

ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

Corso di Laurea Triennale in FISICA

**ANALISI IN SPETTROSCOPIA OTTICA DI
CRISTALLI MOLECOLARI ORGANICI**

**Relatrice:
Prof.ssa Beatrice Fraboni**

**Presentata da:
Christian Radermacher**

**Correlatrice:
Dott.ssa Laura Basiricò**

Sessione III

Anno Accademico 2012-2013

Indice

1	Introduzione	1
2	I cristalli organici	2
	2.1 Com'è fatto un solido organico	2
	2.2 Caratteristiche dei solidi organici	3
	2.3 Crescita di semiconduttori organici	10
3	Proprietà ottiche e optoelettroniche dei cristalli	16
	3.1 Spettroscopia di assorbimento	16
	3.2 Spettroscopia SPV	18
4	Set-up sperimentali	23
	4.1 Microscopio ottico	23
	4.2 Apparato sperimentale per misure di assorbimento	26
	4.3 Apparato sperimentale per misure di SPV	27
5	Dati sperimentali e risultati	29
	5.1 Immagini ottenute col microscopio	29
	5.2 Grafici di assorbimento	31
	5.3 Grafici di SPV	34
6	Conclusioni	36
7	Bibliografia	38

1 Introduzione

L'elettronica organica si sta rapidamente imponendo come settore molto promettente per lo sviluppo di applicazioni vantaggiose dal punto di vista ecologico-ambientale, economico e progettuale, ma senza per questo compromettere la qualità dei risultati in termini di performance e riproducibilità. Nello specifico si tratta di OLED (Organic Light Emitting Diode), celle solari, sensori, ma anche elettronica di consumo e "indossabile", grazie all'elevata biocompatibilità, i cui componenti sono molto sottili, leggeri, flessibili ed estesi. Se da un lato gli sviluppi applicativi, che vedono l'implementazione di film sottili o policristalli, sono stati molto rapidi già agli esordi, dall'altro c'è ancora una scarsa padronanza della fisica che governa i semiconduttori organici; a supporto della comprensione delle loro proprietà fondamentali ha preso piede, negli ultimi anni, lo studio dei monocristalli organici che si caratterizzano per una altissima purezza chimica e un conseguente notevole trasporto di carica.

Oggetto di questa tesi è lo studio delle proprietà ottiche e optoelettroniche di alcuni monocristalli organici mediante tecniche di microscopia ottica e di spettroscopia di assorbimento. In particolare, si è voluto dedicare maggiore attenzione al cristallo di 4-idrossicianobenzene (4HCB), in quanto si era già rivelato molto promettente in passato per la sua sensibilità alla radiazione X che lo rende particolarmente idoneo per applicazioni sensoristiche [1].

La tesi è strutturata in modo da presentare innanzitutto l'oggetto di studio, ovvero il cristallo organico in generale, connotandolo con le sue proprietà strutturali e cercando di capire le correlazioni con le proprietà ottiche ed optoelettroniche, che sono quelle direttamente misurabili; nello stesso capitolo vengono anche spiegate le tecniche di crescita mediante le quali è possibile ottenere i cristalli e viene fornito qualche esempio concreto di cristallo molecolare. Successivamente verranno presentate le proprietà elettriche ed optoelettroniche, ovvero quelle quantificabili mediante le tecniche spettroscopiche. Si passa poi alla descrizione degli apparati sperimentali specificando il principio di funzionamento delle varie parti, ovvero il filtro polarizzatore e il condensatore di campo scuro per le caratterizzazioni ottiche tramite microscopio, e i diversi tipi di sorgente luminosa dalle quali ottenere luce monocromatica tramite il monocromatore, i tipi di rilevatore per misurare la risposta dei campioni alla radiazione luminosa e la lettura di tale risposta tramite sistema computerizzato per le misure optoelettroniche. Nell'ultimo capitolo vengono presentati i dati sperimentali commentandoli in termini di caratteristiche dei cristalli e nelle conclusioni vengono riassunti e discussi i risultati.

2 I cristalli organici

2.1 Com'è fatto un solido organico

I solidi organici possono essere definiti come composti in cui gli elementi strutturali sono atomi di carbonio. Si trovano sotto forma di monocristalli, policristalli, diamanti, o polimeri allo stato solido, ma in generale sotto questa vasta categoria rientrano tutti quei solidi contenenti sistemi coniugati di elettroni π . Nella fisica dello stato solido le molecole contenenti queste coniugazioni di carica π sono particolarmente interessanti perché possiedono energie di eccitazione elettronica dell'ordine di pochi eV, ovvero assorbono ed emettono nel range della luce visibile e nelle vicine zone dell'infrarosso e dell'ultravioletto. Il motivo è da ricercarsi nella debolezza con cui sono legati questi elettroni π nel doppio legame che si forma tra due atomi di C. In seguito all'ibridazione sp^2 i tre orbitali degeneri risultanti formano un piano e costituiscono legami σ localizzati tra gli atomi di carbonio che assumono anch'essi una disposizione planare, mentre il rimanente quarto orbitale p^z , perpendicolare agli orbitali sp^2 , si sovrappone all'orbitale p^z di un atomo vicino formando un legame π nel quale gli elettroni sono delocalizzati al di sopra e al di sotto del piano degli atomi di C (vedi Fig. 2.1). Per molecole con lunghe catene di elettroni π delocalizzati le energie di eccitazione diventano ancora più basse.

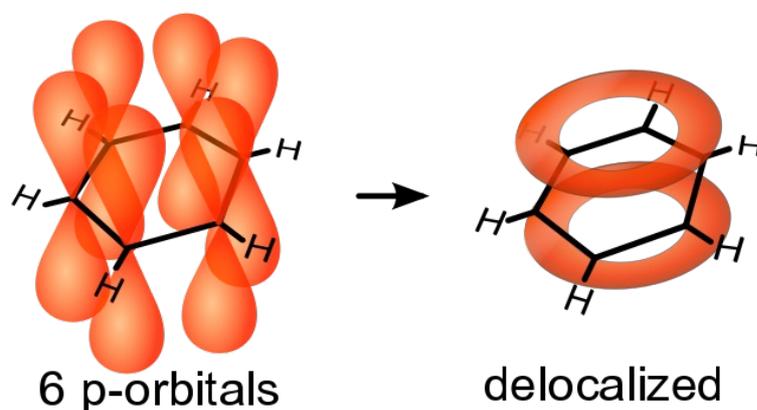


Fig. 2.1 Ibridazione degli orbitali del benzene.

I legami π sono responsabili della maggior parte delle proprietà dei solidi organici, in quanto le forze intermolecolari che tengono insieme le molecole all'interno del solido, essendo molto più deboli delle forze intramolecolari, non sono in grado di alterarle e quindi le proprietà fisiche dell'intero materiale sono direttamente riconducibili alle proprietà delle singole molecole [2].

2.2 Caratteristiche dei solidi organici

Tra i vari tipi di legame i più rilevanti sono le forze di Van der Waals, che consistono in deboli forze di dipolo, e sono responsabili delle proprietà di coesione tra molecole del solido che, avendo gli orbitali molecolari totalmente occupati, non possono formare nessun altro tipo di legame.

Solidi molecolari costituiti da un solo tipo di molecola presentano solo legami Van der Waals e sono caratterizzati da morbidezza, bassa conduttività e basso punto di fusione. In un solido organico non polare sono presenti anche legami covalenti (più forti dei legami VdW) e lo si può approssimare ad un gas orientato in cui le molecole vengono mantenute in posizioni fisse senza alterarne le proprietà fisiche rispetto al caso in cui siano libere; poiché le forze intramolecolari legano gli elettroni con una notevole forza, le proprietà elettriche possono essere attribuibili solo alle forze intermolecolari. Nel caso di solidi organici polari, tra le molecole si formano anche legami ionici che influiscono sulla struttura del cristallo, mentre cristalli molecolari che conducono elettricamente hanno in più anche legami metallici al loro interno.

Il fascino dei solidi organici risiede appunto nelle proprietà di stato solido dovute ai deboli legami tra le singole molecole. Di seguito sono riportate alcune tra le più rilevanti di queste proprietà che contraddistinguono i cristalli molecolari organici dagli altri solidi.

- A differenza di altri cristalli, che non presentano un range di interazione così basso, nei cristalli organici è possibile produrre superfici e interfacce con concentrazioni di difetti e impurità molto basse.
- I solidi organici presentano un range di conduttività enorme (esistono solidi organici isolanti, semiconduttori, conduttori e superconduttori) e sono facilmente misurabili variazioni di molti ordini di grandezza anche tra molecole molto simili tra loro; anzi lo stesso cristallo può mostrare valori di conduzione elettrica che variano notevolmente per variazioni di temperatura relativamente piccole. Inoltre la conduttività elettrica risulta fortemente anisotropa (come, per esempio, sali ionici che conducono quasi esclusivamente in una direzione).
- Altra caratteristica molto interessante è l'alta variabilità di questi materiali in seguito a semplici trattamenti chimici, di modo che possano essere creati cristalli “su misura” con le proprietà desiderate senza sforzi eccessivi.
- Molto importante è anche la presenza di stati eccitonici che possono essere usati per immagazzinare e trasportare energia e permettono di studiare i processi di conduzione di energia nei polimeri, ma soprattutto nei sistemi biologici.
- È anche interessante considerarli come materiali otticamente non-lineari, come dielettrici altamente polarizzabili non linearmente o come

materiali ferroelettrici.

- Va sottolineato infine che questi materiali si prestano molto bene come “cavie” per studiare aspetti teorici e sperimentali della più generale fisica dello stato solido.

Tra le applicazioni pratiche le più comuni consistono nella realizzazione di dielettrici ed electret, coperture antistatiche o conducenti per pellicole o PCB, coperture elettroluminescenti, transistor e circuiti integrati, innovativi materiali con marcate proprietà elettroniche ed optoelettroniche, sensori e inverter [1].

Ma da cosa dipendono queste caratteristiche che i solidi molecolari possiedono e i solidi atomici invece non possiedono? Parlando più precisamente delle proprietà elettriche, ciò che influisce maggiormente sulla mobilità dei portatori di carica (la quale assume valori fortemente diversi lungo i tre assi cartesiani) è la struttura interna asimmetrica, ovvero come sono impacchettate le molecole costituenti; questo è ciò che si intende quando si parla di anisotropia delle proprietà elettriche.



Fig. 2.2 Struttura chimica del 4HCB.

Prendendo come esempio il 4-idrossicianobenzene (4HCB), la cui struttura chimica è rappresentata in Fig. 2.2, e analizzando i dati relativi ad una certa popolazione di campioni, si riscontra innanzitutto la presenza di una direzione preferenziale di conduzione lungo uno degli assi paralleli alla superficie piana e in secondo luogo una differenza sostanziale tra le mobilità lungo gli assi superficiali e la mobilità lungo lo spessore (valori tipici per il 4HCB sono 8×10^{-2} e $9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ lungo gli assi superficiali e $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ lungo lo spessore). Quest'ultimo valore risulta così basso (vedi Fig. 2.3) perché, lungo la corrispondente direzione, il reticolo molecolare rappresenta un sistema di resistenze in serie; la differenza tra le mobilità lungo gli assi superficiali (vedi Fig. 2.4) è invece spiegabile dal fatto che l'angolatura tra anelli benzenici, e la conseguente distanza tra loro, favorisce in maggiore o minore misura la sovrapposizione degli orbitali π ; per l'asse più conduttivo gioca un ruolo rilevante anche la presenza degli atomi di azoto del gruppo CN che, trovandosi nella zona di tale sovrapposizione aumentano ulteriormente la

densità elettronica. A livello teorico lungo l'asse superficiale più “debole” la distanza tra anelli è di circa $10.738(2) \text{ \AA}$, mentre lungo l'asse più conduttivo è di $9.202(2) \text{ \AA}$ [2].

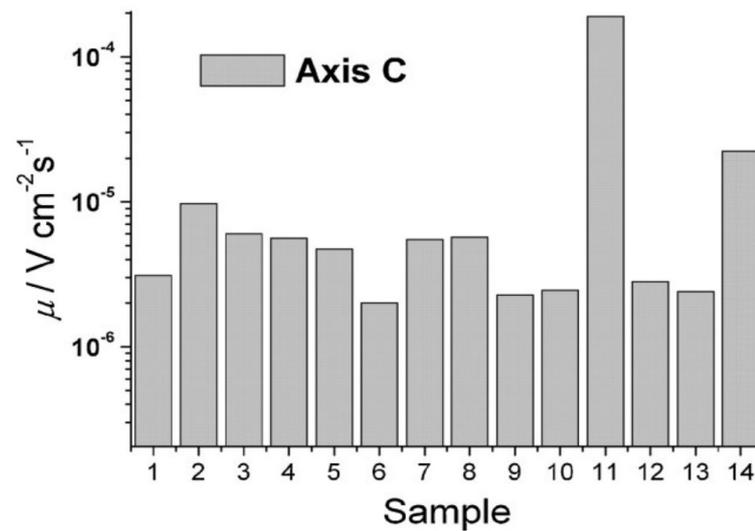


Fig. 2.3 Mobilità dei portatori di carica lungo l'asse dello spessore.

