

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITA' DI BOLOGNA

**Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica**

**Interpretazione dei fenomeni di trasporto in cristalli
organici semiconduttori**

Tesi di Laurea in Fisica della Materia

**Relatore:
Prof.ssa Beatrice Fraboni**

**Presentata da:
Allegra Sacchetti**

**Sessione II
Anno Accademico 2012/2013**

*A Matteo che mi rallegra e mi sostiene e
ai miei genitori, i pittori della mia vita.*

“La materia, questa rivoluzionaria entità dell'universo, che si aggrega e si disgrega a piacimento senza mai chiedere il permesso di nessuno, creando invece un mucchio di problemi a tutti!”

Carl William Brown

“Ognuno è un genio. Ma se si giudica un pesce dalla sua abilità di arrampicarsi sugli alberi, lui passerà tutta la sua vita a credersi stupido.”

Albert Einstein

Abstract

Alcuni ricercatori del Dipartimento di Fisica e Astronomia di Bologna hanno di recente ottenuto una curva che descrive l'andamento della mobilità in funzione della temperatura a seguito di misure effettuate su un cristallo organico di rubicene che mostra un'interdipendenza delle due variabili molto particolare. Il mio compito è stato cercare di far luce sulle peculiarità di questa curva. Per fare questo mi sono servita di due articoli (bibliografia [6] e [7]), frutto di un attuale studio condotto da tre ricercatori dell'Università di Napoli, che ho riportato nel secondo e nel terzo capitolo, che hanno cercato di spiegare il comportamento atipico della mobilità in funzione della temperatura in cristalli organici semiconduttori.

Da studentessa della triennale quale sono, mi sarei aspettata che la mobilità diminuisse all'aumentare della temperatura a causa dell'agitazione termica degli atomi del reticolo che ostacola il passaggio di elettroni. Perciò quando ho visto la figura seguente, figura 1, sono stata colta davvero da grande stupore.

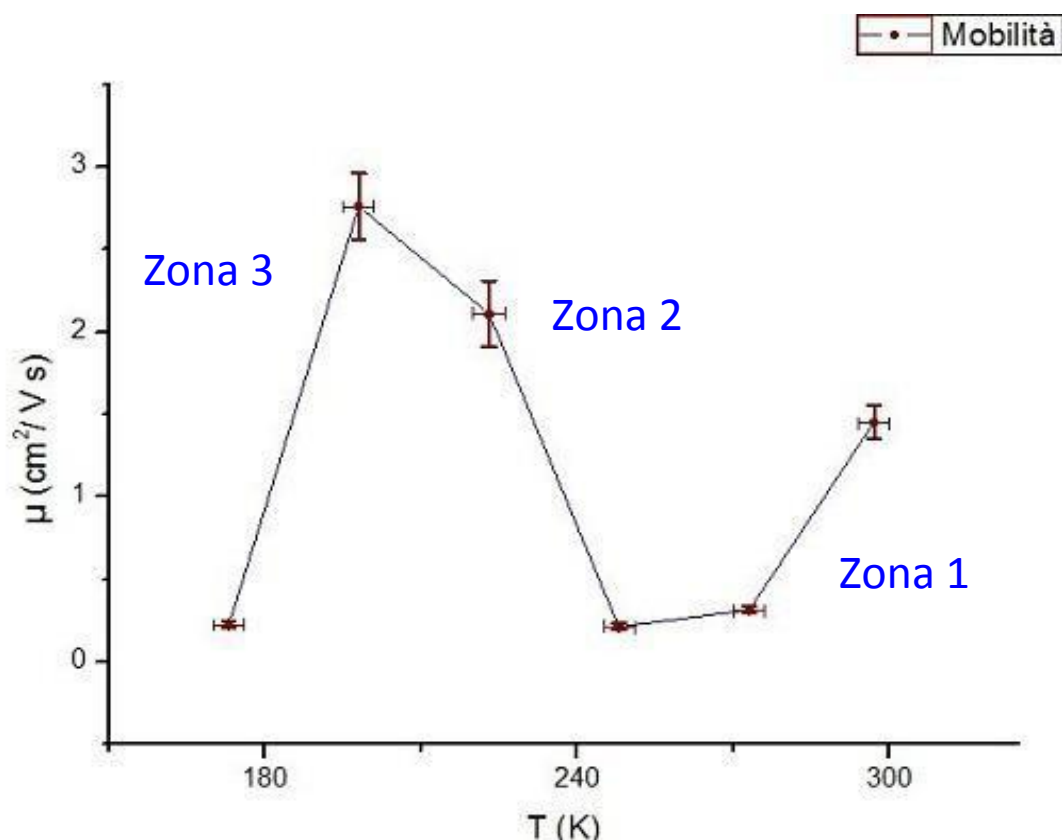


Figura 1. Mobilità in funzione della temperatura per il cristallo di rubicene.

Leggendo i due articoli mi sono trovata immersa in un mondo meraviglioso mai immaginato prima: trasporto per hopping, band-like, disordine, difetti, interazioni intermolecolari, intramolecolari...

Un mondo infinitamente più piccolo del nostro ma ugualmente ricco di molteplici abitanti, ognuno con i propri comportamenti a seconda delle situazioni, che ha conferito nuova energia al mio desiderio di ricerca.

INDICE

Introduzione	1
--------------------	---

Capitolo I:

1.1 Onde di Bloch	2
1.2 Accenni di teoria delle bande	3
1.3 Materiali organici semiconduttori	6
1.4 Semiconduttori amorfi	9
1.5 Polaroni	9
1.6 Disordine e difetti nei cristalli	11
1.7 Trasporto elettrico inter e intramolecolare in molecole organiche	11
1.8 Trasporto per banda, hopping e modello MTR	12
1.9 Mobilità dei portatori di carica	16
1.10 Cristalli organici singoli	17
1.11 Rubicene	18
1.12 OFETs (Organic Field Effect Transistors)	22

Capitolo II:

Modello I: Effetti dell'accoppiamento elettronico con i modi vibrazionali intramolecolari ed intermolecolari in un cristallo organico singolo semiconduttore

2.1 Introduzione	25
2.2 Modello	26
2.3 Risultati	27
2.4 Conclusioni	30

Capitolo III:

Modello II: Interazione tra accoppiamento elettrone-fonone e disordine in un semiconduttore organico

3.1 Introduzione	31
3.2 Modello	32
3.3 Risultati	34
3.4 Conclusioni	37

Capitolo IV:

Discussione e conclusione	39
---------------------------------	----

Bibliografia	44
--------------------	----

Introduzione

Il primo capitolo ha il ruolo di informare il lettore su certe nozioni di base per la comprensione dei capitoli successivi che contengono una terminologia e dei concetti più avanzati e specifici. In particolare si trattano materiali organici semiconduttori e alcuni dei meccanismi di trasporto di carica che li caratterizzano. Il capitolo si conclude con la descrizione delle caratteristiche del cristallo organico di rubicene e di un dispositivo OFET (Organic Field Effect Transistor).

Il secondo capitolo presenta il lavoro di tre ricercatori dell'Università di Napoli, che hanno trattato gli effetti dell'accoppiamento elettronico con i modi vibrazionali intramolecolari e intermolecolari in un cristallo organico singolo semiconduttore.

Il terzo capitolo riporta un altro studio, molto interessante e soprattutto utile al fine di questa ricerca, che considera l'interazione tra accoppiamento elettrone-fonone all'interfaccia e nel bulk e disordine in un semiconduttore organico.

Il quarto ed ultimo capitolo avanza un'ipotesi per giustificare l'andamento delle tre zone in cui può essere divisa la curva ottenuta dai ricercatori del Dipartimento di Fisica e Astronomia di Bologna, utilizzando le nozioni contenute nei capitoli precedenti ed in particolare i modelli presentati nel secondo e nel terzo capitolo.

Capitolo I

1.1 Onde di Bloch

Dalla figura 1.1 si può vedere che aspetto abbiano le onde degli elettroni appartenenti ai gusci esterni degli atomi di un cristallo: la linea continua rappresenta l'andamento tipico dell'onda di uno di questi elettroni in un solido cristallino lungo una successione di atomi al suo interno e la curva tratteggiata mostra l'onda di un elettrone libero nella stessa regione di una scatola vuota con la stessa forma e grandezza del solido.

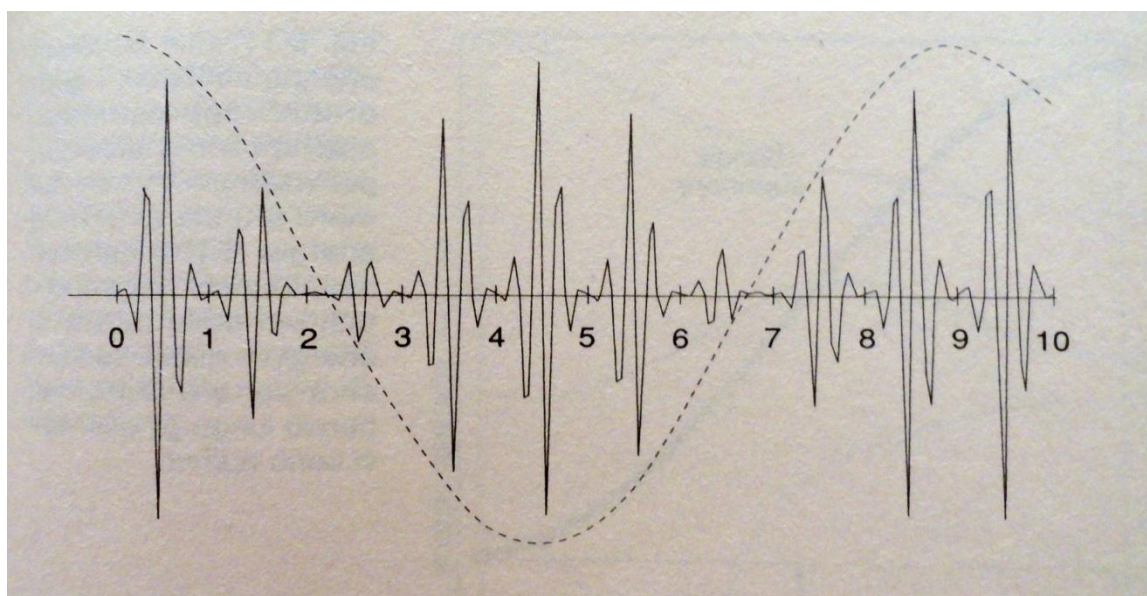


Figura 1.1 *La configurazione dell'onda di un elettrone libero in una regione di una scatola vuota (linea punteggiata) e per uno nella stessa regione di un cristallo con la stessa forma e grandezza (linea continua). In ognuno dei segmenti fra i punti 0 e 1, 1 e 2 ecc. c'è un atomo (non rappresentato). L'onda nel cristallo (la cosiddetta onda di Bloch), ha la stessa forma in corrispondenza di ogni atomo ma la sua ampiezza complessiva è simile a quella dell'onda di un elettrone libero.*

L'onda dell'elettrone nel cristallo ha un andamento "a sbalzi" nelle vicinanze di ogni atomo ma, da un atomo all'altro, la sua ampiezza complessiva cambia esattamente come quella dell'onda di un elettrone libero. Dato che l'ampiezza di un'onda in un punto ci dice quanto sia probabile trovare l'elettrone nei pressi di quel punto, è facilmente comprensibile che la probabilità di trovare l'elettrone di conduzione dentro lo ione risenta fortemente dell'azione degli altri elettroni dello ione, nonché dal suo nucleo ed è a questo che si devono gli sbalzi. Tuttavia l'elettrone può anche passare da un atomo all'altro e questo spiega come mai l'onda sia simile, per un altro aspetto, a quella di un elettrone

libero. Queste onde elettroniche all'interno di un cristallo sono chiamate "onde di Bloch" e gli elettroni in questione sono detti "di Bloch" per distinguerli dagli elettroni liberi dentro una scatola vuota che presenta caratteristiche anche molto differenti. Infatti mentre per gli elettroni nella scatola l'energia aumenta sempre al crescere del numero d'onda secondo la relazione $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, per gli elettroni in un cristallo, le energie, all'aumentare di k , qualche volta aumentano e qualche volta diminuiscono. La variazione di E al mutare di k è complicata in quanto l'onda elettronica viene fortemente disturbata vicino agli ioni, mentre è perfettamente regolare in tutti i punti della scatola vuota.

1.2 Accenni di teoria delle bande

Quando gli atomi isolati si avvicinano per formare un cristallo, i livelli energetici degli elettroni più esterni si modificano fino a costituire una banda energetica, cioè un numero elevato di livelli energetici discreti molto ravvicinati.

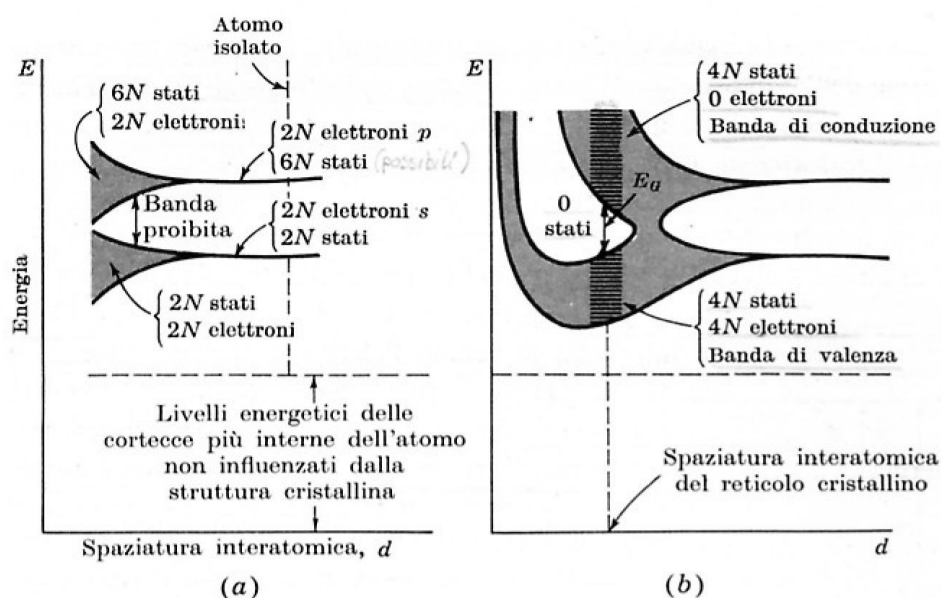


Figura 1.2 *Illustra come i livelli energetici degli atomi isolati si "sparpagliano" in bande di energia quando questi atomi sono portati in stretto contatto per formare un cristallo.*

Nel cristallo si formano quindi delle bande energetiche completamente occupate da elettroni, dette bande di valenza, delle bande proibite di ampiezza E_G in cui non si hanno livelli di energia consentiti e delle bande di energia permesse, dette bande di conduzione,

il cui stato di occupazione permette di identificare le proprietà elettroniche del solido (isolante, semiconduttore, conduttore).

