

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea in Fisica

Trasporto di carica in cristalli organici semiconduttori

Relatore:
Prof. Beatrice Fraboni

Presentata da:
Maurizio Monti

Correlatore:
Dott. Laura Basiricò

Sessione II
Anno Accademico 2013/2014

Alla mia famiglia

La teoria è quando si sa tutto e niente funziona. La pratica è quando tutto funziona ma nessuno sa il perché. Noi abbiamo unito teoria e pratica: niente funziona e nessuno sa il perché.

Albert Einstein

Sono fra coloro che pensano che la scienza abbia una grande bellezza. Uno studioso nel suo laboratorio non è solo un tecnico, è anche un bambino messo di fronte a fenomeni naturali che lo impressionano come una fiaba.

Marie Curie

Sommario

Uno dei settori che più si stanno sviluppando nell'ambito della ricerca applicata è senza dubbio quello dell'elettronica organica. Nello specifico lo studio è sospinto dagli indubbi vantaggi che questi dispositivi porterebbero se venissero prodotti su larga scala: basso costo, semplicità realizzativa, leggerezza, flessibilità ed estensione.

È da sottolineare che dispositivi basati su materiali organici sono già stati realizzati: si parla di OLED (*Organic Light Emitting Diode*) LED realizzati sfruttando le proprietà di elettroluminescenza di alcuni materiali organici, OFET (*Organic Field Effect Transistor*) transistor costruiti con semiconduttori organici, financo celle solari che sfruttano le buone proprietà ottiche di questi composti.

Oggetto di analisi di questa tesi è lo studio delle proprietà di trasporto di alcuni cristalli organici, al fine di estrapolarne la mobilità intrinseca e verificare come essa cambi se sottoposti a radiazione x. I due cristalli su cui si è focalizzata questa trattazione sono il 1,5-Dinitronaphtalene e il 2,4-Dinitronaphtol; su di essi è stata eseguita una caratterizzazione ottica e una elettrica, in seguito interpretate con il modello SCLC (*Space Charge Limited Current*). I risultati ottenuti mostrano che c'è una differenza apprezzabile nella mobilità nei due casi con e senza irraggiamento con raggi x.

Indice

Introduzione	ix
1 Semiconduttori organici	1
1.1 Cristalli organici	1
1.2 Struttura cristallina	3
1.2.1 Legami di Van der Waals	3
1.2.2 Impacchettamento	5
1.2.3 Proprietà di trasporto	6
1.3 Crescita cristalli	9
1.3.1 Cristallizzazione da soluzione	10
1.3.2 Cristallizzazione da fusione	11
1.3.3 Sublimazione	11
1.3.4 Cristallizzazione idrotermica e solvotermica	11
1.3.5 Cristallizzazione da una fase solida	12
1.4 Vantaggi dei cristalli organici	12
2 Modello SCLC	15
2.1 Legge di Mott-Gurney	15
2.2 Sviluppo del modello	16
2.2.1 Approssimazioni	16
2.2.2 Caso senza trappole	18
2.2.3 Caso con trappole	22
3 Analisi dei cristalli organici	27
3.1 Apparato sperimentale	27
3.1.1 Microscopio ottico	27
3.1.2 Apparato per la misura della caratteristica corrente-tensione	30
3.1.3 Preparazione dei cristalli e metodologia di analisi	31
3.2 1,5 Dinitronaftalene	32
3.2.1 Caratterizzazione ottica	33
3.2.2 Caratterizzazione elettrica	35

3.3	2,4 Dinitronaphtol	39
3.3.1	Caratterizzazione ottica	39
3.3.2	Caratterizzazione elettrica	41
	Conclusioni	45
	Bibliografia	45
	Ringraziamenti	49

Introduzione

Il primo capitolo della tesi ha lo scopo di introdurre i concetti fondamentali dei materiali organici; con una maggiore enfasi sui cristalli organici, che sono l'argomento principe di questa trattazione. In particolare verranno presentati le origini dei legami intermolecolari, e come essi influenzino la struttura cristallina; nonché le proprietà di trasporto di carica tipiche dei semiconduttori organici. Inoltre verrà dato spazio ai metodi di crescita di questi materiali, con maggiore attenzione alla crescita da soluzione, processo che garantisce indubbi vantaggi rispetto ad altri.

Il secondo si concentrerà sulla presentazione del modello SCLC; si introdurranno le basi fisiche su cui si appoggia questo modello, e su di esse si costruiranno, per approssimazioni successive, le leggi che permettono di interpretare l'andamento della caratteristica corrente-tensione tipico dei materiali ad alta resistività. Si ricaverà così una relazione che legghi la mobilità alle grandezze misurabili direttamente: la legge di Mott-Gurney. Essa verrà poi espressa sia nella forma *Trap Filled Limit*, nel limite di assenza di trappole, sia nel caso di *Shallow trap*, di trappole poco profonde.

Il terzo ed ultimo capitolo infine avrà come oggetto la presentazione delle analisi svolte; verranno presentati gli apparati strumentali utilizzati sia nella caratterizzazione ottica, sia in quella elettrica. Verranno poi esposti i risultati ottenuti al microscopio ottico, le immagini in varie configurazioni (luce trasmessa, luce polarizzata, campo scuro), e quelli ottenuti con le misure elettriche: i grafici corrente-tensione e le mobilità ricavate analizzando opportunamente questi grafici.

Capitolo 1

Semiconduttori organici

Questo capitolo si incentrerà sulla presentazione dei materiali organici semiconduttori, analizzando quelle che sono le principali differenze con i materiali inorganici, le caratteristiche dell'impacchettamento delle molecole, i metodi di crescita dei cristalli e i loro vantaggi nell'ambito dell'elettronica.

1.1 Cristalli organici

Per materiali organici si intendono tutti quei materiali provenienti dall'ambito della chimica organica, cioè tutti quei composti che si basano sul carbonio come principale elemento strutturale. La tipologia di solidi che si formano è la più varia: cristalli, policristalli o solidi amorfi. In modo più generale come solidi organici si intendono tutte quelle strutture che includono sistemi coniugati di elettroni π .

Il legame doppio fra due atomi di carbonio si può formare a causa dell'ibridazione sp^2 ; i tre orbitali degeneri, composti da un orbitale s e due orbitali p , sono complanari ed orientati ad un angolo di 120° l'uno rispetto all'altro. Questi legami (detti legami σ sono localizzati fra i due atomi di carbonio, mentre il quarto orbitale p_z rimane inalterato ed è diretto perpendicolarmente al piano formato dagli altri tre orbitali. A causa della sovrapposizione degli orbitali p_z di atomi vicini si forma un legame addizionale, il cosiddetto legame π , e una delocalizzazione della densità elettronica sopra e sotto il piano della molecola. Uno schema rappresentativo di questi legami si trova in Figura 1.1 dove è schematizzata una molecola di benzene, di cui, in un caso, sono messi in risalto i legami σ , nell'altro i legami π .

Comparando i due tipi di legame che troviamo in questo tipo di materiali riscontriamo che il contributo degli elettroni π nel tenere legata la molecola è decisamente più debole. Quindi i solidi molecolari che presentano sistemi coniugati di elettroni π posseggono energie di eccitazione di circa pochi eV, e assorbono ed emettono nel visibile (o nei vicini infrarosso e ultravioletto). Chiaramente più il sistema coniugato diventa

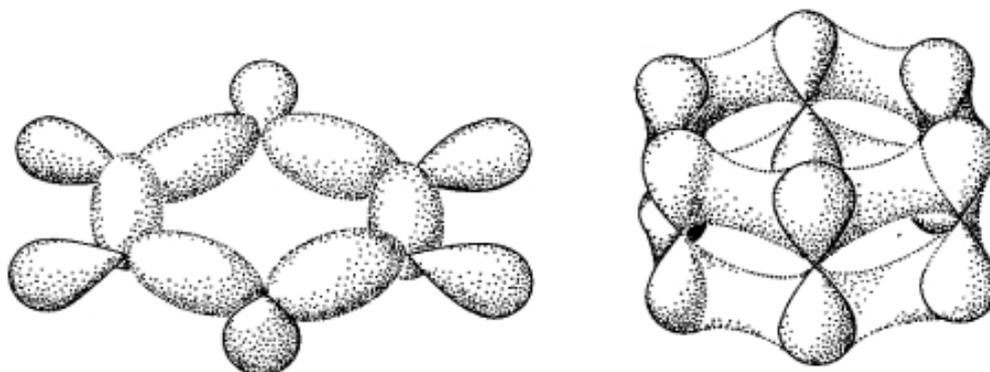


Figura 1.1: Schema dei legami σ (a sinistra) e dei legami π (a destra) [12].

esteso (cioè allungandosi la catena di molecole) più l'energia di eccitazione elettronica dell'assorbimento si abbassa.

La maggior parte delle proprietà fisiche dei solidi organici sono determinate dai sistemi di elettroni coinvolti nei legami π . Essi determinano le interazioni intermolecolari, poiché, a causa della facile polarizzabilità di questi elettroni, sono l'origine delle interazioni di tipo Van der Waals che tengono insieme i cristalli organici[12].

In particolare qui si vogliono analizzare i cristalli organici, ovvero tutti quei materiali organici che posseggono una struttura cristallina, la cui origine differisce in modo sostanziale dalla struttura cristallina tipica di un materiale inorganico.

Andando nello specifico, generalmente i cristalli inorganici (ad esempio Germanio o Silicio) sono caratterizzati da un legame di tipo covalente, cioè il legame si origina dalla condivisione di elettroni fra atomi vicini, un legame piuttosto intenso che, infatti, si manifesta in un alto punto di fusione. Invece i cristalli organici generalmente sono caratterizzati da un legame di tipo Van der Waals, ovvero deboli interazioni di dipolo elettrico fra molecole neutre con orbitali molecolari completamente occupati; molecole cioè che non possono instaurare nessun altro tipo di legame. Solidi molecolari di questo tipo in genere sono formati da un solo tipo di molecola e hanno, solitamente, bassa conducibilità elettronica e un basso punto di fusione.

Un altro esempio della complessità dei cristalli organici consiste nel fatto che la loro descrizione non si può limitare all'analisi della singola molecola, anzi lo studio dei solidi organici si basa su un approccio sovramolecolare, un approccio che veda il cristallo come una rete di connessioni, un *network*, formato da nodi (le molecole) e connessioni fra questi (i legami). Una descrizione non riduzionista di questo tipo cambia completamente il punto di vista: ora al centro dell'attenzione non vi è più la molecola in sé, ma il modo in cui le varie molecole si dispongono le une rispetto alle altre; potremmo dire la topologia del sistema. In parole semplici in una struttura cristallina organica la molecola perde di importanza, e conseguentemente la assumono le connessioni fra di esse. L'insieme è mag-

giore della somma delle parti. Questo concetto si esplicita nel modello chiave-serratura: il cristallo molecolare si considera formato da due elementi fondamentali (due molecole) che formano una struttura più complessa. Queste due molecole devono essere complementari, ovvero devono avere una geometria che permetta loro di rimanere vincolati via legami di tipo Van der Waals. Un esempio calzante di questo approccio è rappresentato dalla Figura 1.2 dove sono mostrate due molecole organiche: l'acido cianurico e la melamina. Queste due molecole, tramite legame a idrogeno, si possono unire a formare composti anche molto complessi come gli aggregati di Whitesides. Ovviamente dato il grande numero di legami a idrogeno, nonostante la loro debolezza, la coesione totale dell'aggregato risulta molto elevata. La formazione di questi legami è così efficiente perché:

1. ci sono relazioni spaziali favorevoli fra le due molecole;
2. i campi elettrostatici delle due molecole raggiungono un equilibrio stabile.

Queste condizioni di attrazione molecolare così efficienti si generano proprio dal principio precedentemente esposto della chiave-serratura [7].

1.2 Struttura cristallina

1.2.1 Legami di Van der Waals

Per interazioni di Van der Waals, anche chiamate interazioni dispersive, si intendono quelle interazioni fra due molecole elettricamente neutre e non polarizzate; ovvero l'interazione fra dipoli indotti da un dipolo transiente causato dalla fluttuazione della distribuzione di carica nella molecola. Un'interazione intermolecolare che comprenda anche questi termini può essere modellizzata con un potenziale del tipo Lennard-Jones:

$$U_{ij} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.1)$$

In Figura 1.3 è mostrato un tipico potenziale intermolecolare (modellizzato dalla 1.1); esso è caratterizzato da un termine repulsivo che va come la dodicesima potenza di $\frac{1}{r}$ e un termine attrattivo che va come la sesta potenza dello stesso fattore. Si vede chiaramente come ad una certa distanza r_0 si trovi un punto di minimo che corrisponde al punto di equilibrio dell'interazione intermolecolare; la distanza r_0 corrisponde circa alla distanza delle molecole all'equilibrio. Il potenziale rimane attrattivo fino all'infinito, scendendo a zero molto rapidamente; avvicinando ancora di più le molecole, invece, il potenziale diventa positivo (repulsivo) e cresce molto rapidamente, diventando una barriera di potenziale molto intensa. I termini repulsivi sono principalmente dovuti all'interazione coulombiana fra gli elettroni interni, all'interazione fra i nuclei degli atomi

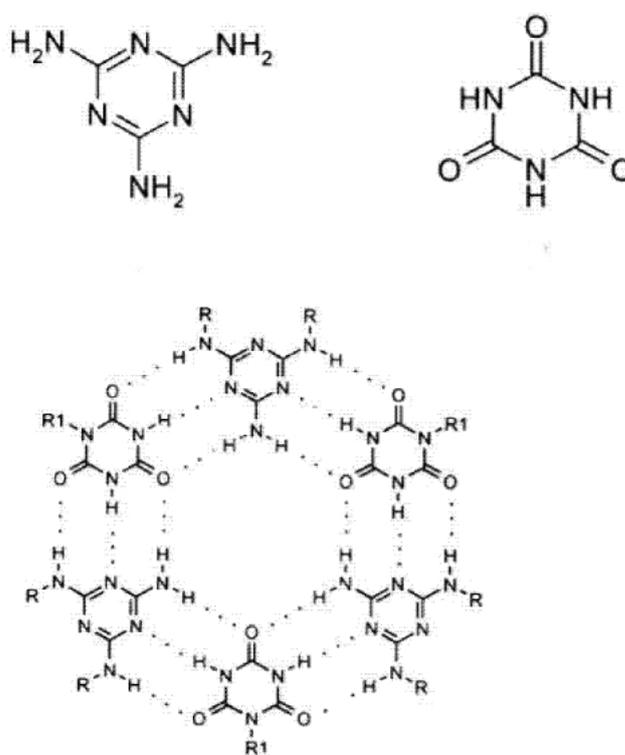


Figura 1.2: Un immagine di due molecole: l'acido cianurico ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$) e la melamina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$), che possono legarsi in un aggregato di Whitesides anche molto complesso (sotto)[7].

