

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

proprietà di conducibilità

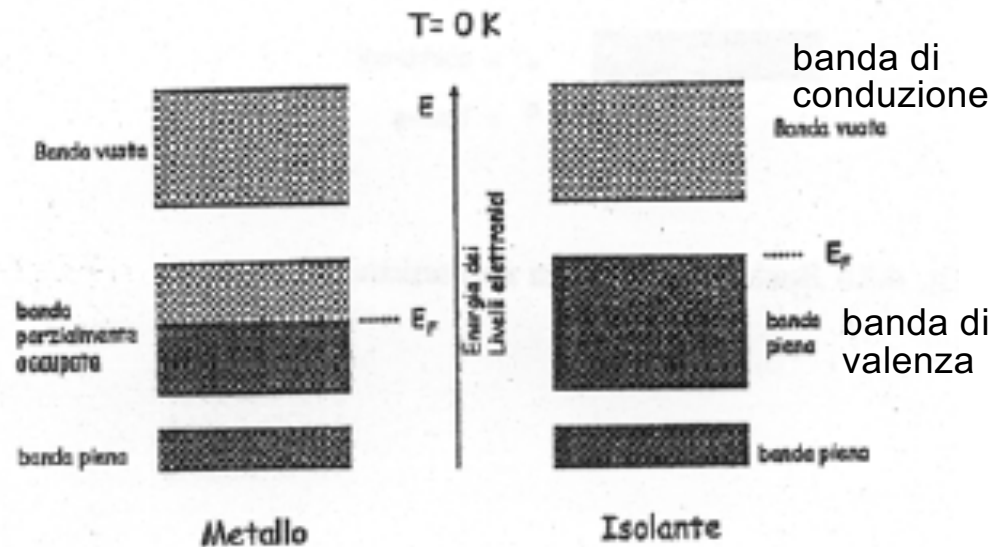
Tabella 3. Conducibilità elettrica per diversi materiali a temperatura ambiente

$\sigma / \text{S m}^{-1}$	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}		Al ₂ O ₃ vetro diamante SiO ₂	PMMA PE, Ps PTFE
10^{-9}			
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

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 di sezione A)

se consideriamo un conduttore cilindrico di lunghezza l ,
la cui sezione ha un'area A , ai cui estremi sia applicata una tensione V

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:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A}$$

da qui è chiaro che le unità di conducibilità sono: $(\text{Ohms} \times \text{m})^{-1}$
ovvero $(\Omega \times \text{m})^{-1}$ o Siemens $\times \text{m}^{-1}$, S $\times \text{m}^{-1}$

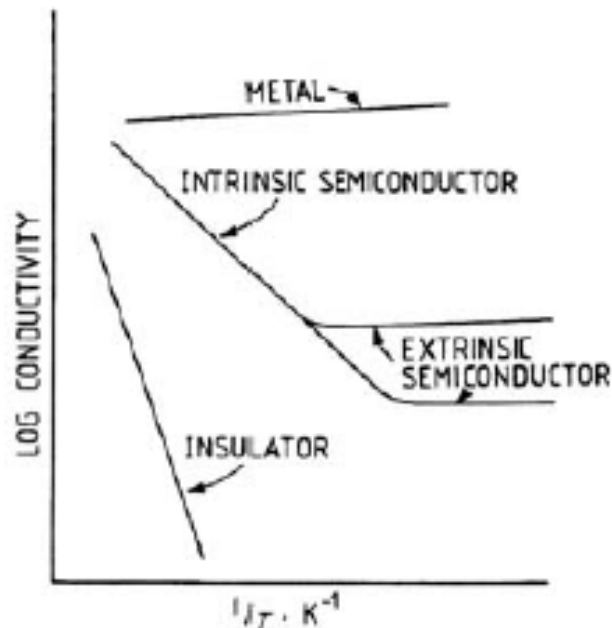
σ si può sempre esprimere in termini della concentrazione n dei portatori di carica responsabili della conduzione, della loro carica q , e mobilità μ

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

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:

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

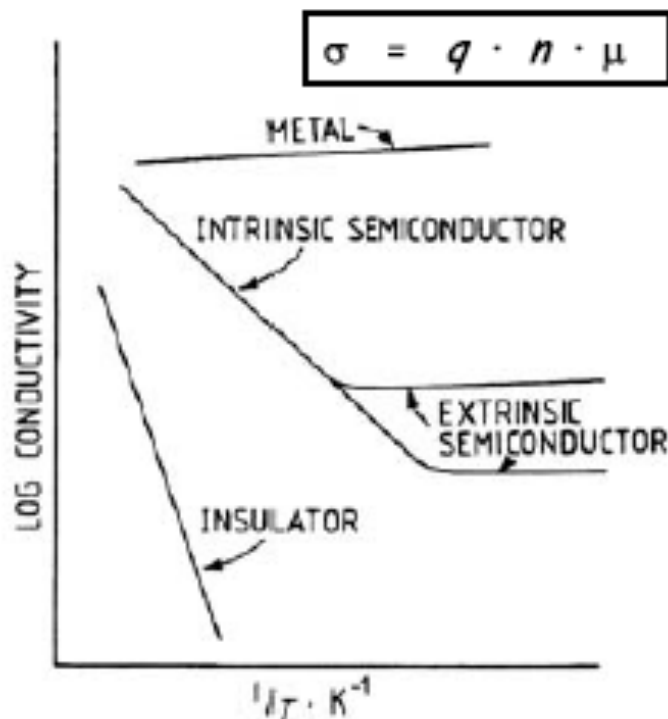
dove n_0 è una costante (il numero totale di elettroni), E è l'energia di attivazione e k_B è la costante di Boltzmann.

MATERIALI SEMICONDUCTORI 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 .



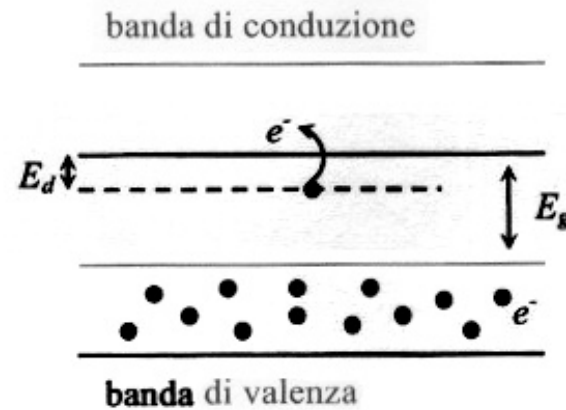
2) Nel secondo caso **semiconduttori estrinseci** (drogaggio), vengono generati trasportatori mobili extra per aggiunta di un drogante (di una impurezza)

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

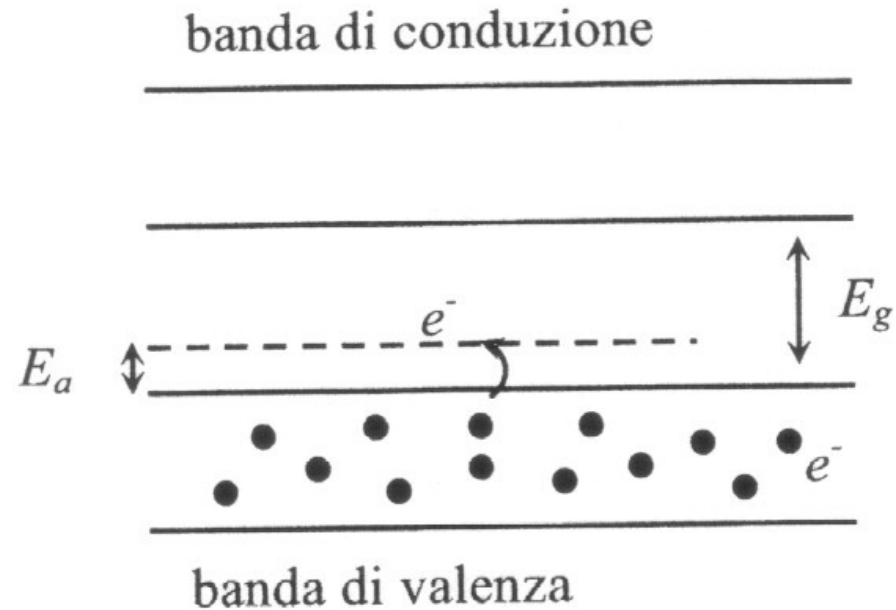
semiconduttori estrinseci di tipo *n*



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

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

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

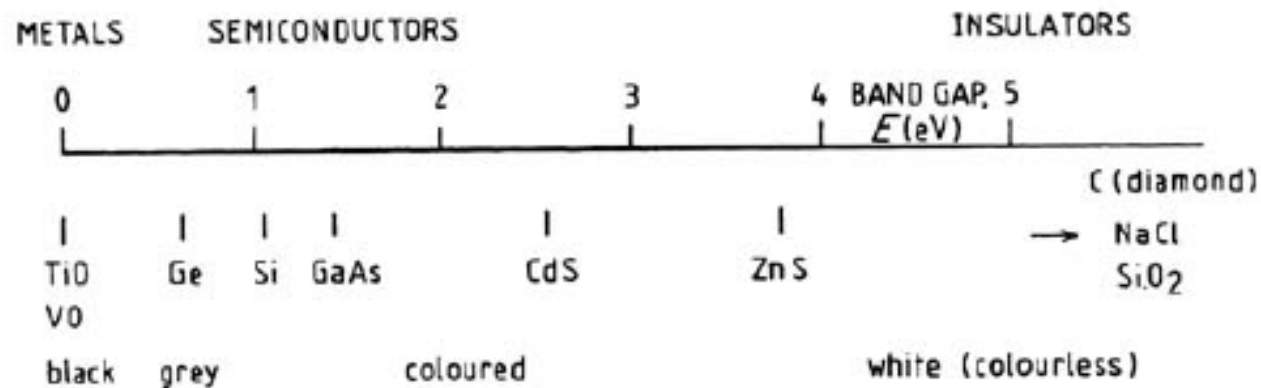
Gli **isolanti** differiscono dai semiconduttori soltanto nell'entità della conduttività, anche in questo caso dipendente sia da temperatura che da drogaggio; poichè n è piccolo e l'energia di attivazione elevata, σ risulta molto piccola.

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.

