori di fotocorrente

$$\Delta I = (I_{ON} - I_{OFF}) \quad (32)$$

ottenuti per le direzioni planari e verticale (fig.23a,23b) mostrano che la risposta per un aumento di tasso di dose di raggi X è lineare.

La **sensitività** definita come

$$S = \frac{\Delta I}{D} \quad (33)$$

dove **D** è la dose, è stata valutata essere maggiore di 0,05 nC mGy⁻¹ a 400V.

La risposta elettrica alla radiazione può essere influenzata dall'emissione di elettroni secondari dagli elettrodi con grandi **Z** o dai substrati [29].

Le figure 23a e 23b riportano la risposta di un dispositivo fabbricato su un substrato di quarzo con elettrodi di argento schermati dai raggi X mediante strati di Pb (fig.23c).

La figura 23d riporta la risposta lungo l'asse verticale dello stesso dispositivo con gli elettrodi esposti (cerchi pieni) e schermati (cerchi vuoti). E' evidente che la risposta nel caso non schermato è maggiore per l'emissione di elettroni secondari. Variando il materiale nel substrato e degli elettrodi si osserva lo stesso andamento che diventa più importante nei materiali ad alto **Z**.

Si può minimizzare questo effetto utilizzando come substrato un elastomero organico con un basso valore di **Z** come il PDMS e come elettrodo un polimero sempre con basso **Z** come elettrodo come il PEDOT:PSS. Questi dispositivi sono biocompatibili e trasparenti e possono perciò essere utilizzati in applicazioni bioelettroniche. Nella figura 23d (stelle piene) è mostrata una tipica risposta lungo l'asse

verticale di questo dispositivo che risulta compatibile con la risposta di quelli con elettrodi metallici schermati confermando che i cristalli singoli organici possono convertire la radiazione dei raggi X senza il bisogno di materiali ad alto Z.

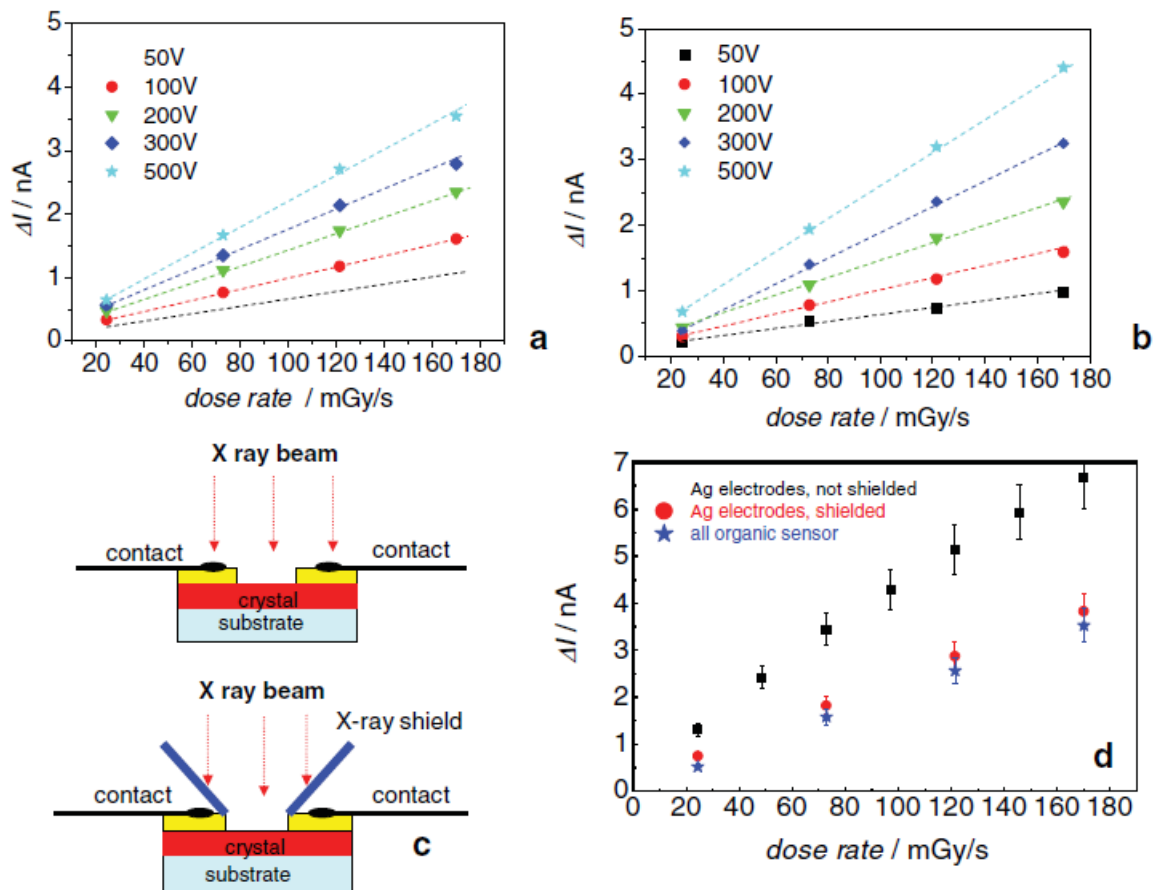


Figura 23 a,b) I raggi X inducono una variazione di corrente ΔI con l'aumento del tasso di dose a diverse tensioni per l'asse planare (a) e verticale (b) del cristallo 4HCB su un substrato di quarzo con elettrodi Ag schermati dai raggi X. **c)** due diverse configurazioni per la misura usate per testare i detector, nella parte superiore non c'è schermatura a differenza di quanto avviene nella parte inferiore **d)** confronto della risposta ΔI rispetto al tasso di dose per una tensione di 500V in un dispositivo schermato (cerchi pieni rossi) e non schermato (quadrati neri pieni, confrontati con un dispositivo puramente organico (stelle blu piene).

Il meccanismo predominante di conversione è dunque intrinseco al cristallo che ha a suo favore il fatto che, rispetto ai detector a film sottile, ha un notevole spessore (qualche millimetro) e quindi un maggior volume di interazione.

In aggiunta la struttura ad alto ordine dei cristalli rende possibile esporre quest'ultimi direttamente alla radiazione senza il bisogno di utilizzare strati passivanti per limitarne il contatto con l'ambiente.