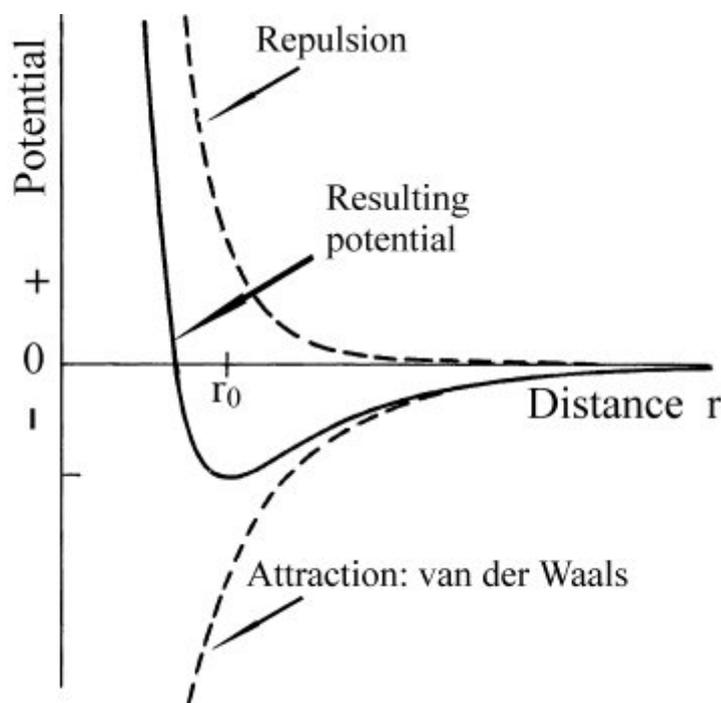


Figura 1.3: Curva di potenziale di Lennard-Jones [12].

adiacenti e al principio di Pauli. Questi effetti diventano sostanziali solamente a distanze molto piccole ma assumono intensità estremamente elevate: da qui la rappresentazione con la dodicesima potenza. I termini attrattivi di tipo dipolo-dipolo transiente invece sono molto deboli, e crollano a zero molto rapidamente all'allontanarsi delle due molecole: per questo li si modella come un termine alla sesta potenza.

Queste forze dispersive sono solitamente molto deboli, tuttavia a causa del loro numero il loro effetto diventa sostanziale, e contribuiscono a mantenere unito il cristallo organico. Le deboli interazioni molecolari, tuttavia causano una grande libertà di variazione nelle strutture cristalline e nelle proprietà da esse determinate, viste come funzioni delle variabili di stato: pressione, temperatura e campi elettromagnetici.

1.2.2 Impacchettamento

A causa della debolezza delle forze dispersive che tengono unite le varie molecole e della, al contrario, elevata intensità delle forze repulsive, è possibile fare l'assunzione che le molecole assumano l'impacchettamento più denso e vicino possibile. Questo principio, detto dell'impacchettamento stretto (*close packing*), assume che l'energia del reticolo sia minimizzata se le molecole si impacchettano in modo da essere circondate dal massimo

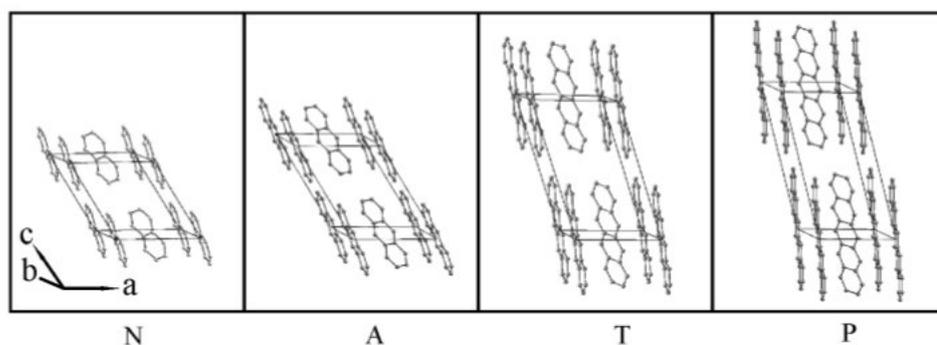


Figura 1.4: Un esempio di struttura cristallina a spina di pesce in quattro diversi composti organici: naftalene (N, $C_{10}H_8$), antracene (A, $C_{14}H_{10}$), tetracene (T, $C_{18}H_{12}$) e pentacene (P, $C_{22}H_{14}$) (nell'immagine sono stati eliminati gli atomi di idrogeno per chiarezza)[12].

numero possibile di primi vicini; o, in altre parole, il numero di interazioni di Van der Waals è il più grande possibile.

Un esempio della massimizzazione dei legami è fornita dalla Figura 1.4 dove è mostrata la struttura di quattro materiali organici: la disposizione è a spina di pesce e ciascuna molecola ha anche dieci primi vicini. Questo rende l'impacchettamento molto denso.

Dato che le posizioni delle molecole tendono a minimizzare l'energia del sistema, e questo accade massimizzando i legami con le altre molecole e la densità, allora la disposizione delle molecole sarà tale che ogni molecola si inserirà nello spazio vuoto tra le altre molecole.

In altre parole si può dire che queste strutture si basano sull'impacchettamento il più possibile efficiente di oggetti dalla forma irregolare; questo conduce inoltre alla conclusione che molecole di forma e dimensioni simili formeranno strutture cristalline simili; questo è vero se, chiaramente, la tipologia delle forze leganti è la stessa. Infatti se entrano in gioco interazioni anisotrope queste tendono a far deviare la struttura dal *close packing*, in particolare si riscontrano deviazioni locali dalla situazione-modello a causa di interazioni direzionali locali [6].

Un'interessante proprietà dei cristalli organici è inoltre la eccellente qualità delle superfici e delle interfacce: con una concentrazione di difetti e impurità estremamente bassa rispetto ad altri tipi di cristalli.

1.2.3 Proprietà di trasporto

In generale nei materiali organici si trovano tutti i tipi di comportamento conduttivo: isolanti, semiconduttori, conduttori e superconduttori; tutte queste proprietà sono interamente determinate dalla struttura molecolare e dalla struttura cristallina. Infatti si verifica sperimentalmente che la conduttività spazia su ordini di grandezza differenti anche per molecole molto simili [12]. Inoltre studiando più a fondo ci si accorge che

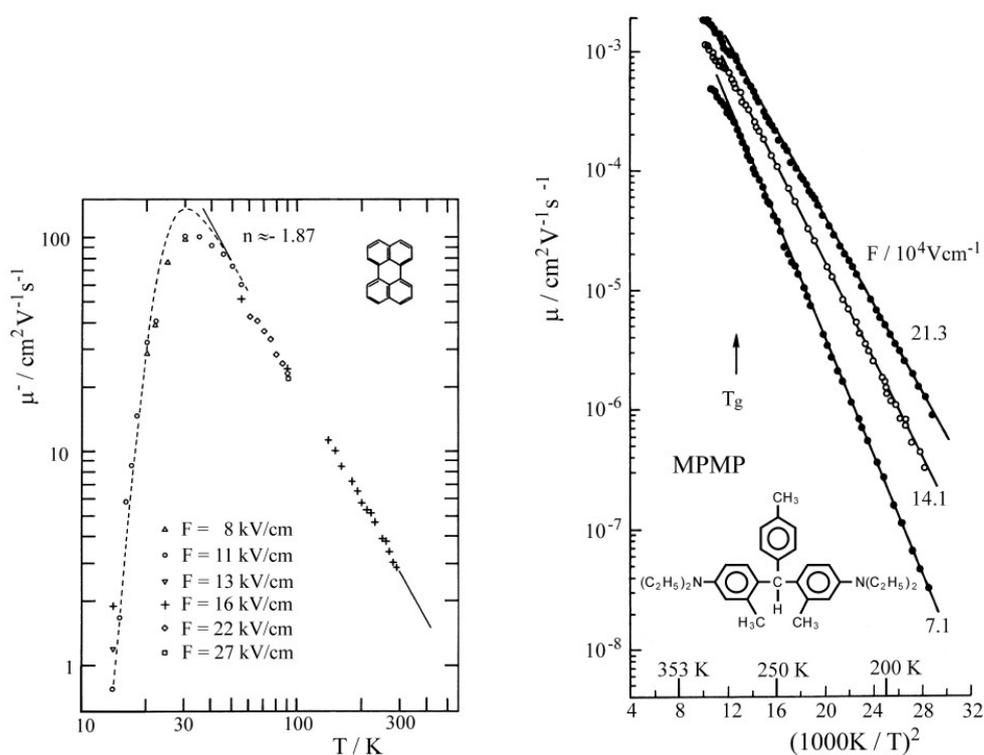


Figura 1.5: Nella figura di sinistra troviamo un grafico della dipendenza dalla temperatura della mobilità in un cristallo di perylene ($C_{20}H_{12}$), con un campo elettrico applicato obliquamente rispetto ai tre assi cristallografici: $\angle(\vec{F}, a) = 45^\circ$, $\angle(\vec{F}, b) = 66^\circ$, $\angle(\vec{F}, c) = 55^\circ$. Notare che per $30 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ la mobilità decresce aumentando la temperatura. Nella figura di destra abbiamo invece un grafico della mobilità in funzione della temperatura in un film disordinato di MPMP (bis(4-N-N-diethylamino-2-methylphenyl)-4-methylphenylmethane) dove si vede che al diminuire della temperatura la mobilità cala [12].

la conduttività elettrica dei cristalli è fortemente anisotropa: la maggior parte di essi sono monodimensionali rispetto alla loro conduttività, esiste spesso un asse preferenziale lungo il quale questa grandezza è sostanzialmente maggiore delle altre. In aggiunta a ciò la conduttività di alcuni di questi cristalli può variare di ordini di grandezza rispetto ad una piccola variazione di temperatura.

Un, ulteriore, interessante proprietà consiste nella eccezionale variabilità di questi materiali e nel fatto che le loro proprietà fisiche possono essere facilmente modificate da cambiamenti chimici molto piccoli.

In aggiunta a ciò i materiali organici presentano sia conduttività *band-like* sia *hopping*; cioè sia la conduttività elettrica causata dalla delocalizzazione dei portatori, sia la conduttività causata dai portatori localizzati nelle molecole che devono essere attivati termicamente. La conduttività *band-like* è tipica delle strutture cristalline, mentre la conduttività *hopping-like* è caratteristica dei materiali organici disordinati a film sottile. Questo si evince dai differenti ordini di grandezza della mobilità nei due casi (un ordine di grandezza inferiore nei solidi disordinati), nonché dalla differente dipendenza dalla temperatura: mobilità decrescente con la temperatura per i cristalli e mobilità crescente per i materiali amorfi. Queste proprietà sono ben evidenziate dai grafici nella Figura 1.5 dove sono confrontati gli andamenti delle mobilità in un solido cristallino (a sinistra) e in un film amorfo (a destra); si vede bene come partendo da una temperatura ambiente (circa 300 K) la mobilità del materiale cristallino cresca notevolmente. Nel caso del materiale amorfo si nota che la mobilità decresce al decrescere della temperatura, nonché il fatto che la mobilità sia ordini di grandezza al di sotto di quella del materiale cristallino.

Andando nello specifico si possono introdurre le relazioni che legano la mobilità alla temperatura, queste equazioni, nel caso della conduttività *band-like*, si possono stimare assumendo un tempo di rilassamento costante (τ) ed isotropo oppure un libero cammino medio costante ed isotropo (λ). In questi due casi le componenti tensoriali della mobilità possono essere espresse:

$$\mu_{ij} = \frac{e\tau \langle v_i v_j \rangle}{kT} \quad (1.2)$$

$$\mu_{ij} = \left(\frac{e\lambda}{kT} \right) \left\langle \frac{v_i v_j}{|\vec{v}(\vec{K})|} \right\rangle \quad (1.3)$$

Dove μ è la mobilità, e la carica dell'elettrone, T la temperatura assoluta, k la costante di Boltzmann, K il vettore d'onda, v_i rappresenta la i -esima componente vettoriale della velocità di gruppo $\vec{v}(\vec{K})$ e le parentesi angolari $\langle \rangle$ denotano la media sulla distribuzione di Boltzmann dei portatori di carica nella banda di conduzione [12].

Nel caso della conduttività *hopping* invece il modello più semplice è il cosiddetto modello di Bässler [12] secondo cui la mobilità, in regimi di basso campo elettrico applicato, è:

$$\mu = \mu_0 e^{-\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right]} \quad (1.4)$$

Dove:

$$T_0 = \frac{2\sigma}{3k} \quad (1.5)$$

E μ_0 è l'ipotetica mobilità nel limite $T \rightarrow \infty$, σ è la larghezza della funzione di distribuzione dei portatori di carica in energia e k è sempre la costante di Boltzmann.

1.3 Crescita cristalli

L'indubbio vantaggio dei cristalli organici semiconduttori nelle applicazioni all'elettronica è la relativa facilità con cui questi materiali possono essere sintetizzati in laboratorio, abbattendo notevolmente i costi di fabbricazione. Il procedimento con cui vengono cresciuti cristalli organici è detto cristallizzazione. Esistono differenti metodi di crescita: cristallizzazione da soluzione, cristallizzazione da fusione, per sublimazione, cristallizzazione idrotermica e solvotermica e cristallizzazione da fase solida. Di tutti questi metodi il più importante in questo contesto è la crescita da soluzione, poiché è il processo che abbatta maggiormente i costi di produzione del materiale, nonché quello applicato per la realizzazione dei cristalli che verranno studiati in dettaglio nel cap.3.

Usando un linguaggio più specifico la cristallizzazione è una reazione sovramolecolare in cui le proprietà del cristallo sono definite a partire dalle interazioni intermolecolari. Essa è una tecnica di separazione e purificazione, si tratta di una trasformazione di fase del primo ordine in cui un materiale solido è isolato da una soluzione, da un liquido, da un vapore o anche da un'altra fase solida [9].

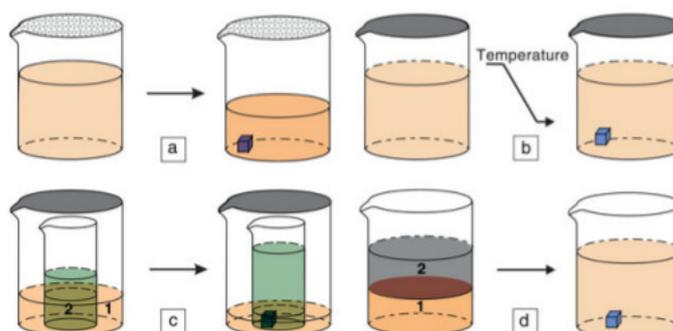


Figura 1.6: I quattro tipi di procedimenti di crescita da soluzione: a) evaporazione da solvente, b) raffreddamento lento, c) diffusione del vapore e d) diffusione liquido-liquido [6].

