

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Augusto Righi”
Corso di Laurea in Fisica

Tecniche di Deposizione da Soluzione e strategie di Controllo Morfologico per Semiconduttori Organici a film sottile

Relatore:
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:
Mariangela Pegoli

Correlatore:
Dott. Ilaria Fratelli

Abstract

I composti organici sono materiali molto promettenti per il loro utilizzo in ambito elettronico, in particolare per la produzione di celle fotovoltaiche, transistor a effetto di campo e diodi a emissione di luce. Tecniche di deposizione da soluzione offrono la possibilità di realizzare a basso costo e ad alta velocità dispositivi scalabili su larghe superfici. In questo lavoro vengono approfondite alcune tecniche di deposizione da soluzione per semiconduttori organici a film sottili, ponendo particolare attenzione alle strategie che è possibile mettere in atto per controllare la morfologia dei film cristallini, in modo da migliorarne le proprietà optoelettroniche. Inoltre, vengono illustrate e discusse le tecniche sperimentali più comunemente utilizzate per la caratterizzazione morfologica di film sottili. Infine, vengono descritti tre fra i principali dispositivi elettronici nei quali sono implementati i semiconduttori organici: celle fotovoltaiche organiche, transistor organici a effetto di campo e diodi organici a emissione di luce.

Indice

1	Semiconduttori organici	5
1.1	Semiconduttori organici: polimeri coniugati e singoli cristalli	5
1.2	Meccanismi di trasporto	7
1.3	Polimorfismi e morfologia	7
2	Tecniche di deposizione da soluzione per la realizzazione di film organici	9
2.1	Strategie di controllo morfologico attraverso processi da soluzione	9
2.2	Spin coating	10
2.3	Inkjet printing	13
2.4	Meniscus guided coating (MGC)	15
2.4.1	Slot die coating	16
2.4.2	Bar assisted meniscus shearing(BAMS)	17
3	Caratterizzazione morfologica di film semiconduttori	19
3.1	Microscopia ottica	19
3.2	Microscopia a forza atomica	20
3.3	Microscopia elettronica	22
3.3.1	Microscopia elettronica a trasmissione	22
3.3.2	Microscopia elettronica a scansione	23
3.4	Wide-angle X-ray Scattering	24
4	Applicazioni	26
4.1	Celle fotovoltaiche	26
4.2	Transistor organici a effetto di campo (OFET)	27
4.3	Diodi organici a emissione di luce (OLED)	28

Introduzione

I semiconduttori organici sono composti a base di carbonio capaci di cristallizzare in cristalli singoli o film policristallini. Le proprietà optoelettroniche di questi materiali aprono le porte per lo sviluppo di nuovi tipi di dispositivi elettronici. Le proprietà di trasporto optoelettronico di questi materiali sono determinate da vari fattori, tra cui la morfologia, l'impacchettamento molecolare, il polimorfismo, la presenza di difetti e bordi di grano, la presenza di trappole elettroniche ecc. Il controllo di questi parametri durante la formazione di film cristallini è fondamentale per la realizzazione di dispositivi elettronici efficienti. Le tecniche di deposizione da soluzione permettono di realizzare a basso costo film sottili. Inoltre, grazie al controllo delle condizioni di deposizione, è possibile modificare i processi di cristallizzazione variando quindi la morfologia e conseguentemente le proprietà optoelettroniche del film finale. Nel Capitolo 2, verranno illustrate alcune delle principali tecniche di deposizione da soluzione usate per i semiconduttori organici, ovvero *spin coating*, *inkjet printing* e *meniscus guided coating*, ponendo particolare attenzione sulle strategie che è possibile mettere in atto al fine di ottimizzare la morfologia dei film per un miglior trasporto di carica. Nel Capitolo 3, verranno discusse le tecniche più comuni di caratterizzazione dei film cristallini, ovvero microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione e a trasmissione, e *X-ray scattering*. Nel Capitolo 4, verranno illustrate le tre principali applicazioni dei semiconduttori organici, ovvero celle fotovoltaiche (OPV) transistor a effetto di campo (OFET), diodi a emissione di luce (OLED).

Capitolo 1

Semiconduttori organici

1.1 Semiconduttori organici: polimeri coniugati e singoli cristalli

I materiali organici sono composti costituiti da atomi di carbonio che possono formare legami chimici tra loro e con altri elementi.

La configurazione elettronica di un atomo di carbonio allo stato fondamentale è $1s^2 2s^2 2p^2$. Per formare un legame tra due atomi di carbonio, un elettrone dell'orbitale $2s$ viene promosso sull'orbitale p in modo da ottenere tre orbitali ibridizzati sp^2 per ciascun atomo. Questi nuovi orbitali formano tre legami σ forti e localizzati con un atomo vicino. I quattro orbitali p_z non ibridizzati rimanenti, invece, si sovrappongono andando a formare un legame π (vedi figura 1.1). Il legame π tra i due atomi di carbonio è un legame debole, di conseguenza, gli elettroni appartenenti a questi orbitali risultano debolmente legati e delocalizzati. La presenza di questi elettroni, rende quindi possibile la conduzione di corrente.

Quando una molecola organica presenta catene o anelli di carbonio nelle quali si alternano legami semplici e doppi, si parla di molecole coniugate. In queste strutture, gli orbitali si fondono producendo un orbitale che si estende sull'intera molecola. Le intera-

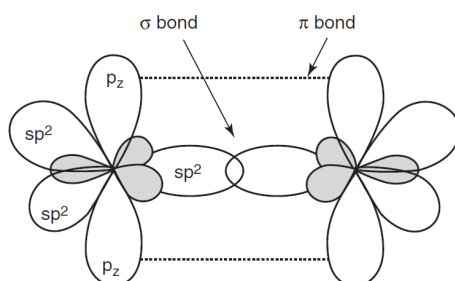


Figura 1.1: Visualizzazione dei legami σ e π [1]

zioni intermolecolari che portano alla formazione di solidi organici sono dette interazioni di van der Waals. Sono interazioni deboli dovute alla presenza di un legame π .

Le interazioni intermolecolari, mantengono le molecole in posizioni fissate, ma non ne cambiano le proprietà fisiche (ad esempio dimensioni o frequenze vibrazionali) in maniera significativa, tuttavia hanno un ruolo fondamentale nella determinazione delle proprietà del solido, ad esempio il trasporto di carica è determinato da esse.[2]

I sistemi coniugati possono essere a basso peso molecolare (molecole piccole) o ad alto peso molecolare (polimeri).

I composti a basso peso molecolare possono cristallizzare e formare cristalli singoli, ovvero composti ordinati che presentano una forma regolare, contengono pochi difetti e dislocazioni e sono caratterizzati da una purezza elevata (vedi figura 1.2), oppure film policristallini.

Con l'aumento del peso molecolare risulta sostanzialmente più difficile ottenere cristalli singoli. I polimeri tendono a formare strutture disordinate, parzialmente cristalline o completamente amorfe. [3]

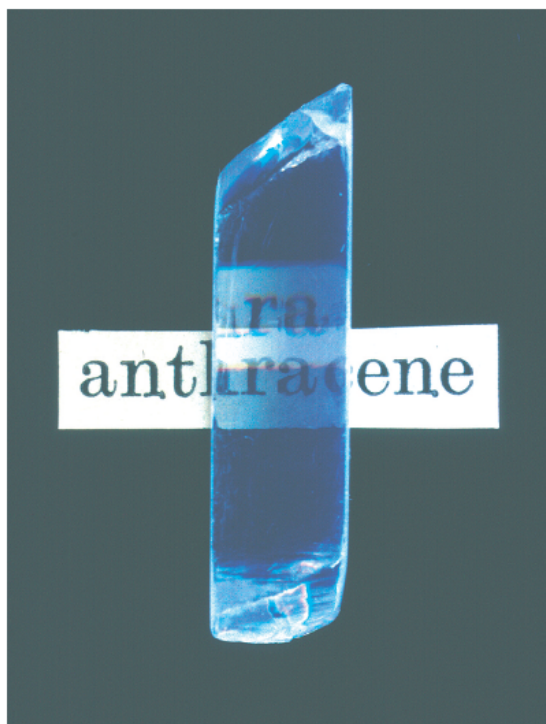


Figura 1.2: Cristallo singolo di antracene[2]

1.2 Meccanismi di trasporto

Il trasporto di carica nei semiconduttori organici è dovuto a due tipi di interazioni: le interazioni elettrone-elettrone e le interazioni elettrone-fonone.

Poiché i legami intermolecolari in questo tipo di materiali sono deboli, la temperatura influenza significativamente il trasporto di carica. Nello specifico sono stati sviluppati due modelli per descrivere il fenomeno[2], [4]:

- tunneling coerente di carica (dominante a basse temperature)
- hopping incoerente di carica (dominante ad alte temperature)

L'entità del contributo di questi due meccanismi dipende dalla struttura cristallina, dall'impacchettamento molecolare e dalla densità delle impurità e dei difetti presenti.

All'interno di sistemi disordinati o con alte concentrazioni di difetti o impurezze domina il regime di hopping. La mobilità dei portatori di carica risulta, quindi, determinata da due importanti parametri: l'integrale di trasferimento e l'energia di riorganizzazione. L'integrale di trasferimento caratterizza la forza dell'interazione π - π ed è associato all'accoppiamento elettronico tra due molecole adiacenti. All'energia di riorganizzazione contribuiscono, invece, le forze intermolecolari e intramolecolari che modificano la geometria delle molecole durante il trasferimento di carica[5]. La mobilità elettrica dipende dall'abilità dei portatori di muoversi tra molecole vicine senza rimanere intrappolati in stati di trappola localizzati. Gli stati di trappola all'interno di un cristallo possono essere dovute a impurezze, sistemi disordinati, morfologia del materiale, bordi di grano e sono specifici per ciascun portatore di carica(elettrone o lacuna)[6]. In generale, per ottenere un'elevata mobilità è necessario massimizzare l'integrale di trasferimento e minimizzare l'energia di riorganizzazione[5].

In sistemi particolarmente ordinati, con pochi difetti, gli orbitali di legame π e gli orbitali di antilegame π^* delocalizzati su tutta la molecola si sovrappongono andando a formare rispettivamente la banda di valenza (dalla cui ampiezza dipende la mobilità delle lacune) e la banda di conduzione(dalla cui ampiezza dipende la mobilità degli elettroni). Il trasporto di carica nei sistemi organici ordinati è quindi assimilabile al trasporto di carica descritto dal modello a bande dei semiconduttori inorganici[2].