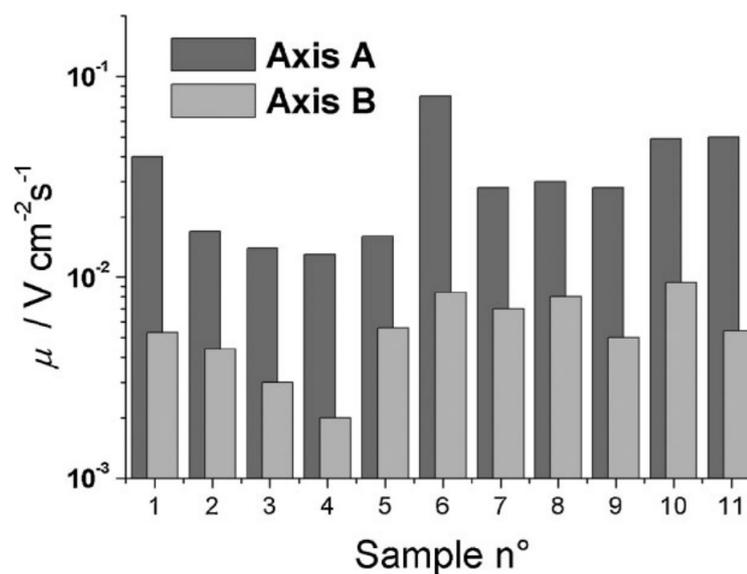


Fig. 2.4 Mobilità dei portatori di carica lungo i due assi superficiali.

È interessante anche notare visualmente come sono disposte le molecole del 4HCB lungo i tre assi. Lungo l'asse maggiormente conduttivo un gruppo di quattro molecole di 4HCB disposte a svariati angoli di torsione tra loro formano una sequenza infinita di colonne parzialmente sovrapposte (vedi Fig. 2.6a) nelle quali la distanza tra gli anelli è (riferendosi ai valori citati poc'anzi) circa $1,5 \text{ \AA}$ più piccola rispetto alla distanza che hanno lungo l'altro asse superficiale (quello un po' meno conduttivo) dove le molecole si dispongono a formare delle specie di colonne a base quadrata composte da due sequenze parallele intrecciate (vedi Fig. 2.6b); di queste due sequenze una sola può essere responsabile della conduzione perché gli anelli sono sovrapposti, mentre nell'altra sequenza sono affiancati e non c'è sovrapposizione degli orbitali π . La sequenza capace di condurre però ha gli anelli sovrapposti in una conformazione “eclissata” piuttosto che “sfasata” (vedi Fig. 2.5) quindi la distanza elevata non permette una sovrapposizione ottimale degli orbitali π .

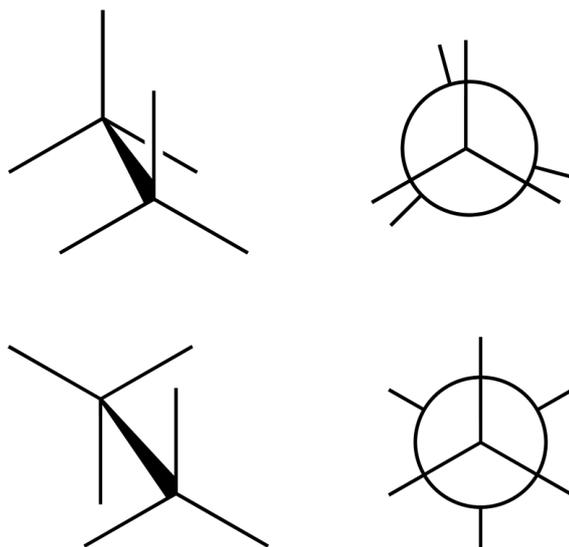


Fig 2.5 Esempi di conformazione eclissata (in alto) o sfasata (in basso) per due molecole sovrapposte.

Infine si può vedere dalla Fig. 2.6c che lungo l'asse dello spessore oltre ad essere molto lontane tra loro le singole molecole hanno angoli di torsione assolutamente sfavorevoli alla sovrapposizione degli orbitali π .

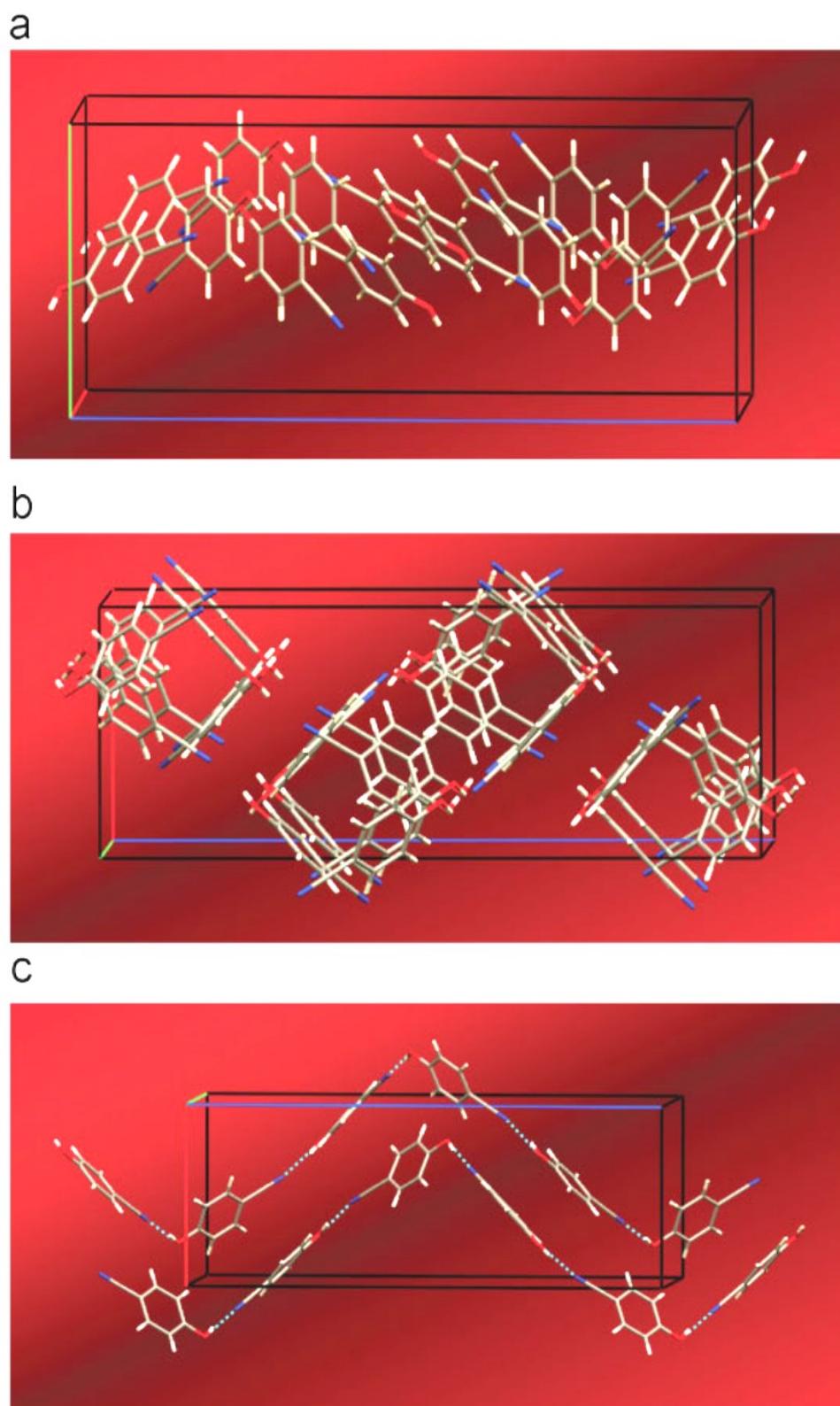


Fig 2.6 Struttura cristallografica di monocristalli 4HCB vista lungo gli assi superficiali (a e b) e lungo lo spessore (c).

L'interpretazione della struttura del cristallo molecolare come composto da molecole orientate e debolmente legate da legami intermolecolari è la base per comprendere non solo le proprietà fisiche dei solidi organici in generale, ma anche il comportamento dei portatori di carica che possono essere prodotti nel cristallo oppure iniettati. I portatori di carica di cui parliamo sono gli elettroni in eccesso, i quali vanno ad occupare il più basso orbitale molecolare non occupato (il cosiddetto “LUMO“ dall'inglese Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Le molecole a cui sono “legati” questi elettroni in eccesso sono molecole cariche che polarizzano istantaneamente le molecole nelle loro vicinanze e la polarizzazione elettronica (immaginabile come una “nuvola”) segue la carica così prontamente perché il tempo di trasferimento dello stato carico da una molecola a un'altra è molto più lungo del tempo di rilassamento della polarizzazione (in altre parole, le molecole che circondano l'elettrone in eccesso, il quale si muove nel cristallo da una molecola all'altra, sono già state polarizzate prima che tale elettrone sia passato ad un'altra molecola). Questo sistema composto dalla carica più la “nuvola” di polarizzazione che si porta dietro viene chiamato polarone e possiamo distinguere tra polaroni negativi, che corrispondono agli elettroni in eccesso nel LUMO, e polaroni positivi, che corrispondono alle lacune nel HOMO (dall'inglese Highest Occupied Molecular Orbital).

Riferendoci quindi agli elettroni come polaroni negativi e alle lacune come polaroni positivi, definiamo E_e ed E_h come le energie dei polaroni rispettivamente negativi e positivi. La differenza tra questi due valori è l'energia minima necessaria per generare una coppia elettrone-lacuna, ovvero l'energia di bandgap

$$E_g = E_e - E_h$$

I valori E_e ed E_h vengono anche detti livelli di trasporto e differiscono dalle energie delle molecole ionizzate di valori pari alle energie di polarizzazione P_e e P_h dei polaroni. L'energia di polarizzazione dei polaroni positivi vale

$$P_h = I_G - I_C$$

dove I_G e I_C sono le energie di ionizzazione rispettivamente della molecola (in fase gassosa) e del cristallo. L'energia di polarizzazione dei polaroni negativi vale

$$P_e = A_C - A_G$$

dove A_C e A_G sono le affinità elettroniche rispettivamente del cristallo e della molecola (in fase gassosa). La determinazione di P_e non è immediata perché l'affinità elettronica del cristallo A_C è sconosciuta e quindi P_e sarebbe da misurare sperimentalmente. Tuttavia l'energia di polarizzazione (sia per i polaroni positivi che per quelli negativi) è con buona approssimazione assimilabile all'energia di interazione P_{id} della carica coi momenti di dipolo che induce

$$P_e = P_h = P_{id}$$

L'approssimazione smette di valere se si considerano anche i momenti di quadrupolo permanenti, ma ai fini del calcolo dell'energia del bandgap questo dettaglio può essere tralasciato in quanto la correzione di quadrupolo aumenta E_e ed E_h della stessa quantità e la quantità E_g non ne risente.

La polarizzazione elettronica però non è l'unico tipo di polarizzazione; c'è anche la polarizzazione vibronica, la quale rispecchia un rilassamento del reticolo nell'intorno del polarone con conseguente diminuzione dell'energia di bandgap. Prendendo ad esempio un cristallo di antracene, si può vedere in figura 2.7 come l'energia di bandgap "adiabatica" E_g^{Ad} , dovuta al rilassamento vibronico, sia minore di quella "ottica" E_g^{Opt} , che si presenta in assenza di rilassamento vibronico.

