

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Funzionalizzazione e caratterizzazione di
pigmenti organici per applicazioni in transistor
a effetto di campo

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Matteo Collina

RELATORE

Chiar.ma Prof.ssa Elisabetta Venuti

CORRELATORE

Prof. Massimiliano Lanzi

Dott. Tommaso Salzillo

Dott. Arianna Rivalta

Indice

1	Introduzione	8
1.1.	Semiconduttori organici	8
1.1.1	Polimorfismo	13
1.1.2	Film sottili di materiali molecolari	15
1.1.3	Semiconduttori organici da pigmenti naturali: gli Indigoidi	17
1.1.4	L'Indaco	17
1.1.5	Il Chinacridone	22
1.1.6	Transistor organici a effetto di campo	24
2	Scopo della tesi	28
3	METODI SPERIMENTALI	29
3.1	Metodi di crescita di film policristallini	29
3.1.1	Drop casting	30
3.1.2	Spin-coating	31
3.1.3	Dip-coating	32
3.1.4	BAMS	33
3.1.5	Deposizione da fase vapore	34
3.1.6	Il problema della solubilità nell'Indigo e nel Chinacridone	35
3.1.7	Il legame a idrogeno	35
3.1.8	La soluzione al problema della solubilità	36
4	Tecniche di caratterizzazione	38
4.1	Spettroscopia Raman	38
4.1.1	Principi dell'effetto Raman	38
4.1.2	I modi vibrazionali dei cristalli molecolari	39
4.1.3	Strumentazione Raman	41
5	Risultati	45
5.1	Sintesi di 1,1'-Bis(tert-butoxycarbonyl)-bis-indolidene-3,3'-dione	45
5.1.1	Test di solubilità	48
5.1.2	Deposizione di film	49
5.2	Sintesi di ^t Boc-Chinacridone	59
	63

5.2.1	Analisi Raman delle frazioni post colonna.....	63
5.2.2	Test di solubilità sul ¹ Boc-Chinacridone	65
5.2.3	Fabbricazione di film di ¹ Boc-Chinacridone per drop-casting	65
5.2.4	Fabbricazione di film di ¹ Boc-Chinacridone per spin-coating.....	67
5.2.5	Thermal Annealing sui film per spin coating di ¹ Boc-Chinacridone.....	69
5.2.6	Fabbricazione di film di ¹ Boc-Chinacridone per spin-coating (40 μL)	71
5.2.7	Thermal Annealing sui nuovi film di ¹ Boc-Chinacridone (40 μL).....	73
5.2.8	BAMS di Chinacridone	74
6	CONCLUSIONI.....	80
7	BIBLIOGRAFIA.....	84

Abstract

This thesis work was aimed at the preparation of indigo and Quinacridone organic semiconductor films by solution methods, which are preferred for device fabrication. For the characterization of the films, Raman microscopy in the wavenumber range of the lattice vibrations was employed to identify the nature of the crystalline phase present. Indigo and quinacridone are pigments highly insoluble in all organic solvents, due to the presence of strong intermolecular hydrogen-bonds, which greatly influence their solid state properties. This makes obtaining homogeneous films by direct deposition of their solutions difficult. To overcome this problem, a strategy already reported in the literature was adopted, which consists of preparing their soluble derivatives, by protecting the amino groups of the molecules with thermolabile groups (^tBoc). Once deposited on a substrate, the original pigment can be recovered by heating the film.

The Raman analysis allowed for the structural characterization of the films prepared with this procedure for the first time. In particular, indigo polymorph B was found to be the only one present in all samples, in agreement with what was observed in films prepared by vapour deposition methods. As for quinacridone, instead of the expected β , the phase was the metastable α' , obtainable in the bulk phase only under drastic conditions. In both cases, the high selectivity of the substrate towards a specific polymorph is confirmed.

Riassunto

Questo lavoro di tesi ha avuto come scopo la preparazione di film dei semiconduttori organici Indaco e Chinacridone con metodi da soluzione, che sono i preferiti per la fabbricazione di dispositivi. Per la caratterizzazione dei film si è utilizzata la microscopia Raman nell'intervallo dei numeri d'onda delle vibrazioni reticolari, per identificare la natura della fase cristallina presente.

Indaco e Chinacridone sono pigmenti fortemente insolubili in tutti i solventi organici, a causa della presenza dei forti legami a ponte di idrogeno intermolecolari che ne influenzano notevolmente le proprietà di stato solido. Questo rende difficile l'ottenimento di film omogenei per deposizione diretta di loro soluzioni. Per ovviare al problema, si è utilizzata una strategia di letteratura, che passa attraverso la preparazione di loro derivati solubili, con una reazione di protezione dei gruppi amminici presenti sulle molecole con gruppi termolabili (^tBoc). Una volta depositato su substrato, il pigmento originale può essere rigenerato per riscaldamento del film.

L'analisi Raman ha permesso di caratterizzare strutturalmente per la prima volta i film preparati con questa procedura. In particolare si è verificato che sui film di Indaco è sempre presente il polimorfo B, in accordo con quanto trovato nei film preparati con metodi di deposizione da vapore. Per quanto riguarda il Chinacridone invece dell'attesa β , la fase ottenuta è la metastabile α' , ottenibile in fase bulk solo in condizioni drastiche. In entrambi in casi si conferma la selettività del substrato verso un polimorfo specifico.

1 Introduzione

1.1. Semiconduttori organici

Come noto, il termine “materiale organico” in chimica comprende tutte le molecole costituite principalmente da uno scheletro di atomi di carbonio a cui si aggiungono altri elementi quali idrogeno (H), azoto (N), zolfo (S), fosforo (P), ossigeno (O), alogeni e in alcuni casi anche metalli.

Per le caratteristiche proprietà meccaniche, elettriche e ottiche, i materiali basati su molecole organiche hanno molteplici applicazioni nell'industria attuale. In questa tesi ci siamo interessati a composti organici in fase cristallina aventi proprietà di semiconduttore, che negli ultimi anni hanno riscosso l'attenzione di molti gruppi di ricerca per le loro peculiari caratteristiche in contrapposizione ai classici semiconduttori basati su Silicio. Infatti, i principali vantaggi dei semiconduttori organici sono il loro basso costo intrinseco, la facilità di lavorazione, data la possibilità di processarli anche da soluzione, e la potenziale flessibilità dei dispositivi basati su di essi. Molte sono le possibili applicazioni dei semiconduttori organici nel campo dell'elettronica quali schermi televisivi curvi, celle solari portabili, sorgenti multicolori e schermi per smartphones¹.

I semiconduttori organici (OSC) sono composti chimici a base di atomi di carbonio e idrogeno con struttura elettronica caratterizzata dalla presenza di elettroni π -coniugati nel loro scheletro. Rispetto agli elettroni σ , il contributo degli elettroni π al legame della molecola è debole. Molecole organiche e cristalli molecolari con sistemi π -coniugati posseggono energie elettroniche di eccitazione dell'ordine di pochi eV e assorbono o emettono nel visibile, nel vicino infrarosso o nel vicino UV¹. Il ruolo degli orbitali π nel funzionamento del dispositivo è duplice: in primo luogo, il loro livello di energia deve essere adatto per un'iniezione di carica efficiente dagli elettrodi con resistenza di contatto ridotta e, in secondo luogo, devono fornire una sovrapposizione degli orbitali di frontiera sufficiente, nella organizzazione allo stato solido, per favorire il trasporto di carica quando viene applicata una differenza di potenziale. Per soddisfare queste caratteristiche, gli OSC maggiormente impiegati sono composti da una consistente parte aromatica con l'aggiunta di eteroatomi per modulare la distribuzione elettronica.

In base alla struttura chimica, gli OSC sono classificati in due famiglie principali: polimeri coniugati e piccole molecole (*small molecules*). Alcuni esempi delle due tipologie sono rappresentati nella **Figura 1**; i semiconduttori polimerici mostrano strutture spesso amorfe o

poco organizzate, che limitano il loro trasporto di carica, mentre le molecole piccole allo stato solido presentano un buon grado di cristallinità e possono mostrare più di una struttura. In alcuni casi presentano bassa solubilità anche nei più comuni solventi organici in condizioni ambiente. Un aumento della solubilità può essere indotto mediante l'introduzione di gruppi funzionali, con beneficio della loro processabilità che rimane un punto chiave per l'utilizzo in future applicazioni².

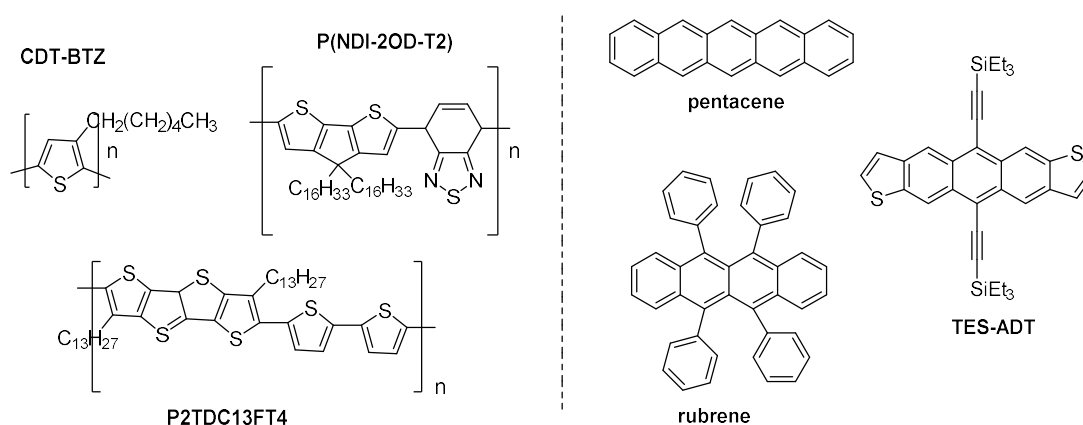


Figura 1-Esempi di molecole di semiconduttori organici: macromolecole, comunemente definiti come polimeri (sx); piccole molecole (dx)

Rispetto ai più comuni semiconduttori inorganici, le proprietà di trasporto di carica e di tempo di vita utile dei semiconduttori organici, sia se composti da piccole molecole che da polimeri, sono attualmente ancora notevolmente inferiori. Per rendersi conto della notevole differenza in termini di prestazioni è possibile confrontare alcuni parametri fondamentali (**Tabella 1**) come la costante dielettrica ϵ_r , che è una grandezza macroscopica correlata alla polarizzabilità atomica o molecolare, ed è un indice della risposta della distribuzione di cariche del materiale all'applicazione di un campo elettrico. Questo parametro ha un valore di $\epsilon_r \approx 12$ per i semiconduttori inorganici (es. Silicio cristallino), mentre scende a $\epsilon_r \approx 3.5$ per i semiconduttori organici e questo implica che le interazioni buca-elettrone³ nei semiconduttori organici sono significative e non possono essere trascurate. I trasportatori di carica, che, una volta generati per via termica o ottica per promozione dalla banda di valenza a quella di conduzione, sono essenzialmente liberi in un inorganico, interagiscono fortemente per attrazione di tipo coulombiano nell'organico.

Tabella 1-confronto tra semiconduttori organici e inorganici

Proprietà	Cristallo Inorganico	Cristallo molecolare
Costante dielettrica ϵ_r	≈ 12	≈ 3.5
Basi del cristallo	Atomi	Molecole
Forze del cristallo	Covalenti	Van der Waals
Ampiezza di VB e CB	Diversi eV	$\approx 50-500$ meV
Trasporto di Banda	Sempre	Solo sotto i 300K in base alla direzione cristallografica
Mobilità μ	10^3-10^4 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	1-10 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ a 300 k 100 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ a 10K
Transizione VB ottica- > CB	Fortemente permessa	forza dell'oscillatore nulla
Assorbimento della luce a 295K	Crea cariche libere	Crea stati eccitati molecolari,
Tipo di Eccitoni	Wannier	Generalmente Frenkel, a volte <i>charge-transfer</i>
<i>Binding energy</i> degli Eccitoni	≈ 5 meV	0.5-1.0 meV
Distanza e-h negli Eccitoni	5-10 nm	$\approx 0.5-1.0$ nm
Gap energetico singoletto-tripletto	Pochi meV	0.5-1.0 meV

Un'altra differenza fondamentale tra i semiconduttori organici e inorganici è che questi ultimi sono solidi covalenti, mentre i primi sono solidi molecolari, in cui le molecole sono tenute insieme da forze di tipo Van der Waals, intrinsecamente più deboli. Questa differenza determina comportamenti diversi nell'interazione del materiale con la radiazione luminosa, che si originano da profonde differenze della struttura elettronica. Nei semiconduttori inorganici, dove le forze di coesione sono particolarmente intense, la struttura elettronica è formata da bande di valenza e di conduzione piuttosto larghe in energia, in cui gli elettroni si muovono coerentemente come onde di Bloch. Quando la radiazione incide sul materiale, un elettrone viene promosso dalla banda di valenza alla banda di conduzione lasciando una buca positiva. A causa dell'elevata costante dielettrica le interazioni tra cariche sono deboli, e l'elettrone nella banda di conduzione sarà libero dalla forza attrattiva esercitata dalla buca. Questo avviene per due motivi: il primo deriva dal fatto che gli altri elettroni esercitano un effetto di screening sul

potenziale coulombiano della buca riducendone il raggio di azione; il secondo perché il forte legame covalente tra atomi garantisce una buona delocalizzazione. Come risultato, l'eccitazione ottica produce trasportatori di carica liberi³.

Nei semiconduttori organici, dove le forze di coesione intermolecolari sono deboli, le bande di valenza e di conduzione sono più strette. A basse temperature il movimento della carica può aver luogo in un regime di trasporto di banda con un meccanismo simile a quello dei semiconduttori inorganici. Al crescere della temperatura, il trasporto di carica risente delle interazioni con le vibrazioni del sistema (si parla di scattering del trasportatore di carica)³, e il meccanismo diventa di tipo incoerente o di "hopping". La carica, adesso fortemente localizzata su una molecola (o sito del cristallo), si trasferisce "saltando" su una adiacente.

Un parametro chiave per garantire un'elevata velocità di trasferimento di carica e di conseguenza un'elevata mobilità (**Equazione 1**), parametro fondamentale per definire la bontà di un semiconduttore, è il coupling elettronico tra molecole adiacenti, che è direttamente correlato agli integrali di trasferimento elettronico e , a sua volta, all'impaccamento cristallino.

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} = \frac{d}{tE} = \frac{d^2}{tV}$$

Eq.1- espressione della mobilità, dove μ è la mobilità, v la velocità di deriva, E il campo elettrico, V il voltaggio e d la distanza tra gli elettrodi

Uno degli aspetti più importanti nel campo dei composti organici, sia nel campo dell'elettronica organica sia in altri campi come quello farmaceutico, è stabilire la correlazione tra struttura allo stato solido e le proprietà. Questo compito è svolto principalmente a livello sperimentale, dal momento che è estremamente difficile prevedere l'arrangiamento allo stato solido per un dato composto organico. Il modo in cui si organizza il sistema in stato condensato è di fatto fortemente sensibile anche alla più piccola modifica nella funzionalizzazione di un composto, perché dipende dalle condizioni di impacchettamento ottimale che minimizzano l'energia libera della struttura cristallina². Le configurazioni strutturali più comuni sono mostrati in **Figura 2**. Aceni non sostituiti e eteroaceni tendono a disporsi secondo la conformazione a "spina di pesce" (also called herringbone stacking), dove le interazioni testa coda (*face-to-edge*) attraverso i legami C-H- π rendono minime le repulsioni π . Tuttavia, è sufficiente l'aggiunta di un sostituito chimico per modificare l'arrangiamento in *cofacial*, *slipped* or *brick-work stack* dove i core coniugati delle molecole adiacenti interagiscono direttamente tra loro⁴.

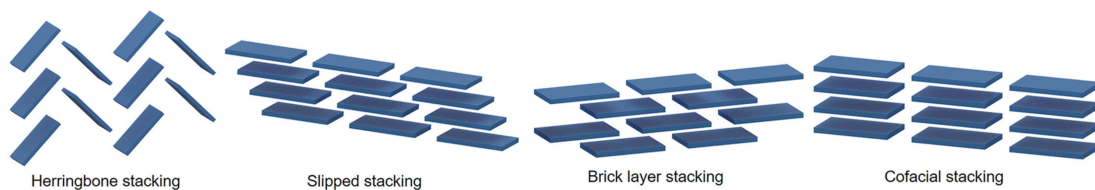


Figura 2-esempi delle possibili conformazioni dello stato solido di un semiconduttore organico. Le molecole sono schematizzate come parallelepipedi.

L'utilizzo principale di materiali molecolari in organica elettronica riguarda due tipologie di dispositivi: OLED (Organic Light Emitting Diode, **Figura 3**) e OFETs (Organic Field Effect Transistors). La tecnologia OLED (**Figura 3**), rispetto allo sviluppo degli OFETs, ha avuto un maggior riscontro ed è già presente nel mercato, integrata in TV and in generale in display a basso consumo. La tecnologia LED basata su materiali organici continua verso nuove frontiere in special modo sullo sviluppo di WOLED (White organic light-emitting diode), in competizione con i QLED (quantum dots light-emitting diode), per la produzione di schermi a basso consumo, migliore luminosità/contrasto e alta risoluzione.

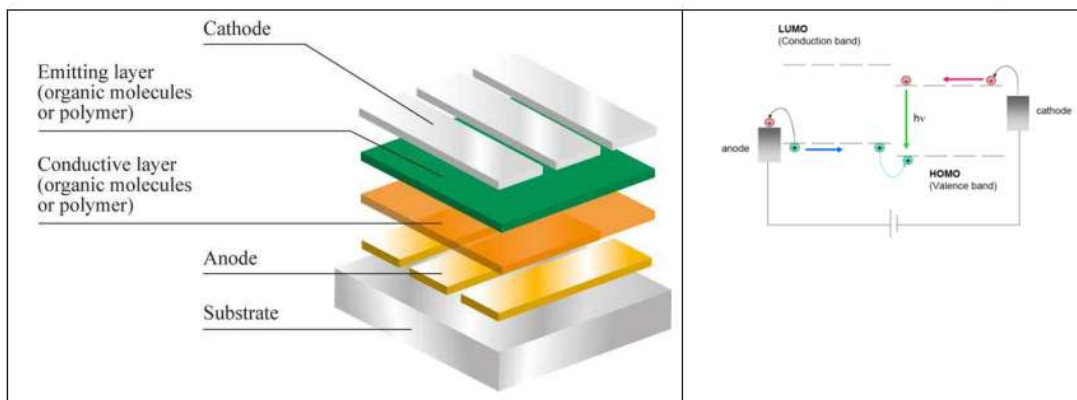


Figura 3-Schema di funzionamento di un classico OLED basato sulla tecnologia RGB (red green blue).

Gli OFETs invece sono ancora ad uno stadio di sviluppo non ottimale per l'entrata in commercio di dispositivi basati su tale tecnologia e pertanto sono oggetto di ricerca da parte del mondo scientifico. Uno dei problemi più spinosi da risolvere per quanto riguarda gli OFETs è la riproducibilità delle prestazioni nella fabbricazione dei dispositivi. Nello specifico la mobilità di carica, caratteristica presa come benchmark per definire performante un OFET, dipende fortemente dalla struttura dello strato attivo del dispositivo, che è composto da un film

sottile di materiale organico depositato all'interfaccia con il dielettrico. Per ottenere una buona riproducibilità delle caratteristiche dei dispositivi, pertanto, occorre essere in grado di controllare l'organizzazione delle molecole e il loro grado di cristallinità. Prevedere l'organizzazione delle molecole e controllarne la cristallinità in film di materiali organici, in particolare quando la deposizione avviene da soluzione, tecnica preferita nei processi industriali, non è un problema di semplice soluzione. Un importante aspetto da tenere in considerazione quando si lavora con materiali molecolari è il fenomeno del polimorfismo, ovvero, il fenomeno per cui uno stesso composto organico può presentarsi in più di una struttura cristallina. Nei solidi organici, infatti, le deboli e non direzionali forze di tipo attrattivo (Van der Waals) sono relativamente deboli e non direzionali, e rendono possibili molte geometrie di impaccamento, con valori di energia libera molto vicini.

Altro fattore da tenere in considerazione nella fabbricazione di film sottili è l'effetto del substrato. In film sottili, dove lo spessore è dell'ordine di pochi strati molecolari, le interazioni all'interfaccia semiconduttore organico/dielettrico sono in grado di determinare lo sviluppo e la formazione di strutture cristalline non accessibili tramite processi termodinamici o addirittura di favorire la formazione di strutture presenti solo in fase di film sottile.

L'interesse per tali strutture, che prendono il nome di SIP (Surface Induced Polymorphs), è relativamente recente⁵ ma sta riscuotendo un notevole successo in tutti quei campi, come l'elettronica organica o la farmaceutica, in cui le proprietà di un composto dipendono fortemente dalla sua struttura cristallina.

Nel corso dell'ultimo ventennio la ricerca svolta sui semiconduttori organici ha generato molti risultati promettenti senza però eguagliare le prestazioni dei semiconduttori inorganici che mostrano proprietà elettriche nettamente superiori. Nonostante le scarse proprietà di trasporto di carica rispetto ai sistemi basati sul silicio, la ricerca nel campo dell'elettronica organica ha dato buoni risultati. Questi si sono tradotti in campo industriale in applicazioni in cui l'utilizzo di semiconduttori organici è stimolato dal basso costo di lavorazione e dalla compatibilità con substrati trasparenti e/o flessibili, il tutto favorito da bassi costi di produzione degli stessi materiali attivi.

1.1.1 Polimorfismo

Il termine polimorfismo (dal greco πολυς “molto” e μορφη “forma”, quindi “avere molte forme”) compare in tantissime discipline. In ambito cristallografico fu usato per la prima volta

agli inizi del 1800 per identificare e classificare le possibili diverse strutture cristalline dei sali di arseniato e fosfato. Con lo scopo di ottenere una definizione universale, Walter McCrone (1965)⁶ lavorò sull'enunciato e sulle sue relative eccezioni, valide tutt'oggi, definendo un polimorfo come “una fase solida cristallina di un dato composto, derivante dalla possibilità di avere almeno due diverse disposizioni delle molecole, di quel composto, allo stato solido” (Figura 4)⁷.

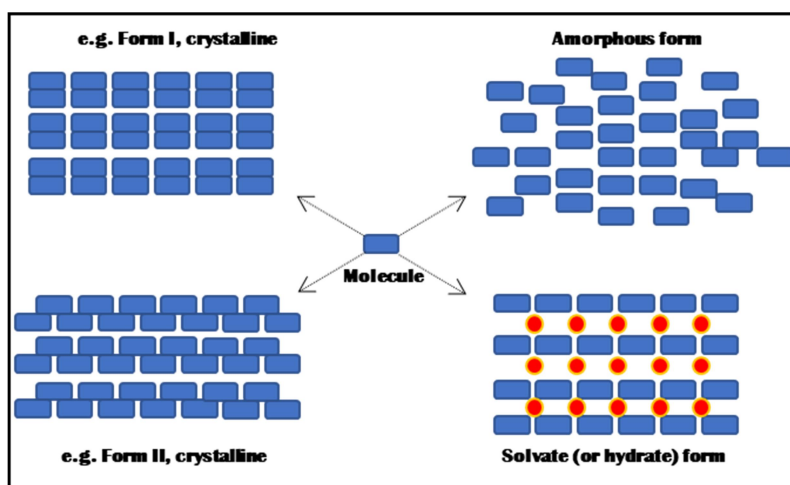


Figura 4-schema esemplificativo di possibili arrangiamenti allo stato solido di una molecola.

La flessibilità geometrica che caratterizza le molecole rende possibile l'esistenza di due tipologie di polimorfismo: se le due strutture differiscono per la posizione di molecole all'interno della cella elementare, si tratta di *packing polymorphism*; se invece la differenza strutturale si origina dalla conformazione molecolare si tratta di *conformational polymorphism*. Un metodo opportuno per identificare un sistema come polimorfico, potrebbe essere quello di verificare che le varie strutture cristalline siano tutte riconducibili alla stessa fase liquida o gassosa. Anche i vari tautomeri (o isomeri, diastereoisomeri, zwitterioni etc) di una molecola possono dar luogo a forme cristalline diverse con punti di fusione distinti e pertanto, in teoria, assimilabili a polimorfi⁸. Ma la classificazione non può prescindere dal parametro del tempo. Infatti, la distinzione tra polimorfi diversi e composti chimicamente differenti di cristalli di tautomeri dipende dalla velocità di interconversione nel fuso o in soluzione: se avviene in modo rapido, si parlerà di polimorfismo, altrimenti i composti dovranno essere identificati come chimicamente distinti⁹. È evidente che in questa definizione ci sia una forte componente di soggettività e ambiguità, anche perché sia la composizione di equilibrio che la velocità con cui esso viene raggiunto sono in funzione della temperatura dell'esperimento. Pertanto, nonostante le varie definizioni di polimorfismo, quella più valida resta quella di McCrone⁶. Un

ulteriore chiarimento sul termine polimorfismo riguarda la sua differenza con il termine allotropia. Con quest'ultimo ci si riferisce alla proprietà di alcuni elementi chimici di esistere in forme diverse, conosciute come allotropi. Per citare un elemento che presenta diverse forme allotropiche, si può fare l'esempio del carbonio, che ne possiede ben cinque, con proprietà molto diverse tra loro: grafite, diamante, grafene, fullerene e nanotubi. In modo del tutto analogo all'allotropia, anche le diverse forme polimorfiche mostrano differenze significative riguardo le caratteristiche termodinamiche, chimico-fisiche e meccaniche.

Come detto in precedenza, il fenomeno del polimorfismo è molto frequente nei materiali basati su composti organici, dove sono permessi diversi impaccamenti alternativi, che differiscono poco per energia, dal momento che le forze di coesione intermolecolari sono deboli e non direzionali come le forze di van der Waals o quelle dei legami a ponte di idrogeno.

Lo studio del fenomeno del polimorfismo ha stimolato la nascita di settori di ricerca come il crystal engineering che pone le basi sulla funzionalizzazione chimica per influenzare l'impaccamento strutturale nell'intento di ottenere le specifiche del materiale richiesto. Nell'elettronica organica è requisito fondamentale, in aggiunta alla purezza chimica, la purezza fisica, fattore chiave per realizzare una fase omogenea e controllare le proprietà intrinseche del materiale, ottimizzando e rendendo riproducibili le prestazioni del dispositivo. Diventa pertanto fondamentale essere in grado di controllare il polimorfismo dei materiali per applicazioni di elettronica molecolare e fotonica (come transistor, diodi emettitori di luce, fotovoltaici, etc.)¹⁰, dove anche in un sistema puro dal punto di vista chimico, si può verificare, a causa del polimorfismo, la presenza di *phase mixing*, ossia la coesistenza di domini di fasi diverse dello stesso campione in cristallo o in film sottile, con significativo calo della capacità di trasportare la carica elettrica.

1.1.2 Film sottili di materiali molecolari

Dal momento che il trasporto di carica negli OSC, come descritto nel paragrafo 1.1, è influenzato dal packing delle molecole allo stato solido, ovvero, dalle interazioni intermolecolari, un ulteriore parametro che influenza le proprietà di trasporto nei materiali organici è l'anisotropia intrinseca del materiale stesso. Un materiale è definito anisotropo quando la proprietà in esame ha caratteristiche che sono funzione della direzione lungo la quale vengono considerate. La maggior parte dei materiali molecolari manifestano questo fenomeno e per tale motivo, quando si lavora con film sottili, la morfologia è un altro fattore importante

da tenere in considerazione. Inoltre film sottili di materiali molecolari sono costituiti da microdomini cristallini che, a seconda delle condizioni sperimentali, possono mostrare una forte anisotropia oppure una totale isotropia dovuta alla disposizione random dei grani cristallini. Nella **Figura 5** vengono riportati a confronto due film sottili di un comune semiconduttore organico; cambiando le condizioni di deposizione è possibile ottenere film con domini cristallini ordinati lungo una direzione, che mostrano una forte anisotropia (**Figura 5b**), oppure con domini cristallini senza una orientazione specifica e carattere isotropo (**Figura 5a**).