1.3.1 Cristallizzazione da soluzione

La cristallizzazione da soluzione consiste nella cristallizzazione di un composto organico dissolto in un solvente [9].

Metodo di evaporazione da solvente

Questo metodo è forse il più semplice, il più efficiente e il più usato. È schematizzato nella Figura 1.6(a). Consiste nel disciogliere il composto in un solvente organico inerte, come cloroformio, toluene o benzene; la soluzione viene lasciata esposta all'aria e il solvente evapora lentamente formando una soluzione supersatura. A questo punto all'interno della soluzione si formano spontaneamente dei nuclei che crescendo diverranno i semi dei cristalli più grandi.

Metodo a raffreddamento lento

Questo metodo è adeguato per quei semiconduttori organici la cui solubilità non è molto elevata a temperatura ambiente, ma cambia considerevolmente con la temperatura. Sfruttando questa proprietà si può riscaldare il sistema in modo da disciogliere il materiale al punto da formare una soluzione supersatura, se, a questo punto, la temperatura viene lentamente abbassata si formeranno spontaneamente dei semi che crescendo realizzeranno i cristalli. Figura (1.6(b)). Il processo può essere più volte ripetuto facendo oscillare la temperatura in modo tale che soltanto una piccola frazione del materiale si dissolva e cristallizzi in un periodo di oscillazione.

Metodo di diffusione del vapore

Questo procedimento è usato per crescere materiali che abbiano un'alta solubilità in solventi organici, ma molto bassa in altri solventi. Il materiale viene disciolto in un buon solvente, ma non in condizioni tali da formare una soluzione satura. La soluzione, dentro un contenitore, viene poi posta in un contenitore più grande, pieno di un cattivo solvente però molto volatile (Figura 1.6(c)). Quando il tutto viene sigillato il solvente volatile evapora e diffonde nel contenitore più piccolo formando una soluzione supersatura che conduce alla cristallizzazione.

Metodo di diffusione liquido-liquido

In questo metodo vengono usati due strati di solventi in cui la solubilità del materiale sia diversa come mostrato nella Figura 1.6(d). Il materiale viene disciolto nel solvente ad alta solubilità formando una soluzione satura; lo strato di solvente a bassa solubilità diffonde quindi nell'altro in modo da produrre una soluzione satura nell'interfaccia fra i due strati. Qui cristallizza il materiale.

1.3.2 Cristallizzazione da fusione

La maggior parte dei solidi organici ha un punto di fusione relativamente basso: intorno ai 200°C. Se il solido non si decompone scaldandosi e fondendosi, allora si può far cristallizzare tramite raffreddamento del materiale fuso. Se la solubilità della sostanza è molto bassa allora questo procedimento è preferibile per la cristallizzazione. Lo si preferisce quando l'evaporazione della soluzione è influenzata da impurità non eliminabili che minano la purezza del cristallo [9].

Metodo Bridgman

Questo metodo (utile per la produzione di cristalli di grandi dimensioni) consiste in un'ampolla di quarzo riempita da polvere di materiale; questa viene sigillata sottovuoto e sottoposta ad un gradiente di temperatura. Quindi i nuclei del cristallo si formano all'estremità dell'ampolla e si propagano attraverso il materiale fuso. Se il gradiente di temperatura non è troppo brusco e le solubilità sono abbastanza diverse è possibile separare il cristallo dalle impurità depositate. A causa del fatto che l'ampolla è sigillata la purificazione chimica è meno efficiente, quindi è opportuno effettuarla prima della cristallizzazione con altri metodi.

1.3.3 Sublimazione

In questo processo, come indica il nome, un composto solido viene scaldato e passa direttamente alla fase aeriforme, senza passare per quella liquida; quindi si formano dei cristalli quando il vapore passa su una superficie fredda. Questo metodo può essere applicato per crescere cristalli tenendo conto che la pressione di vapore della molecola d'interesse deve essere alta, mentre quella delle impurità deve essere significativamente più bassa. Il processo di sublimazione permette di separare una molecola organica volatile in una forma molto pura, mantenendo il sublimatore ad una temperatura più bassa della temperatura di evaporazione. Solitamente la temperatura ambiente è sufficientemente fredda per permettere la condensazione del vapore [6].

1.3.4 Cristallizzazione idrotermica e solvotermica

Il termine solvotermico si riferisce ad un processo dove la cristallizzazione avviene in presenza di un solvente a temperature maggiori della temperatura di ebollizione dello stesso. La reazione avviene in un contenitore chiuso detto reattore idrotermico o autoclave. Aumentando la temperatura aumenta la pressione di vapore e diminuiscono la viscosità e la costante dielettrica relativa del solvente; questo causa una maggiore mobilità delle molecole del soluto. In pratica aumentando la temperatura aumenta la solubilità di una sostanza [6].

1.3.5 Cristallizzazione da una fase solida

Fin'ora sono stati discussi processi di cristallizzazione da liquido, soluzione o vapore; tuttavia una significativa caratteristica della nucleazione di un nuovo composto da una fase solida è l'importanza della cooperatività nel cristallo. In una trasformazione di fase in un solido quello che accade ad una molecola è influenzato da quello che accade ai suoi vicini. Si ritiene che quando una nuova fase si generi per nucleazione da quella vecchia questo avvenga tramite una transizione del primo ordine; questo processo è influenzato dai difetti, a seconda della loro natura la formazione della nuova fase può avvenire a temperature differenti e crescere a differenti velocità. Un esempio di reazione a stato solido è la trasformazione: *Single Crystal to Single Crystal* (SCSC). la peculiarità di questo metodo consiste nel fatto che il reagente è un cristallo del tipo a cristallo singolo (*Single Crystal*) e conduce ad un prodotto, anch'esso un cristallo dello stesso tipo. Caratteristico di questo processo è anche il mantenimento dell'integrità del cristallo durante il processo [6].

1.4 Vantaggi dei cristalli organici

Uno dei campi in cui i materiali organici (in particolare semiconduttori) hanno trovato importanti applicazioni è quello dell'elettronica. In particolare i cristalli singoli sono stati sfruttati per la realizzazione di transistor ad effetto di campo organici (o *Organic Field Effect Transistor*, OFET). Questi dispositivi hanno raggiunto un livello di prestazioni discreto: la mobilità delle lacune in OFET di tipo p, realizzati con cristalli singoli di Rubrene, raggiunge i $20 \frac{cm^2}{Vs}$ a temperatura ambiente [11]. Un valore già sufficiente per un certo numero di applicazioni, seppur ancora estremamente più basso del valore di μ in FET (*Field Effect Transistor*, transistor ad effetto di campo) di Silicio ad alta purezza a cristallo singolo: $\sim 500 \frac{cm^2}{Vs}$, usati nell'elettronica ad alta velocità [11]. Nel caso degli OFET a cristallo singolo di tipo n i valori raggiunti si fermano a pochi $\frac{cm^2}{Vs}$ [11].

Un'ulteriore applicazione dei semiconduttori è la fabbricazione di OLED (*Organic Light Emitting Diode*), cioè dispositivi LED (*Light Emitting Diode*) che si basano sulle proprietà di elettroluminescenza (la capacità di emettere luce se percorsi da una corrente elettrica) di alcuni materiali organici. Inoltre si sono trovate applicazioni anche nel campo dei dispositivi fotovoltaici, agevolati dalle buone proprietà degli eccitoni che si formano in questi materiali: essi hanno una vita media abbastanza lunga ($\sim 100 \mu s$) e una lunghezza di diffusione di alcuni μm [11].

Inoltre, proprio grazie alle loro buone risposte agli stimoli ottici, sono stati studiati i comportamenti di questi materiali nell'intenzione di svilupparne dei sensori, come ad esempio dei rivelatori di raggi x [8].

Nonostante le prestazioni di questi dispositivi siano ancora lontane da quelle che presentano le loro controparti inorganiche già in commercio, esistono diversi vantaggi

che alimentano lo studio in questo campo. Principale vantaggio è rappresentato dall'abbattimento dei costi che è possibile ottenere tramite un'elettronica organica: come si è visto, possono essere sintetizzati facilmente in laboratorio, attraverso procedimenti poco costosi e tutto sommato piuttosto semplici, cristalli di un elevato grado di purezza. Un altro vantaggio è costituito dalla possibilità di realizzare dispositivi flessibili e leggeri, che si adattano meglio alle superfici rispetto ai rigidi e pesanti componenti inorganici.

Capitolo 2

Modello SCLC

Il modello applicato per lo studio delle proprietà di trasporto nei semiconduttori organici è il modello *Space Charge Limited Current* o SCLC. Il modello verrà presentato e discusso nell'approssimazione *bulk*, ovverosia si assumerà che lo spessore del materiale abbia una dimensione comparabile con quelle degli altri parametri. In modo più preciso la validità dell'approssimazione dipenderà dal rapporto fra lo spessore del cristallo e la distanza fra gli elettrodi: $\frac{h}{L} \gg 1$. Oppure, volendo essere ancora più precisi, si può applicare l'approssimazione se: $(\frac{9}{8}) (\frac{h}{L}) \gg \frac{2}{\pi}$ [4]. Verrà presentata soltanto questo tipo di analisi poiché i cristalli su cui si effettueranno le analisi rispettano queste condizioni.

2.1 Legge di Mott-Gurney

Il modello cerca di descrivere l'andamento della corrente che scorre in un semiconduttore organico, in funzione della tensione applicata, dei parametri geometrici e delle proprietà fisiche. L'andamento della densità di corrente è lineare, cioè ohmico, a basse tensioni, ad un certo valore cresce molto rapidamente per poi assestarsi su un regime quadratico. Come si vede da un esempio di grafico in figura 2.1 tratto dall'articolo Di Braga et al. [4] La legge che descrive l'andamento quadratico è la legge di Mott-Gurney (o legge di Child):

$$J = \frac{8}{9} \varepsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (2.1)$$

Dove J è la densità di corrente, ε la costante dielettrica, μ è la mobilità intrinseca, V è il potenziale e L la distanza tra gli elettrodi. È interessante notare come questa formula leghi grandezze facilmente misurabili (tensione, densità di corrente, parametri geometrici) alla mobilità, permettendo così di misurarla tramite una semplice analisi dei dati sperimentali. Tuttavia dopo la regione ohmica e prima della regione descritta dalla legge di Child c'è una fase dominata dalle trappole in cui la mobilità viene fortemente influenzata ed è necessario sostituirla con una mobilità efficace:

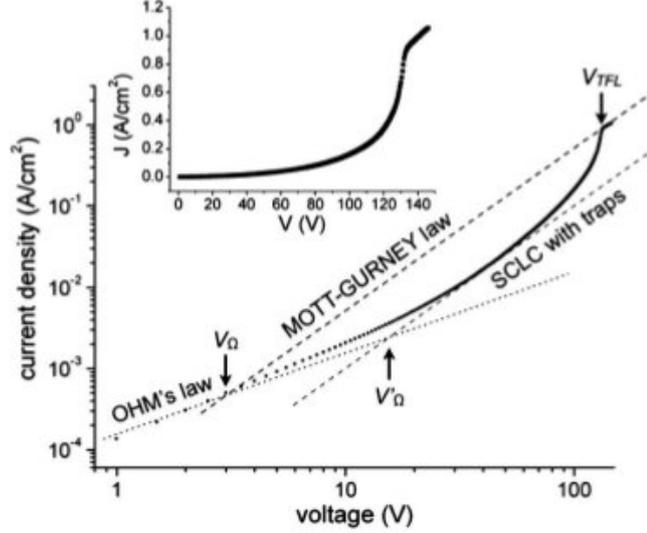


Figura 2.1: Esempio dell'andamento della relazione corrente-tensione in un cristallo organico [4].

$$J = \frac{8}{9} \varepsilon \mu_{eff} \frac{V^2}{L^3} \quad (2.2)$$

La cui espressione verrà ricavata durante la trattazione. Queste formule sono ricavabili dalle leggi fondamentali dell'elettromagnetismo, sfruttando qualche approssimazione.

2.2 Sviluppo del modello

Il modello parte dallo studio di un parallelepipedo di materiale semiconduttore drogato, di lunghezza L , soggetto ad una differenza di potenziale V applicata a due contatti ohmici di dimensioni trascurabili. Il circuito è schematizzato in figura 2.2.

2.2.1 Approssimazioni

Si assume che la corrente sia dovuta interamente a portatori negativi (elettroni) e che le correnti di diffusione siano trascurabili. Sia il semiconduttore drogato con N_d atomi

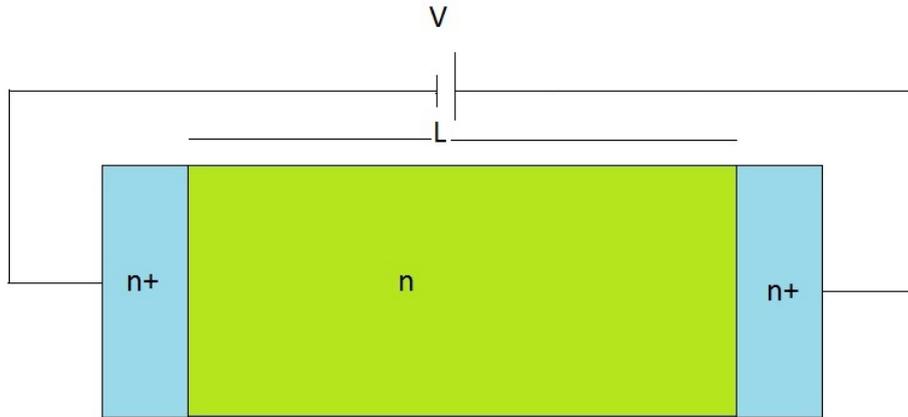


Figura 2.2: Schema semplificato del sistema preso in esame, le due giunzioni sono n^+ e sono di dimensioni trascurabili.

donatori per unità di volume, con una dimensione (lunghezza) molto maggiore delle altre due; si assume che nel materiale la corrente sia influenzata dalla presenza di trappole: parte degli elettroni vengono iniettati direttamente nella banda di conduzione e una parte non trascurabile occupa gli stati di trappola. Questi ultimi non sono liberi di muoversi e quindi non contribuiscono alla corrente, mentre entrambi contribuiscono alla caduta di potenziale. Assumiamo che i donatori quindi siano compensati da una densità di accettori N_a , con n_0 la densità di carica mobile (quella nella banda di conduzione). Assumiamo che gli stati accettori siano tutti occupati e che invece, all'equilibrio, gli stati donatori occupati n_{d0} siano: $n_{d0} = N_d - N_{d0}^+$, dove $N_d - N_{d0}^+$ sono rispettivamente la densità di donatori e la densità di donatori ionizzati all'equilibrio. . La densità di carica iniettata $n_i(x)$ è data da due termini: uno che rappresenta gli elettroni iniettati liberi e uno che rappresenta quelli iniettati in stati donatori. $n_i(x) = n_f(x) + n_t(x)$. Quindi la densità di carica mobile $n(x)$ è data da: $n(x) = n_0 + n_f$, cioè quella all'equilibrio più quella iniettata nella banda di conduzione; quella che occupa stati donatori invece: $n_d(x) = n_{d0} + n_t(x)$, cioè è la somma della densità di carica intrappolata presente all'equilibrio più quella che viene iniettata negli stati donatori.