1.3 Polimorfismi e morfologia

Le proprietà elettriche dei semiconduttori sono legate alla morfologia del materiale. Per esempio, materiali costituiti da grani grandi e allineati posseggono la morfologia che permette di ottenere una maggiore mobilità dei portatori rispetto ai materiali nei quali i grani cristallini presentano dimensioni inferiori[6].

Anche il polimorfismo, ovvero la capacità di un composto di assumere diverse forme cristalline, influenza in maniera importante le caratteristiche di un composto. Polimorfi differenti presentano spesso differenti solubilità, punti di fusione, proprietà ottiche e meccaniche e diverse strutture a bande[7], [8]. Le proprietà di trasporto di carica sono legate alla sovrapposizione degli orbitali π di conseguenza ogni cambiamento nell'impacchettamento molecolare, risulta in una diversa mobilità dei portatori di carica. Anche dei cambiamenti minimi possono portare a differenze importanti sulle proprietà di trasporto del semiconduttore. Ad esempio, Giri et al. hanno riportato che modificando la distanza di impacchettamento $\pi - \pi$ in cristalli di TIPS-pentacene, la mobilità delle lacune varia sensibilmente. In particolare, è stata misurata una mobilità di $4,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in cristalli caratterizzati da una distanza $\pi - \pi$ di $3,33 \text{ \AA}$. La mobilità dello stesso composto con un distanza $\pi - \pi$ di $3,08 \text{ \AA}$ risulta, invece, essere $0,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [9](figura 1.3).

È, quindi, di fondamentale importanza riuscire a controllare le caratteristiche struttu-

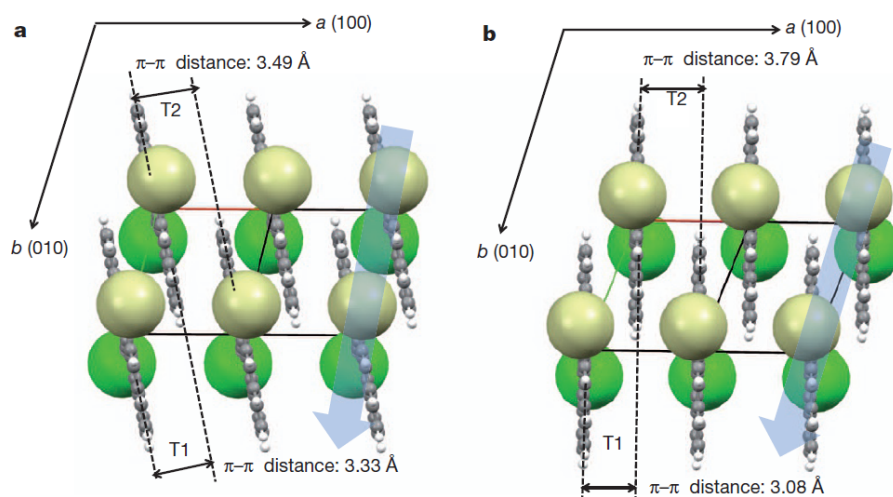


Figura 1.3: Impacchettamento molecolare di film di TIPS-pentacene con distanze $\pi - \pi$ di (a) $3,33 \text{ \AA}$ e di (b) $3,08 \text{ \AA}$. [9]

rali, in modo da ottenere cristalli singoli o polimeri cristallini che siano di alta qualità al fine di ottenere alte prestazioni dal punto di vista del trasporto elettrico. Per questo motivo sono state sviluppate diverse tecniche di deposizione da soluzione che permettono di controllare la fase di cristallizzazione di film organici policristallini e determinarne così la morfologia finale.

Capitolo 2

Tecniche di deposizione da soluzione per la realizzazione di film organici

2.1 Strategie di controllo morfologico attraverso processi da soluzione

I processi che intervengono nella formazione di film policristallini, sono la nucleazione (e il tasso di nucleazione) e la crescita del cristallo.

Lo sviluppo e il miglioramento delle tecniche di deposizione da soluzione per la realizzazione di film organici è legato alla possibilità di poter controllare la morfologia durante il processo di deposizione.

Per ottenere film cristallini di alta qualità è quindi necessario riuscire a controllare la nucleazione, la crescita dei cristalli e l'allineamento dei domini cristallini.

Le strategie di controllo morfologico sono molte, tra cui l'utilizzo di antisolventi o additivi, controllo della velocità di deposizione, il controllo del tasso di evaporazione, l'allineamento dei grani cristallini tramite guide ecc. [10] La maggior parte di queste strategie sono spesso legate alla tecnica di stampa utilizzata per la deposizione del semiconduttore organico e, nelle sezioni seguenti, alcune di queste verranno descritte e discusse.

In questo paragrafo, si descrivono i parametri che influenzano la morfologia dei materiali semiconduttori e che sono comuni alla maggioranza delle tecniche, ovvero il tasso di deposizione, la temperatura del substrato e la rugosità del substrato.

In generale un aumento del tasso di deposizione provoca un aumento del tasso di nucleazione, poiché più molecole possono interagire e formare un aggregato stabile. Aumentare eccessivamente il tasso di deposizione, tuttavia, porta alla formazione di film amorfi.

La formazione di cristalliti più regolari è stata correlata ad un aumento di temperatura del substrato. Tipicamente si ottengono film altamente cristallini se la soluzione viene depositata su un substrato che si trova ad una temperatura nell'intervallo [50-110] °C. Al contrario, un aumento eccessivo della temperatura, impedisce il processo di nucleazio-

ne, che diventa termodinamicamente impossibile. Temperature troppo basse ($< 5\text{ }^{\circ}\text{C}$), invece, impediscono di ottenere un impacchettamento ottimale delle molecole, portando alla formazione di film amorfi. La rugosità del substrato influenza la dimensione dei grani cristallini: la dimensione dei grani è inversamente proporzionale alla rugosità della superficie sulla quale cristallizzano.[11]

2.2 Spin coating

Lo spin coating è una tecnica da soluzione per la realizzazione di film semiconduttori. È una delle tecniche più comuni e più semplici da mettere in atto.

È una tecnica definita *self-metered*, ovvero lo spessore del film non dipende dalla quantità di materiale depositato.[12]

Il substrato desiderato viene posto su un piatto rotante. Quando il substrato è a riposo o ruota lentamente, parte della soluzione viene depositata al centro del substrato (fase di deposizione). Viene poi aumentata la velocità di rotazione del substrato, portando la soluzione ad espandersi radialmente a causa della forza centrifuga. Questo flusso diretto verso l'esterno porta parte della soluzione ad essere proiettata fuori dal disco, lasciando un film uniforme, che si assottiglia ulteriormente in seguito all'evaporazione del solvente. È importante sottolineare che l'evaporazione avviene durante l'intero il processo. In seguito all'evaporazione del solvente, si ottiene quindi un film cristallino. In figura 2.1 è mostrato schematicamente il processo di *spin coating*.

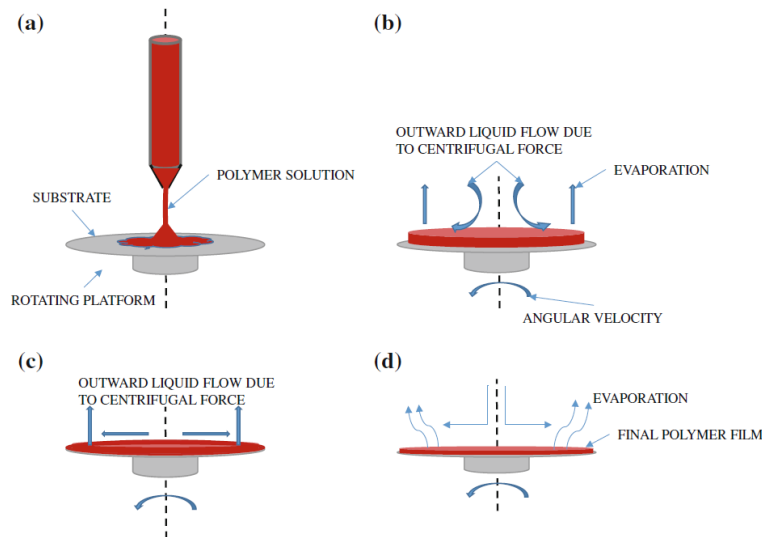


Figura 2.1: Processo di spin coating [13]

Le caratteristiche del film sono determinate principalmente dalla velocità di rotazione e

dalla concentrazione della soluzione. Lo spessore del materiale è, infatti, inversamente proporzionale alla velocità di rotazione.[10] Di conseguenza, è possibile ottenere dei film sottili e omogenei ad alte velocità di rotazione. Al contrario, a basse velocità, si possono ottenere film a spessori maggiori, ma che spesso presentano problemi di uniformità.[14] Altri parametri che influenzano lo spessore del film sono: la concentrazione della soluzione, la viscosità della soluzione e la velocità di evaporazione del solvente.

Ad un aumento della concentrazione della soluzione corrisponde un aumento dello spessore del film, mentre un'elevata volatilità del solvente può portare alla formazione di film non uniformi e ad una maggiore presenza di difetti. Anche l'interazione tra soluzione e substrato e soluzione ed aria influenzano la morfologia del film. La temperatura del substrato gioca, inoltre, un ruolo nella realizzazione di un film di alta qualità, in quanto va ad influenzare l'evaporazione del solvente.[13]

I principali svantaggi dello *spin coating* sono: la difficoltà nel realizzare dei film che ricoprono un'ampia area e la grande quantità di materiale che viene scartato.

Nel corso degli anni la tecnica tradizionale di spin coating è stata modificata in modo da migliorare la qualità dei film realizzati.