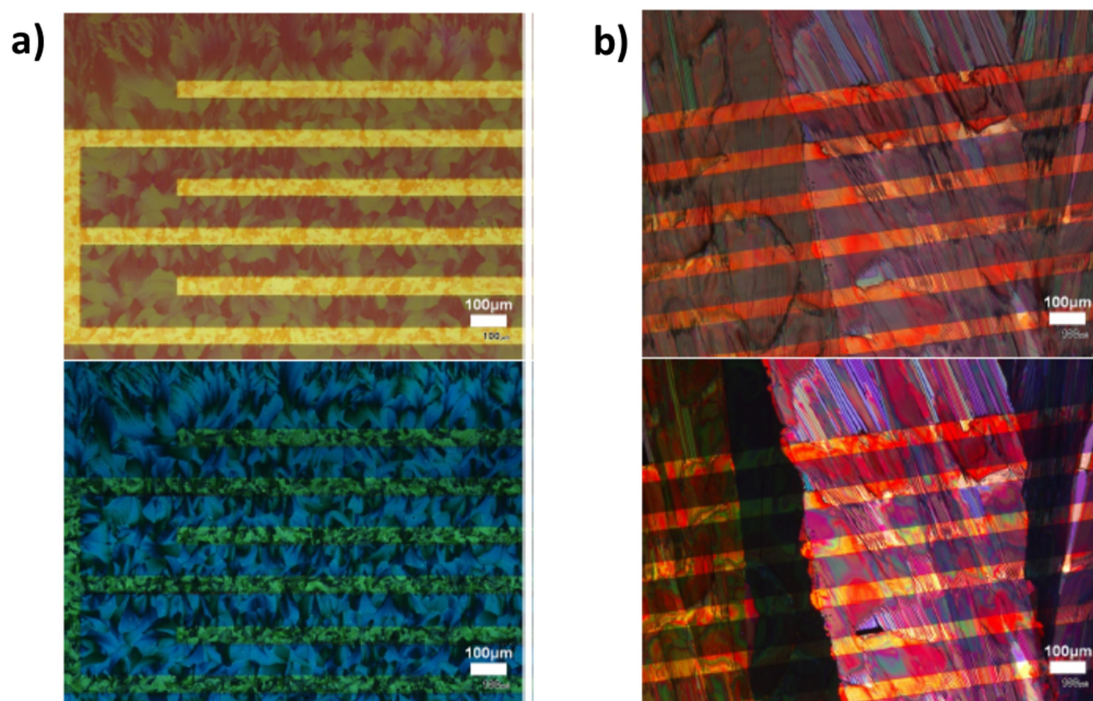


Figura 5 confronto tra due film sottili di un comune semiconduttore organico: a) film con caratteristiche isotrope; b) film con caratteristiche anisotrope.

Verrà mostrato che la variazione dei parametri di deposizione ha una forte influenza non solo sulla formazione del film, ma anche sul tipo di polimorfo ottenibile che a sua volta influenza le caratteristiche elettriche del dispositivo. I progressi nella comprensione di questo scenario complesso si tradurranno nella fabbricazione di dispositivi più performanti con maggiore riproducibilità, chiave per il futuro dell'elettronica organica.

I parametri di base che possono essere regolati in un esperimento di deposizione di film sono svariati e dipendono fortemente dalla tecnica scelta. In questo lavoro di tesi i film sono preparati utilizzando il BAMS (bar-assisted meniscus shearing), tecnica di deposizione da soluzione e che verrà descritta successivamente nella sezione 2.1.4. In questa tecnica i parametri principali che possono essere variati sono la concentrazione della soluzione, la

temperatura del substrato e la velocità di "shearing", ovvero la velocità con cui viene trascinata la soluzione sul substrato. Indubbiamente, parametri come i materiali del dispositivo utilizzati, i trattamenti superficiali e la formulazione della soluzione determinano anche la morfologia e la cristallinità del film. Inoltre, l'applicazione di stimoli esterni come un campo elettrico durante il processo di deposizione può causare alcune alterazioni.^{11,12}.

1.1.3 Semiconduttori organici da pigmenti naturali: gli Indigoidi

Esistono diversi tipi di semiconduttori organici in letteratura anche se non tutti hanno caratteristiche tali per essere utilizzati in campi come ad esempio quello medico come biosensori. Per tali applicazioni c'è la necessità di disporre di materiali con determinate caratteristiche di biocompatibilità e biodegradabilità¹³. A parte l'utilizzo in campo medico e nel settore alimentare, dove la tossicità dei materiali ricopre un ruolo importante, anche l'eco-sostenibilità è un'altra caratteristica molto ricercata, nell'ottica di una produzione di massa e della diffusione dell'elettronica "usa e getta", nel packaging intelligente per alimenti, nei badge di identificazione wireless, negli e-tickets e così via, in cui il basso impatto ambientale sarà un requisito indispensabile¹⁴. Per questo motivo negli ultimi anni si è visto uno sviluppo verso la ricerca di materiali con tali caratteristiche. Fra questi si collocano composti appartenenti alla classe degli indigoidi, dei pigmenti di origine naturale e non, che attraggono un discreto interesse nella comunità scientifica: l'Indaco e il Chinacridone.

1.1.4 L'Indaco

Fra i materiali semiconduttori con le proprietà indicate, emergono l' Indaco (nome IUPAC 2-(1,3-diidro-3-osso-2H-indol-2-ilidene)-1,2-diidro-3H-indol-3-one, **Figura 6**) e i suoi derivati, definiti con il nome di Indigoidi. L' Indaco è uno dei coloranti naturali più antichi conosciuti ottenuto da fonti vegetali come *Indigofera tinctoria* in Asia e dai guai dei tintori (*Isatis tinctoria*) in Europa¹⁵. Questa classe di composti esibisce potenzialmente bassa tossicità, elevata stabilità termica e un comportamento semiconduttore di tipo ambipolare.

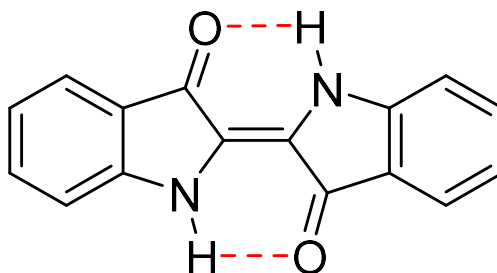


Figura 6-molecola dell' Indaco (in rosso sono evidenziati i legami-H della molecola)

Tra i sistemi di origine naturale, l'Indaco, ha dimostrato di essere un materiale semiconduttore biocompatibile molto promettente, che esibisce un trasporto ambipolare bilanciato in dispositivi OFET (Organic Field Effect Transistor)¹⁶. Le sue proprietà nei film sottili sono risultate fortemente dipendenti dalla superficie su cui è cresciuto il film. Recentemente, questa variazione della capacità di trasporto di carica è stata attribuita a una modificazione polimorfica, indotta dal dielettrico che funge da template. Ciò è particolarmente rilevante, poiché i polimorfi differiscono nella relativa disposizione molecolare, dando luogo a diversi accoppiamenti elettronici tra molecole vicine e, quindi, esibendo una diversa proprietà di trasporto di carica. Per questo sistema il polimorfismo, dunque, è un ulteriore grado di libertà per la progettazione di dispositivi che deve essere tenuto in considerazione in fase di fabbricazione. È cruciale quindi uno studio approfondito dei diversi polimorfi a seconda delle condizioni adottate e se si verifica coesistenza di più di essi sullo stesso campione. Cinque sono le strutture contenute nel repository Cambridge Structural Database (CSD) con codice di riferimento "INDIGO" che fanno riferimento a una serie di lavori strutturali su questo composto. I riferimenti 17, 18 e 19 riportano tutti la stessa struttura monoclinica $P2_1/c$, indicata come polimorfo **A** nei file CSD. Nel riferimento 20, la presenza di una seconda struttura (indicata come polimorfo **B**) viene menzionata per la prima volta: i parametri di cella riportati sono tali che all'interno dell'errore sperimentale, solo il parametro di cella a e l'angolo monoclinico β differiscono da quelli del polimorfo **A**. Ulteriori informazioni sulla forma **B** si possono trovare nei riferimenti 21 e 22. Nel primo lavoro con i cristalli ottenuti per sublimazione, il polimorfo **B** si otteneva sempre (10%) in concomitanza con il polimorfo **A**, mentre in quest'ultimo articolo, singoli cristalli di **B** sono stati ottenuti selettivamente ad alta temperatura e pressione ambiente vicino al limite di decomposizione. Strutturalmente molto simile alla forma **A**, la forma **B** è riportata come $P2_1/c$ o $P2_1/n$ monoclinica. Il suo volume maggiore (circa il 3% a temperatura ambiente) suggerisce che **B** potrebbe essere la struttura stabile a temperatura più elevata; tuttavia, non è stata rilevata alcuna transizione di fase raffreddandolo a 213 K. I polimorfi **A** e **B** (**Tabella 1**) contengono due molecole per cella unitaria ($Z = 2$) correlate da un asse elicogiro 2_1 e con una simmetria molecolare C_i . Sono state rilevate solo piccole deviazioni dalla geometria planare e dalla simmetria C_{2h} . Quest'ultima corrisponde alla configurazione di energia minima determinata dal calcolo DFT per la molecola isolata. Ciò dimostra che l'influenza di impaccamento del cristallo sulla geometria molecolare è trascurabile. Entrambi i polimorfi **A** e **B** mostrano gli stessi schemi di interazione (**Figura 7**)¹⁶:

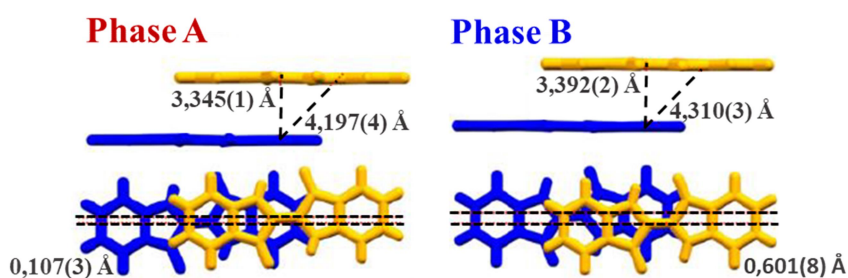


Figura 7-confronto tra i π -stacking dei due polimorfi dell' Indaco

molecole traslazionalmente equivalenti sono disposte con anelli aromatici paralleli per formare strutture impilate con interazioni $\pi - \pi$ *face-to-face* e una rete di interazioni di legame a idrogeno intra- e inter-molecolari. Anche gli impaccamenti sono quasi identici e la principale differenza tra i due polimorfi sta in un sottile orientamento reciproco delle molecole, che porta ad arrangiamenti leggermente diversi (vedere la **Figura 7** e **Figura 9**). Sebbene piccola, questa differenza potrebbe influire sulle proprietà elettriche dei dispositivi basati su Indaco. Da qui la necessità di uno studio approfondito per identificare la natura polimorfica dei campioni da noi preparati.

Gli spettri delle vibrazioni intramolecolari, sia IR che Raman, spesso forniscono un valido strumento diagnostico per l'identificazione dei polimorfi conformazionali. Sono tuttavia inefficienti nel distinguere fra tipi di *packing polymorphs*, in quanto le varie forme condividono la stessa geometria molecolare e pertanto gli spettri esibiscono le stesse caratteristiche per i modi intramolecolari. Ciò nonostante, l' Indaco **A** e **B** possono essere distinti anche attraverso alcune bande molto intense della regione spettrale delle interne. La parte centrale di **Figura 10** mostra gli spettri delle due forme polimorfiche dell'Indaco nella regione spettrale compresa tra 100 e 2000 cm^{-1} , mentre ai due lati sono stati evidenziati le regioni tra i 100 e i 200 cm^{-1} (riquadro sinistro) e tra i 1450 e i 1650 cm^{-1} (riquadro destro). Come era lecito attendersi per i *packing polymorphs*, la maggior parte delle bande si sovrappongono per le forme A e B. La regione a bassi numeri d'onda nel pannello di destra evidenzia le bande corrispondenti ai modi intermolecolari a energia più bassa. Questi modi splittano in un doppietto $\mathbf{A}_g + \mathbf{B}_g$ nel cristallo con $Z=2$ (molecole per cella unitaria) come conseguenza del Davydov splitting tra vibrazioni che coinvolgono una coppia di molecole. Nel polimorfo **B** i 2 picchi giacciono a 132 e 139 cm^{-1} , mentre nell'**A** a 136 e 142 cm^{-1} . I calcoli Raman sul cristallo, riportati recentemente in letteratura, riproducono correttamente lo shift verso il rosso della forma **B** (dando picchi a 135 e 144 cm^{-1}) rispetto alla forma **A** (140 e 151

cm^{-1})¹⁶. Gli autovettori, riportati in figura 8, descrivono questa vibrazione come un modo di grande ampiezza derivante da rotazioni interne, che coinvolge l'intera struttura molecolare. La frequenza di questo modo risulta influenzata dalla presenza dei legami a idrogeno intermolecolari, che si esplicano in modo leggermente diverso nei due polimorfi, a causa delle differenze di impaccamento¹⁶.

Gli spettri Raman dei due polimorfi differiscono anche nel doppietto della banda più intensa e caratteristica dell'Indaco, mostrata nel riquadro a destra di **Figura 10**. Nel polimorfo **A** il doppietto si trova a 1578 e 1592 cm^{-1} , mentre nel polimorfo **B** è collocato a 1576 e 1587 cm^{-1} . Come si può notare da **Figura 8**, il modo corrispondente a tali bande è una combinazione dello stretching del C=C e del C=O centrali, ma in realtà comprende il moto dell'intero sistema funzionale, formato dai due C=O (accettori) e dai due N-H (donatori), chiamato

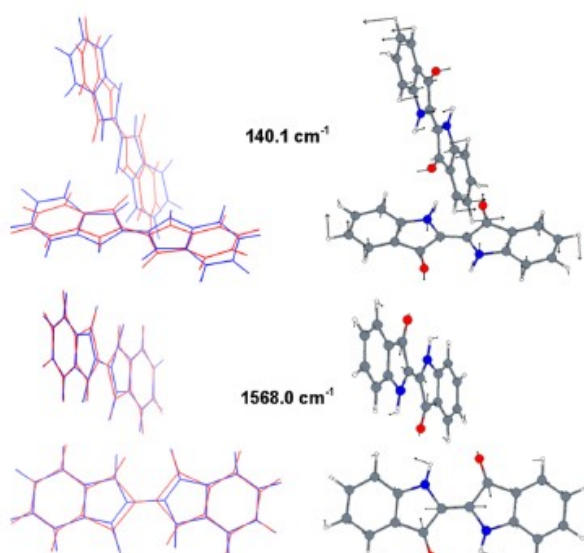


Figura 8- IN ALTO: rappresentazione grafica del modo intramolecolare A_g a più bassa energia; IN BASSO: rappresentazione grafica del modo intramolecolare A_g più intenso e la banda caratteristica dell'Indaco. Le frecce indicano la direzione degli spostamenti, mentre le strutture in rosso e blu raffigurano il movimento del sistema

cromoforo di coniugazione. Il modo è stato calcolato a 1596 cm^{-1} per la molecola isolata, ma presenta un ampio shift verso il rosso nello stato solido. Questo shift è provocato dai forti legami a idrogeno intermolecolari, che influenzano la dinamica vibrazionale dei gruppi funzionali coinvolti nell'interazione¹⁶.

Tabella 2- tabella riassuntiva dei polimorfi dell' Indaco e delle loro caratteristiche di cella unitaria

Polymorph	Crystal System	Space Group	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Volume (Å ³)
A ¹⁶	Monoclinic	P2 ₁ /n	2	9.2850	5.7941	11.5722	108.710	589.668
B ²²	Monoclinic	P2 ₁ /n	2	9.799	5.9064	10.755	106.781	595.958

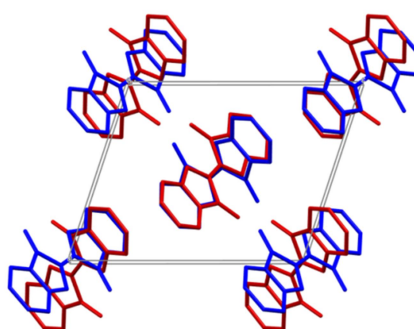


Figura 9-Confronto tra gli impaccamenti polimorfi A (rosso) e B (blu) dell' Indaco

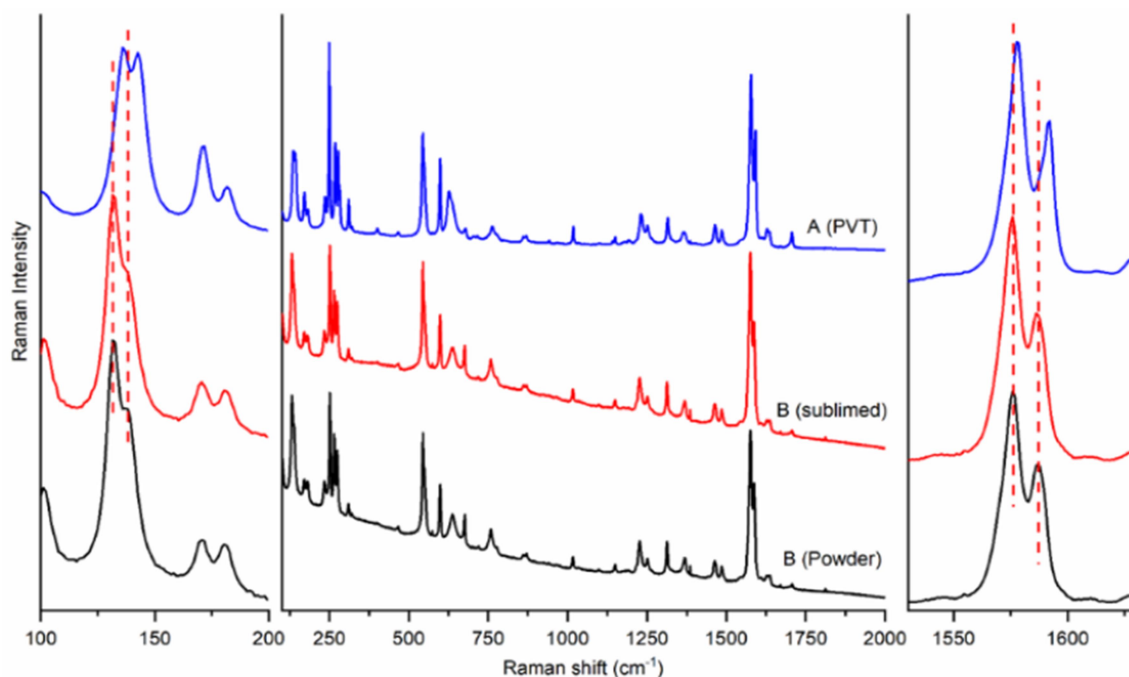


Figura 10- confronto tra gli spettri Raman dei due polimorfi A (blu) e B(rosso) e la polvere commerciale (nero) dove si nota che il polimorfo presente è il B

1.1.5 Il Chinacridone

La molecola del Chinacridone (5,12-Diidro-quino[2,3-*b*]acridina-7,14-dione) (**Figura 11**), nota in ambito commerciale con il nome di “Pigment Violet” appartiene a una classe di pigmenti organici ampiamente sfruttati a livello industriale con una produzione totale che supera le migliaia di tonnellate e con un giro di affari superiore a 100 milioni di euro annui²³. Il chinacridone è un pigmento di notevole importanza in quanto consente di ottenere tutte le tonalità di colore comprese tra il rosso e il violetto.

Il nome è stato usato nel 1896 per la prima volta da Niementowski per identificare una miscela di composti che fu separata solo in un secondo momento²⁴; per quanto riguarda la messa a punto della prima sintesi del Chinacridone si è dovuto attendere fino al 1926 quando Lesnianski, Czerski e Roczniki²⁵ ottennero il primo Chinacridone lineare in configurazione trans.

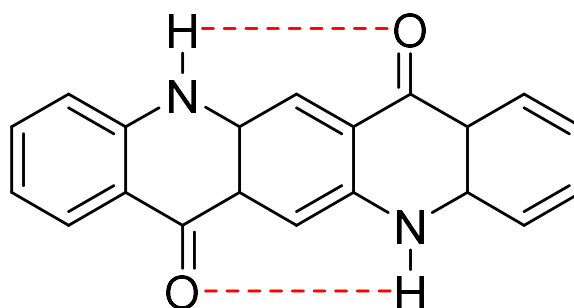


Figura 11- molecola del Chinacridone (in rosso sono evidenziati i legami-H della molecola)

1.1.5.1 Proprietà elettroniche del Chinacridone

La molecola di Chinacridone presenta una notevole resistenza al calore e agli agenti chimici, oltre che una buona stabilità alla luce.

Sotto l'aspetto strutturale, la molecola esibisce diverse analogie con il Pentacene (**Figura 12.**),

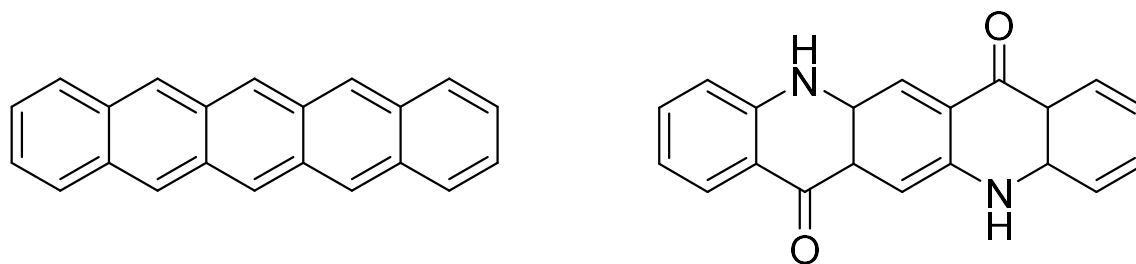


Figura 12-confronto tra la molecola del Pentacene e quella del Chinacridone

un semiconduttore organico oggetto di numerosi studi soprattutto per via delle interessanti proprietà di mobilità di carica, molto simili a quelle del silicio amorfo. Nonostante le somiglianze tra Chinacridone e Pentacene, nel primo si nota come la coniugazione degli elettroni π sia molto più debole a causa della presenza dei gruppi funzionali N-H e C=O presenti negli anelli che interrompono la coniugazione. Sebbene in passato ci fosse una diffusa tendenza a non considerare come potenziali semiconduttori organici tutte quelle molecole in cui la delocalizzazione elettronica non fosse estesa all'intera struttura molecolare o interrotta dalla presenza di gruppi funzionali, studi recenti sugli indigoidi hanno dimostrato che molecole di dimensioni contenute e con scarsa coniugazione, ma che presentano legami a idrogeno intra e inter-molecolari²⁶, possono esibire inaspettate proprietà di trasporto di carica ambipolare con mobilità comprese tra 0.01 e 0.4 cm²/Vs. Ipotizzando che valori così elevati si originino dalle importanti interazioni inter-molecolari che rinforzano l'interazione di π - π stacking nelle strutture cristalline di tutti questi sistemi, la ricerca si è orientata verso lo studio di composti con caratteristiche analoghe, come il Chinacridone e suoi derivati.

1.1.5.2 Le strutture cristalline del Chinacridone

Sono molti i lavori presenti in letteratura che fino al 2006 riportano informazioni, ricerche e studi sulle fasi e sui polimorfi del Chinacridone, tanto che è possibile identificare ben 13 strutture differenti, tutte caratterizzate mediante diffrazione ai raggi X da polveri.

Un singolo lavoro di Paulus²⁷ dopo aver analizzato tutte le ipotetiche strutture polimorfiche, è riuscito a ridurle a quattro etichettate come segue: α^I , α^{II} , β e γ . In **Tabella 3** si trovano tutti i principali parametri reticolari, eccetto quelli relativi alla struttura α^{II} , per la quale non sono ben definiti i parametri seppur la sua esistenza sia stata verificata dal diffrattogramma delle polveri.

Tabella 3-dati cristallografici delle tre strutture polimorfiche del Chinacridone

Fase cristallina	α^I	β	γ
Gruppo spaziale, Z	P1, Z = 1	P2 ₁ /c, Z = 2	P2 ₁ /c, Z = 2
a [Å]	3.802(2)	5.692(1)	13.697(9)
b [Å]	6.612(3)	3.975(1)	3.881(3)
c [Å]	14.485(6)	30.02(4)	13.4020(10)
α [°]	100.68(8)	90.0	90.0
β [°]	94.40(6)	96.76(6)	100.44(1)
γ [°]	102.11(5)	90.0	90.0
Volume [Å³]	346.7(1)	674.5(9)	700.6(7)
Temperatura [K]	293(2)	293(2)	293(2)

1.1.6 Transistor organici a effetto di campo

Gli OFET (organic field-effect transistor – transistor organici ad effetto di campo) sono dispositivi basati su materiali organici con caratteristiche di semiconduttore, ideati in alternativa ai transistor tradizionali basati sul silicio. Il primo OFET è stato fabbricato nel 1987 da Koezuka e collaboratori²⁸, utilizzando come materiale attivo organico un semiconduttore a base di politiofene, dando inizio ad una crescente attività di ricerca nel settore.

Un OFET è strutturalmente composto da tre elettrodi (gate, source e drain), un dielettrico e un materiale organico semiconduttore (OSC) che costituisce lo strato in cui avviene la conduzione delle cariche (**Figura 13**). In base alla disposizione dei tre elettrodi si possono individuare diverse configurazioni del dispositivo come illustrato in **Figura 13**.

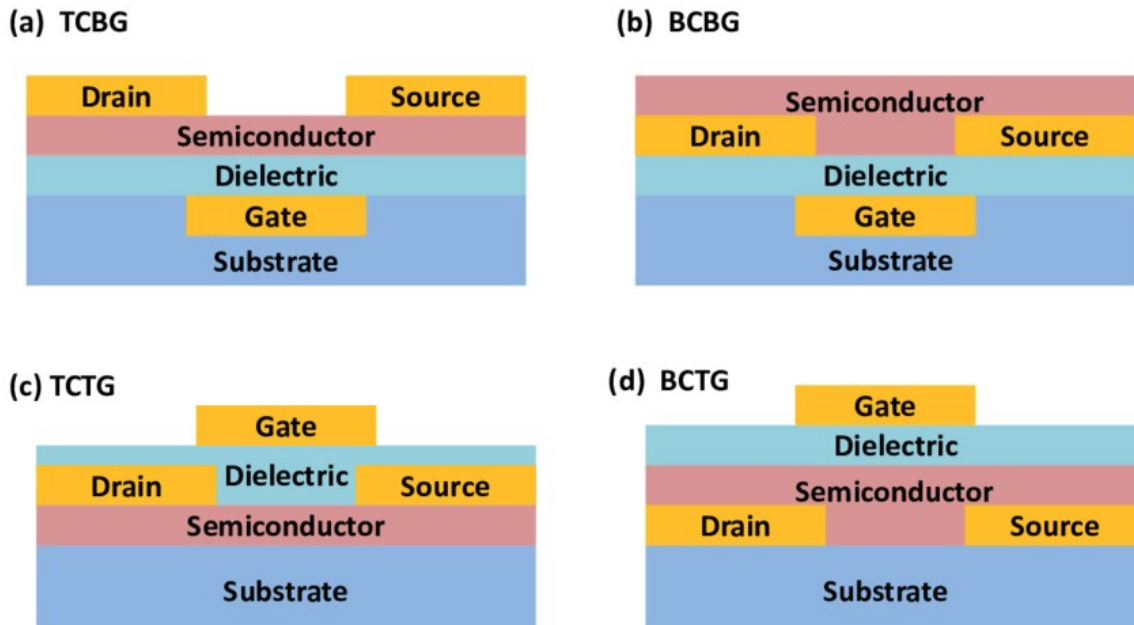


Figura 13- Schema di un OFET nelle tre possibili configurazioni: a) top-contact/bottom gate; b) bottom contact/bottom gate; c) top-contact/top gate; d) bottom-contact/top gate.