Ora si devono quindi impostare le equazioni di continuità e di Poisson, che vanno risolte contemporaneamente in modo consistente l'una con l'altra. Questo verrà prima fatto nel caso limite di assenza di trappole e successivamente ridurremo l'approssimazione.

2.2.2 Caso senza trappole

In questa particolare circostanza assumiamo che tutti gli elettroni vengano iniettati nella banda di conduzione, cioè la carica iniettata negli stati donatori è molto minore di quella iniettata nella banda di conduzione. Questa condizione è chiamata *trap filled limit* o limite di trappole libere; in pratica assumiamo che le trappole presenti siano state completamente occupate. Nel materiale a qualunque potenziale applicato corrisponde un campo elettrico \vec{E} che induce una densità di corrente \vec{J} ; ora, se assumiamo che \vec{J} sia piccola, allora il campo elettrico sarà uniforme lungo tutta la lunghezza del materiale e pari a $E = \frac{V}{L}$ quindi riotteniamo la legge di Ohm:

$$J = qn_0\mu\frac{V}{L} \quad (2.3)$$

La carica iniettata si distribuisce lungo la lunghezza del semiconduttore cosicché il campo elettrico al catodo ($x = 0$) è $E(0) = 0$ e cresce monotonamente fino all'anodo ($x = L$). La continuità della corrente richiede che la densità di carica iniettata n_i cresca allo stesso modo in verso opposto dall'anodo al catodo. Nel caso di bassa iniezione, $Q_i < qn_0L$ dove Q_i è la carica totale iniettata e qn_0L la carica totale presente a $V = 0$, la densità di carica si concentra per la maggior parte sul catodo e il comportamento del materiale differisce soltanto di poco dall'andamento ohmico come si può vedere nella parte sinistra della figura 2.1 o nella medesima regione del grafico 2.3.

Regime ad alta corrente

Consideriamo ora il caso in cui la densità di carica iniettata superi quella termica, chiaramente il trasporto cessa di essere ohmico ed entriamo nel regime descritto dalla legge di Mott-Gurney dove la relazione corrente-tensione è dominata dalla carica spaziale. Il potenziale a cui questo avviene è detto potenziale di *crossover* e si approssima come il potenziale V_x a cui la carica iniettata è uguale alla carica termica:

$$Q_i = qn_0L \quad (2.4)$$

$$Q_i = \varepsilon E \quad (2.5)$$

$$Q_i = \varepsilon \left(\frac{V}{L} \right) \quad (2.6)$$

$$qn_0 = \varepsilon \left(\frac{V}{L} \right) \quad (2.7)$$

$$V_x = \frac{qn_0L^2}{\varepsilon} \quad (2.8)$$

Quindi impostiamo l'equazione di continuità della corrente e l'equazione di Poisson ($v(x)$ è la velocità dei portatori):

$$J = qn(x)v(x) \simeq qn_i(x)v(x) \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{qn_i(x)}{\varepsilon} \quad (2.10)$$

Che vanno risolte simultaneamente per ottenere la caratteristica corrente tensione cercate. Nell'equazione 2.9 abbiamo approssimato la densità di carica come solo densità di carica iniettata, trascurando la densità di carica termica: $n_i \gg n_0$. Queste due equazioni possono essere facilmente combinate insieme in un'unica equazione:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{J}{v(x)\varepsilon} \quad (2.11)$$

Questa equazione può essere facilmente risolta nel caso in cui la velocità cresca in maniera monotona con il campo elettrico $v = -\mu E$; ricordando la definizione del potenziale $-\frac{\partial V}{\partial x} = E(x)$ otteniamo (applicando la condizione al contorno $E(0)=0$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial x} &= \frac{J}{-\varepsilon\mu E} \\ \int_0^E E dE &= \int_0^x \frac{J dx}{\varepsilon\mu} \\ E &= -\sqrt{\frac{2Jx}{\varepsilon\mu}} \\ V = -\int_0^E E dx &= \int_0^L \sqrt{\frac{2Jx}{\varepsilon\mu}} dx = \frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{2J}{\varepsilon\mu}\right)} L^3 \\ V^2 &= \frac{4}{9} \left(\frac{2J}{\varepsilon\mu}\right) L^3 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Quindi ricavando J :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon\mu \frac{V^2}{L^3} \quad (2.13)$$

Riotteniamo quindi la legge di Mott-Gurney 2.1. In sostanza è stato dimostrato che in un solido in assenza di trappole la corrente varia con il quadrato del potenziale e inversamente al cubo della distanza quando la relazione fra velocità e campo elettrico è lineare. Inoltre è possibile derivare le espressioni del campo elettrico e della densità di carica iniettate dai calcoli precedenti:

$$E(x) = -\sqrt{\frac{2J}{\varepsilon\mu}} x^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

$$n_i(x) = \sqrt{\frac{\varepsilon J}{2q^2 \mu}} x^{-\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

L'andamento della caratteristica corrente-tensione è mostrato nella figura 2.3: all'inizio la corrente segue da vicino la legge di Ohm, finché la tensione non raggiunge il valore di *crossover* V_x , a cui la carica iniettata diventa maggiore di quella termica, dopo la quale la corrente cresce seguendo la legge di Mott-Gurney.

Regime a bassa corrente

Per capire come si comporta la caratteristica corrente-tensione in modo più dettagliato rispetto a quanto fatto finora (soprattutto la fase di transizione tra i due regimi) sarebbe necessario risolvere le due equazioni (di continuità della corrente e di Poisson) in modo esatto:

$$J = q [n_i(x) + n_0] \mu E(x) \quad (2.16)$$

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{-qn_i(x)}{\varepsilon} \quad (2.17)$$

Tuttavia ciò è evidentemente impossibile in maniera analitica, è possibile al massimo una soluzione numerica. Tuttavia è interessante (e utile) derivare una soluzione approssimata che mostri come si può ottenere una relazione abbastanza precisa che si riconduce al caso ohmico per piccole correnti. Il metodo usato per questo calcolo è chiamato metodo dell'Approssimazione Regionale e consiste in quanto segue. La carica mobile è: $n(x) = n_i(x) + n_0$; se la corrente J non è troppo alta allora esiste un punto x_1 della barra in cui $n_i(x_1) = n_0$. L'approssimazione assume che a sinistra di x_1 la densità di carica sia $n(x) = n_i(x) + n_0 \simeq n_i(x)$ e a destra di x_1 sia $n(x) = n_i(x) + n_0 \simeq n_0$.

A basse correnti la carica iniettata è molto piccola, x_1 è molto vicino al catodo ($x = 0$), e l'andamento è molto vicino a quello della legge di Ohm; aumentando J aumenta la carica iniettata nel materiale e x_1 si sposta verso l'anodo ($x = L$). Ad un certo valore di corrente J_{cr} tale per cui $x_1 = L$, e per tutti i valori superiori, il risultato dell'approssimazione è identico a quello della Legge di Mott-Gurney.

A questo punto si divide la barra in due regioni: la regione I in cui $0 \leq x \leq x_1$ e la regione II in cui $x_1 \leq x \leq L$. Quindi approssimiamo le due equazioni nelle due regioni nel seguente modo: nella regione I

$$J = qn_i(x)\mu E(x) \quad (2.18)$$

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{-qn_i(x)}{\varepsilon} \quad (2.19)$$

Con le condizioni al contorno $E(0)=0$ e $n_i(x_1) = n_0$ e nella regione II

$$j = qn_0\mu E(x) \quad (2.20)$$

$$\frac{dE(x)}{dx} = 0 \quad (2.21)$$

Ovviamente le due soluzioni devono raccordarsi in x_1 , pertanto si richiede che il campo elettrico sia continuo in quel punto: $E_I(x_1) = E_{II}(x_1)$. Ora poiché le equazioni nella regione I sono identiche a quelle usate per derivare la legge di Mott-Gurney (equazioni 2.9 e 2.10) si otterranno le stesse soluzioni per il campo elettrico e per la densità di carica. Quindi con le equazioni 2.14 e 2.15 sostituendo n_0 a n_i quando $x = x_1$ si ottiene un'espressione per x_1 :

$$x_1 = \frac{\varepsilon J}{2q^2 n_0^2 \mu} \quad (2.22)$$

e dato che quando $x_1 = L$ $J = J_{cr}$ possiamo trovare un'espressione anche per J_{cr} :

$$J_{cr} = \frac{2q^2 n_0^2 \mu L}{\varepsilon} \quad (2.23)$$

Volendo ora trovare una relazione corrente-tensione anche nel caso $J < J_{cr}$, cominciamo con il calcolare il potenziale a partire dal campo elettrico in entrambe le regioni cioè:

$$E_I(x) = -\sqrt{\frac{2J}{\varepsilon\mu}} x^{\frac{1}{2}} \quad x \leq x_1 \quad (2.24)$$

$$E_{II}(x) = E_I(x_1) \quad x \geq x_1 \quad (2.25)$$

Il potenziale è quindi:

$$\begin{aligned} V &= -\int_0^L E(x)dx = -\int_0^{x_1} E_I(x)dx - \int_{x_1}^L E_I(x_1)dx \\ &= \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2J}{\varepsilon\mu}} x_1^{\frac{3}{2}} + \sqrt{\frac{2J}{\varepsilon\mu}} x_1^{\frac{1}{2}} [L - x_1] \end{aligned} \quad (2.26)$$

Quindi sostituendo l'espressione 2.22 di x_1 otteniamo una relazione che lega corrente e tensione per $J < J_{cr}$, ovvero sia otteniamo una stima dell'andamento della corrente prima del regime quadratico:

$$J - \frac{1}{6} \frac{\varepsilon}{q^2 n_0^2 \mu L} J^2 = qn_0\mu \frac{V}{L} \quad (2.27)$$

Vediamo quindi come questa relazione per valori piccoli di J tenda asintoticamente alla legge di Ohm:

$$J = qn_0\mu\frac{V}{L} = qn_0\mu E = \sigma E \quad (2.28)$$

Un grafico della soluzione approssimata e di quella esatta si trova nella Figura 2.3. In questa immagine si può notare come la soluzione approssimata sia accettabilmente vicina alla soluzione numerica. Le uniche differenze importanti sono una lieve sottostima delle deviazioni dalla legge di Ohm a bassa corrente, e una più importante sottostima della regione di transizione fra i due regimi. Non eccessivamente grande è anche la differenza fra la legge di Mott-Gurney e la soluzione esatta. Da ciò si evince che l'approssimazione è molto buona lontano dalla regione di transizione.

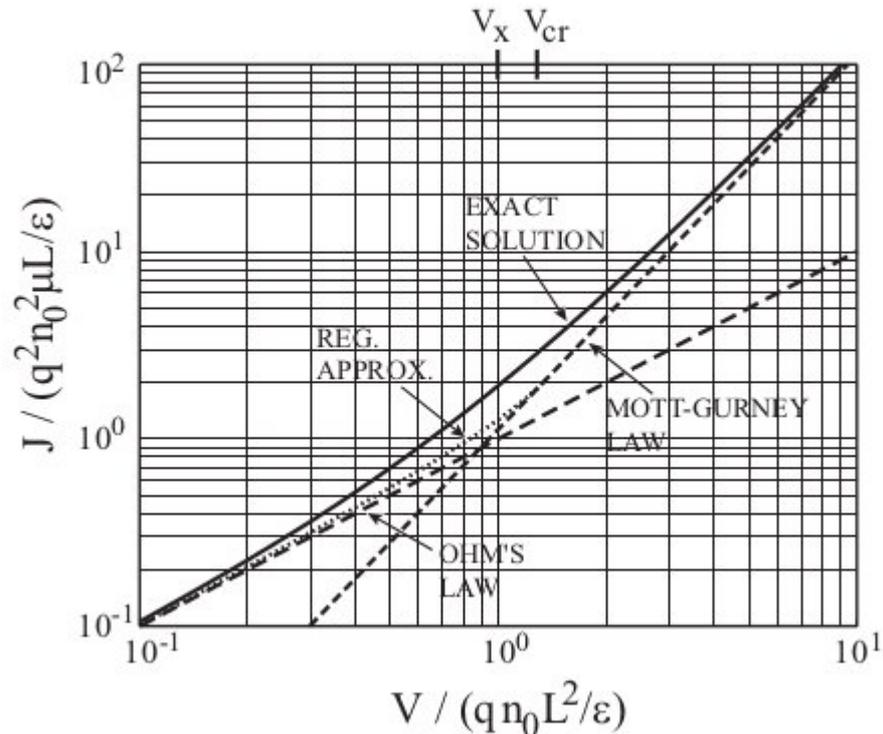


Figura 2.3: Esempio di caratteristica corrente-tensione normalizzata, V_x è la tensione di *crossover* e V_{cr} è la tensione corrispondente alla J_{cr} [3].

2.2.3 Caso con trappole

In questa trattazione ci si limiterà allo studio dei materiali in cui gli stati donatori sono poco profondi, cioè donatori nella situazione in cui livello di Fermi è più basso del

livello delle trappole all'equilibrio. Non appena viene applicato un potenziale al materiale viene iniettata della carica e, quindi, si alza il quasilivello di Fermi. Quindi le equazioni che determinano l'andamento del sistema sono:

$$n_0 = N_C e^{-\beta(E-C-E_F)} \quad (2.29)$$

$$n(x) = N_C e^{-\beta[E_C - E_{QF}(x)]} \quad (2.30)$$

$$n_{d0} = N_d e^{-\beta(E_d - E_F)} \quad (2.31)$$

$$n_d(x) = N_d e^{-\beta[E_d - E_{QF}(x)]} \quad (2.32)$$

$$n_f(x) = n(x) - n_0 \quad (2.33)$$

$$n_t(x) = n_d(x) - n_{d0} \quad (2.34)$$

Dove β è $\frac{1}{kT}$, E_C è il limite inferiore della banda di conduzione, E_F è il livello di Fermi, $E_{QF}(x)$ è il quasilivello di Fermi sotto iniezione (che a causa della non uniformità della distribuzione di carica è funzione della posizione) e N_C la densità di portatori nella banda di conduzione.