Una delle modifiche più interessanti è sicuramente quella di porre il substrato non al centro del piatto rotante, ma ad una certa distanza da esso(vedi figura 2.2). La tecnica così applicata viene denominata *off center spin coating* (OCSC). L'applicazione di una

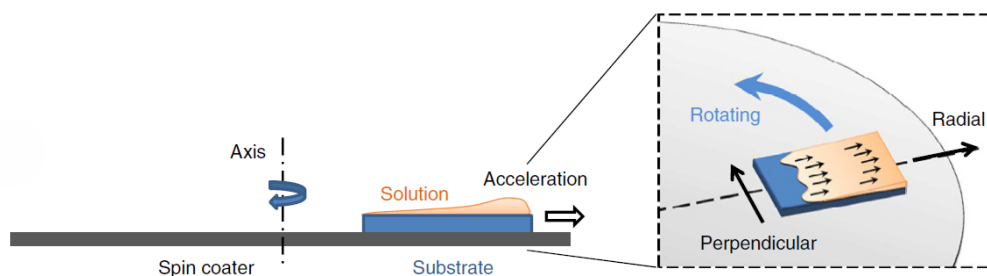


Figura 2.2: Schema di funzionamento della tecnica di off center spin coating [15]

forza centrifuga unidirezionale su tutto il substrato, permette di ottenere cristalli altamente allineati e cristalliti molto grandi. Yuan et al. hanno realizzato film sottili di $C_8 - BTBT : PS$ tramite OCSC, la cui mobilità media delle lacune è risultata essere di $25 \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$, mentre la mobilità massima è risultata di $43 \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$. Questi valori sono tra i più alti valori riportati per semiconduttori organici a basso peso molecolare. Seppur non sia possibile attribuire l'alta mobilità dei cristalli esclusivamente alla dimensione dei cristalliti e all'allineamento dei cristalli, questi due fattori, influenzano sicuramente le proprietà elettriche del semiconduttore.[15]

La tecnica di off center spin coating è stata poi ulteriormente modificata, andando ad inclinare il piatto rotante su cui si trova il substrato (vedi figura 2.3). La tecnica viene

denominata *tilted spin coating*. Modificando l'inclinazione, infatti, viene modificata la

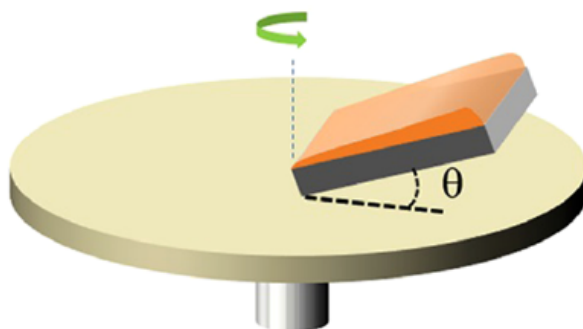


Figura 2.3: Schema di funzionamento della tecnica di tilted coating [16]

forma delle gocce di soluzione depositate e il tasso di evaporazione rallenta. Ottimizzando l'inclinazione, risulta possibile ottenere dei film con cristalliti di grandi dimensioni. Ancora una volta, lo spessore del film dipende dalla velocità di rotazione: a velocità più basse è possibile ottenere film più sottili, ma meno ordinati, a velocità più alte, è possibile ottenere film più spessi che ricoprono un'area più piccola, ma altamente ordinati e uniformi.

I film sottili di C_8-CTBT realizzati da Dai et al. tramite *tilted spin coating* (vedi figura 2.4), [16] infatti, mostrano che:

- a velocità di 300 *rpm* il film non ricopre completamente il substrato
- a velocità di 500 *rpm* il film realizzato mostra un allineamento parziale dei domini cristallini
- a velocità di 1000 *rpm* i domini cristallini del film risultano altamente orientati
- a velocità di 1500 *rpm* i domini cristallini risultano altamente orientati e uniformi, tuttavia, l'area ricoperta dal film è più piccola e il film è più spesso

Dai et al. hanno, inoltre, realizzato film sottili di C_8-CTBT tramite *tilted spin coating* a diversi angoli di inclinazione. Nello specifico, la soluzione è stata depositata su substrati di SiO_2 su angoli di inclinazione, da 0 a 90. I film realizzati con un'inclinazione di $\theta = 60$ sono risultati i più performanti, con una mobilità massima di $10,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e una mobilità media di $7,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [16].

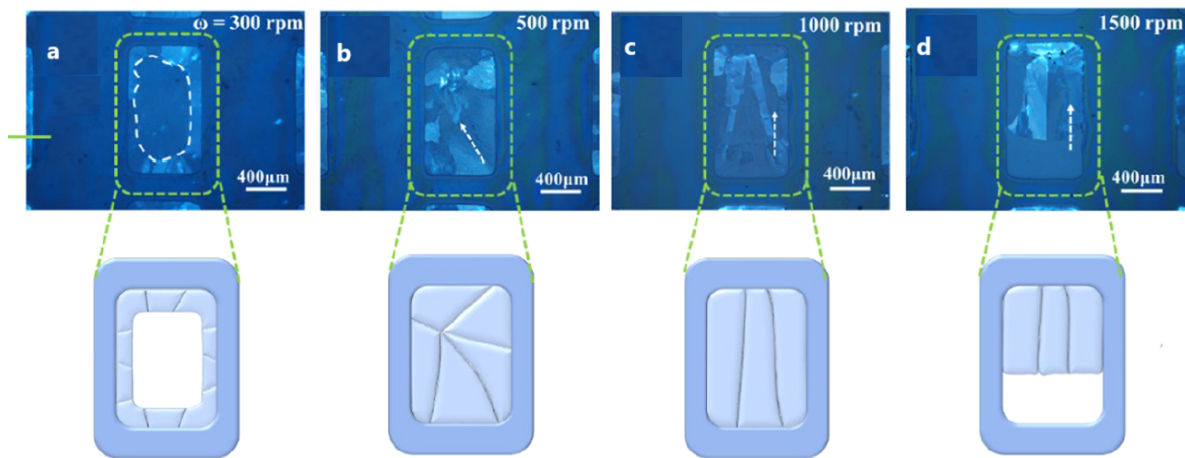


Figura 2.4: Cristalli di semiconduttore organico formati a diverse velocità di rotazione e corrispondenti direzioni di orientazione dei cristalli[16]

2.3 Inkjet printing

La stampa a getto di inchiostro è una tecnica di deposizione su grandi aree di substrato. Esistono due tecniche di stampa a getto di inchiostro: stampa a getto continuo (*continuous inkjet printing*) e la stampa *drop on demand* (DOD).

Nel primo caso un flusso continuo di gocce viene espulso dall'ugello sul substrato. In seguito all'evaporazione del solvente si ha poi la formazione del film. Poiché il flusso è continuo, vengono espulse gocce di inchiostro anche non necessarie ai fini di stampa che, solitamente, vengono raccolte in un canale in modo tale da riutilizzare l'inchiostro. Questo metodo, pur riducendo lo spreco di materiale, risulta rischioso per via delle contaminazioni a cui l'inchiostro può andare incontro quando viene in contatto con l'ambiente esterno. Per questo motivo, per la fabbricazione di film semiconduttori sono preferibili sistemi di tipo DOD.

La stampa DOD, infatti, prevede l'espulsione di singole gocce di inchiostro dall'ugello che si depositano sul substrato, riducendo drasticamente lo spreco di materiale[17]. La dimensione delle gocce è approssimativamente quella dell'ugello. Le gocce vengono emesse aumentando la pressione esercitata sull'inchiostro contenuto nel serbatoio. Se la pressione non è sufficientemente elevata, la tensione superficiale impedisce all'inchiostro di cadere. Esistono due metodi per variare la pressione all'interno della camera: l'attivazione termica e l'attivazione piezoelettrica(vedi figura 2.5). L'attivazione termica consiste nel riscaldare l'inchiostro in modo da formare una bolla di vapore nel serbatoio, aumentando la pressione. Una volta espulsa la goccia, l'inchiostro smette di essere riscaldato. L'attivazione termica è un metodo semplice da utilizzare, tuttavia, l'inchiostro utilizzato, oltre ad avere un basso punto di ebollizione, non deve modificare le sue proprietà

quando viene esposto ad alte temperature.[17] L'attivazione piezoelettrica invece si basa sull'utilizzo di cristalli piezoelettrici. Questi cristalli vengono utilizzati per costruire il serbatoio di inchiostro. Viene applicata una tensione sui cristalli, che, in risposta, si contraggono, aumentando la pressione sull'inchiostro. Un volta espulsa la goccia, non viene più applicata alcuna tensione.

I film depositati attraverso stampa a getto di inchiostro presentano alcuni limiti, in-

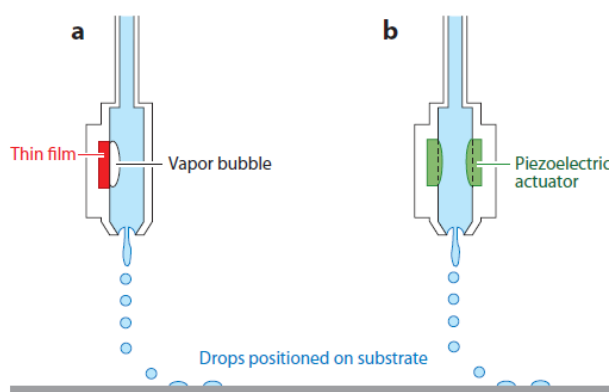


Figura 2.5: Schema di funzionamento della tecnica di stampa a getto di inchiostro DOD nel caso di (a) attivazione termica e (b) attivazione piezoelettrica[18]

fatti, non presentano uno spessore uniforme (è molto comune la presenza del cosiddetto *coffee-ring effect*, ovvero le particelle sospese nella soluzione tendono ad accumularsi lungo il perimetro della goccia di soluzione durante il processo di evaporazione). Tuttavia, esistono alcune strategie per ottimizzare la qualità dei film cristallini ottenuti attraverso stampa a getto di inchiostro. Una fra queste è la cristallizzazione con antisolvente durante la quale vengono utilizzati due inchiostri: una soluzione di semiconduttore e una soluzione di antisolvente per il semiconduttore[10]. Tramite un apparato piezoelettrico con due ugelli, vengono depositate alcune gocce di inchiostro antisolvente sul substrato, sulla soluzione antisolvente viene poi depositato la soluzione del semiconduttore. Mimewari et al. hanno ottenuto film di C_8BTBT stampati a getto di inchiostro con il supporto di una soluzione antisolvente di DMF [19]. Andando a modificare la forma dell'area ricoperta dalle gocce di inchiostro, sono riusciti a controllare la nucleazione, rendendo possibile la formazione di singoli domini cristallini. Aree di substrato contenenti una protuberanza (vedi figura 2.6) sono risultate particolarmente efficaci per la realizzazione di film con singoli domini cristallini. L'evaporazione del solvente richiede tempi 10-50 volte più lunghi rispetto al metodo tradizionale, poiché la soluzione viene completamente ricoperta dal film. Tuttavia si ottengono dei film sottili altamente cristallini aderenti al substrato. La mobilità media delle lacune di questi film riportata da Mimewari et al. risulta essere di $16,4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [19]. Per ottenere un film caratteriz-

zato da una morfologia ottimale, è necessario regolare alcuni parametri di stampa tra cui: la temperatura del substrato, la concentrazione e il volume delle due soluzioni e il rapporto solvente-antisolvente, in quanto da essi dipendono la viscosità e la tensione superficiale dell'inchiostro e, di conseguenza, la capacità di ricoprire un'area con una forma specifica[17].