Una delle possibili disposizioni mostrate in **Figura 13b** di in un OFET è detta bottom-gate bottom-contact (BGBC) ed è la configurazione sperimentale dei dispositivi che abbiamo studiato in questo lavoro di tesi. In base alla tipologia del trasporto di carica, i semiconduttori organici possono essere classificati come tipo-p, se la carica trasportata è rappresentata da buche (cariche positive), come tipo-n, se le cariche sono rappresentate da elettroni (cariche negative) o come ambipolari se il materiale attivo è in grado di accumulare e trasportare sia cariche positive che negative. I semiconduttori di tipo-p sono quelli più comuni ed è per tale motivo che sono quelli più ampiamente studiati ed esibiscono anche le performance migliori. I semiconduttori di tipo-n sono meno comuni e mostrano svariati problemi di stabilità in condizioni normali in presenza di ossigeno e/o umidità²⁹. I materiali classificati ambipolari sono molto ricercati soprattutto quelli con una ambipolarità bilanciata tra conduzioni di tipo-n e tipo-p. Negli OFET che sfruttano semiconduttori di tipo-p, il gate applica un voltaggio negativo che polarizza il dielettrico e induce una densità di carica positiva all'interfaccia OSC-dielettrico formando un canale di conduzione. Successivamente alla formazione del canale di conduzione, applicando un voltaggio negativo al drain le cariche indotte fluiscono dal source verso il drain e si genera una corrente di cariche negative. Parametri fondamentali da tenere in considerazione per la caratterizzazione elettrica di un OFET sono: V_G , che rappresenta il potenziale applicato al gate; V_{DS} , potenziale tra i contatti source e drain; V_{th} , il voltaggio di soglia dove il transistor si accende e μ , definita come la mobilità delle cariche nel canale di

conduzione. In **Figura 14a** è riportato l'output caratteristico di un ideale OFET, dove è possibile identificare tre distinti regimi di funzionamento (**Figura 14b**).

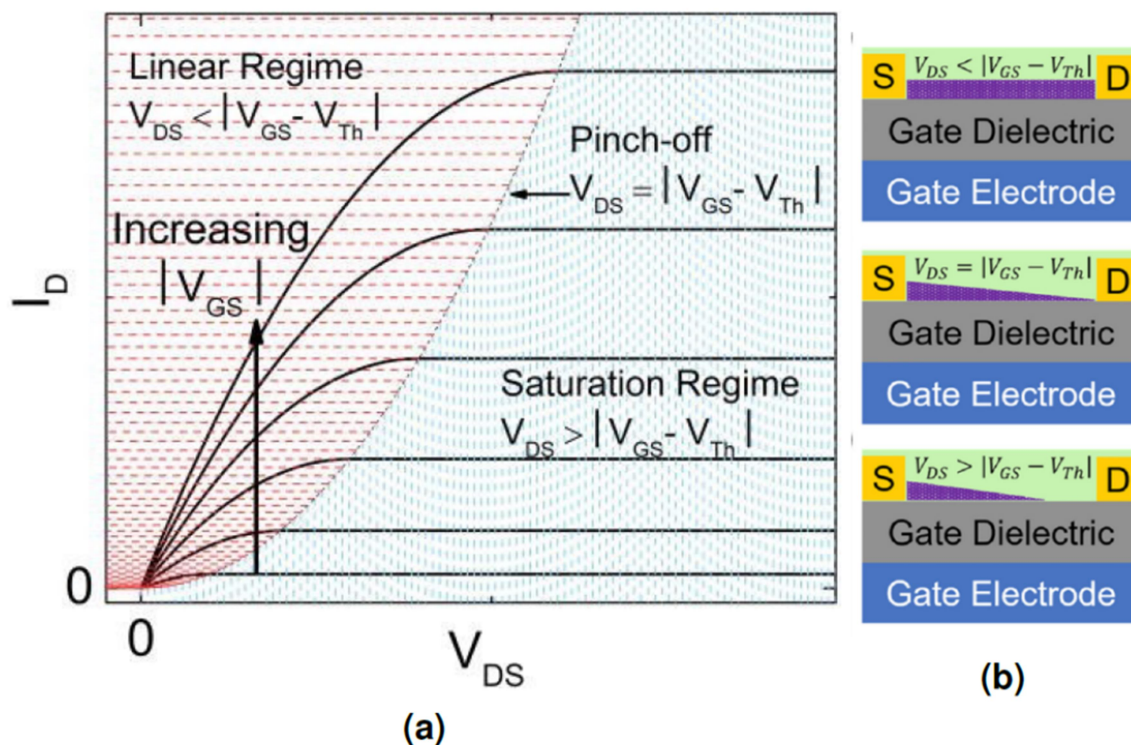


Figura 14- Figure 14a) tipico grafico “output” per la caratterizzazione di un dispositivo OFET in condizioni ideali (I_D in funzione di V_{DS} , con V_{GS} costante); 14b) regimi di funzionamento di un OFET.

Per piccoli valori del voltaggio del drain ($V_D < |V_G - V_{th}|$) il dispositivo opera in regime lineare (I_D è proporzionale a V_D) e la densità di carica lungo tutto il canale è uniforme (**Figura 14b** in alto). Quando il valore di $V_D = |V_G - V_{th}|$, l'area nell'intorno del contatto drain inizia a impoverirsi di cariche e questo stadio viene definito come regime di “pinched off” (**Figura 14b**, medio). Per grandi valori di voltaggio del drain invece ($V_D > |V_G - V_{th}|$), il dispositivo entra in regime di saturazione e a questo punto, la corrente al drain è indipendente da V_D e questo regime viene definito di saturazione (**Figura 14b** in basso). In base al regime in cui lavora il dispositivo è possibile estrapolare dalla curva I_D in funzione di V_G , definita in gergo curva caratteristica di transfer, la tensione di soglia (V_{th}) e la mobilità del semiconduttore (μ). Considerando un funzionamento in regime di saturazione la curva caratteristica tipica di un OFET appare come riportata in **Figura 15**.

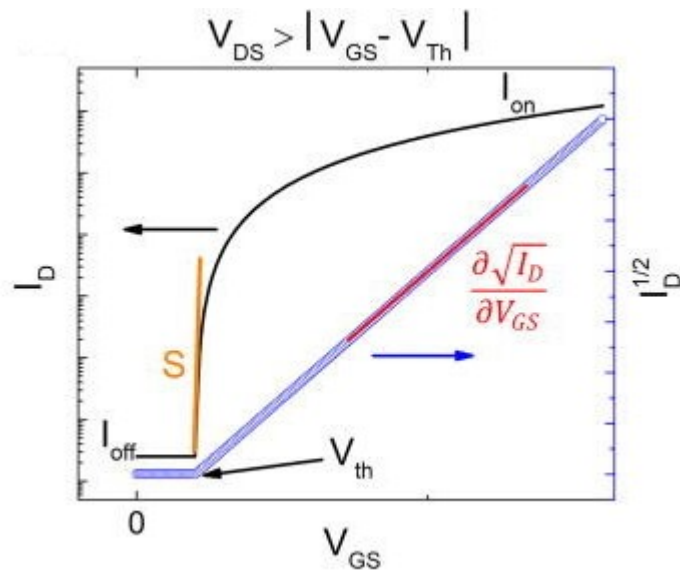


Figura 15- Curva caratteristica in regime di saturazione per un dispositivo OFET³⁰

In regime di saturazione la corrente I_D diviene indipendente da V_D e l'equazione che ne descrive l'andamento è la seguente:

$$I_D = \frac{W}{2L} \mu C (V_G - V_{th})^2$$

dove W e L rappresentano la ampiezza e la lunghezza del canale di conduzione della corrente, C la capacità per unità di carica per unità di area del dielettrico e μ la mobilità, definita come la velocità di spostamento dei portatori di carica per unità di campo elettrico ed è il parametro fondamentale per valutare le prestazioni del transistor. Plottando $|I_D|^{1/2}$ in funzione di V_G e interpolando linearmente, il voltaggio di soglia è dato dall'intercetta mentre la mobilità in regime di saturazione può essere calcolata dalla seguente relazione:

$$\mu = \frac{2L}{WC} \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2$$

dove $\left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)$ rappresenta la pendenza della regressione lineare.

Altro parametro che si utilizza per valutare la prestazione di un dispositivo è il rapporto della corrente in stato di off e quella in stato di on ($I_{on/off}$). Valori target per i parametri $I_{on/off}$ e V_{th} per definire un buon materiale semiconduttore sono rispettivamente 10^6 e 0 V^{30} .

2 Scopo della tesi

Questo lavoro di tesi si è focalizzato sulla preparazione e sulla caratterizzazione di film di Indaco e di chinacridone ottenuti da soluzione, che sono i preferiti per applicazioni industriali. Per la caratterizzazione dei film, con le procedure che esporremo di seguito, si è utilizzata la microscopia Raman, che ci ha permesso di identificare la natura della fase cristallina presente.

Come già accennato, Indaco e Chinacridone sono fortemente insolubili a causa dei forti legami a idrogeno che li caratterizzano, e i film ottenuti per deposizione diretta di loro soluzioni contengono troppo poco materiale, in forma disorganizzata e con morfologie caratterizzate da elevata disomogeneità. Film con le caratteristiche necessarie per costruire OFETs sono cresciuti da vapore, ma il processo è costoso e non banale. Il problema della scarsa solubilità può essere risolto mediante una reazione di protezione dei gruppi amminici presenti sulle molecole in questione con gruppi protettori termolabili³¹. Una volta depositato su substrato, il pigmento originale può essere rigenerato per riscaldamento del film. Il gruppo protettore utilizzato è il ter-butilossicarbonil (^tBoc), correntemente usato per rendere solubili pigmenti anche in processi industriali.

L'indagine si colloca all'interno di un progetto più ampio sviluppato nel gruppo di ricerca in cui è stato svolto il tirocinio, relativo alle fasi solide (polimorfi) di indigoidi e di altri pigmenti di interesse tecnologico con lo scopo di fornire un metodo di discriminazione spettroscopica non ambiguo e non distruttivo dei polimorfi di questi sistemi. Infatti lo spettro dei modi Raman reticolari (fononi), che cadono nello spettro vibrazionale a bassi numeri d'onda ($10\text{--}150\text{ cm}^{-1}$), è determinato dal debole campo di forze intermolecolari del cristallo molecolare ed è pertanto dipendente dal modo in cui le molecole si organizzano nella cella elementare. In questo senso, i fononi sono veramente l'impronta digitale della struttura cristallina.

Il lavoro di tesi ha reso necessari una serie di passaggi. Innanzitutto, si è proceduto alla sintesi dei ^tBoc-Indaco e ^tBoc-Chinacridone, successivamente studiati per via spettroscopica in forma di singolo cristallo, per ottenerne gli spettri Raman di riferimento. Su tutti i derivati si sono effettuati test di solubilità per una scelta oculata dei solventi da usare nelle deposizioni. I film sono stati preparati con varie tecniche (spin coating, drop-casting, dip coating, BAMS), caratterizzandoli ogni volta al Raman e controllandone la morfologia al microscopio ottico. Infine, sono stati sottoposti a riscaldamento, cercando di mettere a punto le condizioni che permettessero la decomposizione del derivato, senza provocare la rimozione del composto di partenza dal substrato per sublimazione o per decomposizione stessa.

L'analisi in microscopia Raman ci ha permesso di valutare la qualità dei film ottenuti in termini di omogeneità e cristallinità. I risultati ottenuti per i film di Indaco sono molto promettenti per quanto riguarda le deposizioni effettuate con la tecnica BAMS, anche se il processo di ripristino del composto originale dal derivato solubile deve essere ancora ottimizzato. Inoltre, abbiamo confermato che su substrato cresce soltanto il polimorfo B, a conferma di quanto già verificato con altri metodi di fabbricazione di film. La fabbricazione di film di chinacridone ha dato risultati soddisfacenti con molti metodi di deposizione. Si è inoltre constatato che in questo caso il substrato seleziona e stabilizza il polimorfo α' , noto per essere metastabile in fase bulk.

La tesi è organizzata nel modo seguente. Il capitolo 3 descrive i metodi utilizzati per la fabbricazione dei film, descrivendone in modo qualitativo il principio fisico; il Capitolo 4 è dedicato alla descrizione della tecnica di misura, mentre i risultati per i due pigmenti studiati sono riportati nel capitolo 4. Le brevi conclusioni sono date nel capitolo 5.

3 METODI SPERIMENTALI

3.1 Metodi di crescita di film policristallini

Una parte fondamentale di questo lavoro di tesi consiste nell'ottimizzazione di processi per la fabbricazione di film sottili organici da soluzione per applicazioni su larga scala di dispositivi basati su materiali molecolari. Questa particolare classe di tecniche di deposizione ha svariati risvolti applicativi a livello industriale dal momento che: soddisfa l'esigenza di ricoprire ampie superfici di substrato, caratteristica necessaria per le produzioni su larga scala; soddisfa l'esigenza di un abbassamento generale dei costi di fabbricazione in quanto sono eliminate le strumentazioni che forniscono alte temperature e basse pressioni, indispensabili per creare film depositati da vapore, in cui il vapore del composto a bassa pressione viene depositato su un substrato termostato.

Nel processo di fabbricazione dei dispositivi OFET, uno dei passaggi più importanti è la deposizione dell'OSC³². Da un lato, ciò può essere ottenuto attraverso la crescita di un singolo cristallo, in cui il materiale organico forma una struttura altamente pura, priva di difetti, garantendo così prestazioni elevate. Tuttavia, la tecnica di deposizione che sfrutta la crescita di un cristallo singolo risulta non ottimale in quanto difficile da controllare e non adatta alle produzioni industriali. In alternativa quindi, lo strato di semiconduttore può essere realizzato come un film sottile policristallino depositato dalla soluzione o evaporazione termica in alto vuoto. Oggi esiste una vasta gamma di tecniche basate sulla deposizione di film da soluzione,

che consentono la fabbricazione di strati ad ampia area attiva in condizioni ambientali, nonostante il calo di prestazioni provocato ai confini del grano e ad altri difetti

Le tecniche di deposizione di film da soluzione utilizzate in questo lavoro sono quattro: drop-casting, spin-coating, dip-coating e Bar assisted meniscus shearing (BAMS). Nella trattazione verrà inclusa anche la descrizione del processo di deposizione di film da fase vapore per confronto, in quanto è inoltre una tecnica ampiamente utilizzata dal gruppo di ricerca presso cui è stato svolto il lavoro di tesi.

3.1.1 Drop casting

La preparazione di un film sottile mediante tecnica drop-casting (**Figura 16**) consiste nella deposizione della soluzione utilizzando una pipetta Pasteur o una micro-pipetta. La soluzione depositata può essere lasciata inalterata o se ne può modificare la forma e le dimensioni con la punta della pipetta in modo da cambiarne spessore e superficie esposta all'aria o ai vapori del solvente utilizzato. Lo scopo è di ottenere un film cristallino per evaporazione del solvente stesso. La velocità di evaporazione del solvente è un fattore determinante e può influenzare le proprietà del film: se il processo è lento, prevarrà il fenomeno dell'accrescimento su quello della nucleazione, quindi in condizioni di equilibrio termodinamico saranno presenti pochi nuclei dai quali accrescono i cristalli; viceversa se il processo è veloce sarà favorita la nucleazione e quindi in condizioni cinetiche si avrà un alto numero di nuclei, con domini cristallini molto piccoli e la possibile crescita di fasi metastabili.

Altri parametri che occorre controllare in quanto determinano le proprietà del film poiché agiscono sul processo di evaporazione del solvente sono: concentrazione della soluzione e temperatura di substrato e soluzione.

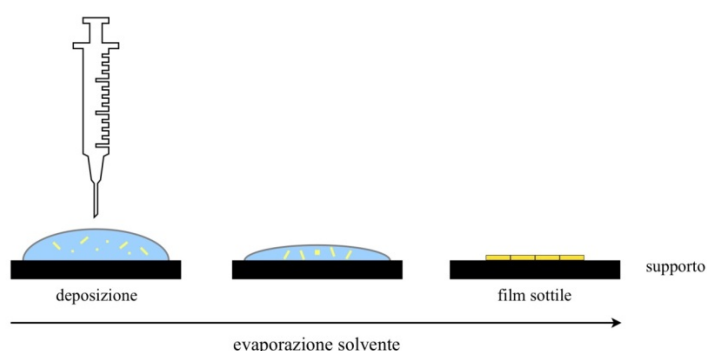


Figura 16-schema di deposizione e formazione di film per drop-casting

3.1.2 Spin-coating

Lo spin-coating è una delle tecniche più comuni per l'applicazione di film su substrati (**Figura 17**). È utilizzata in un'ampia varietà di processi industriali e settori tecnologici. Il principale vantaggio del metodo consiste nella semplicità dell'apparato sperimentale e nella velocità del processo di ottenimento di film uniformi, di spessore variabile da nanometri fino a micrometri.

La tecnica dello spin coating prevede la deposizione di una quantità desiderata di soluzione su un substrato che in un secondo momento viene fatto ruotare controllando velocità, accelerazione e tempo. Questo processo sfrutta la forza centrifuga che agisce sulla soluzione che spinta verso i bordi del substrato lo ricopre uniformemente ottenendo un film omogeneo.

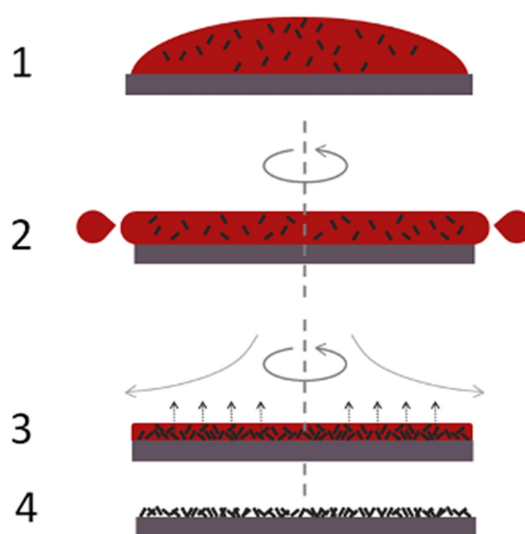


Figura 17-schema di deposizione e formazione di film per spin-coating

L'alta velocità di rotazione del substrato fa sì che la forza centripeta combinata con la tensione superficiale della soluzione induca il liquido a ricoprire l'intera area del substrato.

Il campo di applicazioni della tecnica dello spin coating è molto ampio. Il metodo viene impiegato sia per ricoprire piccoli substrati (pochi mm^2) sia per grandi substrati come pannelli delle TVs (metri o più di diametro). È anche utilizzata per coprire substrati impiegati poi come isolanti, semiconduttori organici, metalli sintetici, nanomateriali, precursori metallici e ossidi metallici ecc.

Lo svantaggio principale di questa tecnica è dovuto al fatto che permette la lavorazione discontinua di un solo substrato alla volta quindi il volume di produzione non può che essere basso se paragonato ad altre tecniche di deposizione come InkJet oppure roll-to-roll³³. Inoltre l'elevata velocità di evaporazione del solvente può provocare un calo delle prestazioni per

alcune nano-tecnologie in cui è richiesto un alto grado di cristallinità delle molecole depositate (OFETs di piccole molecole). Non da trascurare è l'enorme quantità di materiale che viene sprecato, Infatti, a quantità di soluzione effettiva che rimane sul substrato non è superiore al 10% di quella che viene depositata inizialmente³⁴.

3.1.3 Dip-coating

La deposizione di film per immersione è un processo di rivestimento industriale da soluzione che viene utilizzato, ad esempio, per fabbricare prodotti come tessuti spalmati e rivestimenti speciali, ad esempio nel campo biomedico (**Figura 18**). La deposizione per immersione è anche comunemente usata nella ricerca accademica, dove molti progetti di ingegneria chimica e ricerca sui nanomateriali utilizzano questa tecnica per creare rivestimenti a film sottile. Uno dei principali vantaggi è la possibilità di rivestire un oggetto 3D, che viene semplicemente inserito e rimosso dal bagno di rivestimento³⁵. L'immersione può essere singola oppure ripetuta, consentendo la deposizione di uno o più film successivi fino al raggiungimento del grado di ricoprimento richiesto dalle specifiche. Il dip-coating viene utilizzato come alternativa alla tecnica dello spin-coating, per produrre film sottili da precursori sol-gel su substrati piatti o di forma cilindrica.

Il processo previsto dalla tecnica del dip-coating può essere schematizzata in cinque fasi:

- Immersione: il substrato viene immerso nella soluzione del materiale di rivestimento a velocità costante.
- Avvio: il supporto è mantenuto all'interno della soluzione per un intervallo di tempo stabilito.
- Deposizione: uno strato sottile di soluzione si deposita sul substrato mentre viene estratto. L'estrazione viene effettuato a velocità costante. La velocità determina lo spessore del rivestimento (un ritiro più rapido produce materiale di rivestimento più spesso).
- Drenaggio: il liquido in eccesso viene drenato dalla superficie.
- Evaporazione: il solvente evapora dal liquido, formando lo strato sottile. Per i solventi volatili, come gli alcoli, l'evaporazione inizia già durante le fasi di deposizione e drenaggio

Il processo del dip-coating è continuo, per cui i passaggi vengono eseguiti direttamente in sequenza uno dopo l'altro³⁶.

Lo stato finale di un prodotto mediante la tecnica del dip-coating dipende da diversi fattori: funzionalità della superficie iniziale del substrato, tempo di immersione, velocità di prelievo, numero di cicli di immersione, composizione della soluzione, concentrazione e temperatura, numero di soluzioni in ciascuna immersione (se si prevede la deposizione di materiali diversi) e umidità ambientale. La tecnica del rivestimento ad immersione può dare film uniformi e di alta qualità anche su forme voluminose e complesse.

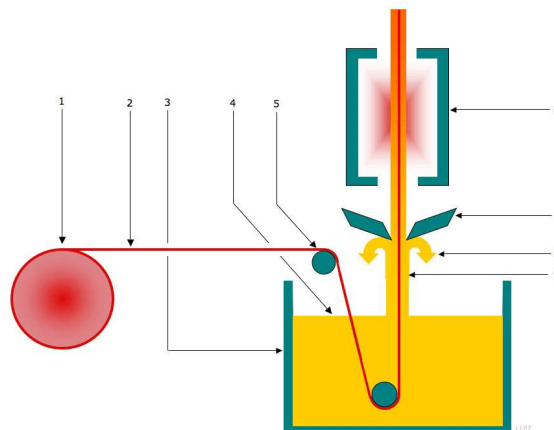


Figura 18-Schema di deposizione e formazione di film per dip-coating

3.1.4 BAMS

Il BAMS (Figura 19) si è dimostrato un metodo efficace per la fabbricazione di transistor a film sottile³⁷ con deposizione del materiale organico da soluzione direttamente sullo strato di dielettrico (nel nostro caso SiO₂ termico).

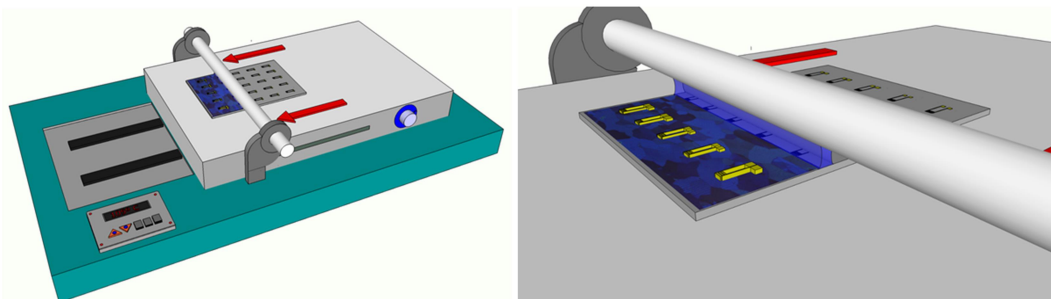


Figura 19-Schema di deposizione dei film con tecnica BAMS

Questa tecnica utilizza una barra metallica cilindrica liscia posizionata a circa 300 μm sopra un substrato riscaldato, che si muove con velocità controllata e variabile a seconda del materiale e dalle caratteristiche del film richieste. La soluzione contenente il semiconduttore viene depositata tra la barra e il substrato formando un menisco che viene spostato dalla barra in modo uniforme lasciando dietro di sé un film omogeneo. Il riscaldamento del substrato favorisce l'evaporazione del solvente promuovendo così la cristallizzazione del materiale. In questo modo il film organico viene prodotto in un singolo step, tuttavia nella sua formazione intervengono vari fenomeni. La formazione del menisco è favorita dalle forze capillari che confinano il menisco tra la barra e il substrato e il costante movimento della barra stessa trascina la soluzione lasciando dietro di sé un film di soluzione. La formazione del menisco è la parte cruciale del processo e un fattore decisivo è rappresentato dalla bagnabilità della soluzione, ovvero la capacità della soluzione di mantenere il contatto con la superficie solida del substrato. Infine, il riscaldamento del substrato provoca l'evaporazione del solvente, portando a sovrasaturazione il sistema e promuovendo la nucleazione eterogenea e la crescita di più domini cristallini. Quando si deposita uno strato semiconduttore organico mediante una tecnica basata sull'utilizzo di soluzioni, incluso il BAMS, una strategia sempre più comune è quella di miscelare l'OSC con un isolante polimerico amorfo³⁸. Questo approccio ha consentito, in molti casi, di ottenere miglioramenti relativi alla stabilità e alle prestazioni degli OFET promuovendo e migliorando la cristallizzazione dell'OSC durante il processo di shearing³⁹. È stato dimostrato che l'utilizzo di soluzioni con l'aggiunta di matrici polimeriche promuove una separazione di fase verticale incapsulando il materiale attivo proteggendolo dall'effetto dell'ossigeno e dell'umidità. A seconda della scelta del semiconduttore, dell'isolante polimerico e dei parametri di deposizione, la separazione di fase verticale può essere più o meno efficace.

3.1.5 Deposizione da fase vapore

La deposizione fisica da vapore o Physical Vapor Deposition (**Figura 20**), abbreviata in PVD, è un metodo per la deposizione di film sottili sottovuoto, molto diffusa per la fabbricazione di dispositivi elettronici, ma anche frequentemente utilizzata ad esempio per la creazione di specchi, ottenuti depositando un sottile strato d'alluminio su una lastra di vetro. In questo la tecnica ha una importanza tecnologica che risale a molti secoli fa.