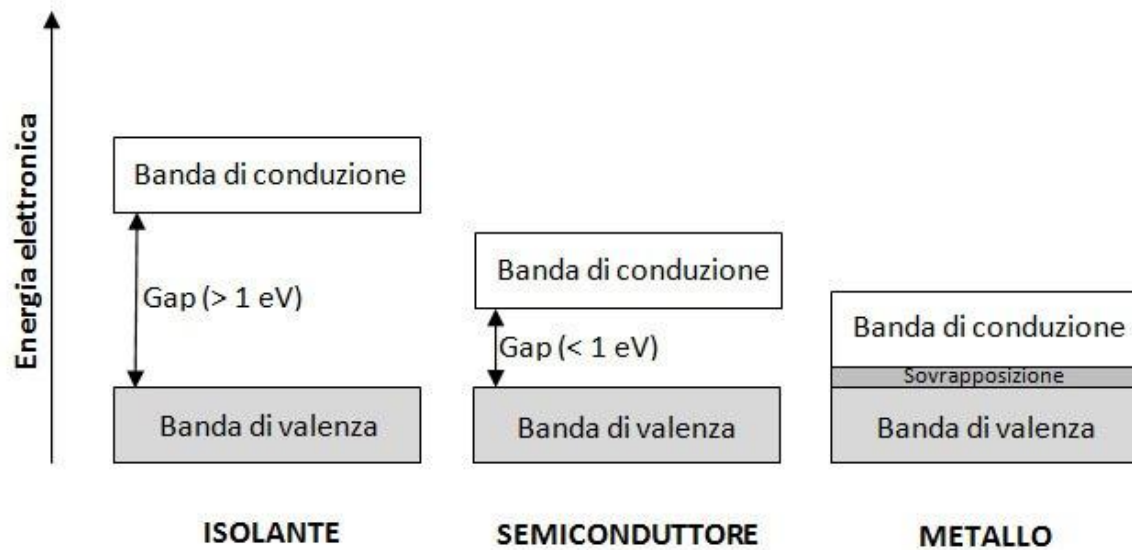


Figura 1.3 *Rappresentazione della teoria delle bande.*

In un isolante la banda di valenza è completamente satura e distanziata da un gap rilevante dalla banda di conduzione completamente vuota perciò gli elettroni, per compiere il salto alla banda più alta, devono assorbire un'energia che sia almeno pari a un salto energetico. In un metallo invece gli elettroni negli stati energetici più elevati possono assorbire anche piccolissime quantità di energia perché gli stati vuoti nei quali possono trasferirsi sono contigui. Un semiconduttore da principio è un isolante ma se la sua temperatura è più alta dello zero assoluto, se contiene delle impurità o entrambe le cose allora diventa in grado di trasportare una corrente.

Aumento di temperatura

A tale fenomeno è essenzialmente legato il processo di conduzione nei materiali semiconduttori, perciò la conducibilità è fortemente influenzata dalla temperatura e, in generale, dall'assorbimento di energia di qualsiasi tipo dall'esterno.

Nei semiconduttori, anche a temperatura ambiente l'agitazione termica degli atomi può produrre la rottura di qualche legame e ciò corrisponde, dal punto di vista energetico, alla cessione di una quantità di energia, pari o maggiore della banda interdotta E_G , a qualche elettrone che si trova nella banda di valenza che, in questo modo, "salta" nella banda di conduzione. Più in generale a una certa temperatura, in un isolante, alcuni elettroni acquistano un'energia maggiore del salto tra bande adiacenti ed emigrano verso gli stati

vuoti della banda superiore lasciando vuoti dietro di sé gli stati che occupavano in quella inferiore. Essendo presenti stati vuoti in entrambe le bande risultano due correnti differenti: la corrente nella banda superiore è trasportata dai pochi elettroni presenti mentre nella banda inferiore è trasportata dalle lacune, gli stati vuoti lasciati dagli elettroni emigranti. La lacuna è una quasiparticella identificabile come la mancanza di un elettrone all'interno di un materiale e in particolare ha sempre massa maggiore di quella dell'elettrone nel medesimo materiale, il che porta al fatto che la mobilità degli elettroni è sempre maggiore di quella delle lacune. Elettroni e lacune hanno carica elettrica uguale ma opposta e dato che, se sottoposti a un campo elettrico si muovono in direzioni opposte, le due correnti vanno nella stessa direzione e si sommano. In realtà in entrambe le bande la corrente è trasportata dagli elettroni. Il concetto di buco o lacuna è solo un artificio per poter trascurare la valutazione dei numerosi elettroni presenti nella banda di valenza e di concentrarsi su entità presenti in numero molto più ristretto.

Drogaggio n

Consideriamo un atomo di silicio. Questo ha carica del nucleo di $14e$ e possiede quattro elettroni esterni in grado di formare legami con atomi contigui. Tra la banda completamente occupata, nella quale si trovano questi quattro elettroni, e quella immediatamente superiore vuota c'è un salto energetico. Se ora supponiamo di fondere un pezzo di silicio con un pizzico di fosforo e di lasciare cristallizzare il miscuglio avremo compiuto un drogaggio. L'atomo di fosforo ha una carica del nucleo di $15e$ e possiede cinque elettroni nel guscio esterno. Quattro di questi cinque elettroni vengono ancora usati per formare legami con gli atomi contigui e riempiono completamente una banda di energia, come nel silicio puro, mentre il quinto elettrone è obbligato ad occupare la banda energetica successiva. Gli elettroni che si trovano nella banda superiore occupano stati energetici molto vicini tra loro e possono quindi trasportare una corrente. Questo tipo di drogaggio è detto di tipo n perché i portatori di carica sono elettroni.

Drogaggio p

Se drogo il silicio con un poco di alluminio, che ha carica del nucleo di $13e$, la banda superiore resterà vuota ma compariranno degli stati vuoti, lacune, anche in quella inferiore perché l'Al ha un elettrone in meno nel guscio esterno rispetto al Si e quindi alcuni legami avranno un solo elettrone anziché due. Questo tipo di drogaggio è detto di tipo p perché i portatori di carica sono lacune.

1.3 Materiali organici semiconduttori

Con il termine semiconduttori si indicano solidi costituiti da alcuni elementi delle colonne III, IV e V della tavola periodica, caratterizzati da una resistività elettrica intermedia tra quella molto bassa dei conduttori e quella estremamente elevata degli isolanti (fig. 1.4). I semiconduttori possono essere composti da una singola specie atomica della quarta colonna (semiconduttori elementari: Si, Ge) oppure possono essere combinazioni degli elementi delle colonne III e V oppure II e VI (semiconduttori composti).

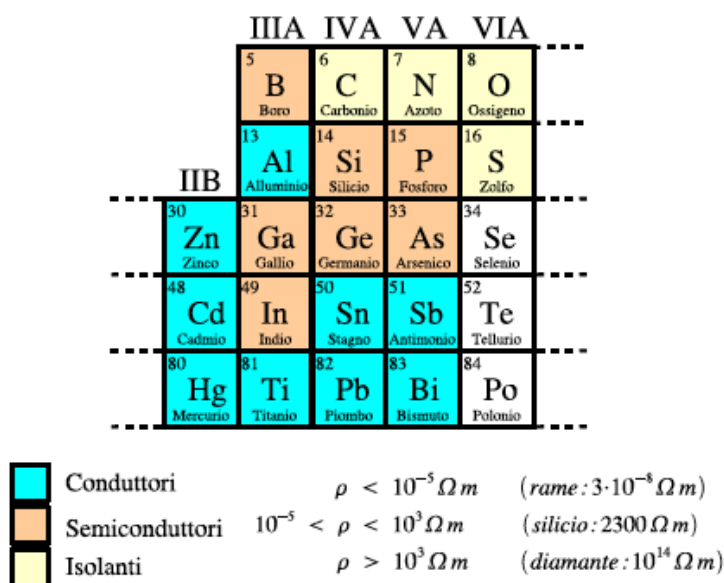


Figura 1.4 Sono mostrati alcuni elementi che costituiscono solidi conduttori, semiconduttori e isolanti.

Esistono due “sottoclassi” di semiconduttori: intrinseci ed estrinseci. Un semiconduttore intrinseco è un semiconduttore sufficientemente puro per cui le impurità non influiscono apprezzabilmente sul suo comportamento elettrico e presenta lo stesso numero di elettroni e di lacune. Infatti tutti i portatori di carica sono dovuti all'eccitazione termica o ottica degli elettroni, che dalla banda di valenza completa passano alla banda di conduzione vuota. La corrente dovuta alle lacune e quella dovuta agli elettroni, tuttavia, non è necessariamente la stessa, poiché gli elettroni e le lacune hanno diversa mobilità elettrica, in particolare $\mu_n \gg \mu_p$ (n indica gli elettroni e p le lacune). Un semiconduttore estrinseco invece è un semiconduttore che è stato drogato con impurità per modificare il numero e il tipo dei portatori liberi di carica. Nel drogaggio di tipo n vengono aggiunti atomi del V

gruppo (es. Fosforo, Arsenico, Antimonio) mentre nel drogaggio di tipo p atomi del III gruppo (es. Boro, Alluminio).

Esistono altri tipi di semiconduttori: organici e costituiti da molecole.

Da un punto di vista chimico la struttura delle molecole organiche è caratterizzata principalmente dalla presenza di legami σ tra gli atomi di carbonio, ottenuti dalla sovrapposizione degli orbitali relativi agli elettroni condivisi da ciascun atomo. Nel caso di legame singolo C-C i quattro elettroni di valenza di ciascun atomo formano quattro orbitali ibridizzati sp^3 disposti come in figura 1.5. La direzione di massima densità elettronica coincide con l'asse di congiunzione dei nuclei perciò gli elettroni condivisi in questo legame sono fortemente localizzati tra i due atomi e le molecole caratterizzate esclusivamente da legami σ presentano proprietà isolanti. Fortunatamente gli atomi di carbonio possono subire anche altre forme di ibridizzazione degli orbitali. Quando si forma un doppio legame C=C, un legame può essere di tipo σ e l'altro di tipo π .

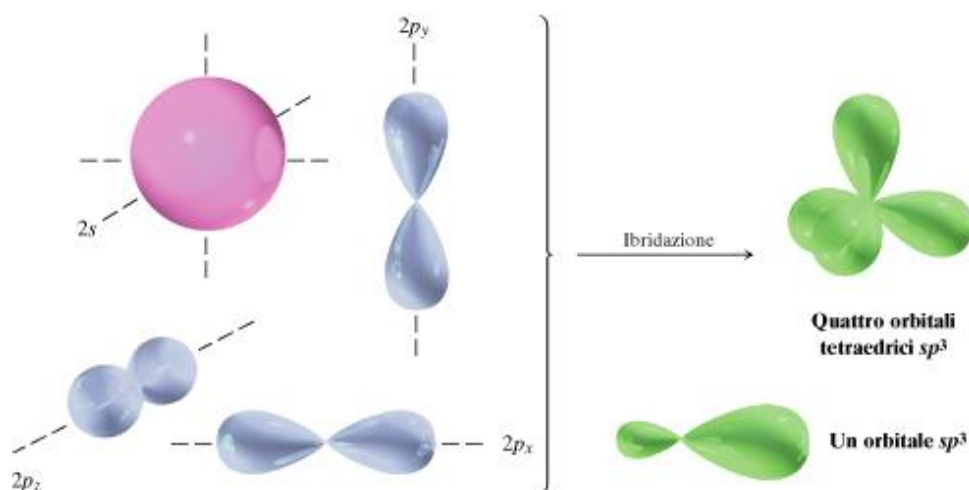


Figura 1.5 *Formazione degli orbitali sp^3 .*

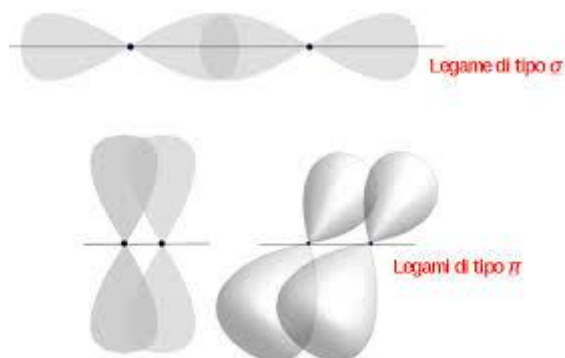


Figura 1.6 *Legame σ e legame π .*

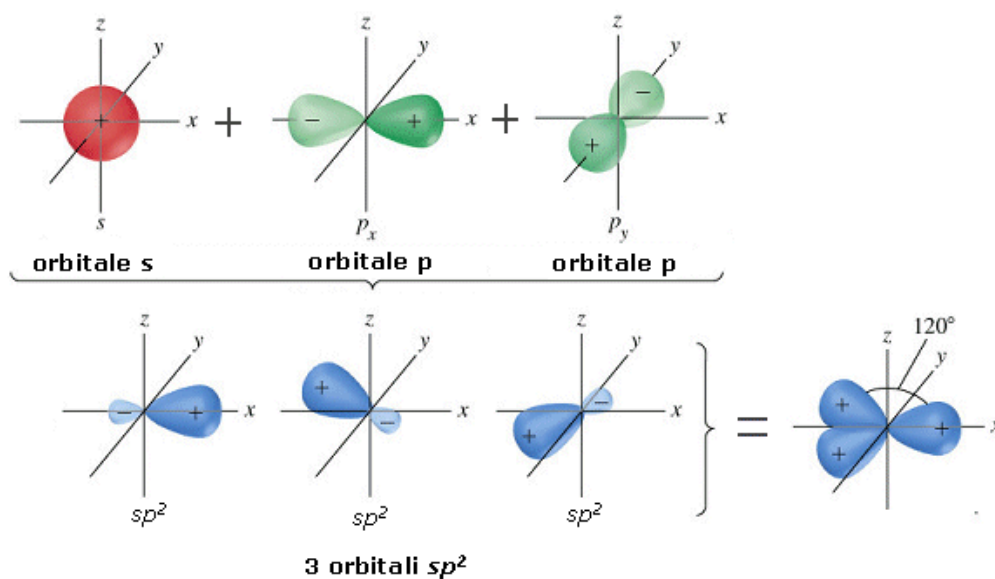


Figura 1.7 *Formazione degli orbitali sp^2 .*

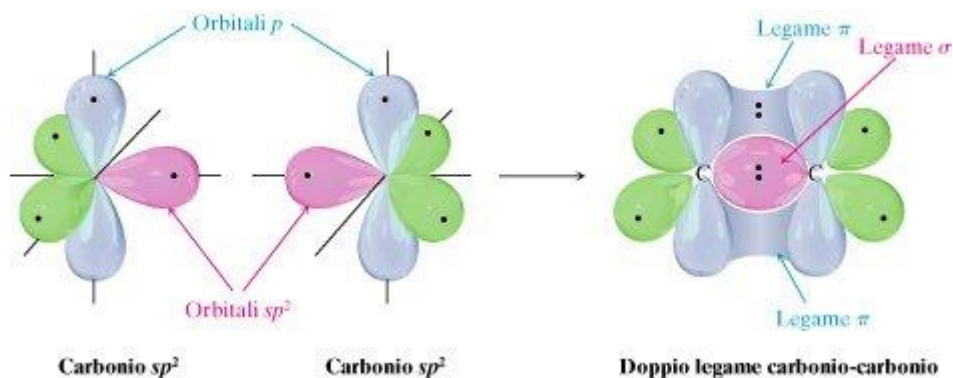


Figura 1.8 *Formazione di doppi legami. Legami σ : sovrapposizione degli orbitali sp^2 - sp^2 lungo l'asse internucleare. Formazione dei legami π : sovrapposizione degli orbitali p rimanenti sopra e sotto l'asse internucleare.*

L'ibridizzazione sp^2 produce tre orbitali planari sp^2 e lascia invariato l'orbitale bimodale p_z , perpendicolare a tale piano. La sovrapposizione laterale di questi orbitali p_z produce il legame π con un orbitale molecolare che presenta un piano nodale passante per i due nuclei. Questo rende gli elettroni di tale legame meno localizzati e infine il legame π più debole del legame σ . Quando una molecola organica presenta catene o anelli di carbonio in cui i legami singoli e doppi si alternano si parla di sistemi coniugati, caratterizzati dal fatto che gli orbitali π producono una sorta di orbitale π continuo in tutta la molecola. La continuità implica una forte delocalizzazione degli elettroni dei legami π e conseguentemente, una certa mobilità elettrica. Coniugazione π e drogaggio (aggiunta di agenti ossidanti o riducenti) rappresentano le due condizioni affinché un materiale

organico presenti una certa conducibilità elettrica. Infatti dal sistema coniugato devono essere rimossi o aggiunti elettroni in modo tale che, nel primo caso, si formino delle lacune dove possano “saltare” gli elettroni dei doppi legami alternati vicini, oppure, nel secondo caso, l’eccesso elettronico determini il passaggio della corrente nel materiale. La creazione di difetti della struttura elettronica della molecola ovvero di deformazioni delle catene coniugate, chiamati polaroni, è di primaria importanza nella comprensione della mobilità.

