

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

proprietà di conducibilità

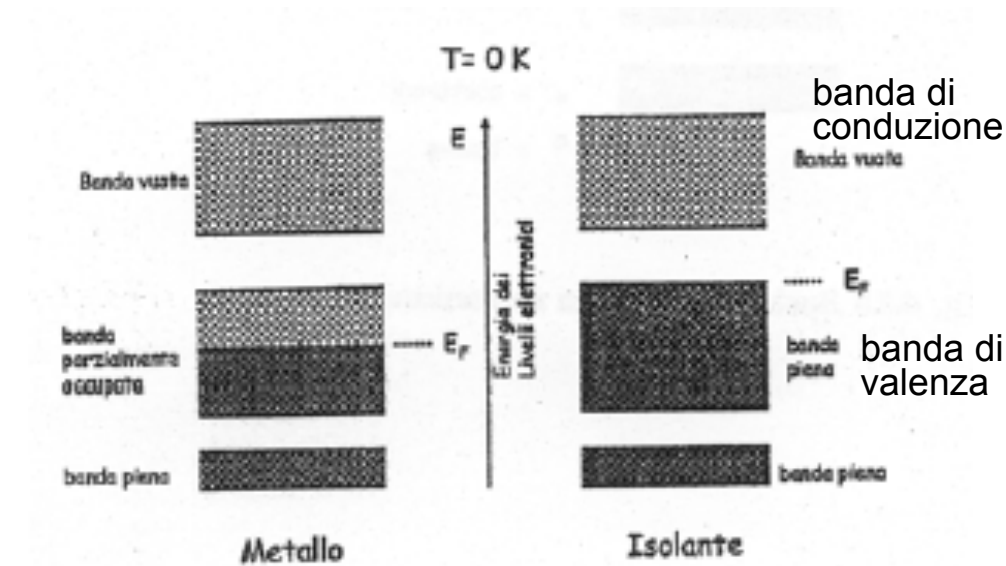
Tabella 3. Conducibilità elettrica per diversi materiali a temperatura ambiente

$\sigma / \text{S m}^{-1}$	Metalli	Ceramici	Polimeri
10^9	Cu, Ag, Al Fe, Hg Sn	TiC grafite SiC Ge Si GaAs	poliacetilene
10^6			
10^3			
1			
10^{-3}			
10^{-6}			
10^{-9}		Al ₂ O ₃ vetro diamante SiO ₂	PMMA PE, Ps PTFE
10^{-12}			
10^{-15}			

I semiconduttori sono materiali di grandissimo interesse perchè il loro comportamento è alla base di molti apparati elettronici, come i transistor, le celle fotovoltaiche, i LEDs, i laser a semiconduttore, ecc.

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

Chiariamo, per prima cosa, alcune fondamentali differenze tra **metalli** e **semiconduttori**.



Ricordiamo le caratteristiche fondamentali della struttura a bande di metalli, isolanti e quindi semiconduttori

La **conduttività** è la proprietà specifica di ogni materiale, ed è definita come la relazione fra il campo elettrico **E** e la densità di corrente **j**

$$j = \sigma \cdot E \quad \text{legge di Ohm}$$

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

se consideriamo un conduttore cilindrico di lunghezza l ,
la cui sezione ha un'area A , ai cui estremi sia applicata una tensione V
la densità di corrente sarà $j = i/A$ (la corrente elettrica i è definita come il flusso netto
della densità di corrente attraverso una superficie
del conduttore)

il campo elettrico sarà invece $E = V/l$ e quindi:

$$i/A = \sigma V/l \quad \text{o anche}$$

$$V = i \cdot \frac{l}{\sigma \cdot A} = i \cdot R \quad \text{dove } R \text{ è la } \textcolor{blue}{\text{resistenza}}$$

quindi la conducibilità è legata alla resistenza da:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad \text{da qui è chiaro che le unità di conducibilità sono: } (\text{Ohms} \times \text{m})^{-1} \\ \text{ovvero } (\Omega \times \text{m})^{-1} \text{ o Siemens} \times \text{m}^{-1}, \text{ S} \times \text{m}^{-1}$$

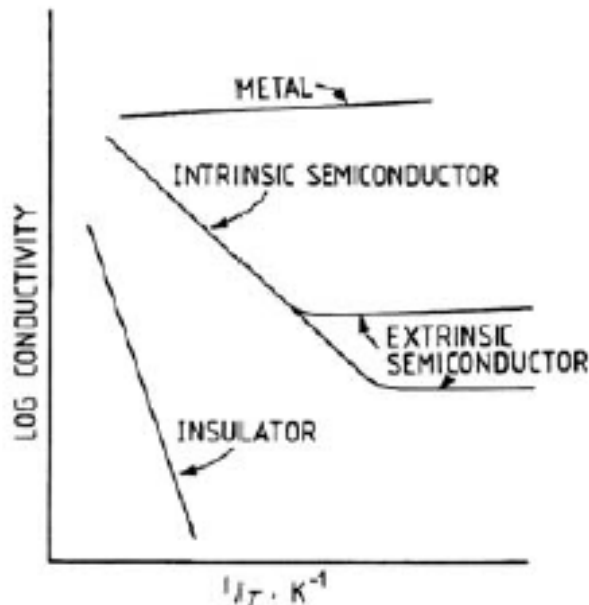
σ si può sempre esprimere in termini della concentrazione n dei portatori di carica responsabili della conduzione, della loro carica q , e mobilità μ

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu$$

MATERIALI SEMICONDUCTORI E CONDUTTORI

Nei metalli il numero degli **elettroni mobili** è grande ed essenzialmente costante ma la loro mobilità diminuisce gradualmente al crescere della temperatura (aumenta l'energia termica del reticolo)

Di conseguenza la conduttività cala gradualmente all'aumento di T , come mostrano i diagrammi $\log \sigma$ contro $1/T$



Nei **semiconduttori**,

il numero di elettroni mobili è piccolo.

Tale numero può essere incrementato o

1) aumentando la temperatura

per promuovere un maggior numero di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, o

2) mediante drogaggio con impurezze che forniscono elettroni o buche elettroniche.

1) **Nel caso della attivazione termica**, n è dato da:

$$n = n_0 \cdot \exp(-E/k_B T)$$

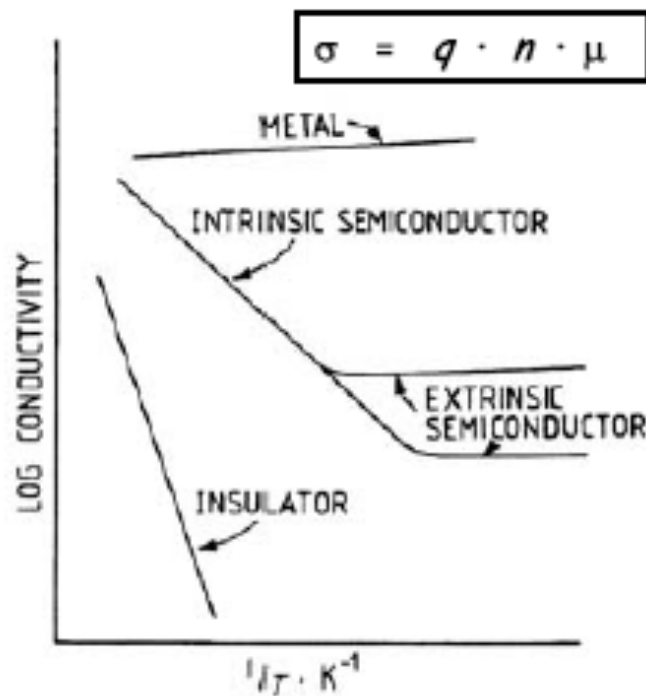
dove n_0 è una costante (il numero totale di elettroni), E è l'energia di attivazione e k_B è la costante di Boltzmann.

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

Quindi n , e di conseguenza σ , cresce esponenzialmente con la temperatura.

la conducibilità elettrica di un **semiconduttore intrinseco** in funzione della temperatura può essere calcolata

Questo è illustrato in Figura, nella regione intrinseca; le piccole variazioni di μ con la temperatura sono del tutto secondarie rispetto alle maggiori variazioni di n .



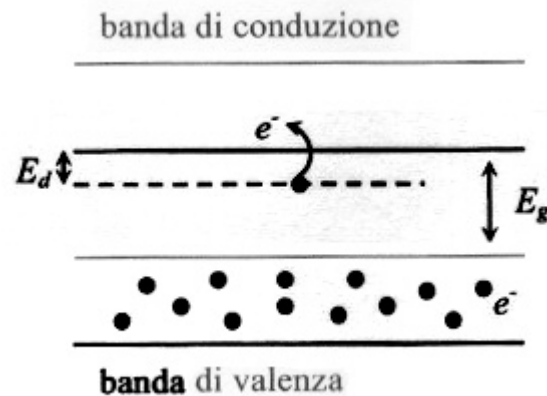
2) Nel secondo caso **semiconduttori estrinseci** (drogaggio), vengono generati trasportatori mobili extra per aggiunta di un drogante (di una impurezza)

A basse temperature nella regione estrinseca (Figura), la concentrazione dei trasportatori extra è maggiore della concentrazione intrinseca generata termicamente.

Di conseguenza, nella regione estrinseca, la concentrazione è indipendente dalla temperatura e σ mostra una leggera diminuzione dovuta all'effetto della mobilità (interazioni elettrone-fonone).