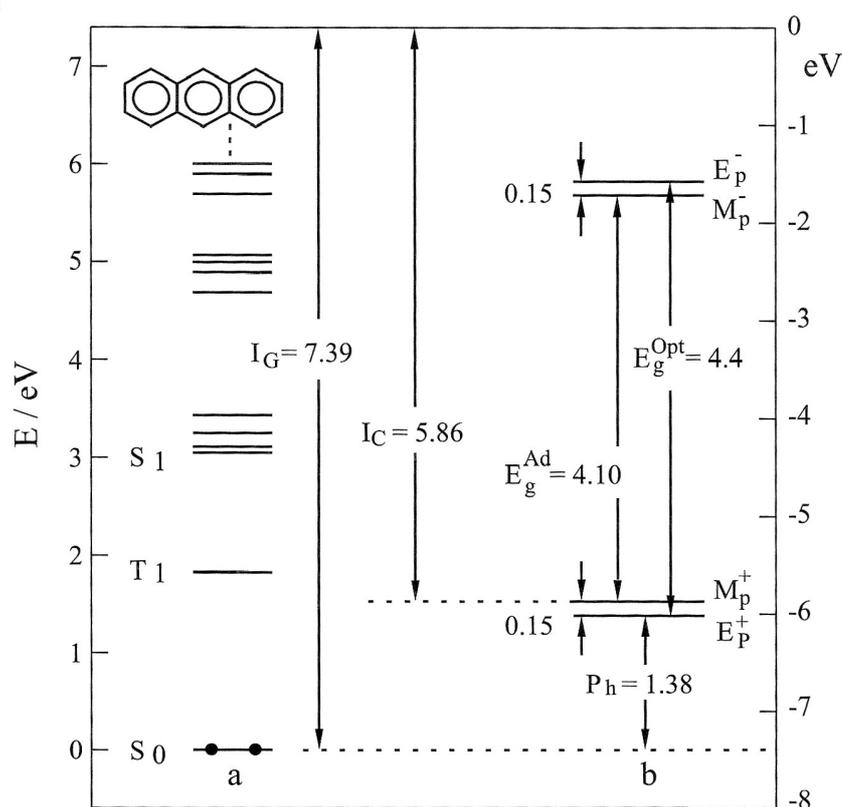


Fig. 2.7 Diagramma di Grotrian per l'antracene in configurazione di molecola neutra (a) e allo stato ionizzato.

Inoltre, come già accennato nel paragrafo 2.1, il bandgap dipende dall'estensione dei sistemi coniugati di elettroni π (vedi Fig. 2.8).

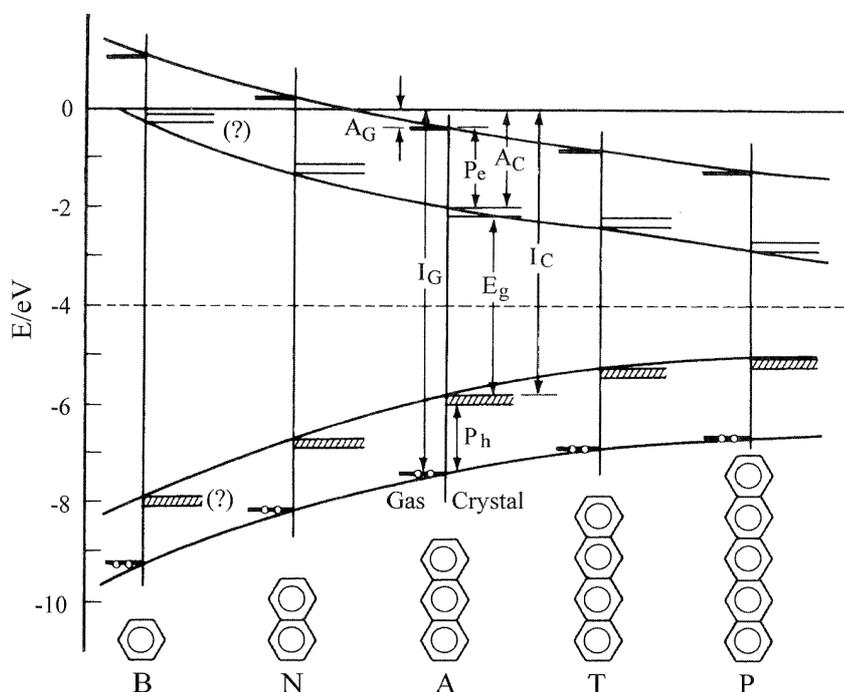


Fig. 2.8 variazione dell'energia di bandgap al variare del numero di anelli benzenici coniugati.

Se il cristallo non è perfettamente puro e periodico, allora presenterà dei difetti che possono essere causati da compressione o espansione di certe regioni del cristallo, che generano trappole rispettivamente all'interno o all'esterno del bandgap nell'intorno delle energie E_e ed E_h , oppure possono essere causati da altre alterazioni strutturali o impurità molecolari, che generano trappole la cui distribuzione energetica (che risulta di tipo gaussiana) è centrata intorno ad una energia interna al bandgap. La presenza di queste trappole (più o meno profonde), le vibrazioni reticolari e il disordine spaziale favoriscono la dispersione (scattering) dei portatori di carica giustificando così il trasporto di carica sotto l'azione di un campo elettrico [2].

2.3 Crescita di semiconduttori organici

Per ottenere cristalli organici possono essere utilizzate, a seconda delle molecole di partenza, tecniche di crescita in soluzione (con basse temperature di fusione) o a fase gassosa (con alte pressioni di vapore) e in entrambi i casi

si possono ottenere ottimi risultati qualitativi. L'interesse maggiore è rivolto ai monocristalli organici perché, in confronto ai policristalli, offrono un più alto grado di purezza e una densità di difetti molto bassa rendendoli fruibili come modelli per investigare sulle proprietà intrinseche dei semiconduttori organici, quali la struttura interna relazionata a certe caratteristiche, l'anisotropia e la fotoconduttività solo per citarne alcune.

Quindi per indagare sulle proprietà ottiche e optoelettroniche di quella vasta categoria che sono i materiali organici, risultano particolarmente indicati i monocristalli e il metodo di crescita preferibile per ottenerli delle dovute dimensioni, cioè per ottenere i campioni che meglio si prestano a condurre questo tipo di indagine, consiste nella crescita in soluzione (nonostante le tecniche a vuoto siano le più blasonate). Considerando queste esigenze in termini di dimensioni e natura, i motivi per i quali la crescita in soluzione è preferibile sono relativi ai costi e alla velocità di produzione dei campioni e alla facilità con cui si riesce a controllare il risultato finale in termini di dimensioni. Ovvero la crescita in soluzione permette di ottenere risultati più stabili e replicabili, senza dover prestare particolare attenzione ad alcuni accorgimenti che la crescita a vuoto invece richiede. I campioni ottenuti risultano maneggevoli, robusti a condizioni ambientali variabili, sono facilmente contattabili per misure elettriche [3,4], ed essendo di matrice organica risultano anche biocompatibili e possono permettere lo sviluppo, in futuro, di applicazioni mediche che prevedono il contatto diretto con tessuti organici. È interessante notare anche che le procedure di crescita in soluzione presentano un basso impatto ambientale.

Tornando all'esempio del 4HCB, generalmente si ha a che fare con cristalli spessi poche centinaia di μm e la cui superficie piana si estende per qualche mm^2 (vedi Fig. 2.9) ed entrando un po' più nel particolare della controllabilità dei risultati si può vedere in figura 2.10 il diverso impatto che ha il solvente. Con la prima ricetta (vedi Fig. 2.10a) si ottiene un buon numero di cristalli ma difficili da recuperare dal fondo del beaker; aggiungendo del non-solvente (vedi Fig. 2.10c) si riescono a ottenere cristalli più sottili, ma anche più numerosi senza ridurre le dimensioni orizzontali; aumentando ulteriormente la quantità di non-solvente (vedi Fig. 2.10e) i nuclei di cristallizzazione sono ancora più numerosi ma molti cristalli hanno dimensioni inferiori a 1 mm. In generale si è riscontrata, a parità di dimensioni laterali, una diminuzione dello spessore all'aumentare della quantità di non-solvente. Altri fattori rilevanti per il numero di cristalli ottenuti e per la distanza tra loro al termine della cristallizzazione (e quindi per la facilità con cui prelevarli dal supporto di cristallizzazione, cioè il beaker), risultano essere la concentrazione di 4HCB utilizzata e la temperatura alla quale avviene il processo [4].

La buona solubilità in solventi organici della maggior parte delle molecole organiche a temperature e pressioni molto variabili permette di crescere molecole con una moltitudine di tecniche differenti a seconda delle caratteristiche delle molecole.

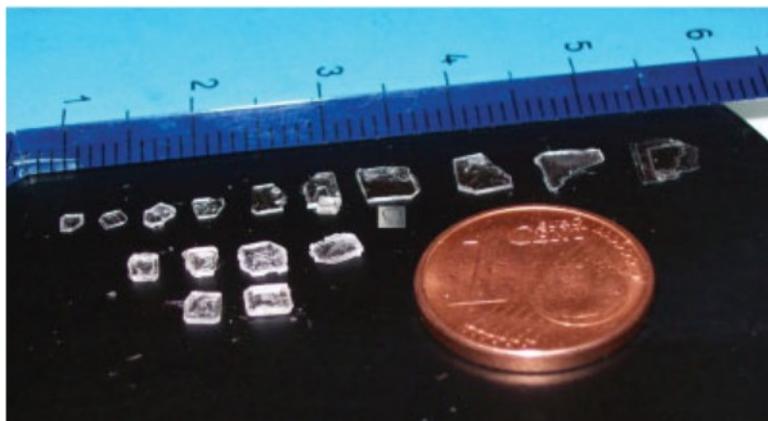


Fig. 2.9 Monocristalli di 4HCB cresciuti in soluzione.

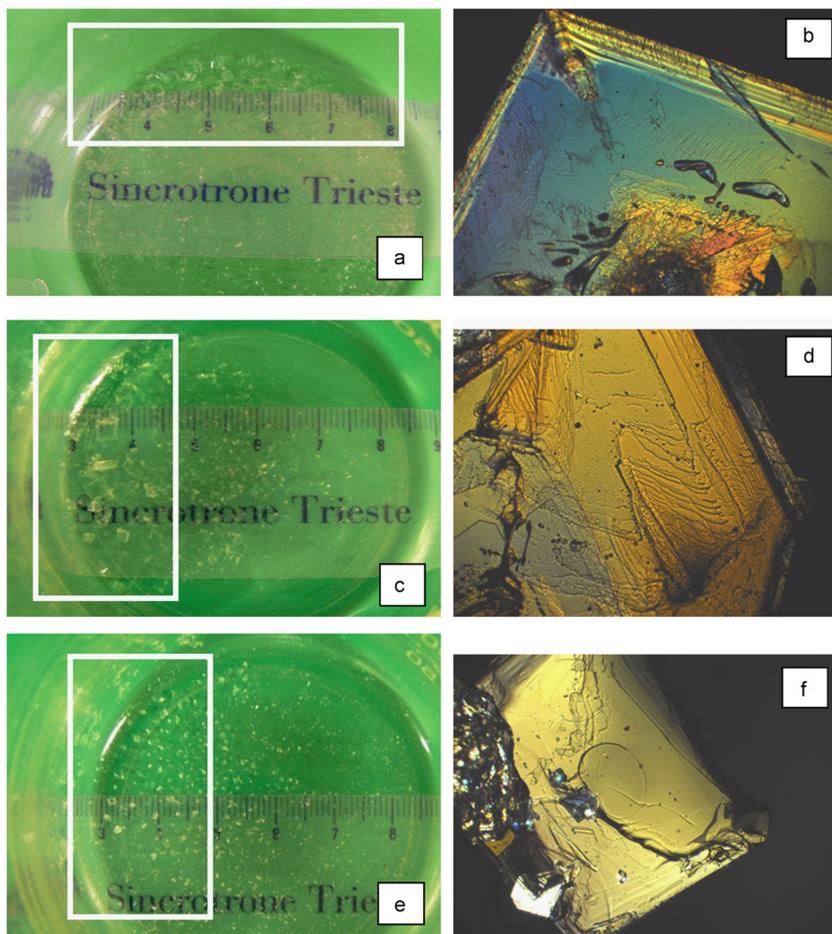


Fig. 2.10 Cristalli ottenuti con tre diverse ricette e relativa evidenza di crack interni sotto luce polarizzata.

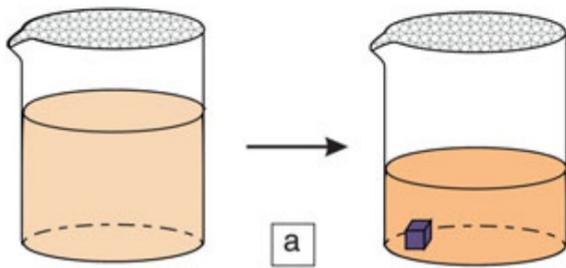


Fig. 2.11 Crescita in soluzione tramite evaporazione del solvente. Con l'evaporazione la concentrazione della soluzione aumenta e le molecole cominciano a cristallizzare.

cristalli ottenuti con questo metodo sono dei monocristalli non stratificati di dimensioni dell'ordine del mm e con mobilità superiori a $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Il più usato di questi metodi, per semplicità e ed efficacia, consiste nell'*evaporazione del solvente* da un beaker semicoperto contenente una soluzione satura; nella soluzione supersatura risultante dall'evaporazione cominciano a formarsi dei nuclei che crescono fino a formare cristalli più grandi. Se la solubilità è molto alta, come per certi semiconduttori organici, è preferibile versare la soluzione satura su un substrato (si parla in questo caso di "*drop casting*"); i

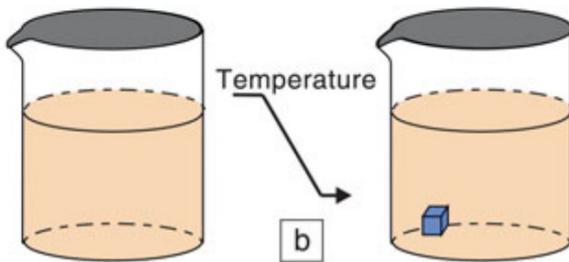


Fig. 2.12 Crescita in soluzione per raffreddamento lento. Le molecole cristallizzano perché la loro solubilità diminuisce al diminuire della temperatura.