I processi di *Physical Vapor Deposition* (PVD) (**Figura 20**) sono processi di deposizione nei quali il materiale viene evaporato da una sorgente solida o liquida in forma di atomi o molecole e trasportato in forma vapore attraverso un ambiente sottovuoto o plasma fino al substrato dove

avviene la condensazione. Generalmente il PVD viene impiegato per creare rivestimenti di poche decine o centinaia di nanometri, per depositi a strati differenti (*multilayer*), per film composti da leghe a percentuale variabile (*graded composition deposit*); le forme del substrato possono variare da piatte a geometrie molto complesse come oggetti di decoro o utensili; il *rate* (velocità) di crescita del deposito varia a seconda dei casi da 0.1 a 10 nm al secondo. Il PVD può essere usato per creare sia film elementari o leghe ma anche rivestimenti di composti attraverso le cosiddette deposizioni reattive: in tali processi i composti si formano attraverso una reazione chimica che avviene tra materiale che andiamo ad evaporare e l'ambiente gassoso creato in camera ad esempio con l'immissione di azoto, se si vogliono creare dei nitruri, od ossigeno, nel caso di deposizioni di ossidi.

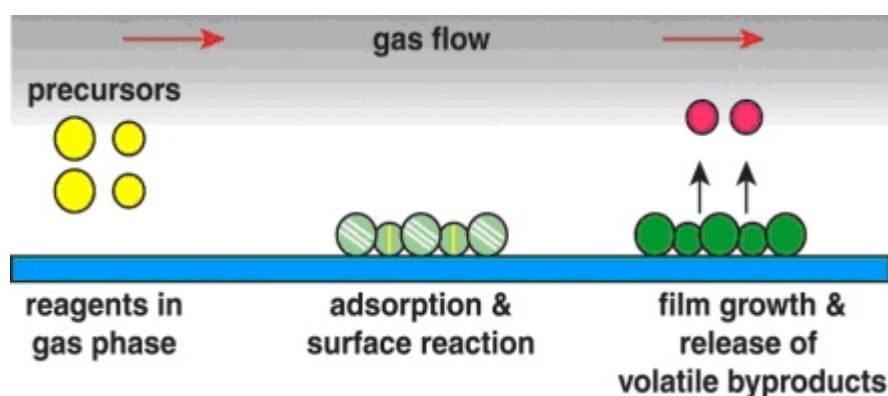


Figura 20-Schema di deposizione e formazione di film per PVD

3.1.6 Il problema della solubilità nell'Indigo e nel Chinacridone

I pigmenti organici sono coloranti che per definizione sono insolubili nel mezzo in cui vengono applicati. In tutti i casi, i pigmenti organici industriali devono la loro scarsa solubilità a forti interazioni intermolecolari, quali interazioni π - π e legami a idrogeno. Da questo fenomeno non sono esclusi Indaco e Chinacridone, nei quali l'idrogeno della funzionalità amminica crea dei legami a idrogeno molto forti con l'ossigeno della funzionalità carbonilica rendendo entrambe le molecole (Indaco e Chinacridone) insolubili nella maggior parte dei comuni solventi organici e in acqua.

3.1.7 Il legame a idrogeno

Linus Pauling nel 1940 scrisse: "Negli ultimi anni è stato riconosciuto che in determinate condizioni un atomo di idrogeno è attratto da forze piuttosto forti su due atomi, anziché su uno solo, in modo che possa essere considerato un legame tra loro." Nei 70 anni trascorsi da Pauling, molte interazioni non-covalenti caratteristiche della chimica organica strutturale sono

state classificate come legami-H, creando una difficoltà nel fornire una definizione soddisfacente e comprensiva di ciò che costituisce un legame-H⁴⁰. Una spiegazione utile è forse fornita da Peter Atkins nel 1989, "Un legame a idrogeno è un legame formato da un atomo di idrogeno che giace tra due atomi fortemente elettronegativi". Esistono molti tipi di legami H, che abbracciano una vasta gamma di energie e geometrie dei legami. Un atomo di idrogeno può essere condiviso tra un "donatore di legame H" e un "accettore di legame H", una molecola con coppie solitarie di elettroni. Il carattere del donatore di legame H aumenta con l'acidità, mentre il carattere di accettore del legame H aumenta con basicità. Tale interazione può comportare un'interazione di più accettori del legame H che interagiscono con un singolo donatore.

I legami H più forti sono tipicamente più deboli della maggior parte dei legami covalenti, con energie dell'ordine delle 5-6 kcal/mol, ma sono significativamente più forti delle interazioni di Van der Waals, le cui energie di legame non superano le 5 Kcal/mol

3.1.8 La soluzione al problema della solubilità

In questo lavoro di tesi ci si è proposti di trovare una metodologia per la fabbricazione di film sottili di tali pigmenti organici utilizzando metodi a basso costo e scalabili industrialmente e ciò ne richiede una funzionalizzazione chimica, relativamente semplice e che non influenzi le proprietà elettriche, per aumentarne la solubilità e permetterne la lavorazione da soluzione. Il metodo impiegato in questo lavoro per rendere solubili Indaco e Chinacridone è quello suggerito da Glowacki³¹ che consiste nell'eseguire una reazione di protezione della funzionalità amminica del substrato utilizzando il ^tBoc (sotto forma di ^tBoc₂O), che è un noto gruppo protettore termolabile per le ammine, ottenendo un derivato dell'Indaco (e del Chinacridone) altamente solubile (**Figura 21**). L'utilizzo del ^tBoc come gruppo protettore per ottenere derivati solubili nasce negli anni 90, quando i ricercatori di *Ciba-Geigy* impiegarono il gruppo ^tBoc per ottenere pigmenti solubili di diketopirrolopirroli, consentendo la dissoluzione del pigmento in matrici organiche, a cui seguì un riscaldamento per produrre il pigmento stabile⁴¹. Questo metodo è stato oggetto di brevetto del 1993 per una vasta gamma di i pigmenti, incluso l'Indaco⁴².

L'indicatore principale riguardo al completamento della reazione di protezione è identificabile nel colore del prodotto. Sia per l'Indaco che per il Chinacridone si osserva uno shift dei colori della molecola funzionalizzata rispetto a quella originale (da blu a rosso per l'Indaco, da rosso a giallo per il Chinacridone).

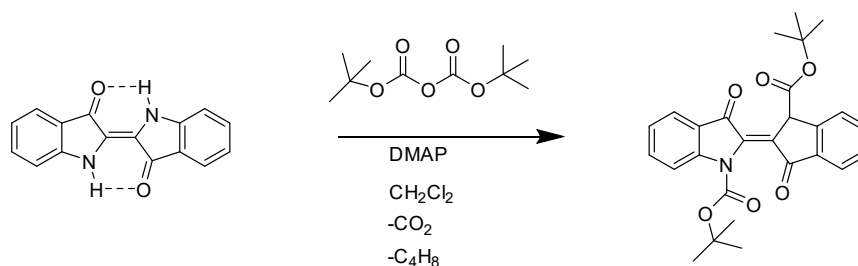


Figura 21-Schema di reazione di protezione dell'Indaco con il ^tBoc

Per ripristinare la struttura dei pigmenti nella loro forma originaria (sia per l' Indaco che per il Chinacridone il procedimento è assolutamente analogo) è sufficiente sfruttare la termolabilità del gruppo protettore, somministrando una sufficiente quantità di calore. A una temperatura tra i 150°C e i 200°C, come si nota dalla TGA di **Figura 22**, il ^tBoc si decompone in forma gassosa come CO₂ e isobutene (**Figura 23**).

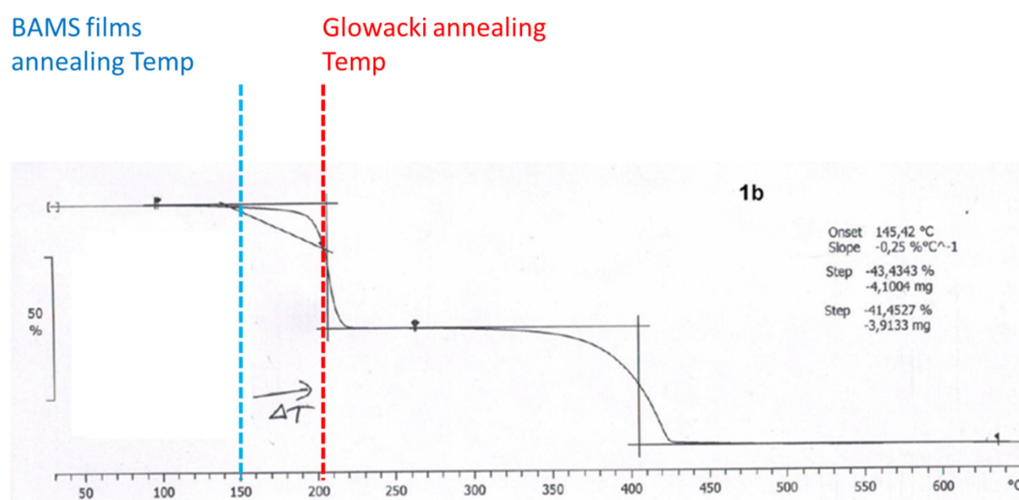


Figura 22- analisi termogravimetrica su molecola di ^tBoc-Indaco

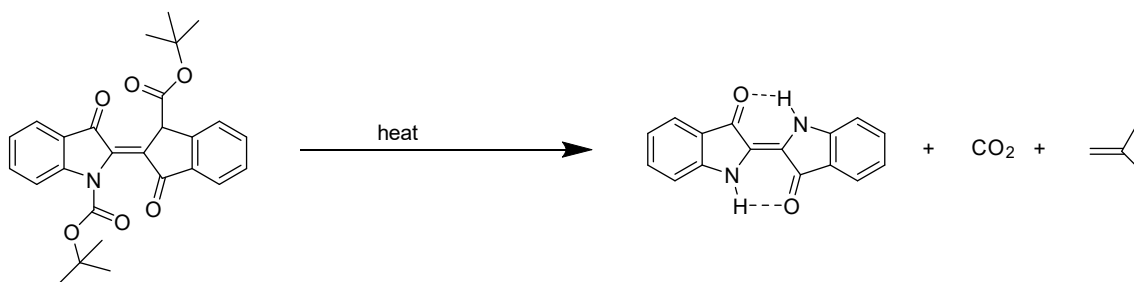


Figura 23-Schema di eliminazione del gruppo protettore termolabile

4 Tecniche di caratterizzazione

4.1 Spettroscopia Raman

4.1.1 Principi dell'effetto Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica spettroscopica alternativa alle comuni tecniche di assorbimento ed emissione. Il processo fisico grazie al quale si ottengono gli spettri Raman è quello della diffusione anelastica del fotone incidente emesso dalla sorgente da parte della molecola campione. L'interazione tra il fotone e la molecola può dare luogo a tre differenti fenomeni (**Figura 24**): il primo prevede che il fotone ceda parte della sua energia alla molecola e venga rimesso quindi con un'energia inferiore a quella che possedeva in origine (scattering anelastico Stokes); il secondo prevede che non ci sia scambio di energia tra molecola e fotone (scattering elastico); il terzo prevede che la molecola, che si trova in uno stato eccitato, ceda parte della sua energia al fotone che viene dunque rimesso con un'energia superiore a quella di origine (scattering anelastico Anti-Stokes).

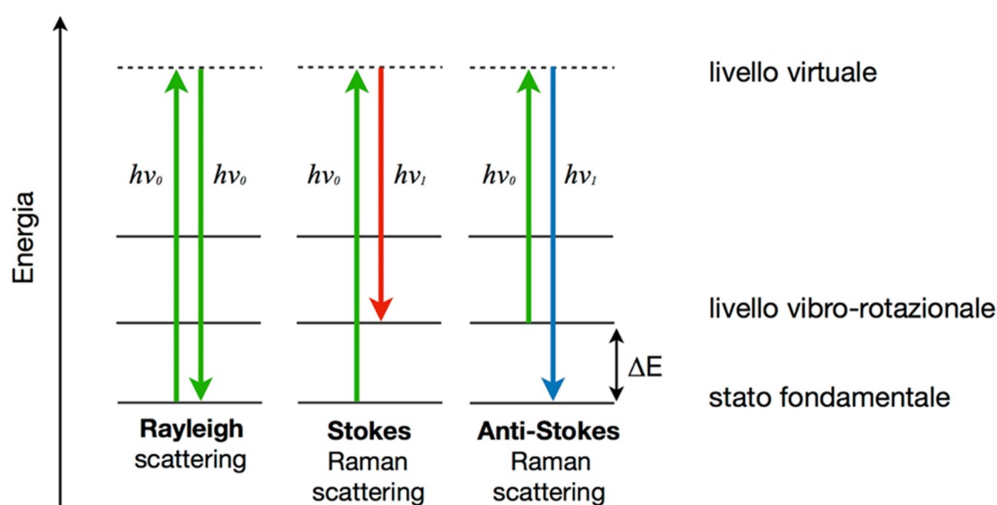


Figura 24-Schema delle possibili tipologia di scattering

Da un punto di vista classico le righe Raman (**Figura 25**) possono essere spiegate introducendo il concetto di polarizzabilità, ovvero la facilità con cui la nube elettronica della molecola si distorce sotto l'effetto di un campo elettrico. Una molecola sottoposta a un campo elettrico E acquista un dipolo indotto $\mu = \alpha E$ dove α è la polarizzabilità, grandezza che dipende dall'orientazione e dalle caratteristiche geometriche della molecola, per cui se la molecola

vibra con frequenza ω , la polarizzabilità è modulata con la stessa frequenza: $\alpha(t)=\alpha_0+\alpha_1\cos(\omega t)$ dove α_0 è detta polarizzabilità statica (con molecola a riposo) mentre α_1 è l'ampiezza di oscillazione della polarizzabilità. Anche il campo elettrico oscilla, con frequenza Ω : $E(t)=E_0\cos(\Omega t)$. Avremo quindi:

$$\mu(t)=\alpha(t) E(t)=(\alpha_0 + \alpha_1 \cos \omega t) E_0 \cos \Omega t = \alpha_0 E_0 \cos \Omega t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 [\cos(\Omega + \omega)t + \cos(\Omega - \omega)t]$$

Si può notare che il momento di dipolo ha tre componenti: la prima a sinistra oscilla a frequenza incidente Ω senza modifiche (riga Rayleigh). Le altre due componenti sono spostate a frequenze $\Omega - \omega$ e $\Omega + \omega$ (rispettivamente righe Stokes e anti-Stokes). Queste ultime due componenti sono osservabili solo se $\alpha_1 \neq 0$, ovvero solo se la polarizzabilità cambia mentre la molecola vibra.

Poiché μ ed E sono due vettori, l'equazione $\mu = \alpha E$ sembra indicare che α sia uno scalare e che μ e E siano sempre paralleli, ma in realtà α è una matrice 3x3. Questo aspetto è fondamentale per capire che come la rotazione di una molecola possa modificarne la polarizzabilità. Solo se la polarizzabilità è anisotropa si può osservare una transizione rotazionale in spettroscopia Raman.

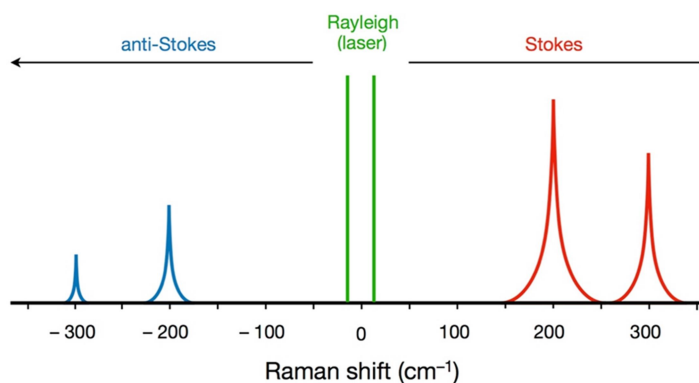


Figura 25-Esempio esemplificativo di uno spettro Raman

4.1.2 I modi vibrazionali dei cristalli molecolari

Riguardo agli spettri Raman in stato solido, un approccio comune è quello di etichettare con una distinzione netta le vibrazioni del cristallo, distinguendole in vibrazioni reticolari e vibrazioni molecolari. In senso stretto, questa distinzione non è corretta, dal momento che nei solidi tutte le vibrazioni possiedono una descrizione teorica comune che nasce dalla periodicità del sistema. Tutte le bande dello spettro vibrazionale di un solido (Figura 26) si originano da $3NZ$ modi (o quanti) vibrazionali chiamati fononi, associati a onde definite sulla periodicità del

reticolo e propagantesi in tutto il cristallo (Z = numero di molecole per cella unitaria del cristallo; N = numero di atomi componenti la singola molecola). A ognuno dei $3NZ$ fononi corrisponde una branca in \mathbf{k} , vettore d'onda, che indica la dipendenza dell'energia (o frequenza) del modo dal vettore d'onda stesso: $3NZ - 3$ di queste bande vengono definite ottiche, mentre 3 vengono chiamate acustiche e per $k = 0$ corrispondono al moto traslazionale dell'intero cristallo. Di fatto, nei cristalli molecolari è comunque utile distinguere fra due tipi di vibrazioni: vibrazioni intra-molecolari, dette anche modi interni, che corrispondono alle vibrazioni della molecola libera (presente in fase gas o in soluzione) e le cui frequenze ne differiscono in genere molto poco; vibrazioni esterne (dette anche fononi reticolari o semplicemente fononi) con cui si indica il movimento oscillatorio delle molecole intorno alle loro posizioni di equilibrio⁴³. Rispetto ai modi esterni, i modi interni sono caratterizzati da frequenze più elevate. Questa è una conseguenza del fatto che tali modi si originano dal campo di forze dei forti legami di tipo chimico della molecola, e vengono solo "accoppiati" attraverso il cristallo. Nel caso dei fononi reticolari, sono le molecole intere, trattate in prima approssimazione come unità rigide, che traslano e ruotano. Le frequenze dei fononi reticolari dei cristalli molecolari organici sono, di regola, non solo inferiori alle energie dei modi interni, ma anche alle frequenze dei fononi in cristalli covalenti come diamante e silicio. Ciò è dovuto sia alla grande massa e agli elevati momenti di inerzia delle molecole organiche, sia alle deboli forze intermolecolari di van der Waals che ne tengono insieme il cristallo. L'effetto della suddivisione fra vibrazioni comporta che $(3N - 6)Z$ branche corrispondano a vibrazioni intra-molecolari e $6Z$ a fononi reticolari. Cosa avviene realmente durante una vibrazione nel solido? E' necessario vedere la vibrazione come una complessa combinazione di spostamenti atomici nelle tre dimensioni, tenendo conto che le molecole in un cristallo sono vincolate alla loro posizione di equilibrio e quindi gli spostamenti da tale posizione sono piccoli. Il fenomeno in questione è di tipo dinamico, ovvero mostra una dipendenza dal tempo, e la vibrazione si identifica con il moto collettivo di tutti gli atomi, le cui posizioni cambiano periodicamente nel tempo all'interno della singola cella e in tutte le celle, secondo una relazione di fase dettata dal vettore d'onda \mathbf{k} . Per valori del vettore d'onda $\mathbf{k} = 0$, tutte le celle cristalline oscillano in fase, e quindi gli atomi uguali di tutte le celle si muovono allo stesso modo. Questa è la condizione che è osservabile mediante spettroscopie ottiche⁴⁴.

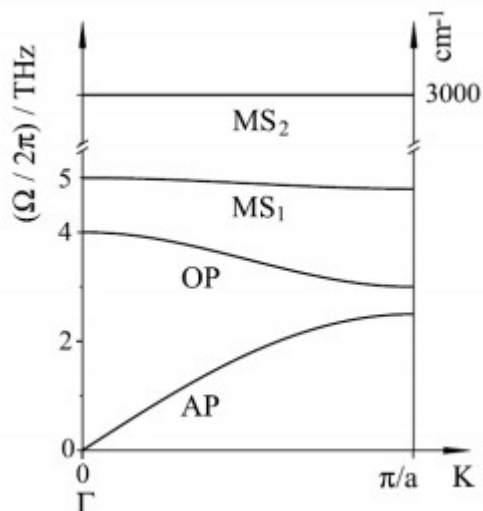


Figura 26-schema riassuntivo dei modi vibrazionali interni ed esterni di un cristallo molecolare

4.1.3 Strumentazione Raman

Per le misure degli spettri Raman dei campioni cristallini si è prevalentemente impiegato uno microspettrometro Raman confocale Horiba Jobin Yvon, modello T64000 (**Figura 27**), dotato di triplo monocromatore in configurazione doppio sottrattiva additiva per l'efficiente eliminazione dello scattering Rayleigh. Si è utilizzato anche il microspettrometro Renishaw InVia 1000 (**Figura 28**) a singolo monocromatore. Entrambi gli spettrometri hanno come costituenti fondamentali:

- sorgente eccitatrice
- microscopio interfacciato
- monocromatore
- sistema di rivelazione del segnale

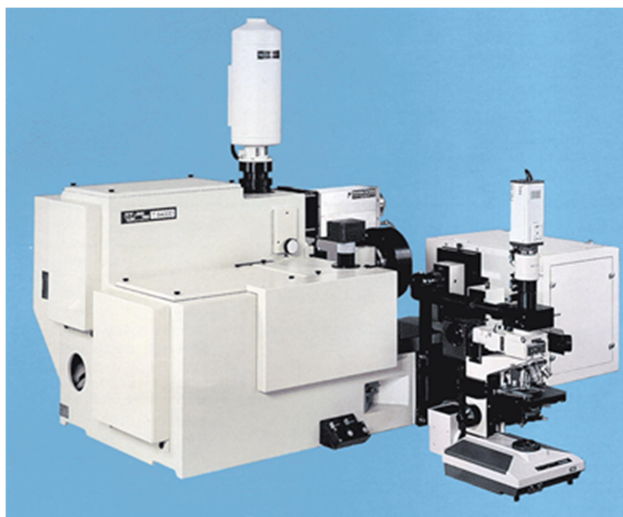


Figura 27-Spettrometro Raman Horiba-Jobin Yvon T64000



Figura 28-Raman Renishaw In-Via 1000

4.1.3.1 Sorgente eccitatrice

La spettroscopia Raman necessita di una sorgente monocromatica, intensa, polarizzata coerente e altamente direzionale: i laser costituiscono quindi sistemi di eccitazione ideali. Poiché l'intensità della luce diffusa dipende dalla quarta potenza del reciproco della lunghezza d'onda della luce incidente, la condizione migliore per ottenere spettri intensi prevedrebbe l'uso di laser a frequenza più alta possibile (UV – visibile), compatibilmente con le proprietà ottiche e spettroscopiche del sistema studiato.

$$I_S \propto \lambda^{-4}$$

L'utilizzo di sorgenti UV aiuta l'intensità Raman ma allo stesso modo, soprattutto per sistemi organici coniugati come i più comuni semiconduttori organici, può generare il fenomeno della

fotoluminescenza. Il segnale di fotoluminescenza è molto più intenso del segnale Raman e ciò pone seri problemi nella giusta scelta della sorgente eccitatrice.

Un fenomeno che invece concorre positivamente amplificando lo scattering Raman è la cosiddetta condizione di pre-risonanza o risonanza. Utilizzando una frequenza eccitatrice che è vicina alla frequenza di una transizione elettronica del sistema, e lo Stokes shift tra il segnale di assorbimento ed emissione è abbastanza elevato da evitare il problema della comparsa dell'emissione nel range spettrale in esame, il segnale Raman ne risulta aumentato in intensità (Resonance Raman Spectroscopy). Pertanto la scelta della lunghezza d'onda di eccitazione in questo tipo di spettroscopia non è triviale e ne rappresenta uno dei punti chiave. Lo strumento Horiba T64000 usato presenta una configurazione sperimentale con un laser a ioni di krypton (Kr⁺) sintonizzato a 647,1 nm, mentre per il Renishaw si è usato un laser a diodo con emissione a 785 cm⁻¹.

4.1.3.2 Microscopio interfacciato

I microscopi ottici a cui sono interfacciati i due spettrometri Raman utilizzati sono rispettivamente un Olympus BX40 per l'Horiba e un Leica DMLM per il Renishaw. I due sistemi interfacciati con microscopio e dotati di confocalità (**Figura 29**) permettono, oltre ad una risoluzione laterale (asse *xy*) nell'ordine di un micron, anche di avere una risoluzione lungo l'asse *z* in modo da avere uno screening in profondità del campione in analisi. Questo è permesso dal fatto che il microspettrometro confocale sfrutta l'uso di un pinhole spaziale, in modo tale che solo il segnale appartenente al piano focale in esame sia raccolto e analizzato.

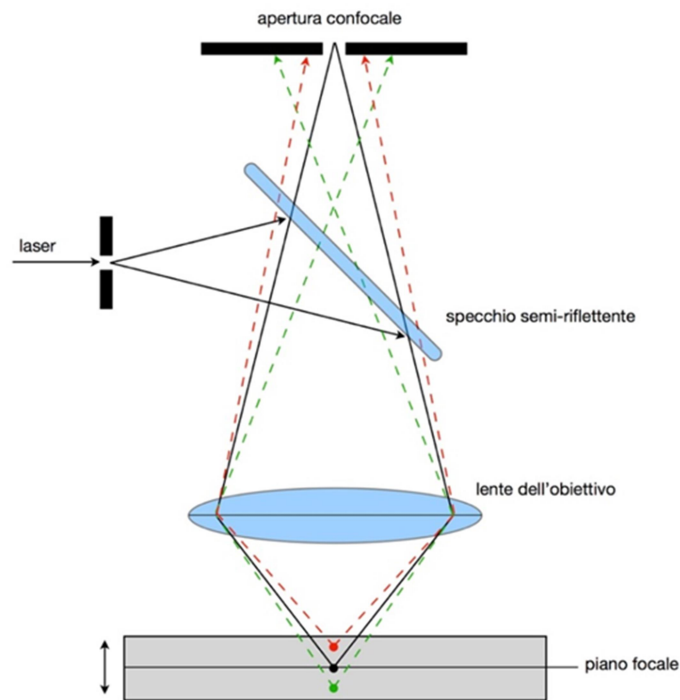


Figura 29-Schema della configurazione confocale

4.1.3.3 Monocromatore

Il sistema disperdente, o monocromatore, che in questo caso è rappresentato da un reticolo di diffrazione da 1800 gr/mm, viene usato per separare la radiazione scatterata dal campione in esame da analizzare nelle varie lunghezze d'onda che la compongono. In uno spettrometro Raman come il modello T64000 i primi due reticoli vengono utilizzati per eliminare la maggior parte dello scattering Rayleigh (configurazione doppio sottrattiva), che ha intensità di almeno cinque ordini di grandezza maggiore rispetto a stokes e antistokes. Per tale motivo, il sistema utilizzato per la registrazione degli spettri a bassi numeri d'onda, combina tre reticoli: i primi due per minimizzare il segnale puramente di scattering Rayleigh e l'ultimo come vero monocromatore. Questa configurazione permette l'osservazione della zona dei modi vibrazionali del reticolo cristallino (fononi reticolari), che cadono nell'intervallo $10-150\text{ cm}^{-1}$ e che altrimenti verrebbero coperti dalla intensa presenza dello scattering Rayleigh.

4.1.3.4 Detector

Il rivelatore usato è un dispositivo CCD (Charge Coupled Device) che è di tipo bidimensionale (2 D) e permette l'acquisizione simultanea di tutto lo spettro di frequenze separate dal reticolo

di diffrazione. È un detector molto sensibile che si basa sull'accumulo di carica, generata da una radiazione per effetto fotoelettrico, su una griglia bidimensionale di fotodiodi, costituiti da elettrodi in silicio. La carica accumulata da ciascun diodo è proporzionale alla radiazione incidente. La sensibilità dei dispositivi CCD deriva dalla loro alta efficienza quantica (elettroni generati per fotoni incidenti) e il basso rumore.