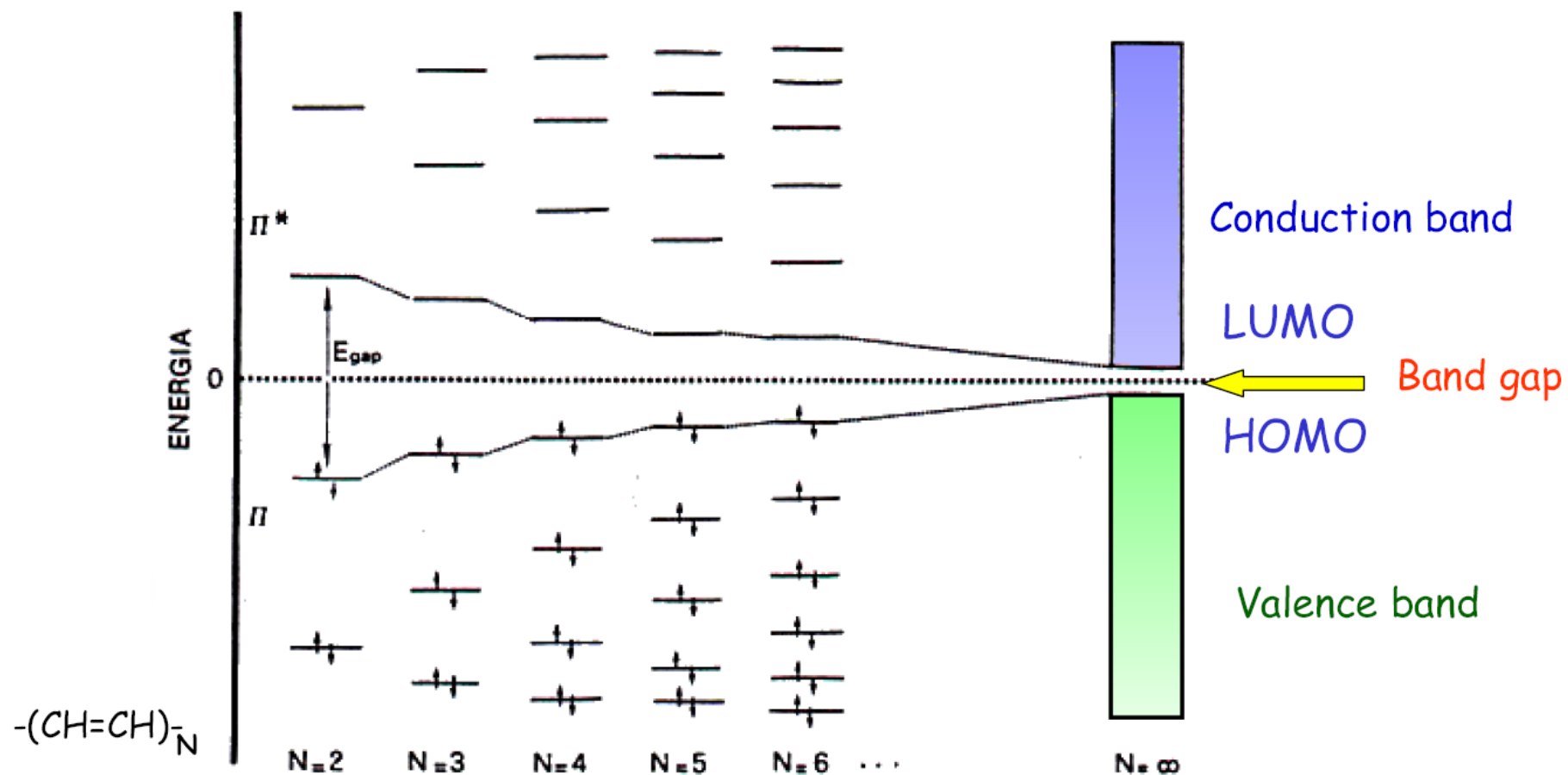
Quanti sono i materiali semiconduttori?

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.

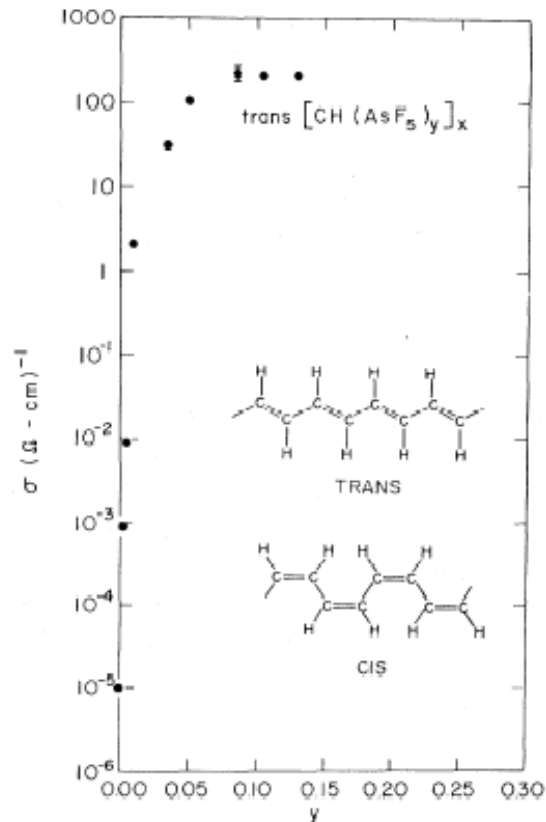


FIG. 1. Electrical conductivity of $\text{trans}-(\text{CH})_x$ as a function of (AsF_5) dopant concentration. The *trans* and *cis* polymer structures are shown in the inset.

"when *doped* with controlled amounts of the halogens chlorine, bromine, or iodine, and with arsenic pentafluoride, AsF_5 " (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

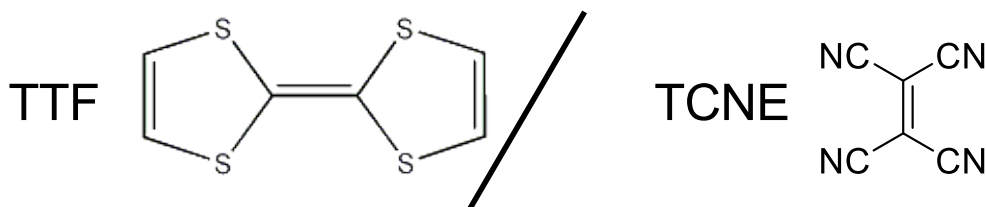
J. Phys., Lett. 1980, 41, L95

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.

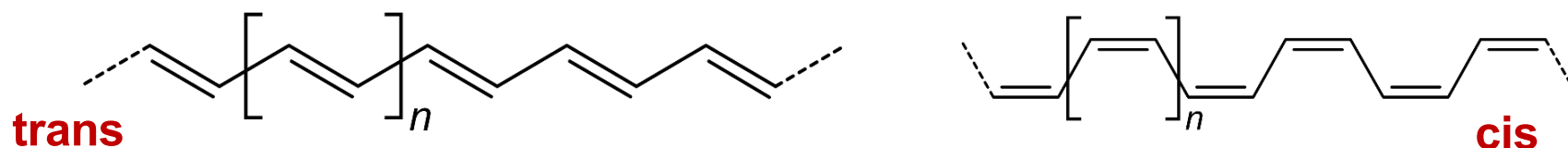
- I semiconduttori organici sono facilmente ossidabili o riducibili, quindi trasformabili in sistemi conduttori, mediante una procedura definita, con un termine improprio mutuato dalla fisica dei semiconduttori classici, “drogaggio”.

- 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.

POLYACETYLENE

I valori di conduttività sono bassi perchè il sistema π **non è completamente delocalizzato** nel poliacetilene. La parziale delocalizzazione implica elettroni non completamente liberi di muoversi. In altre parole, non abbiamo l' analogo di un metallo. Da un punto di vista chimico sappiamo infatti che la struttura del poliacetilene e' a **doppi - singoli** legami alternati.



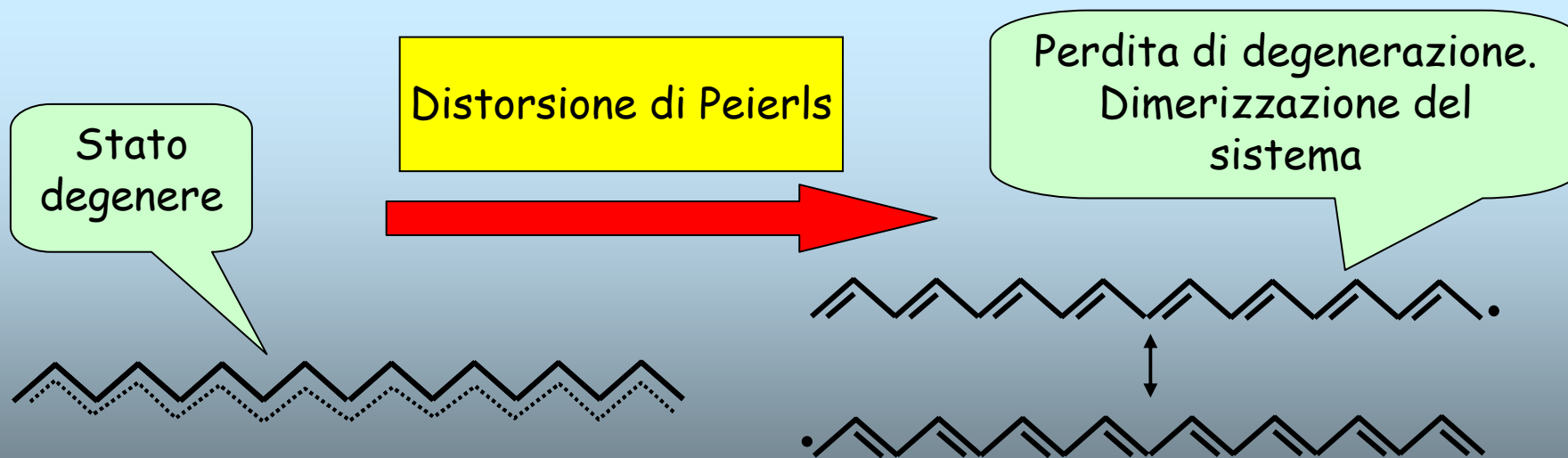
La struttura alternata ha una giustificazione anche partendo dal modello fisico di una catena lineare di atomi equidistanti

Una catena monodimensionale (o metallo monodimensionale) e' soggetta alla **distorsione di Peierls**. Questa distorsione porta alla stabilizzazione energetica dello stato fondamentale distorto rispetto a quello non distorto e il fenomeno e' accompagnato dall' apparire di un **gap di banda**. Nel poliacetilene questo vale 1.9 eV. Nei polimeri conduttori e' di solito superiore a 1.5 eV.

Dobbiamo riconoscere che la distorsione della catena non può aver luogo a meno che non ci sia un **modo normale di vibrazione** che può portare la struttura non dimerizzata in quella dimerizzata

Nel caso del poliacetilene il modo normale è lo **stretching CC antisimmetrico** in cui legami CC adiacenti si muovono in opposizione di fase

La ragione per cui si ha distorsione è quindi un **ACCOPPIAMENTO** fra gli stati elettronici e gli stati vibrazionali della catena di atomi di carbonio. Si tratta di un **accoppiamento vibronico** che porta alla perdita di degenerazione.



La distorsione di **Peierls** è per lo stato solido l'analogo della distorsione **Jahn-Teller** molecolare molto comune ad esempio nei composti di coordinazione.

Il termine **drogaggio** rafforza l' analogia fra semiconduttori inorganici ed organici, tuttavia e' bene notare che il processo che fa aumentare la conducibilita' non e' un **drogaggio sostituzionale** (tipico dei semiconduttori inorganici) ma e' piuttosto un **processo redox (trasferimento elettronico)**

Un criterio importante per selezionare polimeri potenzialmente conduttori e' quindi la **facilita'** con cui il sistema puo' essere **ossidato o ridotto**

Questo criterio giustifica in parte la scelta di polimeri coniugati, perche' gli elettroni π possono essere facilmente aggiunti o rimossi per formare un polimero-ione senza perturbare troppo lo scheletro σ che tiene insieme il polimero.

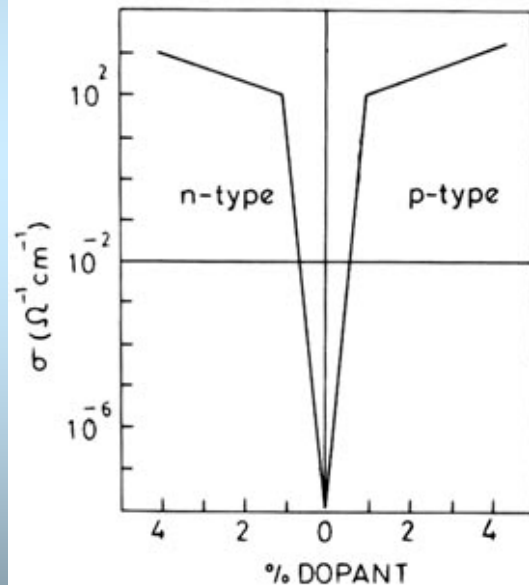
In alcuni casi l' ossidazione o la riduzione del polimero puo' essere ottenuta **elettrochimicamente** sottoponendo il polimero neutro ad una appropriata tensione ossidante o riducente.