1.4 Semiconduttori amorfi

La maggior parte dei semiconduttori si presenta in fase cristallina, con gli atomi posti nello spazio in posizioni regolari e ripetitive, formanti un reticolo periodico. Tuttavia alcuni semiconduttori, in particolare quelli costituiti da elementi appartenenti al IV gruppo della tavola periodica (per es., silicio e germanio), possono anche assumere una forma amorfa e per questo sono chiamati semiconduttori amorfi. La periodicità della struttura e il corrispondente ordine a lungo raggio vengono perduti, mentre viene mantenuto l’ordine a corto raggio. I primi vicini di ogni atomo mantengono una configurazione regolare ma passando ai secondi, terzi, quarti vicini, la ripetitività e la regolarità della struttura vengono perse e sia le distanze sia gli angoli di legame tra atomi subiscono rilevanti fluttuazioni. In alcuni punti della struttura le deformazioni risultano talmente forti da non permettere il mantenimento di legami stabili e si formano così legami non saturati o pendenti che, comportandosi da centri di cattura e di ricombinazione dei portatori di carica, degradano fortemente la qualità elettronica del materiale. Questi materiali presentano una peculiarità: tra la banda di valenza e quella di conduzione non esiste una zona di energia proibita agli elettroni, bensì una distribuzione quasi continua di stati localizzati, in parte legati alle fluttuazioni delle distanze interatomiche e degli angoli di legame e in parte dovuti alla presenza di legami insaturi.

1.5 Polaroni

Il polarone è una quasiparticella composta da un portatore di carica e dal campo di polarizzazione che l’accompagna. Un elettrone che si muove in un cristallo interagendo

con gli ioni è permanentemente circondato da una regione di polarizzazione causata dalla deformazione degli ioni del reticolo. L'elettrone attira verso di sé gli ioni caricati positivamente e muovendosi attraverso il cristallo, porta con sé la distorsione del reticolo, sicché è possibile parlare di nuvola di fononi accompagnante l'elettrone. La formazione di un polarone produce un cambiamento dei livelli di energia del sistema coniugato, il quale è caratterizzato da un "energy gap" che separa la banda di valenza dalla banda di conduzione. La differenza in energia tra l'ultimo orbitale occupato dagli elettroni (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) e il primo livello vuoto (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) definisce l'intervallo di energia (gap), $E_{\text{gap}} = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$. Dalla relazione di Einstein $E = h\nu$ (dove h è la costante di Planck e ν la frequenza della radiazione elettromagnetica) è possibile individuare la radiazione opportuna (con lunghezza d'onda $\lambda = c/\nu$, dove c è la velocità della luce), capace di fornire energia ($E = hc/\lambda$) al sistema molecolare per promuovere un elettrone dallo stato HOMO al LUMO. In particolare in presenza del polarone si formano dei livelli energetici (stati localizzati) nel gap che favoriscono la conducibilità.

Possiamo quindi affermare che i semiconduttori organici sono una classe di materiali caratterizzati dalla delocalizzazione elettronica di legami π -coniugati fra atomi di carbonio. La mobilità delle cariche all'interno di tali materiali varia fra 10^{-5} e $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

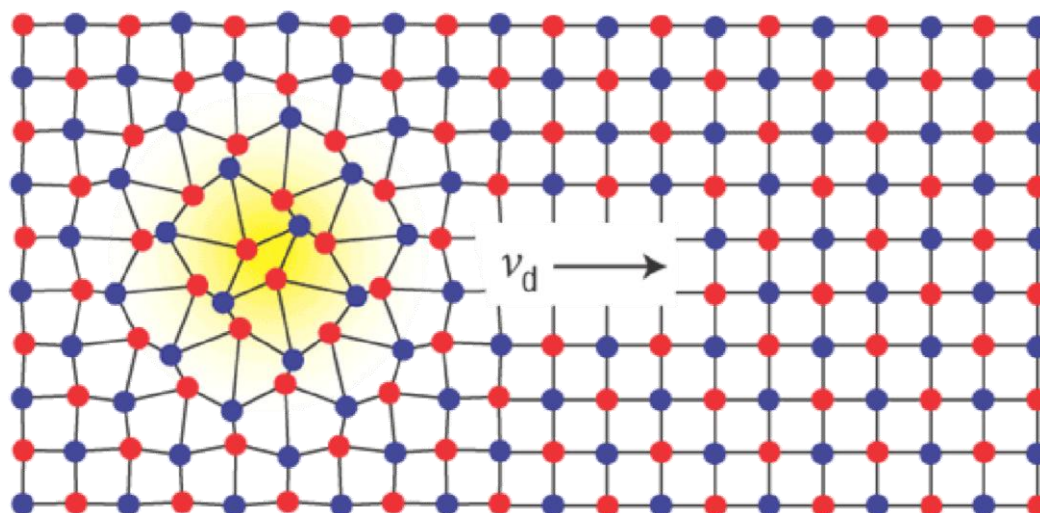


Figura 1.9 Il polarone (in giallo) è un portatore di carica a cui è associata una distorsione del reticolo in grado di acquisire una certa velocità di drift come gli elettroni.

1.6 Disordine e difetti nei cristalli

In un cristallo ideale gli atomi occupano i nodi di un reticolo regolare solo allo zero assoluto poiché all'aumentare della temperatura l'ampiezza media delle vibrazioni atomiche aumenta dando luogo a deviazioni dalla distribuzione rigorosamente periodica. Un cristallo con un certo numero di atomi o ioni, se si tratta di un solido ionico, situati in posizioni differenti da quelle che occuperebbero nel reticolo allo zero assoluto si dice che è affetto da disordine. Inoltre nei cristalli sono presenti difetti intrinseci che si distinguono in interstiziali e vacanze. I primi corrispondono ad atomi o ioni che si trovano in posizioni comprese fra punti normali nel reticolo regolare mentre i secondi corrispondono a posti reticolari vuoti.

1.7 Trasporto elettrico intermolecolare e intramolecolare in molecole organiche

Il trasporto intramolecolare della carica, in una molecola organica coniugata, è rapido poiché si ha una completa delocalizzazione della funzione d'onda dell'elettrone mentre il trasporto intermolecolare (da una molecola all'altra) è un fenomeno più lento in quanto è influenzato dall'impacchettamento e allineamento reciproco delle molecole. Da questi fattori strutturali dipende la sovrapposizione degli orbitali intermolecolari e di conseguenza la forza di legame tra le molecole. Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali, maggiore è la delocalizzazione degli elettroni sulle molecole. Risulta quindi comprensibile come la mobilità dei portatori in una struttura a buon impacchettamento intermolecolare sia molto più elevata.

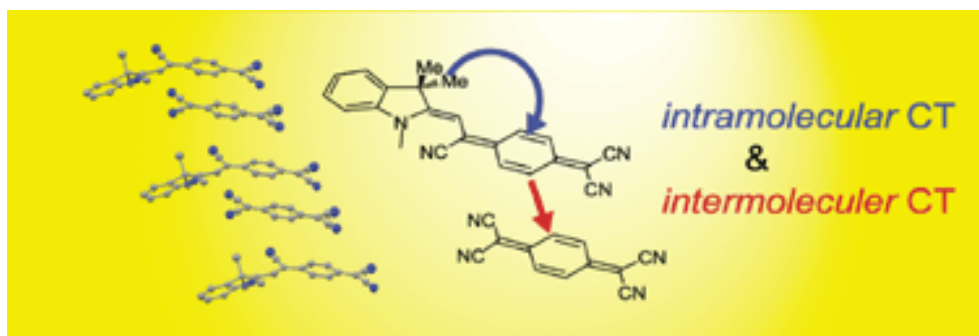


Figura 1.10 *Rappresentazione del trasporto intramolecolare e intermolecolare.*

1.8 Trasporto per banda, hopping e modello MTR

I portatori dei semiconduttori organici hanno una bassa mobilità se confrontata con quella dei semiconduttori inorganici e ciò è dovuto al fatto che i s. organici sono soggetti alle deboli forze di van der Waals (energie minori di 10 Kcal/mol) mentre nei s. inorganici gli atomi sono legati con legami covalenti, i quali sono molto più forti dei legami molecolari. Infatti nei legami molecolari lo scambio intermolecolare è meno efficace e il trasporto di carica elettrica è limitato. Le maggiori mobilità per cristalli organici molecolari sono circa $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, confrontabili per esempio con i valori del silicio amorfo, mentre i semiconduttori inorganici cristallini raggiungono mobilità $\mu \sim 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. In questi ultimi i portatori di carica si muovono come se fossero onde piane delocalizzate in bande e presentano, a temperatura ambiente, mobilità estremamente elevate. Per questi la mobilità è limitata dalle vibrazioni del reticolo del materiale, il quale è assimilabile a un sistema di oscillatori il cui accoppiamento è così forte da non permettere l'oscillazione di un atomo senza perturbare l'intero solido. Questa vibrazione collettiva dà origine a onde che si propagano all'interno del reticolo con la velocità del suono. Aumentando la temperatura e quindi la probabilità di scattering da fonone, diminuisce il libero cammino medio dei portatori di carica e quindi la loro mobilità. Questo modello di trasporto delle cariche è detto trasporto *band-like* ed è facilmente applicabile nei semiconduttori inorganici in quanto il libero cammino medio degli elettroni nel reticolo cristallino è più grande della costante reticolare: il portatore di carica permane all'interno di una cella elementare per un tempo inferiore al tempo di rilassamento del reticolo perciò la molecola e i suoi orbitali non risentono di alcuna perturbazione di energia potenziale derivante dal transito del portatore. Nei semiconduttori organici, effettuando una sorta di parallelismo tra banda di valenza e HOMO e tra banda di conduzione e LUMO, la costante reticolare risulta essere troppo grande (più di qualche nm), ovvero confrontabile con il libero cammino medio degli elettroni, per poter applicare questo modello, con eccezione fatta per le basse temperature, quando i modi vibrazionali del reticolo e quindi il tempo di rilassamento di quest'ultimo, risultano rallentati.

Un comportamento tipico dei semiconduttori organici disordinati o policristallini è invece il processo di *hopping* nel quale si ipotizza che i portatori di carica permangano all'interno della molecola per un tempo sufficiente a polarizzarla e deformare il reticolo trovandosi quindi all'interno della molecola in stati energetici spazialmente localizzati

e ben definiti. Inoltre prevede che i portatori saltino da un'impurità di una molecola all'altra (stati localizzati) superando il potenziale coulombiano, associato all'impurità, per mezzo dell'energia termica, la quale ha il compito di fornire l'energia sufficiente a compiere il salto. In questo modello, ad alte temperature, il trasporto di carica è attivato termicamente dai fononi, mentre a basse temperature avviene principalmente per effetto tunnel (ogni particella ha una probabilità piccola ma finita di attraversare spontaneamente una barriera arbitrariamente alta).

Il trasporto in stati delocalizzati è limitato dallo scattering delle cariche sui fononi, quello in stati localizzati è assistito dai fononi.

Nella maggior parte dei casi i modelli ideati per spiegare l'hopping sono giunti ad una legge che mette in luce la dipendenza della mobilità dalla temperatura del tipo:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right)^{-\frac{1}{\alpha}} \quad (1.1)$$

dove α è un intero che varia tra 1 e 4.

Tuttavia il confine tra trasporto localizzato e delocalizzato non è tuttora ben definito. In alcuni cristalli molecolari, la cui struttura risulta particolarmente ordinata (come ad esempio antracene e pentacene), si è riscontrato che la mobilità decresce all'aumentare della temperatura da pochi gradi Kelvin fino a circa 250 K, mentre, aumentando ancora la temperatura, la mobilità comincia lentamente ad aumentare. Una spiegazione è possibile assumendo che, al di sotto dei 250 K, il trasporto in bande predomini sull'hopping. Per cui, dal momento che a basse temperature l'energia vibrazionale è molto minore dell'energia di legame intermolecolare e lo scattering sui fononi è esiguo, si riscontra un'elevata mobilità. A temperatura ambiente, invece, lo scattering sui fononi diventa talmente elevato da rendere il trasporto in bande trascurabile rispetto all'hopping, che viene agevolato dall'aumento della temperatura.

Un modello contrapposto all'hopping, sviluppato negli anni 70', è il "*multiple trapping and release model*" (MTR), avvalorato dall'osservazione di valori di mobilità che escludono l'hopping come meccanismo di trasporto. L' MTR ipotizza una sottile banda delocalizzata associata ad una regione con elevata concentrazione di stati localizzati, che agiscono come trappole. In fisica classica dei semiconduttori, ciascuno stato localizzato al di sotto della banda di conduzione agisce come trappola per gli elettroni, mentre ciascuno stato localizzato al di sopra della banda di valenza agisce come trappola

per le lacune. Si distinguono le trappole profonde, quando l'energia di intrappolamento è molto maggiore di kT , e le trappole superficiali, che si hanno quando l'energia di intrappolamento è dell'ordine di kT , che consentono il rilascio delle cariche per sola eccitazione termica, come mostrato in figura 1.11.

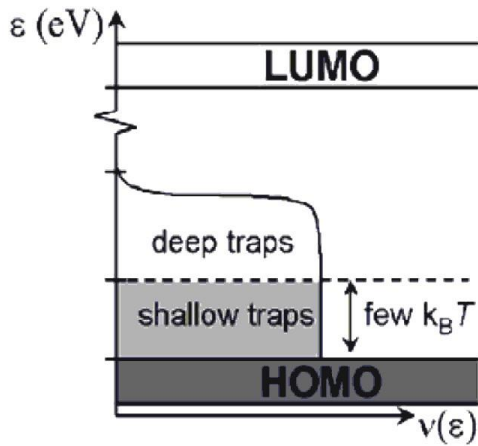


Figura 1.11 *Classificazione degli stati di trappola.*

Trappole superficiali e profonde rappresentano il corrispettivo della banda di valenza e di conduzione nei materiali inorganici. Durante il loro moto, i portatori di carica possono interagire con gli stati localizzati attraverso un meccanismo di intrappolamento e conseguente rilascio, indotto termicamente.

La mobilità risultante con cui i portatori derivano è legata alla mobilità μ_0 nella banda delocalizzata dalla seguente relazione:

$$\mu_D = \mu_0 \alpha \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (1.2)$$

Nel caso di un singolo livello di trappole, E_t corrisponde alla distanza tra il livello della trappola e l'estremo della banda delocalizzata, mentre α è il rapporto tra la densità di stati contenuti nella banda delocalizzata e la concentrazione di trappole. Questo modello permette anche di introdurre una dipendenza della mobilità dalla tensione di gate V_G in transistor organici di tipo FET (Field Effect Transistor). Infatti all'aumentare di V_G , il livello di Fermi E_F si sposta verso l'estremo superiore della banda delocalizzata facendo aumentare il numero di trappole riempite e di conseguenza la mobilità.



Figura 1.12 *Schema di funzionamento del modello di trasporto di carica MTR.*

Tale modello è in grado di spiegare il comportamento di certi dispositivi elettronici basati su un organico policristallino, costituito da piccole molecole coniugate ma non consente di spiegare l'indipendenza della mobilità dalla temperatura, spesso riscontrata nei transistori a film sottile in pentacene e oligotiofene.