Si stima attraverso la fotocorrente che circa il 5% dei fotoni incidenti venga raccolto in un cristallo di spessore 600 μm .

Il tasso di assorbimento fotonico è dato da:

$$\phi = \frac{\varepsilon D m_s}{E_{ph}} \cong 4 \times 10^8 \frac{\text{fotoni}}{\text{secondo}} \quad (34)$$

dove D è il tasso di dose, m_s è la massa del campione, ε è la frazione di fotoni assorbiti e E_{ph} è l'energia dei fotoni.

Per testare la resistenza allo stress da radiazione diversi campioni di 4HCB sono stati esposti continuativamente a un tasso di dose di 170mGy s^{-1} (dose totale 2,1kGy) e testati sotto raggi X in cicli on/off. Come si nota nella figura 24b non si sono visti discostamenti significativi neanche dopo aver lasciato un cristallo a riposo per un mese.

Dalla figura 24a e 24b si nota come ΔI tenda a crescere linearmente all'aumentare di V sull'asse verticale mentre tenda a saturare lungo l'asse planare. Questa differenza può essere spiegata con l'anisotropia dell'impacchettamento molecolare e delle caratteristiche elettriche del cristallo come si nota in maniera migliore dai grafici I-V misurati senza esposizione ai raggi X 24c e 24d.

La curva misurata lungo una qualunque direzione del cristallo al buio segue il comportamento space charge limited current (SCLC) tipico dei semiconduttori ad alta resistività [30] (vedi paragrafo 4.3.2). In questo modello a bassi voltaggi la corrente segue un incremento ohmico che diventa più ripido quando il voltaggio cresce e i portatori iniettati interagiscono con i difetti attivi che controllano il processo di trasporto.

Come è evidente dalla figura 24c, la risposta elettrica sotto raggi X rimane puramente ohmica lungo la direzione verticale ma segue un comportamento SCLC ad alti voltaggi lungo l'asse planare. Questo suggerisce che le trappole elettriche attive che controllano il trasporto SCLC in condizioni standard sono trascurabili sull'asse verticale quando il cristallo è testato sotto raggi X.

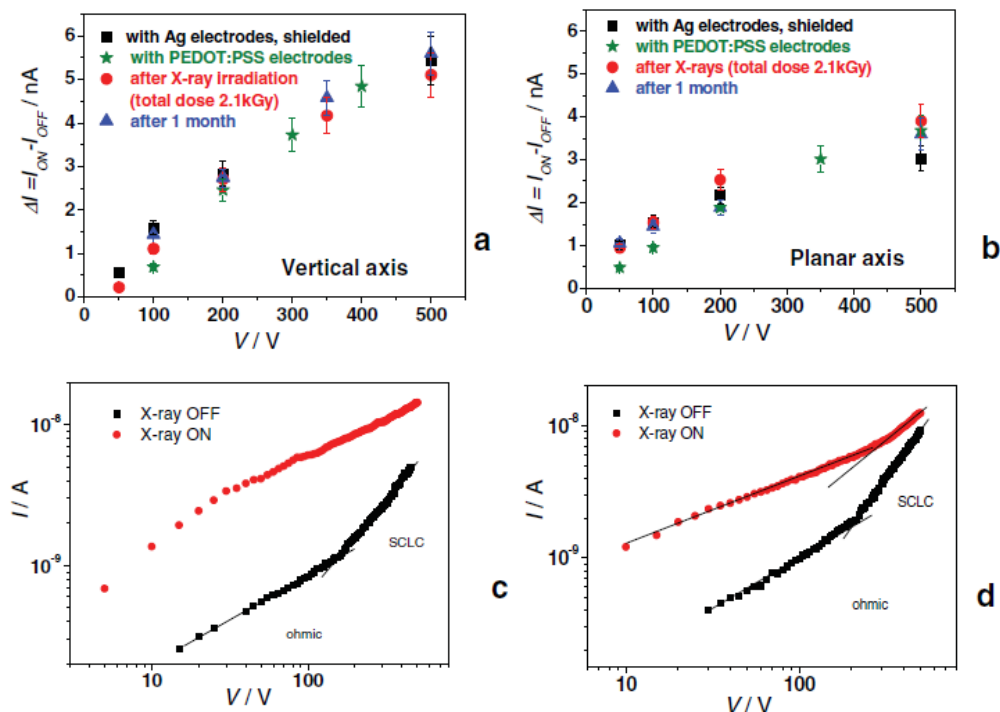


Figura 24 a,b) variazione di corrente ΔI indotta dai raggi X per diverse tensioni applicate ai cristalli contattati con elettroni Ag, prima (quadrati neri) e dopo irraggiamento con una dose totale di 2.1 kGy (cerchi rossi). Sono mostrate le risposte del cristallo dopo un periodo di riposo di un mese (triangoli blu) e dei cristalli contattati con PEDOT:PSS (stelle verdi). La risposta lungo gli assi verticali (a) e planare (b). c,d) curve I-V per dispositivi 4HCB al buio (quadrati neri) e sotto irraggiamento a 170mGy s^{-1} (cerchi rossi), per l'asse verticale (c) e planare (d). Sotto irraggiamento di raggi X nessuna transizione ohmica-SCLC è misurata lungo l'asse verticale.

4.3 Proprietà elettriche di bulk del monocristallo di rubrene

In questo paragrafo verrà ripercorso lo studio effettuato da Braga su monocristalli di rubrene [31].

Il rubrene, un tetrafenile derivato dal tetracene, può formare un monocristallo ad alta qualità che presenta un'alta mobilità per la sua bassa densità di difetti e di impurità (trappole).

Anche se la struttura a transistor fornisce un ottimo strumento per l'analisi del trasporto di carica non può essere adoperata per determinare i parametri di bulk del cristallo per i quali è necessario l'utilizzo di altre tecniche.

Fra queste una è l'analisi della curva I-V per mezzo del modello space-charge-limited current SCLC, un metodo di facile applicazione, che quando propriamente adoperato permette la determinazione di diversi parametri del trasporto inclusa la mobilità, la densità di portatori di carica, la concentrazione e la distribuzione energetica delle trappole.