La carica prodotta nel polimero viene neutralizzata da un **contro-ione** presente nella soluzione elettrolitica.

Un gruppo interessante di polimeri conduttori e' rappresentato da quelli preparati per ossidazione elettrochimica e polimerizzazione simultanea di un monomero: ad esempio **polipirrolo e politiofene**

Il drogaggio chimico invece può avvenire con droganti come:

- (a) Br_2 , SbF_5 , WF_6 e H_2SO_4 , che agiscono tutti da **elettron accettori** a dare, per esempio, $(\text{CH})_n^{\text{d}+}\text{Br}^{\text{d}-}$; e
- (b) metalli alcalini, che agiscono come **elettron donatori**,
si ottengono conducibilità fino a $10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nel *trans*-poliacetilene.



Questi valori sono tipici dei metalli, e quindi i materiali furono chiamati **metalli sintetici**.

La conducibilità cresce rapidamente all'aggiunta del drogante (Figura a lato) e si verifica una transizione **semiconduttore-conduttore** con quantità da 1 a 5 mol%.

Il poliacetilene viene preparato per polimerizzazione catalitica dell' acetilene in assenza di ossigeno.

Si desidera in genere ottenere la forma *trans*, per la sua maggiore conducibilità. Questa può essere preparata direttamente operando a 100 °C, o per riscaldamento della forma *cis*, che si modifica rapidamente nella *trans* per riscaldamento a ca. 150 °C.

Si può drogare il materiale per esposizione all'agente gassoso o liquido.

I films hanno una **morfologia** complessa con le catene che si ripiegano su se stesse a dare entità piatte, che si sovrappongono formando le **fibre**.

Consideriamo ora **cosa accade** quando si **droga** un generico polimero organico

Inizialmente si pensava che la crescita di conduttività fosse il risultato della formazione di una banda non completamente piena.

Si credeva cioè che in seguito a drogaggio di tipo p o n gli elettroni fossero rimossi dal top della VB o aggiunti al fondo della CB, in analogia con quanto accade nei semiconduttori inorganici.

Questa ipotesi fu però confutata dalla scoperta che molti polimeri (PPP, PPY..etc) possono mostrare conduttività che non sembra associata a elettroni spaiati, ma piuttosto a **portatori di carica senza spin**

Come si può spiegare questa osservazione?

Dobbiamo tener presente che nelle molecole organiche **la GEOMETRIA** dello **stato ionizzato** non è la stessa dello **stato neutro**

Processo di ionizzazione

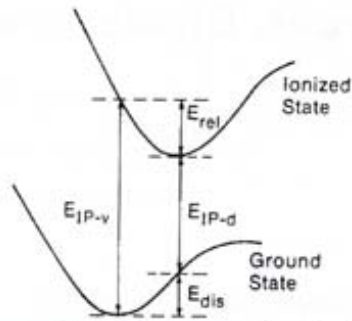


Figure 2. Illustration of the energies involved in a molecular ionization process. E_{IP-v} is the vertical ionization energy, E_{rel} , the relaxation energy gained in the ionized state, E_{dis} , the distortion energy to be paid in the ground state in order that the molecule adopts the equilibrium geometry of the ionized state, and E_{IP-d} , the ionization energy of the distorted molecule.

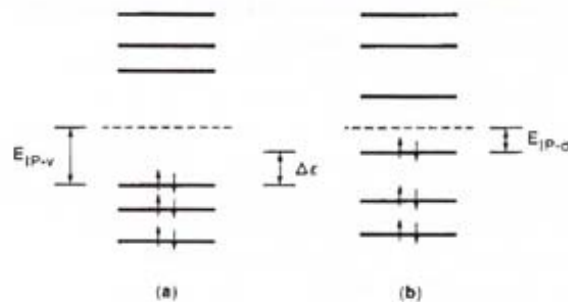


Figure 3. Schematic illustration of the one-electron energy levels for an organic molecule (e.g., biphenyl) in its ground-state electronic configuration adopting: (a) the equilibrium geometry of the ground state; (b) the equilibrium geometry of the first ionized state.

I profili di energia potenziale caratteristici di un **processo di ionizzazione** sono mostrati in figura

Per la molecola e' conveniente distorcersi nello stato ionizzato se il costo della distorsione e' compensato da una riduzione della energia di ionizzazione $\Delta\epsilon$

Analogamente, per un polimero organico puo' essere conveniente **LOCALIZZARE LA CARICA** distorcendo, localmente, il polimero stesso.

Questo processo implica una variazione nella struttura a bande del polimero, e la comparsa di **stati elettronici localizzati nel gap**, a causa dello spostamento a piu' alte energie dell' HOMO e a piu' basse energie del LUMO

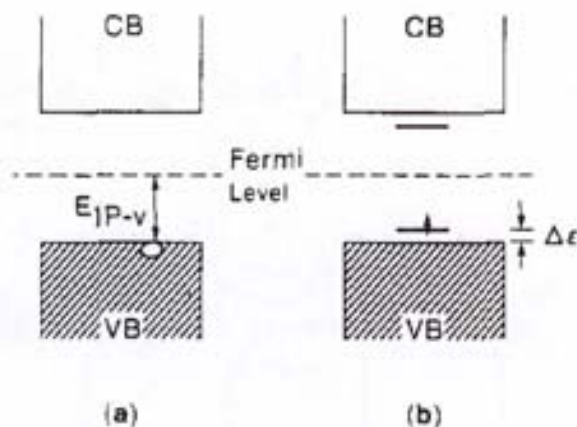


Figure 4. Illustration of the band structure of a polymeric chain in the case of (a) a vertical ionization process and (b) the formation of a polaron. The chemical potential, or Fermi level, is taken as reference level.

Se consideriamo il caso della **ossidazione**, alla fine del processo otteniamo un elettrone nell' orbitale HOMO, localizzato nel gap.

Questa **CARICA LOCALIZZATA** e' chiamata, nel linguaggio della fisica della materia condensata, **POLARONE**

La nomenclatura viene dallo studio dei cristalli ionici, dove possono esistere deformazioni geometriche intorno a portatori di carica. Un esempio è quello degli ossidi dei metalli di transizione (da handbook of oligo and polythiophenes, Fichou)

Dal punto di vista chimico, il polarone e' semplicemente un **radicale ione con spin $\frac{1}{2}$** associato ad una distorsione del polimero, ma questa definizione meglio si adatta agli oligomeri

Analogamente alla distorsione di Peierls, la distorsione del polimero intorno alla carica e' la manifestazione di un **accoppiamento vibronico o elettrone-fonone**

Il polarone è un portatore di carica che si manifesta con una localizzazione della carica in una regione della catena polimerica caratterizzata da una deformazione.

Il cambiamento di geometria è caratterizzato dalla **permutazione dell'alternanza** fra doppi C=C e singoli C-C su una certa regione di catena.

Il polarone è anche un 'self localized state' che si manifesta con LIVELLI LOCALIZZATI nel gap.

Un effetto molto importante della localizzazione degli stati nel gap è il **cambiamento** drammatico dello **spettro di assorbimento e del COLORE** del materiale.

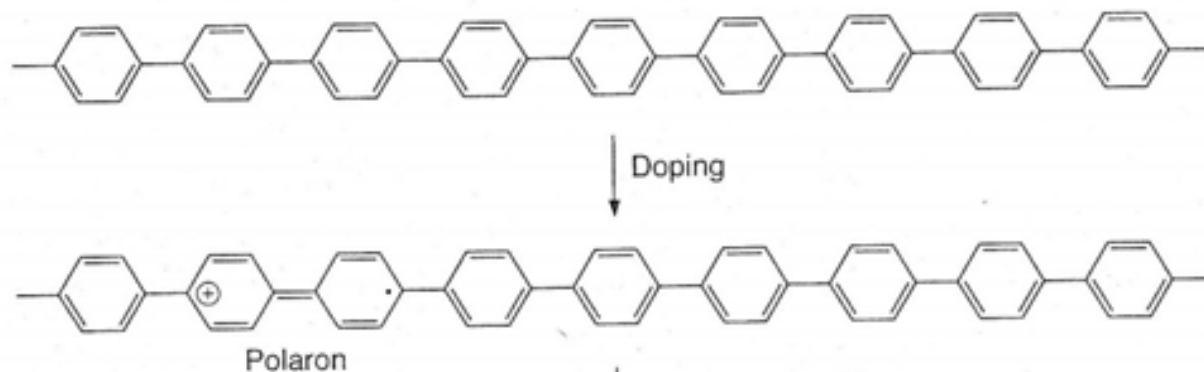
L' estensione spaziale del polarone è a volte molto grande. In oligomeri molto corti non si può pensare che la distorsione e la sua carica associata (cioè il polarone) si spostino lungo la catena. In questo caso la definizione chimica di radicale catione è più corretta.

Riassumendo, il polarone che si forma quando si estrae un elettrone da un polimero coniugato NON DEGENERE (ovvero la stragrande maggioranza dei casi) è formato da un radicale con spin $\frac{1}{2}$ e da una carica spin-less positiva. Radicale e carica sono fortemente accoppiati attraverso un **riarrangiamento locale dei legami**.

Questo 'local bond re-arrangement' o coppia radicale-catione (polarone) si manifesta nella struttura a bande attraverso **stati localizzati** simmetricamente rispetto al gap, con il livello a più bassa energia occupato dall' elettrone rimanente. (da M. Reed, 'Molecular Electronic Devices' in 'Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology', 2004, American Scientific Publishers)

Esempio di formazione del POLARONE in PPP.

B.

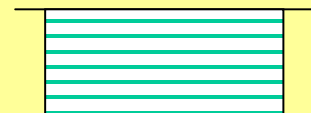


E struttura a bande associata alla formazione del polarone.

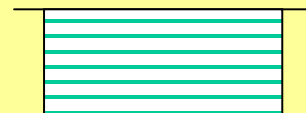
LUMO

HOMO

↑



Neutral chain



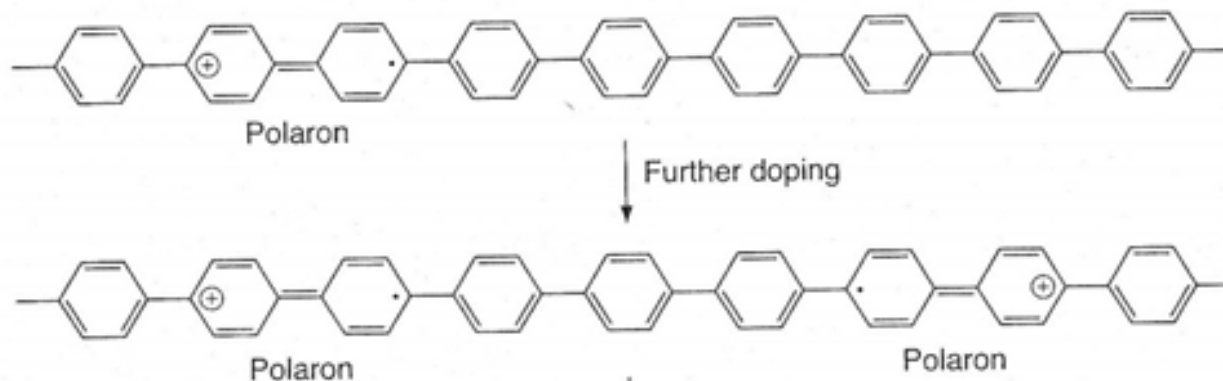
polaron

Vediamo ora cosa accade se viene estratto un secondo elettrone dal polimero.