Per semiconduttori la cui solubilità non è sufficientemente alta a temperatura ambiente ma che è variabile con la temperatura si usa solitamente il *raffreddamento lento*. Alzando la temperatura fino a sciogliere il materiale organico in una soluzione satura e facendo successivamente raffreddare questa soluzione il cristallo cresce attraverso una graduale deposizione di materia sui nuclei formati spontaneamente; per favorire la crescita di monocristalli più grandi si fa oscillare la temperatura intorno al punto di saturazione in modo da sciogliere completamente solo i cristalli più piccoli i quali successivamente si depositano su quelli un po' più grandi che invece sono rimasti relativamente integri. Si possono ottenere così cristalli relativamente grandi, soprattutto usando questa tecnica in concomitanza con la tecnica di evaporazione del solvente. Questa tecnica viene sfruttata per crescere monocristalli sottili di rubrene che possono arrivare a esibire conduttività di $1,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Per semiconduttori la cui solubilità non è sufficientemente alta a temperatura ambiente ma che è variabile con la temperatura si usa solitamente il *raffreddamento lento*. Alzando la temperatura fino a sciogliere il materiale organico in una soluzione satura e facendo successivamente raffreddare questa soluzione il cristallo cresce attraverso una graduale deposizione di materia sui nuclei formati spontaneamente; per

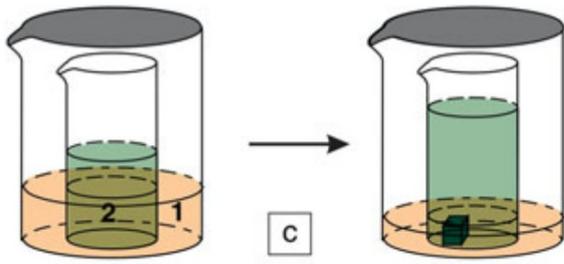


Fig. 2.13 Crescita in soluzione per diffusione di vapore. Il solvente 1 evapora e diffonde nel solvente 2 rendendo sovrasatura la soluzione nel beaker interno.

sul semiconduttore. Coprendo il beaker grande il solvente volatile evapora diffondendo nella soluzione satura e si giunge ad una soluzione sovrasatura nella quale ha inizio la cristallizzazione. Controllando attentamente la velocità con cui il solvente volatile diffonde nella soluzione si possono ottenere cristalli di qualche mm.

Ci sono poi semiconduttori che presentano un'alta solubilità solo in particolari solventi per i quali il metodo più idoneo è quello della *diffusione di vapore*: un beaker contenente la soluzione satura ottenuta dal discioglimento di tali semiconduttori in un opportuno solvente (con bassa pressione di vapore) viene posto all'interno di un beaker più grande contenente un solvente volatile che ha uno scarso potere di discioglimento

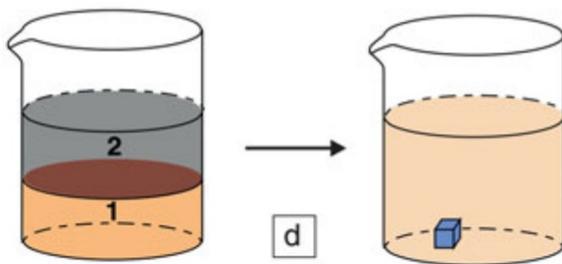


Fig. 2.14 Crescita in soluzione per diffusione di liquido in liquido. Le molecole disciolte nella soluzione 1 vengono a contatto con la soluzione 2 e cristallizzano per la bassa solubilità che presentano in quest'ultima.

satura in cui avviene la formazione di piccoli cristalli (parliamo di μm) di alta qualità; le piccole dimensioni sono giustificate dall'assenza di substrati, ovvero i cristalli "nuotano liberi" nello strato di soluzione intermedio senza pressioni.

Per semiconduttori estremamente difficili da decomporre, a causa delle loro temperature di sublimazione e punti di fusione oltre i 500°C , il discioglimento può essere ottenuto sfruttando come solvente solidi organici portati oltre il loro punto di fusione, che è sensibilmente più basso di quello del semiconduttore. Con la tecnica a *flussante solido organico* una certa

Un'altra tecnica che coinvolge l'uso di due solventi è quella della *diffusione di liquido in liquido* in cui si sfrutta la diversa solubilità che presenta il semiconduttore nei due liquidi. Si ha una situazione stratificare in cui, in un beaker contenente una soluzione satura di un semiconduttore disciolto nel solvente ad alta solubilità viene aggiunto uno strato di solvente a bassa solubilità, il quale diffonde nel solvente ad alta solubilità provocando la formazione di uno strato intermedio di soluzione

quantità di solvente solido e di materiale semiconduttore in polvere vengono scaldati fino alla fusione del solvente solido il quale a sua volta discioglie il semiconduttore; col lento abbassamento della temperatura si formano degli aghetti di cristallo, che, a raffreddamento completato, possono essere estratti dal solido per aggiunta di solventi organici liquidi.

La tecnica mediante *fluidi supercritici* è ottima per controllare la precipitazione di molecole grandi dalla soluzione; tali fluidi agiscono da non-solventi, riducendo il potere dissolutivo del solvente e una volta iniettati nella soluzione danno via alla precipitazione [5].

Altri esempi di cristalli molecolari cresciuti in soluzione, e presi in considerazione in questa tesi, sono quelli costituiti dalle seguenti molecole:

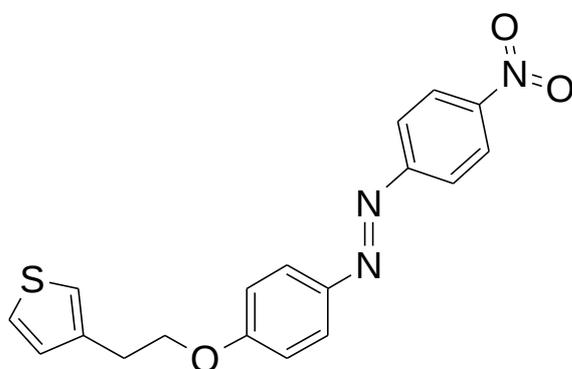


Fig. 2.15 Molecola di T2OAz

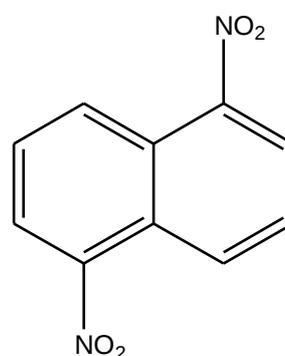


Fig. 2.16 Molecola di 1,5-dinitronaftalene(DNN)

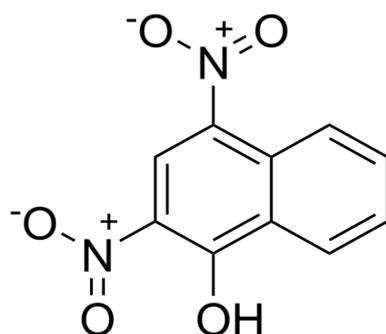


Fig. 2.17 Molecola di Martius yellow(MY)

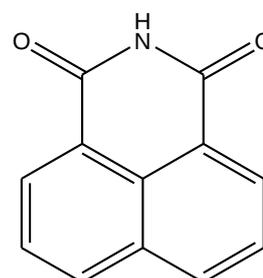


Fig.2.18 Molecola di 1,8-naftalenftalimmide(NTI)

Seguendo la numerazione delle immagini vengono rispettivamente indicati con le sigle T2OAz, 6F, 11bF e 9F.

3 Proprietà ottiche e optoelettroniche dei cristalli

3.1 Spettroscopia di assorbimento

La spettroscopia di assorbimento si presenta come tecnica molto efficace per misurare l'energia del bandgap di un semiconduttore. Analizzando la curva di assorbimento è possibile riscontrare una brusca variazione per una certa lunghezza d'onda, alla quale corrisponde un'energia che con buona approssimazione è la stessa del bandgap.

Molti semiconduttori, che siano organici o inorganici, risultano a occhio nudo indistinguibili dai metalli per la loro lucentezza. Questo succede perché, come i metalli, questi semiconduttori assorbono fortemente nel range della luce visibile (con coefficienti di assorbimento dell'ordine dei 10^5 cm^{-1}) per poi diventare praticamente trasparenti da una certa lunghezza d'onda in poi, fino a un punto dove poi il coefficiente di assorbimento torna a salire. Questa lunghezza d'onda che rivela l'energia del band gap si trova generalmente nel vicino o medio infrarosso, per i semiconduttori somiglianti a metalli descritti sopra, ma può variare da campione a campione e trovarsi anche nello spettro della luce visibile. Tuttavia la trasparenza è molto spesso rilevabile solo nel caso in cui il semiconduttore sia abbastanza puro da ridurre al minimo l'assorbimento da parte di portatori di carica liberi; nel caso contrario risultano visibilmente opachi dall'ultravioletto fino alle onde radio.

Per descrivere le proprietà ottiche di un materiale consideriamo l'indice di rifrazione

$$n^* = n(1 - ik),$$

e l'onda piana $\psi = A \exp \{2\pi i \nu [t - n^*(x/c)]\}$

che scomponiamo nelle sue componenti reale e immaginaria

$$\psi = A \exp \{-2\pi \nu n k(x/c)\} \exp \{2\pi i \nu [t - n(x/c)]\}$$

in questa equazione possiamo riconoscere la velocità di fase $V = c/n$ e la lunghezza d'onda $\lambda = c/\nu n$ e sostituendo oltre a questi due valori anche la quantità $\alpha = 4\pi k/\lambda$ l'onda piana diventa

$$\psi = A \exp [-\alpha x/2] \exp [2\pi i \nu [t - (x/V)]]$$

dove k (che non va confuso col numero d'onda $k = 2\pi/\lambda$) è il cosiddetto *indice di assorbimento*, mentre α è detto *coefficiente di assorbimento*. Per ottenere un'espressione in termini delle classiche quantità elettromagnetiche si esprime l'indice di rifrazione complesso n^* in termini della permittività complessa

$$\epsilon^* = \epsilon - i\sigma/2\pi\nu$$

(nella quale la parte reale ϵ è la l'ordinaria permittività elettrica mentre σ è la conduttività). Considerando la costante dielettrica $K = \epsilon/\epsilon_0$ (ovvero il rapporto tra la permittività ordinaria e quella nel vuoto) e l'equazione della propagazione di onde elettromagnetiche nel vuoto, l'indice di rifrazione complesso risulta

$$n^* = (\epsilon^*/\epsilon_0)^{1/2}$$

le cui parti reale e immaginaria portano a scrivere

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_0 n^2 (1 - k^2) \\ \sigma &= 4\pi n^2 k \nu \epsilon_0\end{aligned}$$

Inserendo quest'ultima nell'espressione del *coefficiente* di assorbimento si ha, per $\epsilon > 0$

$$\alpha = \sigma/n^2 \lambda \nu \epsilon_0 = \sigma/n c \epsilon_0$$

Le quantità rilevanti al fine di misurazioni pratiche sono $n^2(1 - k^2)$ e $2n^2k$ e nel caso di incidenza normale si può calcolare il coefficiente di riflessione come

$$R = |(1 - n^*) / (1 + n^*)|^2 = [(1 - n)^2 + n^2 k^2] / [(1 + n)^2 + n^2 k^2]$$

quantità che sarà vicina all'unità per valori alti di n e k . Nel caso invece di incidenza non normale, il coefficiente di riflessione dipende dalla polarizzazione e le quantità n e k possono essere determinate facendo osservazioni sulle diverse angolazioni, a patto che k non sia troppo grande.