Il rubrene utilizzato per la caratterizzazione elettrica è un monocristallo cresciuto da PVT in ambiente di Argon. Una deposizione di oro su una superficie del contatto fornisce un buon contatto ohmico con contributi non lineari trascurabili.

4.3.1 Tecnica sperimentale

Il rubrene utilizzato in questo capitolo ha una conformazione a lastra con una faccia ben sviluppata (100) (fig.25). Con le condizioni di crescita descritte precedentemente il rubrene cristallizza in una fase ortorombica con parametri di cella $a=26.86 \text{ \AA}$, $b=7.19 \text{ \AA}$, e $c=14.43 \text{ \AA}$ contenente 4 molecole arrangiate in una configurazione herringbone sul piano (100) e formando superfici lungo l'asse a spaziate di $a/2=13.43 \text{ \AA}$.

Poiché questi cristalli presentano alta mobilità lungo la faccia (100) si è usata una geometria “**gap-type**” con due elettrodi d'oro planari (di spessore approssimato di 30 nm) creati con una evaporazione in vuoto utilizzando un filo di tungsteno riscaldato dal passaggio di corrente.

Il gap è dato dalla mascheratura prodotta da un cavo d'oro del diametro di 25 μm applicato sulla superficie del semiconduttore. Per ridurre lo stress termico sulla superficie del cristallo durante il processo di deposizione, si è adoperato un sottile strato di tungsteno (diametro=0,5 mm) e una piccola placca di metallo per schermare la radiazione infrarossa emanata dalla parte più calda del cavo. Le misure sono state effettuate sul piano bc del cristallo, al buio e in atmosfera di Argon, utilizzando un analizzatore di parametri di semiconduttore aumentando il voltaggio e misurando la corrente di quasi-equilibrio (il tempo di transito dell'elettrone è minore del periodo del segnale elettrico applicato). Il massimo voltaggio applicato è stato 210V che corrisponde a un campo elettrico di $8.4 \times 10^4 \text{ V/cm}$.

Dopo ogni misura il campione è stato lasciato nell'atmosfera di Argon per qualche minuto per evitare il riscaldamento per effetto Joule.

L'analisi AFM (fig. 25c,e) mostra la forma del canale e la morfologia della superficie del cristallo.

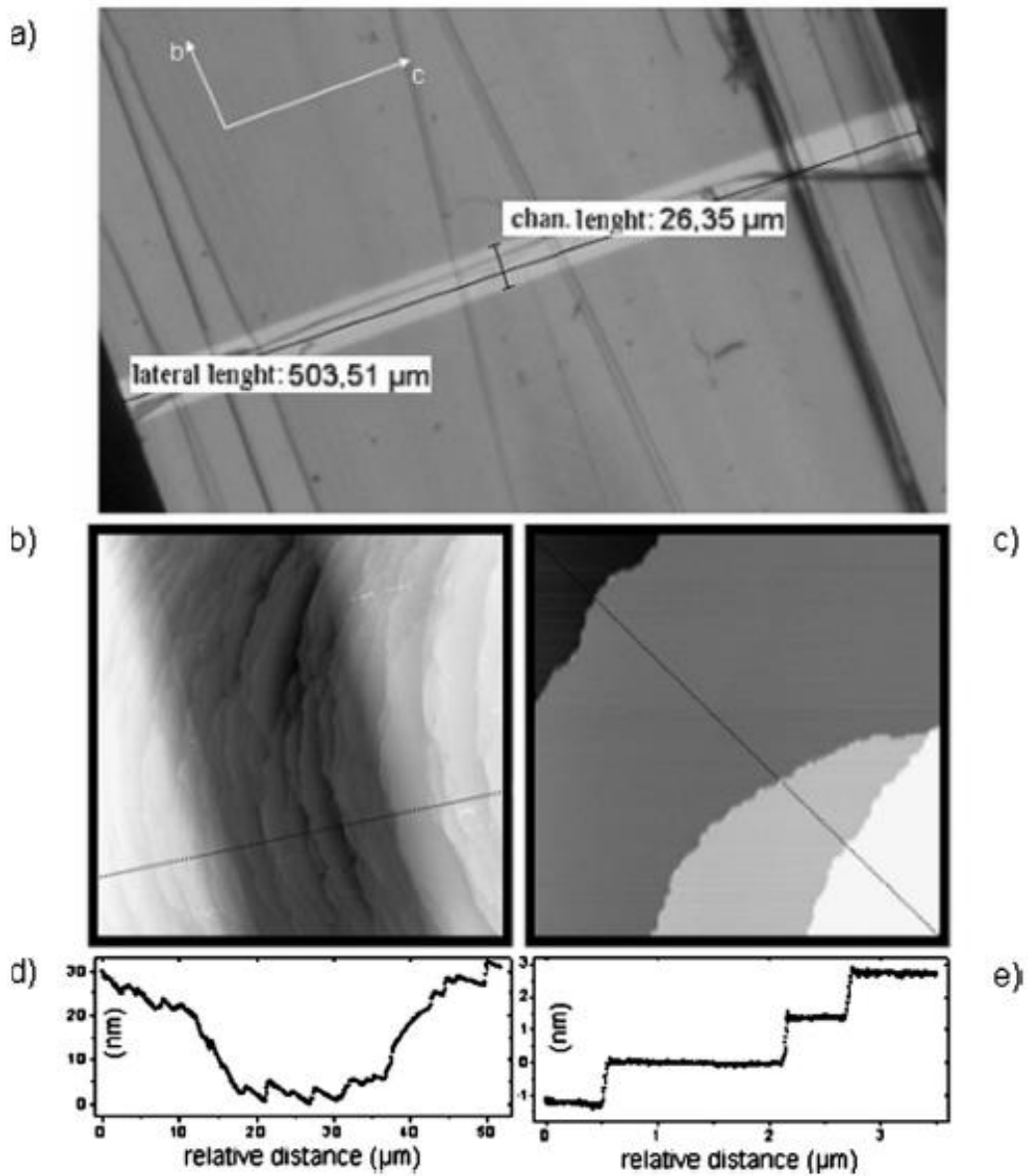


Figura 25 a) Immagini al microscopio ottico e AFM b) e c) del cristallo di rubrene. b) e c) sono una vista del canale e una vista zoomata d) ed e) sono i rispettivi profili

4.3.2 Risultati e discussioni

Prima dell'analisi SCLC occorre controllare la qualità dei contatti d'oro, infatti dei buoni contatti dovrebbero comportarsi come una riserva infinita di carica, cosicché solo una trascurabile frazione della tensione applicata sia assorbita dall'interfaccia. Quando questa condizione è soddisfatta, la corrente totale attraverso il campione è dominata dalle proprietà di bulk del campione.