L'ulteriore ossidazione crea un di-catione. L'elettrone può essere rimosso dal POLARONE oppure in una parte neutra (non deformata e non associata alla prima carica) del polimero.

E' piu' conveniente rimuovere l'elettrone da una qualsiasi parte della catena neutra o dal polarone?

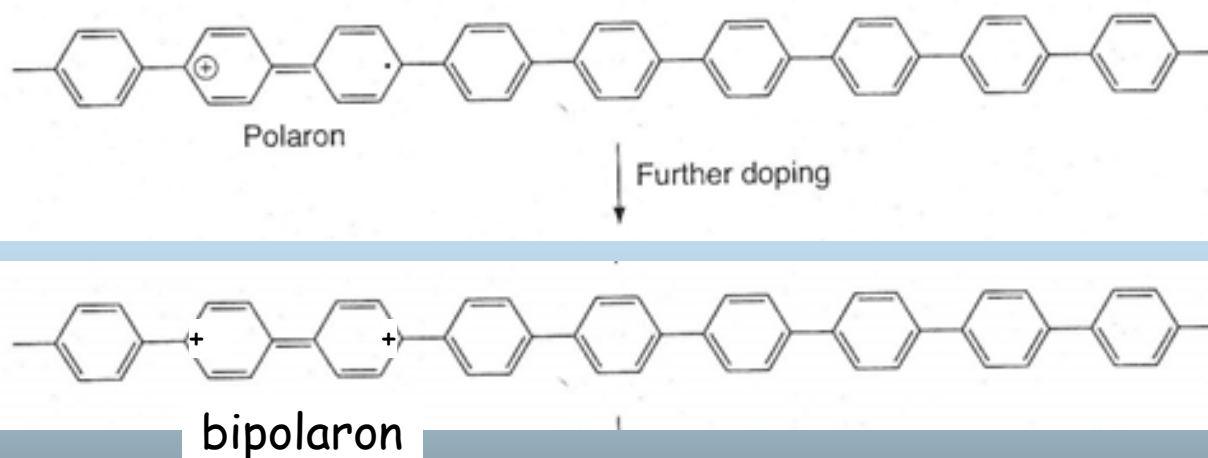
a) Nel primo caso, la rimozione del secondo elettrone da una porzione della catena neutra porta alla creazione di un secondo polarone.



Formazione di 2
POLARONI

b) Nel secondo caso viene rimosso il radicale libero del polarone e si crea un di-catione compreso fra due cariche positive accoppiate attraverso la distorsione del reticolo (electron-phonon coupling). La nuova struttura corrisponde ad un **BIPOLARONE** che è un difetto spin-less

Il **bipolarone** e' definito come un paio di cariche dello stesso tipo (ad esempio un di-catione) associato con una **forte distorsione del polimero**



Poiché la formazione di un BIPOLARONE produce una grande diminuzione della energia di ionizzazione rispetto alla formazione di due POLARONI, di solito la formazione del bipolarone è il processo favorito.

Dal punto di vista della struttura a bande, i due LIVELLI BIPOLARONICI sono ancora posizionati simmetricamente entro il gap, e ancora più lontani dalle estremità delle bande:

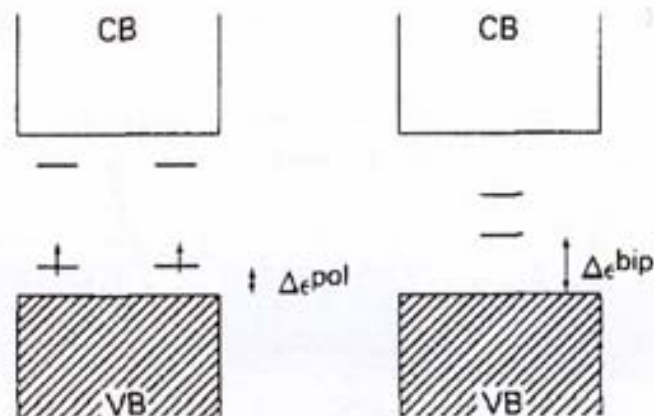


Figure 5. Band structure of a polymer chain containing: (a) two polarons; (b) one bipolaron.

Se si formano molti bipolaroni tutti i livelli bipolaronici possono fondersi e formare una banda continua, bipolaronica.

Da notare che la formazione del bipolarone implica che l'energia guadagnata attraverso la distorsione reticolare è maggiore della repulsione Coulombiana fra le due cariche confinate nella stessa zona di spazio

Oltre ai polaroni, e bipolaroni esistono altri stati localizzati dei polimeri che prendono il nome di **SOLITONI** ed **ECCITONI** a seconda della simmetria della catena polimerica e della carica della eccitazione.

Inoltre, polaroni o bipolaroni possono essere sia positivi che negativi

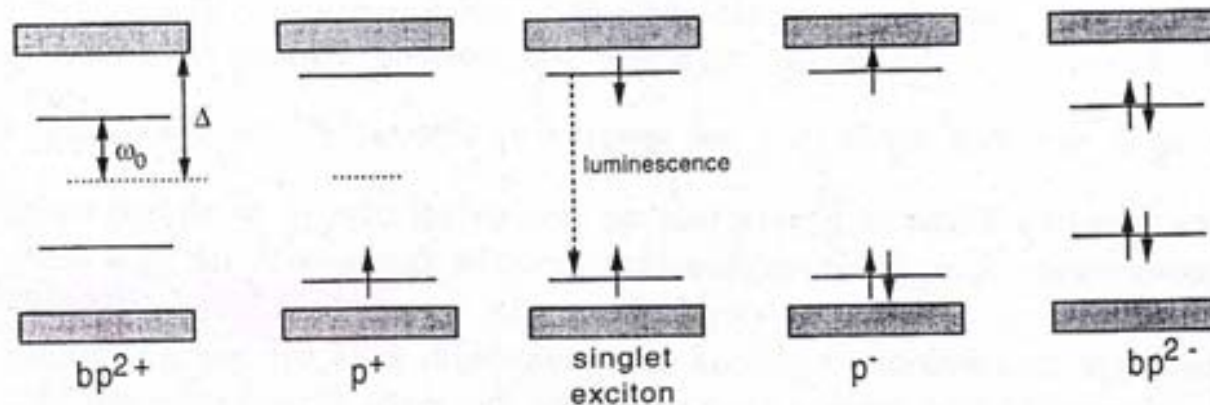


FIG. 32. Polaron, bipolaron, and singlet exciton energy levels in a nondegenerate ground state polymer (energy gap 2Δ). Luminescence from the singlet exciton is also shown.

Qui a fianco un sommario della struttura elettronica di polaroni, bipolaroni ed eccitoni in polimero non degenero

Notiamo anche che sia nel caso n che nel caso p, i livelli bipolaronici sono o completamente pieni o completamente vuoti

Quindi i **bipolaroni** non hanno **spin**. Possiamo così spiegare l'evidenza sperimentale di portatori di carica senza spin

Sottolineiamo nuovamente una osservazione già notata in precedenza, ovvero che la presenza di nuovi livelli in mezzo al gap (polaronici o bipolaronici) implica che nel polimero drogato ci sono **nuove transizioni elettroniche** che possono essere monitorate spettroscopicamente

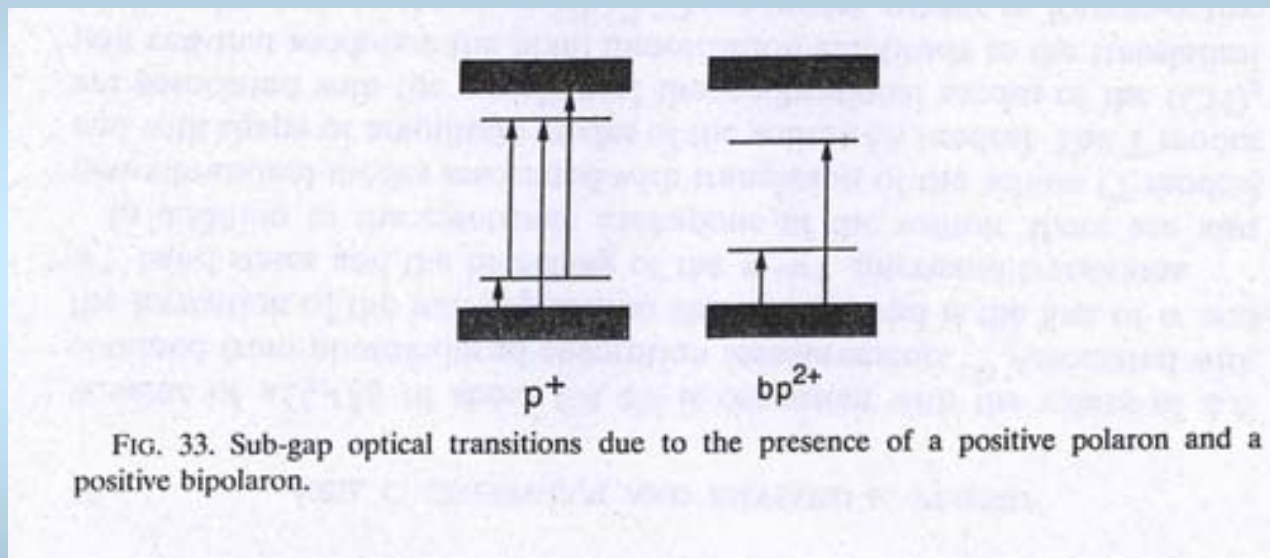


FIG. 33. Sub-gap optical transitions due to the presence of a positive polaron and a positive bipolaron.

Nella discussione dei polaroni e bipolaroni che abbiamo appena fatto abbiamo considerato un polimero organico NON DEGENERE.