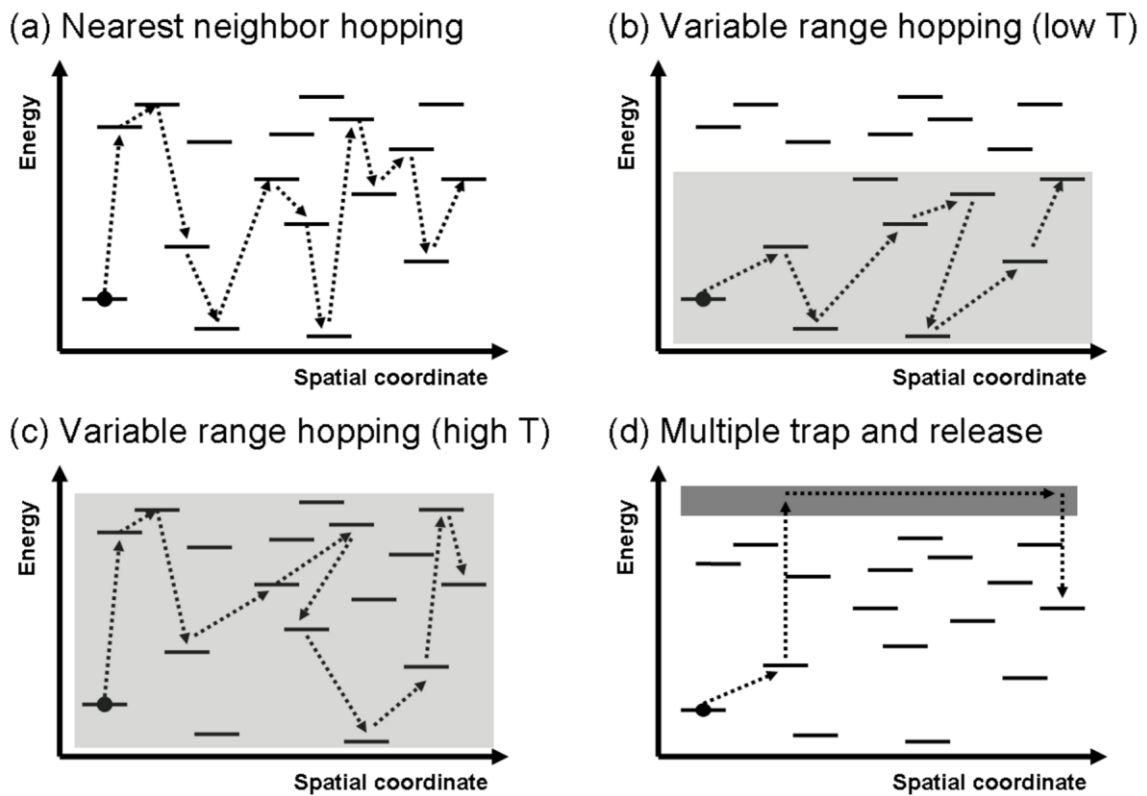


Figura 1.13 *Disegno di un possibile percorso di trasporto per un portatore di carica in diversi regimi. Il tasso dei trasferimenti aumenta con la temperatura ma non è raffigurato in figura. Sono possibili anche i salti all'indietro e talvolta sono persino necessari; sono illustrati in (b) e (c). Le bande di colore grigio chiaro in (b) e (c) rappresentano la gamma disponibile di energie in ciascun caso e la banda grigio scuro in (d) rappresenta gli stati estesi.*

1.9 Mobilità dei portatori di carica

Gli elettroni non accelerano indefinitamente sotto l'azione di un campo elettrico applicato ma cedono energia alle irregolarità di periodo del reticolo (fononi, difetti, impurezze) per cui raggiungono una velocità media costante, detta velocità di deriva, proporzionale, entro certi limiti, al campo applicato: $v_d = \mu E$, dove E è l'intensità del campo elettrico (V/m) e μ è la mobilità elettrica (cm^2/Vs).

La costante di proporzionalità tra velocità di deriva e campo elettrico viene chiamata mobilità μ :

$$\mu = \frac{v_d}{E} \quad (1.3)$$

Possiamo esprimere la mobilità anche in termini di portatori di carica. Portatori più pesanti risponderanno alla perturbazione con una maggiore inerzia, muovendosi cioè più lentamente. In un cristallo, in cui la massa efficace della particella dipende dalla banda in cui si trova, si riscontreranno quindi differenti parametri di mobilità. In un semiconduttore, si individuano due coefficienti, uno per gli elettroni e l'altro per le lacune. Un modello semplice, che trascura l'interazione con il cristallo e considera solamente quella con il campo elettrico e le impurezze, conduce alla seguente espressione della mobilità:

$$\mu = \frac{q\tau}{m} \quad (1.4)$$

dove q è la carica del portatore ($1,6 \times 10^{-19}$ C nel caso dell'elettrone o della lacuna), m la sua massa e τ il tempo libero medio di collisione.

Indicando con μ_n e μ_p la mobilità degli elettroni di conduzione e delle lacune per un semiconduttore si ha la seguente espressione per la conduttività:

$$\sigma = n_n q \mu_n + n_p q \mu_p \quad (1.5)$$

dove n_n è la concentrazione volumica delle lacune e n_p degli elettroni.

La mobilità degli elettroni e delle lacune è influenzata dalla dispersione dovuta alle interazioni con i fononi ed i difetti reticolari ma anche, in un semiconduttore estrinseco, con gli atomi ionizzati delle impurezze. Come nei metalli, si possono sommare i contributi resistivi dovuti ai fononi e quelli dovuti alle impurezze nel caso esista un solo tipo di portatori, ad esempio elettroni, grazie alla regola di Matthiessen:

$$\rho = \frac{1}{\sigma_e} = \frac{1}{n q \mu_T} + \frac{1}{n q \mu_I} \quad (1.6)$$

dove $\mu_T = a \cdot T^{-3/2}$ è la mobilità dovuta ad urti con i fononi e $\mu_I = b \cdot T^{3/2}$ è la mobilità dovuta agli urti con le impurezze. La mobilità totale viene espressa come:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_T} \quad (1.7)$$

Da questa si deduce che la dispersione dovuta agli ioni prevale alle basse temperature, mentre quella dovuta ai fononi alle alte. Se il semiconduttore è intrinseco, o quasi, la dispersione dovuta agli ioni è assente e la mobilità è soltanto μ_T .

1.10 Cristalli organici singoli

Le molecole o i loro ioni, composti con atomi di carbonio come elemento strutturale essenziale, formano solidi organici. Per formare un cristallo organico ideale si può immaginare di dover portare molecole in fase gassosa da una distanza infinita alla loro posizione finale di equilibrio nel reticolo cristallino. Le molecole coniugate sono di particolare interesse avendo queste una serie di orbitali p di carbonio occupati da un elettrone ciascuno. Considerando una singola molecola coniugata già traspare la teoria delle bande con il più alto orbitale molecolare occupato (HOMO) che gioca il ruolo della banda di valenza e il più basso orbitale molecolare (LUMO) che gioca il ruolo della parte inferiore della banda di conduzione. Una molecola coniugata ha la struttura elettronica di un semiconduttore intrinseco.

I solidi organici sono tenuti insieme dalle deboli interazioni di van der Waals, quindi la formazione di un cristallo può essere vista come una perturbazione dei livelli elettronici molecolari originali. Per capire la natura di queste forze consideriamo una molecola di anidride carbonica, molecola apolare in quanto non presenta polarità evidenti. Anche se statisticamente distribuiti in modo uniforme, gli elettroni sono in continuo movimento e se, in un dato istante, si trovano casualmente più addensati in un lato della molecola questa diviene un dipolo elettrico in grado di influenzare le molecole vicine che diventano, temporaneamente, anch'esse dei dipoli elettrici. Queste molecole polarizzate si attirano

vicendevolmente ma le loro attrazioni diventano significative solo quando sono molto vicine, ovvero quando le sostanze si trovano allo stato liquido o allo stato solido.

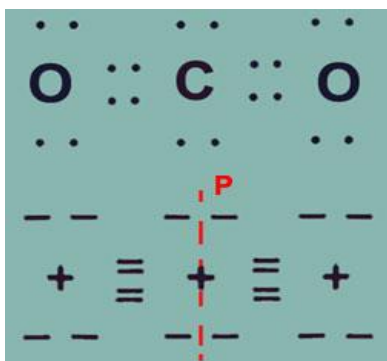


Figura 1.14
Molecola di anidride carbonica.

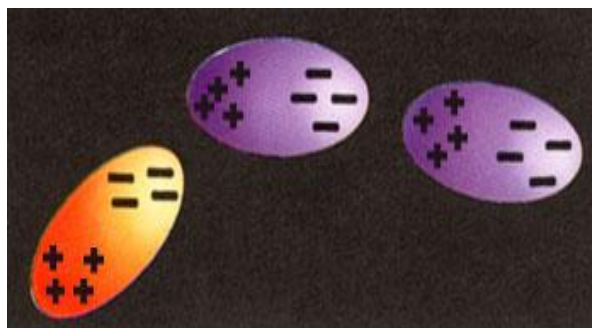


Figura 1.15
Molecole polarizzate.

1.11 Rubicene

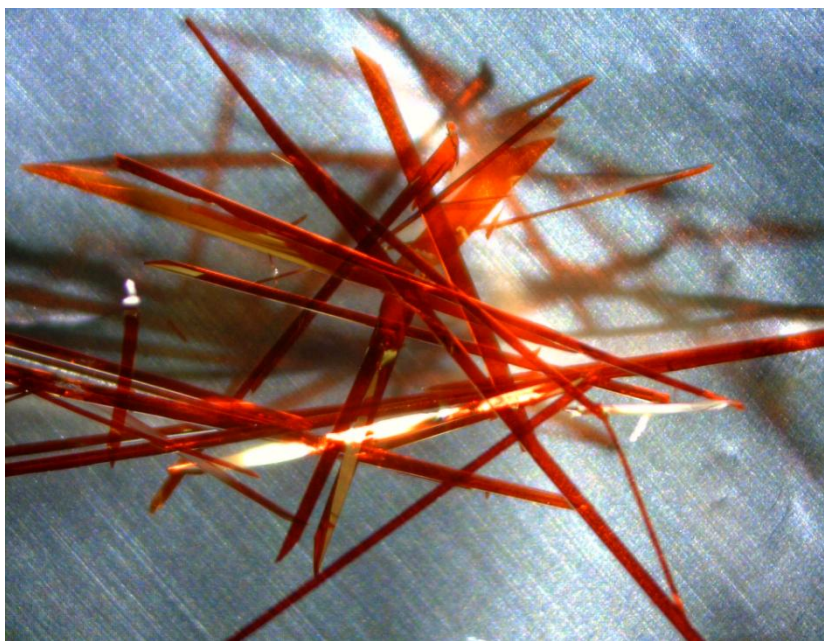


Figura 1.16 *Cristallo di rubicene.*

Il rubicene ($C_{26}H_{14}$) è un idrocarburo policiclico costituito da cinque anelli di benzene di cui tre anelli sono fusi linearmente come si può vedere in figura 1.17. E' una molecola semiconduttrice rigida e planare con peso molecolare di $m = 326,4$ amu, una densità di $\rho = 1.392$ g/cm³ e un punto di fusione di $T_m = 581$ K.

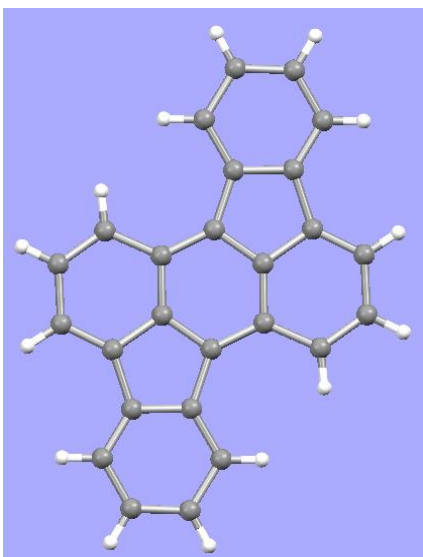


Figura 1.17
Struttura del Rubicene.

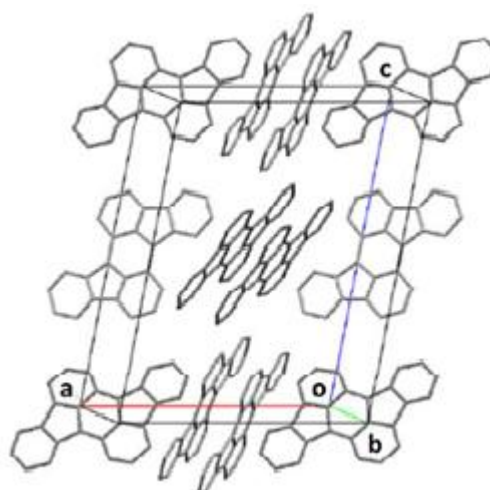


Figura 1.18 *Cella unitaria di cristallo di rubicene costituita dall'impacchettamento delle sue molecole. Il reticolo di Bravais è principalmente monoclinico. La base consiste di quattro molecole impilate parallelamente.*

L'unica raccolta di dati di diffrazione eseguita fino ad ora (a 150 K) ha fornito una cella monoclinica (a 16.046(6) b 5.119(2) c 19.006(7) Å, β 97.096(6)°, gruppo spaziale $P2_1/n$) contenente due mezzette molecole indipendenti nell'unità asimmetrica (in colore grigio in fig. 1.19) che generano le molecole complete attraverso un centro di inversione. La struttura contiene pertanto due molecole con proprietà non necessariamente identiche.

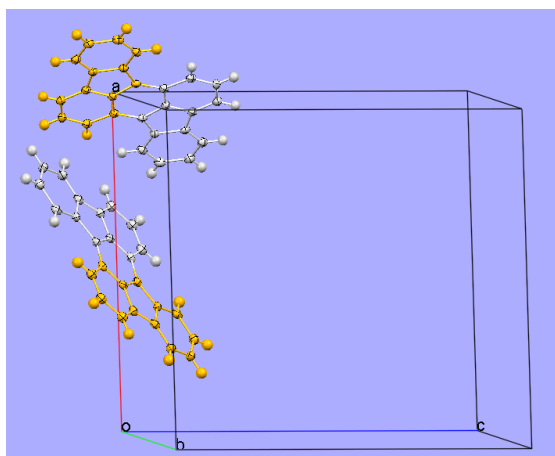


Figura 1.19 *Cella monoclinica contenente due mezzette molecole indipendenti nell'unità asimmetrica.*

Le due molecole indipendenti (molecola 1 in colore verde, molecola 2 in colore blu, fig. 1.20) sono planari. La struttura cristallina presenta nel piano (001) una struttura a strati monomolecolari (fig. 1.21) contenenti al loro interno un motivo a lisca di pesce distorta. Le due classi di molecole si ripetono a distanza di 5.12 Å lungo la direzione [010] ma

presentano diverse inclinazioni rispetto al piano (001). Infatti la molecola 1 ha il piano molecolare a 61.3° rispetto al piano (001) mentre la molecola 2 ha un'inclinazione di 72.9° rispetto allo stesso piano.

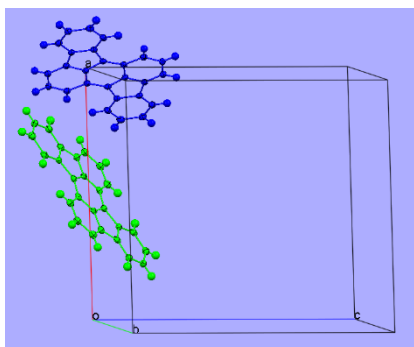


Figura 1.20
Molecole indipendenti planari.

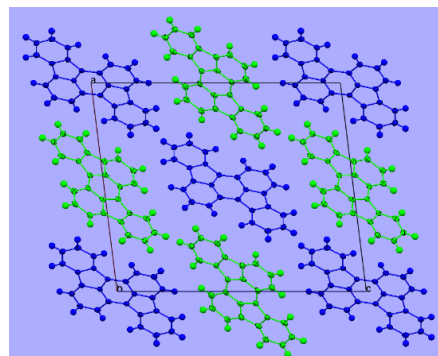


Figura 1.21
Struttura a strati monomolecolari.

Le due molecole indipendenti mostrano una distanza tra piani molecolari lungo l'impilamento [010] pari a 3.34 e 3.36 Å. La breve distanza intermolecolare contestualmente al periodo di 5.12 lungo b è resa possibile dallo scivolamento laterale di una molecola rispetto alle due adiacenti quando si osserva la struttura lungo la direzione [010] (fig. 1.22 e 1.23 per le molecole 1 e 2). Nel caso della molecola 1 lo scivolamento avviene parallelamente all'asse principale del nucleo antracenicico dando luogo ad un impilamento identico a quello ABAB della grafite esagonale con metà degli atomi di carbonio sovrapposti ad atomi dello strato sottostante (fig. 1.22). Nel caso invece della molecola 2 lo scivolamento è molto più rilevante e avviene lungo due direzioni (fig. 1.23). Entrambe le molecole presentano 14 primi vicini con sequenza 4/6/4 nell'ordine per lo strato a lisca di pesce sovrastante, per lo strato a cui appartiene la molecola e per lo strato sottostante.