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

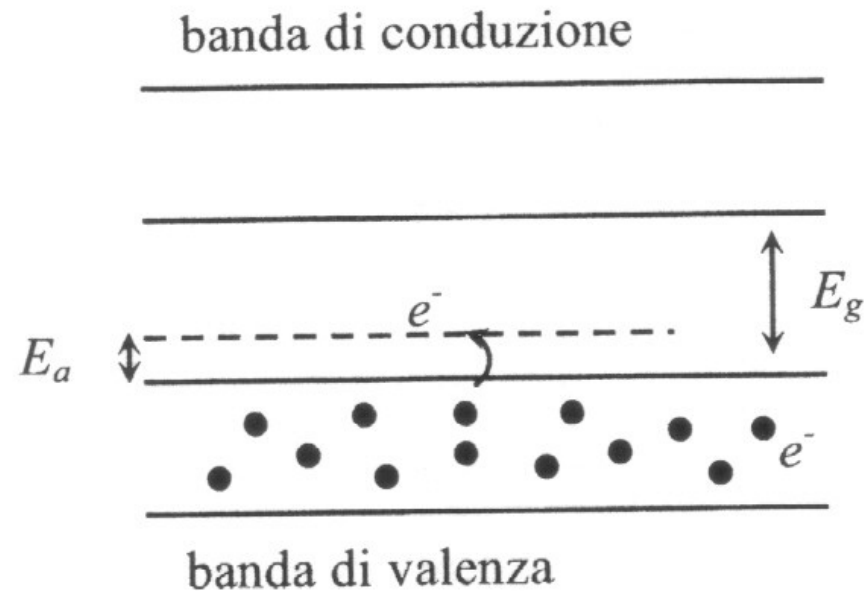
semiconduttori estrinseci di tipo *n*



creazione del livello *donor* per effetto della sostituzione di Si con un elemento del V gruppo

MATERIALI SEMICONDUCTORI E CONDUTTORI

semiconduttori estrinseci di tipo **p**



creazione dei livelli **acceptor** per parziale sostituzione del Si con un elemento del III gruppo

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

in Tabella sono riportati per alcuni semiconduttori estrinseci di tipo *n*, le differenze di energia tra la base della banda di conduzione e i livelli donor, determinate sperimentalmente con misure di conducibilità; e per alcuni semiconduttori di tipo *p* sono riportate le differenze di energia tra i livelli acceptor e quello di più alta energia della banda di valenza.

Tabella 1

Impurezze		in Ge	in Si
<i>E_d</i> (eV)			
<i>Donor</i>	Sb	0,010	0,039
	P	0,012	0,045
	As	0,013	0,049
<i>E_a</i> (eV)			
<i>Acceptor</i>	Ga	0,010	0,065
	B	0,010	0,045
	Al	0,010	0,057

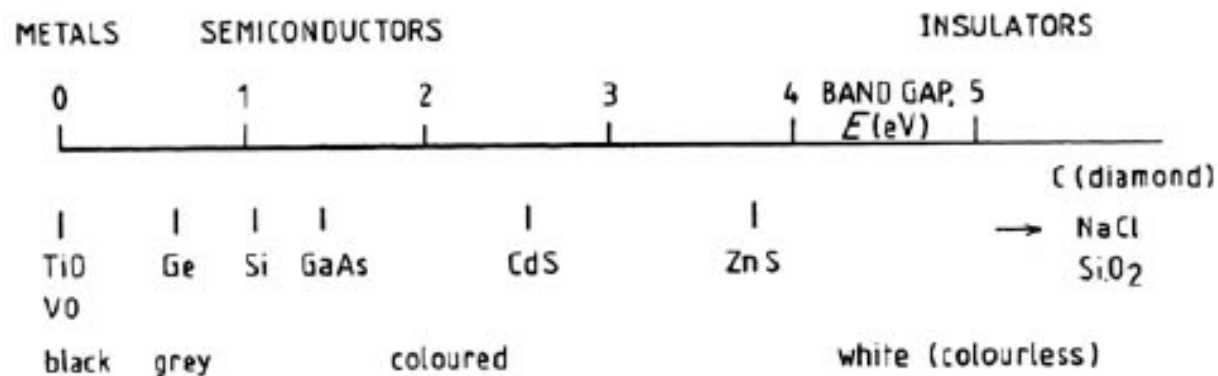
MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

Gli **isolanti** differiscono dai semiconduttori soltanto nell'entità della conduttività, anche in questo caso dipendente sia da temperatura che da drogaggio; poichè n è piccolo e l'energia di attivazione elevata, σ risulta molto piccola.

Valori tipici della conducibilità elettrica		
	Materiale	$\sigma(\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1})$
Conduzione ionica	Cristalli ionici	$< 10^{-18} - 10^{-4}$
	Elettroliti solidi	$10^{-3} - 10^1$
	Elettroliti forti (soluzioni)	$10^{-3} - 10^1$
Conduzione elettronica	Metalli	$10^{-1} - 10^5$
	Semiconduttori	$10^{-5} - 10^2$
	Isolanti	$< 10^{-12}$

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

L'applicazione della teoria delle bande mostra che il parametro chiave è il gap di banda, E_g



Per trasferire elettroni attraverso il gap di banda bisogna che venga assorbita energia

Per valori piccoli del gap, < 1 eV, l'eccitazione termica è in grado di promuovere elettroni, specialmente ad alte temperature; i materiali con $E_g < 0.01$ eV sono essenzialmente metallici o semimetallici.

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

Per valori di E_g maggiori, la promozione può essere causata da radiazioni di lunghezza d'onda appropriata (fotoconduttività).

Ad esempio, CdS, $E_g = 2.45$ eV, assorbe luce visibile e viene utilizzato nelle fotocellule per la conversione della luce solare in altre forme di energia.

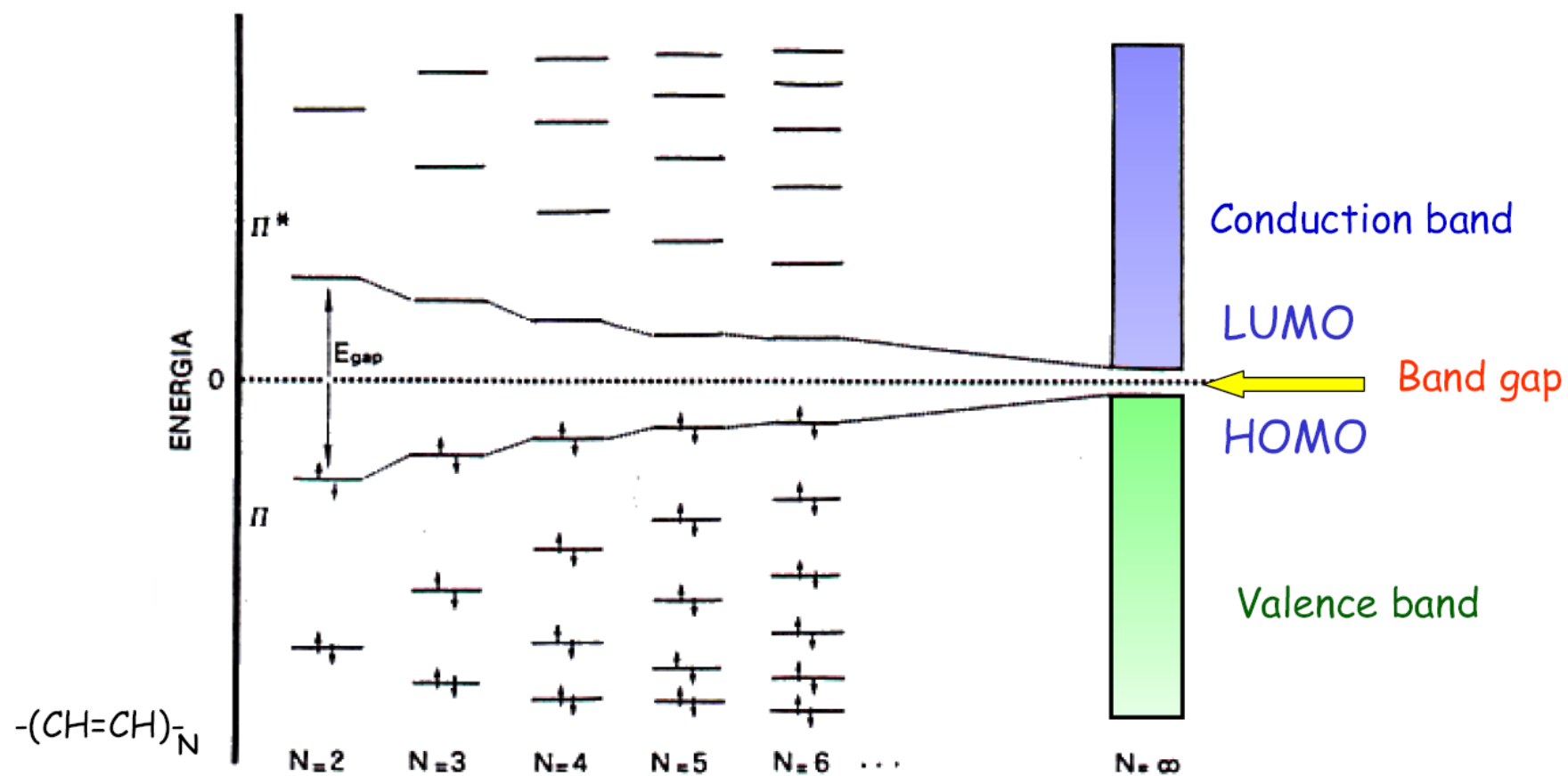
Quanti sono i materiali semiconduttori?