Ragionando in termini di energie anzi che di lunghezze d'onda, quando la radiazione incidente su un semiconduttore non ha un'energia sufficiente per eccitare gli elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione si avranno effetti ottici determinati da transizioni interne a una singola banda; se invece l'energia è sufficiente per superare il bandgap avranno luogo marcati effetti quantistici che si manifestano come “inerpicamento” della curva di assorbimento.

Come si può vedere in figura 3.1 il coefficiente di assorbimento presenta un minimo, che è tanto più basso quanto più il semiconduttore è puro, e la lunghezza d'onda per la quale l'assorbimento “crolla” è dipendente dall'energia del bandgap

$$\lambda_g = hc/E_g$$

Va precisato che, nonostante una transizione diretta induca altri salti di energia “collaterali”, la relazione appena data è una buona approssimazione,

ma devono essere utilizzati monocristalli per eliminare gli effetti di dispersione dei valori corrispondenti allo spigolo dati da sforzi interni al cristallo. Per lunghezze d'onda inferiori a quella corrispondente allo spigolo il coefficiente di assorbimento sale rapidamente fino a valori simili a 10^4 – 10^5 cm^{-1} e dopo poche lunghezze d'onda rimane relativamente costante per un range abbastanza grande [6].

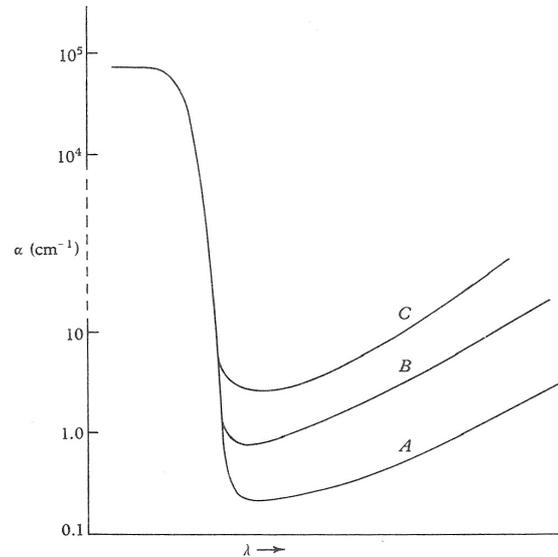


Fig. 3.1 Curva di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda nelle vicinanze dello spigolo di assorbimento. La curva A corrisponde al campione più puro.

3.2 Spettroscopia SPV

La spettroscopia SPV si presenta come tecnica particolarmente utile per una accurata indagine sulla struttura elettronica dei semiconduttori attraverso il monitoraggio delle variazioni del band-bending (in corrispondenza sia della superficie sia delle interfacce interne) in funzione dell'illuminazione. Precisamente ciò che viene misurato sono le variazioni di voltaggio superficiale in funzione dell'energia dei fotoni incidenti. Dai dati risultanti, quali il bandgap, la lunghezza di diffusione e/o di assorbimento e la vita media dei portatori di carica, è possibile ricostruire un dettagliato schema a bande relativo alle superfici sia esterne che interne. Il punto di forza di questo metodo è la non-invasività delle misure, che possono essere eseguite in assenza di contatto (tecnicamente si parla di misure “contactless”).

Struttura elettronica delle superfici

Le superfici in corrispondenza delle quali si verifica il band-bending sono la *superficie libera* tra il semiconduttore e il vuoto o un gas e l'*interfaccia* tra un semiconduttore e un altro solido (che può essere un altro semiconduttore o un substrato necessario per la crescita del cristallo).

La struttura periodica cristallina di un semiconduttore è caratterizzata da un'alternanza tra bande di energie permesse e bande di energie proibite e l'interruzione della periodicità in corrispondenza della superficie può generare indipendentemente o simultaneamente stati elettronici localizzati in superficie, la cui energia si trova all'interno del bandgap del semiconduttore, oppure un doppio strato di carica che prende il nome di *dipolo di superficie*. In generale, la formazione di stati in corrispondenza della superficie o di un'interfaccia può essere dovuta alla presenza di atomi superficiali con legami interrotti, atomi che sono stati assorbiti nella superficie e rappresentano impurità, oppure atomi che, variando la loro configurazione elettronica, minimizzano l'energia della superficie.

La presenza degli stati superficiali provoca un disequilibrio tra il bulk e la superficie con conseguente trasferimento di carica tra i due e alterazione della densità di carica di superficie rispetto al bulk. La diversa concentrazione di portatori di carica induce la formazione di una regione SCR (surface space-charge region) nella quale si instaura un campo elettrico, da cui una caduta di potenziale che si manifesta come bending delle bande del semiconduttore (per un semiconduttore di tipo n gli elettroni, che sono intrappolati in stati superficiali, vengono respinti e le lacune vengono attratte). In generale il bending sarà verso energie più basse quando i potenziali superficiali V_s sono più alti rispetto al potenziale nel bulk.

In presenza di dipoli di superficie $\Delta\phi_s$ bisogna tenere conto del fatto che l'affinità elettronica effettiva χ^* (quella in superficie) è diversa dall'affinità nel bulk perché la barriera potenziale alla superficie è data dalla differenza tra l'energia E_i di un elettrone libero dall'azione del potenziale del cristallo (ma non da potenziali macroscopici) e l'energia E_c della banda di conduzione.

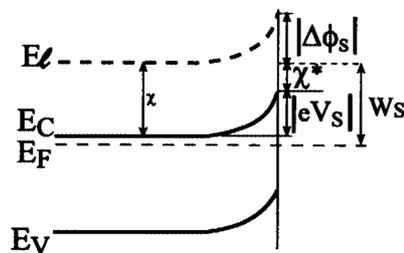


Fig. 3.2 Diagramma a bande della regione SCR in prossimità della superficie per un semiconduttore di tipo n (in condizioni di equilibrio termico).

Effetto fotovoltaico di superficie

Parlando in generale, l'effetto fotovoltaico è conseguenza di trasferimenti o redistribuzioni di carica dovuti a illuminazione incidente e si verifica una forte dipendenza dal tipo di illuminazione (super-bandgap o sub-bandgap).

Se l'illuminazione è di tipo super-bandgap nella regione SCR si forma un campo elettrico che respinge i portatori di carica maggioritari (elettroni in un semiconduttore di tipo n) e attrae quelli minoritari (le lacune); da questa separazione dei portatori di carica risulta un abbassamento della densità di elettroni intrappolati e il bending delle bande è meno marcato.

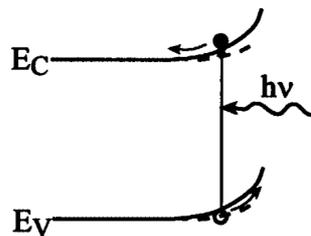


Fig. 3.3 Diagramma a bande superficiale per lo stesso semiconduttore di Fig 3.1, ma in condizioni di illuminazione super-bandgap con separazione di carica indotta da un campo elettrico.

Può anche accadere che il potenziale superficiale V_s venga modificato in seguito a intrappolamento preferenziale di elettroni o lacune.

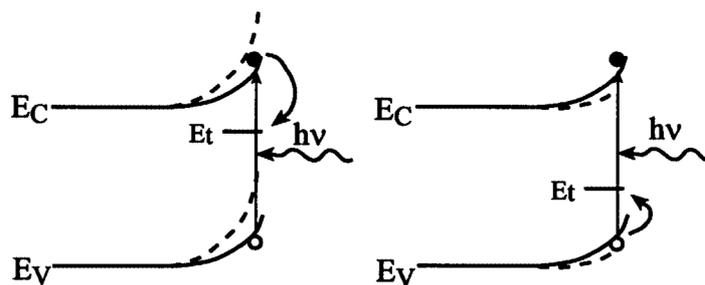


Fig. 3.4 Diagramma a bande superficiale per lo stesso semiconduttore di Fig 3.1, ma in condizioni di illuminazione super-bandgap con intrappolamento preferenziale di elettroni (a sinistra) o lacune (a destra).

Con illuminazione di tipo sub-bandgap, invece, nella maggior parte dei casi si verifica una modifica diretta della carica di superficie. Considerando uno stato superficiale di energia E_t si possono verificare due casi: se $h\nu > E_C - E_t$ gli elettroni passano dal livello E_t alla banda di conduzione, da cui poi passano nel bulk per effetto per campo elettrico superficiale; se $h\nu > E_t - E_V$ il passaggio degli elettroni è dalla banda di valenza al livello E_t (equivalenti a passaggi di lacune dal livello E_t alla banda di valenza). Queste transizioni accentuano il band-bending in seguito all'aumento di carica negativa in superficie.

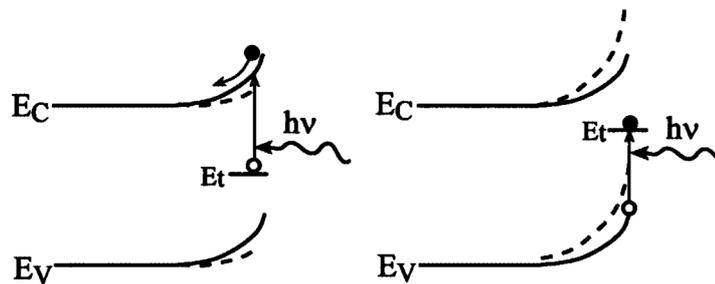


Fig. 3.5 Diagramma a bande superficiale per lo stesso semiconduttore di Fig 3.1, ma in condizioni di illuminazione sub-bandgap con eccitazione di elettroni intrappolati.

Analogamente al principale meccanismo di generazione SPV con illuminazione super-bandgap, anche per illuminazione sub-bandgap esistono meccanismi che prevedono transizioni dirette dalla banda di valenza alla banda di conduzione.

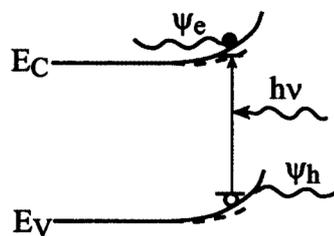


Fig. 3.6 Diagramma a bande superficiale per lo stesso semiconduttore di Fig 3.1, ma in condizioni di illuminazione sub-bandgap con transizione diretta.

Il contributo delle interfacce interne

Le considerazioni fatte finora valgono come modello nel caso ideale in cui il semiconduttore si estenda uniformemente e all'infinito, ma nella realtà i campioni di semiconduttore hanno solitamente spessori di poco superiori alla lunghezza di diffusione/assorbimento e spessissimo sono presenti interfacce interne al campione.

Il motivo per cui anche queste interfacce intermedie contribuiscono al fotovoltaaggio di superficie è che per ognuna di esse si genera una regione SCR che, appena viene illuminata, essendo tutte queste interfacce collegate in serie tra loro, influisce sul voltaggio indipendentemente dalla profondità a cui si trova la singola interfaccia. Quindi, tenendo bene in conto che, nonostante le misure siano prettamente superficiali, si misurano anche effetti che si originano molto lontano dalla superficie, è possibile ideare situazioni sperimentali dalle quali ottenere, oltre alle proprietà superficiali del semiconduttore, anche proprietà del bulk e delle interfacce interne [7].

4 Set-up sperimentali

4.1 Microscopio ottico

Il microscopio ottico utilizzato è corredato di:

- tavolino micrometrico per la centratura ottimale del campione
- lampade a LED per produrre immagini con luce incidente e in trasmissione
- lampade a LED aggiuntive per ulteriore illuminazione incidente
- videocamera USB 3.0
- doppio obiettivo, uno dei quali deviabile su videocamera
- condensatore di campo scuro
- filtro polarizzatore.

Per la cattura delle immagini e il controllo della videocamera era in dotazione il software "Optika Vision Lite" necessario anche per eseguire la procedura di calibrazione, per vedere in tempo reale le immagini dalla videocamera e per agire sui parametri di sensibilità, tempo di esposizione, frame rate ecc. al fine di migliorare la qualità delle immagini.

Campo scuro

In microscopia ottica, l'illuminazione in campo scuro, risulta una tecnica molto efficace per migliorare il contrasto delle immagini di campioni caratterizzati da una certa trasparenza (se fossero completamente assorbenti non si otterrebbe alcuna immagine). Il principio su cui si basa è il bloccaggio della luce diretta e l'immagine è formata esclusivamente dalla luce diffusa. Il nome viene dal fatto che intorno al campione l'immagine risulta scura, in conseguenza del fatto che nella zona circostante al campione non ci sono particelle che diffondono la luce.