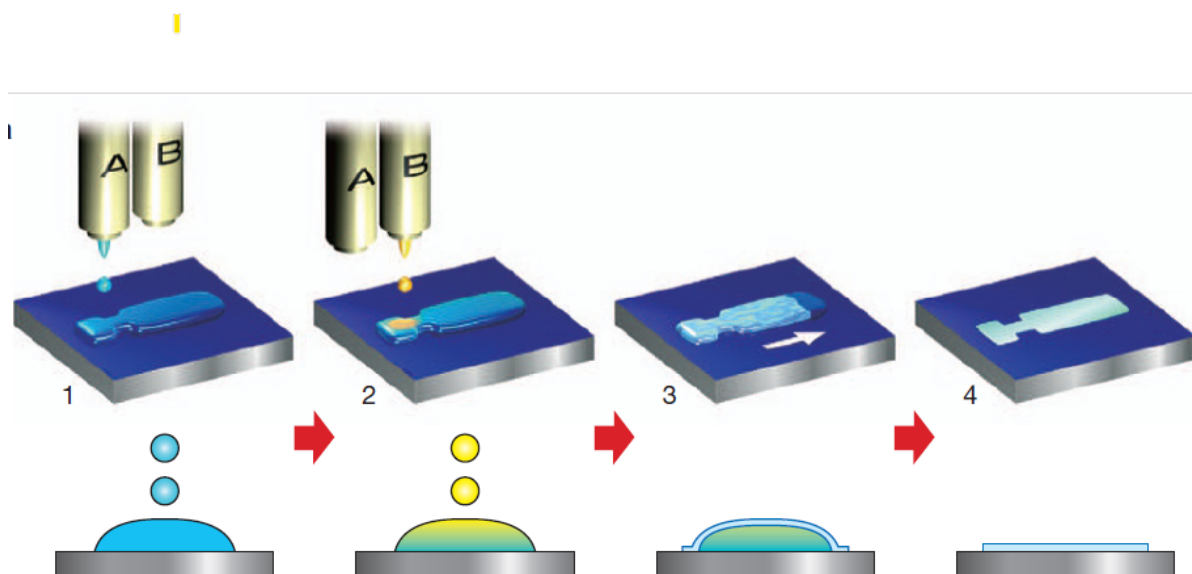


Figura 2.6: Schema di funzionamento della tecnica di stampa a getto di inchiostro con cristallizzazione con antisolvente[18]

2.4 Meniscus guided coating (MGC)

Le tecniche *meniscus guided*, sono quelle tecniche che si avvalgono di un qualche tipo di strumento per traslare il menisco (interfaccia liquido-aria) della soluzione sul substrato. La formazione del film avviene in seguito all'evaporazione del solvente (vedi figura 2.7). Sono tecniche di contatto, in quanto, qualsiasi sia l'apparato utilizzato, la testina di rivestimento è sempre a contatto con il menisco. Esistono diverse tecniche MGC: *slot die coating*, *blade coating*, *bar assisted coating* ecc. Per loro stessa natura, le tecniche MGC permettono, in generale, di fabbricare film policristallini con un alto allineamento molecolare. Tra i parametri fondamentali che permettono di ottenere una buona qualità dei film vi sono, ad esempio, la scelta del solvente e la velocità della testina. Per evitare il *coffee ring effect*, dovuto ad un gradiente di tensione troppo elevato, è possibile, infatti, agire sul tipo di solvente utilizzato, andando a modificare la tensione superficiale della soluzione. In base alla velocità di rivestimento è possibile ottenere due tipi di comportamento durante l'evaporazione:

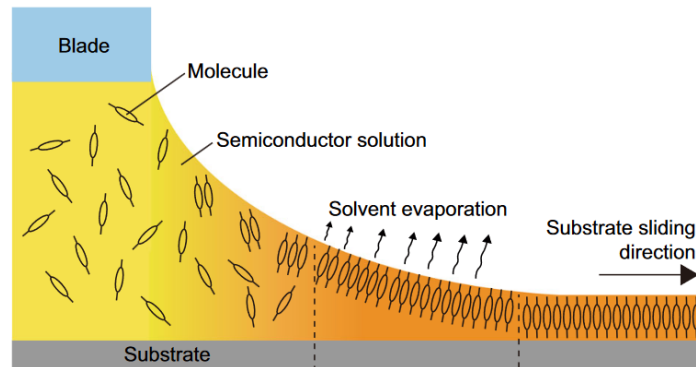


Figura 2.7: Interfaccia di evaporazione aria-liquido del solvente tramite meniscus guided coating[20]

- A basse velocità, il sistema si trova in *regime evaporativo*, la velocità di evaporazione del solvente è minore della velocità della testina e lo spessore del film è inversamente proporzionale alla velocità di rivestimento. Si tende ad ottenere film sottili e ordinati, tuttavia può avere luogo il fenomeno di *stick slip* che impedisce la formazione di un film continuo [21]
- Ad alte velocità, invece, il sistema si trova in *regime di Landau*, lo spessore del film è direttamente proporzionale alla velocità di rivestimento. Si tende ad ottenere film continui, ma caratterizzati da una struttura meno ordinata poiché il solvente non riesce ad evaporare abbastanza velocemente[22]

In generale si ottiene il miglior risultato in termini di qualità del film quando la velocità di rivestimento è uguale alla velocità di evaporazione del solvente. La transizione tra i due tipi di comportamenti è determinata da diversi parametri quali: concentrazione della soluzione o temperatura di deposizione. Sebbene le proprietà fisiche della soluzione utilizzata siano meno stringenti rispetto a quelle di tecniche come la stampa a getto di inchiostro, è comunque importante controllare la viscosità e la tensione superficiale della soluzione. Tipicamente, per bassi tassi di evaporazione del solvente, la cristallizzazione avviene vicino all'interfaccia substrato-soluzione, al contrario, per tassi di evaporazione elevati, la cristallizzazione avviene sulla superficie aria-liquido e poi prosegue verso il substrato[21].

2.4.1 Slot die coating

La *slot die coating* è una tecnica MGC in cui la soluzione è contenuta in una camera (die) ad un'altezza fissata dal substrato, la soluzione viene poi pompata in maniera continua sulla superficie del substrato, che si muove. La capillarità tra il substrato e la camera

comporta la formazione di un menisco, il cui profilo dipende dalla forma del lato della camera a contatto con la soluzione. Per assicurare l'uniformità dei film, la velocità della camera e del substrato devono raggiungere un certo equilibrio. Se viene effettuata a basse velocità, questa tecnica viene definita *zone casting* (vedi figura 2.8). Per applicazioni su scala industriale, risulta più interessante applicare la *slot die coating* ad alte velocità, in quanto i tempi di produzione del film risultano inferiori. Questo comporta tuttavia una maggiore attenzione sui parametri che possono influenzare la qualità del film, ovvero la viscosità, la tensione di superficie, la velocità del substrato, la velocità di espulsione della soluzione, la geometria della camera e il solvente utilizzato. La non ottimizzazione di alcuni di questi parametri può portare alla formazione di film di spessore non uniforme. La slot die coating è definita una tecnica *pre-metered*, ovvero lo spessore del film dipende dai alcuni parametri dell'apparato, quali, ad esempio, tasso di espulsione della soluzione, velocità del substrato, forma della camera ecc.[21]

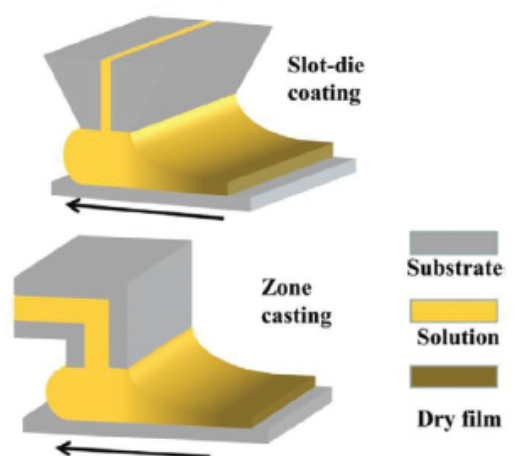


Figura 2.8: Schema di funzionamento della tecnica di slot die coating e di zone casting[20]

2.4.2 Bar assisted meniscus shearing(BAMS)

La tecnica prevede l'utilizzo di una barra posta ad una certa altezza dal substrato per effettuare il processo di rivestimento(vedi figura 2.9). La barra è solitamente cilindrica, ma può avere anche una forma quadrata. Inoltre può essere liscia o scanalata, o essere avvolta da cavi.[23] Tra i parametri che influenzano la morfologia dei film realizzati tramite BAMS, vi è la temperatura del substrato. Ad alte temperature, infatti, si ottengono film più lisci e più sottili, con cristalliti più omogenei. Anche la presenza di trappole risulta minore[25]. Dall'analisi della morfologia di film sottili di $DB - TTF$, realizzati da Galindo et al. a diverse velocità, è stato inoltre possibile individuare tre regioni morfologicamente diverse, legate alla velocità di rivestimento. Operando in regime

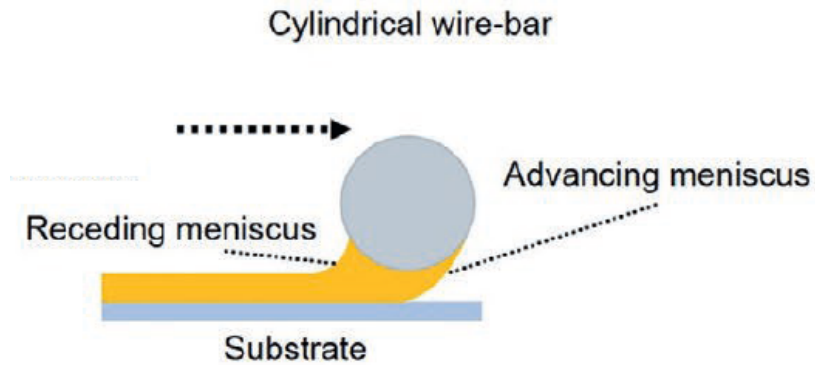


Figura 2.9: Schema di funzionamento della tecnica di bar assisted meniscus shearing[24]

evaporativo (a basse velocità, 1 mm s^{-1}) si ottengono film più spessi e ruvidi, con domini cristallini più piccoli, dovuti all'alto numero di punti di nucleazione. Operando in regime di Landau (ad alte velocità, superiori a 10 mm s^{-1}) lo spessore dei film risulta elevato e la dimensione dei domini risulta piccola, in quanto la cristallizzazione avviene in tempi molto brevi. I film con la maggiore qualità (film sottili e domini cristallini larghi) sono stati ottenuti a velocità intermedie (tra i 5 e i 10 mm s^{-1}), in condizioni in cui coesistono sia il regime evaporativo che il regime di Landau[25].