A questo punto si può introdurre un fattore θ definito come:

$$\theta = \frac{n(x)}{n_d(x)} = \frac{N_C}{N_d} e^{-\beta(E_C - E_d)} \quad (2.35)$$

dove nella seconda uguaglianza sono state sfruttate le equazioni 2.31 e 2.33

A questo punto, come fatto in precedenza, si vuole ottenere la relazione corrente-tensione impostando l'equazione di continuità e l'equazione di Poisson e risolvendole con le opportune condizioni al contorno. A bassi livelli di iniezione si riotterrà il comportamento ohmico, pertanto ci si concentrerà sull'alto livello di iniezione corrispondente ad una densità di cariche mobili maggiore di quella di *background*. Le equazioni da risolvere sono quindi:

$$J = qn(x)\mu E(x) \simeq qn_f(x)\mu E(x) \quad (2.36)$$

$$\frac{dE}{dx} = \frac{-q[n_f(x) + n_t(x)]}{\varepsilon} = \frac{-qn_f(x)}{\varepsilon} \left[1 + \frac{1}{\theta}\right] \quad (2.37)$$

La soluzione si può trovare inserendo la 2.36 nella 2.37 ottenendo:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{-q}{\varepsilon} \left(1 + \frac{1}{\theta}\right) \frac{J}{q\mu E(x)} \quad (2.38)$$

Quindi:

$$\int_0^E dE = - \int_0^x \left(1 + \frac{1}{\theta}\right) \frac{J}{\varepsilon\mu} dx$$

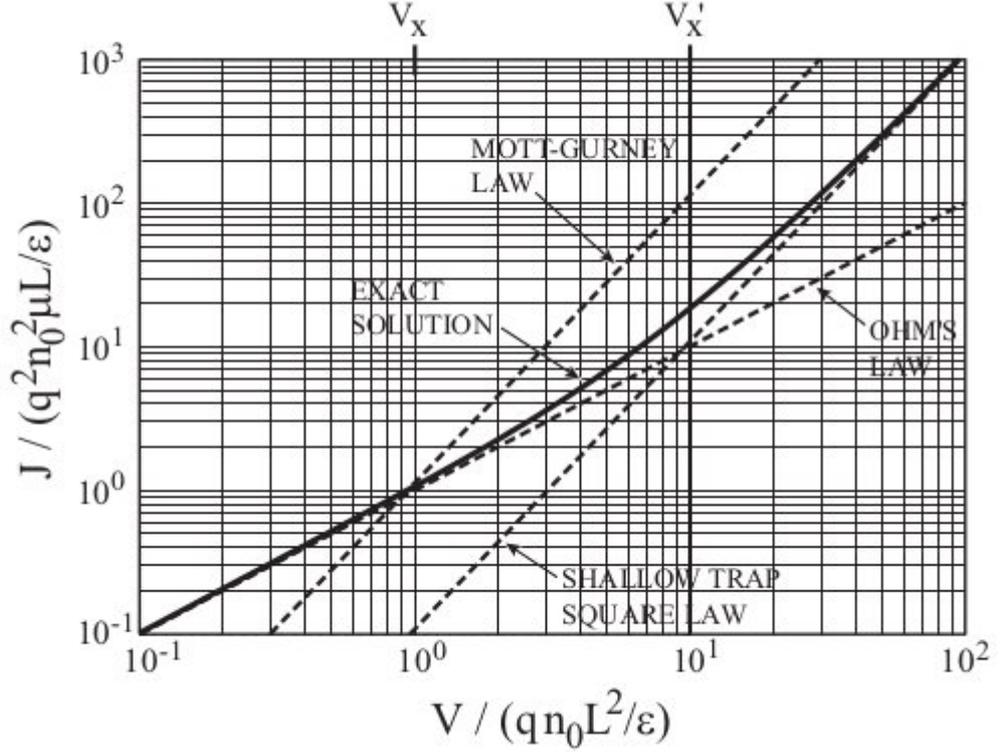


Figura 2.4: Grafico che mostra l'andamento della caratteristica corrente-tensione esatta e nel caso approssimato. V_x e $V_{x'}$ sono rispettivamente la tensione in cui la soluzione lineare si raccorda con la legge di Mott-Gurney e la tensione in cui la legge di Ohm si raccorda alla soluzione in presenza di trappole[3].

$$\begin{aligned}
 -E &= \frac{dV}{dx} = \sqrt{2 \left(1 + \frac{1}{\theta}\right) \frac{J}{\epsilon\mu} x} \\
 V &= \int_0^L \sqrt{\left(1 + \frac{1}{\theta}\right) \frac{2J}{\epsilon\mu} x^{\frac{1}{2}} dx} = \frac{2}{3} \sqrt{\left(1 + \frac{1}{\theta}\right) \frac{2J}{\epsilon\mu}} L^{\frac{3}{2}} \\
 V^2 &= \frac{4}{9} \left(\frac{\theta + 1}{\theta}\right) \frac{2J}{\epsilon\mu} L^3
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

Perciò la soluzione è:

$$J = \frac{9}{8} \left(\frac{\theta}{\theta + 1}\right) \epsilon\mu \frac{V^2}{L^3} \tag{2.40}$$

Quindi studiando i casi limite $\theta \gg 1$ e $\theta \ll 1$ si ottengono interessanti risultati. Quando $\theta \gg 1$ cioè $n_f \gg n_t$, l'equazione 2.40 si riduce alla 2.1 in quanto le trappole

hanno un effetto trascurabile sul sistema. Nell'altro caso limite $\theta \ll 1$ la caratteristica corrente-tensione è dominata dalle trappole e la 2.40 diventa:

$$J = \theta \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (2.41)$$

che è possibile identificare con la 2.2, e perciò possiamo identificare la mobilità efficace:

$$\mu_{eff} = \theta \mu$$

Un grafico che mostra l'andamento descritto dal modello è presentato nella Figura 2.4. Si vede come la presenza di trappole poco profonde sposti la curva della legge quadratica a tensioni più alte e possiamo identificare due punti: V_x e $V_{x'}$ che identificano il punto in cui la soluzione devia dalla legge di Ohm e il punto dove la soluzione si raccorda alla legge quadratica parallela alla legge di Mott-Gurney. In questo caso la soluzione approssimata devia molto poco dalla soluzione esatta e differenze sostanziali si apprezzano, ancora una volta, nella regione di transizione.

In pratica l'effetto delle trappole è quello di ridurre la mobilità (e quindi la corrente) di un fattore θ . Queste equazioni verranno usate per la determinazione di vari parametri nei semiconduttori organici.

A questo punto è utile sottolineare il fatto che questo modello, pur essendo stato sviluppato a partire da un materiale ad alta resistività generico, si adatta molto bene anche ai materiali semiconduttori organici (che sono il principale argomento di questa trattazione) e ne permette lo studio e l'estrapolazione di importanti proprietà fisiche. In particolare questo modello verrà applicato per ricavare la mobilità intrinseca dei cristalli analizzati studiando le loro caratteristiche corrente-tensione. Dalle curve sperimentali che ben si adattano alla curva teorica si identificherà la tensione V_{TFL} , che rappresenta la tensione di passaggio tra la fase di transizione e il regime quadratico, e la si inserirà nella legge di Mott-Gurney (con la corrispondente corrente misurata) ponendo $\theta = 1$ in modo che, conoscendo tutti i parametri geometrici, si possa ricavare la mobilità invertendo la formula:

$$\mu = \frac{9 J}{8 \varepsilon} \frac{L^3}{V_{TFL}^2} \quad (2.42)$$

Capitolo 3

Analisi dei cristalli organici

In questo capitolo verranno analizzati due cristalli: 1,5 dinitronaftalene (DNN) e 2,4 dinitronaphthol (Martius yellow o MY). Di essi verrà presentata una caratterizzazione ottica al microscopio seguita da un'analisi della caratteristica corrente-tensione effettuata al fine di ricavarne la mobilità intrinseca.

3.1 Apparato sperimentale

3.1.1 Microscopio ottico

La caratterizzazione ottica è stata eseguita con un microscopio ottico dotato di:

- tavolino micrometrico;
- lampade per illuminare il campione sia in luce incidente che trasmessa;
- videocamera interfacciata con un computer;
- condensatore di campo scuro;
- filtro polarizzatore.

Il microscopio è interfacciato con un computer, tramite un apposito software, che permette un miglioramento delle immagini, nonché di prendere delle misure di lunghezza. Lo strumento, come si è detto, è in grado di operare in quattro differenti configurazioni: luce riflessa, luce trasmessa, luce polarizzata e campo scuro. In questo modo è stato possibile ottenere diversi tipi di informazioni sul cristallo in esame.

Luce riflessa e luce trasmessa

In questa configurazione venivano adoperare le due lampade in dotazione; in un caso la luce veniva diretta sul campione, riflessa e poi catturata dall'obbiettivo, nell'altro la luce giungeva dal basso, colpiva il campione, in parte l'attraversava, e poi giungeva all'obbiettivo. Un'immagine del funzionamento del microscopio in luce riflessa si trova in Figura 3.1, dove è mostrato un obbiettivo ed una luce che incide sul campione, per poi venire riflessa in varie direzioni e quindi recepita dall'obbiettivo stesso. Nel caso della luce trasmessa si immagina la stessa sorgente luminosa provenire dal basso, sotto il campione, attraversarlo e giungere all'obbiettivo. Queste due modalità di analisi sono utili per ottenere delle immagini di buona qualità del campione in esame e, la seconda, anche per fornire, in parte, indicazioni sulla struttura interna del cristallo [2].

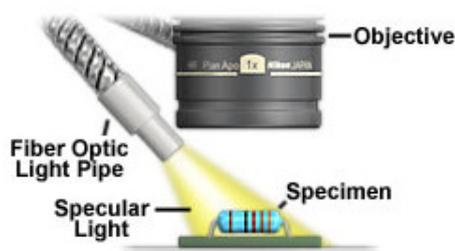


Figura 3.1: Funzionamento di un microscopio ottico in luce riflessa [2].

Filtro polarizzatore

L'osservazione sotto luce polarizzata è un potente mezzo di analisi perché, sfruttando appunto il fenomeno di polarizzazione lineare della luce che consiste nell'oscillazione del campo elettrico lungo un solo piano, permette di studiare in dettaglio le proprietà di birifrangenza e le eventuali anisotropie del cristallo. L'apparato in questione è composto da due polarizzatori (detti polarizzatore e analizzatore) che vengono posti fra la sorgente di luce e il campione (polarizzatore) e fra il campione e l'obbiettivo (analizzatore), posti con gli assi ottici perpendicolari fra loro. Come mostrato in Figura 3.2 la luce investe il polarizzatore, viene polarizzata linearmente, quindi colpisce il campione il quale, se anisotropo, rifrange la luce in due componenti polarizzate in direzioni mutualmente perpendicolari: il fronte d'onda ordinario e quello straordinario. Le velocità di propagazione di queste due componenti sono diverse e variano a seconda della direzione di propagazione; proprio in questa proprietà consiste la birifrangenza. La velocità della luce in un mezzo è ridotta dall'indice di rifrazione: $v = \frac{c}{n}$ (dove v è la velocità nel mezzo, c la velocità della luce e n l'indice di rifrazione); poiché l'indice di rifrazione cambia a seconda della direzione (dato che il cristallo è supposto anisotropo) allora anche le velocità dei

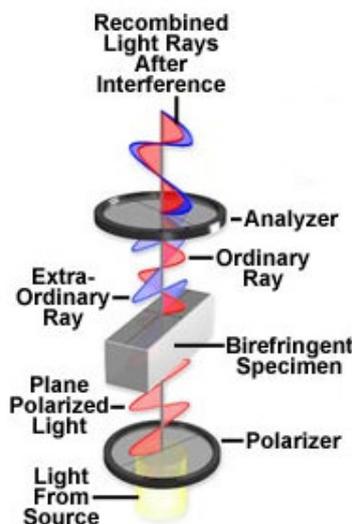


Figura 3.2: Rappresentazione del filtro polarizzatore e del suo funzionamento [2].

due fronti d'onda saranno diverse. Una volta usciti dal campione le due componenti della luce sono sfasate, tuttavia vengono ricombinate dall'analizzatore che lascia proseguire soltanto le componenti parallele al proprio asse di polarizzazione.

Questo metodo di analisi è molto utile per studiare la struttura tridimensionale del cristallo ed identificarne l'asse ottico, ovvero l'asse lungo il quale non cambia l'indice di rifrazione del cristallo in esame [2].

Campo scuro

Un'altra tecnica molto efficace nell'analizzare i campioni al microscopio ottico è l'osservazione in campo scuro. Per campo scuro si intende l'osservazione mediante uno specifico apparato detto appunto condensatore campo scuro (vedi Figura 3.3), esso è composto infatti da uno specchio che diffonde la luce obliquamente, in modo da non entrare nell'obiettivo, luce che viene in seguito riflessa, rifratta e diffratta dalle discontinuità ottiche del campione e giunge all'obiettivo.

Risultato di questo processo: il campione appare illuminato su uno sfondo completamente nero; in tal modo l'immagine che si mostra è estremamente nitida e sono visibili dettagli più fini grazie al forte contrasto con lo sfondo. Dettagli che altrimenti non sarebbero visibili. I dettagli che più risaltano in campo scuro sono, ovviamente, le irregolarità interne che diffrangono la luce [2].

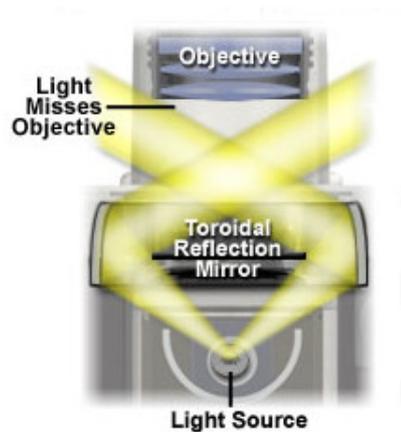


Figura 3.3: Immagine schematica del funzionamento di un condensatore campo scuro [2]

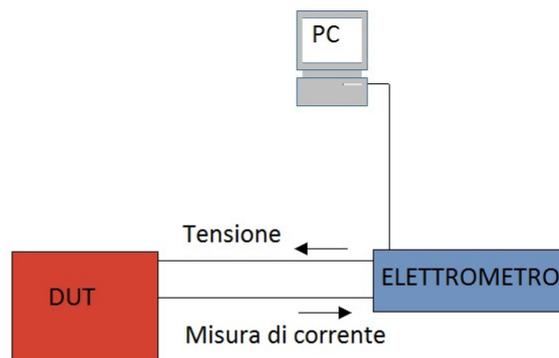


Figura 3.4: Schema a blocchi dell'apparato per le misure elettriche, DUT sta per *Device Under Test*.