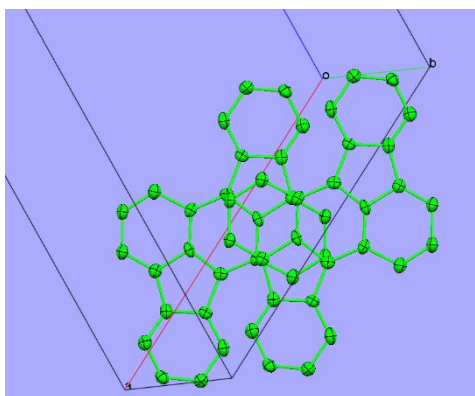


Figura 1.22
Impilamento della molecola 1.

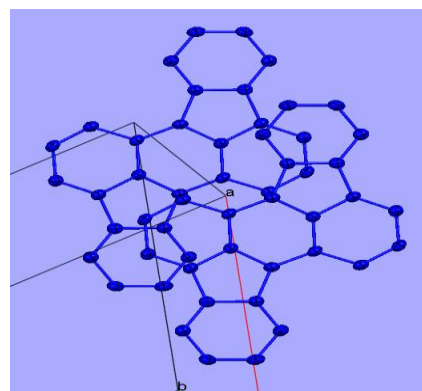


Figura 1.23
Impilamento della molecola 2.

Nonostante il diverso intorno locale entrambe le molecole del rubicene sembrano interagire fortemente con due delle molecole tra i primi vicini poste lungo la direzione [010] di impilamento.

Di notevole importanza per lo studio presentato in questa tesi è il fatto che non avvenga alcuna transizione di fase significativa nell'intervallo di temperatura tra i 100 e i 250 K che successivamente verrà preso in considerazione.

La struttura del cristallo di rubicene è monoclinica e anche il suo reticolo di Bravais è principalmente monoclinico.

Un cristallo monoclinico è caratterizzato dall'aver solo un asse binario ed un solo piano di simmetria. La croce assiale è formata da assi di lunghezza diversa. Un asse è perpendicolare al piano costituito dagli altri due che tra loro formano angoli diversi da 90° . Un sistema monoclinico comprende due tipologie di reticolo: monoclinico semplice (M) e monoclinico centrato (MC), illustrati nelle figure seguenti.

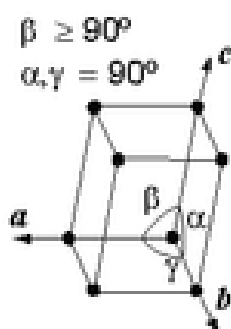


Figura 1.24
Cella unitaria del reticolo monoclinico semplice.

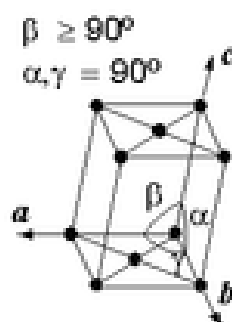


Figura 1.25
Cella unitaria del reticolo monoclinico centrato.

Il reticolo di Bravais è definito come una serie infinita di punti discreti generati da un insieme di operazioni di traslazioni discrete descritte da:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.8)$$

Dove n_i sono numeri interi e \mathbf{a}_i i vettori primitivi del reticolo.

Più intuitivamente può essere definito come un insieme infinito di punti con una disposizione geometrica che resta invariata in tutto lo spazio e i punti del reticolo sono atomi, molecole o ioni.

1.12 OFETs (Organic Field Effect Transistors)

La struttura tipica di un dispositivo OFETs (organic field effect transistors) consiste di due elettrodi, chiamati drain e source, connessi da uno strato di semiconduttore organico, il canale, e di un elettrodo di gate, separato dal semiconduttore organico da uno strato sottile di isolante. A seconda della posizione dello strato di semiconduttore organico possono assumere quattro diverse configurazioni:

- a) *bottom gate - bottom contact* (BG - BC): lo strato di semiconduttore è localizzato sopra tutti e tre gli elettrodi;
- b) *bottom gate - top contact* (BG - TC): gli elettrodi di source e drain sono localizzati sopra lo strato di semiconduttore mentre il gate è sotto quest'ultimo;
- c) *top gate - bottom contact* (TG - BC): l'elettrodo di gate è localizzato sopra lo strato di semiconduttore mentre gli elettrodi di source e drain sono sotto quest'ultimo;
- d) *top gate - top contact* (TG - TC): tutti e tre gli elettrodi sono sopra allo strato di semiconduttore.

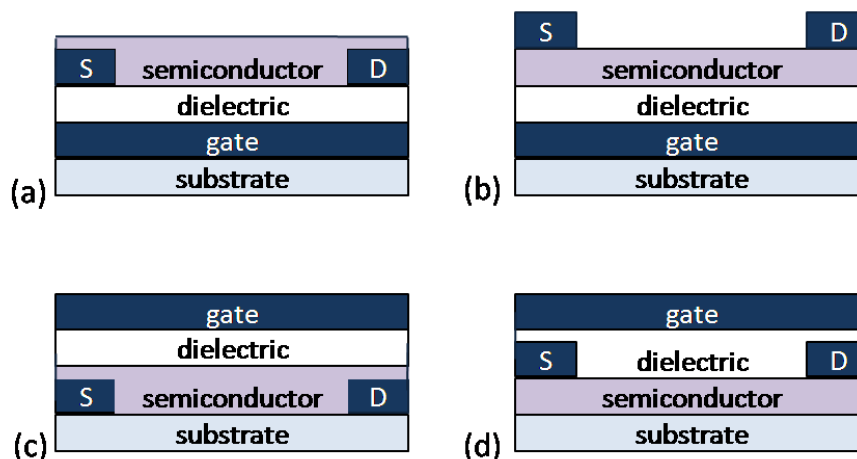


Figura 1.26 Possibili configurazioni degli OFETs: (a) *bottom gate - bottom contact*; (b) *bottom gate - top contact*; (c) *top gate - bottom contact*; (d) *top gate - top contact*.

Gli OFETs lavorano sempre in accumulazione. Quando al gate non è applicata alcuna tensione si registra un flusso di corrente molto basso tra drain e source e il transistor si dice essere nello stato OFF.

Quando viene applicata una tensione negativa (positiva) al gate, il campo elettrico indotto nello strato di semiconduttore attrae i portatori di carica positivi (negativi) all'interfaccia tra il semiconduttore e il dielettrico. Se viene applicato un voltaggio negativo (positivo) tra drain e source i portatori di carica possono condurre nel canale dando origine allo stato ON. La tensione che corrisponde “al confine” tra regione di accumulazione, OFET ON, e di OFET OFF è chiamata *tensione di soglia* e indicata con V_T . Quando la tensione applicata sul gate è minore di V_T , il dispositivo si trova nello stato OFF: nel canale non scorre alcuna corrente; quando la tensione è maggiore o uguale di V_T nel canale inizia a scorrere una corrente e in questo caso possono essere identificate due regioni:

Regione lineare: $V_G < V_{DS} \ll (V_G - V_T)$

Il campo elettrico indotto dal gate nel canale è distribuito uniformemente e perciò anche la distribuzione di carica indotta è uniforme. Questo comporta una crescita lineare della corrente con il voltaggio applicato tra drain e source. L'equazione che governa il comportamento del dispositivo in questo regime è:

$$I_{DS} = \frac{Z}{L} \mu C_i \left[(V_G - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \approx \frac{Z}{L} \mu C_i (V_G - V_T) V_{DS} \quad (1.9)$$

dove Z è la larghezza del canale, L la lunghezza del canale, C_i è la capacità del dielettrico di gate e μ è la mobilità del portatore di carica.

Regime di saturazione: $V_{DS} > (V_G - V_T)$

Il campo elettrico indotto dal gate al contatto di drain è zero e perciò nel canale si presenta una “zona svuotata” in cui non c'è alcun portatore di carica indotto: questo fenomeno è detto *pinch-off*. Come conseguenza la corrente che fluisce nel canale satura e un ulteriore aumento di V_{DS} non produrrà alcun aumento di corrente in accordo con la seguente equazione:

$$I_{DS} = \frac{Z}{L} \mu C_i \left[\frac{(V_G - V_T)^2}{2} \right] \quad (1.10)$$

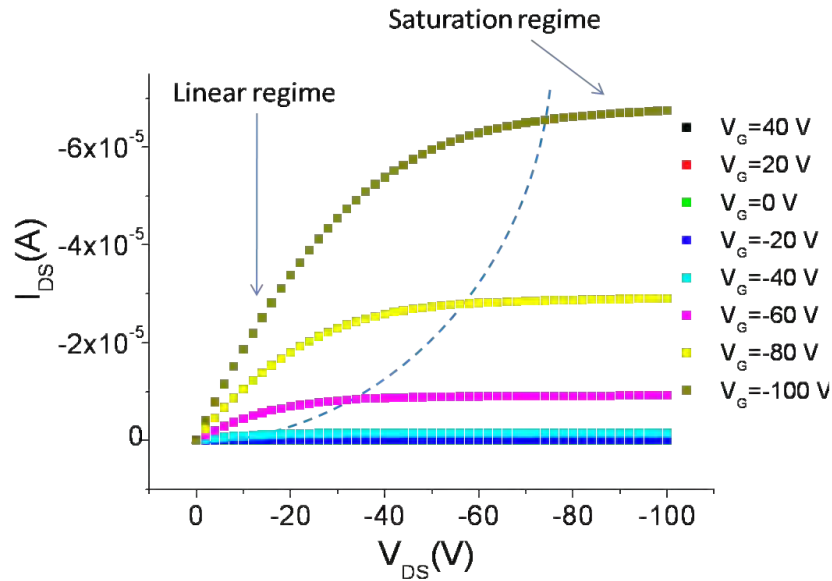


Figura 1.27 Esempio tipico delle caratteristiche di output di un OFET che lavora in accumulazione; sono indicati entrambi i regimi: lineare e di saturazione.

Se il cristallo organico utilizzato contiene dei difetti, questi possono indurre uno o più livelli di energia nella sua banda di energie proibite (gap) agendo così da trappole per i portatori di carica. La loro presenza causa una dipendenza della mobilità dei portatori dalla temperatura e influenza la tensione di soglia del dispositivo OFET che richiede un voltaggio maggiore per riempire tutte le trappole del substrato affinché la conduzione sia possibile.

Capitolo II

Modello I: Effetti dell'accoppiamento elettronico con i modi vibrazionali intramolecolari e intermolecolari in un cristallo organico singolo semiconduttore

2.1 Introduzione

Negli ultimi anni sono stati fabbricati in gruppi di ricerca all'avanguardia OFETs costituiti da cristalli organici singoli, che hanno rappresentato una grande innovazione dato che, rispetto ad altri film sottili, mostrano una mobilità di qualche ordine di grandezza più elevata. Tipicamente i cristalli utilizzati hanno un basso drogaggio, molto minore di un portatore di carica per dieci molecole. Sebbene le proprietà di trasporto nella regione lineare di un dispositivo “single-crystal OFET” siano state studiate soddisfacentemente, il meccanismo intrinseco di trasporto che agisce in un semiconduttore organico (OSs) non è tuttora stato compreso pienamente. A temperature prossime o maggiori di 100 K la mobilità di questi sistemi mostra un comportamento ($\mu \sim T^{-\delta}$, con $\delta \approx 2$) che non può essere descritto semplicemente dal trasporto di banda. Inoltre in molti sistemi, a partire dalla temperatura ambiente, si verifica un cambiamento dal comportamento di banda a quello di hopping che viene tipicamente attribuito alla formazione di polaroni e descritto con il semplice modello di Holstein. Questo modello assume che l'interazione più rilevante che coinvolge i portatori di carica avviene con i modi locali, la cui frequenza è più bassa della tipica energia di hopping. Oggi molti risultati hanno rivelato che a temperatura ambiente gli effetti polaronici non giocano un ruolo primario se i modi a bassa frequenza sono eccitati in modo da soddisfare il modello di Holstein. Calcoli recenti hanno mostrato l'esistenza di un accentuato accoppiamento dei portatori con i modi intramolecolari ad alta frequenza, un'interazione con i modi intermolecolari ad una frequenza bassa rispetto all'hopping e un'energia di riorganizzazione, riferita all'energia di legame del polarone, che, negli oligoaceni, diminuisce con l'aumento del numero di anelli di benzene. Diversi modelli sono stati

realizzati e molti di questi (Holstein-Peierls, SSH) trattano i modi molecolari come classici, sfruttando la loro bassa energia in confronto a quella di hopping. Il modello Holstein-Peierls viene utilizzato nello studio delle interazioni dei portatori con i modi intermolecolari a bassa frequenza tramite una modulazione del trasporto per hopping. Il modello SSH invece è stato introdotto per studiare gli OSs lungo la direzione di impacchettamento più efficace.

Gli approcci utilizzati nell'accoppiamento elettrone-fonone sono non perturbativi. Lo scopo ultimo del lavoro seguente è *chiarificare* gli effetti dell'accoppiamento degli elettroni con i modi vibrazionali intermolecolari e intramolecolari in un cristallo singolo OSs analizzando un modello unidimensionale.

2.2 Modello

Consideriamo un modello unidimensionale che tenga conto dell'accoppiamento elettronico con i modi inter e intra molecolari. L'hamiltoniana di cui facciamo uso è:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{el}^{(0)} + \mathbf{H}_{Intra}^{(0)} + \mathbf{H}_{Inter}^{(0)} + \mathbf{H}_{el-Intra} + \mathbf{H}_{el-Inter} \quad (2.1)$$

Descriviamo i termini che la costituiscono:

1) $\mathbf{H}_{el}^{(0)}$ è l'Hamiltoniana dell'elettrone libero:

$$H_{el} = -t \sum_i (c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i) \quad (2.2)$$

t rappresenta il contributo energetico dell'elettrone che "saltella" per hopping tra i vicini più prossimi della catena, mentre c_i^\dagger e c_i sono rispettivamente l'operatore di creazione e distruzione dei portatori di carica relativi al sito i della catena con il parametro reticolare a .

2) $\mathbf{H}_\alpha^{(0)}$ con $\alpha = \text{Intra, Inter}$ è l' Hamiltoniana dei modi molecolari "free-optical":

$$H_\alpha^{(0)} = \sum_i \frac{r_{\alpha,i}^2}{2m_\alpha} + \sum_i \frac{k_\alpha z_{\alpha,i}^2}{2} \quad (2.3)$$

$z_{\alpha,i}$ e $r_{\alpha,i}$ sono lo spostamento dalla posizione di equilibrio e il momento di modo α dell'oscillatore, m_α è la sua massa e k_α è la costante elastica di modo α .

Per i modi non locali è stato fissato $y_i = z_{\text{Inter},i}$ mentre per i modi locali $x_i = z_{\text{Intra},i}$ e $p_i = r_{\text{Intra},i}$. I modi intermolecolari sono caratterizzati da piccole frequenze ($\hbar\omega_{\text{Inter}} \sim 5-10$ meV) se paragonate con quelle del meccanismo di trasporto tramite hopping, mentre i modi intramolecolari hanno più larghe frequenze ($\hbar\omega_{\text{Inter}} \sim 130-180$ meV).

3) $H_{\text{el-Intra}}$ è l'Hamiltoniana che descrive l'accoppiamento dell'elettrone con i modi intramolecolari e si basa sul modello di Holstein:

$$H_{\text{el-Intra}} = \alpha_{\text{Intra}} \sum_i x_i n_i \quad (2.4)$$

dove α_{Intra} è la costante di accoppiamento con i modi locali e $n_i = c_i^\dagger c_i$ la densità locale.