Il numero di composti semiconduttori è enorme, perché la condizione necessaria è che abbiano un gap energetico diverso da zero e non troppo grande, dunque inferiore a 3-4 eV.

Materiali tradizionalmente classificati come isolanti, come SiC (gap=2.3 – 3.0 eV), il diamante (5.4 eV) o GaN (3.3 eV) sono ora considerati semiconduttori a largo gap che possono avere applicazioni ad alta frequenza utili in congegni ottici ed elettrici.

sistemi π -estesi

HOMO-LUMO orbitals of π -conjugated systems



MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

i materiali organici per elettronica e fotonica sono soprattutto oligomeri e polimeri con sistemi π -coniugati

pregi dei materiali organici:

- ✓ combinazione delle proprietà elettriche dei (semi)conduttori con le proprietà tipiche delle plastiche:
- ✓ basso costo
- ✓ versatilità della sintesi chimica
- ✓ facilità nel maneggiare e trattare il materiale
- ✓ flessibilità

Phys. Rev. Lett. **1977**, 39, 1098.

Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene

C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger

*Department of Physics and Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania,
Philadelphia, Pennsylvania 19104*

and

H. Shirakawa,^(a) E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid

*Department of Chemistry and Laboratory for Research on the Structure of Matter, University of Pennsylvania,
Philadelphia, Pennsylvania 19104*

(Received 23 June 1977)

Doped polyacetylene forms a new class of conducting polymers in which the electrical conductivity can be systematically and continuously varied over a range of eleven orders of magnitude. Transport studies and far-infrared transmission measurements imply a metal-to-insulator transition at dopant concentrations near 1%.

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

materiali organici possono essere resi ottimi conduttori elettrici in seguito ad un trattamento chimico.

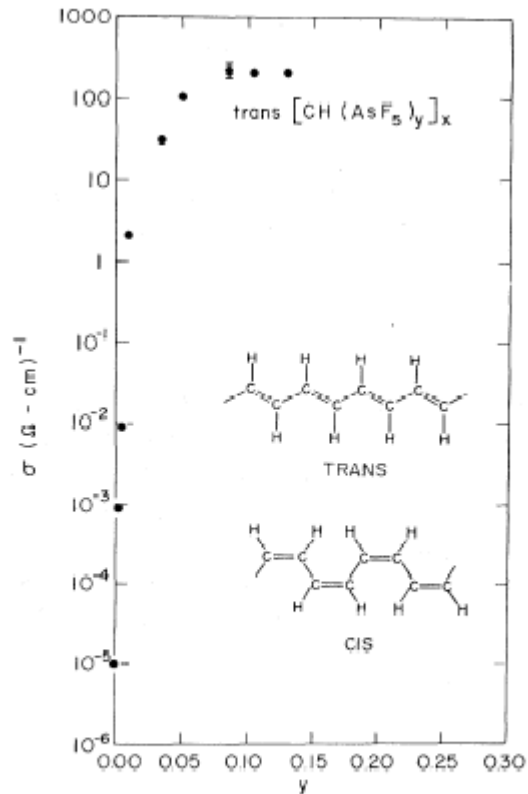


FIG. 1. Electrical conductivity of *trans*-(CH)_x as a function of (AsF₅) dopant concentration. The *trans* and *cis* polymer structures are shown in the inset.

"when *doped* with controlled amounts of the halogens chlorine, bromine, or iodine, and with arsenic pentafluoride, AsF₅" (elettron accettori)

2000 Premio Nobel per la Chimica

Alan Heeger, Alan MacDiarmid, and Heideki Shirakawa

"for the discovery and development of conductive polymers "

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

Complessi a trasferimento di carica

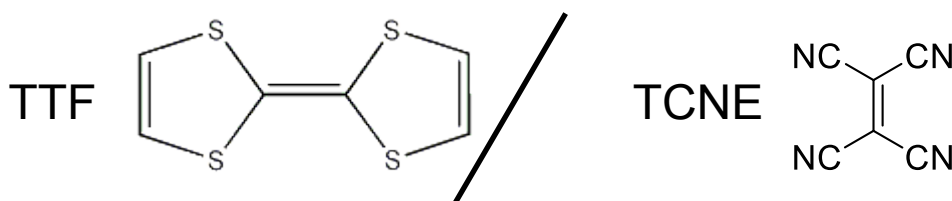
J. Phys., Lett. 1980, 41, L95

A **Bechgaard Salt** is any one of a number of organic charge-transfer complexes that exhibit superconductivity at low temperatures.

All **Bechgaard Salts** are formed using a small, planar organic molecule as an electron donor, with any of a number of electron acceptors (like perchlorate (ClO_4) or tetracyanoethylene (TCNE)). All the **organic electron donors** contain multiply conjugated heterocycles with a number of properties, including

- planarity,
- low ionization potential and
- good orbital overlap between heteroatoms in neighboring donor molecules.

These properties help the final salt conduct electrons by shuttling them through the orbital vacancies left in the donor molecules.



MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

- valori di E_g compresi tra 1 e 3,5 eV garantiscono ai sistemi coniugati proprietà di semiconduttore.

Le transizioni elettroniche coinvolte sono tali da determinare emissione di radiazione luminosa (nei processi di rilassamento) nel campo visibile.

- I semiconduttori organici sono facilmente ossidabili o riducibili, quindi trasformabili in sistemi conduttori, mediante una procedura definita, con un termine improprio mutuato dalla fisica dei semiconduttori classici, “drogaggio”.

- nel drogaggio chimico i materiali sono trattati con agenti elettronaccettori (Br_2 , SbF_5 , WF_6 e H_2SO_4) o elettrondonatori (metalli alcalini); si possono raggiungere notevoli densità di trasportatori di carica e quindi valori di conducibilità confrontabili con quelli propri dei metalli.

In alcuni casi l'ossidazione o la riduzione del polimero può essere ottenuta elettrochimicamente sottoponendo il polimero neutro ad una appropriata tensione ossidante o riducente, sarà presente un contro-ione.

MATERIALI SEMICONDUCTORI E CONDUTTORI

- dal “band gap”, E_g dipendono le lunghezze d'onda della radiazione emessa ed assorbita.

Informazioni utili in tal senso possono essere ricavate dallo studio degli spettri di assorbimento e di emissione.

- There are two basic strategies to endow a low HOMO/LUMO gap (or high electrochemical amphotericity) in organics:

1. by extending π -conjugation in the molecule

2. by construction of covalent D-A compounds (where D is a π -electron donor and A is a π -electron acceptor) in which the HOMO and LUMO orbitals can be tuned relatively independently.

- esempi del punto 1. sono oligo(acenes) e fullereni
del punto 2. derivati del tetratiafulvene (TTF)

The **ionization potential** (IP) of a neutral organic material is the energy required to remove an electron from its highest occupied molecular orbital (HOMO) to vacuum.

The **electron affinity** (EA) is a measure of a materials ability to act as an electron acceptor.

- ❖ light-emitting diodes (LEDs),
- ❖ field-effect transistors (FETs)
- ❖ solar cells

2 types of materials: π -conjugated molecular systems

π -conjugated polymers

Scrupulous purification is mandatory throughout, impurities of either organic or inorganic origin may act as charge-carrier traps or exciton quenching sites

When considering the use of (i) an electroluminescent layer in a LED, (ii) a p-type, n-type or ambipolar semiconductor in a FET, or (iii) a donor or acceptor component in a solar cell, the chemist has three useful structural handles:

1. the olefinic or aromatic framework that describes the backbone repeat unit;
2. the size and manner in which the repeat unit is propagated;
3. and the solubilizing side chains