3.1.2 Apparato per la misura della caratteristica corrente-tensione

Per effettuare le misure elettriche sono stati utilizzati essenzialmente un elettrometro e un computer, uno schema a blocchi si trova in Figura 3.4. L'elettrometro è il modello 6517A della Keithley 3.5, è stato usato sia come sorgente di tensione (la cui portata in questa configurazione può raggiungere i 1000V), sia come amperometro (il *range* coperto va dal fA ai $20mA$, quindi ben oltre le necessità di queste misure). La velocità di lettura è di circa 125 *letture/s*. L'elettrometro era inoltre interfacciato con un computer tramite un programma LabView, che permette di definire i parametri di misura (quali tensione



Figura 3.5: Un'immagine dell'elettrometro usato per la caratterizzazione elettrica tratto dal *datasheet* dello strumento [1].

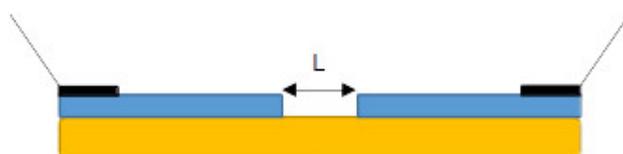


Figura 3.6: Schema del dispositivo realizzato per le misure di corrente-tensione.

di partenza, tensione di arrivo, distanza fra due letture successive), e di salvare i dati. Le misure effettuate sotto raggi x sono state effettuate al sincrotrone ELETTRA con radiazione monocromatica a 10 KeV usando il medesimo apparato di misura.

3.1.3 Preparazione dei cristalli e metodologia di analisi

Per effettuare delle misure di corrente-tensione il cristallo in esame è stato posto su un substrato di vetro, e sono stati deposti dei contatti in oro (vedasi Figura 3.6) per evaporazione termica. La struttura così realizzata è stata in seguito posta nell'apparato precedentemente descritto e ne sono state fatte misure di corrente al variare della tensione.

Si sono così ottenute delle serie di punti che sono state in seguito graficate, in modo da stimare, attraverso l'applicabilità del modello SCLC, la mobilità dei cristalli in esame.

Le curve così ottenute presentavano un andamento in ottimo accordo con le previsioni del modello, pertanto è stato possibile applicare le formule da esso dedotte, quale la legge di Mott-Gurney [4]. Per la determinazione della mobilità a partire dalla curva corrente-tensione è stata individuata la tensione di soglia V_{TFL} come intersezione tra la retta che identifica il regime quadratico (in scala doppio logaritmica) e la regione del grafico in cui c'è la salita rapida della corrente (ricordiamo che essa corrisponde al punto in cui

l'andamento passa dal regime di transizione al regime quadratico), e la corrispondente corrente (richiamiamo qui la Figura 2.4). Questo punto corrisponde alla tensione a cui le trappole sono completamente riempite per cui il termine θ può essere posto uguale a uno, e la formula della mobilità risulta essere (richiamiamo qui la formula generale 2.40):

$$\mu = \frac{9 J L^3}{8 \varepsilon V_{TFL}^2} \quad (3.1)$$

Nella formula della mobilità sono presenti anche diversi altri parametri dipendenti dal materiale; la costante dielettrica relativa del mezzo è stata assunta: $\varepsilon = 3$; valore non misurato ma tipico di un cristallo organico. I parametri geometrici necessari sono: la lunghezza di canale, la larghezza del cristallo e il suo spessore. Lo spessore (h) è stato assunto essere $200 \mu m$. Le misure di lunghezza di canale (L) e di larghezza (W) sono state prese con l'ausilio dello stesso microscopio ottico usato per le immagini. Nel caso della larghezza, essendo impossibile ottenere un'immagine definita ad alto ingrandimento del cristallo, è stata misurata metà di essa (la semilarghezza che sarà definita come W'), per poi ottenere il valore finale raddoppiando tale numero. Tutti questi parametri per entrambi i cristalli sono riportati in Tabella 3.1.

Parametro	DNN	MY
ε_r	3	3
ε_0	$8,854 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{m^2 N}$	$8,854 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{m^2 N}$
θ	1	1
h	$200 \mu m$	$200 \mu m$
W	$(966 \pm 3) \mu m$	$(635 \pm 5) \mu m$
L	$(36,2 \pm 1,4) \mu m$	$(53,1 \pm 1,5) \mu m$

Tabella 3.1: In tabella sono riportati i valori misurati e/o assunti per il calcolo della mobilità per entrambi i cristalli.

3.2 1,5 Dinitronaftalene

Il primo cristallo (1,5 Dinitronaftalene-DNN) è presentato nella Figura 3.7, è mostrata una immagine presa con il microscopio ottico in luce riflessa. Insieme all'immagine è riportata anche la formula di struttura del materiale.

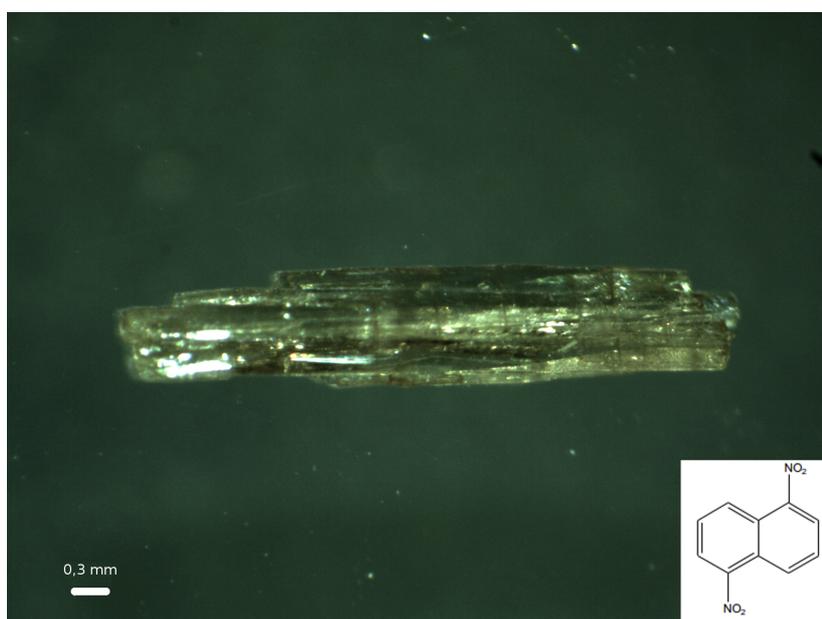


Figura 3.7: Un'immagine del DNN ($C_{10}H_6N_2O_4$) in luce riflessa e corrispondente formula di struttura.

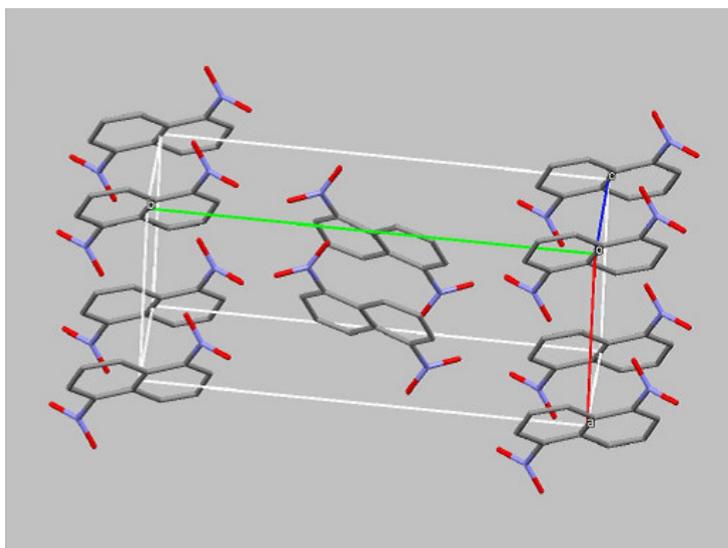


Figura 3.8: Impacchettamento molecolare del DNN.

3.2.1 Caratterizzazione ottica

Luce trasmessa

Questo tipo di configurazione consiste nel mandare la luce dal basso in modo che attraversi il campione e contribuisca a metterne in risalto le proprietà di trasmissione

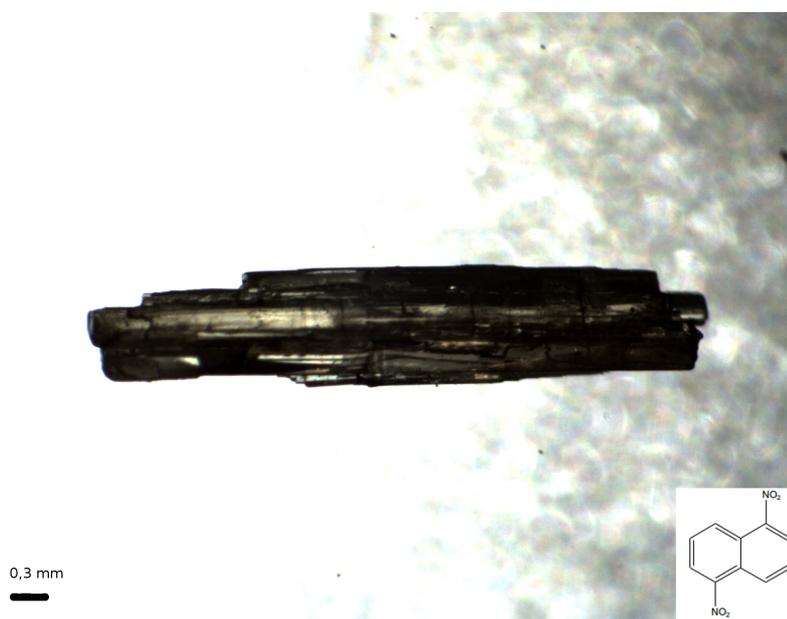


Figura 3.9: Un'immagine del DNN in luce trasmessa.

della luce e, in parte, le caratteristiche interne. Un'immagine del DNN di questo tipo è presente in Figura 3.9, dove si nota lo sfondo illuminato e in contrasto il cristallo in una tonalità più scura.

Luce polarizzata

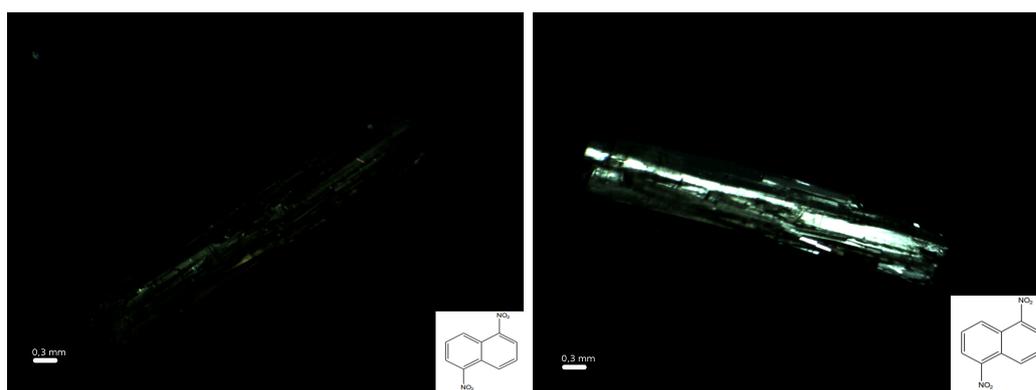


Figura 3.10: In queste due immagini si possono apprezzare le due posizioni notevoli del cristallo rispetto agli assi di polarizzazione. A sinistra l'asse ottico del cristallo coincide con uno dei due assi dello strumento, a destra l'asse ottico del campione è posizionato ad un angolo di 45° rispetto ai medesimi assi.

Come è mostrato dalla Figura 3.10 il picco di luminosità si ha ad un angolo di 45° rispetto ai due assi di polarizzazione dello strumento (immagine a destra), mentre la totale assenza di luce si ha nel caso l'asse ottico del cristallo sia allineato con uno dei sopracitati assi di polarizzazione (immagine di sinistra). Si evidenzia che l'asse ottico del cristallo non corrisponde all'asse principale di crescita, cioè l'asse di maggiore impacchettamento delle molecole, che quindi corrisponde ad una maggiore sovrapposizione degli orbitali π in cui avviene il trasporto di carica.

Campo scuro

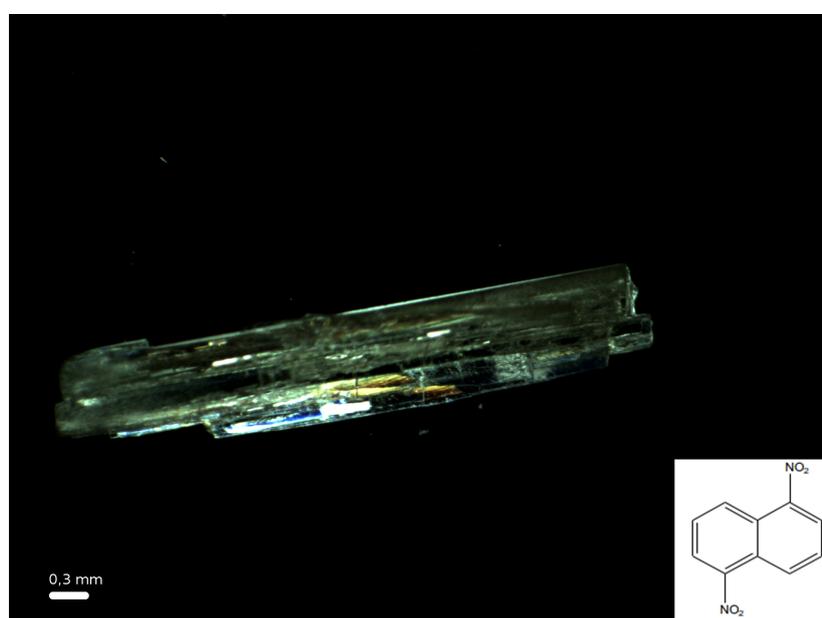


Figura 3.11: Un'immagine del DNN in campo scuro.

Nel nostro caso un immagine del DNN in campo scuro è presentata in Figura 3.11, dove si può notare la maggiore precisione dei dettagli rispetto alle immagini che l'hanno preceduta.

3.2.2 Caratterizzazione elettrica

I parametri utilizzati per questo cristallo sono stati riportati in Tabella 3.1, in Figura 3.12 un'immagine dei contatti con indicata la posizione delle lunghezze misurate.