Dalla figura 4.1 si può vedere il meccanismo attraverso il quale viene selezionata solo la luce diffusa dal campione. Immaginando il fascio di luce, proveniente dalla lampada del microscopio, come un fascio cilindrico, questo viene in prima istanza reso di forma anulare attraverso una barriera centrale a forma di disco; questo anello di luce viene poi condensato, da una lente o uno specchio di forma opportuna, verso il campione e diventa una sorta di cono vuoto. La luce che investe il campione viene in parte diffusa (in direzioni arbitrarie) e in parte proseguirà dritta; quest'ultima componente, che in assenza di campo scuro è responsabile della scarsa nitidezza dell'immagine, è costituita da raggi divergenti e che quindi non raggiungeranno l'obiettivo, mentre la parte di radiazione *diffusa* verrà raccolta a formare l'immagine; la condizione sotto la quale la luce diretta non entra nell'obiettivo è che l'apertura numerica di quest'ultimo sia minore dell'apertura interna del cono vuoto di luce.

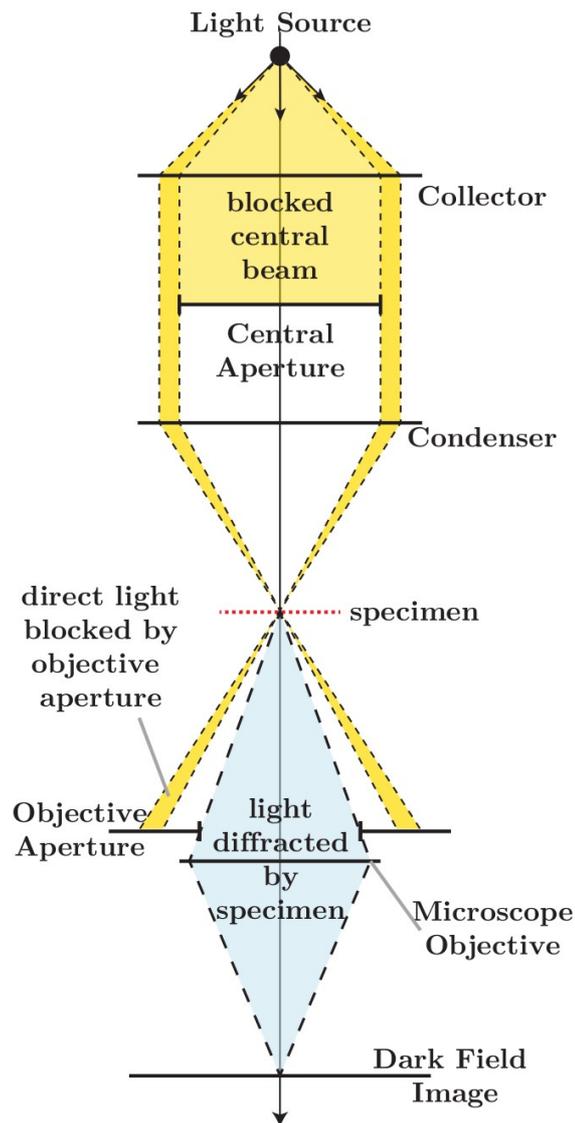


Fig. 4.1 Illuminazione in campo scuro per un microscopio con sorgente luminosa in alto e obiettivo in basso.

Il vantaggio della microscopia in campo scuro è quello di marcare dettagli del campione che altrimenti, a causa della bassa differenza tra l'indice di rifrazione del campione e quello della materia circostante, non sarebbero visibili. L'immagine acquista quindi una notevole nitidezza in confronto allo sfondo, il quale appare piuttosto scuro (praticamente nero). Va precisato, però, che l'eliminazione della luce diretta abbassa notevolmente la luminosità complessiva e occorre illuminare il campione con luce di intensità maggiore rispetto alla norma.

I dettagli che vengono evidenziati tramite questa tecnica sono le discontinuità strutturali del campione, quali crack interni o irregolarità nella conformazione superficiale, che diffrangono, riflettono e/o rifrangono la luce

che li investe [8]. Molti condensatori di campo scuro hanno una simmetria che non è centrale; questo per permettere che la luce investa il campione da diverse inclinazioni permettendo così una sorta di interpretazione tridimensionale delle irregolarità del campione.

Filtro polarizzatore

Anche l'osservazione sotto luce polarizzata si rivela una tecnica molto efficace nell'accentuare certe caratteristiche dei campioni, ma, a differenza dell'illuminazione in campo scuro in cui viene selezionata solo la luce diffusa, l'aumento di contrasto dell'immagine è ottenuto per selezione di luce polarizzata linearmente lungo un solo piano. La microscopia in luce polarizzata permette di esaminare il carattere di birifrangenza dei cristalli anisotropi.

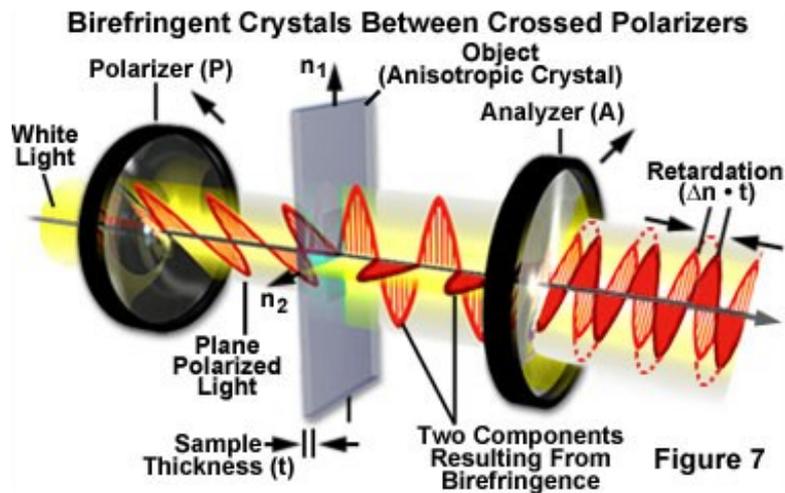


Fig. 4.2 Illuminazione in luce polarizzata

Riferendosi alla figura 4.2 il meccanismo si serve di due filtri polarizzatori, orientati perpendicolarmente tra loro, in mezzo ai quali è posto il campione. La luce non polarizzata del microscopio viene polarizzata linearmente dal primo polarizzatore e investe il campione, il quale, se è anisotropo e se viene investito da luce propagantesi in direzione non parallela all'asse ottico, rifrange la luce nelle sue due componenti, quella ordinaria e quella straordinaria, che risultano polarizzate perpendicolarmente tra loro e si propagano nel materiale lungo cammini diversi e con velocità diverse. Con questo fenomeno si intende ciò che viene chiamato “birifrangenza”, infatti la velocità di propagazione è legata all'indice di rifrazione ($V = c/n$), che risulta anch'esso diverso per ogni direzione. Proseguendo oltre il campione, la luce, che è composta da due componenti perpendicolari, passa attraverso un

secondo polarizzatore (l'analizzatore), il quale ricombina le componenti selezionandone soltanto la vibrazione parallela alla direzione di polarizzazione [9,10].

Le informazioni che si possono ottenere da un'analisi dei campioni sotto luce polarizzata sono numerosissime e vanno dalla determinazione della composizione e della struttura tridimensionale, all'identificazione di strutture conosciute o alla ricostruzione della “storia termica” e degli sforzi subiti durante la solidificazione; ma può anche essere semplicemente utilizzata per riconoscere l'asse ottico di un cristallo, sapendo che la massima luminosità è visibile quando esso è orientato a 45° sia rispetto al polarizzatore che all'analizzatore [11].

4.2 Apparato sperimentale per misure di assorbimento

Il set-up sperimentale per le misure di assorbimento è composto da una lampada alimentata da un power supply che va acceso prima di tutto il resto per evitare che lo sbalzo di tensione rovini il resto della strumentazione. Le lampade di cui il laboratorio è disposto sono una allo Xenon, il cui spettro si estende dall'ultravioletto (200-400 nm) [12] fino al vicino infrarosso (700-1400 nm), e una di tipo QTH (quartz-tungsten-halogen), il cui spettro sale dolcemente dalla zona dell'UV per poi estendersi piuttosto stabilmente attraverso tutto lo spettro visibile fino al corto IR (SWIR = Short-wavelength infrared); Il vantaggio di questa lampada è la stabilità, ma se il range di interesse è nell'intorno dell'UVB (280-320 nm) [12] è preferibile la lampada allo Xenon, perché la sua luce risulta di 1-2 ordini di grandezza più intensa [13].

La luce bianca proveniente dalla lampada viene interrotta periodicamente da un chopper per poter rilevare il segnale con un amplificatore lock-in; questo accorgimento è necessario per poter ottenere dei dati fruibili estraendoli da un segnale molto rumoroso. La frequenza del chopper viene controllata da un dispositivo che comunica con l'amplificatore lock-in e determina quali stati vengono analizzati (per le misure di assorbimento è sempre stato impostato su 13Hz).

Tornando al percorso della luce, essa, dopo essere stata resa intermittente dal chopper, entra nel monocromatore (SPEX500 Stanford Research Systems) sotto forma di segnale policromatico attraverso una fenditura, poi, dopo essere stata resa parallela attraverso un sistema di specchi o lenti, viene convogliata verso un reticolo di diffrazione che scompone la luce bianca nelle sue componenti monocromatiche. La lunghezza d'onda della luce che esce dalla fenditura di uscita dipende dall'inclinazione del reticolo. È bene prestare attenzione al fatto che il reticolo è caratterizzato da una lunghezza d'onda specifica (nominata “blaze”) alla quale si ha la massima efficienza di rifrazione; quindi, a seconda del range sul quale si vuole analizzare un campione, occorre selezionare il reticolo col blaze più vicino al

range di analisi [14].

La luce monocromatica a questo punto può incidere direttamente su un rivelatore (al fine di effettuare delle misure di taratura), oppure attraversare prima un campione al fine di caratterizzarlo. Per le misure di assorbimento si è usato un rivelatore piroelettrico che raccoglie la radiazione non assorbita dal campione e reagisce alla variazione di temperatura, indotta dalla radiazione, con un accumulo di cariche (e conseguente differenza di potenziale) sulle facce di un cristallo chiamato appunto “pireoelettrico” [15].

La differenza di potenziale sul piroelettrico viene ora amplificata dall'amplificatore lock-in (SR830 Stanford Research System), il quale è in grado di rilevare segnali di pochi nV anche in mezzo a rumori migliaia di volte superiori [16]. Il principio grazie al quale ciò è possibile si chiama “phase-sensitive detection” e consiste nel rigettare qualsiasi segnale con frequenza diversa da quella impostata sul controller del chopper.

Una misura spettroscopica di assorbimento prevede il rilevamento del voltaggio sul piroelettrico su un certo range di lunghezze d'onda. L'operazione di lettura dei dati di voltaggio dall'amplificatore lock-in e il controllo del monocromatore vengono gestiti da un'applicazione installata su un computer con sistema operativo Linux. I parametri richiesti dall'applicazione sono le lunghezze d'onda iniziale e finale del range sul quale si vuole effettuare la misura, lo distanza in lunghezze d'onda tra due misure consecutive (lo step), e l'apertura delle fenditure di entrata e uscita del monocromatore. Una volta ricevuti questi parametri e inserito il nome del file desiderato, l'applicazione avvia la misura visualizzando il grafico in tempo reale man mano che vengono acquisiti i dati.

4.3 Apparato sperimentale per misure di SPV

Il fatto che il potenziale di superficie sia nella fattispecie un potenziale generato anche dall'interno comporta che le misure di SPV non possano essere ridotte a semplici misure di differenza di potenziale tra le due superfici esterne; inoltre un tale tipo di misura necessiterebbe del contatto diretto che porterebbe ad alterare irrimediabilmente le superfici.

Per effettuare misure di SPV, un approccio molto diffuso e particolarmente indicato per monitorare fenomeni a rilassamento veloce, è il metodo MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) in cui una struttura metallo-isolante-semiconduttore costituisce un condensatore. L'isolante può essere l'aria o il vuoto, mentre il metallo deve essere una piccola griglia col duplice scopo di far passare la luce che va a illuminare in semiconduttore e di fungere da armatura del condensatore. Portando il condensatore in modalità di circuito aperto (rimozione di qualsiasi contatto elettrico tra le armature dopo che si è stabilito l'equilibrio) e illuminando il semiconduttore con luce passante attraverso la griglia metallica, il suo potenziale superficiale V_s viene modificato per effetto fotovoltaico. Misurando la variazione di tensione ai

capi del condensatore si può ottenere il valore di SPV in corrispondenza dell'interfaccia semiconduttore/isolante.