Nella figura 26 e 27 sono mostrati due esempi di buoni e cattivi contatti. Poiché l'area e la qualità dei contatti saranno inevitabilmente diverse, il carattere non simmetrico della curva I-V nella figura 27 può essere interpretato come il segno che la corrente è limitata dai contatti. Al contrario, la curva perfettamente simmetrica in figura 26 spiega che la corrente in questo caso è limitata dal bulk prima che dai contatti. Il regime lineare (ohmico) a tensioni molto basse (inserto fig.26) indica che la barriera Schottky non lineare formata all'interfaccia metallo-semiconduttore è trascurabile.

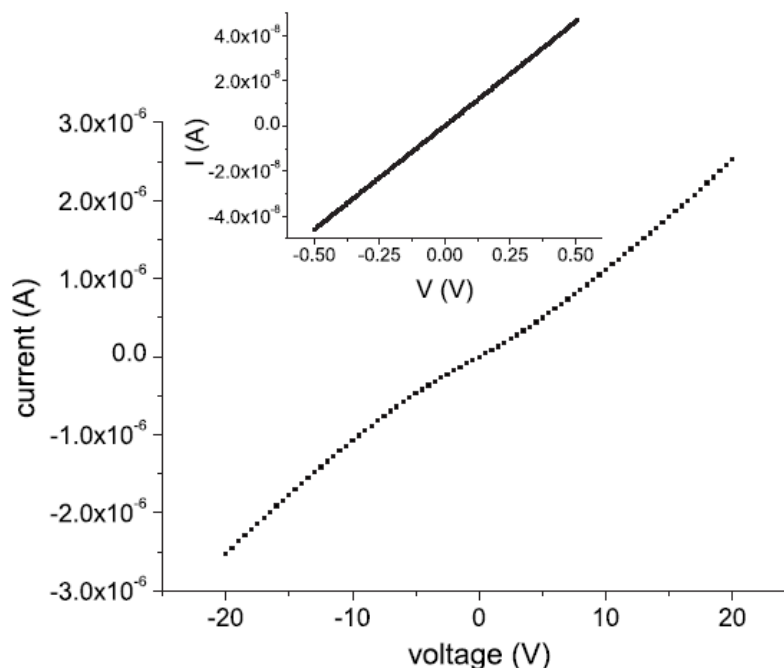


Figura 26 Corrente su tensione per un sistema ohmico rubrene-oro.

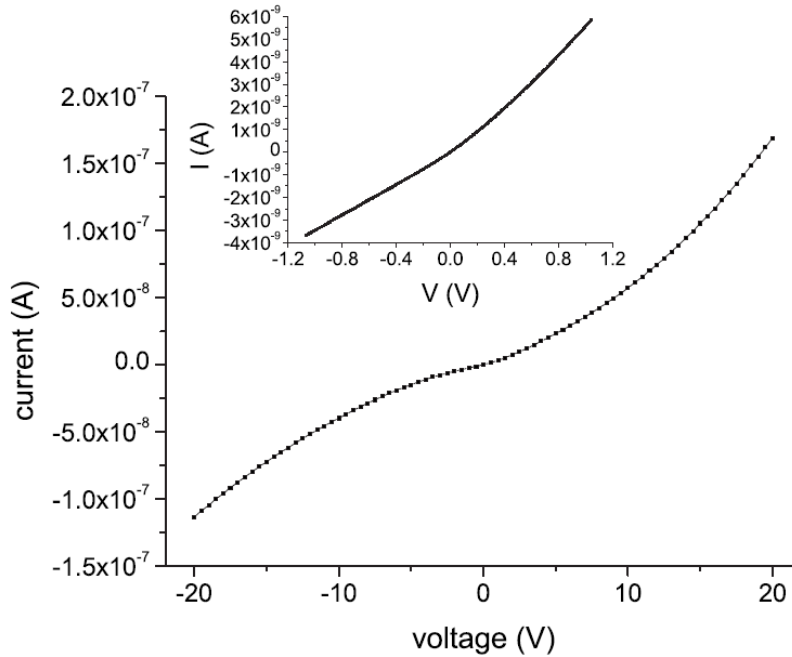


Figura 27 Corrente su tensione per un contatto asimmetrico rubrene-oro.

Due configurazioni base possono essere utilizzate per l'analisi SCLC: la **geometria a sandwich (3D)** nella quale gli elettrodi sono sulle facce opposte del semiconduttore e la **struttura a gap (2D)** dove entrambi gli elettrodi sono depositati sulla stessa parte del cristallo.

Grinberg ipotizzò due casi limite nella struttura a gap. Nel primo, lo spessore h del semiconduttore è molto piccolo (h tende a 0). Il secondo caso è quando lo spessore h è più grande della distanza tra gli elettrodi L , e la corrente mostra una dipendenza da h che può essere descritta da un'equazione simile a quella originariamente sviluppata da Mott e Gurney per l'architettura 3D.

In ognuno dei casi limite, la corrente I è data da

$$I \frac{L^2}{W} = \frac{2}{\pi} \epsilon \mu V^2 \quad (film) \quad (35)$$

$$I \frac{L^2}{W} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{h}{L} V^2 \quad (bulk) \quad (36)$$

Dove L è la distanza tra i due elettrodi, W la larghezza del canale, h lo spessore del campione, μ è la mobilità, ϵ è la permittività e V è la tensione applicata.

E' plausibile assumere che un cristallo singolo di spessore $h \gg 0$ con entrambi gli elettrodi sulla stessa faccia sia in una situazione intermedia tra il caso 2D e 3D dipendente dal rapporto tra i due parametri h e L , quando si varia questo rapporto il coefficiente nell'equazione di Mott-Gurney assume un peso diverso rispetto a $2/\pi$.