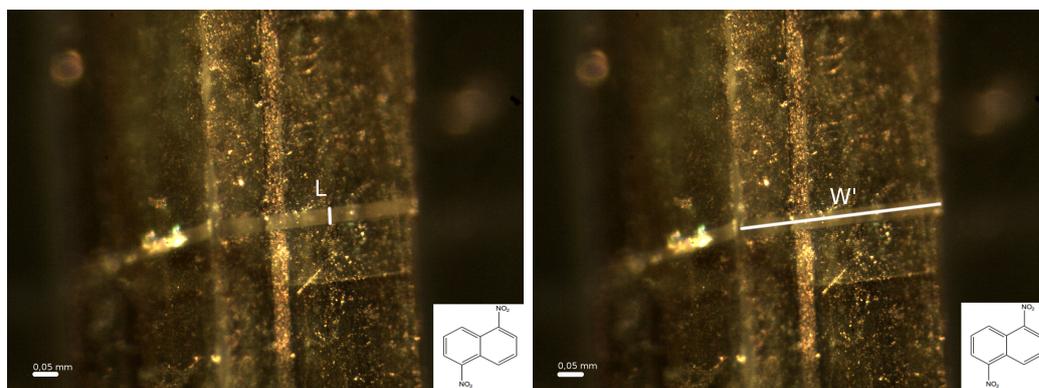


Figura 3.12: Un'immagine dei contatti con indicati il canale (sinistra) e la semilarghezza del cristallo (destra).

Misura corrente-tensione in assenza di raggi x

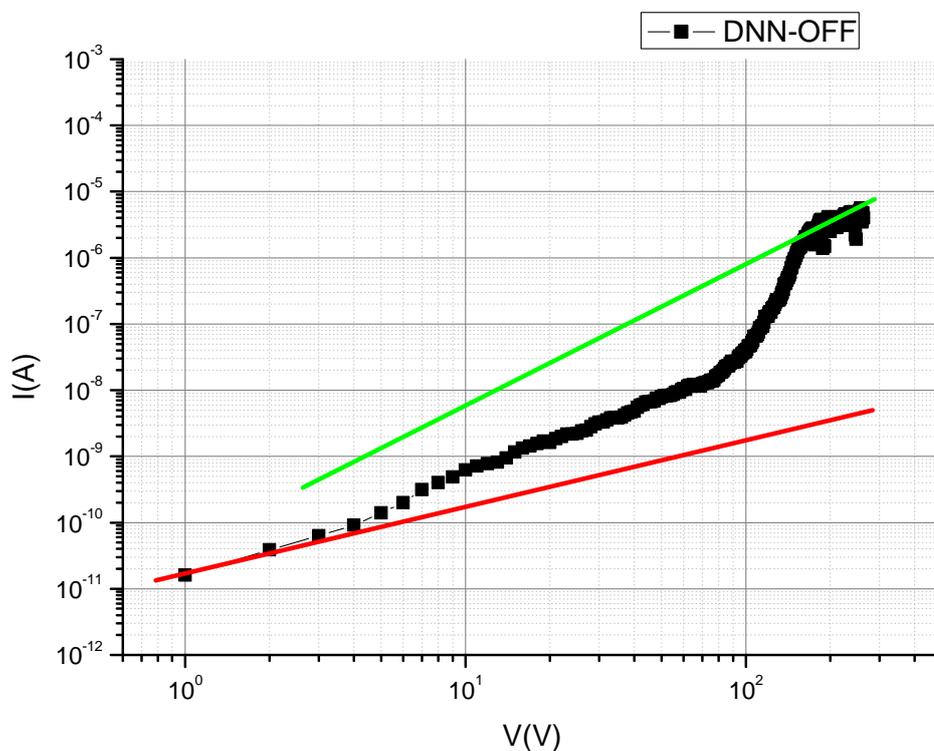


Figura 3.13: Misura IV in assenza di raggi x, la retta rossa identifica il regime lineare, mentre quella verde il regime quadratico.

Grandezza	Valore
V_{TFL}	$(171,0 \pm 0,4)V$
I	$(2,643 \pm 0,003)\mu A$
μ	$(7,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{Vs}$

Tabella 3.2: Valori misurati di tensione e corrente e corrispondente mobilità calcolata per il DNN in assenza di raggi x.

Questa misura è stata effettuata su un campione di DNN al buio, in assenza di raggi x; si noti l'andamento previsto dal modello SCLC.

I valori di V_{TFL} e della relativa corrente misurati sono riportati in Tabella 3.2, insieme alla mobilità, calcolata con i due valori appena citati e i parametri in Tabella 3.1.

Grandezza	Valore
V_{TFL}	$(74,0 \pm 0,2)V$
I	$(2,675 \pm 0,006) \cdot 10^{-2} \mu A$
μ	$(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \frac{cm^2}{Vs}$

Tabella 3.3: Valori misurati di tensione e corrente e corrispondente mobilità calcolata per il DNN in presenza di raggi x.

Misura corrente-tensione in presenza di raggi x

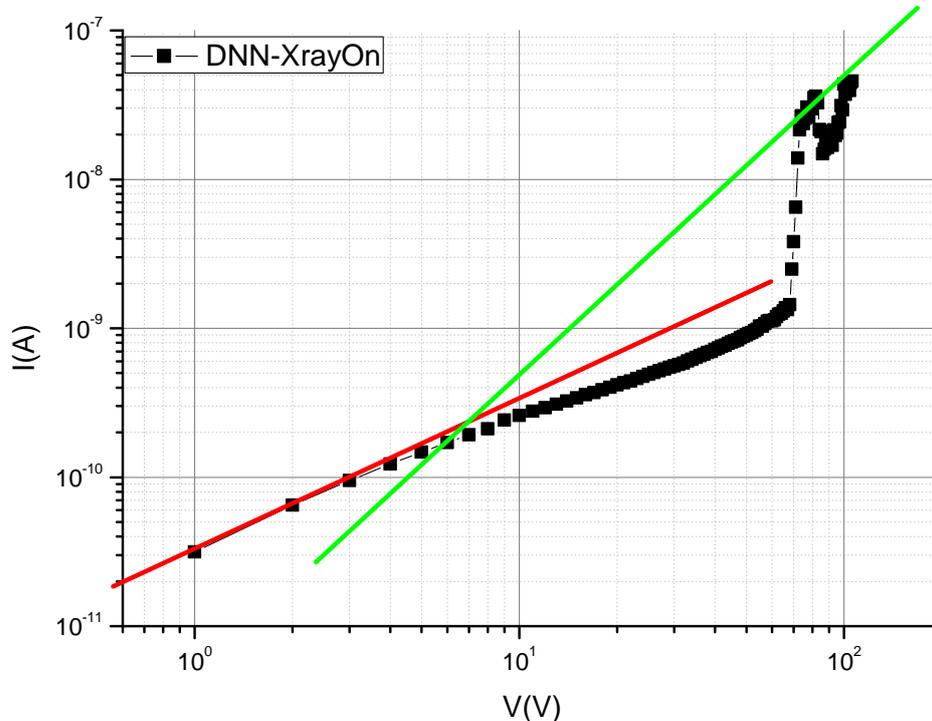


Figura 3.14: Misura di IV in presenza di raggi x, la retta rossa individua l'andamento lineare mentre quella verde l'andamento quadratico.

La misura successiva è stata effettuata sempre su un campione di DNN ma, al contrario di prima, il cristallo era sottoposto ad un'esposizione a raggi x, il grafico risultante è riportato in Figura 3.14. Si noti come la curva segua comunque l'andamento teorico.

Anche in questo caso i valori di V_{TFL} e della corrispondente corrente in Tabella 3.3 sono stati inseriti nella formula derivata dalla legge di Mott-Gurney, insieme ai parame-

tri in Tabella 3.1. Notare come la mobilità in questo caso diminuisca di un ordine di grandezza rispetto al valore al buio.

3.3 2,4 Dinitronaphtol



Figura 3.15: Un'immagine del MY ($C_{10}H_6N_2O_5$) in luce riflessa e corrispondente formula di struttura.

Il secondo cristallo (2,4 Dinitronaphtol, Martius Yellow o semplicemente MY) è presentato in Figura 3.15, in un'immagine in luce riflessa, e corrispondente formula di struttura.

3.3.1 Caratterizzazione ottica

Luce trasmessa

In Figura 3.16 é mostrata una fotografia del Martius Yellow in luce trasmessa.

Luce polarizzata

Nella Figura 3.17 sono presentate due fotografie del MY nelle due posizioni significative; si sottolinea il picco di luminosità a 45° (immagine di destra) e la quasi assenza di luce quando l'asse ottico principale del cristallo è parallelo a uno dei due assi di polarizzazione (immagine di sinistra). Anche qui, come precedentemente fatto per il DNN,

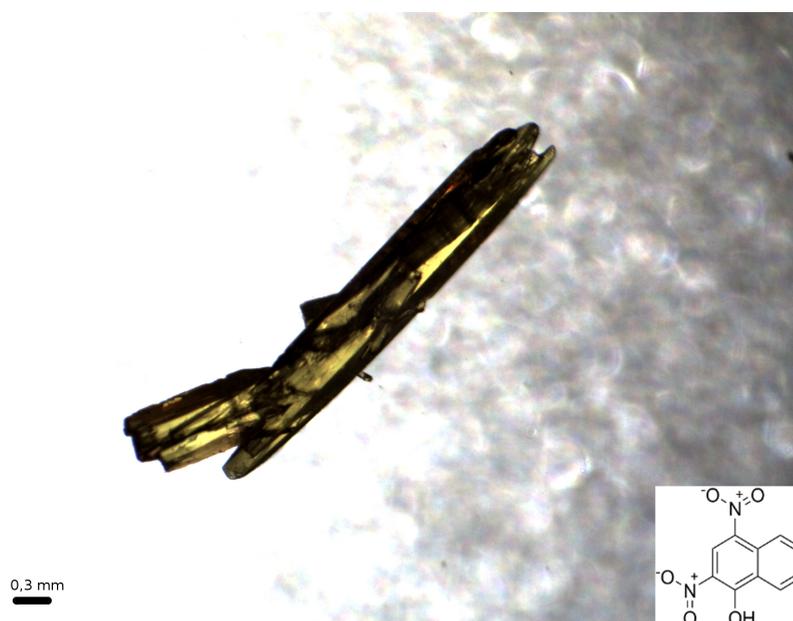


Figura 3.16: Un'immagine del My in luce trasmessa.

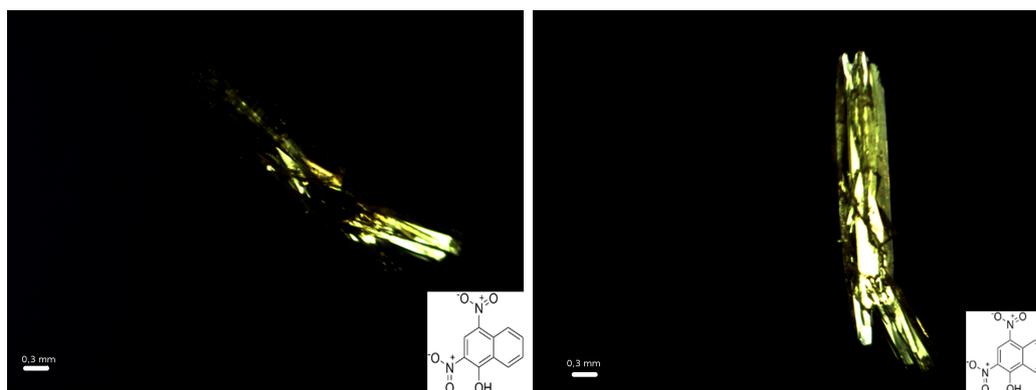


Figura 3.17: In questa figura vediamo il cristallo nelle due posizioni interessanti: a sinistra con il proprio asse ottico parallelo ad uno dei due assi di polarizzazione dello strumento, a destra con l'asse ottico posto a 45° rispetto ai due assi di polarizzazione del filtro polarizzatore.

si evidenzia che l'asse ottico del campione non coincide con la direzione privilegiata di impacchettamento delle molecole.

Campo scuro

In Figura 3.18 viene presentata un'immagine del MY in campo scuro, è interessante notare la finezza dei dettagli che si riescono a cogliere in questa configurazione.

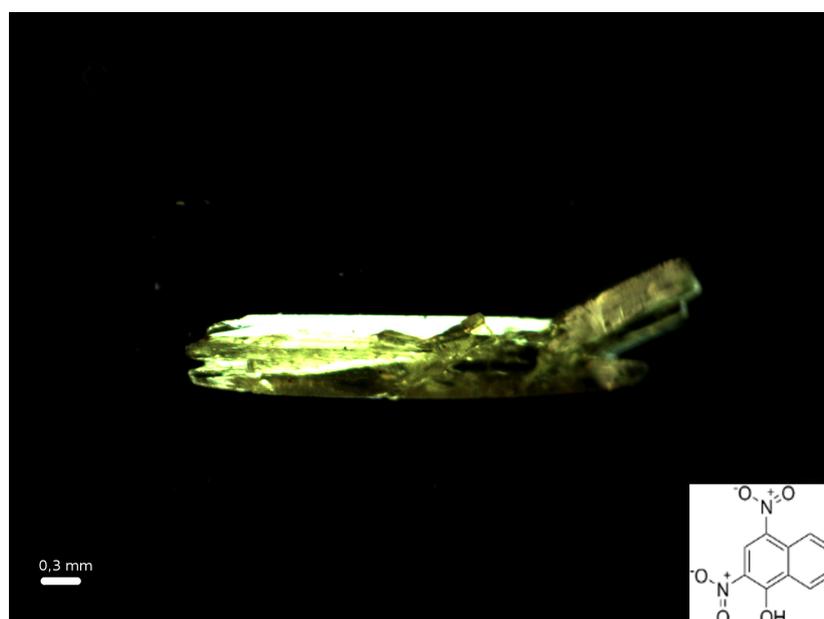


Figura 3.18: Un'immagine del Martius Yellow in campo scuro.

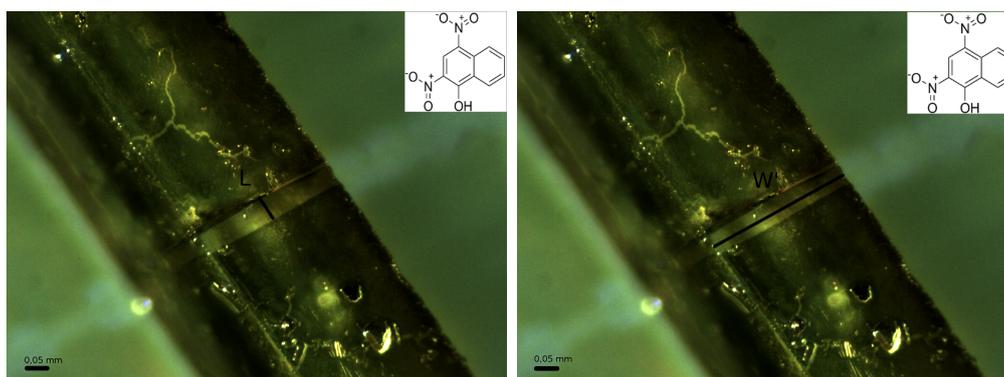


Figura 3.19: Un'immagine dei contatti con indicati la lunghezza di canale (sinistra) e la semilarghezza (destra).