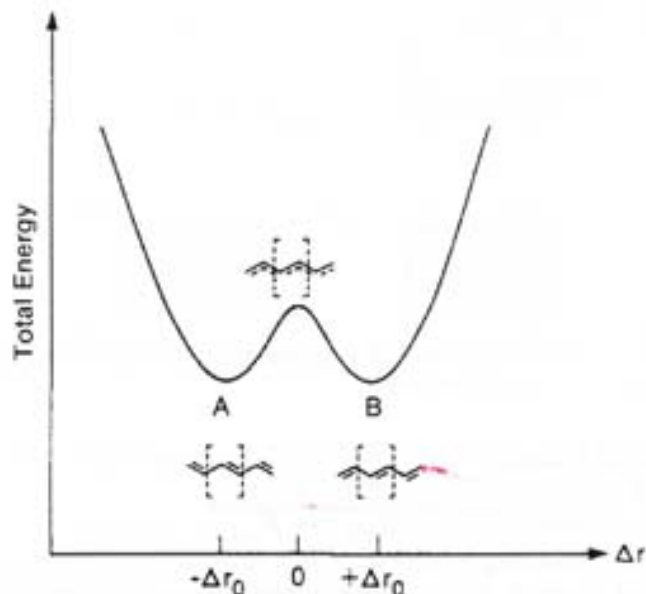


Figure 6. Total energy curve for an infinite *trans*-polyacetylene chain as a function of the degree of bond length alternation Δr . The optimal absolute value for Δr , Δr_0 , is experimentally ~ 0.08 Å ($r_{C=C} \approx 1.36$ Å; $r_{C-C} \approx 1.44$ Å).^{17b}

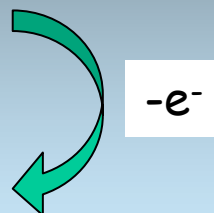
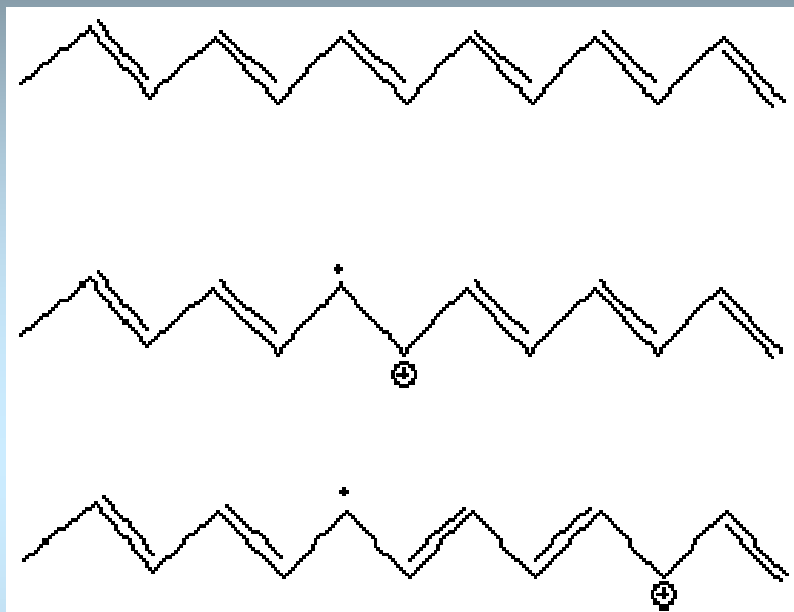
Il **poliacetilene**, già discusso in precedenza, è un caso particolare, perchè come abbiamo già menzionato, è un polimero con stato fondamentale **degenere**

La distorsione di Peierls porta ad uno stato fondamentale a **doppio minimo**, e ognuno dei minimi rappresenta una configurazione nucleare opposta ma della **stessa energia**

Le due strutture corrispondono ad avere doppi e singoli legami scambiati fra loro

L'ossidazione del poliacetilene procede diversamente da quanto discusso per gli altri polimeri non degeneri

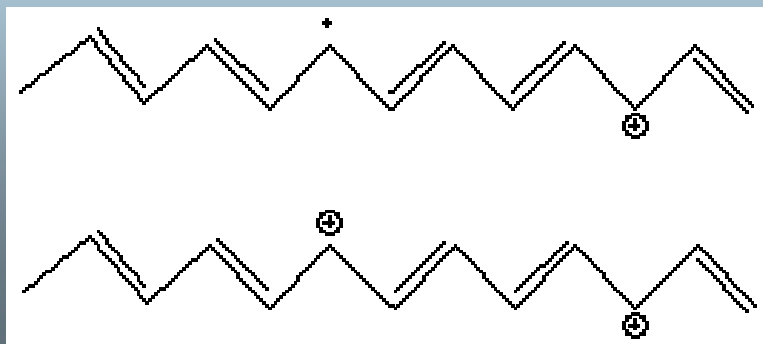
La prima ossidazione produce ancora un polarone, come in figura



$-e^-$

oppure

La successiva ossidazione possiamo immaginare che produca un bipolarone, come in figura



$-e^-$

Tuttavia in questo caso si può vedere che la configurazione interna alle cariche e quelle esterne (terminali) sono forme risonanti equivalenti in energia.

La separazione di queste due cariche positive non comporta aumento della energia di distorsione, ma solo un guadagno nella riduzione della REPULSIONE COULOMBIANA fra le cariche positive. Ciò accade perché la struttura geometrica intermedia ha la stessa energia di quelle terminali.

Dunque le due cariche positive si separano fra loro e ogni carica separa DOMINI con orientazione dei legami (singoli e doppi) opposta ma di identica energia.

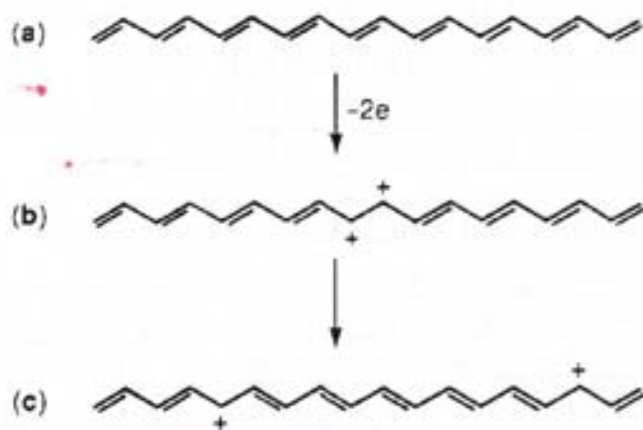
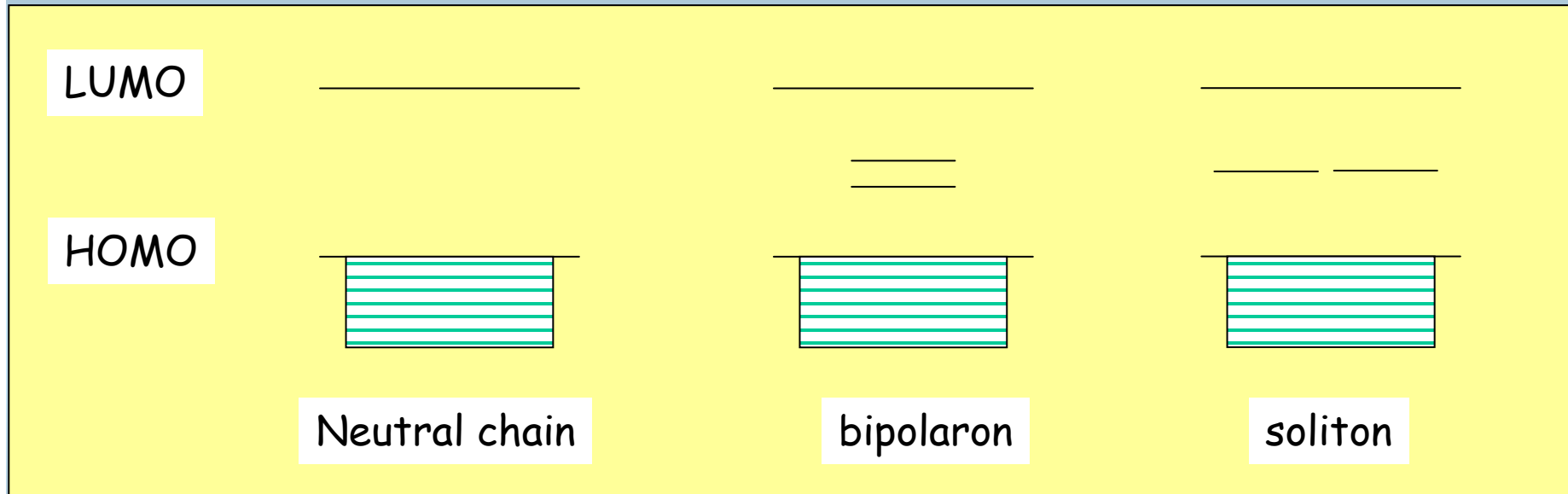


Figure 7. Illustration of the formation of two charged solitons on a chain of *trans*-polyacetylene.

Il risultato e' che un bipolarone, nel caso del poliacetilene si separa in **due solitoni** carichi

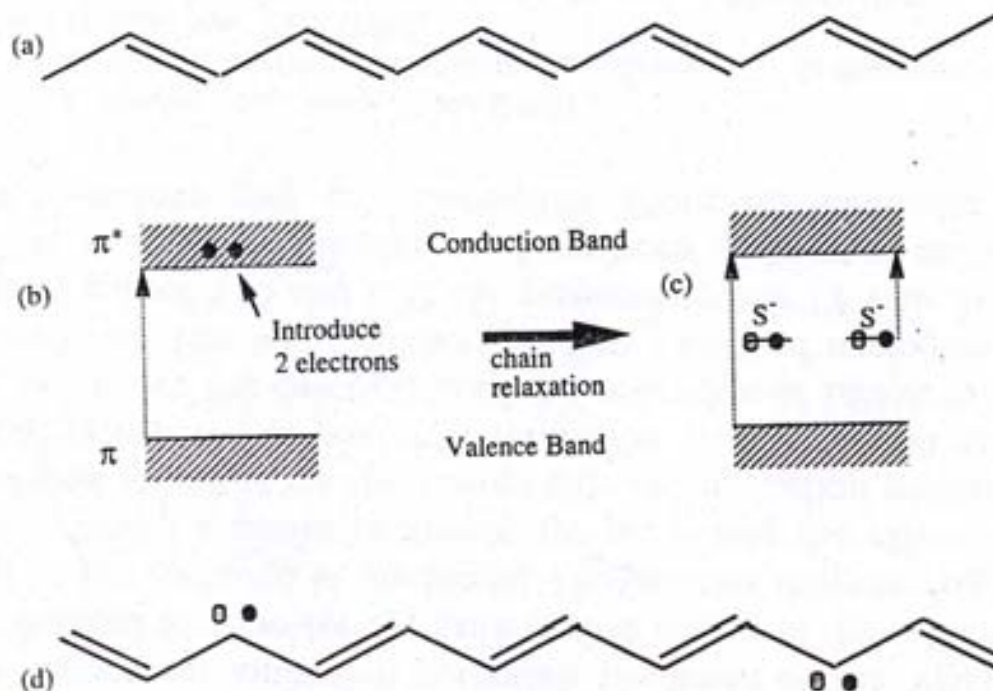
Questo tipo di difetto si chiama SOLITONE ed è associato alla formazione di livelli localizzati a metà del gap

Vediamo un confronto fra i livelli mid-gap bipolaronici e solitonici



Anche in questo caso la presenza di molti solitoni può portare alla formazione di una banda solitonica

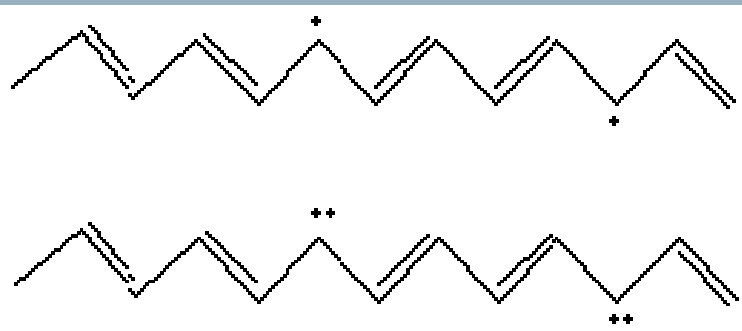
Abbiamo parlato di un solitone carico. Notiamo che rispetto al polarone, il solitone ha una relazione carica-spin inusuale: il solitone carico è spin-less mentre il polarone carico ha spin $1/2$.



Vediamo ora in analogia la formazione di una coppia di solitoni carichi negativamente.