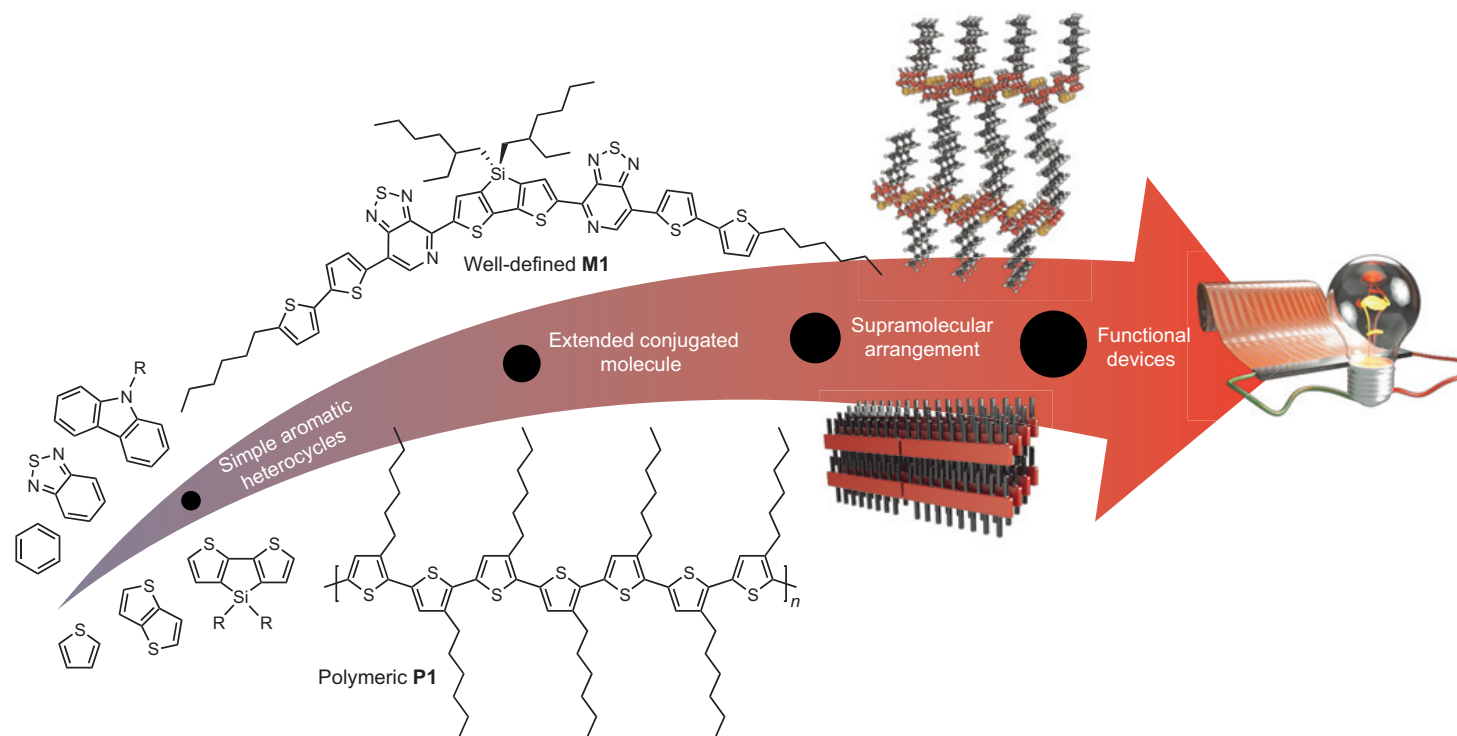
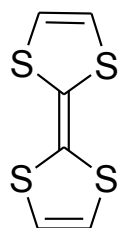


Figure 1 | Beyond the molecular level. An important challenge in organic semiconducting materials research is to understand the transition from simple conjugated building blocks to extended semiconducting molecules with predictable properties, and ultimately to the collective behaviour of multiple components in functional devices.

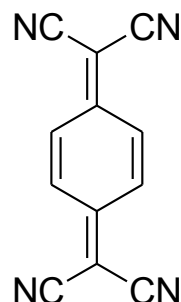
For instance, in a FET, the mode of packing and the degree of supra- molecular order are crucial for high charge-carrier mobility (μ).

the FET charge-carrier mobility depends critically on the packing in the first few layers adjacent to the dielectric interface

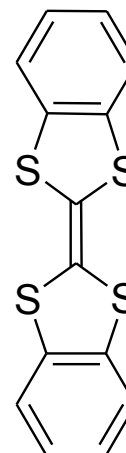
MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI



TTF



TCNQ

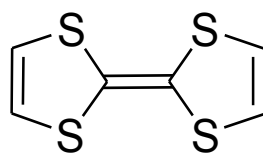


1920

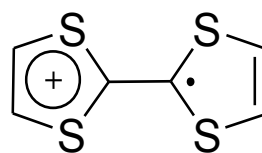
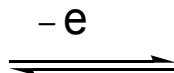
1972 viene scoperto il primo conduttore organico [TTF]Cl

F. Wudl et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 670.

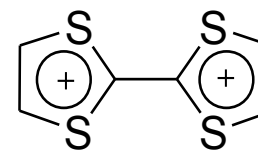
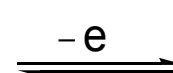
the good donor properties of TTF are partly due to aromatization energy gain when going from the dithiolyldiene moiety in the neutral molecule to dithiolium aromatic rings in the oxidized states



TTF, 1



TTF •



TTF²⁺

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

IP for TTF **1**, 6.4÷7.0 eV obtained by XPS measurements

$E^\circ_{1ox} = 0.34 \text{ V}$, $E^\circ_{2ox} = 0.78 \text{ V}$ vs Ag/AgCl in MeCN, by electrochemical methods

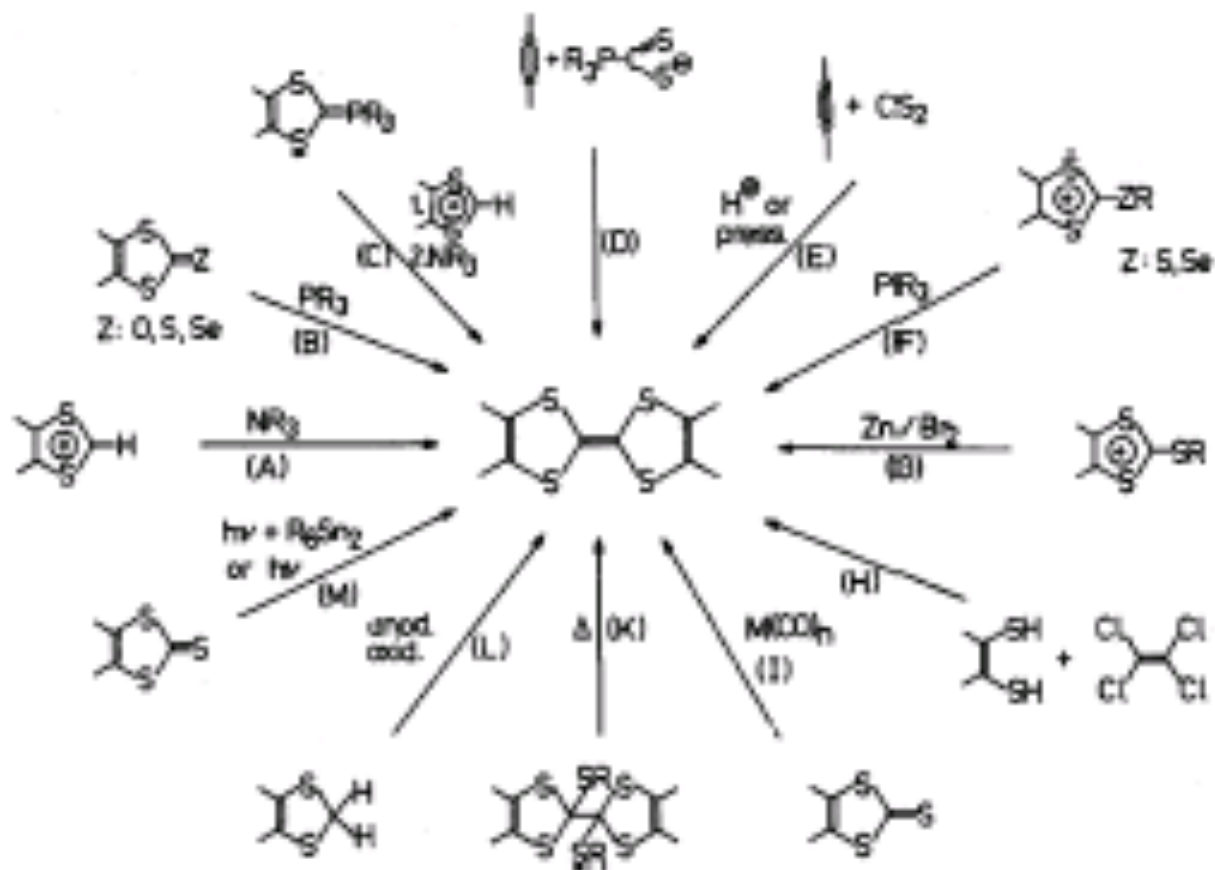
The difference between the two data is **the solvation energy of about 6-7 eV**

1 is sensitive to substituents: RS groups act as electron acceptors
R groups decrease the ox potential