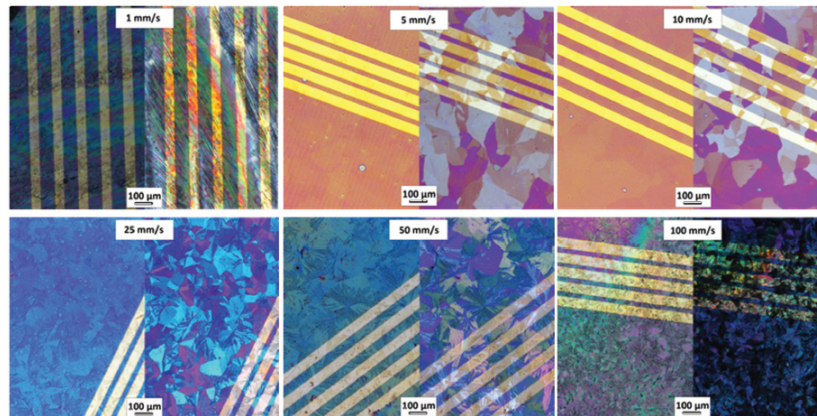


Figura 2.10: Film sottili di *DB-TTF/PS* depositati tramite BAMS a differenti velocità di rivestimento.[25]

Capitolo 3

Caratterizzazione morfologica di film semiconduttori

3.1 Microscopia ottica

La banda proibita dei semiconduttori organici si trova nella regione del visibile, per questo motivo è possibile procedere alla caratterizzazione di film sottili tramite microscopia a luce polarizzata (*polarized light microscopy*).

Le proprietà ottiche del film cristallino sono definite dalla sezione trasversale di questo piano e dall'ellissoide degli indici di rifrazione, ovvero da un'ellisse di rifrazione. Ai due assi di questo ellisse, denominati asse veloce e asse lento, corrispondono rispettivamente due indici di rifrazione n_1 e n_2 (con $n_1 > n_2$).

Per ottenere un'immagine tramite *polarized light microscopy* (PLM), un fascio di luce, polarizzato tramite un polarizzatore in direzione est-ovest, viene inviato verso il campione. Una volta attraversato il cristallo, la luce viene diretta verso un secondo polarizzatore (detto *analyzer*), con polarizzazione perpendicolare al primo polarizzatore (ovvero la polarizzazione è diretta in direzione nord-sud). Se uno dei due assi cristallografici (veloce o lento) è parallelo alla direzione di polarizzazione, allora la luce incidente viene bloccata dall'*analyzer* e il cristallo risulta scuro. Se, invece, nessuno dei due assi è parallelo alla direzione di polarizzazione, allora la luce incidente viene proiettata sui due assi. Si ottengono quindi due fasci di luce polarizzati in direzione dell'asse veloce e dell'asse lento rispettivamente. Lo schema di funzionamento di un microscopio ottico è riportato in figura 3.1. Poiché gli indici di rifrazione hanno valori diversi, i due fasci si propagano con velocità diverse, accumulando un ritardo di fase. Quando i due fasci raggiungono l'analizzatore, vengono proiettati in direzione nord-sud e interferiscono tra di loro. Il cristallo, quindi, appare luminoso. Si ha luminosità massima quando l'asse lento del cristallo è inclinato di 45 o 135 rispetto al polarizzatore[26]. Il principale svantaggio della PLM è la sua risoluzione spaziale, che permette di caratterizzare solo sistemi con domini

cristallini di grandi dimensioni[25].

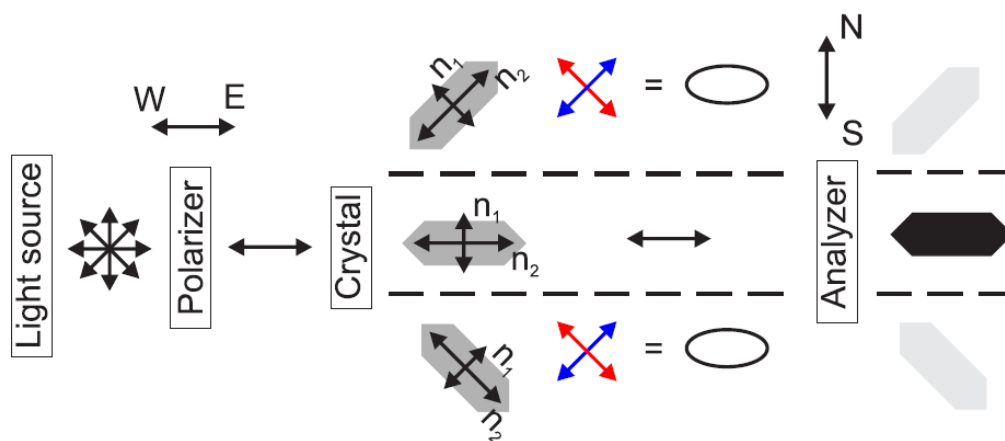


Figura 3.1: Schema di propagazione della luce in un cristallo tramite PLM[26]

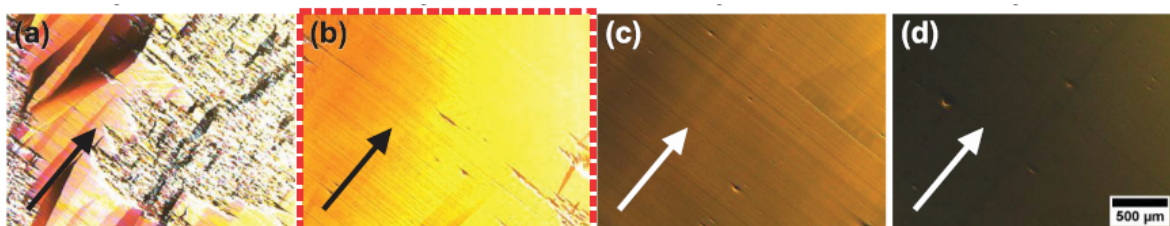


Figura 3.2: Morfologia di film di $C_8 - TTBT$ realizzati tramite Zone Casting a diverse velocità di coating. La freccia rappresenta la direzione di coating[27]

3.2 Microscopia a forza atomica

La microscopia a forza atomica è una delle tecniche per la caratterizzazione di semiconduttori più comuni. È una tecnica ad alta risoluzione che opera su scala nanometrica. Un microscopio a forza atomica è costituito da una *cantilever* (minileva) alla cui estremità si trova una punta. L'interazione tra la punta e il film dipende dalla distanza tra questi e la sua variazione fa deflettere la leva perpendicolarmente al piano del film e la fa ruotare parallelamente ad esso. Lo spostamento della leva viene misurato tramite un fascio laser che viene riflesso sulla leva verso un fotodiodo. Il campione viene spostato tramite uno scanner piezoelettrico. Lo schema di funzionamento di un microscopio a forza atomica è rappresentato in figura 3.3. La forza normale esercitata tra la punta e il campione viene mantenuta costante durante la misurazione. Per lo studio di film

organici, solitamente il microscopio viene utilizzato in modalità di risonanza, ovvero la punta interagisce con la superficie ad una frequenza di qualche centinaio di kHz[28]. La risoluzione dell'immagine dipende dal raggio di curvatura della punta (tipicamente si usano punte di silicio con raggi di curvatura inferiori a $10nm$). Le caratteristiche del film più piccole del raggio di curvatura provocano degli artefatti nell'immagine. Anche la contaminazione della punta con parti di materiale del film è uno dei motivi più comuni che causa la presenza di artefatti. Tramite l'AFM è possibile ottenere immagini ad alta risoluzione ($\approx 5 nm$) della superficie di un film, di cui diventa quindi possibile studiare la morfologia. È spesso possibile individuare i domini cristallini del film. Il difetto principale di questa tecnica è che può essere caratterizzata solo la superficie del semiconduttore e non è possibile studiare la struttura del semiconduttore al suo interno. [29].

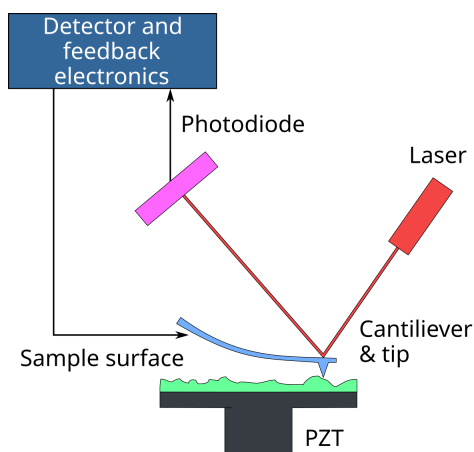


Figura 3.3: Schema di funzionamento dell'AFM

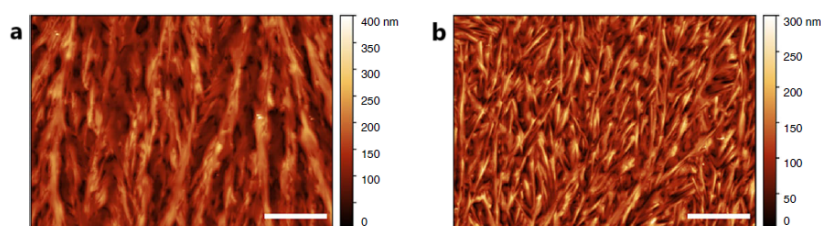


Figura 3.4: Immagini ottenute tramite AFM di film di TIPS-Pentacene realizzati tramite BAMS ad (a) bassa velocità ($4mm.s^{-1}$) e (b) alta velocità $28mm.s^{-1}$ [28].

3.3 Microscopia elettronica

3.3.1 Microscopia elettronica a trasmissione

La microscopia elettronica a trasmissione è una tecnica ad alta risoluzione, che può operare su scale dell'ordine del nanometro. Le immagini ad alta risoluzione che si ottengono con questa tecnica permettono di individuare le catene polimeriche e la loro orientazione[29]. In un microscopio a trasmissione, un fascio di elettroni di qualche centinaio di kV di energia attraversa il campione in esame. L'immagine è formata dagli elettroni che attraversano il campione. Tramite un sistema di lenti, il fascio di elettroni trasmesso viene focalizzato e poi intensificato verso uno schermo (ad esempio uno schermo a fosforo), da cui è possibile ricavare l'immagine. Le immagini si ottengono modificando l'apertura dell'obiettivo.

Per lo studio della morfologia di film cristallini, il microscopio è utilizzato principalmente in due modalità: bright field e dark field. In modalità bright field solo gli elettroni trasmessi passano attraverso l'apertura dell'obiettivo, per cui l'immagine è dovuta esclusivamente al fascio di elettroni incidente indebolito dall'interazione con il campione, di conseguenza aree molto spesse o molto dense risultano più scure. In modalità dark field, invece, il fascio di elettroni trasmesso viene bloccato dall'apertura, mentre raggiungono lo schermo rivelatore solo quegli elettroni che soddisfano una determinata condizione di Bragg. Lo schema di funzionamento di un microscopio elettronico a trasmissione è rappresentato in figura 3.5. Lo svantaggio principale di questa tecnica è che il campione può subire dei danni a causa dell'interazione con il fascio di elettroni[29], [30].