Per descrivere l'accoppiamento elettrone-fonone è usata la costante adimensionale:

$$g_{\text{Intra}} = \frac{\alpha_{\text{Intra}}}{\sqrt{2} \hbar m_{\text{Intra}} \omega_{\text{Intra}}^3}.$$

4) $H_{\text{el-Inter}}$ è l'Hamiltoniana che descrive l'accoppiamento elettronico con i modi intermolecolari basandosi sul modello SSH:

$$H_{\text{el-Inter}} = \alpha_{\text{Inter}} \sum_i (y_{i+1} - y_i) (c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i) \quad (2.5)$$

dove α_{Inter} è la costante di accoppiamento con i modi non locali. Nel regime adiabatico, per modi non locali ($\hbar\omega_{\text{Inter}} \ll t$), la quantità adimensionale $\lambda_{\text{Inter}} = \frac{\alpha_{\text{Inter}}^2}{4 k_{\text{Inter}} t}$ determina pienamente la forza dell'accoppiamento elettronico con i modi intermolecolari. I valori tipici di λ fanno parte del regime di accoppiamento intermedio (dell'ordine o minore di 0,1).

Il modello è stato utilizzato considerando il parametro reticolare $a=1$, la costante di Planck $\hbar=1$, la costante di Boltzmann $K_B=1$ e la carica elettronica $e=1$ e $T \sim 100\text{K}$.

2.3 Risultati

In primis analizziamo il caso in cui $\lambda_{\text{Inter}} = 0$. La figura 2.1 sottostante riporta la mobilità in funzione della temperatura per diversi valori della costante di accoppiamento locale g_{Intra} .

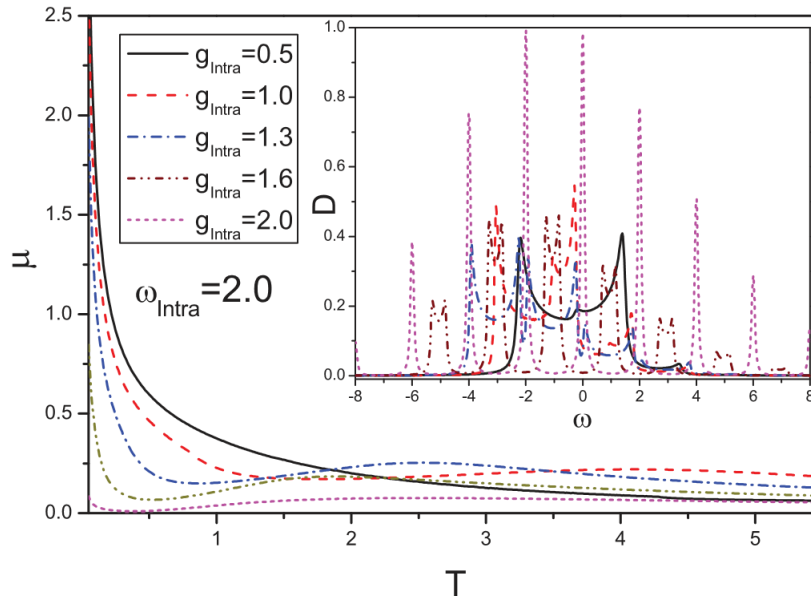


Figura 2.1 Andamento della mobilità come funzione della temperatura al variare della costante di accoppiamento g_{Intra} . Densità degli stati D come funzione della frequenza $T=0$ per diversi valori di g_{Intra} . ω_{Intra} rappresenta la frequenza di vibrazione dei modi intramolecolari.

Per valori piccoli di g_{Intra} si osserva un comportamento coerente che, a basse temperature, rispetta una legge di potenza dell'ordine di $1/T$. Aumentando il valore di g_{Intra} , in particolare per $g_{\text{Intra}}=1.3$, si osserva un cambiamento nel comportamento di trasporto da tunnelling a hopping, a causa della formazione di piccoli polaroni localizzati. Per valori grandi di g_{Intra} la legge di potenza, vera a basse temperature, perde fortemente la sua validità mentre ad alte temperature, il comportamento di hopping viene sostituito da un regime di scattering. La descrizione della mobilità basata solo sull'accoppiamento elettronico con i modi intramolecolari, se paragonata agli esperimenti condotti a basse temperature, fallisce sia perché non permette di prevedere valori di mobilità confrontabili con quelli ottenuti sperimentalmente, sia perché μ a basse temperature cala come $1/T$ a causa dell'accoppiamento locale.

La mobilità può essere divisa in due diversi contributi:

- coerente: include lo scattering dell'elettrone con i modi non locali;
- incoerente; in aggiunta ai modi non locali include lo scattering con fononi locali.

La figura 2.2 mostra i due diversi contributi alla mobilità al variare della temperatura.

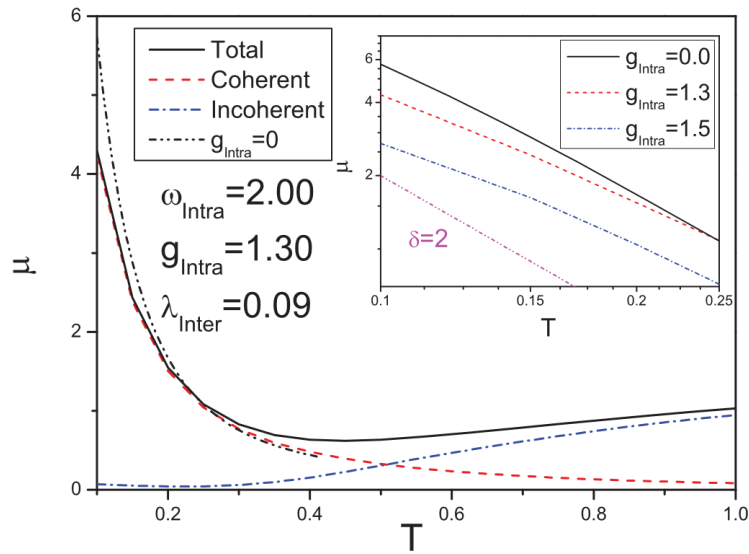


Figura 2.2 *Differenti contributi della mobilità in funzione della temperatura per valori di g_{Intra} . Come termine di paragone viene mostrato il comportamento con $\delta=2$.*

Il comportamento incoerente inizia a $T \sim 0,25$ e diventa predominante ad alte temperature, mentre, il contributo coerente della mobilità diminuisce con l'aumento della temperatura. L'accoppiamento locale promuove un comportamento di hopping nel regime incoerente ed è capace di influenzare anche il meccanismo di trasporto a basse temperature, dominato dall'accoppiamento non locale. Dalla figura si rileva un aumento della mobilità che comincia a temperature più basse rispetto al caso in cui $\lambda_{\text{Inter}} = 0$. Ad alte temperature la mobilità mostra un comportamento di hopping con un'energia di attivazione piccola. Al variare dei valori di g_{Intra} , μ scala con la temperatura come $T^{-1.89}$ se $g_{\text{Intra}}=0$ e come $T^{-1.60}$ se $g_{\text{Intra}}=1.3$, riproducendo un miglior accordo con i dati sperimentali ottenuti per il naftalene, come si evince dalla Figura 2.3.

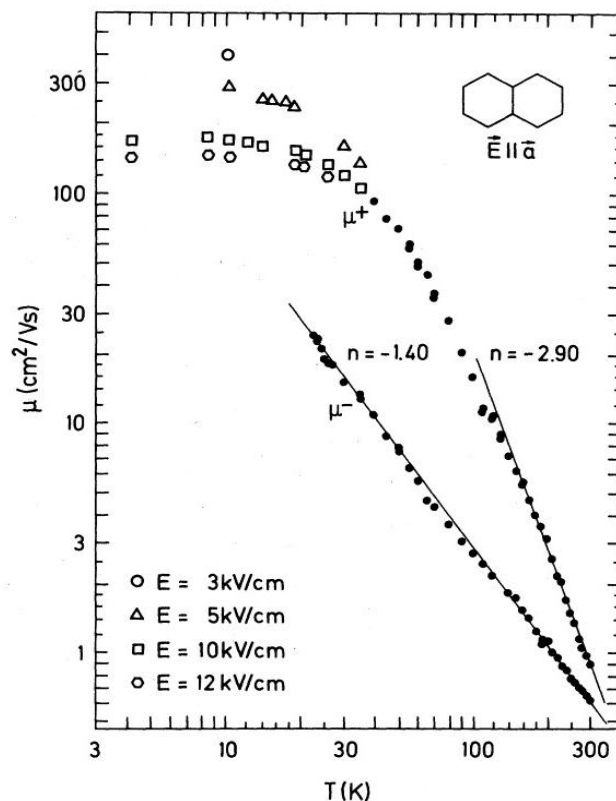


Figura 2.3 *Plot logaritmico della mobilità nel naftalene ultrapuro in funzione della temperatura. A basse temperature le mobilità dipendono dal campo elettrico. Le due linee indicano una legge di potenza della temperatura T^n .*

2.4 Conclusioni

Questo modello è in grado di descrivere varie caratteristiche di mobilità negli oligoaceni:

- riproduce un ordine di grandezza corretto (fino a circa $28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) di μ che ben si confronta con i dati sperimentali;
- a bassa T , μ scala come $T^{-\delta}$ anche se si suppone presente un accoppiamento elettrone-fonone ai modi locali;
- a partire dalla temperatura ambiente cresce il contributo incoerente alla mobilità e ad alte T , μ mostra un comportamento di hopping con una piccola energia di attivazione.

Capitolo III

Modello II: interazione tra accoppiamento elettrone-fonone e disordine in un semiconduttore organico

3.1 Introduzione

Il modello riportato nel capitolo II non permette di spiegare l'andamento della mobilità al variare della temperatura che presenta la curva del cristallo di rubicene, interpretazione della quale è interesse principale di questa tesi, perciò è stato ritenuto opportuno valutare un altro modello teorico che tenesse conto, oltre che dell'accoppiamento elettrone-fonone nel bulk, anche all'interfaccia e infine degli effetti del disordine.

Se la differenza tra costante dielettrica statica e ad alta frequenza del gate è piccola, a temperature prossime o maggiori di 100 K la mobilità dei dispositivi OFET mostra un comportamento ($\mu \sim T^{-\delta}$, con $\delta \approx 2$) che non può essere descritto semplicemente dal trasporto di banda e che deriva dall'interazione dei portatori di carica con i modi intermolecolari a bassa frequenza nel bulk. Se la differenza è alta si registra un comportamento tipico da materiale isolante con valori di mobilità bassi a temperatura ambiente. Una spiegazione di questi comportamenti è stata avanzata considerando che i portatori di carica iniettati subiscono una localizzazione polaronica dovuta all'interazione con i dielettrici polarizzabili del gate ma calcoli accurati hanno mostrato che le barriere di hopping dei polaroni localizzati sono troppo piccole rispetto a quelle predette. Barriere di hopping più alte richiederebbero accoppiamenti elettroni-fononi troppo grandi. Lo studio delle interazioni tra accoppiamento dei portatori di carica con le vibrazioni intermolecolari nel bulk e delle interazioni a lungo raggio indotte all'interfaccia con il dielettrico di gate ha permesso di stabilire uno stato polaronico, "bond polaron", a intensità inferiori di quelle attese per una sola interazione polaronica e questo stato richiede valori di accoppiamento elettrone-fonone per il bulk più grandi di quelli stimati tipicamente. Nel modello qui di seguito vengono studiati gli effetti combinati dell'accoppiamento elettrone-fonone nel bulk e all'interfaccia in un range di temperatura $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ per un dispositivo OFET costituito dal cristallo organico di rubrene.

Inoltre viene analizzata l'interdipendenza tra interazioni a lungo raggio ed effetti del disordine.

3.2 Modello

Studiamo un modello di Hamiltoniana unidimensionale che tenga conto dell'accoppiamento dei modi vibrazionali nel bulk e all'interfaccia:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{el} + \mathbf{H}_{Bulk}^{(0)} + \mathbf{H}_{el-Bulk} + \mathbf{H}_{Inter}^{(0)} + \mathbf{H}_{el-Inter} \quad (3.1)$$

Descriviamo i termini che la costituiscono:

1) $\mathbf{H}_{el}^{(0)}$ è l'Hamiltoniana dell'elettrone libero:

$$H_{el}^{(0)} = -t \sum_i (c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i) + \sum_i \varepsilon_i n_i \quad (3.2)$$

dove t rappresenta il contributo energetico dell'elettrone che "saltella" per hopping tra i vicini più prossimi della catena con parametro reticolare a , c_i^\dagger e c_i sono rispettivamente l'operatore di creazione e distruzione dei portatori di carica relativi al sito R_i della catena, ε_i è l'energia locale le cui fluttuazioni nel range $[-W, W]$ simulano gli effetti del disordine nel bulk e all'interfaccia con il gate e infine $n_i = c_i^\dagger c_i$ è l'operatore densità.

Il modello considera una fila di molecole planari coniugate con un orbitale molecolare per molecola. Il trasporto per hopping t è stimato essere tra gli 80 e i 120 meV.

2) $\mathbf{H}_{Bulk}^{(0)}$ è l'Hamiltoniana dei modi intermolecolari di bulk:

$$H_{Bulk}^{(0)} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \frac{kx_i^2}{2} \quad (3.3)$$

dove x_i sono gli i -esimi spostamenti delle molecole dalla loro posizione di equilibrio e p_i sono i loro i -esimi momenti, m è la massa dell'oscillatore, k la costante elastica e $\omega_{Bulk} = \sqrt{\frac{k}{m}}$ la frequenza dei modi.

I modi di bulk sono caratterizzati da piccole energie ($\hbar\omega_{Bulk} \sim 5-10$ meV) se paragonate a quelle tipiche del trasporto per hopping.

3) $H_{el-Bulk}$ si basa sull'interazione Su-Schrieffer-Heeger (SSH) per l'accoppiamento con i modi intermolecolari:

$$H_{el-Bulk} = -\alpha \sum_i (x_{i+1} - x_i) (c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i) \quad (3.4)$$

con α costante di accoppiamento. Questo modello tiene conto della dipendenza del moto degli elettroni ($c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i$) dall'entità del salto che questi devono compiere per passare dalla molecola in cui si trovano ad un'altra molecola vicina ($x_{i+1} - x_i$). In regime adiabatico per i modi di bulk ($\hbar\omega_{Bulk} \ll t$), la quantità adimensionale $\lambda_{Bulk} = \alpha^2/4kt$ determina pienamente la forza dell'accoppiamento elettronico con i modi intermolecolari.

4) $H_{Inter}^{(0)}$ è l'Hamiltoniana che descrive il comportamento dei fononi all'interfaccia:

$$H_{Inter}^{(0)} = \hbar\omega_{Inter} \sum_q a_q^\dagger a_q \quad (3.5)$$

dove ω_{Inter} è la frequenza dei modi ottici e a_q^\dagger and a_q sono rispettivamente gli operatori di creazione e distruzione relativi ai fononi di momento q . Nel modello consideriamo l'interfaccia unidimensionale e di conseguenza i modi dei fononi all'interfaccia sono anch'essi puramente unidimensionali. Quindi i fononi sono onde che si propagano con vettore d'onda solo lungo una direzione.

5) $H_{el-Inter}$ è l'Hamiltoniana che descrive l'accoppiamento elettronico con i modi vibrazionali all'interfaccia:

$$H_{el-Inter} = \sum_{i,q} M_q n_i e^{iqR_i} (a_q + a_{-q}^\dagger) \quad (3.6)$$

dove n_i indica il numero di elettroni, e^{iqR_i} rappresenta l'onda fononica che si propaga, R_i l' i -esimo sito della catena e M_q è il termine dell'interazione elettrone-fonone:

$$M_q = \frac{g\hbar\omega_{Inter}}{\sqrt{L}} \sum_i e^{iqR_i} \frac{R_0^2}{R_0^2 + R_i^2} \quad (3.7)$$

con g costante adimensionale di accoppiamento, L il numero di siti del reticolo e R_0 la lunghezza di taglio dell'ordine della spaziatura del reticolo. Per quantificare

l'accoppiamento è usata la quantità $\lambda_{Inter} = \sum_q \frac{M_q^2}{2\hbar\omega_{Inter}t}$; la grandezza di λ_{Inter} è legata alla differenza tra la costante dielettrica statica e ad alta frequenza del gate. In questo studio è stata considerata $R_0 = 0.5a$ e $\hbar\omega_{Inter} = 0.5t$ dove $t \approx 100$ meV.

3.3 Risultati

Per prima cosa analizziamo $\mu(T)$ in assenza dell'accoppiamento elettrone-fonone nel bulk e del disordine. In figura 3.1 è riportata la mobilità per valori diversi di λ_{Inter} .