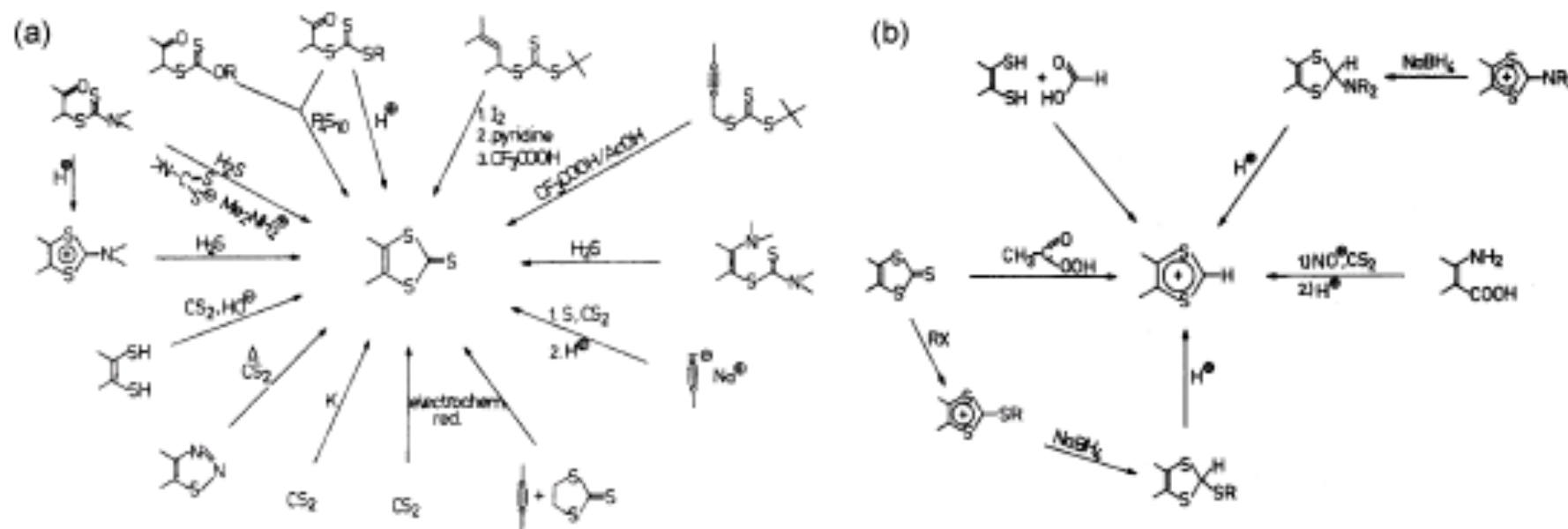
1 presents high HOMO and high LUMO

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

sintesi di TTF

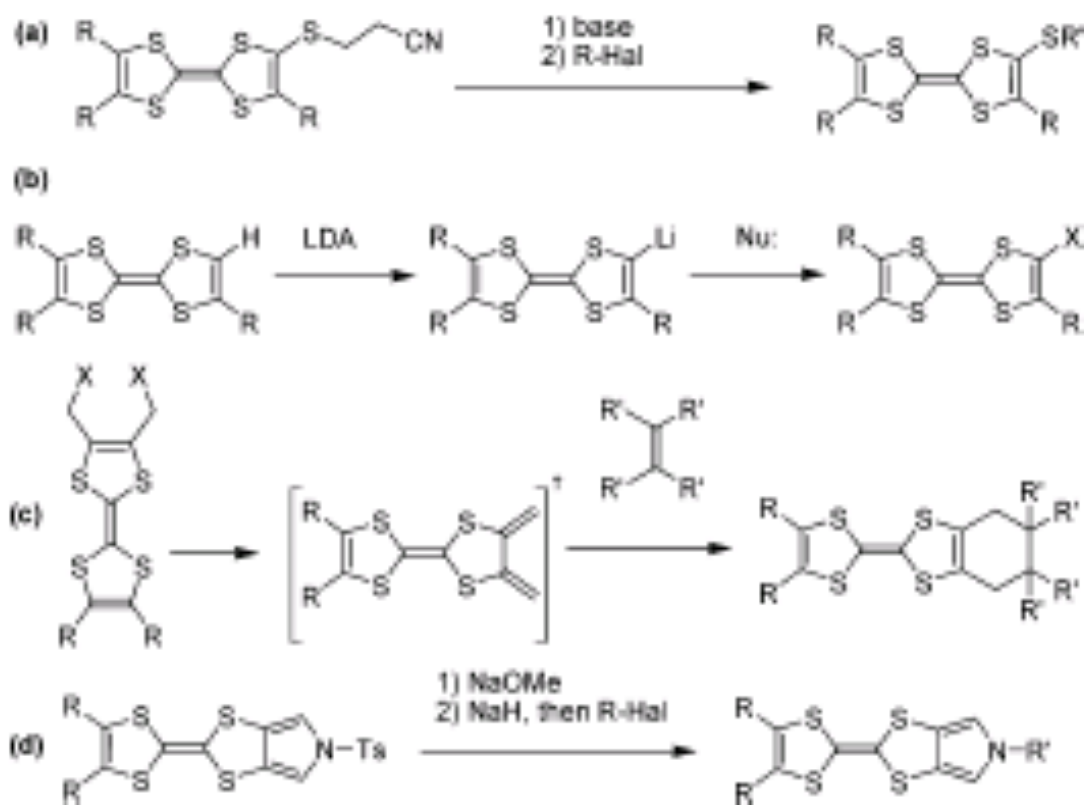


(a) 1,3-Dithiole-2-thione and (b) the 1,3-Dithiolium Salt



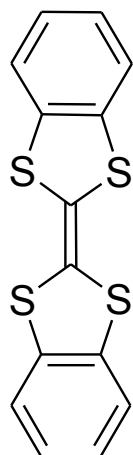
MATERIALI SEMICONDUCTORI E CONDUTTORI

Functionalization of TTF via (a) the Protecting (β -Cyanoethyl) Group Route, (b) the Lithiation Route, (c) the Diels-Alder Cyclization Route, and (d) the PyrroloTTF Route



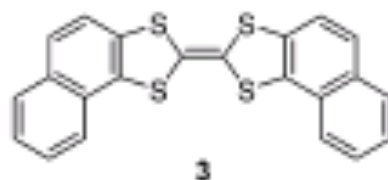
MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

π -extended TTFs and TTF-acenes

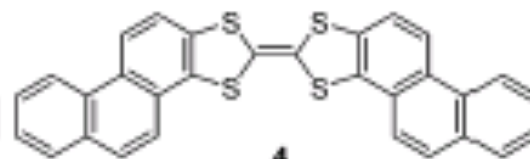


1920

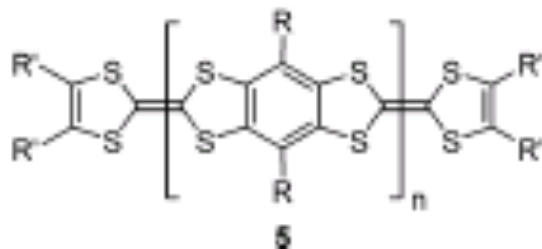
potenziale di ox più alto di ca. 250 mV



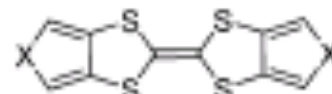
3



4



5



6a, X = O

6b, X = NH

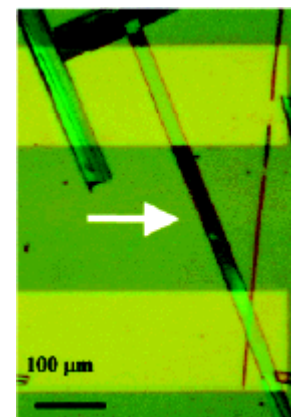
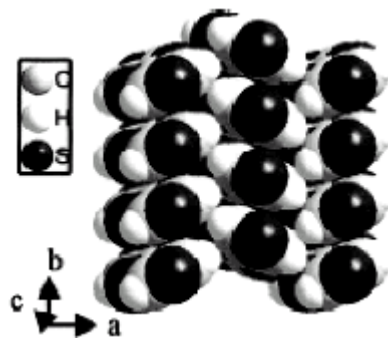
6c, X = S

6d, X = Se

E_{ox} 10-30 mV lower than TTF 1

completely planar

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI



Crystal packing of TTF **6c**.

Single crystals of **6c** show excellent hole mobility, often above $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, with the highest value of $1.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

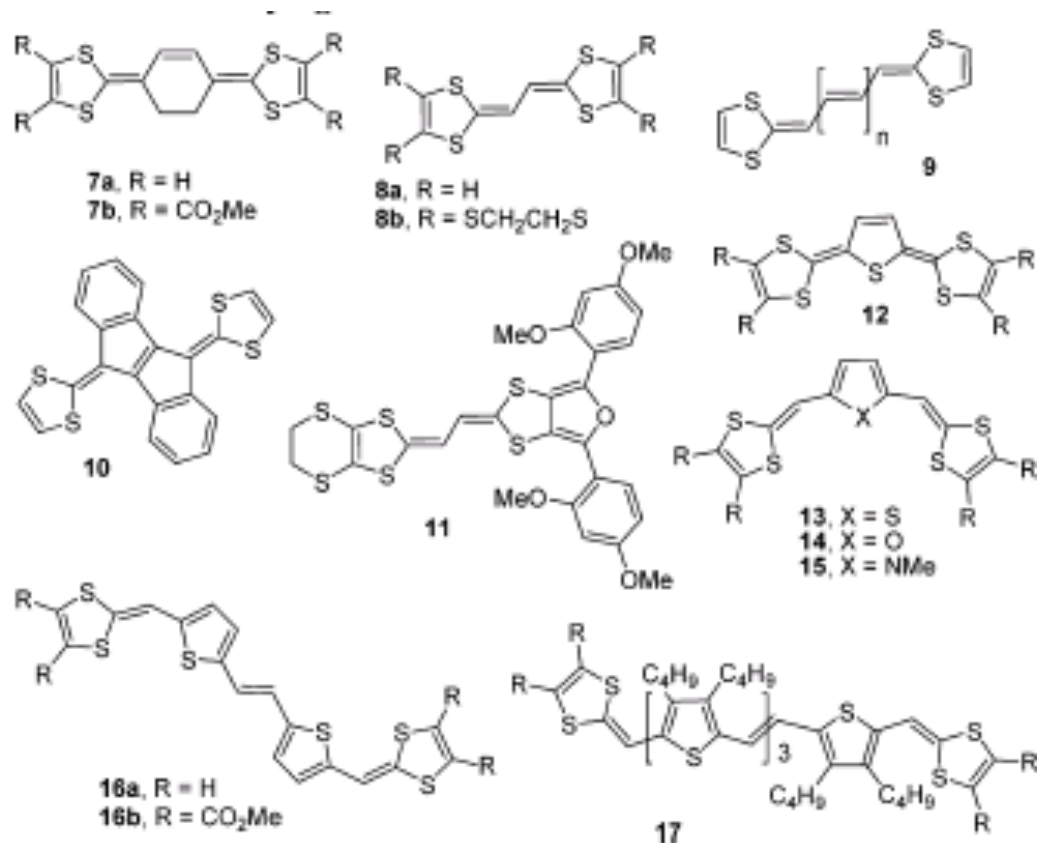
A relatively high oxidation potential of this compound ($E^\circ_{1\text{ox}}$) 0.78 V, $E^\circ_{2\text{ox}}$) 0.96 V vs SCE, Table 1) is responsible for its stability (for months in air)

first TTF derivative with FET (field-effect transistor)

FET transistor in cui il passaggio di corrente avviene grazie ad un solo tipo di portatori di carica (o elettroni o lacune)

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

extending the π -conjugated system of the TTF in order to decrease the intra- and intermolecular Coulombic repulsion between the charges on the molecules in the solid state (and thus improve the intermolecular interaction).