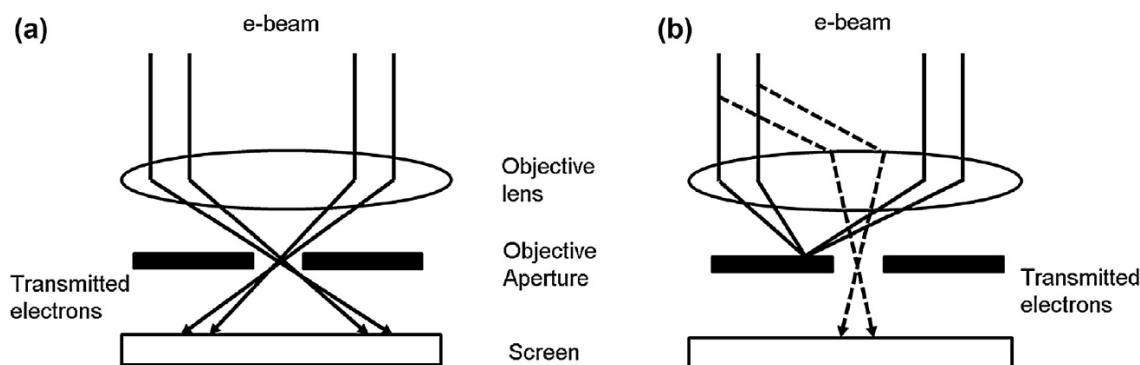


Figura 3.5: Schemi di funzionamento di un microscopio elettronico a trasmissione in modalità (a) bright field e (b) dark field[30]

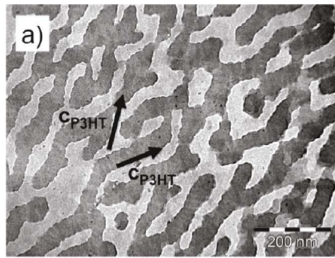


Figura 3.6: Immagine di un film orientato di P3HT ottenuta tramite bright film TEM

3.3.2 Microscopia elettronica a scansione

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica ad alta risoluzione. Un fascio di elettroni altamente focalizzato, viene inviato verso il campione. Gli elettroni penetrano attraverso il campione ad una profondità che dipende dall'energia del fascio. L'interazione tra gli elettroni e il campione produce elettroni secondari, elettroni retrodiffusi e raggi X, che vengono raccolti da diversi rivelatori. Il segnale individuato da ciascun rivelatore permette di ottenere un'immagine.

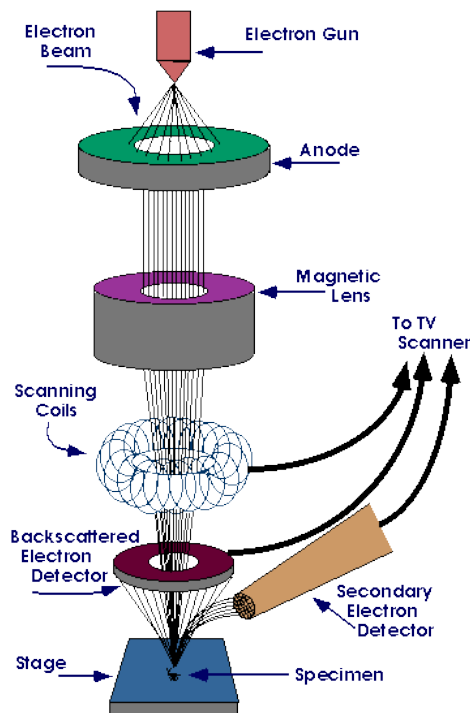


Figura 3.7: Schema di funzionamento di un microscopio ottico a scansione

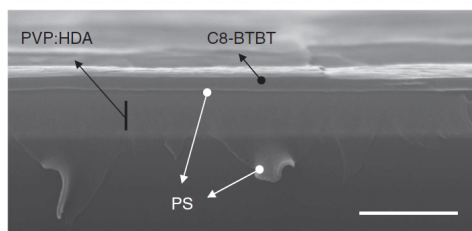


Figura 3.8: Immagine di un film di C8-BTBT:PS su una superficie di PVP ottenuta tramite SEM[15]

3.4 Wide-angle X-ray Scattering

Wide-angle X ray scattering è una tecnica che permette di studiare la struttura cristallografica e la microstruttura dei film sottili.

Delle onde piane (raggi X) incidono sul campione e si propagano attraverso di esso. In seguito all'interazione con le molecole le onde vengono diffratte. Si viene quindi a generare un punto di alta intensità dovuto all'interferenza costruttiva di due onde riflesse dai piani adiacenti di un cristallo singolo. La distanza tra i piani determina l'angolo di diffrazione, mentre l'orientazione dei piani determina la direzione in cui viene diffratto il fascio. Quando il vettore di scattering è parallelo al piano del film, i piani del reticolo sono perpendicolari al piano del film (*grazing incidence X-ray scattering*). In questa configurazione per lo studio della superficie si utilizza un angolo di incidenza minore dell'angolo critico del materiale, mentre per lo studio del volume del materiale si utilizza un angolo di incidenza maggiore dell'angolo critico. Per la misurazione dell'angolo di scattering e dell'intensità dell'onda diffusa possono essere utilizzati dei *point detector* o degli *area detector*[31]:

- I point detector, vengono posizionati ad uno specifico angolo di diffusione così da rivelare solo i raggi X caratterizzati da quell'angolo di diffusione. Essi permettono di ottenere delle misure con un'elevata accuratezza ed un'elevata risoluzione e quindi di determinare con precisione il picco di diffrazione e l'ordinamento del reticolo. Tuttavia, ogni angolo di diffusione viene misurato singolarmente e questo comporta dei tempi di acquisizione molto lunghi. Ciò rappresenta uno svantaggio in quanto un'esposizione lunga ai raggi X potrebbe rovinare il campione
- Un area detector, invece, registra simultaneamente tutti i raggi X diffusi a diversi angoli. L'utilizzo di area detector velocizza il processo di acquisizione dei dati, minimizzando i danni da esposizione, a scapito dell'accuratezza e della risoluzione. Un ulteriore svantaggio degli area detector è rappresentato dal fatto che i raggi diffusi in punti diversi ma con lo stesso angolo di scattering potrebbero incidere in punti diversi del rivelatore, viceversa raggi diffusi con angoli diversi potrebbero

colpire lo stesso punto del rivelatore, provocando un allargamento del picco di diffrazione e una risoluzione minore

In generale, comunque, la risoluzione dell'angolo di scattering dipende dalla dimensione del rivelatore, dalla dimensione del fascio incidente, dalla dall'angolo di incidenza e dalla distanza tra il campione e il rivelatore. La posizione e l'intensità dei picchi di diffrazione permette di ottenere informazioni riguardo all'impacchettamento molecolare. Il pattern di diffrazione permette di individuare l'orientazione dei cristalli. Un film con un'orientazione isotropa determina un pattern a forma di anello sul rivelatore, un film parzialmente orientato, invece, determina un pattern a forma di arco sul rivelatore. Quando un film è altamente ordinato, sul rivelatore, è possibile vedere un pattern a forma di ellisse[28](vedi figura 3.9).

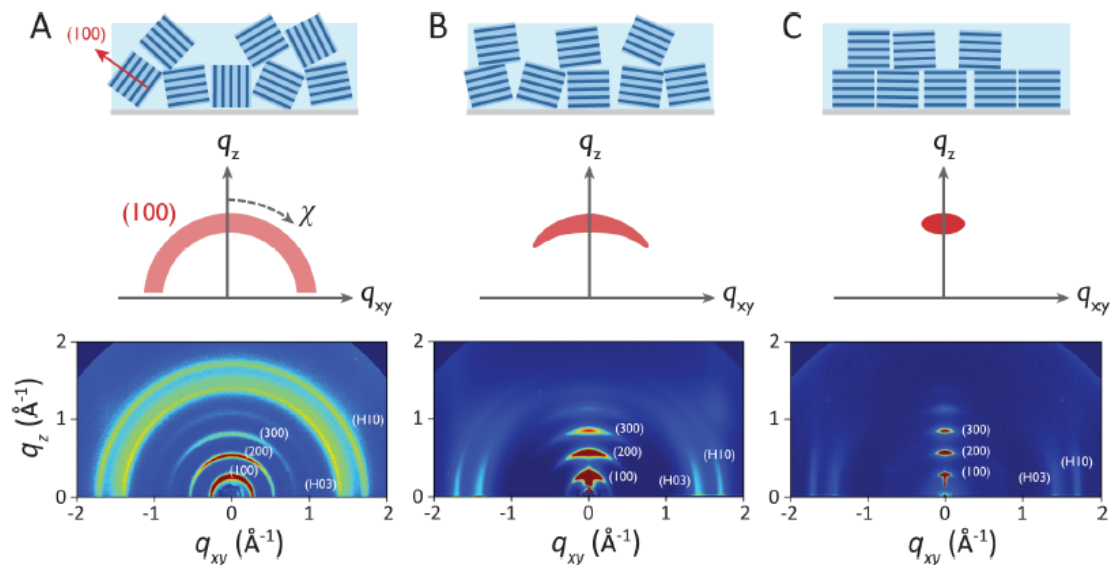


Figura 3.9: Pattern di diffrazione relativi a film (a) senza una direzione di orientazione preferita, (b)semiorientati (c)altamente orientati[31]

Capitolo 4

Applicazioni

4.1 Celle fotovoltaiche

Le celle fotovoltaiche organiche (OPV) sfruttano l'effetto fotoelettrico dei materiali semiconduttori per convertire la luce in elettricità.