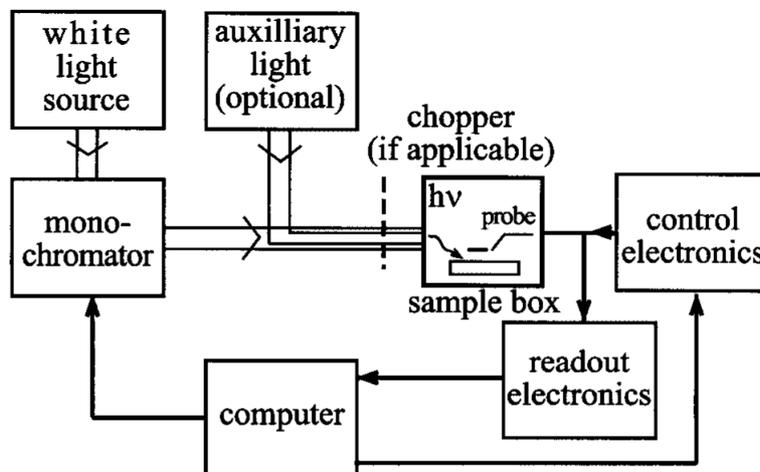


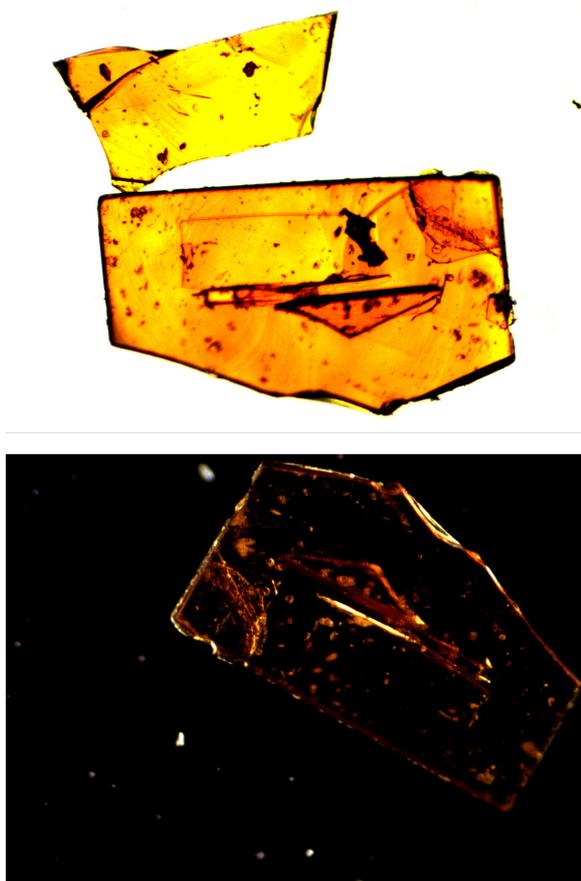
Fig. 4.3 Schema a blocchi di un generico apparato sperimentale per misure di SPV

Lo schema a blocchi di figura 4.3 illustra gli elementi principali di un apparato per misure di SPV. È del tutto simile all'apparato per le misure di assorbimento, se non per il rivelatore che consiste nella struttura MIS spiegata poc'anzi; il campione è all'interno di una scatola che funge contemporaneamente da gabbia di Faraday e da camera oscura per evitare il disturbo di luce non diretta. La luce emessa dal monocromatore varia lungo lo spettro desiderato sotto il controllo di un computer che memorizza i dati dagli strumenti di misura. Va precisato che, ai fini di rivelare il segnale tramite la tecnica lock-in, essendo la griglia metallica un dispositivo di misura statico, è necessaria l'implementazione di un chopper che renda l'illuminazione intermittente [7].

5 Dati sperimentali e risultati

Per tutti i tre tipi di analisi sono state prese le dovute precauzioni di sicurezza ed eseguite le procedure di pulizia dei vetrini in bagni di acetone e isopropanolo con ultrasuoni e degli strumenti con cui maneggiare i cristalli con acetone o alcol. I cristalli venivano sempre riposti in piccoli contenitori opportunamente sigillati con parafilm. Diversamente dai cristalli inorganici, che necessitano di un trattamento di pulizia delle superfici immergendoli in bagni di acetone a ultrasuoni, i cristalli organici sono molto più delicati e verrebbero deteriorati irrimediabilmente con un trattamento del genere, quindi è necessario prestare molta attenzione a come maneggiare con cura i campioni senza contaminarli.

5.1 Immagini ottenute col microscopio



Osservando il cristallo T2OAz in campo scuro (vedi Fig. 5.1) è interessante notare come, a differenza del caso in cui lo si osservi in trasmissione (luce proveniente da sotto il campione), rimangano visibili solo i contorni e le irregolarità superficiali e, in generale, tutte quelle zone che non fanno passare la luce diretta ma la diffondono per riflessione, rifrazione o diffrazione. Come si può notare tali zone sono piuttosto limitate e ciò è indice di un alto grado di trasparenza.

Fig. 5.1 Cristallo T2OAz sotto luce diretta (in alto) e sotto luce di campo scuro (in basso).

In figura 5.2 è riportato un altro esempio di evidenza dei centri di diffusione di un cristallo quando viene illuminato.

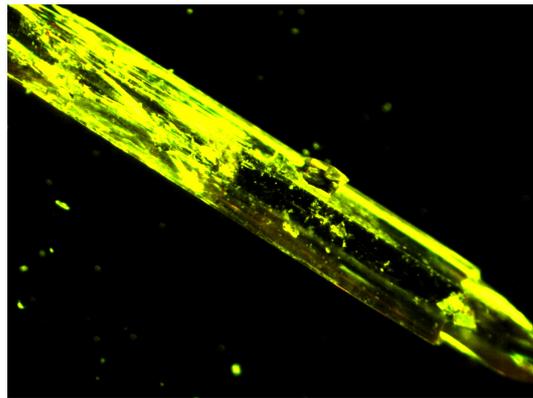


Fig. 5.2 Cristallo 11bF sotto luce di campo scuro.

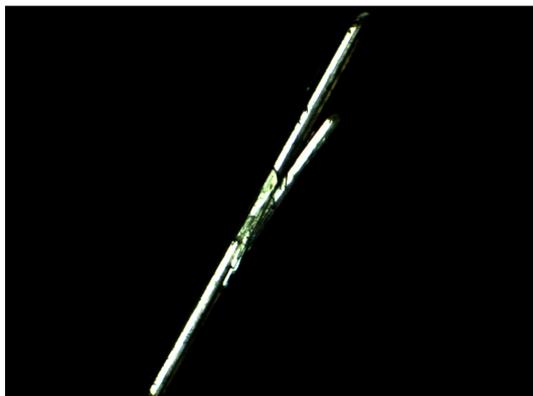


Fig. 5.3 Cristallo 9F sotto luce polarizzata. In alto e in basso: una delle inclinazioni di massima luminosità. In mezzo: inclinazione di minima luminosità.

Ciò che riveste di particolare interesse i cristalli studiati in questa tesi, sono le proprietà di anisotropia che, come spiegato nel capitolo precedente, sono rilevabili da un'osservazione dei campioni sotto luce polarizzata. Quello che viene usualmente rilevato da questo tipo di analisi è quale sia la direzione dell'asse ottico di un cristallo e, se si può dire che, a causa del maggiore impacchettamento e conseguente sovrapposizione di orbitali, l'asse di crescita sia quello di maggiore conducibilità, non si può ugualmente dire che anche l'asse ottico corrisponda all'asse maggiormente conduttivo. In microscopia con luce polarizzata, l'asse ottico è inclinato di 45° rispetto al polarizzatore e all'analizzatore, quando si ha il picco di luminosità; viceversa si ha l'immagine più scura quando l'asse ottico del cristallo è parallelo al polarizzatore o all'analizzatore. Nella figura 5.3 le immagini del cristallo 9F in alto e in basso (tra le quali il cristallo è stato ruotato di 90°) sono

le più luminose mentre quella in mezzo con inclinazione intermedia è la meno luminosa. Si può notare come in nessuna delle due immagini più luminose l'asse lungo (quello di crescita) sia inclinato di 45° rispetto alle due direzioni di polarizzatori (che seguono i lati del bordo immagine) e si deve concludere che l'asse di crescita, ovvero l'asse di maggiore conduzione, non corrisponde all'asse ottico. Lo stesso comportamento è stato mostrato anche da altri cristalli.

5.2 Grafici di assorbimento

Per quanto riguarda le procedure di preparazione dei campioni per le misure di assorbimento è stato realizzato uno strato di PDMS (Polidimetilsilossano) sul quale far aderire i cristalli, in modo da tenerlo in posizione fissa sotto la forza di gravità. Il PDMS si presenta come una sostanza gommosa, relativamente adesiva e soprattutto con un grado di trasparenza molto alto. Per realizzarlo vengono miscelate quantità diverse di elastomero e indurente e a seconda delle proporzioni tra le due si ottengono, dopo un certo tempo di solidificazione, risultati diversi in termini di rigidità e adesività; per 13,2 g di componente liquida e 1 g di indurente il risultato è stato uno strato spesso circa 3mm abbastanza adesivo da tenere ben saldo uno dei più grossi cristalli che avevamo a disposizione (5-10 mm³) e abbastanza rigido da non flettersi provocando spostamenti del cristallo.

È interessante notare innanzitutto come il PDMS non disturbi le misure.

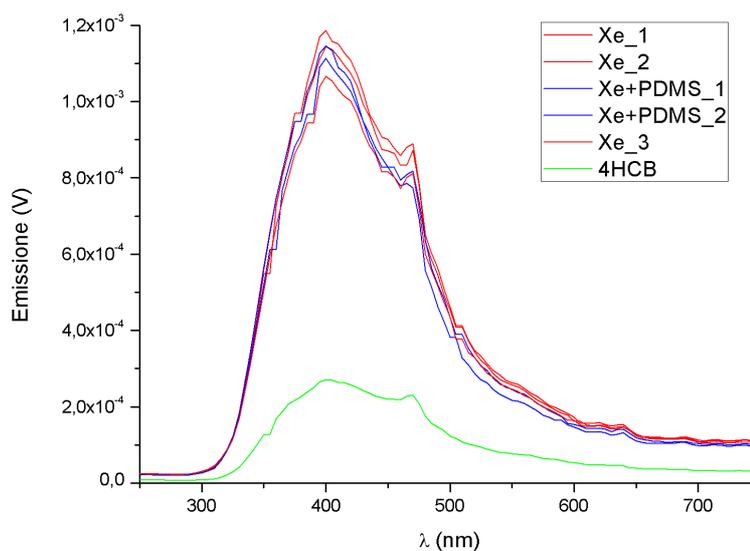


Fig. 5.4 Spettri di emissione della lampada allo Xenon per taratura con e senza PDMS e spettro di trasmissione del 4HCB.

Nel grafico di figura 5.4 sono riportati alcuni spettri di emissione della lampada allo Xenon (linee rosse) e due spettri di trasmissione del PDMS (linee blu) e si può notare come questi ultimi siano con ottima approssimazione comparabili con lo spettro di emissione della lampada senza alcun campione o supporto di PDMS. Sempre nella stessa figura la linea verde rappresenta lo spettro di trasmissione di un cristallo di 4HCB.

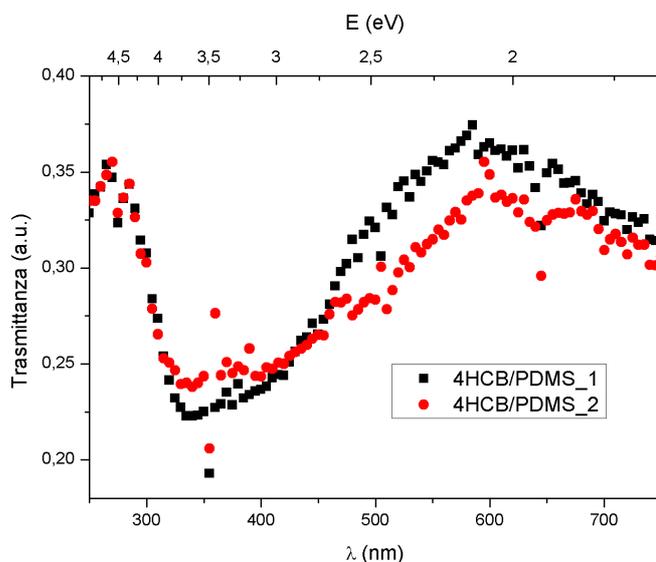


Fig. 5.5 Spettro di trasmittanza del 4HCB normalizzato su due diverse curve di taratura della lampada Xenon con PDMS.