FIG. 29. Schematic representation of the formation of a pair of solitons on a polyacetylene chain. (a) shows the undistorted chain and (b) shows the associated band scheme. The interband $\pi-\pi^*$ optical transition is shown as a dotted arrow. If two electrons are introduced onto the chain, initially into the conduction band as shown in (b), the chain relaxes to the form shown in (d), with a reversed sense of bond alternation in the center of the chain separated by two solitons. Associated with the two solitons are nonbonding π states in the gap, created from one (doubly occupied) valence and one (empty) conduction band state. These two states are doubly occupied, as shown in (c), and each carries a negative charge. New optical transitions from the soliton level to the conduction band are indicated with a dotted arrow; the oscillator strength for the interband transition is weakened through the loss of the band states. A complementary picture holds for positive charge, which is accommodated as unoccupied soliton levels.

Vediamo dunque struttura molecolare e a bande di coppie di solitoni neutri e carichi negativamente.

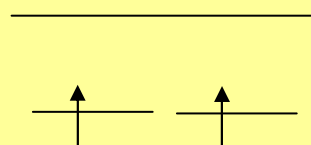


Coppia di solitoni neutri

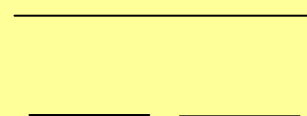
Coppia di solitoni carichi negativamente

LUMO

HOMO

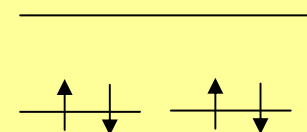


2 Neutral solitons



2 Positive solitons

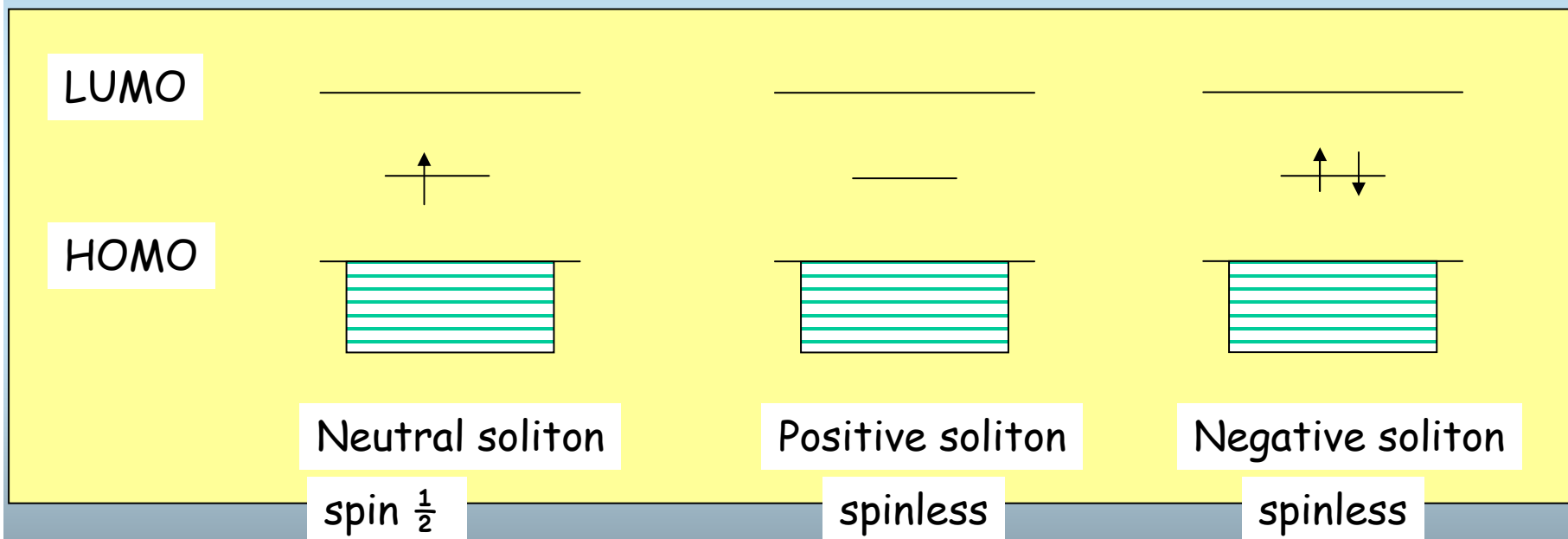
++



2 Negative solitons

--

Il caso più semplice di presenza del solitone corrisponde al solitone neutro in una catena poliacetilenica con numero dispari di atomi di carbonio. La presenza del solitone neutro (che ha spin $\frac{1}{2}$) porta alla comparsa di un livello a metà del gap. Questo livello è singolarmente occupato per il solitone neutro. Vuoto per un solitone carico positivamente. Pieno per un solitone carico negativamente.



Schema di livelli mid-gap per SOLITONE in catena a numero dispari di atomi di carbonio

Fin qui abbiamo rappresentato il solitone come localizzato su un centro atomico.

L' evidenza sperimentale e i calcoli indicano però che la distorsione associata alla carica non sia così fortemente localizzata ma si possa estendere su un arco dell'ordine di 15 atomi della catena.

La separazione di solitoni puo' avvenire solo nel poliacetilene

In polimeri **non degeneri**, la struttura dello stato fondamentale del polimero e' quella aromatica mentre la struttura alternativa (chinoide) ha una energia piu' elevata e quindi **la coppia solitonica** non e' stabile perche' i due solitoni sarebbero separati da una zona del polimero la cui struttura ha energia molto piu' elevata.

Tuttavia la struttura chinoide ha una maggiore affinita elettronica e un minore potenziale di ionizzazione e pertanto e' la **struttura** assunta dal polimero nella regione di distorsione **dovuta a drogaggio**.

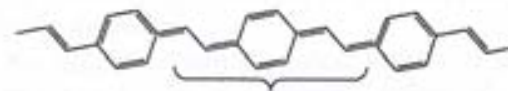
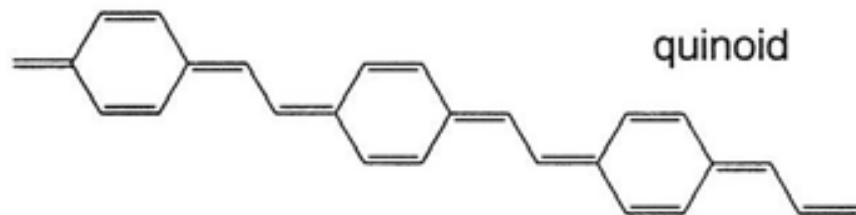
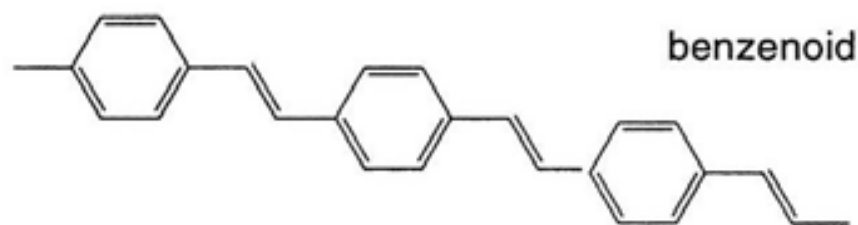


FIG. 31. Negative charge on a PPV chain, represented as a region of quinoid character

Il trasporto di carica nei polimeri organici segue un meccanismo non ancora completamente chiarito. E' però chiaro che esso deve avvenire attraverso il movimento dei portatori di carica fra stati localizzati (o stati solitonici, polaronici e bipolaronici).

Il risultato è che il trasporto è dominato dall' attivazione termica poiché i portatori di carica saltano (hopping) o fanno tunneling attraverso barriere create dalla presenza di domini isolati.

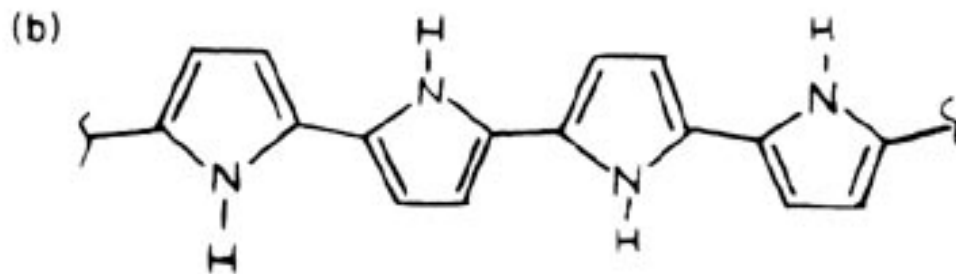
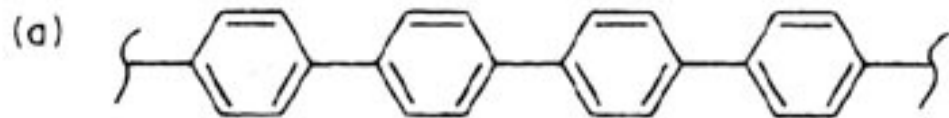
Dunque si parla di inter-soliton hopping (intra-chain) ma anche di inter-chain hopping dei portatori di carica.

In pratica però la conducibilità è limitata dai trasferimenti di cariche tra catene, che sono dovuti all' hopping fra catene. Dunque è doveroso dire che le misure di conducibilità sui polimeri conduttori di solito **NON RILEVANO** proprietà di **SINGOLA MOLECOLA**

Fra i polimeri conduttori ricordiamo anche, oltre al poliacetilene:

Il **poliparafenilene** o PPP, una catena di anelli benzenici (Figura), può essere drogato per aumentarne la conducibilità; drogato con FeCl_3 si forma una specie di formula $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{FeCl}_3)_{0.16})_x$, con conduttività 0.3 S cm^{-1} a 25°C .

Il **pirrolo**, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, può essere polimerizzato a dare il **polipirrolo** o PPY, una specie a lunga catena che alterna legami doppi e singoli, in un sistema di elettroni π delocalizzati (Figura).

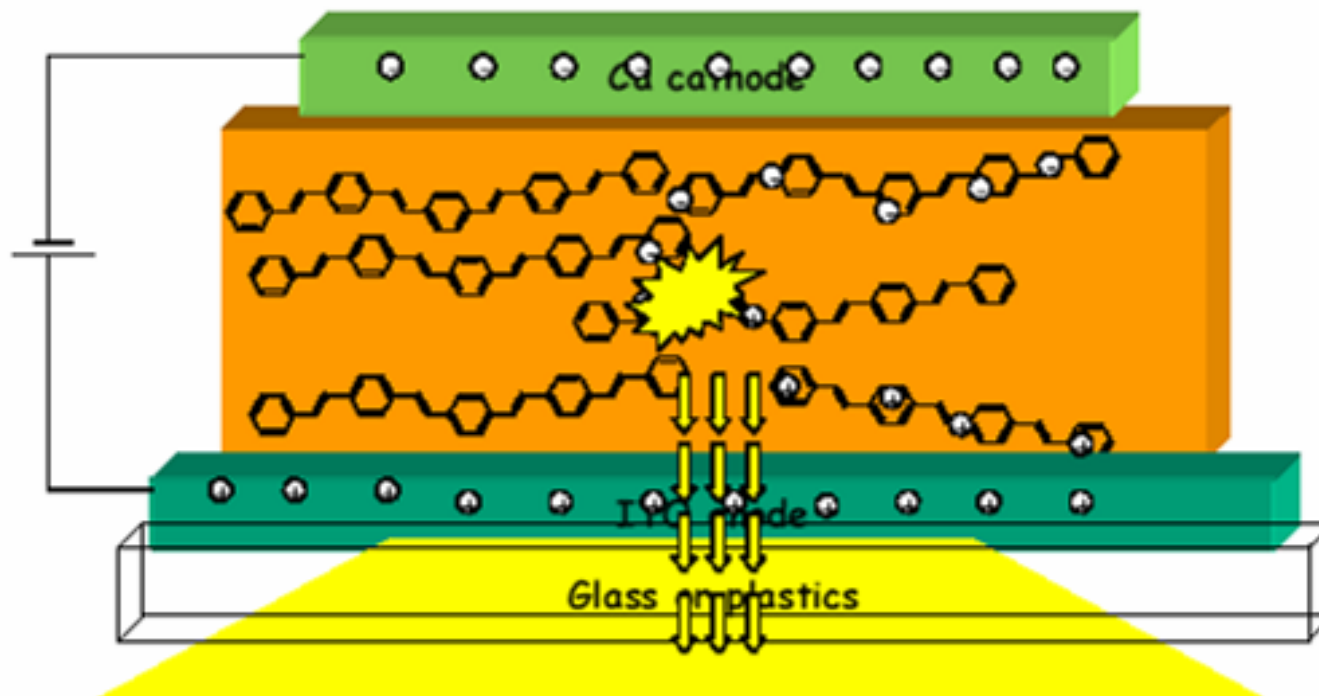


Il polipirrolo ha bassa conducibilità ma può essere ossidato dal perclorato a dare conduttività di tipo-p fino a 10^2 S cm^{-1} .