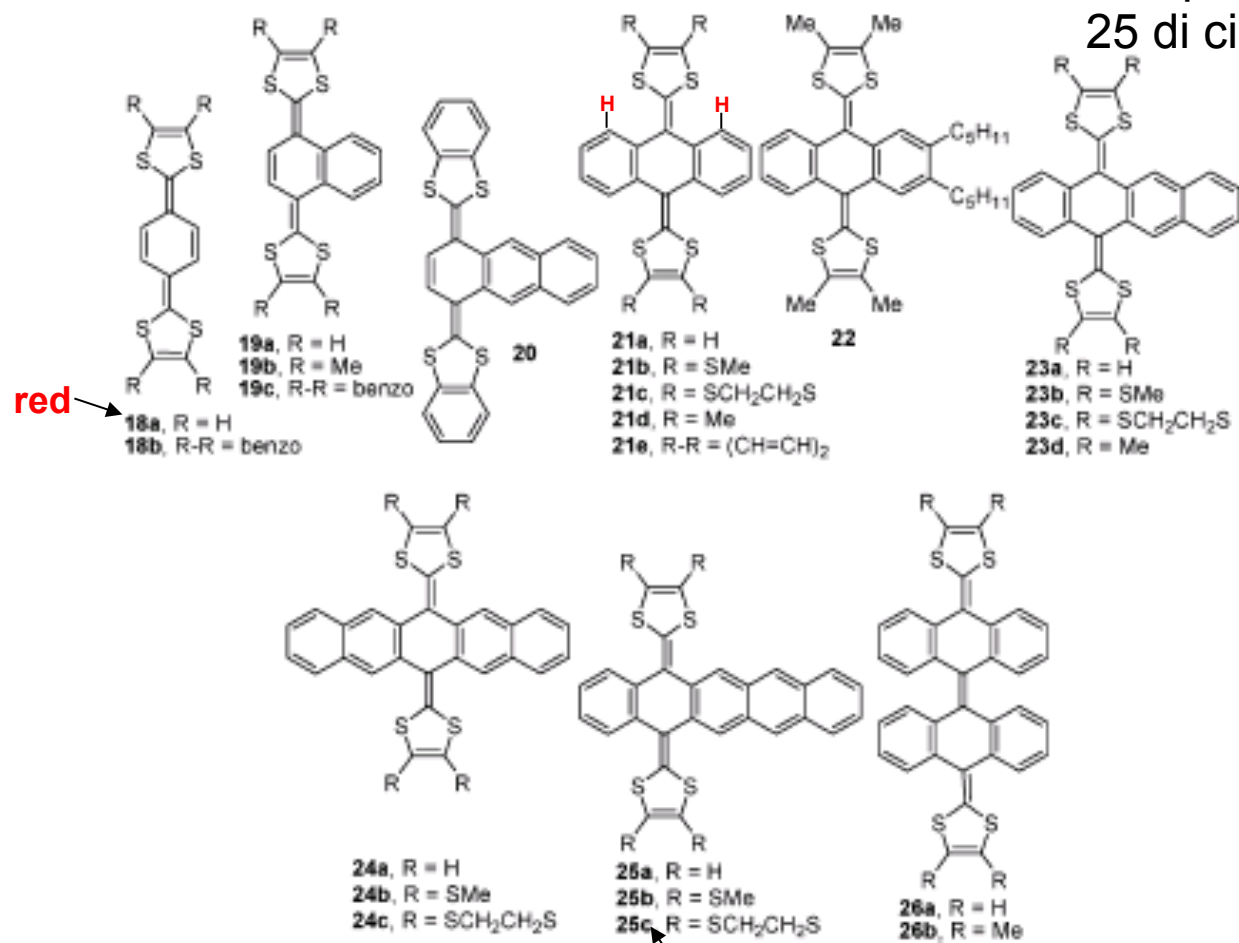


E_g 1.8 eV

Despite a reduced gap, electrochemical reduction was not observed.

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

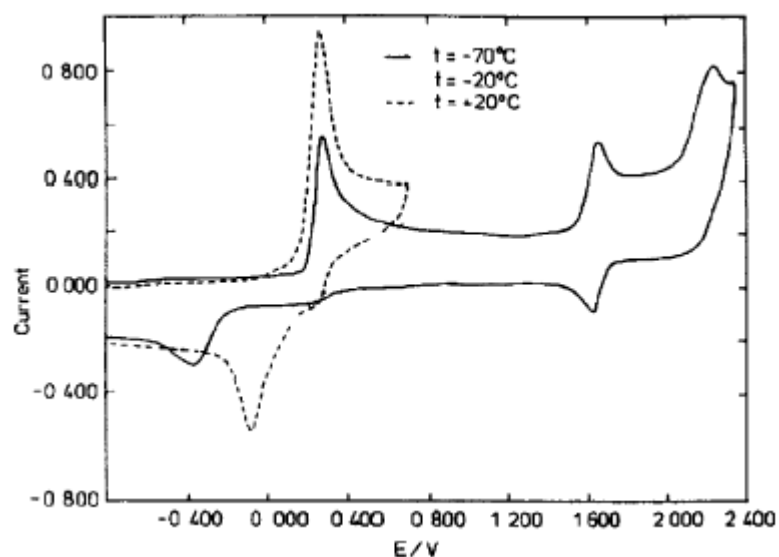
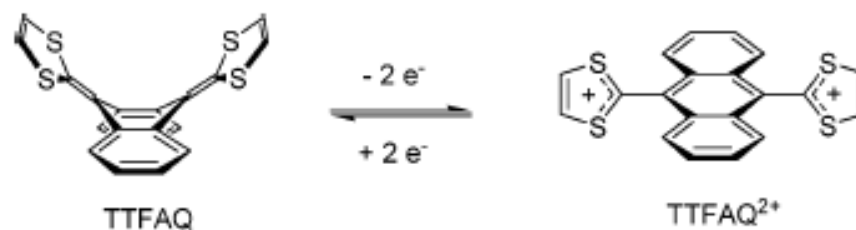
Eox più basso di quello di 24 e 25 di circa 100 mV



HOMO-LUMO gap of 2.68 eV

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

two electron oxidation of TTF AQ (single step)



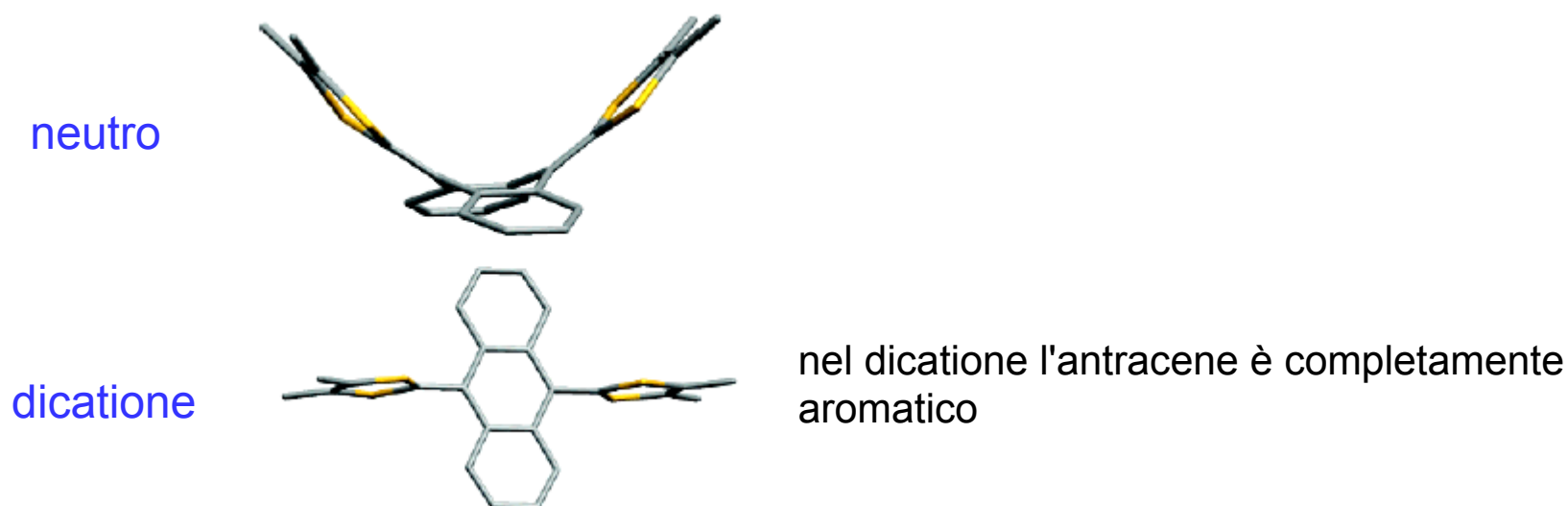
reduction 200 mV lower potential



variazioni strutturali dalla forma neutra
alla forma ossidata

Cyclic voltammetry of TTF AQ **22**. The three oxidation waves at -70°C correspond to formation of TTF AQ²⁺ (irreversible two-electron oxidation at $E_{\text{p.a.}}$) 0.28V vs Ag/AgCl), TTF AQ³⁺ (reversible, E°) 1.64 V), and TTF AQ⁴⁺ (irreversible, $E_{\text{p.a.}}$) 2.2 V).