Il meccanismo di funzionamento di una cella fotoelettrica (figura 4.1) si basa su diversi processi: generazione di eccitoni dovuto all'assorbimento di fotoni, diffusione degli eccitoni, separazione degli eccitoni in portatori di carica liberi (elettroni e lacune), trasporto dei portatori di carica, raccolta dei portatori di carica da parte degli elettrodi. [32]

Una volta generati, gli eccitoni possono diffondersi all'interno del materiale, dissociarsi

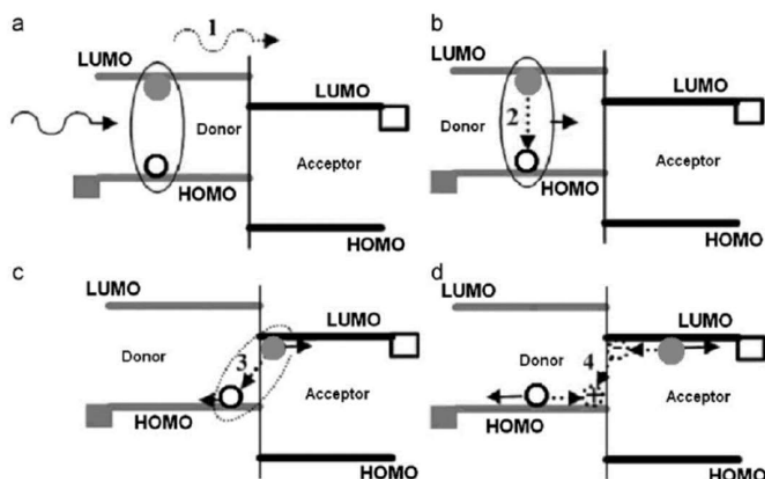


Figura 4.1: Meccanismo di funzionamento di una cella fotovoltaica: (a) assorbimento dei fotoni e generazione degli eccitoni, (b) diffusione degli eccitoni, (c) dissociazione degli eccitoni nei portatori di carica, (d) portatori raccolti dagli elettrodi [32]

in una coppia elettrone-lacuna, fondersi in uno o più eccitoni, essere intrappolati, annichiliti o emessi. Una cella fotovoltaica efficiente è caratterizzata da un alto tasso di assorbimento di fotoni, un'elevata lunghezza di diffusione degli eccitoni, un alto tasso di dissociazione degli stessi in portatori di carica liberi e mobilità elevate di elettroni e lacune. [33]

Nei semiconduttori organici, elettroni e lacune sono fortemente legati dalla forza di Coulomb, di conseguenza per facilitare la dissociazione degli eccitoni in coppie elettrone-lacuna, la configurazione più utilizzata dalle OPV è costituita da cristalli con un'interfaccia a giunzione p-n.

Le OPV spesso sono costituite da due diversi film semiconduttori di tipo p o di tipo n, usando due strati separati o mescolando insieme i materiali. [34] Tramite l'utilizzo di una giunzione p-n, è possibile migliorare l'efficienza di dissociazione e allo stesso tempo diminuire la probabilità di ricombinazione dei portatori di carica, in quanto la giunzione garantisce la presenza di un campo elettrico interno, andando quindi a migliorare l'efficienza di conversione (PCE). Anche l'utilizzo di film più sottili sembra favorire un'efficienza della cella fotovoltaica, poiché film più sottili presentano cristalli caratterizzati da una minore resistenza [33].

Spesso, i cristalli singoli, grazie alla loro bassa densità di difetti, impurità e trappole e all'assenza di cristalliti favoriscono il trasporto di carica, aumentano la lunghezza di diffusione, e riducono la ricombinazione dei portatori. [33]

Celle fotovoltaiche basate su materiali polimerici offrono il vantaggio di poter essere scalate su larghe aree e ricoprire grandi superfici. In particolare, sono state riportate da Cui et al. delle OPV di *BTP - eC9* realizzate tramite spin coating con efficienza di conversione del 17,3% [35].

4.2 Transistor organici a effetto di campo (OFET)

Un transistor organico a effetto di campo è costituito da uno strato semiconduttore, uno strato isolante (*gate dielectric*) e da tre terminali (*gate, source, drain*). Esistono quattro possibili configurazioni di un OFET a seconda della posizione degli strati: bottom gate-bottom contact (BGBC), bottom gate-top contact (BGTC), top gate-bottom contact (TGBC) e top gate-top contact (TGTC) rappresentate in figura 4.2. La configurazione BG-BC, tuttavia, presenta il vantaggio di poter depositare il semiconduttore per ultimo, permettendo quindi di evitare eventuali danni al semiconduttore dovuti all'utilizzo di solventi o di radiazioni durante la deposizione di altri materiali sullo strato semiconduttore [33]. I transistor BG-BC possono essere realizzati tramite spin coating, inkjet printing, meniscus guided coating ecc. andando a depositare il film semiconduttore su un dispositivo precedentemente realizzato. È necessario, tuttavia, utilizzare alcuni accorgimenti per evitare di danneggiare lo strato semiconduttore e gli elettrodi. Ad esempio, bisogna evitare di depositare il materiale ad alte temperature, o accertarsi che

il solvente utilizzato non dissolva il substrato.

I dispositivi costituiti da film di piccole molecole, come C_8BTBT sono tra i più studiati, in quanto presentano alti valori di mobilità elettrica[36]. Per esempio, Yuan et al. hanno riportato in letteratura dei dispositivi che presentano una mobilità media $\mu = 25\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ depositando una soluzione di C_8BTBT e polistirene su uno strato di silicene, tramite off-centre spin coating[15].

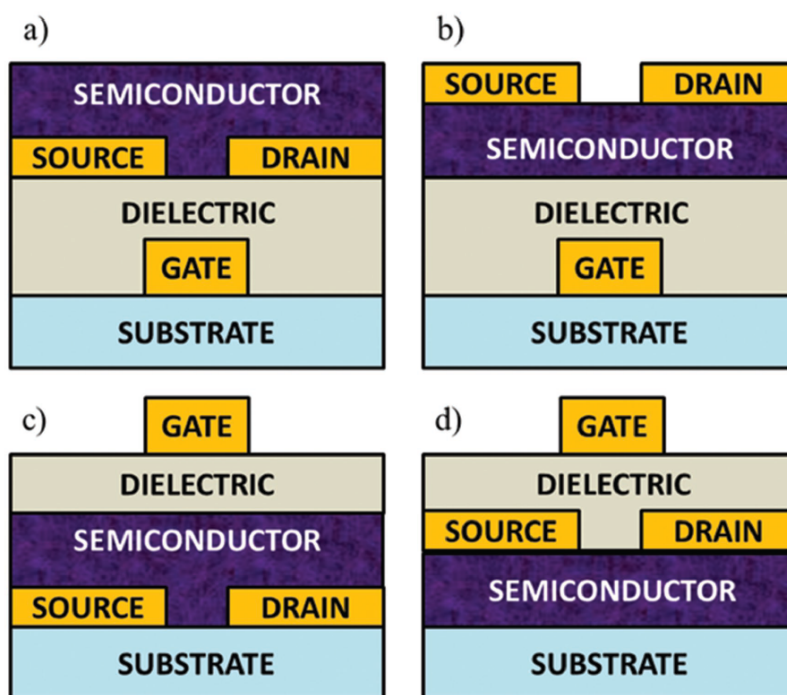


Figura 4.2: Quattro possibili configurazioni dei transistor organici a effetto di campo. (a) Bottom-gate/bottom-contact. (b) Bottom-gate/top-contact. (c) Top-gate/bottom-contact. (d) Top-gate/top-contact[17]

4.3 Diodi organici a emissione di luce (OLED)

I diodi organici a emissione di luce (OLED) sono costituiti da due elettrodi (anodo e catodo) tra cui vengono posti diversi strati organici. Il numero di strati è variabile, ma tipicamente vengono utilizzati almeno due strati: uno strato di tipo p per l'iniezione di lacune e il trasporto di carica (HTL) e uno strato di tipo n per l'iniezione degli elettroni e il trasporto di carica (ETL). Solitamente tra l'HTL e l'ETL, viene inserito un terzo strato emissivo (EML), dove elettroni e lacune si ricombinano emettendo eccitoni che decadono irradiando fotoni. I dispositivi più avanzati sono costituiti anche da uno strato

iniettore di lacune (HIL) (vedi figura 4.3).

I meccanismi che permettono ad un dispositivo OLED di emettere luce sono diversi

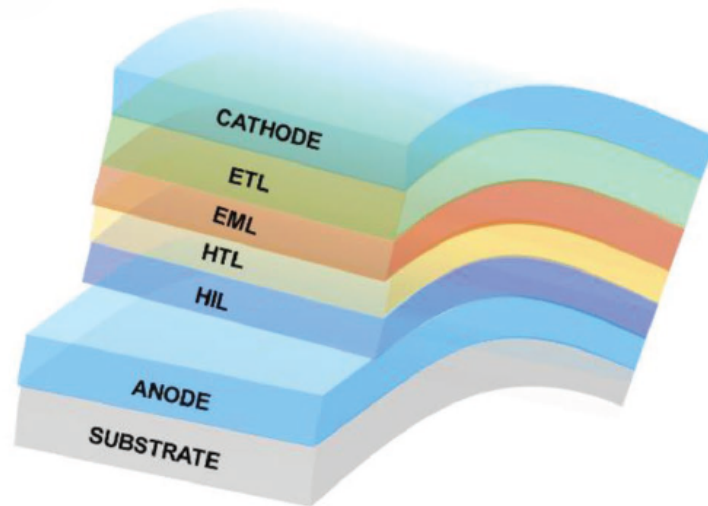


Figura 4.3: Struttura di un dispositivo OLED [37]

(vedi figura 4.4), tra cui:

- fosforescenza: transizione di un eccitone da uno stato di singoletto (S_1) ad uno stato di tripletto (T_1) e successivamente dallo stato di tripletto al ground state (S_0)
- fluorescenza: transizione da uno stato di singoletto eccitato al ground state S_0
- fluorescenza ritardata attivata termicamente (TADF): trasformazione di stati di tripletto non radiativi in stati di singoletto radiativi

L'efficienza di un dispositivo OLED è data dalla capacità di convertire le coppie elettrone-lacune in fotoni[37].