Sfortunatamente non si può effettuare un'analisi del genere con questi dati. La ragione è che il punto di transizione tra il regime ohmico e quello SCLC aumenta come L^2 . Di conseguenza utilizzando dispositivi con $L > 25 \mu\text{m}$ il regime SCLC inizierebbe fuori dal range (0-200V).

Per spessori dove il modello di Mott-Gurney fornisce una buona descrizione del sistema, un set di parametri elettrici è facilmente estraibile dalla curva sperimentale. In figura 28 è mostrato un esperimento rappresentativo I-V in scala lineare e logaritmica.

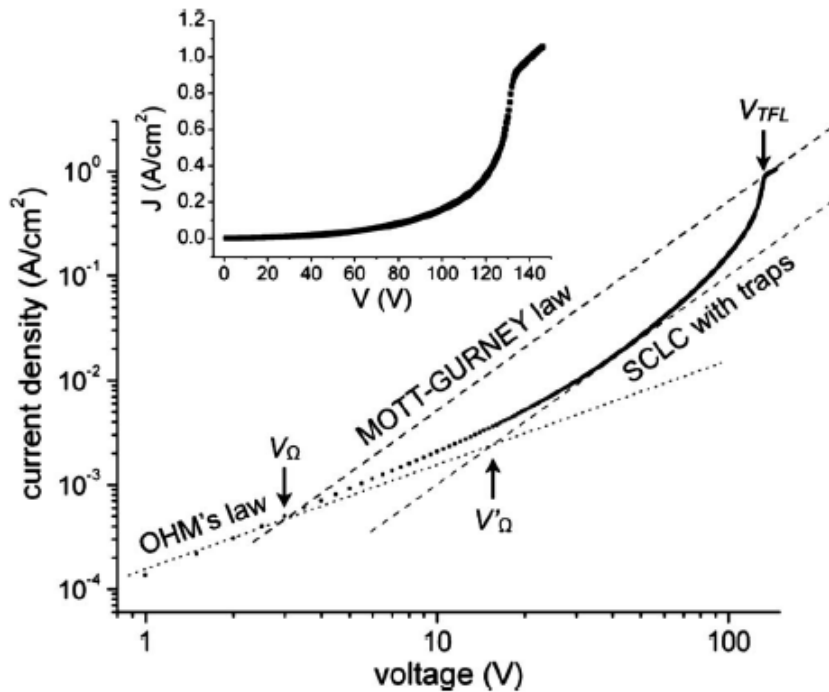


Figura 28 Densità di corrente su tensione in doppia scala per rubrene a temperatura ambiente. Sono osservabili 4 regimi: 1) a basso voltaggio la corrente sale linearmente 2) inizia l'SCL 3) fino al punto di transizione V_{TFL} le proprietà sono ancora determinate dalle trappole 4) le trappole sono riempite e il regime è dato dalla legge di M-G

A basse tensioni, la curva segue un regime ohmico (lineare) grazie alla presenza di portatori di carica termici legati agli stati di difetti shallow, che a temperatura ambiente non agiscono come trappole effettive.

Aumentando la tensione applicata, avviene una transizione tra questo regime ed uno descritto da una legge quadratica. Dalla teoria di Mott-Gurney sappiamo che questo trend può essere descritto da:

$$J = \frac{9}{8} \theta \varepsilon \mu V^2 / L^3 \quad (37)$$

Dove il parametro di trappola vale $\theta = (n/(n + n_t))$ con n che è la densità totale di portatori liberi iniettati e n_t la densità di portatori intrappolati.

Questo regime è collegato a un livello di trappola discreto che riduce la mobilità dei portatori di carica misurati $\mu_{eff} = \theta \mu$.

La tensione $V_{\Omega'}$ è quella alla quale avviene la transizione tra il regime ohmico e quello SCLC.

A voltaggi più alti, la corrente ha un aumento quasi verticale (come predetto dall'approssimazione regionale di Lambert) e raggiunge il regime chiamato trap-free con una tensione applicata di $V_{TFL} = e N_t L^2 / \varepsilon$ dove N_t è la densità di trappole ed e è la carica elementare.

A V_{TFL} la quantità di carica iniettata dal contatto è sufficiente a riempire le trappole, cosicché il quasi-fermi level si stabilisce a un livello sopra la distribuzione di trappole entro l'energy-gap; quindi la mobilità non sarà più influenzata da impurità o difetti. Ne consegue che tutti i portatori aggiunti sono essenzialmente liberi e la mobilità free-electron μ può essere stimata dall'equazione 37 con $\theta=1$.

L'accesso alla mobilità trap-free è ottenuta in rari casi quando la densità di trappole è significativamente bassa. Si noti inoltre che la conoscenza di V_{TFL} rende possibile la stima della densità di trappole N_t dalla curva sperimentale I-V. Tutto questo è valido solo sotto l'assunzione che le trappole siano uniformemente distribuite sul volume del cristallo, che è spesso una semplificazione eccessiva poiché la densità di trappole all'interfaccia è sempre diversa da quella di bulk.

Analizzando il triangolo di Lampert e Mark riportato in figura 28, si vede che la presenza di trappole shallow ritarda la fine del regime ohmico dalla tensione critica V_{Ω} a $V_{\Omega'} = \left(\frac{1}{\theta}\right) V_{\Omega}$ in accordo con la teoria del livello di trappola discreto.

La curva I-V per un cristallo di rubrene spesso 560 nm è mostrata in scala logaritmica e lineare nella figura 29. La regione trap-free è preceduta da una regione dominata da una legge quadratica e da un aumento della corrente dovuta al riempimento di trappole. Si noti anche un secondo aumento verticale: una caratteristica osservata anche in altri cristalli spessi, che potrebbe rappresentare sia il riempimento di un altro livello di trappole discreto che il breakdown del sistema a alte densità di corrente iniettata.