Questa specie è stabile all'aria e può sopportare temperature fino a 250°C .

Light emitting diode

Organic light emitting diode consists of a thin film (30-500 nm) of an emitting organic compound sandwiched between appropriate anode and cathode layers. A relatively modest voltage (typically 2 - 10 Volts) applied across the material will cause it to emit light in a process called electroluminescence.

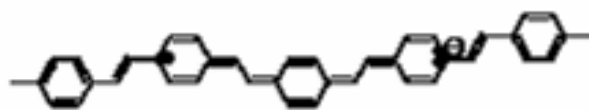


Steps of the electroluminescence process

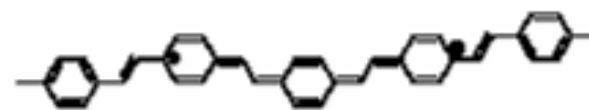
- Charge (electrons and holes) injection
- Charge transport
- Charge recombination and exciton formation
- Exciton radiative relaxation

Friend, R.H.; Gymer, R.W.; Holmes, A.B.; Burroughes, J.H.; Marks, R.N.; Taliani, C.; Bradley, D.D.C.; Dos Santos, D.A.; Brédas, J.L.; Logdlund, M.; Salaneck, W.R. *Nature*, **1999**, 397, 121.

Mechanism of electroluminescence in organic semiconductors

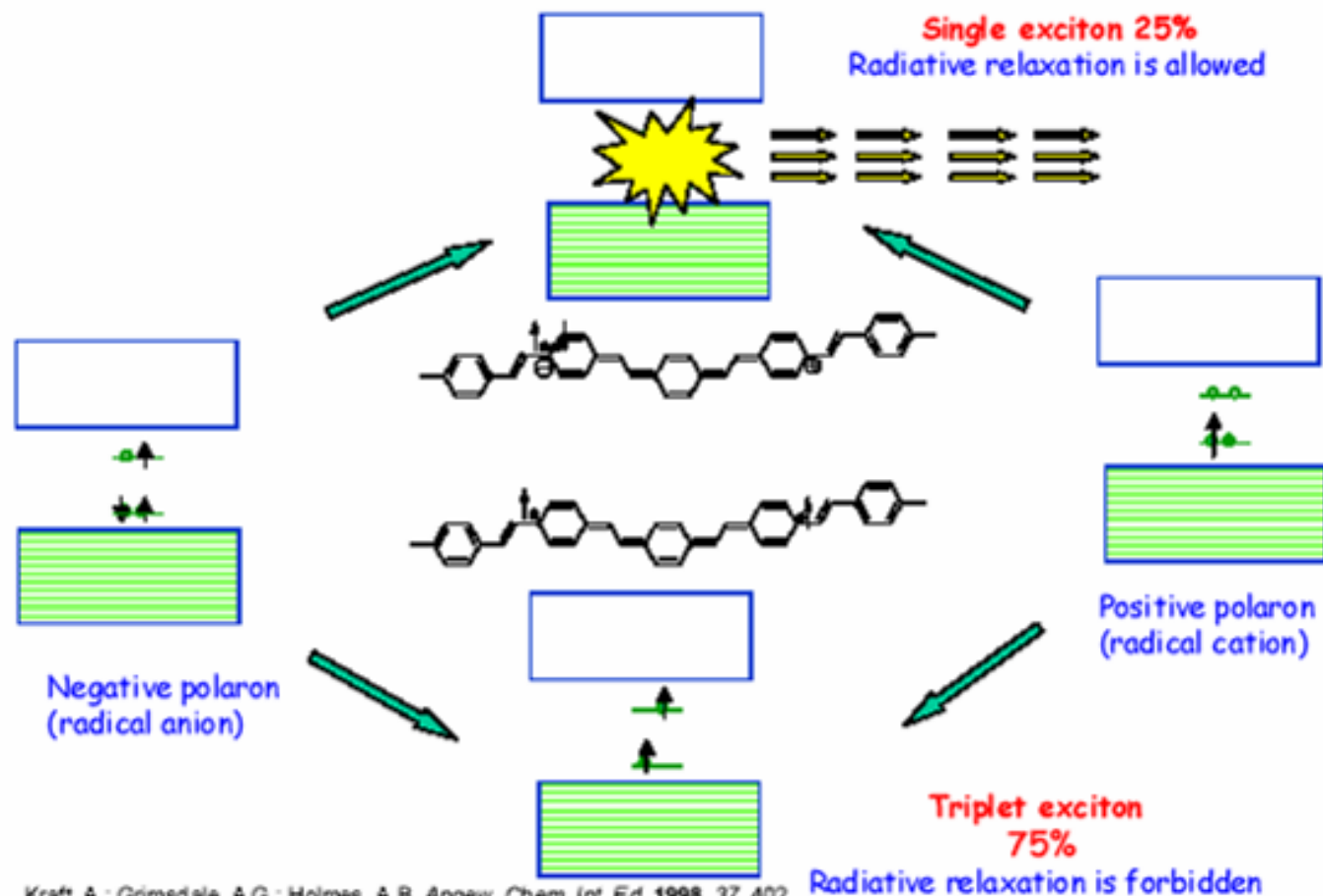


Negative polaron = radical anion



Positive polaron = radical cation

Mechanism of electroluminescence in organic semiconductors



Kraft, A.; Grimsdale, A.G.; Holmes, A.B. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 402

MATERIALI SEMICONDUTTORI 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

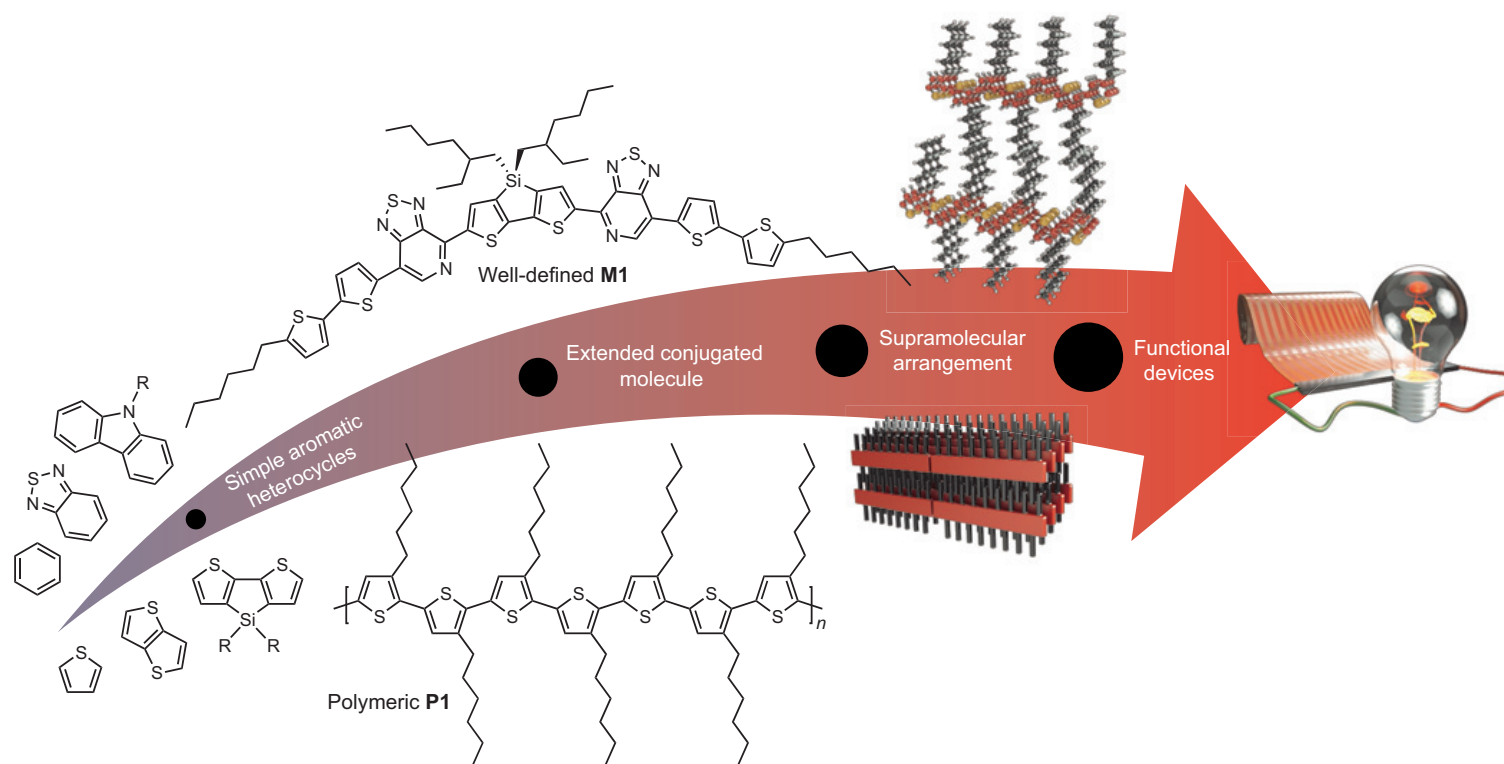
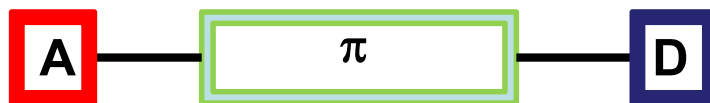


Figure 1 | Beyond the molecular level. An important challenge in organic semiconducting materials research is to understand the transition from simple conjugated building blocks to extended semiconducting molecules with predictable properties, and ultimately to the collective behaviour of multiple components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