L'utilizzo di processi di deposizione da soluzione per la produzione di OLED offre la possibilità di produzione su larga scala a basso costo. Il limite principale posto da queste tecniche di fabbricazione è il fatto che lo strato su cui viene depositata la soluzione potrebbe essere danneggiato per via dei solventi utilizzati. Aizawa et al. hanno fabbricato dispositivi OLED blu, verdi e bianchi con efficienze rispettivamente di 36, 52 e 34 lmW^{-1} tramite spin coating[39]. Tuttavia, a causa della grande quantità di materiale che viene scartato durante il processo di *spin coating*, la realizzazione di dispositivi tramite altre tecniche come la stampa a getto di inchiostro o la slot die coating risulta più promettente. Zheng et al. hanno realizzato display OLED ad alta risoluzione realizzati esclusivamente

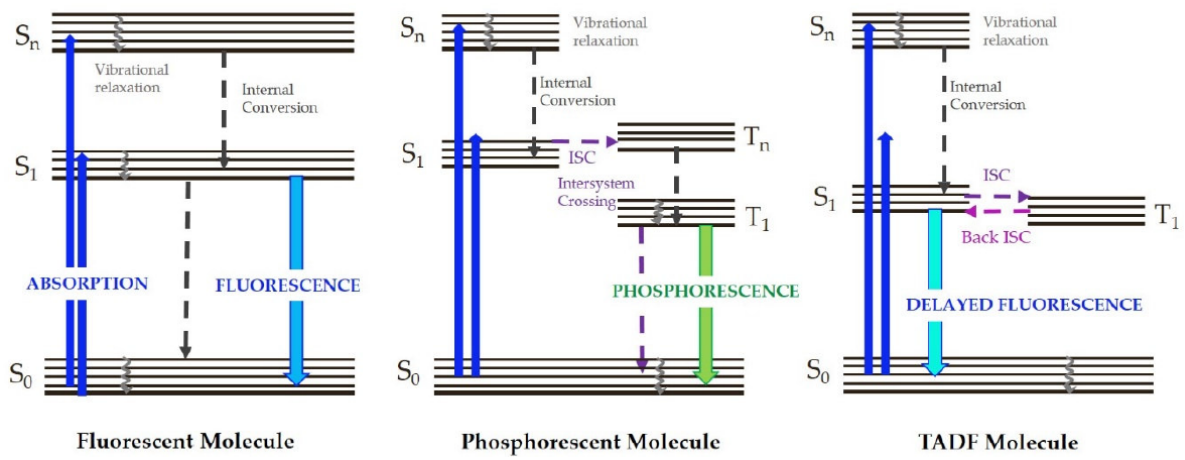


Figura 4.4: Meccanismi di emissione di luce di un dispositivo OLED [38]

tramite stampa a getto di inchiostro. La tecnica presenta, comunque, alcuni limiti dovuti alle proprietà dell'inchiostro, alle dimensioni della goccia e ai substrati utilizzati[40].

Conclusione

In questa tesi sono state descritte le principali tecniche di deposizione da soluzione per i semiconduttori organici. In particolare, sono state illustrate e discusse alcune possibili strategie attuabili al fine di regolare la morfologia dei film cristallini realizzati. Nello specifico, alcuni dei parametri che è possibile regolare durante ciascuna di queste tecniche per variare la morfologia del film finale come il tasso di deposizione della soluzione, la temperatura del substrato sono comuni a tutte le tecniche. In generale, tuttavia, le strategie utilizzate sono specifiche di ciascuna tecnica. La morfologia dei film semiconduttori ottenuti tramite spin coating, ad esempio, può essere ottimizzata andando a depositare la soluzione ad una certa distanza dal centro del substrato o inclinando il substrato ad un certo angolo. Per quanto riguarda la stampa a getto di inchiostro, invece, si è rivelato efficace l'utilizzo di antisolventi. Per le tecniche di meniscus guided coating, invece, risulta determinante il tasso di evaporazione del solvente. In seguito, sono state illustrate le principali tecniche sperimentali di indagine della morfologia di film sottili, discutendone i principali vantaggi e svantaggi. Tramite microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione e microscopia a forza atomica, infatti, è possibile osservare esclusivamente la superficie del cristallo, mentre, microscopia a trasmissione e X-ray scattering permettono di osservare anche le strutture cristalline di tutto il volume. In generale, le caratteristiche morfologiche, la dimensione dei grani cristallini, l'orientazione dei cristalli, l'ordinamento molecolare ecc. sono determinati utilizzando contemporaneamente più tecniche. Infine, sono stati descritti alcuni esempi di dispositivi elettronici realizzati tramite deposizione da soluzione, ovvero OPV, OFET e OLED.

Bibliografia

- [1] Jarosław Jung e Jacek Ulański. *Charge Carrier Transport in Organic Semiconductor Composites—Models and Experimental Techniques*. Wiley Online Library, 2019, pp. 309–363.
- [2] Markus Schwoerer e Hans Christoph Wolf. *Organic Molecular Solids*. 2008. DOI: 10.1002/9783527618651.
- [3] Xiaotao Zhang, Huanli Dong e Wenping Hu. “Organic semiconductor single crystals for electronics and photonics”. In: *Advanced Materials* 30.44 (2018), p. 1801048.
- [4] Wolfgang Brütting. *Physics of Organic Semiconductors*. 2006. DOI: 10.1002/3527606637.
- [5] Jean-Luc Brédas et al. “Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture”. In: *Chemical reviews* 104.11 (2004), pp. 4971–5004.
- [6] Matthew J Griffith et al. “Printable organic semiconductors for radiation detection: from fundamentals to fabrication and functionality”. In: *Frontiers in Physics* 8 (2020), p. 22.
- [7] Hyunjoong Chung e Ying Diao. “Polymorphism as an emerging design strategy for high performance organic electronics”. In: *Journal of Materials Chemistry C* 4.18 (2016), pp. 3915–3933.
- [8] Yong-Gang Zhen et al. “Tailoring crystal polymorphs of organic semiconductors towards high-performance field-effect transistors”. In: *Chinese Chemical Letters* 27.8 (2016), pp. 1330–1338.
- [9] Gaurav Giri et al. “Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain”. In: *Nature* 480.7378 (2011), pp. 504–508.
- [10] Ying Diao et al. “Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films”. In: *Energy & Environmental Science* 7.7 (2014), pp. 2145–2159.

- [11] Ajay A Virkar et al. “Organic semiconductor growth and morphology considerations for organic thin-film transistors”. In: *Advanced Materials* 22.34 (2010), pp. 3857–3875.
- [12] Lee J Richter, Dean M DeLongchamp e Aram Amassian. “Morphology development in solution-processed functional organic blend films: an in situ viewpoint”. In: *Chemical Reviews* 117.9 (2017), pp. 6332–6366.
- [13] Raj Das e Avishek Chanda. “Fabrication and properties of spin-coated polymer films”. In: *Nano-size polymers: Preparation, properties, applications* (2016), pp. 283–306.
- [14] Laura Basiricò, Andrea Ciavatti e Beatrice Fraboni. “Solution-Grown Organic and Perovskite X-Ray Detectors: A New Paradigm for the Direct Detection of Ionizing Radiation”. In: *Advanced Materials Technologies* 6.1 (2021), p. 2000475.
- [15] Yongbo Yuan et al. “Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method”. In: *Nature communications* 5.1 (2014), p. 3005.
- [16] Fuhua Dai et al. “Fabrication of two-dimensional crystalline organic films by tilted spin coating for high-performance organic field-effect transistors”. In: *ACS applied materials & interfaces* 11.7 (2019), pp. 7226–7234.
- [17] Giorgio Mattana et al. “Inkjet-printing: A new fabrication technology for organic transistors”. In: *Advanced Materials Technologies* 2.10 (2017), p. 1700063.
- [18] Brian Derby. “Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution”. In: *Annual Review of Materials Research* 40.1 (2010), pp. 395–414.
- [19] Hiromi Minemawari et al. “Inkjet printing of single-crystal films”. In: *Nature* 475.7356 (2011), pp. 364–367.
- [20] Akifumi Yamamura et al. “Sub-molecular structural relaxation at a physisorbed interface with monolayer organic single-crystal semiconductors”. In: *Communications Physics* 3.1 (2020), p. 20.
- [21] Xiaodan Gu et al. “The meniscus-guided deposition of semiconducting polymers”. In: *Nature communications* 9.1 (2018), p. 534.
- [22] Chunxing Ren, Long Cao e Ti Wu. “Meniscus-Guided Deposition of Organic Semiconductor Thin Films: Materials, Mechanism, and Application in Organic Field-Effect Transistors”. In: *Small* 19.22 (2023), p. 2300151.
- [23] Sergi Riera-Galindo, Adrián Tamayo e Marta Mas-Torrent. “Role of polymorphism and thin-film morphology in organic semiconductors processed by solution shearing”. In: *ACS omega* 3.2 (2018), pp. 2329–2339.

- [24] Daiyu Li et al. “A review on scaling up perovskite solar cells”. In: *Advanced Functional Materials* 31.12 (2021), p. 2008621.
- [25] Sergi Galindo et al. “Control of Polymorphism and Morphology in Solution Sheared Organic Field-Effect Transistors”. In: *Advanced Functional Materials* 27.25 (2017), p. 1700526.
- [26] Pavlo Fesenko et al. “Determination of crystal orientation in organic thin films using optical microscopy”. In: *Organic Electronics* 37 (2016), pp. 100–107.
- [27] Robby Janneck et al. “Predictive model for the meniscus-guided coating of high-quality organic single-crystalline thin films”. In: *Adv. Mater* 28.36 (2016), pp. 8007–8013.
- [28] Dean M DeLongchamp et al. “Molecular characterization of organic electronic films”. In: *Advanced Materials* 23.3 (2011), pp. 319–337.
- [29] Christopher R McNeill. “Imaging the domain structure of organic semiconductor films”. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 49.13 (2011), pp. 909–919.
- [30] CY Tang e Z Yang. “Transmission electron microscopy (TEM)”. In: *Membrane characterization*. Elsevier, 2017, pp. 145–159.
- [31] Jonathan Rivnay et al. “Quantitative determination of organic semiconductor microstructure from the molecular to device scale”. In: *Chemical reviews* 112.10 (2012), pp. 5488–5519.
- [32] Siyabonga B Mdluli et al. “ π -Conjugated polymers and their application in organic and hybrid organic-silicon solar cells”. In: *Polymers* 14.4 (2022), p. 716.
- [33] Chengliang Wang et al. “Organic semiconductor crystals”. In: *Chemical Society Reviews* 47.2 (2018), pp. 422–500.
- [34] Hongseok Youn, Hui Joon Park e L Jay Guo. “Organic photovoltaic cells: From performance improvement to manufacturing processes”. In: *Small* 11.19 (2015), pp. 2228–2246.
- [35] Yong Cui et al. “Single-junction organic photovoltaic cells with approaching 18% efficiency”. In: *Advanced Materials* 32.19 (2020), p. 1908205.
- [36] Yong Xu et al. “Development of high-performance printed organic field-effect transistors and integrated circuits”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.40 (2015), pp. 26553–26574.
- [37] Qiang Wei et al. “Small-molecule emitters with high quantum efficiency: mechanisms, structures, and applications in OLED devices”. In: *Advanced Optical Materials* 6.20 (2018), p. 1800512.

- [38] C Bizzarri et al. “Triplet emitters versus TADF emitters in OLEDs: A comparative study”. In: *Polyhedron* 140 (2018), pp. 51–66.
- [39] Naoya Aizawa et al. “Solution-processed multilayer small-molecule light-emitting devices with high-efficiency white-light emission”. In: *Nature communications* 5.1 (2014), p. 5756.
- [40] Hua Zheng et al. “All-solution processed polymer light-emitting diode displays”. In: *Nature communications* 4.1 (2013), p. 1971.

Anno Accademico 2023/2024