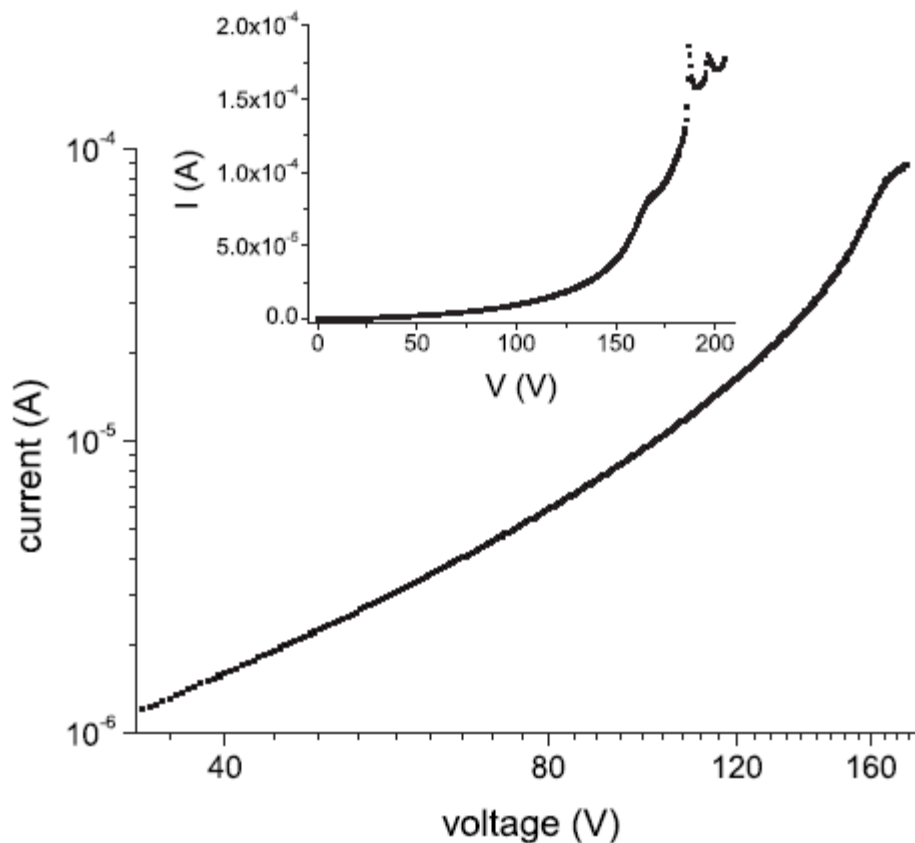


Figura 29 I-V di un cristallo di rubrene spesso 560nm

Per evitare interpretazioni errate del trend SCLC nelle curve I-V ma anche perché in molti campioni il regime complete trap-free è seguito da un breakdown elettrico (fig.30) si è analizzata la caratteristica in termini di metodo differenziale SCLC. Questa tecnica è basata sull'assunzione che tramite il cambiamento della posizione del quasi-Fermi level E_F (aumentando il voltaggio applicato al campione) si possa determinare la distribuzione di trappole per la quale l'occupazione cambia.

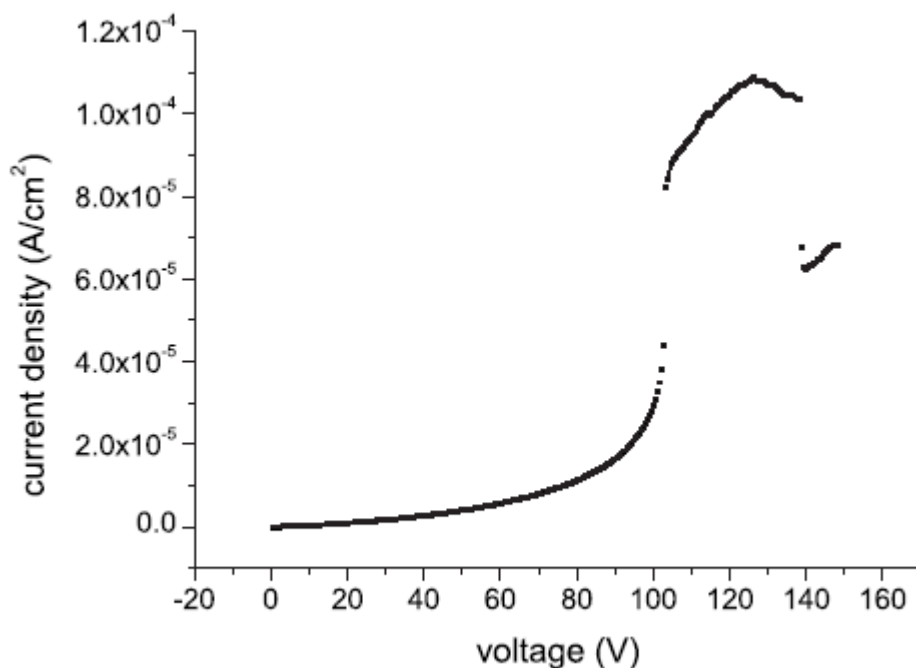


Figura 30 Corrente su tensione in un cristallo singolo di rubrene. Il regime trap-free è seguito da un breakdown del sistema. Questo evento può portare a cattive interpretazioni del rapido aumento precedente

Nell'analisi SCLC è possibile stimare i parametri di una distribuzione di trappole arbitraria, sapendo che la funzione che descrive la distribuzione $h(E_F)$ vale:

$$h(E_F) = \frac{k_1 k_2 \varepsilon V}{2eL^2 kT(m-1)} \quad (38)$$

e che la posizione del quasi-Fermi level $E_F(L)$ vale:

$$E_F(L) = kT \ln \frac{L}{k_1 N_v e \mu} + kT \ln \frac{J}{V} \quad (39)$$

$m = d \ln J / d \ln V$, L è la distanza tra gli elettrodi, N_v è la densità di stati effettiva nell'orbitale molecolare più alto occupato e i parametri k_1 e k_2 sono le distanze medie della carica iniettata dall'anodo e il rapporto tra la concentrazione di portatori all'anodo e la concentrazione di portatori iniettati. Questi parametri sono collegati alla pendenza della caratteristica I-V dalle equazioni

$$k_1 = \frac{2m-1}{m} \quad (40)$$

$$k_2 = \frac{m-1}{m} (1+B) \quad (41)$$

dove B è la correzione al secondo ordine che può essere trascurata in prima approssimazione.

Le equazioni 38 e 39 permettono di estrarre, in linea di principio, una distribuzione energetica di stati direttamente da una singola curva I-V.