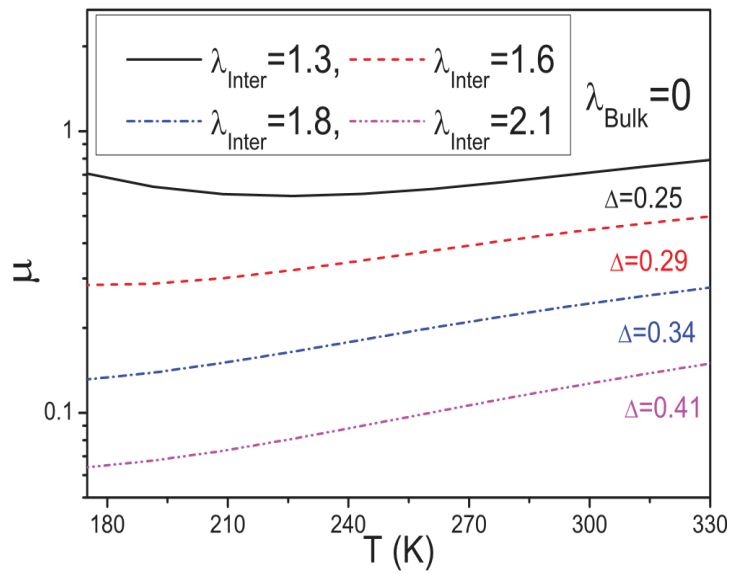


Figura 3.1 Mobilità (in unità di $\mu_0 = ea^2/h$) in funzione della temperatura per diversi valori di accoppiamento elettrone-fonone all'interfaccia, λ_{Inter} , per $\lambda_{Bulk} = 0$.

Aumentando λ_{Inter} la mobilità diminuisce in un range di valori più piccoli di un'unità mentre diventa sensibilmente più piccola con l'aumentare della differenza tra la costante dielettrica di gate statica e ad alta frequenza.

Per il dispositivo OFET costituito dal cristallo organico del rubrene, a temperature inferiori a quella ambiente, il comportamento metallico si presenta solo per $\lambda_{Inter} \leq 1.3$. Aumentando la temperatura, per $1 < \lambda_{Inter} < 2$, intervallo in cui l'ordine di grandezza della mobilità è in accordo con i dati nell'OFET "di rubrene" (Figura 3.2), si verifica un comportamento di hopping con un'energia di attivazione Δ tale che $\mu \propto \exp(-\Delta/T)$.

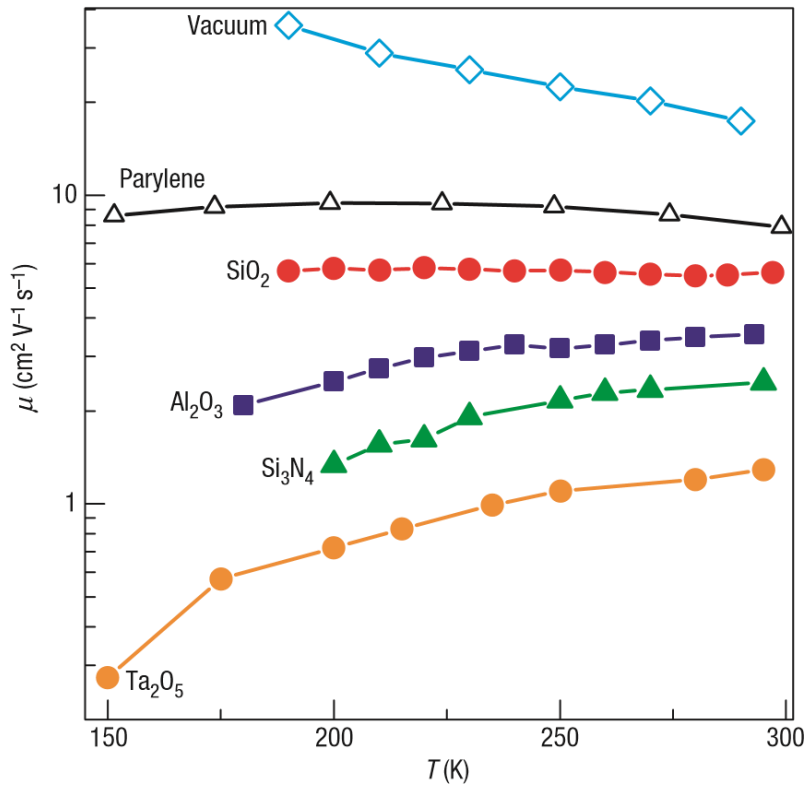


Figura 3.2 Mobilità in funzione della temperatura per un FET di cristallo singolo di rubrene per sei diversi dielettrici di gate. Si nota un cambiamento da comportamento metallico a isolante con l'aumento della costante dielettrica di gate. Nel caso del Si_3N_4 , i dati devono essere interpretati con riserva a causa della formazione, sulla superficie, di SiO_xN_y , la cui costante dielettrica ha mostrato di variare tra 5 e 34, a seconda della stechiometria, durante la fabbricazione del dispositivo. I valori di mobilità qui riportati sono stati ottenuti, in tutti i casi, con una tensione di gate $V_G = -15$ V.

Ora consideriamo entrambe gli accoppiamenti elettrone-fonone, ovvero sia quello nel bulk e all'interfaccia. Il loro effetto combinato migliora la descrizione della mobilità nel regime coerente a bassa T e lascia essenzialmente inalterato il regime incoerente ad alte T. Quindi la mobilità mostra un comportamento coerente a basse temperature ma, aumentando T, cambia per dar luogo a hopping dove l'accoppiamento nel bulk non ha molta influenza.

In figura 3.3, $\mu(T)$ è mostrata per diversi valori di λ_{Inter} per il valore fisso $\lambda_{\text{Bulk}} = 0.1$.

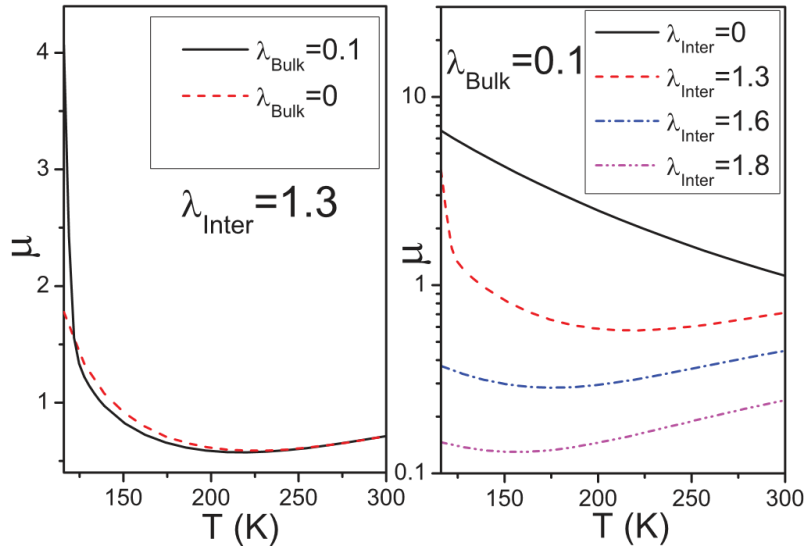


Figura 3.3 Mobilità (in unità di $\mu_0 = ea^2/\hbar$) in funzione della temperatura per diversi valori di accoppiamento elettrone-fonone nel bulk per $\lambda_{\text{Inter}}=1.3$ e per diversi valori di accoppiamento elettrone-fonone all'interfaccia per $\lambda_{\text{Bulk}} = 0.1$.

La situazione fisica corrispondente a $\lambda_{\text{Inter}}=0$ è già stata studiata e considera un comportamento metallico coerente in tutto il range di T rilevante, ovvero considera che μ segua la legge di potenza $\mu \sim T^{-\delta}$, con $\delta \approx 2$. Inoltre assume che questo comportamento sia valido anche per tutti gli altri valori di λ_{Inter} finiti perché, sebbene l'aumento della costante di accoppiamento faccia diminuire il contributo coerente, questo non scompare. Ciò è in contrasto con i dati sperimentali ottenuti per cristalli organici riportati in letteratura che mostrano, per cristalli organici, un comportamento generalmente isolante nell'intervallo di temperatura tra i 150 K e i 300 K.

Per spiegare questi dati includiamo allora nell'analisi gli effetti del disordine. Infatti ci sono evidenze sperimentali di trappole nel bulk e all'interfaccia con il gate nel caso di transistor organici. In figura 3.4 si riporta $\mu(T)$ con l'aumento dell'influenza del disordine per $\lambda_{\text{Inter}}=1.3$ e $\lambda_{\text{Bulk}} = 0.1$.

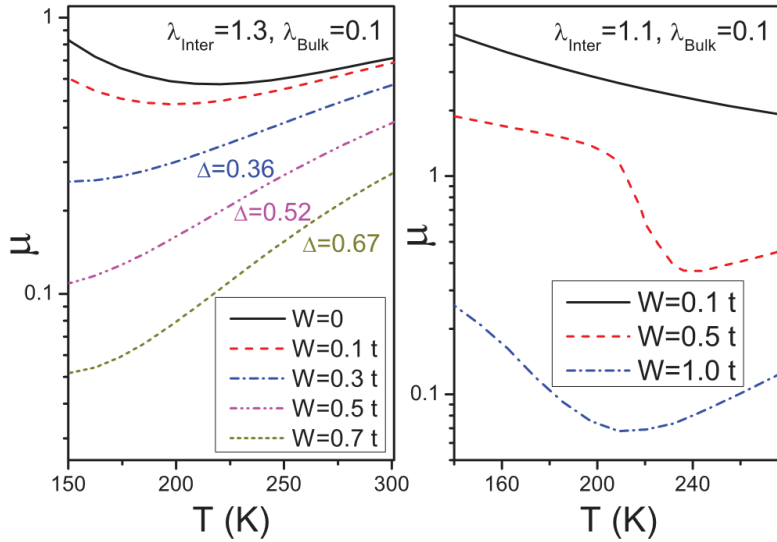


Figura 3.4 Mobilità (in unità di $\mu_0 = ea^2/h$) in funzione della temperatura per diversi valori di disordine W per $\lambda_{Bulk} = 0.1$ e $\lambda_{Inter}=1.3$ e $\lambda_{Inter}=1.1$. La quantità Δ è l'energia di attivazione del polarone.

I risultati salienti che ne scaturiscono sono due: il forte aumento dell'energia di attivazione Δ , per valori di disordine anche più piccoli di $W=0.7t$ ($t \approx 100$ meV) e il fatto che l'aumento del disordine W sopprime il comportamento metallico coerente. Pertanto deboli valori di disordine sono in grado di fornire una chiave interpretativa dei fenomeni descritti nelle curve sperimentali riportate in letteratura, finora non comprese totalmente. In figura 3.4 si può notare che la mobilità cambia il suo comportamento da metallico a isolante ad un valore di accoppiamento elettrone-fonone all'interfaccia basso: $\lambda_{Inter}=1.1$ e ad un debole disordine $W=0.5t$. A $W=1.0t$ il comportamento metallico coerente è fortemente diminuito.

3.4 Conclusioni

Le interazioni elettrone-fonone non sono in grado, da sole, di descrivere soddisfacentemente l'andamento della mobilità delle curve riportate in letteratura ma, in un range di temperature tra 150 K e 300 K, un debole disordine è capace di porre fine alla discrepanza tra dati misurati e calcolati. Gli effetti del disordine riducono il comportamento metallico a basse temperature e, ad alte temperature, forniscono energie di attivazione che sono in accordo con quelle determinate sperimentalmente negli OFET

di rubrene (I. N. Hulea, S. Fratini, H. Xie, C. L. Mulder, N. N. Iossad, G. Rastelli, S. Ciuchi, and A. F. Morpurgo, *Nature Mater.* 5, 982 (2006)).

La presenza di trappole superficiali nel bulk e all'interfaccia è di primaria importanza nella comprensione dell'andamento della mobilità. Nel lavoro qui presentato, focalizzato su densità di trappole basse, il ruolo principale è giocato dall'accoppiamento elettrone-fonone all'interfaccia, che è interazione a lungo raggio, e dalla sua interazione con la "forza" del disordine. Infatti le caratteristiche dovute all'accoppiamento elettrone-bulk sono limitate al piccolo contributo coerente alla mobilità a temperature inferiori a quella d'ambiente e sono invece trascurabili ad alte temperature dove domina l'accoppiamento all'interfaccia che aumenta il contributo incoerente. Nelle misure di trasporto, per $T < 150$ K, spesso si verifica un aumento di μ con il decrescere della temperatura. Questo comportamento dipende dall'entità del disordine del sistema e corrisponde a un regime di "trap-dominated hopping".

Capitolo IV

Discussione e Conclusioni

La diffusione reticolare degli elettroni è provocata dalle vibrazioni termiche degli atomi che sono presenti ad una qualsiasi temperatura maggiore di 0 K. Aumentando la temperatura, cresce l'entità delle vibrazioni perciò in un solido cristallino altamente ordinato e con bassa densità di difetti la mobilità diminuisce in maniera proporzionale, secondo uno studio teorico, a $T^{-\delta}$ con δ compreso tra 1.6 e 3, se ci si affida alla vasta letteratura presente in materia. La diffusione può però essere causata da urti con difetti strutturali del cristallo come vacanze o dislocazioni, presenti inevitabilmente anche nei cristalli più puri. In questo caso le impurità introducono stati localizzati di trappola nei siti in cui si trovano che tipicamente, nei semiconduttori, sono posizionati entro la banda di energia proibita. Un portatore di carica può essere intrappolato dentro questi stati e solamente un'energia termica sufficiente a fargli superare la barriera di potenziale che lo imprigiona può far sì che continui a contribuire alla mobilità, dunque quando la diffusione da impurezze, detta trasporto per hopping, è il meccanismo di trasporto dominante la mobilità aumenta proporzionalmente a T . Le velocità di hopping sono dipendenti fortemente dalle posizioni e dalle energie degli stati localizzati, perciò questo meccanismo è decisamente condizionato dal disordine strutturale ed energetico del cristallo. In base a queste ultime considerazioni e all'aiuto prestato dai modelli studiati, riportati nei capitoli 2 e 3, ho cercato di avanzare un'ipotesi per spiegare l'andamento della mobilità in funzione della temperatura, ottenuta dai ricercatori del Dipartimento di Fisica e Astronomia di Bologna, per un cristallo di rubicene.

Nel capitolo 2, che studia le interazioni elettroniche inter e intramolecolari, viene affermato che a temperature inferiori alla temperatura ambiente prevale l'accoppiamento non locale elettrone-fonone che promuove un contributo coerente alla mobilità, mentre a temperature superiori a quella d'ambiente prevale l'accoppiamento locale elettrone-fonone che promuove un contributo incoerente. Nel capitolo 3, che considera l'interazione elettrone-fonone nel bulk e all'interfaccia, viene detto che prevale l'accoppiamento elettronico nel bulk, promotore di un contributo coerente a μ , a $T < T_{\text{amb}}$ mentre a $T > T_{\text{amb}}$ prevale l'accoppiamento elettronico all'interfaccia, promotore di un contributo incoerente. Appare quindi chiaro che qualsiasi interazione venga presa in considerazione,

i contributi (coerente o incoerente) alla mobilità a temperature maggiori o minori della temperatura d'ambiente risultino inalterati.

La curva di rubicene però è ben più complicata perché non mostra solamente una mobilità in decrescita fino a un certo valore di T dopo il quale si osserva un aumento graduale, bensì tre zone nette che accompagnano un aumento, una decrescita e un successivo aumento di $\mu(T)$ come si può osservare in figura 4.1.