5 Risultati

5.1 Sintesi di 1,1'-Bis(tert-butoxycarbonyl)-bis-indolidene-3,3'-dione

Come già riportato nello scopo della tesi, per prima cosa sono stati sintetizzati i ^tBoc-derivati di Indaco e del Chinacridone. In **Figura 30** è riportato lo schema di reazione di protezione dell'Indaco e di seguito è descritta la procedura sintetica. Lo schema di reazione per l'ottenimento del ^tBoc-Chinacridone e la procedura sintetica si trovano nella sezione **4.3**

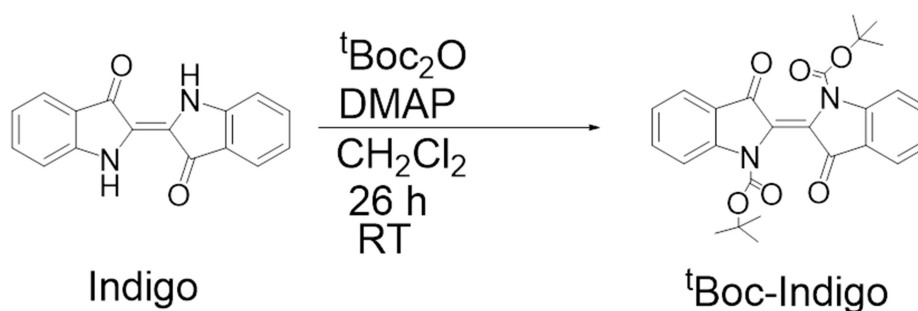


Figura 30-Schema di reazione Indaco-^tBoc-Indaco

In un pallone a 2 colli mantenuto sotto flusso di Argon e agitazione magnetica si pongono DMAP (4-Dimetilamminopiridina) (0,8 g- 1 eq.), ^tBoc₂O (3.30 g-2 eq.), Indaco (1,05 g- 4 mmol) e CH₂Cl₂ (200 mL) (i reagenti impiegati nella reazione sono riportati in **Tabella 4** insieme alle quantità con cui sono stati impiegati; lo schema di reazione è riportato in **Figura 30**). La reazione viene lasciata andare per 26 h a RT. Dopo un controllo dello stato di avanzamento della reazione eseguito mediante analisi TLC (Thin Layer Chromatography) (miscela eluente Toluene/Etil Acetato 9:1) si ferma la reazione e si procede con la purificazione mediante colonna cromatografica. La colonna cromatografica viene eseguita utilizzando 80 g di silice per g di prodotto grezzo ottenuto (2,72 g) per un totale di 220 g di silice. Dopo la purificazione mediante colonna sono stati ottenuti 1,46 g di prodotto (Resa=79.3%), che è stato poi sottoposto a ricristallizzazione in Etil acetato (10 mL) e lasciato sotto cappa a RT una notte in attesa dell'evaporazione del solvente e della conseguente

formazione dei cristalli. La soluzione è stata poi decantata e i cristalli ottenuti sono stati recuperati con qualche mL di CH_2Cl_2 . Infine vengono eseguite una filtrazione con filtro Büchner. Il peso dei cristalli ottenuti è di 1,4 g con una resa finale del 76%.

L'interpretazione dello spettro ^1H NMR (**Figura 31**) rende estremamente semplice capire se la reazione è avvenuta con successo: si può notare la presenza del picco nella zona alifatica (1.6 ppm) (che non è presente nello spettro dell'Indaco non derivatizzato, dal momento che la molecola non presenta protoni alifatici) con integrale 18 (9 x 2) indice della presenza di due gruppo ^tBoc sulla molecola e la assenza di un picco che rappresenti il protone mobile della funzionalità amminica indice a sua volta della riuscita con successo della reazione. La conferma della presenza del ^tBoc sulla molecola è data anche dallo spettro di massa in **Figura 32**. Nello spettro di massa il picco a 463 m/z indica lo ione molecolare di ^tBoc -Indaco. Si dovrebbero vedere dei segnali a 362 e 262, indici rispettivamente della perdita di uno e due ^tBoc . Tali picchi non sono visibili, ma può succedere che la frammentazione della molecola non corrisponda alle previsioni teoriche. Lo ione molecolare è sufficiente per affermare che la molecola prodotta è quella desiderata.

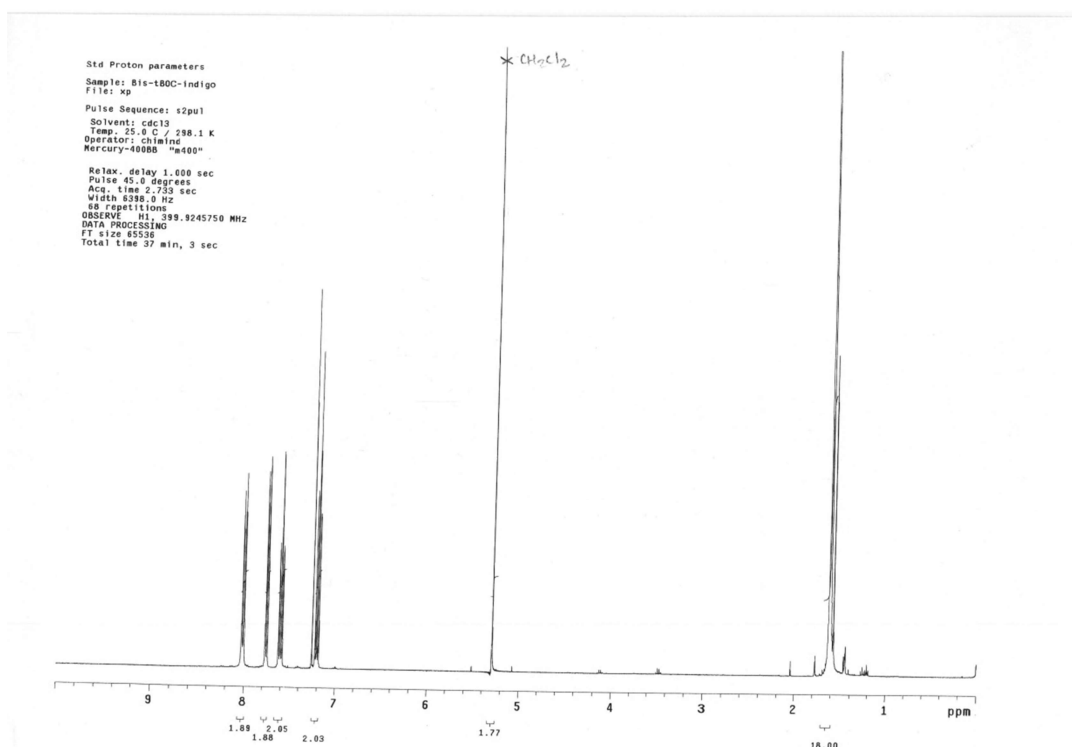


Figura 31- ^1H NMR del ^tBoc -Indaco dopo la purificazione su colonna

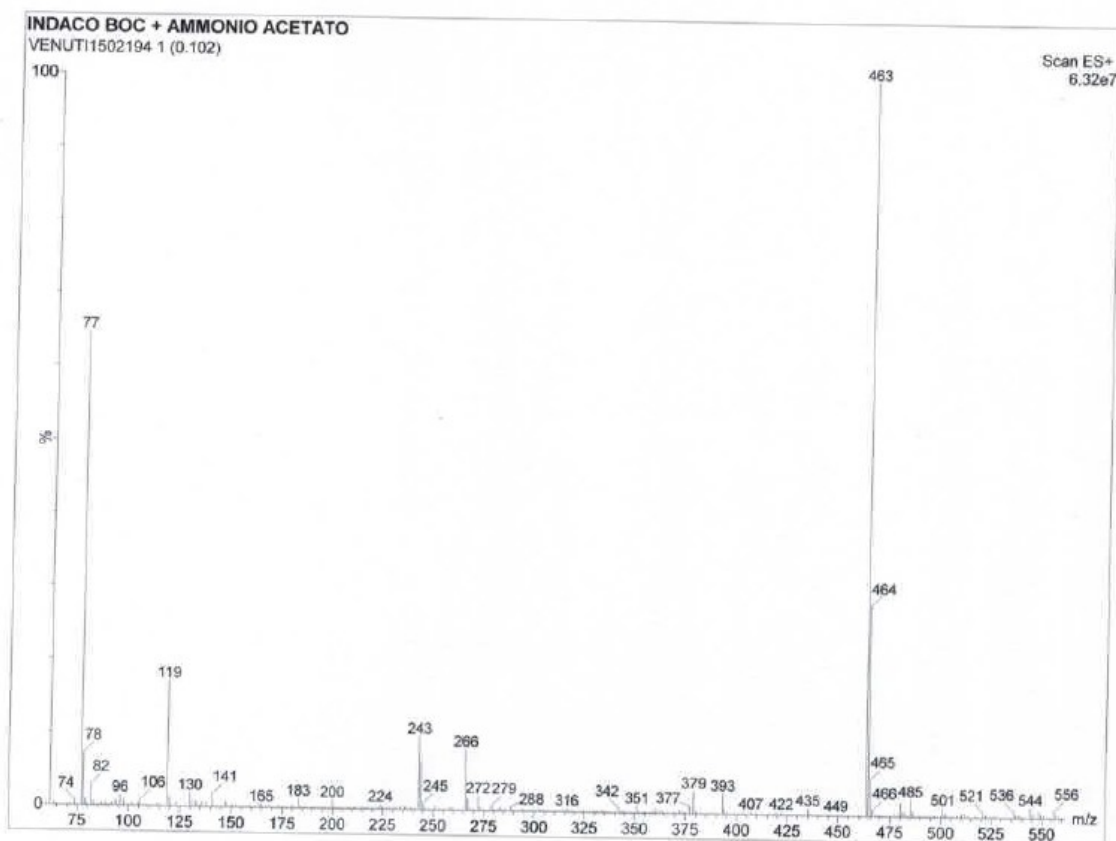


Figura 32-spettro di massa eseguito sul ^tBoc-Indaco

Il prodotto così ottenuto è stato ricristallizzato 3 volte per incrementarne la purezza. La scelta del solvente con cui si effettua la cristallizzazione è cruciale per ottenere delle polveri quanto più cristalline possibile. Un solvente bassobollente avrà un'evaporazione veloce, lasciando poco tempo alle molecole di organizzarsi in modo ordinato allo stato solido; viceversa un solvente altobollente avrà un tempo di evaporazione maggiormente dilatato e quindi la cristallinità delle polveri sarà superiore. Infatti il tentativo di ricristallizzare il ^tBoc-Indaco con solventi bassobollenti come Acetone ($T_{eb} = 56\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Cloroformio ($T_{eb} = 62\text{ }^{\circ}\text{C}$) ha prodotto delle polveri su cui, a causa del basso grado di cristallinità e del relativamente alto grado di impurezza, non si è riusciti a registrare alcuno spettro Raman a causa del fondo dovuto a piccole quantità di impurezze. Utilizzando Etil Acetato per la ricristallizzazione si sono ottenuti degli spettri Raman con un buon segnale e senza interferenza di segnali di fotoluminescenza come si può vedere dalla seguente **Figura 33**.

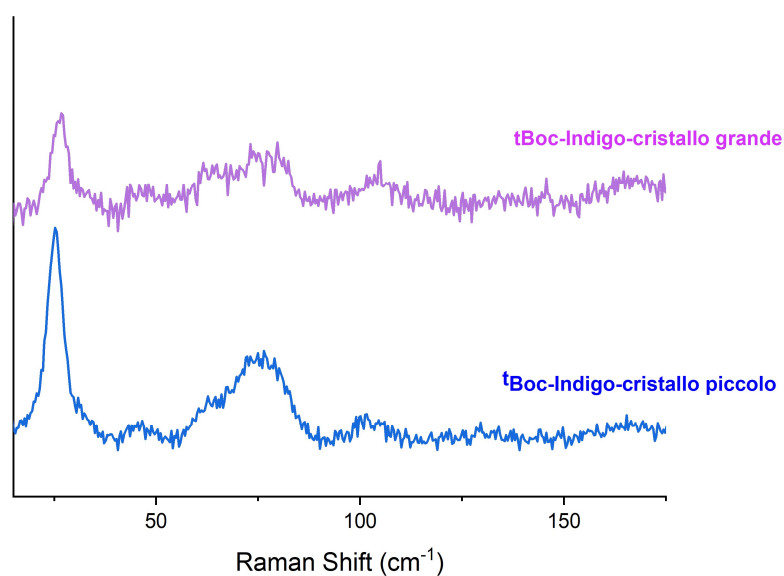


Figura 33- spettri Raman nella regione dei fononi reticolari ^tBoc-Indaco dopo ricristallizzazione da EtOAc

Tabella 4- Tabella riassuntiva dei reagenti impiegati

REAGENTI	QUANTITA'
INDIGO (purezza 95%)	1.05 g (4 mmol)
^t Boc ₂ O (gruppo protettore)	3.30 g (2 eq)
DMAP (catalizzatore)	0.8 g
CH ₂ Cl ₂ (solvente)	≈ 200 μL

5.1.1 Test di solubilità

L'intento era quello di sintetizzare un precursore dell'Indaco che avesse una buona solubilità per poter poi processarlo con tecniche di deposizione da soluzione. Per tale motivo , utilizzando i cristalli ottenuti di ^tBoc-Indaco si eseguono dei test di solubilità, in modo tale da essere in grado di identificare i solventi più opportuni con cui effettuare le deposizioni dei film. I risultati di tali test sono riassunti in **Tabella 5**.

Tabella 5- test di solubilità sulla molecola di ¹Boc-Indaco

N° CAMPIONE	Massa ¹ Boc-Indaco (mg)	SOLVENTE (1 mL)	SOLUBILE
1	10	H ₂ O	No
2	11	Acetone	Si
3	11	Etanolo	Poco solubile
4	14	THF	Si
5	13	Toluene	Si
6	11	Metanolo	Poco solubile
7	12	Diclorometano	Si
8	10	Etere etilico	Poco solubile
9	14	Esano	Poco solubile
10	12	Etil Acetato	Poco solubile
11	10	Acetonitrile	Si
12	10	Cloroformio	Si

Come si può notare dalla **Tabella 5** la solubilità dell'Indaco derivatizzato con il ¹Boc è notevolmente incrementata rispetto a quella della molecola non protetta, tanto che il ¹Boc-Indaco è solubile in praticamente tutti i solventi organici più comuni.

5.1.2 Deposizione di film

5.1.2.1 Drop-casting

I primi film di ¹Boc-Indaco depositati sono stati realizzati mediante la tecnica del *drop-casting*. I film sono stati fabbricati depositando 70 µL di soluzioni con una concentrazione di 10 mg/mL di ¹Boc-Indaco in alcuni comuni solventi organici (Cloroformio, Acetone, THF, Toluene e Diclorometano).

5.1.2.2 Analisi preliminare degli spettri Raman dell'Indaco

Sulla base della simmetria cristallina, che è la stessa per entrambi i polimorfi A e B di Indaco, si prevede che siano attivi in Raman a $\mathbf{k}=0$ sei modi reticolari di simmetria $3\mathbf{A}_g + 3\mathbf{B}_g$. La previsione si basa sul presupposto che l'Indaco si comporti come una molecola rigida, i cui modi reticolari siano situati a energie inferiori a quelle delle vibrazioni molecolari e possono quindi essere considerati separatamente. Nel gruppo centrosimmetrico monoclinico $P2_1/n$, con le

molecole situate sui centri di inversione, i sei fononi reticolari della simmetria gerade corrispondono tutti alle combinazioni in fase (B_g) e fuori fase (A_g) delle rotazioni molecolari attorno agli assi di inerzia molecolare. Di conseguenza, lo spettro Raman a basso numero d'onda deve essere composto da tre doppietti. Una tale caratteristica spettrale emerge chiaramente per il polimorfo A, dove per deconvoluzione è possibile identificare sei bande inferiori a 120 cm^{-1} . Per il polimorfo B la risoluzione del doppietto per il fonone reticolare a energia più bassa richiede a RT l'uso di spettri Raman polarizzati.

5.1.2.3 Annealing e spettri Raman dell'Indaco

Questi film sono poi stati sottoposti a trattamento termico per la rimozione del gruppo t Boc e analizzati tramite spettroscopia Raman. Dal confronto degli spettri dei fononi reticolari e delle vibrazioni molecolari con quelli dei due polimorfi dell'Indaco presenti in letteratura¹⁶ è emerso che il polimorfo di Indaco ottenuto è la forma B (Figura 34 e Figura 35).

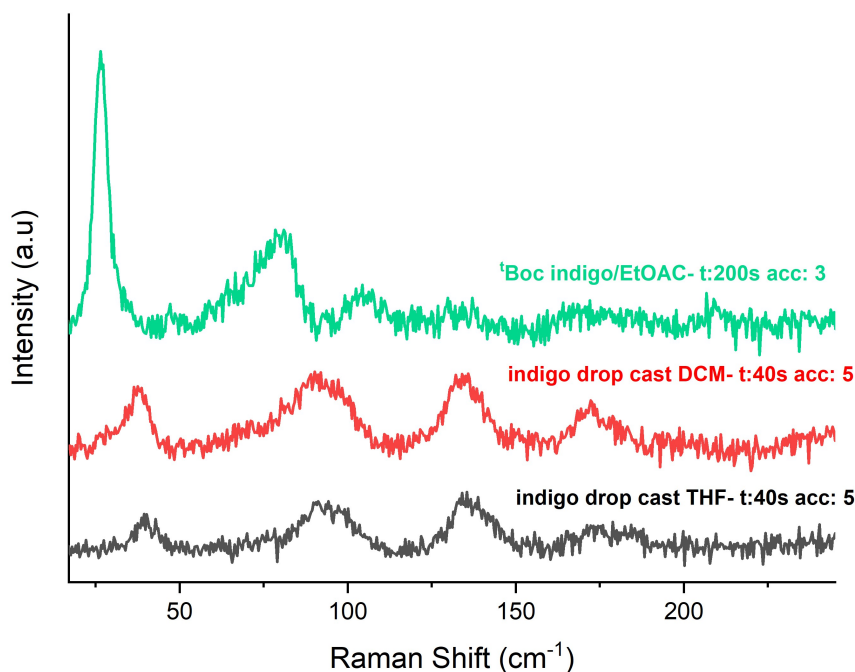


Figura 34- Fononi reticolari sui film di Indaco depositati per *drop-casting*

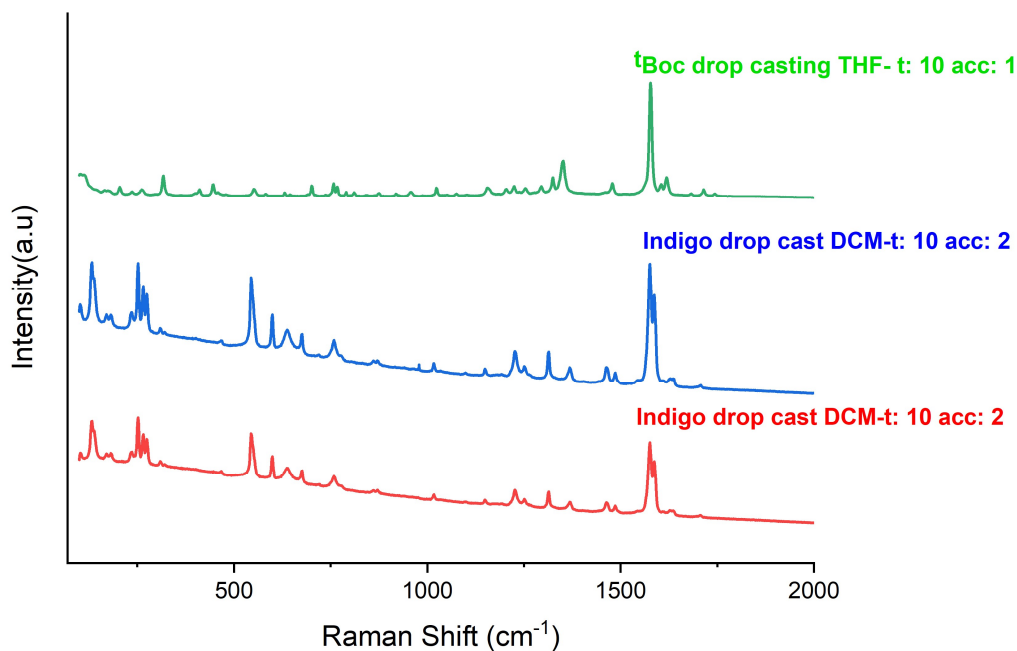


Figura 35-Interne sui film di Indaco depositati per *drop-casting*

A parte essere utilizzata per l'analisi e l'identificazione del polimorfo ottenuto dopo il trattamento termico, la spettroscopia Raman è stata utilizzata anche per evidenziare se la deprotezione fosse completa o solo parziale. Infatti, dallo zoom effettuato su un picco a 1580 cm^{-1} caratteristico dell'Indaco nella regione spettrale delle interne, (**Figura 37**) è stato possibile notare chiaramente come lo spettro Raman sia diverso da quello registrato per il ^tBoc-Indaco (nello spettro dell'Indaco è evidente lo splitting del picco), segno che il trattamento termico ha effettivamente rimosso il gruppo protettore (come evidenziato anche dal colore blu del film in **Figura 36**).

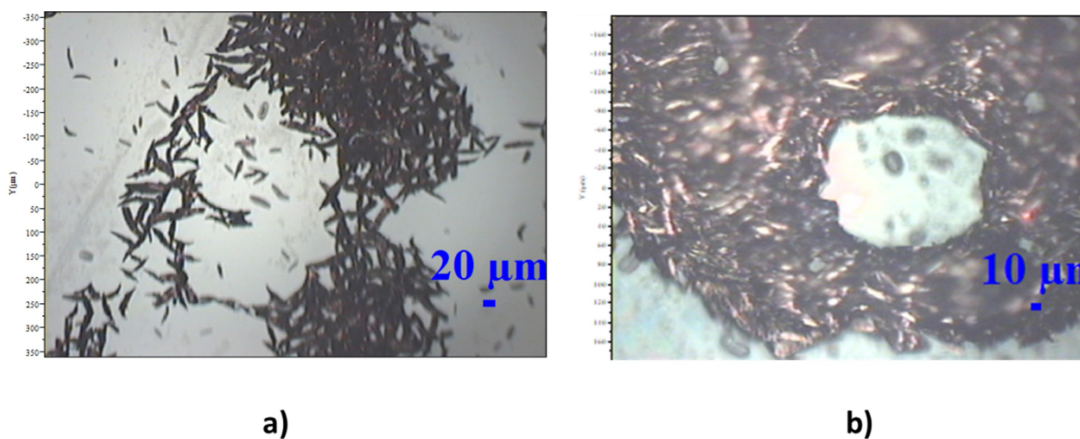


Figura 36-immagini al microscopio ottico di film di Indaco ottenuto per *drop-casting* dopo trattamento termico: a) Indaco/Diclorometano; b)Indaco/THF

Come *modus operandi* generale si è scelto di associare sempre, ove necessario, uno spettro registrato nella regione delle interne a quelli registrati nella regione dei fononi, in quanto quest'ultimi non sempre sono stati di qualità soddisfacente, e quindi si è ritenuto necessario ricercare ulteriori conferme negli spettri delle interne, che come già descritto in precedenza, sono altrettanto diagnostici per le forme polimorfiche di questo sistema.

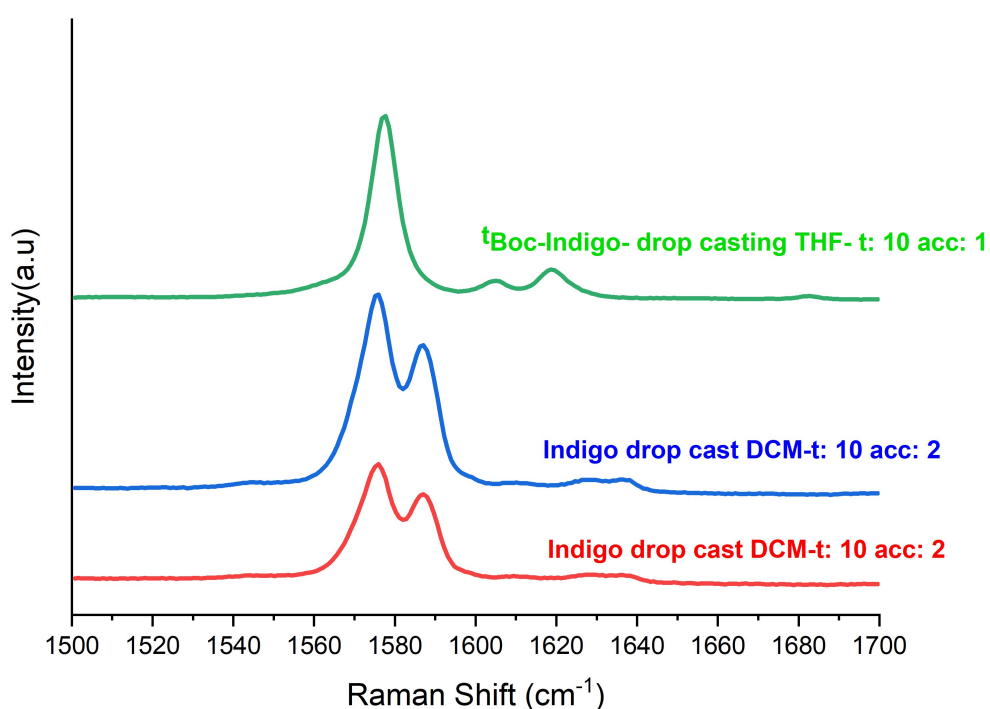


Figura 37- Zoom nella regione spettrale delle interne dei film di Indaco depositati per drop-casting

5.1.2.4 Spin-coating

I film di tBoc-Indaco sono stati realizzati anche seguendo la tecnica dello spin-coating utilizzando come solvente CHCl₃ e utilizzando differenti parametri di deposizione che sono riassunti in **Tabella 6**.

Tabella 6-tabella riassuntiva delle caratteristiche film di 'Boc-Indaco/CHCl₃[10 mg/mL] per *spin-coating*

CAMPIONE	VELOCITA' DI ROTAZIONE (rpm)	ACCELERAZIONE (ms)	DURATA (s)	Q.TA' DEPOSITATA (μL)
1	1500	200	90	50
	200	200	60	25
2	1500	200	60	
	200	200	15	50
3	1500	200	60	
	200	200	15	50
4	1500	20000	60	50
	100	2000	20	50
5	1500	20000	60	
	100	2000	20	50
A	1500	20000	60	
	100	2000	20	50
B	1500	20000	60	25
	100	2000	20	25
B	1500	20000	60	
	100	2000	20	25
C	1500	20000	60	50
	100	2000	20	25
C	1500	20000	60	
	100	2000	20	25
C	1500	20000	60	
	100	2000	20	25
D	1500	20000	60	60
	50	2000	30	60

Anche questi film sono stati sottoposti a trattamento termico a $150^{\circ}\text{C} < T < 200^{\circ}\text{C}$, e a 200°C il gruppo protettore è stato rimosso (la prova è data dal netto cambiamento di colore da rosso, al blu intenso dell'Indaco). Dai relativi spettri eseguiti nella regione spettrale dei fononi

(Figura 38) si nota come anche in questo caso il polimorfo di Indaco ottenuto appartiene alla fase **B**.