Un problema che sorge spontaneo è che secondo l'equazione 39 la densità di carica di stati N_v dovrebbe essere conosciuta a priori per trovare i valori corretti della profondità dell'energia delle trappole. Questo unito all'utilizzo dell'uniformità della distribuzione di trappole fa sì che il valore calcolato della profondità dell'energia delle trappole E_t sia solamente una stima del valore reale con un errore che può valere anche diversi kT .

La distribuzione trovata può essere utilizzata per predire correttamente il comportamento SCLC e quindi confermare la bontà dei parametri trovati con l'analisi di Mott-Gurney.

Considerando $N_v = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ sono state utilizzate le equazioni 38 e 39 per stimare la densità di trappole le cui occupazioni cambiano durante l'aumento della tensione.

E' stato fatto un fit dei dati per spiegare l'effetto della temperatura sulla visibilità dei livelli di trappola discreti come segue:

$$n_t(E_F) = \frac{N_t \exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right)}{\left[1 + \exp\left(\frac{E_t - E_F}{kT}\right)\right]^2} \quad (42)$$

dove $n_t(E_F)$ è la densità di portatori intrappolati, N_t e E_t sono la densità e l'energia della profondità di trappole discrete e E_F il quasi-fermi level. N_t e E_t sono i parametri di fitting.

E' possibile fare un fit dei dati con questa equazione poiché il parametro sperimentalmente accessibile non è la distribuzione energetica $h(E_F)$ ma la densità di portatori intrappolati $n_t(E_F)$.

La figura 31 mostra la distribuzione energetica (punti) e le curve di fitting (linea tratteggiata) per due campioni. Si nota che a temperatura ambiente la distribuzione è fittata bene. Questo conferma che nel range delle tensioni utilizzate, le caratteristiche SCLC sono essenzialmente collegate a un livello discreto di trappole localizzato a $E_t=0,48\pm0,02$ eV sopra la banda di valenza e con una densità $N_t = (4\pm2) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

E' importante ricordare che questa distribuzione di trappole è valida solo nella regione del gap proibito tra E_{F0} e E_{Fh} cioè tra la posizione del livello di Fermi all'equilibrio e la posizione del quasi-fermi level alla più alta tensione applicata al cristallo durante l'esperimento.

Le misure sono state effettuate a temperatura ambiente e i corrispondenti range di energia non si estendono fuori dal livello discreto anche se non si può escludere che un continuo di stati di trappole localizzate sia presente nella regione dell'energy-gap.

In ogni caso questi stati danno un contributo trascurabile alla caratteristica SCLC poiché agiscono in background in presenza di trappole discrete dominanti.

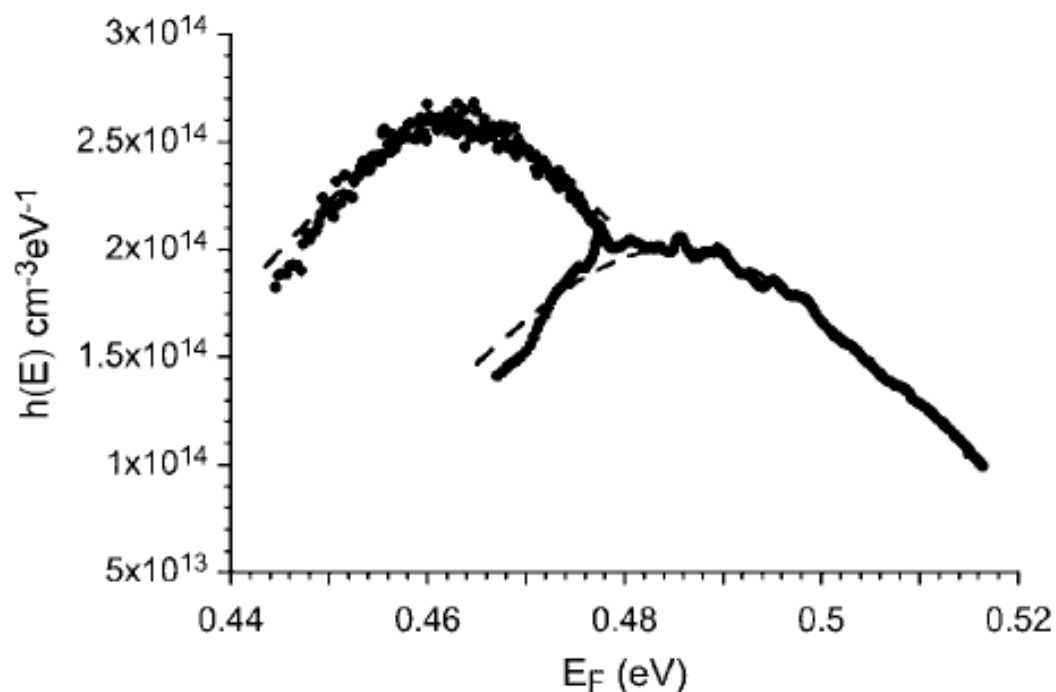


Figura 31 Densità degli stati e curva di fitting all'equazione 42 per due diversi cristalli. Utilizzando il valore della temperatura ambiente $kT=25 \times 10^{-3}$ eV si ottengono i seguenti parametri di trappole: $N_t = 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e $E_t = 0,485$ eV (dati nella parte sinistra). $N_t = 5,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ e $E_t = 0,462$ eV (dati nella parte destra).

Conclusioni

Per diverso tempo si è discusso sul tipo di trasporto che avviene nei semiconduttori organici, la teoria più accreditata era quella del piccolo polarone di Holstein basata sugli accoppiamenti elettrone-fonone che forniva una previsione esatta dell'andamento della mobilità con la temperatura. Questo modello prevede un trasporto in banda convenzionale a basse temperature mentre ad alte temperature, come risultato di una forte localizzazione del polarone, il moto dei portatori è dato da una serie di salti non correlata.

Tuttavia dati sperimentali hanno dimostrato che questo comportamento è più probabilmente originato dalla presenza di disordine strutturale rispetto che dalla firma del polarone nei cristalli ad alto ordine.

Emerge infatti che il trasporto avviene con stati coerenti band-like e con stati incoerenti localizzati indotti dal disordine termico allo stesso tempo e quindi che entrambi i tipi di trasporto contribuiscono alla conduzione.