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI



Crystal structure of neutral TTFAQ **21d** (top) and its dication **21d²⁺** (bottom). The drawings are produced from the data stored at the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC).

the distorted structure of the neutral molecule compromises the decrease of the HOMO-LUMO gap, which can be expected from the extension of the conjugated system. Consequently, TTFAQ and its homologues do not show amphoteric redox behavior, and the optical gap reduction is also minimal.

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI



the oxidation potential of the TTFAQ radical cation is *lower* than that of the neutral molecule. Consequently, the transient radical cation is not thermodynamically stable and not observable in routine ESR experiments.

TTF forma un complesso con TCNQ con solo il 60% di trasferimento di carica

TTFAQ forma un complesso D/A 1:4 con TCNQ (TTFAQ come dicatione e TCNQ con carica -0.5)

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

D-A molecules with spatially separated HOMO and LUMO orbitals

Structures of TTF-Fused Acceptor Molecules

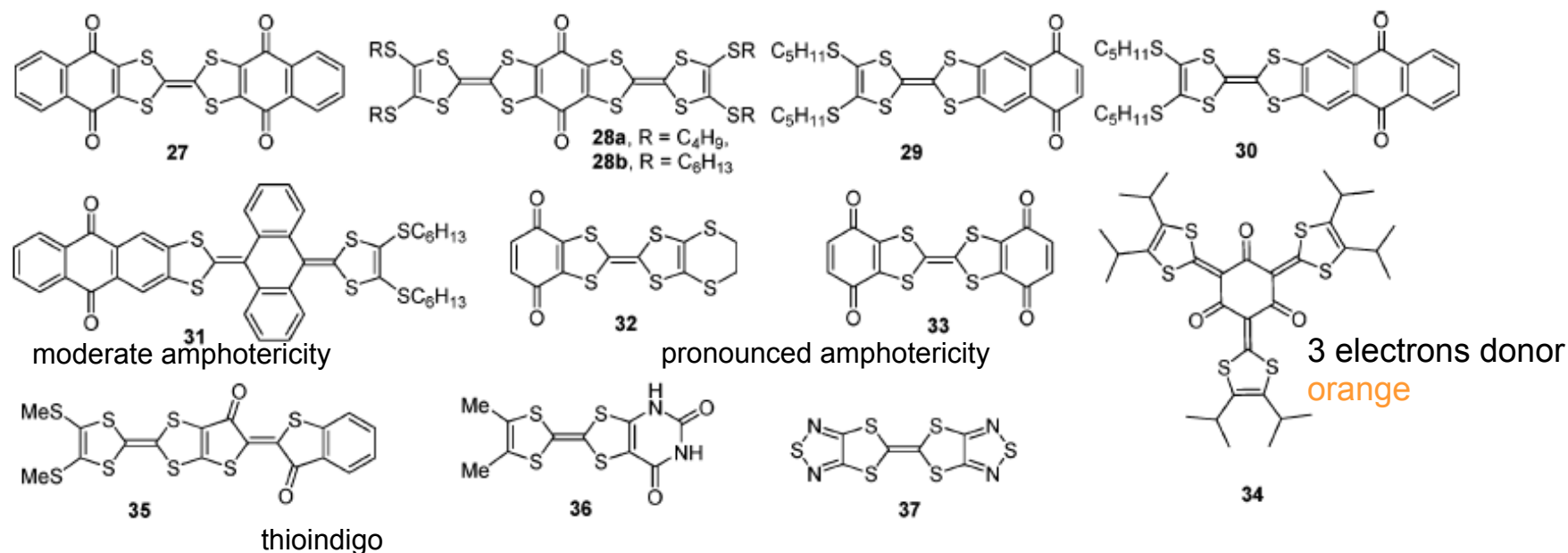
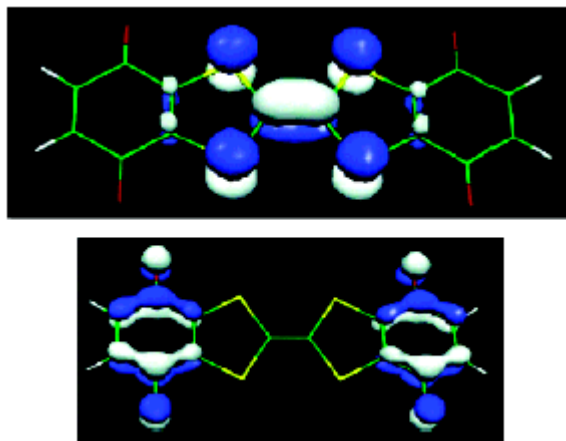


Table 2. Cyclic Voltammetry and Optical Absorbance Data for Fused TTF-A Compounds

compd	RE//solvent	E°_{1ox} , V	E°_{2ox} , V	E°_{1red} , V	E°_{2red} , V	E_g , eV	$h\nu_{ICT}$, eV
27	NHE//toln–MeCN (9:1)	0.5ir		–0.32	–0.90ir	~0.8	
27	Ag/AgCl/ODCB–MeCN (19:1)	0.96	1.35	–0.56	–0.61; 1.2	1.52	
28a	SCE//DCM	0.60	1.02	–0.27		0.87	1.41 ^a
31	Ag/AgCl/DCM	0.64(2e)		–0.95		~1.6	
32	Ag/AgCl/DCM–MeCN (9:1)	0.74	0.11	–0.21	–1.20	0.95	1.39
33	Ag/AgCl/DCM–MeCN (9:1)	0.99	1.36	–0.20	–0.28	1.19	1.53
34	Ag/AgCl/EtCN	0.65	0.80, 1.25	–0.51		1.16	
35	SCE//PhCN	0.73	0.98	–0.52		1.25	1.63

^a Measured in DCM for 28b; $h\nu_{ICT}$ in the solid state is 1.19 eV.

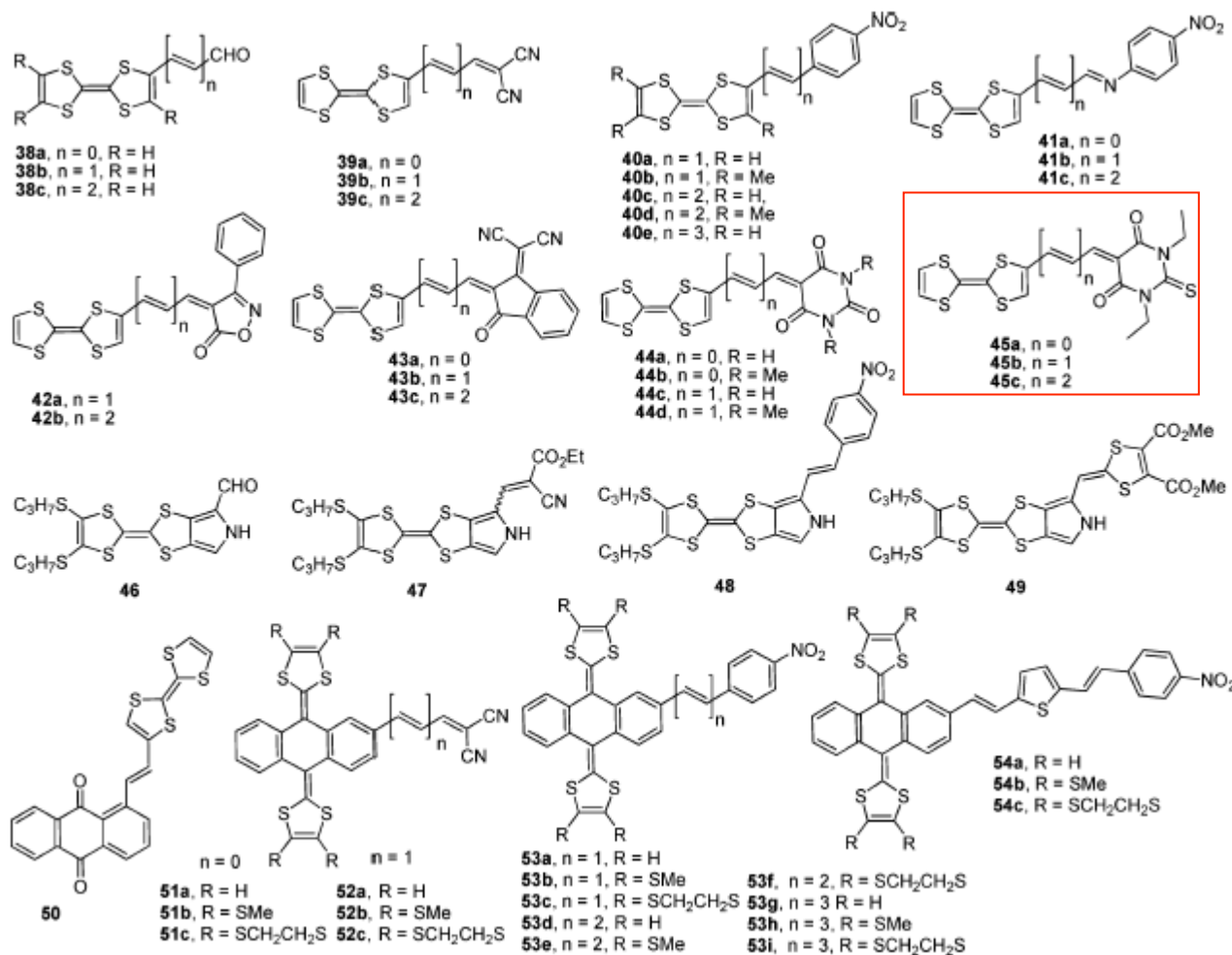
MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI



HOMO and LUMO orbitals of the triad **33**, as calculated at the B3LYP/6-31G* level.