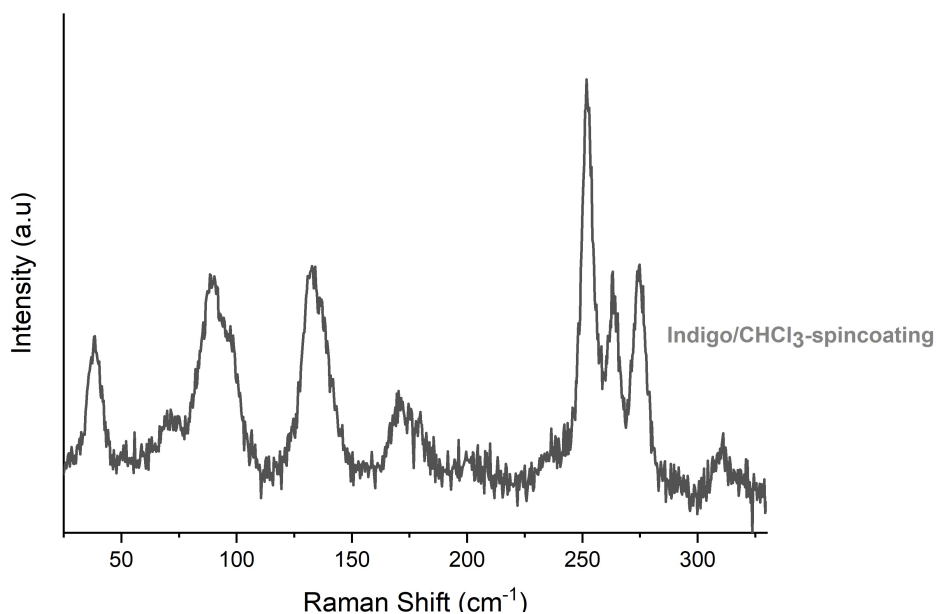


Figura 38-fononi reticolari dei film di Indaco/CHCl₃ realizzati per *spin-coating*

5.1.2.5 BAMS di Indaco

In aggiunta alle due tecniche precedentemente descritte, il ¹Boc-Indaco sintetizzato è stato processato con tecnica BAMS per testarne la possibile preparazione di film omogenei. E' stata utilizzata una soluzione in CHCl₃ al 3% w/w data l'ottima solubilità del composto e come substrati si sono utilizzati wafer di Si con uno strato di SiO₂ termicamente ossidato di 200 nm con contatti di oro pre-evaporati tramite fotolitografia. La scelta di depositare su wafer di Si/SiO₂ già predisposti di contatti è stata con l'intento di caratterizzare elettricamente i film ottenuti. I film sottili sono stati realizzati utilizzando due diverse velocità di deposizione, 1 mm/s e 10 mm/s, e mantenendo costante a 40 °C la temperatura del substrato (Figura 39).

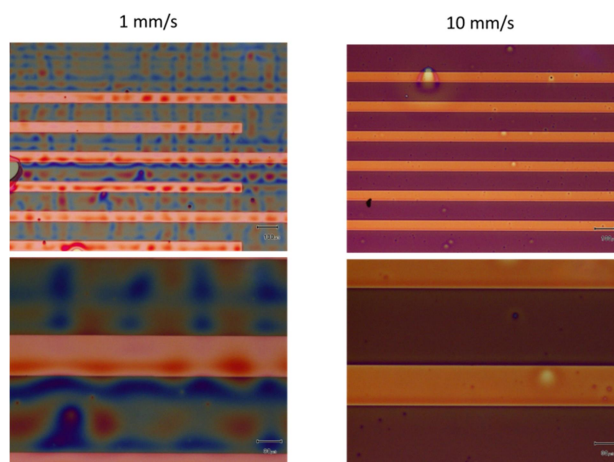


Figura 39-Immagine di BAMS su cui è stata depositata una soluzione al 3%w/w di ^tBoc-Indaco/CHCl₃

Utilizzando un procedimento analogo sono stati fatti tentativi di deposizione con tecnica BAMS utilizzando Clorobenzene e toluene, impostando la temperatura dei substrati a 105 e 80 °C rispettivamente, poiché questi sono solventi altobollenti. Le immagini del film al microscopio ottico sono riportate in **Figura 40** e **Figura 41**. I parametri riassuntivi di deposizione dei film si trovano in **Tabella 7**.

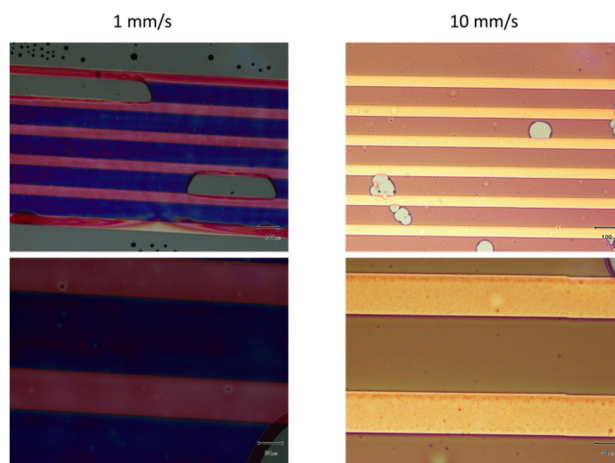


Figura 40-Immagine di BAMS su cui è stata depositata una soluzione di ^tBoc-Indaco/Clorobenzene al 3 %
w/w

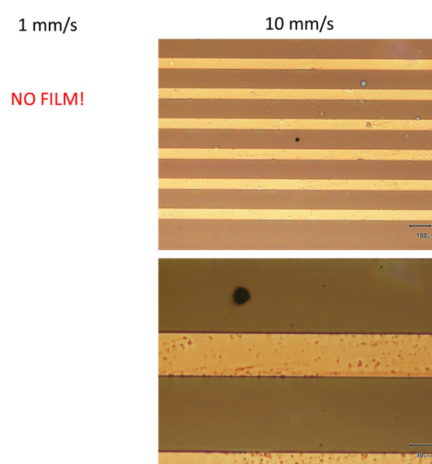


Figura 41- Immagine di BAMS su cui è stata depositata una soluzione di ^tBoc-Indaco/Toluene al 3% w/w

La deposizione da questi solventi non ha prodotto film di buona qualità come per il cloroformio, e di fatto da soluzioni di toluene con velocità di 1 mm/s non si è osservata nemmeno la formazione del film.

Come si può notare dalle immagini (**Figura 39-Figura 40-Figura 41**) i film sono relativamente omogenei, ma completamente amorfi, caratteristica che si verifica quando osservando i campioni al microscopio con polarizzatori incrociati non rileva la birifrangenza tipica di materiali cristallini biassiali.

Tabella 7- tabella riassuntiva delle caratteristiche dei BAMS di ^tBoc-Indaco

SOLVENTE	T del substrato (°C)	CONCENTRAZIONE (w/w)	Velocità di deposizione (mm/s)
CHCl ₃	80	3 %	1
			10
Clorobenzene	105	3 %	1
			10
Toluene	80	3 %	10

5.1.2.6 *Thermal Annealing*

I film di ^tBoc-indaco ottenuti da BAMS a partire da soluzione in CHCl₃, con le caratteristiche morfologiche migliori di omogeneità, ricoprimento del substrato e microcristallinità, sono stati sottoposti al trattamento termico per rimuovere il gruppo protettore ^tBoc. È necessario tenere in considerazione il fatto che i film realizzati hanno uno spessore variabile anche in base alla velocità di deposizione: a velocità di deposizione alte (in questo caso 10 mm/s) corrispondono film più sottili; velocità di deposizione basse (in questo caso 1 mm/s) danno origine a film spessi. A causa di questa differenza nello spessore dei film e ad una alquanto plausibile contrazione del materiale per perdita di massa, gli effetti del *thermal annealing* potrebbero non essere identici per le due tipologie di film. Il trattamento è stato effettuato per 15 minuti ad una temperatura di 150°C in atmosfera, a differenza di ciò che viene riportato in letteratura (*Glowacki et al.*) che invece utilizzano per l'annealing una temperatura di 200°C. La nostra scelta di utilizzare una temperatura più bassa deriva dall'evitare che l'Indaco prodotto dalla deprotezione possa sublimare anche parzialmente. Infatti dai dati dell'analisi termogravimetrica (**Figura 22**) si evince che a quel valore di temperatura si ha una cospicua perdita di massa dovuto alla sua sublimazione, come anche riportato da diversi lavori di letteratura⁴⁵. Non a caso si è prossimi alle temperature a cui si effettua la sublimazione di questo composto nel gruppo di ricerca per purificarlo e/o crescere cristalli di dimensioni apprezzabili. Dal termogramma si evince inoltre che la deprotezione della funzionalità amminica inizia a 150°C e per questo si è optato per effettuare il trattamento a quest'ultima temperatura in modo da evitare perdita di materiale a scapito della velocità del processo. Durante l'annealing si nota inoltre un aumento del grado di cristallinità (gli spettri relativi alla regione dei fononi sono visibili in **Figura 44**) e questo provoca una compattazione e una riduzione del volume del materiale depositato. Di conseguenza, i cristalli di Indaco non sono più in grado di ricoprire interamente il substrato (**Figura 42**). Da questo punto di vista, i risultati più chiari si ottengono con film più spessi, realizzati a velocità di deposizione più lenta (1 mm/s) (**Figura 43**), in quanto danno cristalli di dimensioni maggiori. Gli spettri Raman dei fononi reticolari sono riportati in **Figura 44**, e anche in questo caso il polimorfo ottenuto è il **B**.

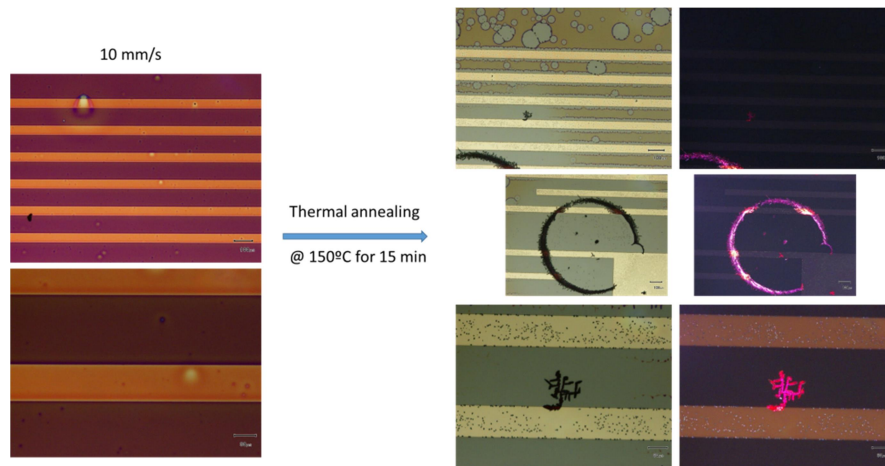


Figura 42-trattamento di *thermal annealing* sui BAMS di ^tBoc-Indaco/CHCl₃ depositati con velocità di 10 mm/s

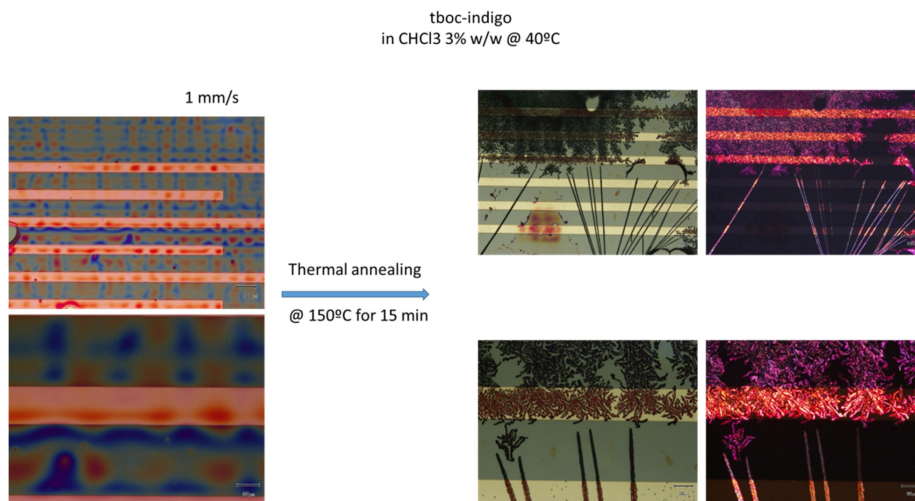


Figura 43-Trattamento di *thermal annealing* sui BAMS di ^tBoc-Indaco/CHCl₃ realizzati con velocità di deposizione di 1 mm/s. Si noti la maggiore distribuzione dei cristalli sul substrato

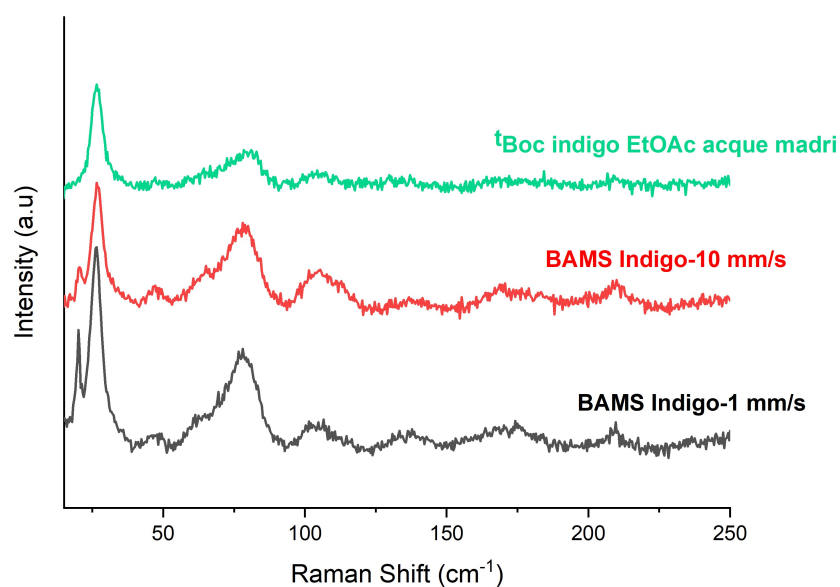


Figura 44-spettri Raman nella regione dei fononi reticolari sui BAMS dopo trattamento termico

5.2 Sintesi di ^tBoc-Chinacridone

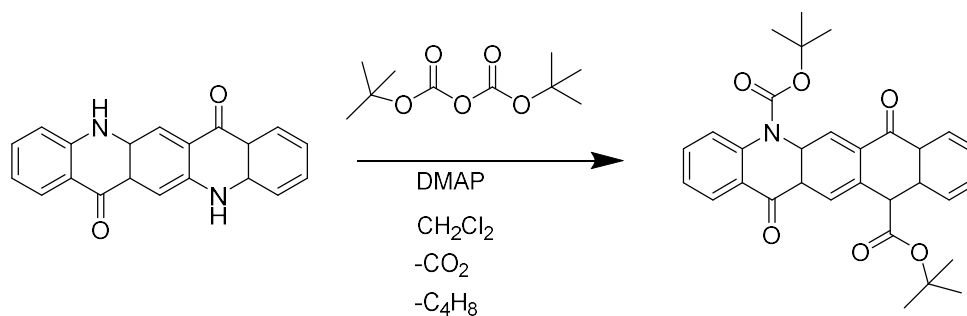


Figura 45-Schema di reazioni di protezione Chinacridone-^tBoc-Chinacridone

Si pongono in un pallone a 3 colli da 250 mL nell'ordine: Chinacridone (1.15 g; 4 mmol), ^tBoc₂O (3.87 g; 2 eq.), DMAP (0.90 g) e CH₂Cl₂ (184 mL) (i reagenti utilizzati e le rispettive quantità sono riportate in **Tabella 8**; lo schema di reazione in **Figura 45**) e si fa andare la reazione a RT per 48 h. per la prima mezz'ora di reazione si tiene l'ambiente sotto flusso di azoto in modo da eliminare tutta la CO₂ e l'isobutene che si formano all'interno del pallone.

Terminata la reazione, il solvente viene rimosso con l'utilizzo del rotavapor. Il peso del prodotto grezzo è di 3.01 g. Si esegue quindi una purificazione su colonna cromatografica in

Tabella 8-Tabella riassuntiva dei reagenti e delle rispettive quantità utilizzate per la reazioni di protezione del Chinacridone

REAGENTI	QUANTITA'
Chinacridone	1.15 g (4 mmol)
^t Boc ₂ O (gruppo protettore)	3.87 g (2 eq)
DMAP (catalizzatore)	0.9 g
CH ₂ Cl ₂ (solvente)	≈184 μL

cui la fase stazionaria è composta da 70 g di silice per grammo di prodotto da purificare (210 g totali) mentre la miscela eluente è composta da toluene/Etil Acetato 9:1.

Dalla colonna cromatografica sono state raccolte tre frazioni distinte, la prima esibiva una singola macchia all'analisi TLC, la seconda esibiva due macchie distinte all'analisi TLC mentre la terza esibiva una singola macchia di colore rossastro, diverso da quello atteso (giallo).

La prima frazione è stata sottoposta a una prima cristallizzazione in 200 mL di EtOAc da cui si sono ricavati 0.23 g (fraz.1-1, 12% di resa rispetto alla quantità di Chinacridone utilizzato) che sono stati sottoposti a una seconda cristallizzazione (200 mL di EtOAc; 0.23 g ottenuti) e a una terza (100 mL di EtOAc, 0.06g, 3,13 %).

La seconda frazione è stata sottoposta ad un'unica cristallizzazione in 200 mL di EtOAc e sono stati ottenuti 0.44 g. (24 %)

La terza frazione non è stata sottoposta ad alcuna cristallizzazione.

Lo schema riassuntivo delle cristallizzazioni eseguite sulle frazioni ottenute dalla colonna è visibile in **Figura 46**.

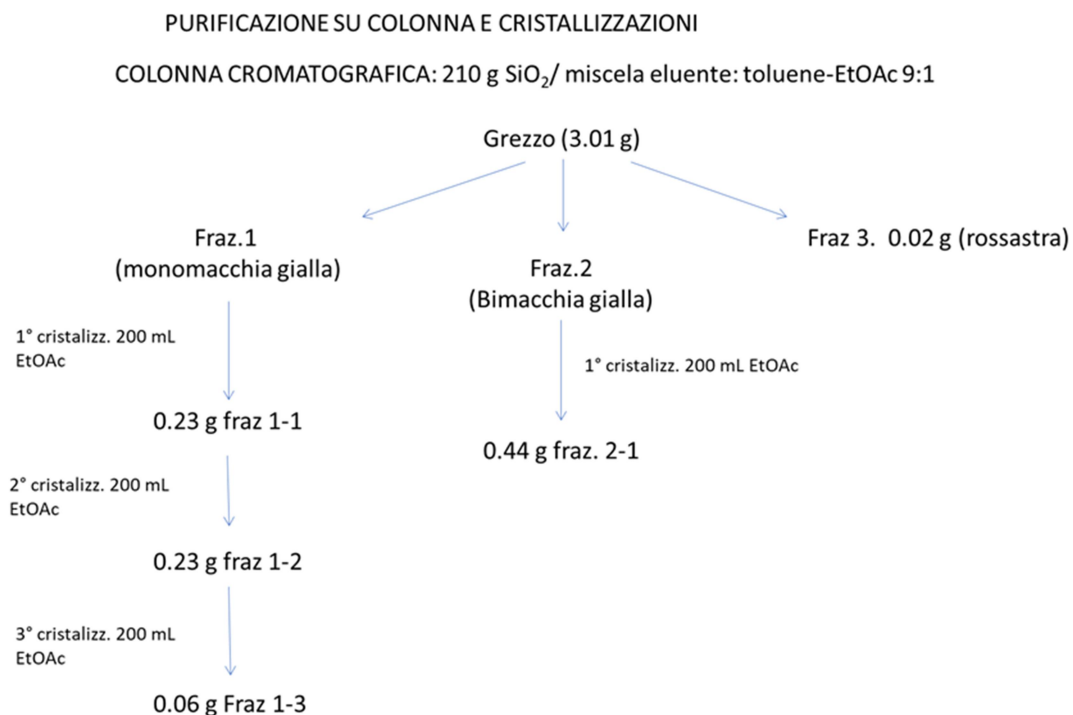


Figura 46-schema riassuntivo delle purificazioni eseguite sul grezzo di ^tBoc-Chinacridone

Sulla frazione 1-3 sono stati eseguiti gli spettri ¹H NMR (**Figura 47**) per verificare l'effettiva riuscita della reazione. Anche in questo caso è sufficiente porre l'attenzione sulla parte alifatica dello spettro, in cui non dovrebbe essere presente alcun picco nello spettro del Chinacridone, ma nello spettro sotto riportato è presente un picco con integrale 9 (61/7=9) indice della presenza del ^tBoc sulla molecola; anche in questo spettro è assente la presenza del segnale dovuto ai protoni mobili, segno che le funzionalità amminica da secondaria è diventata terziaria. La presenza del ^tBoc sulla molecola è confermato anche dallo spettro di massa di **Figura 48**.

Quinacridone-BOC
File: xp
Pulse Sequence: s2pu1
Solvent: cdcl3
Temp: -80.0 C / 193.2 K
Operator: polimeri
Mercury-400BB "m400"

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 2.733 sec
Width 6399.0 Hz
16 repetitions
OBSERVE H1, 399.9245755 MHz
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 65536
Total time 1 min, 9 sec

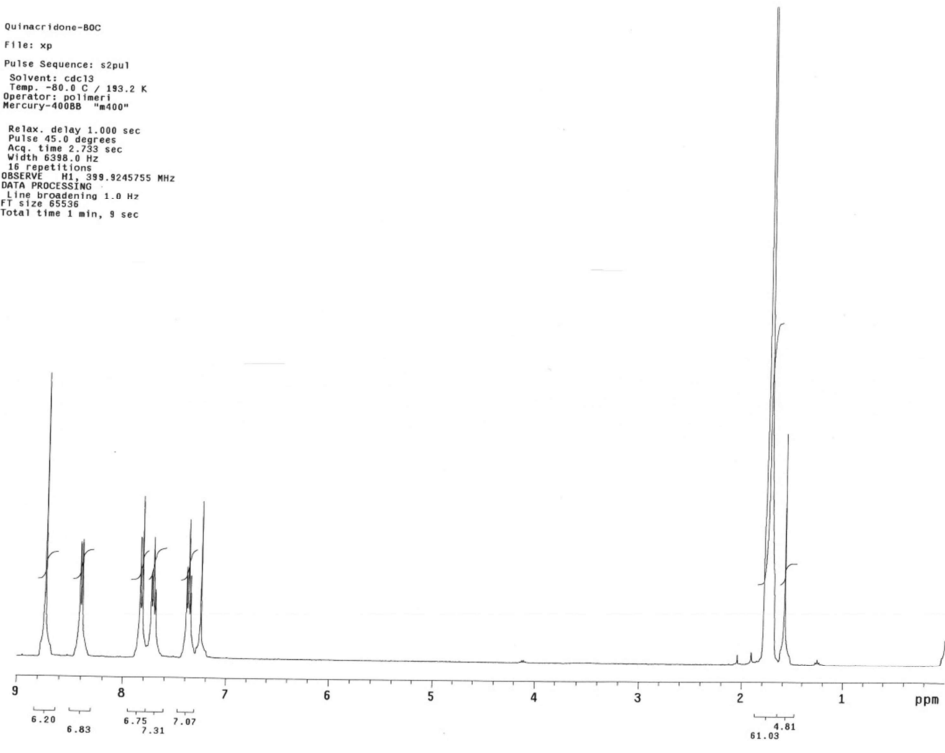


Figura 47-Spettro ¹H NMR del ¹Boc-Chinacridone ottenuto dalla purificazione su colonna

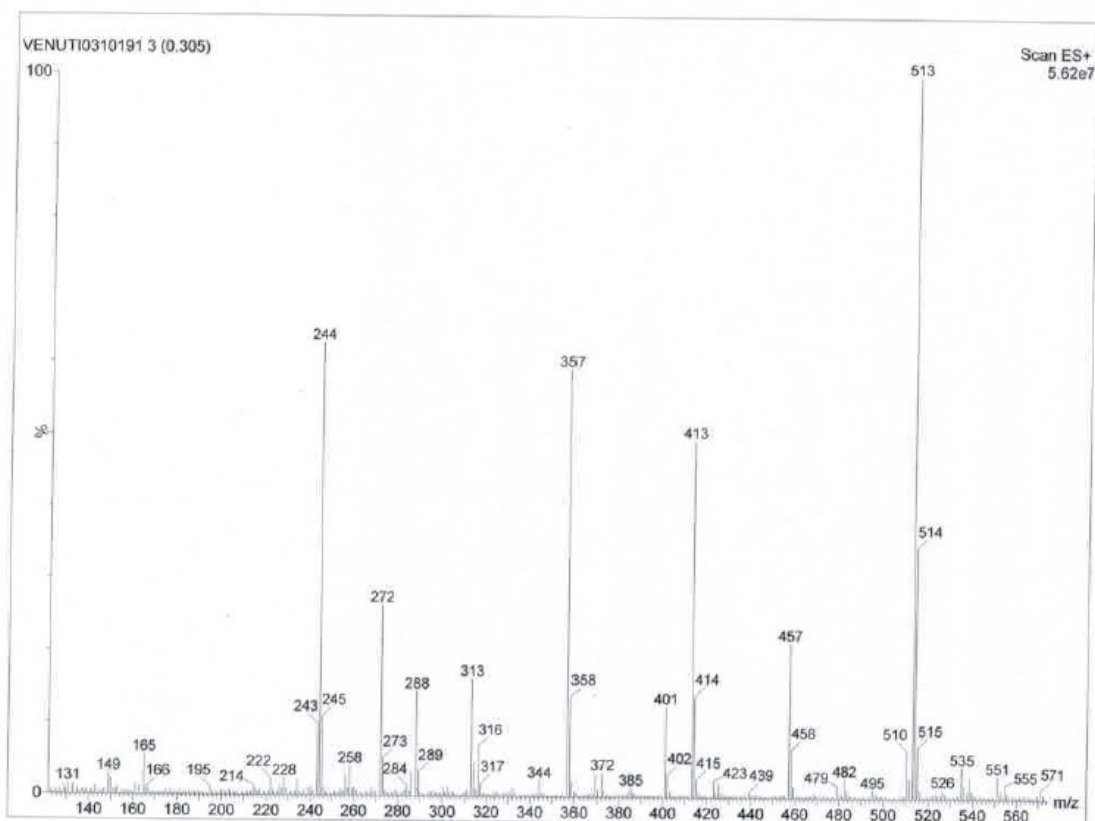


Figura 48-spettro di massa eseguito sul ^tBoc-Chinacridone

Nello spettro di massa il picco a 513 m/z identifica lo ione molecolare di ^tBoc-Chinacridone. Il picco a 413 m/z indica la perdita di un equivalente di ^tBoc, mentre la perdita del secondo equivalente è evidenziata dalla presenza del picco a 313 m/z

5.2.1 Analisi Raman delle frazioni post colonna

Sono stati eseguite le analisi Raman nella regione spettrale dei fononi sulle frazioni post colonna di ^tBoc-Chinacridone (**Figura 49**). Com'è facilmente intuibile, gli spettri con i segnali più intensi e meno rumorosi sono stati ottenuti dalle frazioni più pulite che in aggiunta sono state sottoposte al trattamento di ricristallizzazione come le frazioni 1-2, 2-1 e 3-1. Lo spettro eseguito invece sulla frazione 3 (frazione che presentava quasi esclusivamente impurezze, da analisi TLC) è quasi completamente piatto.