Lo studio degli eccitoni in questi materiali ha subito un notevole aumento quando si è capito che, grazie a fenomeni di fissione e fusione eccitonica, si è in grado di aumentare l'efficienza delle celle solari costruite con questi materiali: il capire quali condizioni permettano questi meccanismi e, quindi eventualmente soddisfarle, rappresenta già al momento una delle strade preferenziali per l'aumento dell'efficienza di conversione.

Nonostante le differenze tra semiconduttori organici ed inorganici (i primi non necessitano di doping) la teoria di barriera di Schottky rimane valida per entrambe le categorie facendo in modo che quindi l'elettrostatica dei semiconduttori organici sia descrivibile dalla teoria convenzionale sviluppata per gli inorganici.

Si è visto che l'utilizzo di monocristalli organici per la rilevazione di radiazioni non è più limitato alla conversione indiretta ma grazie a studi effettuati su particolari molecole ad oggi si riescano a costruire detector diretti con ottime proprietà di resistenza a stress da radiazione e invecchiamento.

Dall'analisi delle curve I-V di alcuni cristalli si sono studiati i vari regimi di trasporto all'aumentare della tensione e come da questi sia possibile estrarre alcuni parametri come la densità di trappole.

In generale i semiconduttori organici stanno entrando mano a mano in settori che erano considerati appannaggio unico dei materiali inorganici per i loro vantaggi come la flessibilità, basso costo e la biocompatibilità, d'altra parte la loro bassa mobilità e propensione al degrado rendono alcuni campi come l'elettronica computazionale ad alte prestazioni fuori portata: in questo settore il Si con la sua mobilità elettronica superiore a $1000 \text{ cm}^2 / (\text{V}^* \text{s})$ può dormire sonni tranquilli.

Bibliografia

- [1] T. H. , Y. T. S. Horiuchi, J. Phys. Soc. Jpn., 2006.
- [2] Y. Y. , Y. L. , E. K. , V. C. , J. B. L.Y. Zhu, J. Am. Chem. Soc. 134 ,, 2012.
- [3] J. C. , D. d. S. F. , Y. O. , V. Coropceanu, Chem. Rev. 107 , 926, 2007.
- [4] M. M. , D. d. S. F. , N. G. , T. B. , J. B. , V. Coropceanu, Phys. Rev. Lett. 89, 2002.
- [5] J. I. , R. S.-C. , V. C. , N.G. Martinelli, J. Phys. Chem. C 113 ,, 2010.
- [6] R. Peierls, Quantum Theory of Solids, Clarendon.
- [7] V. C. , J. B. , J. Y. Yi, Chem. Phys. 137, 2012.
- [8] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 1996.
- [9] N. Karl, Charge-Carrier Mobility in Organic Crystals,, 2001.
- [10] N. K. K. H. Probst, Physica Status Solidi a-Applied Research, 1975.
- [11] M. E. G. A. F. M. V. P. R. W. I. de Boer, Physica Status Solidi a Applied Research, 2004.
- [12] G. R. G.D. Scholes, Nature Mater. 5, 2006.
- [13] M. K. , H. B. R. Schuster, Phys. Rev. Lett. 98 ,, 2007.
- [14] M. Philpott, Ann. Rev. Phys. Chem. 31, 1980.
- [15] R. Hochstrasser, Rev. Mod. Phys. 34, 1962.
- [16] A. Matsui, J. Opt. Soc. Am. B 7, 1990.
- [17] R. Dicke, Phys. Rev. 93, 1954.
- [18] M. N. , R. S. S. Jang, Phys. Rev. Lett. 92, 2004.
- [19] A. M. , J. S. , J. L. , M. B. , P.J. Jadhav, Nano Lett. 11, 2011.
- [20] S. Forrest, Nature 428, 2004.
- [21] F. G. , A. Y. , R. H. , F. K. G. Horowitz, Adv. Mater. 8, 1996.
- [22] M. G. , A. M. , V. P. R.W.I. De Boer, Phys. Status, 2004.
- [23] T. K. , A. M. R.W.I. De Boer, Appl. Phys. Lett. 83, 2003.

- [24] J. Z. , V. P. , E. M. , R. W. , T. S. , V.C. Sundar, *Science* 303, 2004.
- [25] F. P. , A. B. , B. S. , H. M. A. Di. Carlo, *Appl. Phys.*, 2005.
- [26] * A. C. , F. M. , L. P. , A. C. , Beatrice Fraboni, *Organic Semiconducting Single Crystals (Advanced Materials)*, 2012.
- [27] A. R.-D. M. Berggren, *Adv. Mater*, 2007.
- [28] M. Z. , A. D. , J. K. , P. S. , J. G. F. Boroumand, *Appl. Phys. Lett*, 2007.
- [29] N. G. , H. S. , R. F. , J. B. , P. Keivanidis, *Appl. Phys. Lett.*, 2008.
- [30] N. B. , A. Y. , G. H. , M. C. , D. Braga, *Phys. Rev. B*, 2008.
- [31] * N. B. A. Y. a. G. H. D. Braga, *PHYSICAL REVIEW B* 77, 2008.
- [32] J. H. F. G. Ch. Bosshard, *Organic Nonlinear Optical Materials*.
- [33] C. K. Hui Jiang, *Single-Crystal Growth Of Organic Semiconductors, MRS Bulletin – VOLUME 38 NUMBER 1*, 2012.
- [34] Y. L. , Y. Y. , L. Z. , Veaceslav Coropceanu, *Intrinsic charge transport in single crystals of organic molecular semiconductors A theoretical perspective, MRS Bulletin VOLUME 38 NUMBER 1*, 2012.
- [35] R. N. a. A. Salleo, *CHARGE TRANSPORT THEORIES IN ORGANIC*.
- [36] C. J. Bardeen, *Excitonic processes in molecular*, 2013.
- [37] Y. L. , Y. Y. , L. Z. , Veaceslav Coropceanu, *Intrinsic charge transport in single*, 2013.
- [38] G. E. Vitaly Podzorov, *Organic single crystals: Addressing the*, 2013.
- [39] I. G. L. a. A. F. Morpurgo, *Progress in organic single-crystal field effect*, 2013.
- [40] i. cacelli, *Teoria del Funzionale Densità*, 2010.