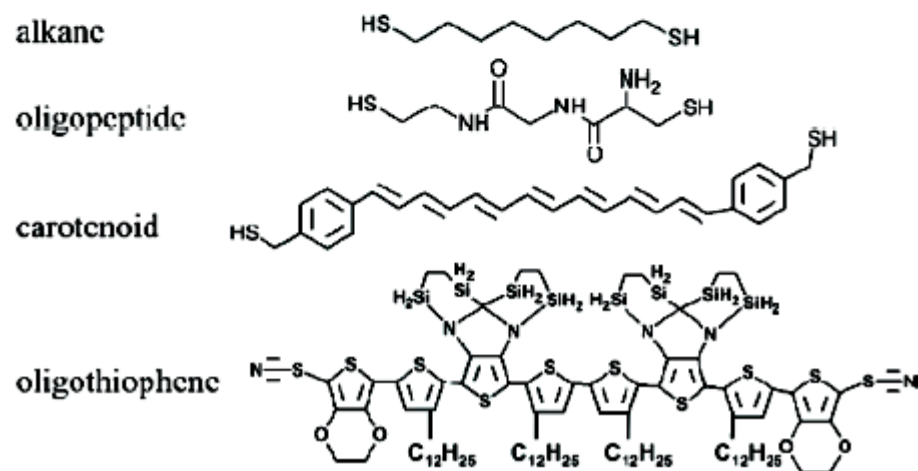
MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

Structures of TTF- π -A Molecules, "Push-Pull" compounds



Eg ~ 1.0 eV

NLO materials for good electron-donor properties and polarizability of TTF unit



36

OSC - Organic Solar Cells

Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 2020 – 2067

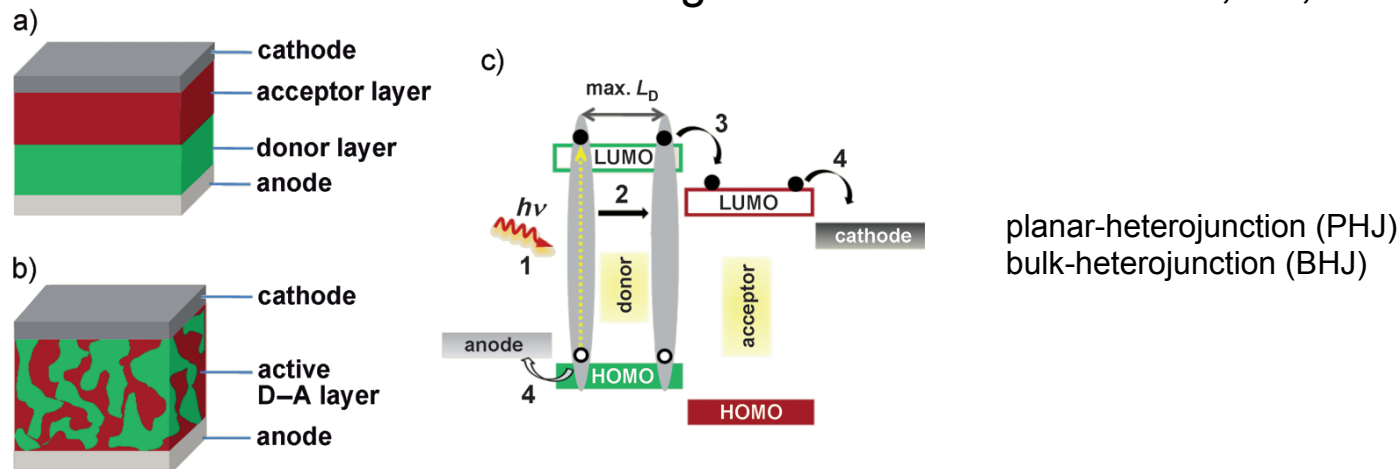
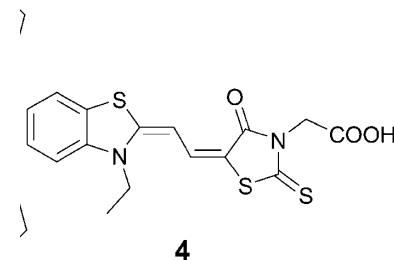
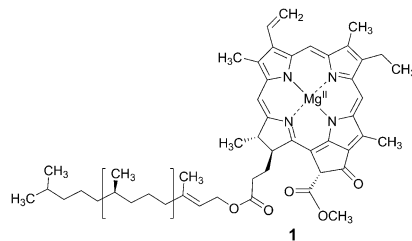


Figure 1. Typical OSC devices based on donor-acceptor heterojunction architectures. a) PHJ configuration. b) BHJ configuration. c) Fundamental steps occurring in donor-acceptor heterojunction solar cells: 1) Photoexcitation of the donor to generate an exciton (electron-hole pair bound by Coulomb interactions). 2) Exciton diffusion to the D-A interface. Excitons that do not reach the interface recombine and do not contribute to the photocurrent (longer diffusion length, L_D). 3) Dissociation of bound excitons at the D-A interface to form a geminate electron-hole pair (increased interfacial charge separation requires optimal energy offset between LUMO of the donor and LUMO of the acceptor material). 4) Free charge carrier transport and collection at the external electrodes (require high charge-carrier mobility).



low efficiencies of less than 0.01 % . The performance was further improved to around 0.7 % using merocyanine dye **4** in a single-layer structure (Al–Al₂O₃/merocyanine/Ag) with an effective area of 1 cm².

Organic solar cells were first presented back in 1975 by Tang and Albrecht using microcrystalline chlorophyll-a



Al|Chl-a|Hg or Al|Chl-a |Au

For efficient charge separation, it has been found empirically that the LUMO energy level of the acceptor has to be at least 0.3–0.4 eV lower than the LUMO energy level of the electron donor.

Planar- and Bulk-Heterojunction Solar Cells Made by Vacuum Evaporation

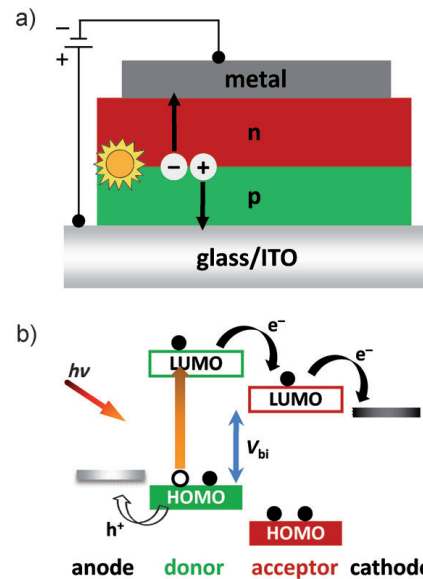


Figure 4. a) Fundamental processes of donor–acceptor-based bilayer heterojunction devices. b) Typical HOMO–LUMO energy level diagram of donor and acceptor. Theoretically, V_{OC} is linearly related to the built-in potential (V_{bi}) and is determined by the difference of HOMO of the donor (p-type semiconductor) and LUMO of the acceptor (n-type semiconductor) molecule.

Among the small molecule organic semiconductors, tetracene 7 and pentacene 8 are the most widely investigated p-type conjugated materials in OFETs with high carrier mobilities of up to 0.1 and 3 cm² V⁻¹ s⁻¹, respectively.

Bulk-Heterojunction Solar Cells Made of Small Molecules by Solution Processing

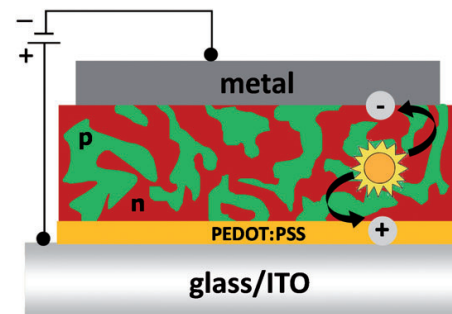


Figure 5. Fundamental processes (light illumination, exciton formation, charge separation, charge migration) of bulk-heterojunction solar cells (p = donor material, n = acceptor material).