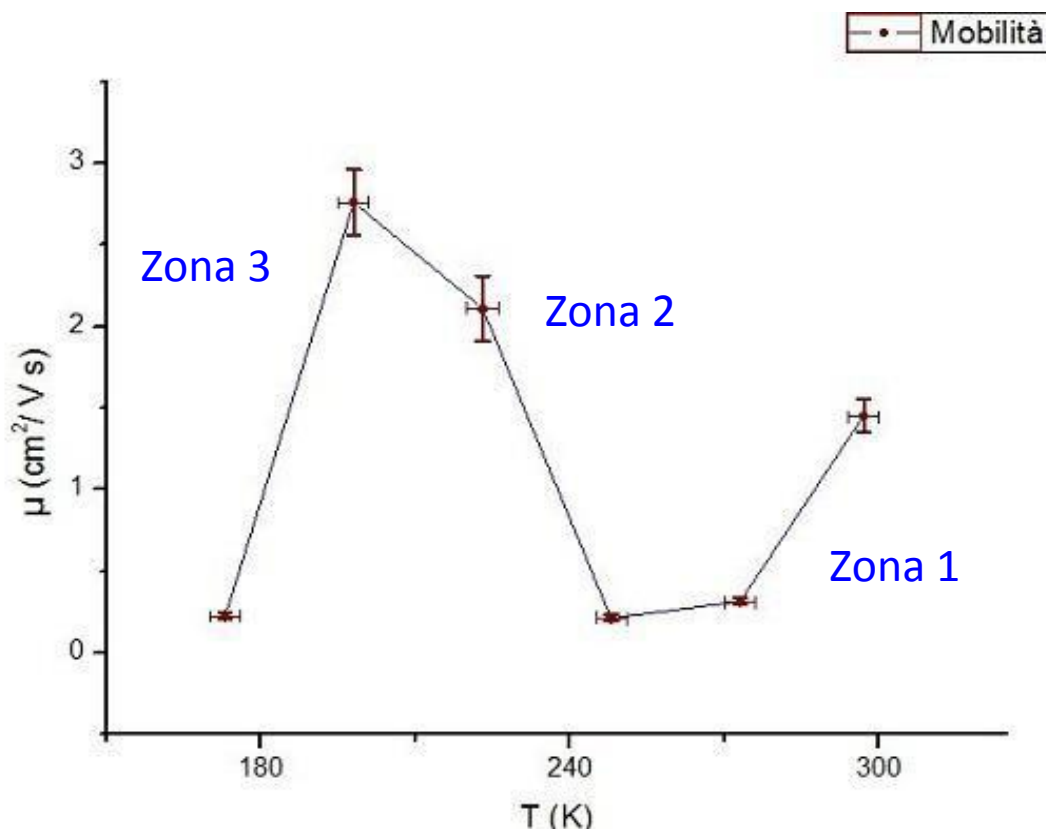


Figura 4.1 Mobilità in funzione della temperatura per il cristallo di rubicene.

La zona più difficile da spiegare è perciò la “Zona 3” che non mostra una corrispondenza con gli output ottenuti dai ricercatori dell’Università di Napoli. Inoltre anche gli intervalli di temperatura nei quali si osservano i diversi andamenti della mobilità sono differenti ma questo può essere giustificato dal fatto che i cristalli organici studiati non hanno la medesima struttura reticolare. Un ruolo molto importante, che entra a far parte della discussione nel capitolo 3, è quello svolto dal disordine il quale ha la capacità di ridurre il comportamento metallico coerente ($\mu \sim T^{-\delta}$) sia a basse T, sia per un aumento del disordine stesso e di fornire le energie di attivazione giuste ad alte T.

Zona 1

Si osserva una diminuzione della mobilità nel passaggio da temperatura ambiente a $T=273\text{K}$. Questo fenomeno può essere giustificato aggiungendo all'interazione elettrone-fonone, nell'Hamiltoniana, un termine di disordine W , legato all'interfaccia metallo-semiconduttore e alle dimensioni del bulk. Questo termine, aumentando le energie di attivazione per l'accoppiamento elettrone-fonone, induce la formazione di piccoli polaroni che, come a basse temperature, producono un lieve decremento della mobilità. Il meccanismo di trasporto coinvolto potrebbe essere l'hopping che ad alte temperature mostra un comportamento metallico incoerente, promosso dall'accoppiamento elettronico all'interfaccia, con energie di attivazione piccole. Infatti, come è stato detto precedentemente, grazie all'hopping la mobilità aumenta in modo proporzionale a T . La pendenza della linea che descrive questa zona è tanto maggiore quanto maggiore è il valore del disordine: maggiore è il numero dei portatori intrappolati negli stati localizzati, maggiore sarà il numero di portatori liberati che condurranno una corrente all'interno del cristallo una volta raggiunta la giusta energia termica, come risulta evidente dalla figura 4.2 (tratta dalla figura 3.4 del capitolo 3) per temperature maggiori di circa 240K .

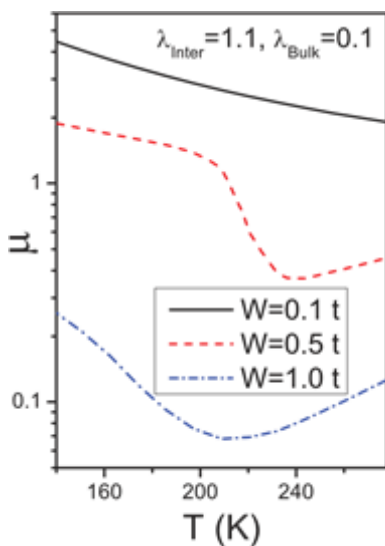


Figura 4.2 Mobilità (in unità di $\mu_0 = ea^2/\hbar$) in funzione della temperatura per diversi valori di disordine W per $\lambda_{\text{Bulk}} = 0.1$ e $\lambda_{\text{Inter}} = 1.3$.

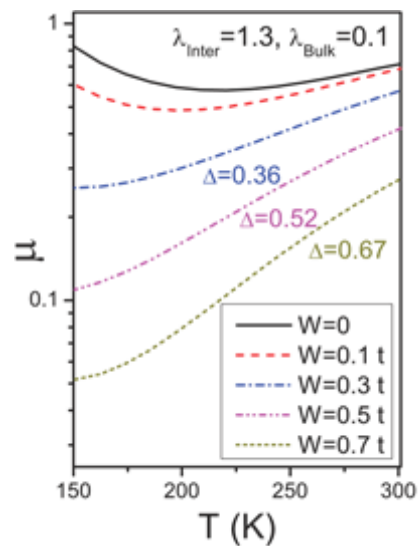


Figura 4.3 Mobilità (in unità di $\mu_0 = ea^2/\hbar$) in funzione della temperatura per diversi valori di disordine W per $\lambda_{\text{Bulk}} = 0.1$ e $\lambda_{\text{Inter}} = 1.1$. La quantità Δ è l'energia di attivazione del polarone.

Siccome nel caso illustrato in figura 4.3, λ_{Inter} è uguale a 1.1 risulta valida la relazione di proporzionalità che descrive un comportamento di hopping tale per cui $\mu \propto \exp(-\Delta/T)$, perciò, a parità di temperatura, a Δ maggiori e quindi a W maggiori, corrisponde una mobilità più bassa.

Per quanto riguarda l'accoppiamento elettrone-fonone, quello che contribuisce maggiormente in questa zona è quello locale, mentre parlando di interazione elettrone-bulk ed elettrone-interfaccia quella dominante è la seconda.

Zona 2

L'aumento della mobilità al calare di T è il chiaro segno del trasporto band-like (riportato in letteratura per vari cristalli da antracene a rubrene, in intervalli di T leggermente diversi, legati alla diversa struttura molecolare dei cristalli). La mobilità diminuisce con l'aumento delle vibrazioni del reticolo, ovvero della temperatura, in quanto i portatori di carica interagendo con le vibrazioni fononiche sono ostacolati. Facendo un confronto tra $W=0.5t$, $W=1.0t$, osservando la figura 4.2 nell'intervallo di temperatura tra i 200K e i 240K, che equivale all'incirca alla zona 2 di figura 4.1, si può dedurre che per valori meno elevati di disordine il trasporto band-like, con il suo tipico comportamento descritto da $\mu \sim T^{-\delta}$, descrive meglio l'andamento osservato sperimentalmente, ovvero che la mobilità mostra un decremento più ripido. Nei casi di disordine rilevante il comportamento coerente viene fortemente ridotto e la temperatura di transizione da trasporto di banda a hopping diminuita. Infatti per valori di W grandi, il disordine gioca un ruolo rilevante e non si può più trascurare il suo effetto che si aggiunge al meccanismo di trasporto di banda. Per $W=1.0t$ si raggiunge il minimo di μ a $T \simeq 210\text{K}$, mentre per $W=0.5t$ si ha un minimo per $T \simeq 240\text{K}$. Si può interpretare fisicamente questo comportamento ipotizzando che nel primo caso vi siano meno portatori di carica disponibile rispetto al secondo caso. Essendo il valore del disordine maggiore e quindi essendo presenti un numero maggiore di trappole, all'ostacolo rappresentato dalle vibrazioni termiche si aggiunge la probabilità, per i portatori di carica, di restare intrappolati, perciò è sufficiente una temperatura minore per osservare una sensibile diminuzione della mobilità. E' importante sottolineare che il polarone ha un energia di attivazione più grande nel caso di W maggiore, il che indica come un grande livello di W possa influenzare in maniera più significativa il trasporto delle cariche.

In questa zona l'accoppiamento elettrone-fonone che contribuisce maggiormente è quello non locale, mentre parlando di interazione elettrone-bulk ed elettrone-interfaccia quella dominante è la prima quindi il contributo a μ predominante è quello coerente.

Zona 3

Il brusco calo della mobilità a basse temperature è un comportamento simile a quello riportato nel tetracene [9] figura 4.4, per il quale è stato associato ad un transizione di fase strutturale attorno ai 180 K, o anche, sotto i 100 K, nei FET di Rubrene. Nel caso del rubicene questa associazione non sembra essere possibile in quanto dagli studi svolti sul materiale è emerso che non avviene alcuna transizione di fase significativa nell'intervallo di temperatura tra i 100 e i 250 K ma la ricerca a riguardo è ancora troppo immatura per escludere totalmente questa ipotesi. Questo decremento, che si adatta ad una curva esponenziale, potrebbe essere quindi imputato all'aumento a basse temperature della densità di stati polaronici che agendo come trappole "imprigionano" i portatori di carica.

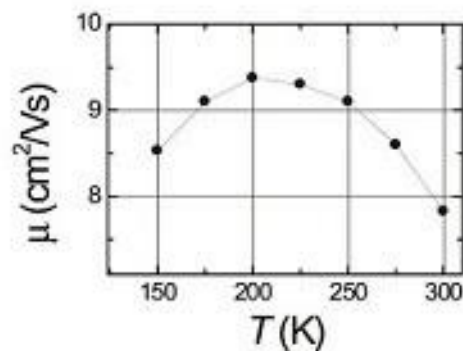


Figura 4.4 $\mu(T)$ in un FET di tetracene.

Bibliografia

- [1] K. Seeger, *Semiconductor physics*, Springer, 2002.
- [2] Markus Schwoerer, Hans Christoph Wolf, *Organic Molecular Solids*, WILEY-VCH, 2006.
- [3] *Organic Electronics II: More Materials and Applications* edito da Hagen Klauk, capitolo 3, Rodrigo Noriega, Alberto Salleo, *Charge transport theories in organic semiconductors*, WILEY-VCH, 2012.
- [4] Jacob Millman, Christos C. Halkias, *Micro elettronica*, Bollati Boringhieri, 1990.
- [5] B.S. Chandrasekhar, *Perché il vetro è trasparente*, Net, 2004.
- [6] C. A. Perroni, V. Marigliano Ramaglia, V. Cataudella, *Effects of electron coupling to intramolecular and intermolecular vibrational modes on the transport properties of single-crystal organic semiconductors*, PHYSICAL REVIEW B 84, 014303, 2011.
- [7] C. A. Perroni and V. Cataudella, *Interplay between electron-phonon coupling and disorder strength on the transport properties of organic semiconductors*, PHYSICAL REVIEW B 85, 155205, 2012.
- [8] Boris Scherwitzl, Walter Lukesch, Andreas Hirzer, Jörg Albering, Günther Leising, Roland Resel, Adolf Winkler, *Initial Steps of Rubicene Film Growth on Silicon Dioxide*, The journal of physical chemistry, 2013.
- [9] R. W. I. de Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, and V. Podzorov, *Organic single-crystal field-effect transistors*, phys. stat. sol. (a) 201, No. 6, 1302–1331, 2004.
- [10] Colin Reese, Zhenan Bao, *Organic single-crystal field-effect transistors*, materialstoday, volume 10, numero 3, 2007.
- [11] I. N. Hulea, S. Fratini, H.Xie, C. L. Mulder, N. N. Iossad, G. Rastelli, S. Ciuchi, A. F. Morpurgo, *Tunable Fröhlich polarons in organic single-crystal transistors*, Nature publishing group , volume 5, 2006.
- [12] Wilhelm Warta, Norbert Karl, *Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities*, PHYSICAL REVIEW B, volume 32, numero 2, 1985.
- [13] Laura Basiricò, *Inkjet Printing of Organic Transistor Devices*, Ph.D. in Electronic and Computer Engineering, University of Cagliari, 2012.
- [14] Maria Grazia Maglione, *Dispositivi elettroluminescenti organici: tecnologie di fabbricazione e metodologie di caratterizzazione*, Tesi di dottorato di ricerca in

Tecnologie Innovative per Materiali, Sensori ed Imaging, Università di Napoli, 2005.

[15] Enciclopedia Treccani, *Semiconduttori*, App. III, II, p. 692; IV, III, p. 300, 1994.

Ringraziamenti

Ringrazio:

...La prof.ssa Beatrice Fraboni la quale ha creduto in me fin dal primo momento e mi ha spronato fino all'ultimo. Grazie per essere stata sempre così gentile e disponibile e di aver illuminato il mio cammino futuro.

...Il prof. Fabio Ortolani che mi ha concesso il suo tempo per il lavoro di questa tesi per il solo amore dell'insegnamento. Grazie per essere un professore su cui poter contare, affabile, sorridente e un uomo da ammirare.

...Matteo che sa dirmi sempre le parole che voglio sentire e unisce la sua forza alla mia per percorrere ogni cammino io debba affrontare.

...I miei genitori che hanno sempre messo il futuro delle proprie figlie davanti al loro. Ringrazio mia padre per avermi fatto cogliere la bellezza del sacrificio, per essersi sempre interessato a me trasmettendomi l'amore paterno e ringrazio mia madre per avermi colorato la vita, fin dai primi istanti, di gioia, di voglia di vivere, di canzoni e di sorrisi e di essere la mamma migliore del mondo.

...Le mie sorelle: Elena per essere stata un modello da seguire con la sua bontà e determinazione, Sofia per essere stata una compagna di vita stimolante e divertente, Margherita per avermi fatto entrare sin da bambina nella sua vita, aver condiviso molti momenti, aver riso tanto insieme ed essere così generosa e complice.

...I miei nonni Mirko e Saura, il cui amore l'uno per l'altro mi ha sempre ispirato. Grazie nonno per il tuo spirito contagioso, i tuoi racconti, il tuo amore per la musica e lo sport, la tua forza di volontà, ti ho sempre visto come un grand'uomo e grazie nonna per le tue premure, le tue ninna nanne, i bagni nella vasca, i cartoni registrati, mi avete riempito d'amore.

...Antonella, la zia "adottata" che ho sempre desiderato con la sua risata perfetta, la sua simpatia e la sua spensieratezza.

...A Maya, possono passare le settimane, i mesi ma per noi è sempre come fosse passato solo un giorno, grazie per essere un'amica vera, per l'affetto sincero che mi fai sentire, per la nostra intesa.

...I miei colleghi di università, in particolare Carmine, Ivano e Filippo, con cui ho trascorso la maggior parte del mio tempo tra lezioni ed esami. Grazie per esserci sempre stati, per aver messo un pizzico di simpatia in ogni situazione.

...Tutte le mie amiche che mi fanno sempre sentire parte di qualcosa. Grazie per aver sempre perdonato le mie dimenticanze, per essere diventate grandi con me e avermi fatto divertire tanto.

...I ragazzi con cui sono cresciuta, compagni di avventure e di risate, grazie che continuate ad essere presenti e a farmi sentire come se gli anni non fossero passati.