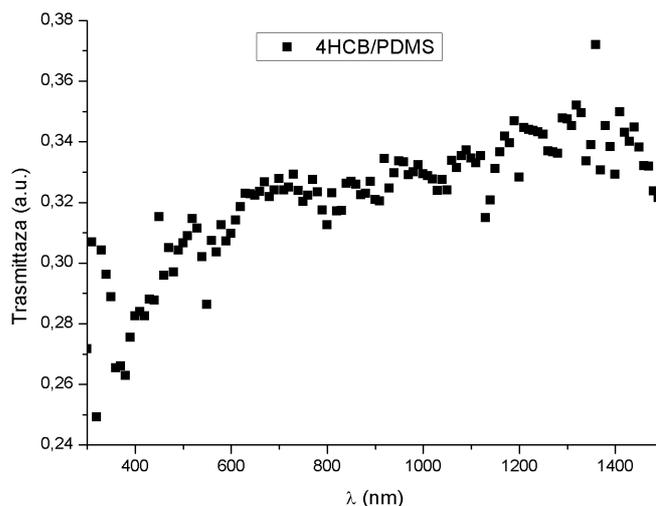


Fig. 5.6 Spettro di assorbimento del 4HCB normalizzato su curva di taratura della lampada QTH.

Abbiamo testato il campione anche con la lampada QTH, fino ad una lunghezza d'onda di 1500 nm, per vedere il comportamento a energie più basse e indagare sull'eventuale esistenza di ulteriori salti energetici, ma come si evince dalla figura 5.6, non risulta nessun altro salto energetico.

Considerando lo spettro di trasmittanza di figura 5.5, ottenuto normalizzando il segnale trasmesso dal 4HCB rispetto a due diversi spettri di emissione della lampada allo Xenon attraverso il supporto di PDMS, va precisato intanto che conviene scartare i dati per lunghezze d'onda inferiori a 350 nm perché in quella zona il segnale di partenza è troppo debole e quindi inaffidabile. Analizzando lo spettro per lunghezze d'onda superiori è possibile stimare l'energia del bandgap ad un valore di circa 2,3 eV. Questa è la prima misura diretta, tramite spettroscopia di assorbimento, che si sia mai riuscita ad ottenere per il bandgap di un cristallo di 4HCB; l'altra misura che si conosce relativamente al bandgap del 4HCB è stata ottenuta mediante spettroscopia in fotocorrente e stima l'energia a circa 4,5 eV (il grafico di figura 5.7 indica lo spettro di fotocorrente relativo alla conduzione separatamente lungo i due assi superficiali del cristallo) [16].

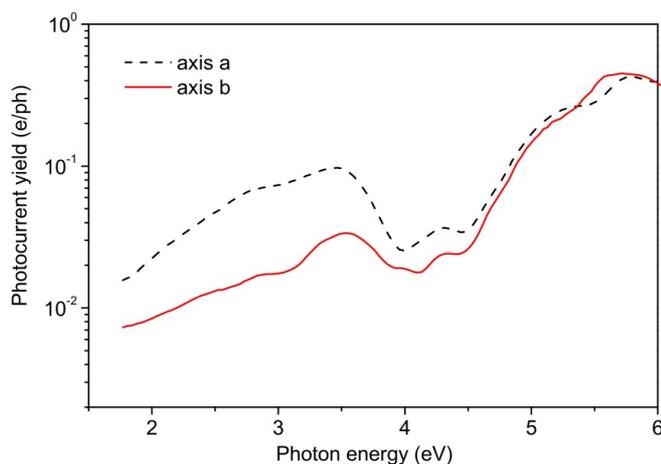


Fig. 5.7 Spettro in fotocorrente per un monocristallo di 4HCB lungo i due assi superficiali.

Il valore così basso può essere imputabile al disordine molecolare del cristallo. È noto che, per cristalli amorfi, le bande di conduzione e valenza non sono nettamente definite, ma presentano delle cosiddette code di Urbach (vedi Fig.5.8), che rappresentano stati localizzati e provocano un avvicinamento dei “bordi” delle bande; per questi stati di Urbach si parla di *optical bandgap*, che corrisponde all'energia necessaria per creare degli stati legati elettrone-lacuna, mentre per creare coppie elettrone-lacuna slegati è necessaria un'energia superiore, corrispondente al *mobility bandgap* [6]. Ora, i cristalli molecolari organici non sono certamente amorfi, ma non possono

essere definiti nemmeno perfettamente cristallini e pertanto hanno un grado di disordine molecolare non nullo e al considerazione fatta per cristalli amorfi vale in una certa misura anche per i cristalli organici. Inoltre, quando si effettuano misure di trasmissione ottica, quello che viene stimato è l'optical bandgap piuttosto che il mobility bandgap, per misurare il quale serve un processo di trasporto (come nelle misure di fotocorrente). Quindi è molto probabile che il valore stimato per il 4HCB a 2,3 eV si corrispondente all'energia assorbita per generare coppie legate. Come già detto questa rappresenta l'unica misura di bandgap effettuata tramite spettroscopia di assorbimento ed è molto promettente nell'ottica di studi più approfonditi che confermino il risultato.

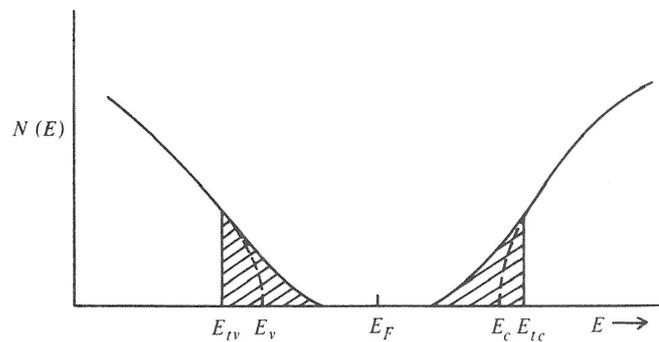


Fig. 5.8 Code di Urbach occupate da stati localizzati.

5.3 Grafici di SPV

Per la preparazione dei campioni per le misure di SPV è stata usata una basetta di rame, per ogni cristallo, su cui veniva applicata una piccola quantità di pasta di argento (anche in questo caso opportunamente preparata con metodo bicomponente); su questa si è appoggiato il cristallo facendo “sporcare” di argento solo la parte più marginale in modo da lasciare esposta alla radiazione un'area abbastanza grande e infine un'altra piccola quantità di pasta di argento applicata in modo che contattasse la superficie superiore del cristallo e la pasta precedentemente applicata. In questo modo le due facce del cristallo sarebbero state in contatto tra loro non appena la pasta di argento si fosse asciugata.

Le uniche due misure di SPV effettuate miravano alla caratterizzazione optoelettronica di un campione di rubrene e un campione di 4HCB per avere un'ulteriore conferma, ma purtroppo non hanno prodotto alcun risultato fisicamente interpretabile. Come si può notare nel grafico di figura 5.9 i valori rilevati sono molto bassi e totalmente casuali e possono essere attribuiti solo al rumore di fondo provocato dalla strumentazione e dalla rete di alimentazione, pertanto rimane un tentativo preliminare non preso in considerazione per scarsa qualità dei dati. È comunque stato utile condurre anche questa analisi affinché, nel condurre nuove misure in futuro, si prendano in considerazione accorgimenti sperimentali per ottenere risultati significativi e interpretabili.

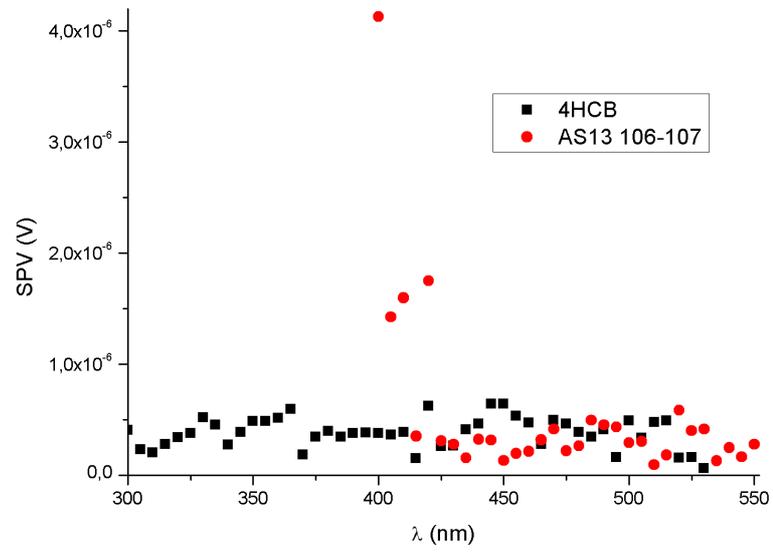


Fig. 5.9 Spettri di voltaggio superficiale per cristalli di rubrene e di 4HCB.1

6 Conclusioni

L'obiettivo della tesi è lo studio delle proprietà ottiche ed optoelettroniche di monocristalli organici che, grazie al loro alto grado di purezza chimica, e conseguentemente alle loro spiccate qualità in termini di trasporto di carica, si presentano come ottimi candidati per applicazioni quali OLED, pannelli solari trasparenti e flessibili, dispositivi medici biocompatibili, ma anche elettronica di consumo come display e sistemi di illuminazione a stato solido a basso consumo, offrendo al contempo bassi costi di produzione e basso impatto ambientale.

Sono state effettuate analisi ottiche tramite microscopio dotato di filtro polarizzatore e condensatore di campo scuro e misure optoelettroniche tramite apparati strumentali per spettroscopia di assorbimento ed SPV. Sono stati analizzati al microscopio i cristalli 4HCB, 6F, 9F, 11bF e T2OAz (descritti nel primo capitolo) e dalle immagini si è riscontrata la loro alta trasparenza e l'assenza di una correlazione tra l'asse ottico e l'asse di crescita (ben riconoscibile, quest'ultimo, nei cristalli più longilinei come il 9F).

Le misure spettroscopiche si sono concentrate sul cristallo 4HCB innanzitutto in visione di un confronto con misure, di altro tipo ma comunque comparabili, già fatte precedentemente [17] e in secondo luogo per interesse verso applicazioni sensoristiche già in fase di studio avanzato [1]. È stato certamente un successo riuscire a ottenere uno spettro di assorbimento da un cristallo organico molto piccolo e difficilmente analizzabile e la rilevazione di tale spettro è stata la prima in assoluto a permettere di misurare direttamente l'energia del bandgap; il valore stimato di circa 2,3 eV, piuttosto lontano dai 4,5 eV misurati mediante spettroscopia in fotocorrente [17], può essere spiegato considerando le code di Urbach dovute a stati localizzati, i quali rappresentano una sorta di estensione delle bande che ne riduce la distanza [6]. Questo risultato è un buon punto di partenza per ulteriori indagini che confermino il dato, magari sfruttando cristalli più estesi.

7 Bibliografia

- [1] Adv. Mater. 2012, DOI: 10.1002/adma.201200283, “Organic Semiconducting Single Crystals as Next Generation of Low-Cost, Room-Temperature Electrical X-ray Detectors ”
- [2] Markus Schwoerer and Hans Christoph Wolf, “Organic Molecular Solids”, Wiley-VCH, 2007
- [3] B. Fraboni et al. / Adv. Mater. 2009, 21, 1835–1839, “Solution-Grown, Macroscopic Organic Single Crystals Exhibiting Three-Dimensional Anisotropic Charge-Transport Properties”
- [4] A. Fraleoni-Morgera et al. / Journal of Crystal Growth 312 (2010) 3466–3472
- [5] H. Jiang and C. Kloc, “Single-crystal growth of organic semiconductors”, MRS Bulletin, vol. 38, Jan. 2013
- [6] R. A. Smith, “Semiconductors”, second edition, Cambridge University Press
- [7] L. Kronik and Y. Shapira, “Surface photovoltage spectroscopy of semiconductor structures: at the crossroads of physics, chemistry and electrical engineering,” Surface and Interface Analysis, vol. 31, no. 10, pp. 954-965, Oct. 2001
- [8] Turner, J. N. Methods in Cell Biology, “Introduction to stereo imaging”, 22: 1-11 (1981)
- [9] Douglas B. Murphy, “Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging”, Wiley-Liss, New York, 2001
- [10] Oldenbourg, R. Polarized light field microscopy: An analytical method using a microlens array to simultaneously capture both conoscopic and orthoscopic views of birefringent objects. Journal of Microscopy 231: 419-432 (2008).
- [11] Weaver, R. Rediscovering polarized light microscopy. *American Laboratory* 35: 55-61 (2003).
- [12] RP Photonics Encyclopedia - "Ultraviolet Light", http://www.rp-photonics.com/ultraviolet_light.html

[13] Ann R. Webb, “UVB Instrumentation and Applications”, Gordon and Breach Science Publishers, 1998

[14] Monochromator Manual, “Guide for spectroscopy”, ISA Jobin Yvon Spex

[15] 2004-2013 University of Cambridge,
<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/pyroelectricity/index.php>

[16] Lock-In Amplifier Manual, SRS (2006)

[17] B. Fraboni et al. / Organic Electronics 9 (2008) 974–978, “Anisotropic charge transport in organic single crystals based on dipolar molecules ”