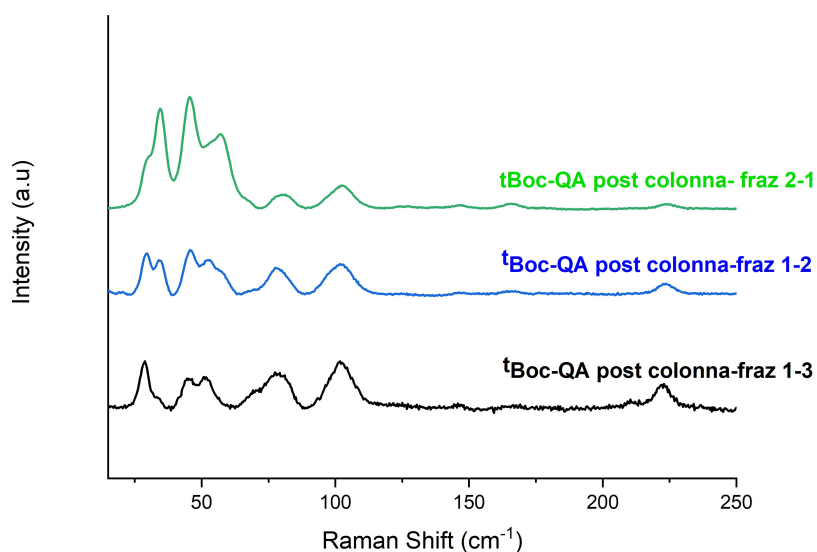


Figura 49-Spettri Raman dei fononi delle frazioni di tBoc-Chinacridone post colonna cromatografica

L'alto grado di cristallinità delle polveri, ottenute ricristallizzando le frazioni più pure ricavate dalla purificazione mediante colonna cromatografica, è confermato anche dagli spettri polarizzati realizzati sulla frazione 1-3 (**Figura 50**)

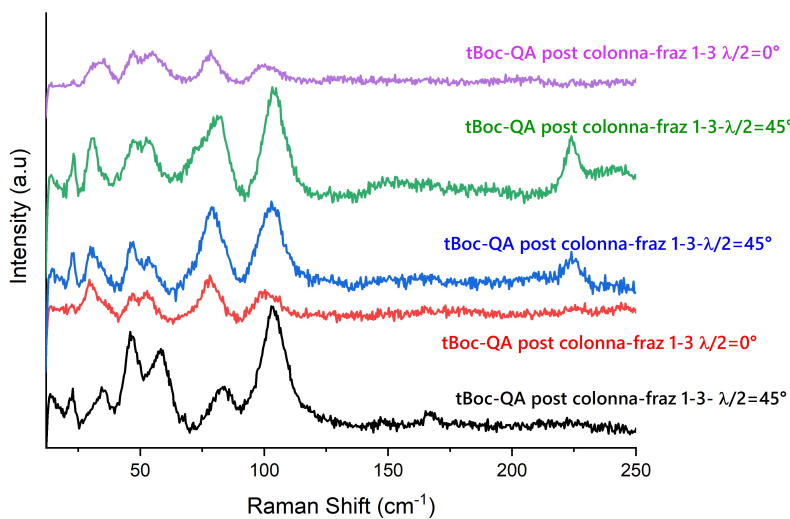


Figura 50-Spettri Raman polarizzati nella regione dei fononi eseguiti sulla frazione post-colonna 1-3

5.2.2 Test di solubilità sul ¹Boc-Chinacridone

Sui cristalli ottenuti di ¹Boc-Chinacridone vengono eseguiti i test di solubilità, in modo da identificare i solventi più opportuni con cui effettuare le deposizioni dei film. I risultati sono indicati in **Tabella 9**. Come ci si attendeva, la derivatizzazione del Chinacridone ha portato ad un notevole incremento della solubilità della molecola in tutti i principali solventi organici.

Tabella 9-Tabella riassuntiva dei test di solubilità sul ¹Boc-Chinacridone

N° VAIAL	Peso ¹ Boc-Chinacridone (mg)	SOLVENTE (1 mL)	SOLUBILE
1	10	Acetone	Poco solubile
2	10	THF	Si
3	10	Toluene	Si
4	10	Etil Acetato	Si
5	12	Diclorometano	Si
6	11	Cloroformio	Si
7	10	Etanolo	Poco solubile
8	10	Etere etilico	Poco solubile
9	12	Esano	Poco solubile
10	10	Acetonitrile	Poco solubile

5.2.3 Fabbricazione di film di ¹Boc-Chinacridone per drop-casting

I primi film di ¹Boc-Chinacridone sono stati prodotti usando la tecnica del *drop-casting* su un substrato di vetro. In **Tabella 10** sono riassunte le caratteristiche principali di deposizione dei film.

Tabella 10-Tabella riassuntiva delle caratteristiche dei film di ^tBoc-Chinacridone e vari solventi realizzati per drop-casting

SOLVENTE	CONC(mg/mL)	Q.Tà (μL)
THF	10	100
DCM	10	100
CHCl ₃	10	100
THF	10	200
DCM	10	200
CHCl ₃	10	200

Nella **Figura 51** sono mostrati gli spettri Raman eseguiti nella regione dei fononi sui film realizzatati per drop-casting, con solventi CHCl₃ e Diclorometano, dopo trattamento termico effettuato su piastra riscaldante a una temperatura di 144°C. Nella stessa figura sono riportati per confronto anche gli spettri dei i vari polimorfi del Chinacridone (α , β , γ) nello stesso intervallo di energia e quello relativo al ^tBoc-Chinacridone.

Il confronto con quest'ultimo, insieme all'immagine di **Figura 52** ci permettono di verificare che l'annealing ha effettivamente rimosso il ^tBoc dalla molecola (fenomeno evidenziato dal colore rosso dell'**Figura 52**, caratteristico del Chinacridone non derivatizzato).

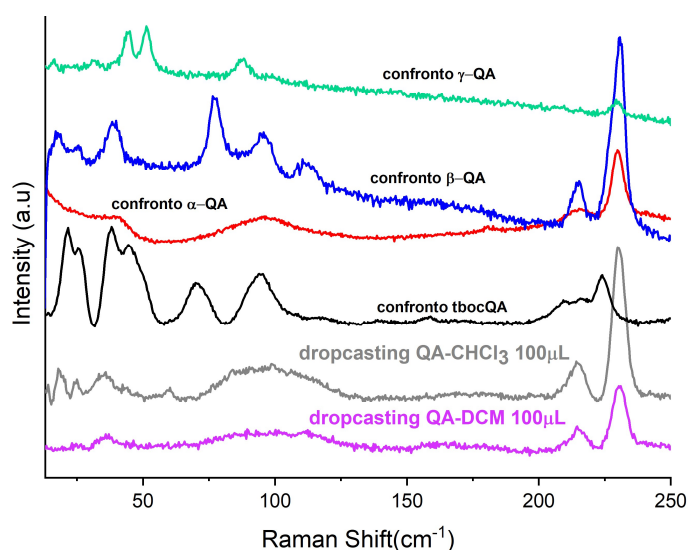


Figura 51-Spettro Raman nella regione dei fononi eseguito sui film realizzati per drop-casting di ¹Boc-Chinacridone/CHCl₃ e ¹Boc-Chinacridone/DCM dopo trattamento termico e spettri di confronto con le tre forme polimorfiche di Chinacridone e ¹Boc-Chinacridone senza trattamento termico

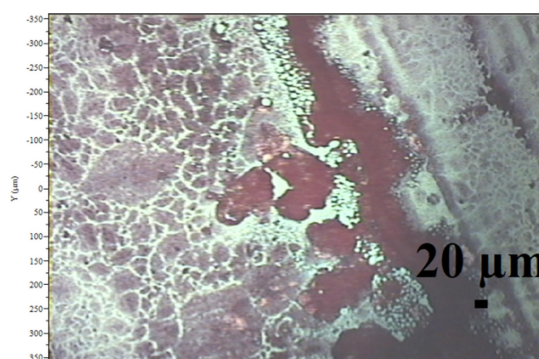


Figura 52- Immagine al microscopio ottico di un film realizzato per drop-casting di ¹Boc-Chinacridone/DCM dopo trattamento termico

5.2.4 Fabbricazione di film di ¹Boc-Chinacridone per spin-coating

Sono stati realizzati dei film di ¹Boc-Chinacridone per *spin-coating* e le condizioni sperimentali utilizzate sono riportate in **Tabella 11**. I film ottenuti hanno mostrato da subito un ottimo grado di cristallinità, come confermato dagli spettri Raman (**Figura 53**) nella regione dei fononi reticolari e dalle immagini al microscopio ottico (**Figura 54**). In particolare, si può facilmente osservare come negli spettri i picchi siano ben definiti e poco rumorosi, indice di alto grado di cristallinità (in caso di amorfo, le vibrazioni reticolari tipiche della fase cristallina non

sarebbero presenti) e di purezza, suggerita dall'assenza di fenomeni di emissione di fluorescenza.

Tabella 11- Tabella riassuntiva delle condizioni sperimentali utilizzate per la preparazione dei film di 'Boc-Chinacridone per *spin-coating*

TECNICA	VELOCITA' DI ROTAZIONE (rpm)	ACCELERAZIONE (ms)	DURATA (s)	QUANTITA' DEPOSITATA (μ L)	SOLVENTE	CONCENTRAZIONE (mg/mL)
Spin-coating	50	2000	20	25	Acetone	10
	1500	10000	60	50		
				50		
Spin-coating	50	2000	20	25	Toluene	10
	1500	10000	60	50		
				50		
Spin-coating	50	2000	20	25	Etil acetato	10
	1500	10000	60	50		
				50		
Spin-coating	50	2000	20	25	DCM	10
	1500	10000	60	50		
				50		
Spin-coating	50	2000	20	25	CHCl ₃	10
	1500	10000	60	50		
				50		
Spin-coating	50	2000	20	25	Etanolo	10
	1500	10000	60	50		
				50		
Spin-coating	50	2000	20	25	Etere etilico	10
	1500	10000	60	50		
				50		
Spin-coating	50	2000	20	25	acetonitrile	10
	1500	10000	60	50		
				50		

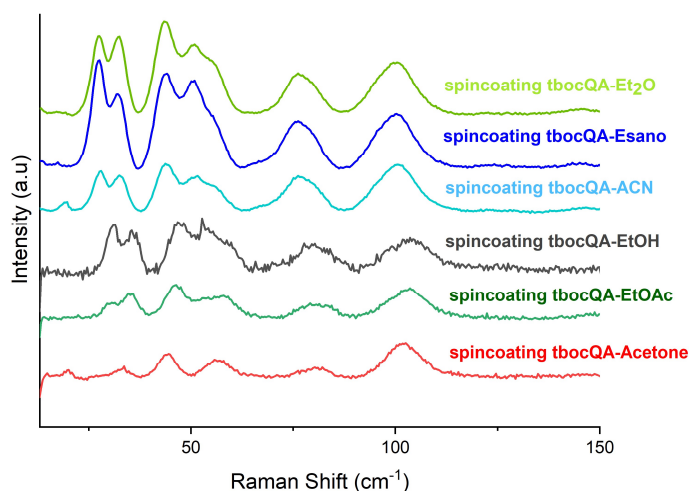


Figura 53- Spettri Raman nella regione dei fononi dei film di ^tBoc-Chinacridone ottenuti per *spin-coating*

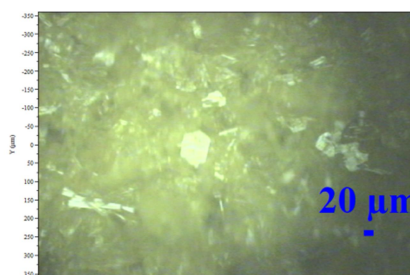


Figura 54-Immagine al microscopio ottico di un tipico film di ^tBoc-Chinacridone depositato per *spin-coating*

5.2.5 Thermal Annealing sui film per spin coating di ^tBoc-Chinacridone

Anche i film di ^tBoc-Chinacridone, depositati per spin-coating, sono stati sottoposti a trattamento termico per eliminare il gruppo protettore della funzionalità amminica e ripristinare la molecola non derivatizzata. In **Figura 55** vengono riportati gli spettri Raman eseguiti nella regione dei fononi reticolari sui film depositati utilizzando come solventi toluene e etere etilico. Per i film ottenuti da deposizione da toluene è stato sufficiente un trattamento termico a $T \approx 190^\circ\text{C}$ mentre per quelli ottenuti da etere etilico è stata utilizzata una temperatura pari a 205°C . La differenza di temperature utilizzate per l'*annealing* è stata attribuita al differente spessore ottenuto depositando a partire da solventi diversi. Infatti, quando il campione è sottoposto a rotazione, la forza centrifuga provoca una piccola perdita della soluzione che dal substrato viene espulsa lateralmente dallo *spin-coater* e ciò è fortemente dipendente dalle proprietà della soluzione (tensione superficiale, viscosità, etc.). Diversi spessori del film richiedono tempi

diversi di riscaldamento o temperature superiori affinché si possa ottenere la deprotezione dai gruppi funzionali in un ragionevole intervallo temporale.

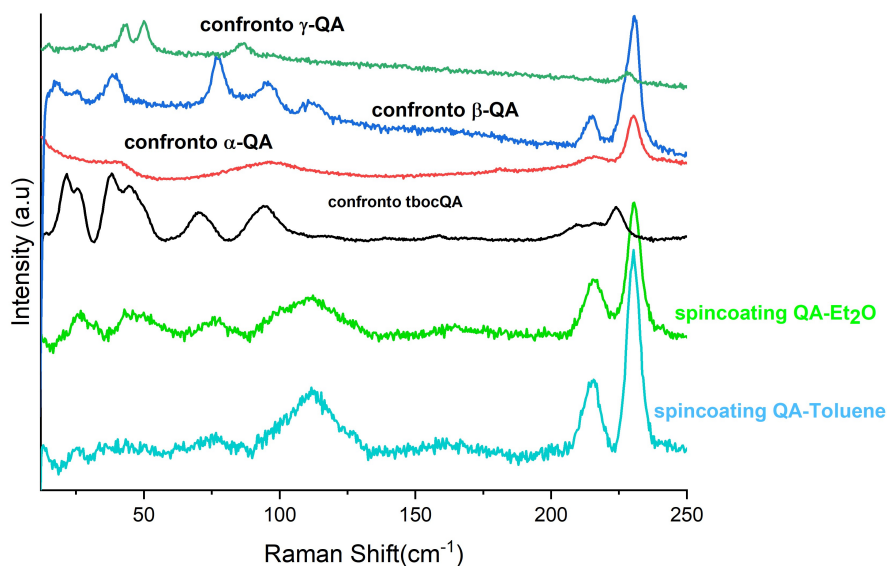


Figura 55-Spettri Raman nella regione dei fononi reticolari dei film di Chinacridone ottenuti per spin-coating

Il confronto fra gli spettri del chinacridone funzionalizzato (traccia nera di **Figura 55**) e del pigmento nella sua forma naturale, ci permette di verificare che il gruppo protettore è effettivamente stato rimosso dopo il processo termico (come confermato anche dal colore rosso del film di **Figura 56**). Gli spettri di riferimento di tutti i polimorfi di questo pigmento ci permettono di poter asserire con un certo grado di confidenza che la struttura ottenuta dopo il trattamento termico è la fase α' . Questo risultato è nettamente diverso da quanto osservato in deposizioni di film di Chinacridone sia da vapore⁴⁶ che da soluzione, dove la struttura nettamente dominante è sempre la β , spesso ottenuta in concomitanza con la fase γ . Date le caratteristiche di metastabilità di α' , questo risultato è alquanto interessante e apre la strada ad una metodica di ottenimento di tale fase in film sottili finora non conosciuta.

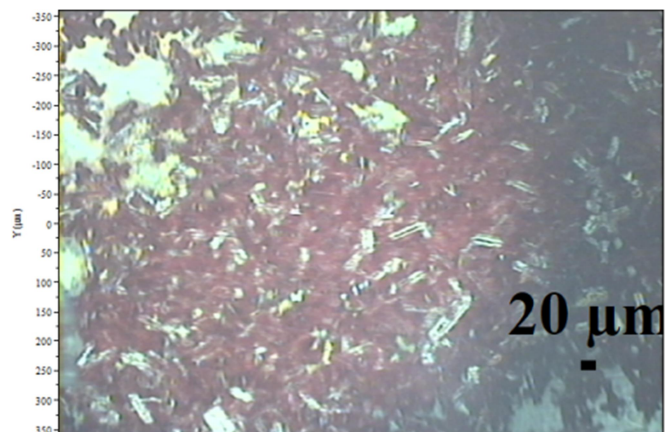


Figura 56-Immagine al microscopio di un fil di ^tBoc-Chinacridone/Et₂O dopo trattamento termico a 205°C

La rimozione del ^tBoc è confermata anche dallo spettro Raman nella regione delle interne riportato in **Figura 57**, dove il Chinacridone puro mostra un pattern specifico e riconoscibile.

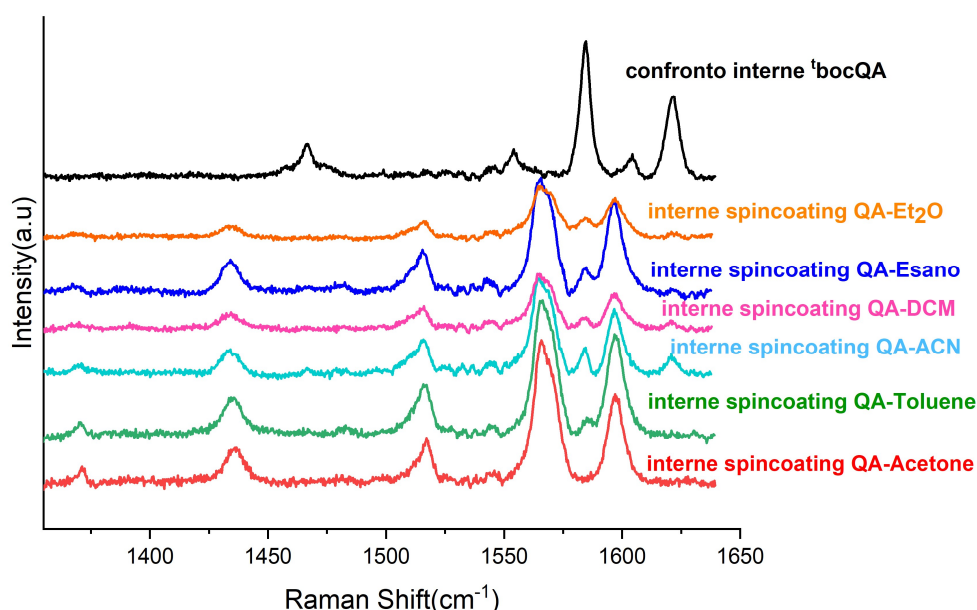


Figura 57-Spettri Raman nella regione delle interne eseguiti sui film per spin coating di ^tBoc-Chinacridone dopo il trattamento termico. In blu è rappresentato lo spettro di confronto eseguito su un campione di ^tBoc-Chinacridone che non è stato sottoposto a trattamento

5.2.6 Fabbricazione di film di ^tBoc-Chinacridone per spin-coating (40 μL)

Visti i buoni risultati offerti dai film di Chinacridone depositati per *spin-coating*, si è deciso di ripetere la procedura, depositato una quantità più limitata di soluzione (40 μL) in modo da ottenere film più sottili. La procedura ottimizzata prevede la deposizione della soluzione sul substrato in un singolo step (40 μL), a cui fa seguito un primo ciclo di rotazione di 50 rpm con

un'accelerazione di 200 ms e una durata complessiva di 5 secondi per poi aumentare la velocità a 1500 rpm con un'accelerazione di 10^4 ms e una durata complessiva di 60 secondi. Film di Chinacridone per *spin coating* con questa procedura sono stati preparati a partire da soluzioni in diversi solventi (acetone, THF, toluene, DCM, cloroformio, etere etilico, esano e acetonitrile) con una concentrazione pari a 10 mg/ml.

Nonostante la diminuzione di quantità depositata (**Figura 58**), gli spettri Raman nella regione dei fononi (**Figura 59**) hanno restituito segnali intensi, molto puliti e definiti, con bassissimo rumore di fondo assicurando una buona qualità dei film preparati.

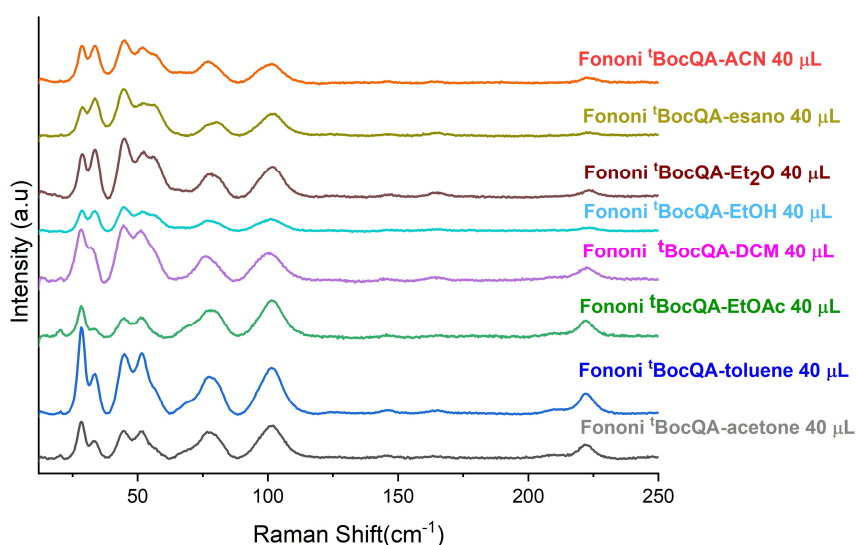


Figura 58- spettri Raman nella regione dei fononi reticolari dei film di ^tBoc-Chinacridone e solventi vari (40 μL depositati) realizzati per *spin-coating*

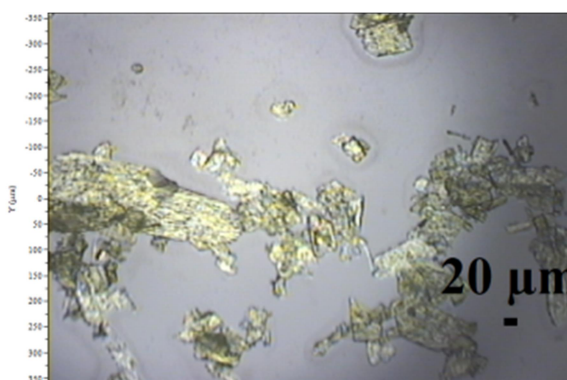


Figura 59-immagine al microscopio di un film di ^tBoc-Chinacridone/acetone (40 μL depositati) realizzato per *spin-coating*

Dall'immagine stessa (**Figura 59**) si nota facilmente come sia sensibilmente diminuita la quantità di materiale presente, a scapito tuttavia dell'omogeneità del film.

5.2.7 Thermal Annealing sui nuovi film di ¹Boc-Chinacridone (40 μ L)

Anche questi campioni hanno subito il trattamento termico al fine di rimuovere il ¹Boc e ripristinare il Chinacridone. Tale trattamento è stato effettuato sottoponendo i vari campioni a un riscaldamento a 190 °C per 20 minuti. Il confronto degli spettri registrati su questi campioni (**Figura 60**) con quelli di riferimento di tutti i polimorfi di questo pigmento ci permettono di poter asserire, con un certo grado di confidenza che anche in questo caso quello formatosi è α' . La deprotezione della funzionalità amminica è avvenuta in modo completo e con successo, come confermato dal confronto con lo spettro registrato su un campione di ¹Boc-Chinacridone non sottoposto a trattamento (spettro marrone) e dall'immagine al microscopio (**Figura 61**) in cui si nota come il film a seguito del trattamento abbia assunto un colore rosso caratteristico della molecola del Chinacridone.

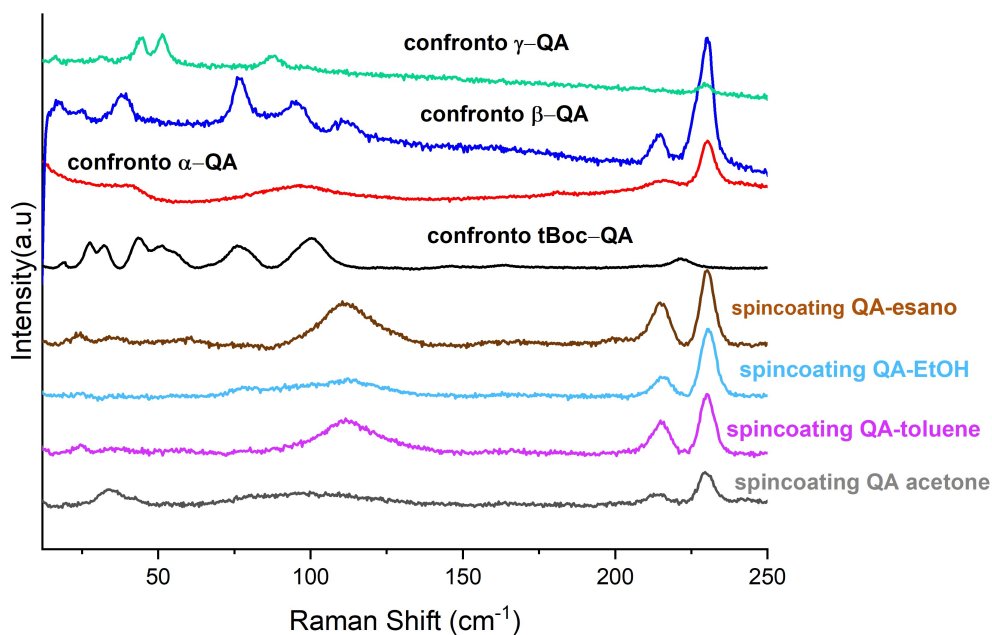


Figura 60-Spettri Raman nella regione dei fononi registrati sui campioni di ¹Boc-Chinacridone (40 μ L depositati) dopo trattamento termico

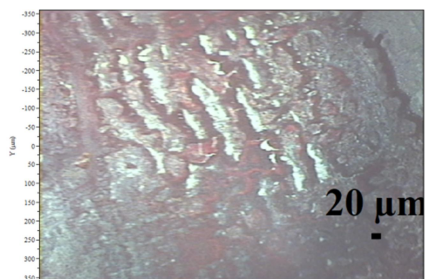


Figura 61-immagine al microscopio di un film depositato per *spin-coating* di ^tBoc-Chinacridone dopo aver subito il trattamento termico

5.2.8 BAMS di Chinacridone

Per testare metodi di deposizione omogenea di film di ^tBoc-Chinacridone compatibile con una futura applicazione industriale di OFET, sono state realizzate delle deposizioni attraverso tecnica BAMS utilizzando substrati rigidi come i classici wafer Si/SiO_x e su supporti di tipo flessibile basati su materiali polimerici altamente resistenti come il Kapton (Figura 62). Le deposizioni sono state effettuate partendo da una soluzione di ^tBoc-Chinacridone in Clorobenzene con concentrazione di 20 mg/mL. I campioni sono stati realizzati utilizzando due diverse velocità di deposizione: 1 mm/s e 10 mm/s (per entrambi i tipi di substrati) mantenendo costante a 105 °C la temperatura del substrato (Figura 63 e Figura 64, Figura 65 e Figura 66).