3.3.2 Caratterizzazione elettrica

Anche in questo caso presentiamo in Figura 3.19 un'immagine dei contatti e dei parametri geometrici riportati in Tabella 3.1.

Misura corrente-tensione in assenza di raggi x

In Figura 3.20 presentiamo il grafico risultato della misura in assenza di raggi x, come nel caso del DNN vediamo che la curva segue l'andamento previsto. La tensione V_{TFL}

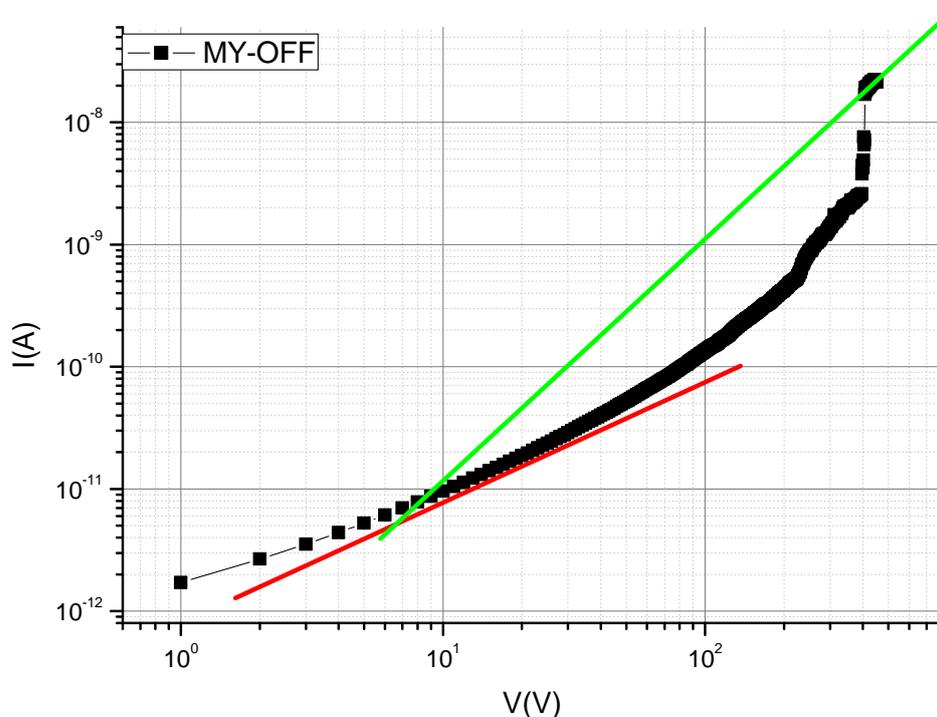


Figura 3.20: Misura di IV in assenza di raggi x, la retta rossa identifica l'andamento lineare, quella verde l'andamento quadratico.

Grandezza	Valore
V_{TFL}	$(406,0 \pm 0,7)V$
I	$(7,222 \pm 0,015) \cdot 10^{-3} \mu A$
μ	$(5,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \frac{cm^2}{Vs}$

Tabella 3.4: Valori misurati di tensione e corrente e corrispondente mobilità calcolata per il MY in assenza di raggi x.

e corrispettiva corrente sono riportati in Tabella 3.4; i quali, insieme ai parametri nella tabella 3.1, sono stati inseriti nella formula per il calcolo della mobilità.

Misura corrente-tensione in presenza di raggi x

La quarta misura è stata effettuata su un cristallo di Martius Yellow in presenza di raggi x; questo non ne ha modificato l'andamento atteso. La tensione di soglia V_{TFL}

Grandezza	Valore
V_{TFL}	$(530,0 \pm 0,9)V$
I	$(2,771 \pm 0,004) \cdot 10^{-1} \mu A$
μ	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \frac{cm^2}{Vs}$

Tabella 3.5: Valori misurati di tensione e corrente e corrispondente mobilità calcolata per il MY in presenza di raggi x.

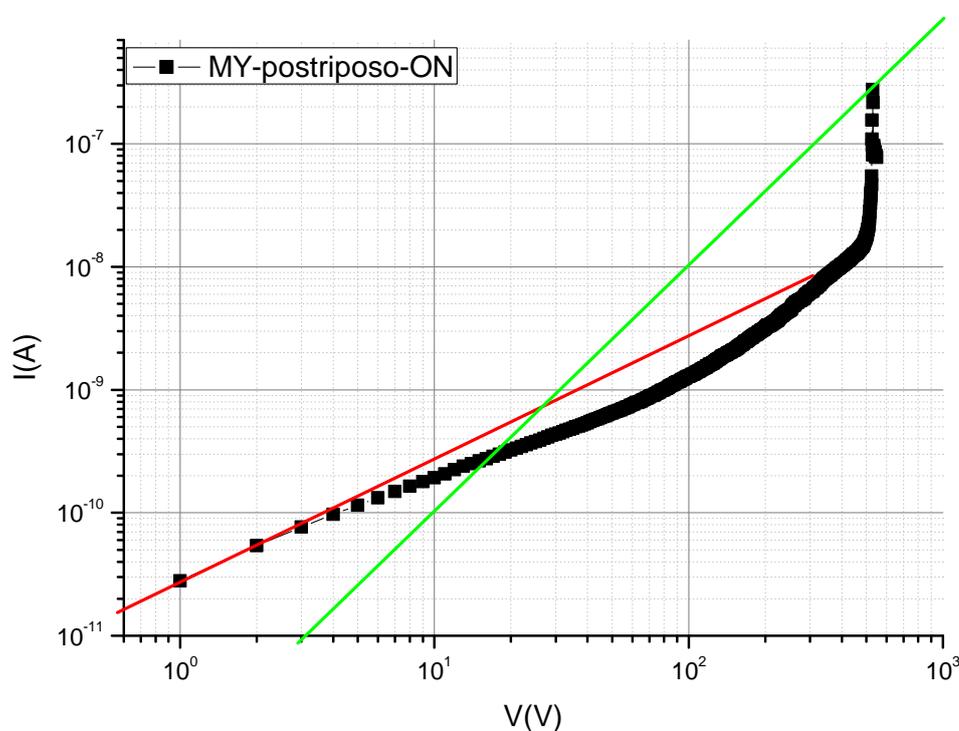


Figura 3.21: Misura di IV in presenza di raggi x, la retta rossa identifica l'andamento lineare, quella verde l'andamento quadratico.

(e così la corrente misurata a tale tensione) riportata in Tabella 3.5 è stata inserita nella formula ricavata nel capitolo 2 insieme ai parametri geometrici della Tabella 3.1. Relativamente a questo cristallo si può notare che la mobilità è cresciuta in questa misura rispetto a quella al buio.

Riassunti in Tabella 3.6 troviamo riassunti i risultati salienti di queste misure; possiamo quindi fare alcune considerazioni finali. Per quanto riguarda la mobilità si nota immediatamente che i valori per i due cristalli sono alquanto diversi: nelle medesime

Misura	Mobilità ($\frac{cm^2}{Vs}$)	V_{TFL} (V)	I (μA)
DNN OFF	$(7,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$(171,0 \pm 0,4)$	$(2,643 \pm 0,003)$
DNN ON	$(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(74,0 \pm 0,2)$	$(2,675 \pm 0,006) \cdot 10^{-2}$
MY OFF	$(5,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(406,0 \pm 0,7)$	$(7,222 \pm 0,015) \cdot 10^{-3}$
MY ON	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(530,0 \pm 0,9)$	$(2,771 \pm 0,004) \cdot 10^{-1}$

Tabella 3.6: Sono qui riassunti i risultati delle misure, si è indicato con OFF le misure al buio e con ON le misure in presenza di radiazione x.

condizioni (OFF) il DNN presenta un valore di tre ordini di grandezza superiore a quello del MY, la differenza si attenua molto nell'altro caso (ON) dove le due mobilità sono dello stesso ordine di grandezza. Questa differenza nei due casi mette in luce quella che è una differenza fondamentale nel comportamento dei due cristalli: nel caso del DNN l'esposizione ai raggi x fa calare la mobilità, rispetto al caso al buio, di ben un ordine di grandezza; mentre, al contrario, nel caso del Martius Yellow la mobilità aumenta se il materiale è irraggiato da radiazione x (e lo fa di due ordini di grandezza).

I cambiamenti della mobilità si accompagnano di pari passo con dei cambiamenti nelle altre variabili prese in considerazione. Per quanto riguarda la V_{TFL} possiamo notare che, al contrario della mobilità, nei due cristalli il MY ha una tensione di soglia molto elevata, mentre per il DNN il corrispondente valore è sensibilmente più basso. Tuttavia se confrontiamo i dati corrispondenti allo stesso campione nelle due condizioni di misura verificiamo che il comportamento della V_{TFL} è analogo a quello della mobilità: la tensione cala nel caso del DNN se sottoposto a raggi x, mentre nel caso del MY la tensione cresce. Questi cambiamenti in ogni caso sono significativi ma non elevati, la variazione si mantiene entro un fattore 2.

Infine la corrente: nelle medesime condizioni di irraggiamento la corrente è decisamente più alta (uno-due ordini di grandezza) nel DNN (questo è coerente con la mobilità più elevata). Inoltre si nota come nelle misure sotto raggi x del DNN la corrente scenda di due ordini di grandezza (dai microampere alle decine di nanoampere), mentre nell'MY avviene il contrario (la corrente sotto raggi x è più elevata, sempre di un fattore 100). L'evidente parallelismo fra la mobilità e la corrente è chiaramente spiegato dalla correlazione che sussiste fra queste due grandezze, e la grande escursione della corrente nonostante la variazione della V_{TFL} decisamente più modesta è spiegato dall'andamento dei grafici descritto dal modello SCLC.

Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi è studiare le proprietà ottiche ed elettriche di alcuni cristalli organici; in particolare si è cercato di misurare la mobilità intrinseca di alcuni di questi cristalli. Per fare ciò sono state, prima di tutto, introdotte le caratteristiche salienti di questi materiali, fra cui le tipologie di legame, la loro origine, le caratteristiche di impacchettamento delle molecole, con cenni alle modalità di crescita.

In seguito è stato introdotto il modello SCLC, cioè un modello per il trasporto di carica adatto al caso dei cristalli organici semiconduttori; si sono così ricavate le leggi che hanno poi permesso di ricavare la mobilità, legandola a grandezze misurabili direttamente (quali tensione e corrente).

I due cristalli analizzati sono il 1,5-Dinitronaftalene e il 2,4-Dinitronaftol, di essi è stata fatta innanzitutto una caratterizzazione ottica: sono stati studiati (e fotografati) al microscopio ottico in varie configurazioni (luce trasmessa, luce polarizzata, campo scuro) verificandone le proprietà di anisotropia (nel dettaglio si è riscontrato che gli assi ottici di questi cristalli non coincidono con gli assi di maggiore impacchettamento molecolare). Infine di entrambi i cristalli è stata fatta una caratterizzazione elettrica: di tutti e due i campioni sono state fatte due misure della caratteristica corrente-tensione, una al buio, e una in presenza di radiazione x. Le curve risultanti si sono rivelate essere in ottimo accordo con le previsioni del modello SCLC che è stato usato per la loro analisi, ed è quindi stato usato per ricavare la mobilità. Le misure sotto raggi x sono state eseguite per verificare il comportamento di questi cristalli in presenza di questa radiazione, in particolare la variazione della mobilità; questo perché questo studio rientra in un ambito di ricerca più ampio dove si studiano i cristalli organici semiconduttori per realizzare dei sensori di raggi x [8]. In particolare questi cristalli mostrano un comportamento antitetico in presenza di raggi x; il DNN nel caso al buio mostra una mobilità e una V_{TFL} maggiori che nella misura in cui è stato sottoposto ad irraggiamento, mentre nel caso dell'MY i risultati sono l'esatto opposto: la mobilità e la V_{TFL} sono più grandi nel caso sotto radiazione x che nel caso al buio. Questi risultati sono particolarmente interessanti perché aprono nuove prospettive di indagine nel campo dei materiali semiconduttori organici e nelle loro possibili applicazioni, in particolare per quel che concerne la loro interazione con i raggi x.

Bibliografia

- [1] *Scheda tecnica* .
- [2] www.microscopyu.com.
- [3] I. Ben-Yaacov and U. K. Mishra. Unipolar Space Charge Limited Transport . 2004.
- [4] D. Braga et al. Bulk electrical properties of rubrene single crystal: Measurements and analysis. *Phys Rev B*, 77, 115205, 2008.
- [5] R. W. I. de Boer et al. Space charge limited transport and time of flight measurements in tetracene single crystal: A comparative study. *Journal of applied physics*, 95(3), February 2004.
- [6] G. R. Desiraju, J. J. Vittal, and A. Ramanan. *Crystal Engineering - A Textbook*. World Scientific, 2011.
- [7] H. Dodziuk. *Introduction To Supramolecular Chemistry*. Kluwer Academy Publishers, 2002.
- [8] Beatrice Fraboni et al. Organic Semiconducting Single Crystals as Next Generation of Low-Cost, Room-Temperature Electrical X-ray Detectors. *Advanced Materials*, 24(17):2289–2293, May 2012.
- [9] H. Jiang and C. Kloc. Single-crystal growth of organic semiconductors. *MRS Bulletin*, 38, January 2013.
- [10] H. Li, G. Giri, J. B.-H. Tok, and Z. Bao. Toward high-mobility organic field-effect transistors: Control of molecular packing and large-area fabrication of single-crystal-based devices. *MRS Bulletin*, 38, jan 2013.
- [11] V. Podzorov. Organic single crystal: Addressing the fundamentals of organic electronics. *MRS Bulletin*, 38, January 2013.
- [12] M. Schwoerer and H. C. Wolf. *Organic Molecular Solids*. WILEY-VCH Verlag GmnH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.

Ringraziamenti

Ringrazio anzitutto la Professoressa Beatrice Fraboni, relatrice, per l'opportunità datami e la disponibilità che ha sempre mostrato. Ringrazio altresì la Dottoressa Laura Basiricò, correlatrice, per l'impegno e la pazienza che ha profuso nell'assistermi in questi mesi di lavoro.

Un ringraziamento speciale va inoltre alla mia famiglia: ad Anita, mia madre, a Franco, mio padre e a Marcello, mio fratello, che hanno mostrato grande pazienza e mi hanno supportato fino alla fine.

Ringrazio inoltre tutti gli amici con cui ho trascorso questi mesi, per il loro sostegno che non mi hanno mai fatto mancare.

Una menzione speciale va infine a tutti i miei compagni di corso, con cui ho trascorso tre anni meravigliosi, tre anni di lezioni, esami e, ogni tanto, anche un po' di divertimento: vi ringrazio.