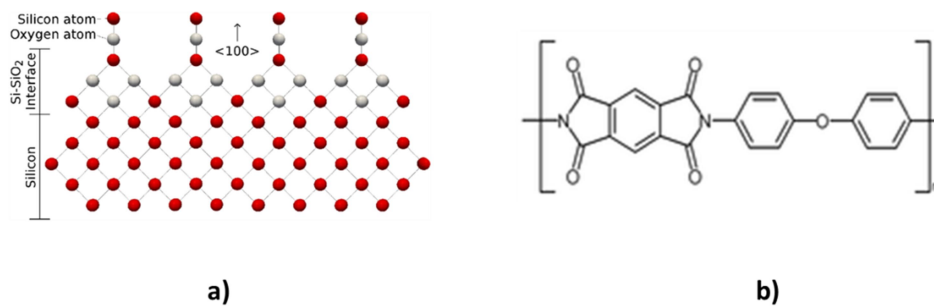


Figura 62- substrati utilizzati per la fabbricazione dei BAMS di ^tBoc- Chinacridone: a) Si/SiO₂; b) KAPTON

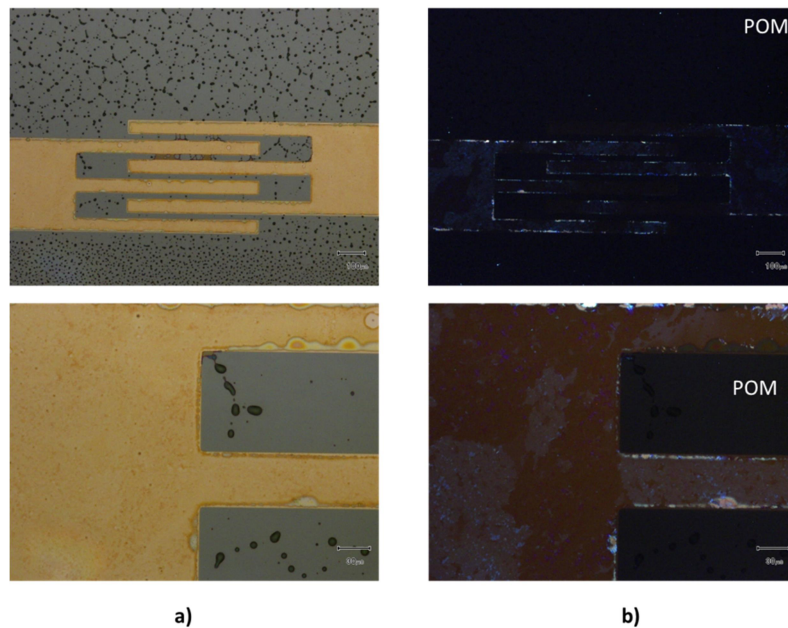


Figura 63-Immagine di BAMS (Si/SiO₂ come substrato, 10 mm/s come velocità di deposizione) su cui è stata depositata una soluzione con concentrazione di 20 mg/mL di ^tBoc-Chinacridone/Clorobenzene: a) immagini al microscopio ottico (in basso lo zoom); b) immagine al microscopio polarizzato

Come si può notare dalla **Figura 63**, nonostante ripetute prove, non si è osservata la formazione di un film omogeneo su substrati di tipo Si/SiO_x, molto probabilmente a causa della forte idrofilicità dello strato di ossido di silicio. Questo effetto si è verificato anche con altri materiali e in particolar modo con substrati non preparati di fresco ed esposti all'umidità atmosferica, permettendo la formazione del film organico solo sui contatti di oro funzionalizzati, come da prassi, da self-assemble monolayer di Pentafluorobenzenetiolo (PFBT) per ridurre la resistenza di contatto nella misura delle proprietà elettriche dell'OFET.

Anche riducendo la velocità di deposizione da 10 mm/s a 1 mm/s (**Figura 64**) il film non riesce a formarsi sulla superficie del dielettrico SiO_x.

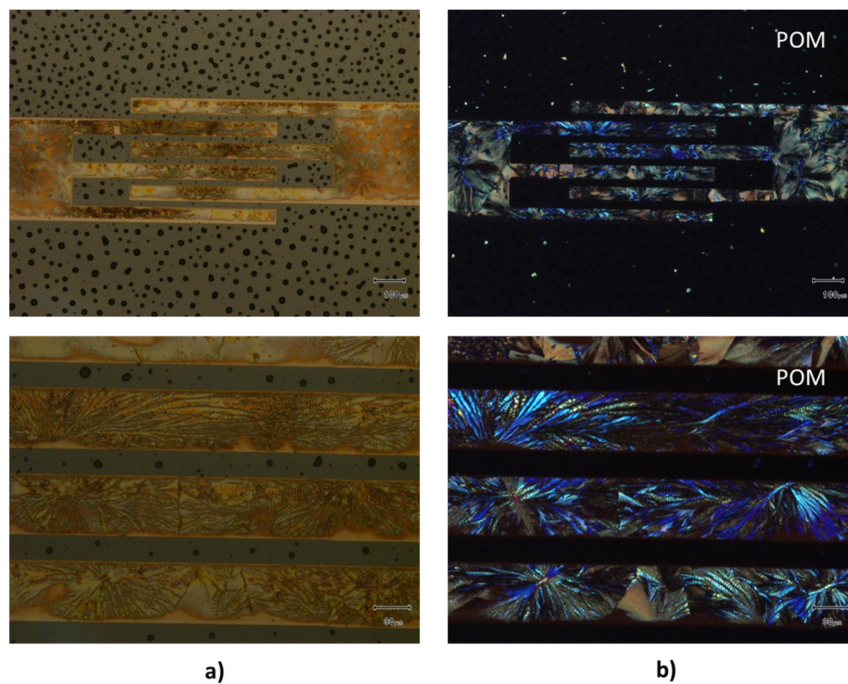


Figura 64- Immagine di BAMS (Si/SiO₂ come substrato, 1 mm/s come velocità di deposizione) su cui è stata depositata una soluzione con concentrazione di 20 mg/mL di ¹Boc-Chinacridone/Clorobenzene: a) immagini al microscopio confocale (in basso lo zoom); b) immagine al microscopio polarizzato

Analogo procedimento è stato usato per realizzare film utilizzando come substrato flessibile il KAPTON (**Figura 65**). La soluzione di ¹Boc-Chinacridone in Clorobenzene con la medesima concentrazione di 20 mg/mL è stata depositata alle due diverse velocità mantenendo la temperatura del substrato costante a 105°C. La scelta della temperatura è dipendente dalla temperatura di ebollizione del solvente e per il Clorobenzene è stata ottimizzata sperimentalmente la temperatura di 105 °C.

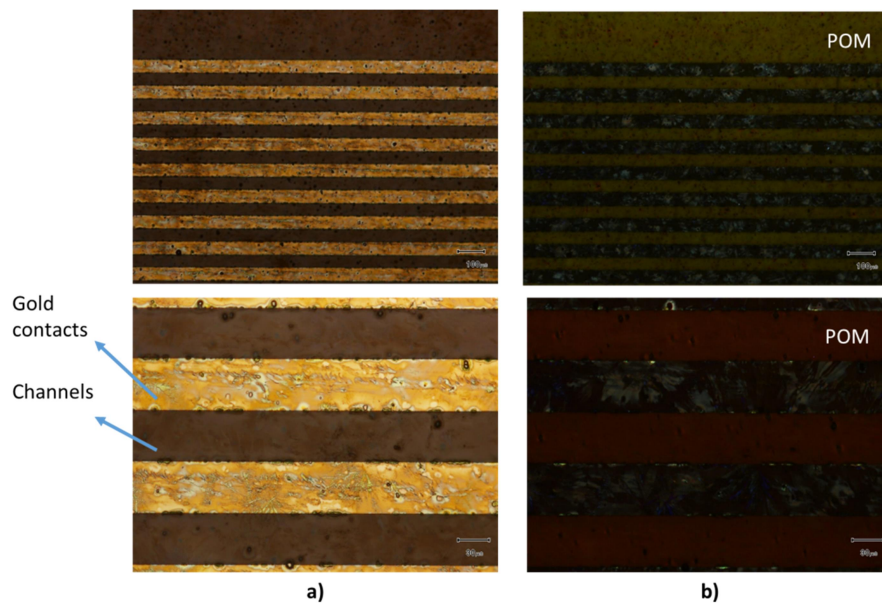


Figura 65- Immagine di BAMS (KAPTON come substrato, 10 mm/s come velocità di deposizione) su cui è stata depositata una soluzione con concentrazione di 20 mg/mL di ^tBoc-Chinacridone/Clorobenzene: a) immagini al microscopio confocale (in basso lo zoom); b) immagine al microscopio polarizzato

Come mostrato in **Figura 65** i film preparati su substrato di KAPTON a 10 mm/s risultano omogenei. Le immagini riportate sono state registrate sia in riflessione che in trasmissione ma il sottile strato di semiconduttore non è ben visibile in polarizzazione mentre i differenti domini sono ben riconoscibili sui contatti d'oro. A differenza del ^tBoc-Indaco, il ^tBoc-Chinacridone depositato via BAMS mostra un'alta cristallinità.

Deposizioni a minore velocità determinano film con più alto spessore e ciò rende ben visibile la texture dei vari cristalliti sia sul canale che sui contatti di oro come mostrato in **Figura 66**.

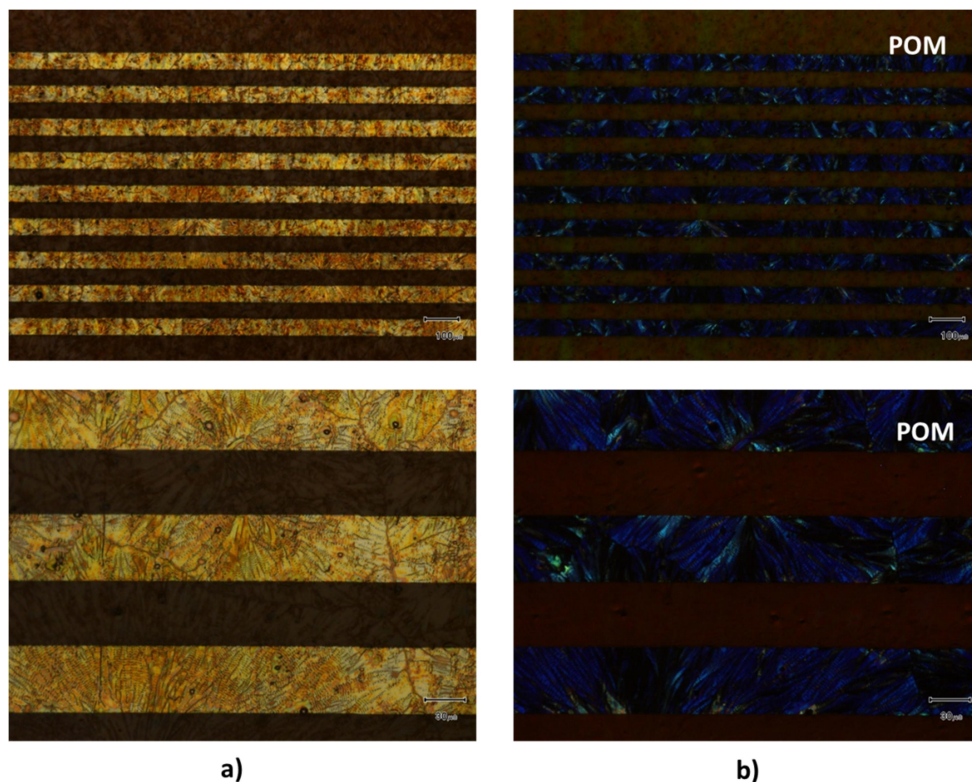


Figura 66- Immagine di BAMS (KAPTON come substrato, 1 mm/s come velocità di deposizione) su cui è stata depositata una soluzione con concentrazione di 20 mg/mL di ^tBoc-Chinacridone/Clorobenzene: a) immagini al microscopio confocale (in basso lo zoom); b) immagine al microscopio polarizzato

5.2.8.1 Thermal Annealing

I BAMS di ^tBoc-Chinacridone sono stati sottoposti ad un trattamento termico per rimuovere il gruppo protettore ^tBoc. In **Tabella 12** sono riassunte le specifiche del trattamento termico effettuato per ogni campione; in **Figura 67** sono visibili le immagine al microscopio ottico dei BAMS sottoposti al trattamento. Quello che si può chiaramente notare è che il film su KAPTON presenta sia sui contatti d'oro che sui canali un'elevata omogeneità, tanto maggiore quanto minore è la velocità di deposizione, e senza dubbio possiamo affermare che il campione BOCQA08 costituisce il migliore dei film di pigmento finora ottenuti.

Tabella 12-tabella riassuntiva del trattamento termico effettuato sui BAMS di ^tBoc-Chinacridone

SAMPLE	SUBSTRATE	T	DURATA
BOCQA01	Si/SiO ₂	150°C	60 s
BOCQA02	Si/SiO ₂	150°C	60 s
BOCQA03	Si/SiO ₂	150°C	10 s
BOCQA04	Si/SiO ₂	150°C	10 s
BOCQA05	KAPTON	150°C	10 s
BOCQA06	KAPTON	150°C	60 s
BOCQA07	KAPTON	150°C	60s
BOCQA08	KAPTON	150°C	60 s

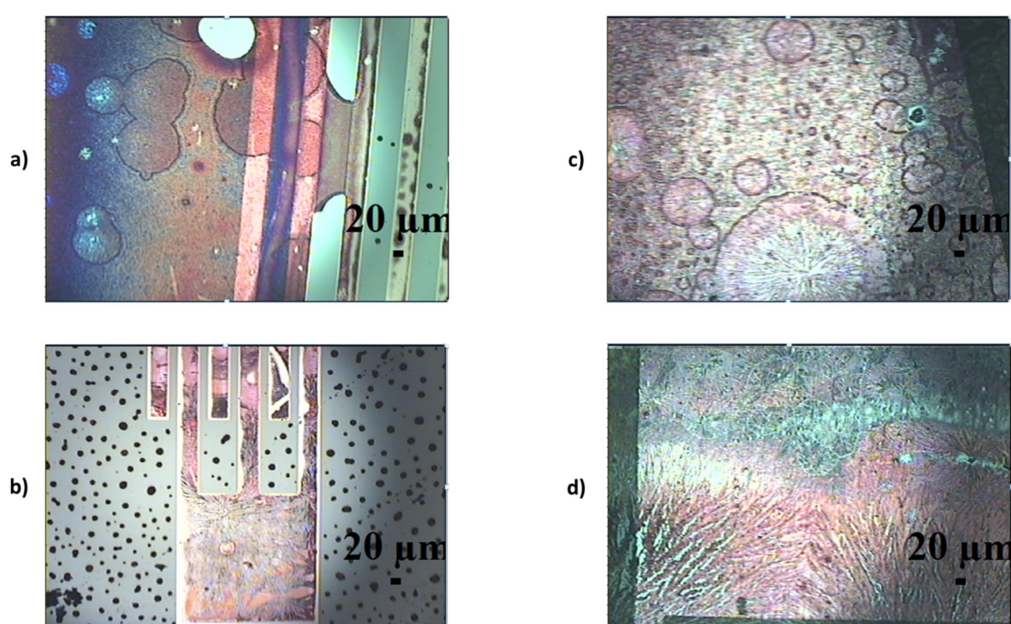


Figura 67-BAMS di ^tBoc-Chinacridone dopo il trattamento termico: a) BOCQA02 (SiO_x); b) BOCQA04(SiO_x); c)BOCQA06 (KAPTON); d)BOCQA08 (KAPTON)

Sui campioni così trattati sono state effettuate le analisi Raman nella regione dei fononi reticolari (**Figura 68**)

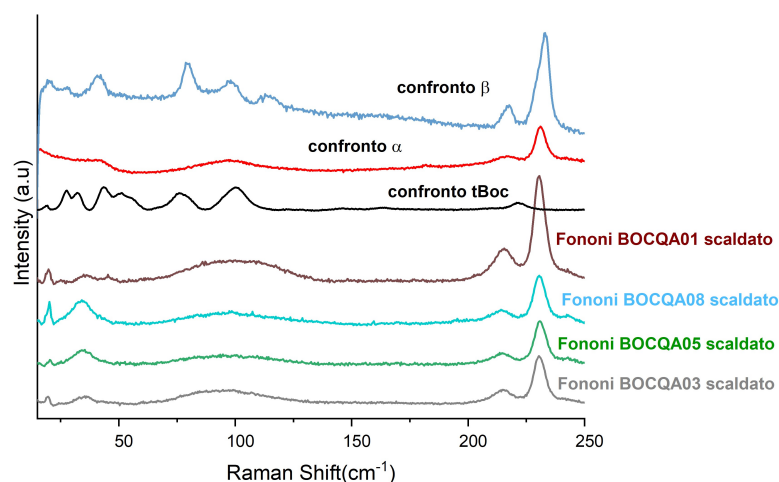


Figura 68-Spettri Raman nella regione dei fononi reticolari sui BAMS che hanno subito il trattamento termico

Anche in quest'ultimo caso gli spettri di riferimento di tutti i polimorfi di questo pigmento ci permettono di poter asserire con un certo grado di confidenza che quello formatosi è α '.

6 CONCLUSIONI

Per questo lavoro di tesi si sono ottenuti film per deposizione da soluzione di derivati ^tBoc-Indaco e ^tBoc-Chinacridone, recuperando il pigmento di partenza in forma cristallina per trattamento termico del film. La microscopia Raman è stato il metodo rapido e non distruttivo che ci ha permesso di verificare il successo della procedura e di confermare la desiderata natura microcristallina dei film prodotti.

Nel caso dell'Indaco, si è ottenuto come unico polimorfo presente il **B** per tutte le tipologie di deposizione. Questo è in accordo con quanto già trovato utilizzando per la fabbricazione sia da soluzioni molto diluite di Indaco sia con metodi da vapore. Il risultato conferma che, per quanto i polimorfi **A** e **B** di questo composto appaiono spesso come concomitanti nelle crescite in fase bulk, in fase film è presente sempre e solo la forma **B**. I calcoli DFT di letteratura¹⁶ non riescono a dare una risposta definitiva sulla stabilità termodinamica relativa delle due fasi, ma dati di natura empirica – quali per esempio la sua minore densità o il suo cristallo singolo ottenibile vicino al limite di decomposizione del composto - suggeriscono che **B** sia la forma stabile ad alta temperatura, anche se non si è mai osservato il passaggio alla fase **A** per effetto di un raffreddamento anche duraturo e intenso. In un certo senso, la situazione dell'Indaco è

abbastanza inusuale. La forma **A** si accompagna molto spesso alla **B**, fatta eccezione del prodotto commerciale che invece è costituito da **B** puro. Da vapore, tuttavia, quanto più si cercano condizioni termodinamiche di crescita, aumentando la temperatura delle superficie di deposizione, lavorando con il metodo PVD, tanto più si nota un aumento della percentuale di **A** ottenuta. Infine, condizioni di crescita sicuramente non regolate dall'equilibrio termodinamico, quali i nostri film, selezionano la forma **B**, suggerendo che essa sia la metastabile, in accordo con la letteratura più datata.

Le nostre misure ci hanno permesso anche di confermare quanto riportato in letteratura⁴⁵: la volatilità dell'Indaco ne provoca la parziale sublimazione durante il processo di riscaldamento e sicuramente questo costituisce un fattore negativo per la fabbricazione di film, alterandone la morfologia e riducendo la quantità di materiale presente. Questo suggerisce che nell'adottare lo stesso procedimento di protezione-deprotezione con molecole della stessa famiglia degli indigoidi, sarebbe opportuno selezionare specie a peso molecolare più alto e quindi meno volatili. I bromo- e i dibromo-derivati appaiono quindi come ottimi candidati per studi futuri.

I film di chinacridone, rispetto a quelli di indaco, si presentano molto più omogenei e quindi adatti alla fabbricazione di dispositivi di prova. Questo si applica soprattutto a quelli ottenuti su KAPTON con la tecnica BAMS a basse velocità di deposizione.

Contrariamente a quanto osservato finora dal gruppo di ricerca presso cui è stato svolto il lavoro di tesi per altri metodi, il processo deposizione applicato al Chinacridone permette di ottenerne la fase metastabile α' . Infatti, film di Chinacridone cresciuti da vapore mostrano prevalentemente la fase β , con possibile co-esistenza di γ . L'ottenimento della fase α' è confermato dalla mancanza della banda a 78 cm^{-1} , che appare molto intensa e definita nella maggior parte degli spettri di cristalli singoli di β , e meno intensa, ma pur sempre visibile, negli spettri delle polveri. La mancanza di bande comuni ci permette di escludere la presenza di γ , che viene comunemente assunta come la più stabile in bulk.

Normalmente α viene cresciuto solo applicando condizioni drastiche, e cioè sonicando la polvere commerciale di Chinacridone in acido solforico al 96%, e, dopo una lunga digestione, gocciolando su ghiaccio la soluzione ottenuta. L'ottenimento di α' in condizioni blande su superficie è pertanto fonte di notevole interesse, anche se non si sono fatti test per misurarne il tempo di vita nei film. Una ragione per cui varrebbe la pena determinare l'orientamento molecolare all'interfaccia del polimorfo α' , è che esso costituirebbe un sistema modello su cui testare le proprietà di trasporto di carica in cristalli molecolari, sia da un punto teorico che sperimentale. Infatti in questo materiale le forze intermolecolari sono fondamentalmente

diverse nelle tre direzioni cristallografiche⁴⁷, comprendendo separatamente i tipi di interazione più rilevanti per i semiconduttori organici: π -stacking, H-bonding e van der Waals, unitamente al fatto che la cella elementare contiene una sola molecola, semplificandone la descrizione.

7 BIBLIOGRAFIA

1. Ogawa, S. *Organic electronics materials and devices. Organic Electronics Materials and Devices* (2015). doi:10.1007/978-4-431-55654-1
2. Mas-Torrent, M. & Rovira, C. Role of molecular order and solid-state structure in organic field-effect transistors. *Chem. Rev.* **111**, 4833–4856 (2011).
3. Khoeler, A. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. (2015).
4. Yao, Z. F., Wang, J. Y. & Pei, J. Control of π - π Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals. *Cryst. Growth Des.* **18**, 7–15 (2018).
5. Jones, A. O. F., Chattopadhyay, B., Geerts, Y. H. & Resel, R. Substrate-induced and thin-film phases: Polymorphism of organic materials on surfaces. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2233–2255 (2016).
6. McCrone, W. C. *Polymorphism in Physics and Chemistry of the Organic Solid State*. (1965).
7. Davey, R. J. *Polymorphism in Molecular Crystals* Joel Bernstein. Oxford University Press, New York, 2002. ISBN 0198506058. *Cryst. Growth Des.* **2**, 675–676 (2002).
8. Farmacia, D. I., Cambi, D. & Romeo, P. S. *Analisi dei Farmaci II A . A . 2011 – 2012 Appunti dalle lezioni*. (2012).
9. Dunitz, J. D. & Bernstein, J. Disappearing Polymorphs. *Acc. Chem. Res.* **28**, 193–200 (1995).
10. Brillante, A., Bilotti, I., Della Valle, R. G., Venuti, E. & Girlando, A. Probing polymorphs of organic semiconductors by lattice phonon Raman microscopy. *CrystEngComm* **10**, 937–946 (2008).
11. Riera-Galindo, S., Tamayo, A. & Mas-Torrent, M. Role of Polymorphism and Thin-Film Morphology in Organic Semiconductors Processed by Solution Shearing. *ACS Omega* **3**, 2329–2339 (2018).
12. Diemer, P. J. *et al.* Vibration-assisted crystallization improves organic/dielectric interface in organic thin-film transistors. *Adv. Mater.* **25**, 6956–6962 (2013).
13. Leshanskaya, L. I. *et al.* Dibenzoindigo : A Nature-Inspired Biocompatible Semiconductor Material for Sustainable Organic Electronics. *Adv. Opt. Mater.* **5**, 1–7 (2017).
14. Głowacki, E. D. *et al.* Indigo and Tyrian purple - From ancient natural dyes to modern organic semiconductors. *Isr. J. Chem.* **52**, 540–551 (2012).
15. Christie, R. M. *Colour Chemistry. Color Research and Application* (2015).
16. Salzillo, T. *et al.* Structural, Spectroscopic, and Computational Characterization of the Concomitant Polymorphs of the Natural Semiconductor Indigo. *J. Phys. Chem. C* **122**,

- 18422–18431 (2018).
17. Gribova, E. . X-Ray Determination of the Structure of Indigo and Thoindigo. (1956).
 18. Suesse, P. Indigo: Crystal Structure Refinement Based on Synchrotron Data. (1988).
 19. Von Eller, H. Structure de Colorants Indigoïd es. III-Structure Cristalline de l'indigo. (1955).
 20. Von Eller, H. Sur Le Polymorphisme de l'indigo. (1955).
 21. Suesse, P. A New Crystalline Phase of Indigo Enantiomer Resolution of Spiroketal. (1980).
 22. Kettner, F. Selective Crystallization of Indigo B by a Modified Sublimation Method and Its Redetermined Structure. (2011).
 23. Herbst, W. *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*. (1997).
 24. Niementowski. Ueber das Chinacrid. (1896).
 25. Zni, R. O. C. & Che, K. I. Roc zni ki che mj i. (1926).
 26. Irimia-Vladu, M. *et al.* Indigo - A natural pigment for high performance ambipolar organic field effect transistors and circuits. *Adv. Mater.* **24**, 375–380 (2012).
 27. Paulus, E. F., Leusen, F. J. J. & Schmidt, M. U. Crystal structures of Quinacridones by Erich F. Paulus, Frank J. J. Leusen, and Martin U. Schmidt. **C**, 3–5 (2006).
 28. Koezuka, H. *Field-Effect Transistor With Polythiophene Thin Film*. (1987).
 29. *Nature*. (2005).
 30. Lamport, Z. A. Organic field-effect transistors: Materials, structure and operation. (2018).
 31. Głowacki, E. D. *et al.* A facile protection-deprotection route for obtaining indigo pigments as thin films and their applications in organic bulk heterojunctions. *Chem. Commun.* **49**, 6063–6065 (2013).
 32. Chung, H. & Diao, Y. Polymorphism as an emerging design strategy for high performance organic electronics. *J. Mater. Chem. C* **4**, 3915–3933 (2016).
 33. Diao, Y., Shaw, L., Bao, Z. & Mannsfeld, S. C. B. Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2145–2159 (2014).
 34. <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#spin-coating-general-theory>.
 35. Scriven, L. E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proc.* **121**, (2011).
 36. Reitz, W. Ceramic Processing and Sintering by M. N. Rahaman. *Mater. Manuf. Process.* **12**, 555–556 (1997).
 37. Del Pozo, F. G. *et al.* Single crystal-like performance in solution-coated thin-film organic field-effect transistors. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2379–2386 (2016).

38. Jiang, Y., Guo, Y. & Liu, Y. Engineering of Amorphous Polymeric Insulators for Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Electron. Mater.* **3**, (2017).
39. Qiu, L. *et al.* Organic Thin-film Transistors Based on Polythiophene Nanowires Embedded in Insulating Polymer. *Adv. Mater.* **21**, 1349–1353 (2009).
40. Głowacki, E. D., Irimia-Vladu, M., Bauer, S. & Sariciftci, N. S. Hydrogen-bonds in molecular solids—from biological systems to organic electronics. *J. Mater. Chem. B* **1**, 3742–3753 (2013).
41. Zambounis, J. S., Hao, Z. & Iqbal, A. Latent pigments activated by heat. *Nature* **388**, 131–132 (1997).
42. U. Schaedeli, J. S. Zambounis, A. Iqbal, Z. H. and H. D. EP0654711. (1993).
43. Schwoerer, M. & Wolf, H. C. Solid-state physics became an independent discipline only in the middle of the past century. In the intervening years, it has developed into the largest and in some respects most important branch of physics. Previously, in the first half of the 20. 1–24 (2007).
44. Tanaka, M. & Young, R. J. Review Polarised Raman spectroscopy for the study of molecular orientation distributions in polymers. *J. Mater. Sci.* **41**, 963–991 (2006).
45. Głowacki, E. *et al.* A facile protection-deprotection route for obtaining indigo pigments as thin films and their applications in organic bulk heterojunctions. *Chem. Commun. (Camb)*. **49**, (2013).
46. Salzillo, T. *et al.* Spectroscopic identification of quinacridone polymorphs for organic electronics. *CrystEngComm* **21**, 3702–3708 (2019).
47. Winkler, C., Mayer, F. & Zojer, E. Analyzing the Electronic Coupling in Molecular Crystals—The Instructive Case of α -Quinacridone. *Adv. Theory Simulations* **2**, 1800204 (2019).