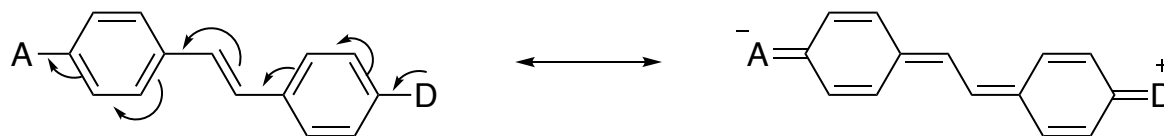
For instance, in a FET, the mode of packing and the degree of supra- molecular order are crucial for high charge-carrier mobility (μ).
the FET charge-carrier mobility depends critically on the packing in the first few layers adjacent to the dielectric interface

organic molecular systems with two photon absorption (TPA) properties

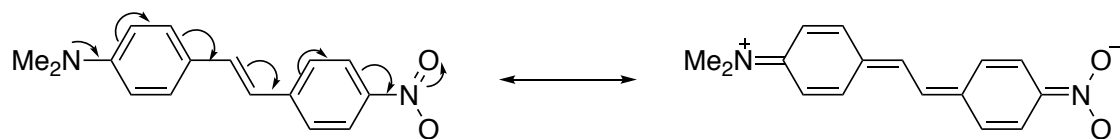
1) dipolar push-pull systems



Example



Dipolar dyes or push-pull dyes



neutral

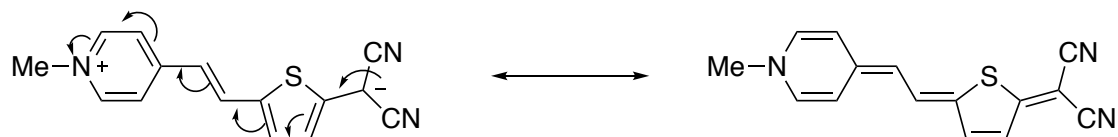
AROMATIC

charge-separated

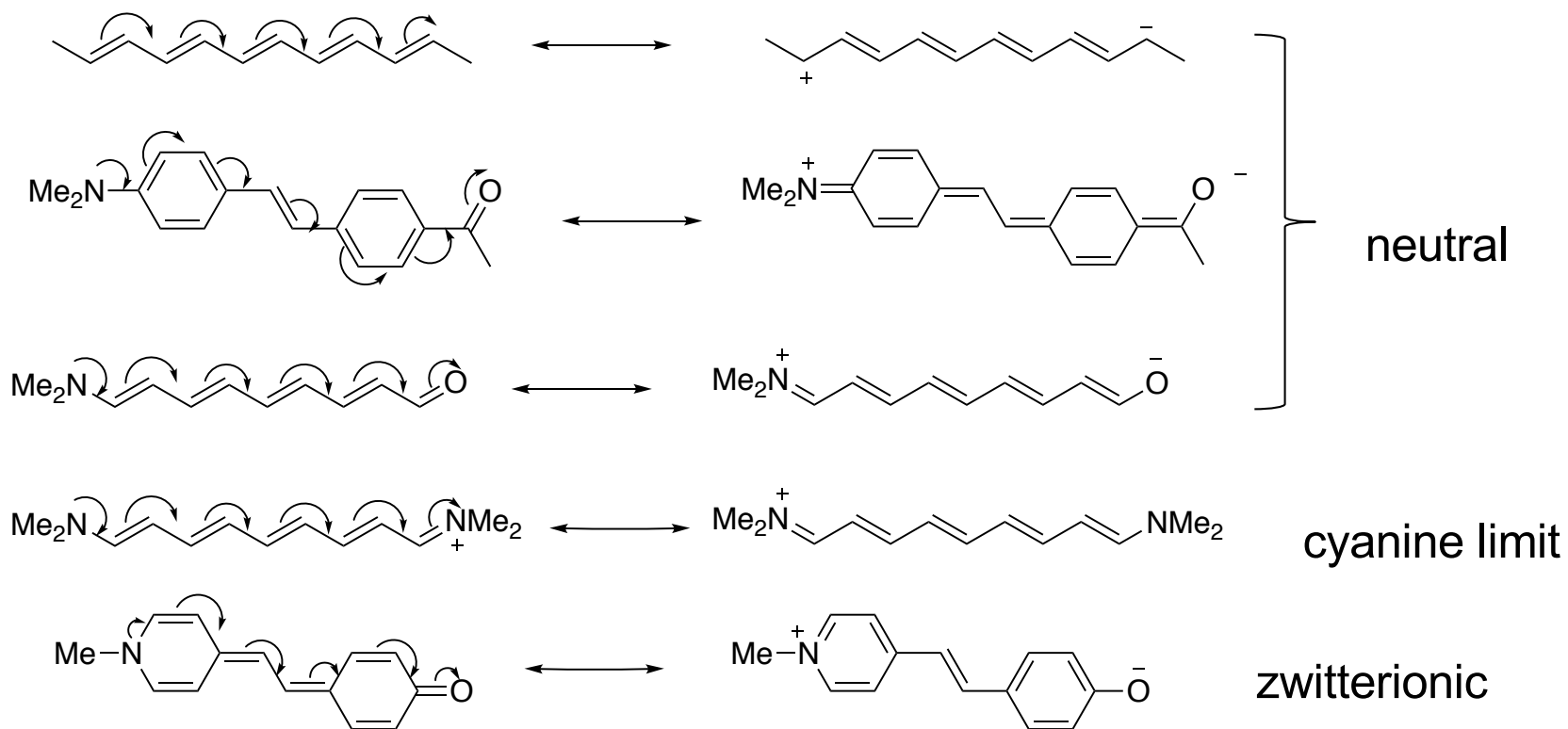
charge-separated

QUINOID

neutral

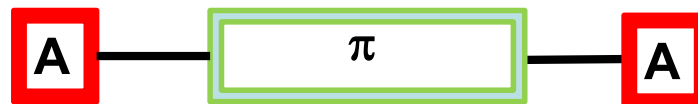


Dipolar dyes

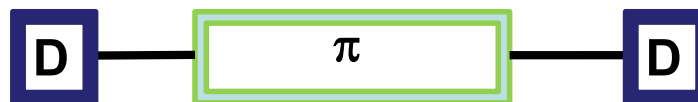


2) quadrupolar or symmetric systems

A- π -A



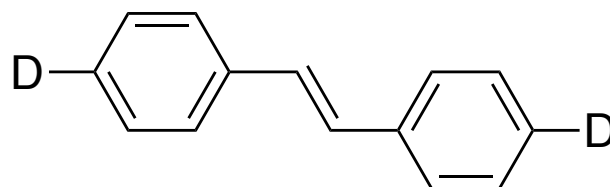
D- π -D



A- π -D- π -A

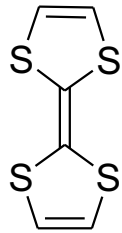


D- π -D- π -D

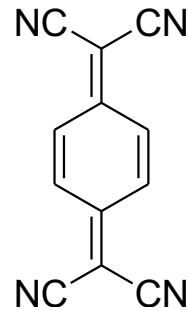


These are centersymmetric systems with $\mu = 0$

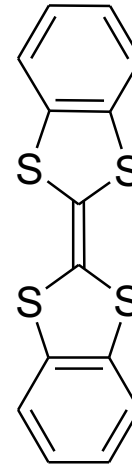
MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI



TTF



TCNQ

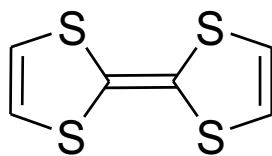


1920

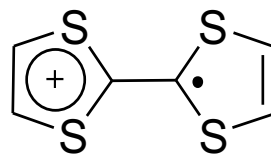
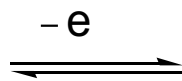
1972 viene scoperto il primo conduttore organico [TTF]Cl

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

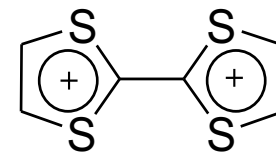
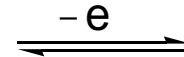
the good donor properties of TTF are partly due to aromatization energy gain when going from the dithiolylidene moiety in the neutral molecule to ditholium aromatic rings in the oxidized states



TTF, 1



TTF •



TTF²⁺

MATERIALI SEMICONDUCTORI E CONDUTTORI

IP for TTF **1**, 6.4 ÷ 7.0 eV

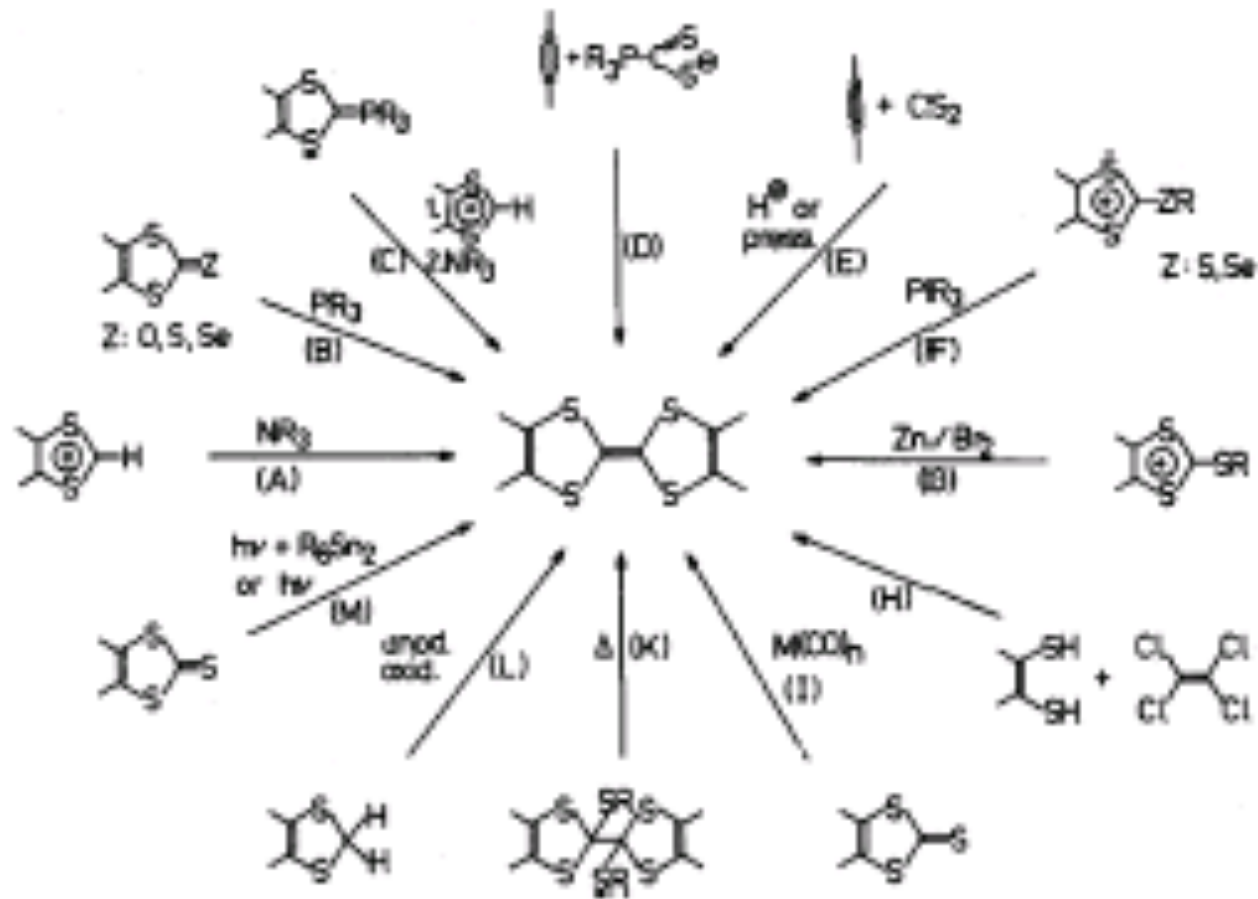
$$E^{\circ}_{1\text{ox}} = 0.34 \text{ V}, E^{\circ}_{2\text{ox}} = 0.78 \text{ V vs Ag/AgCl in MeCN}$$

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

1 presents high HOMO and high LUMO

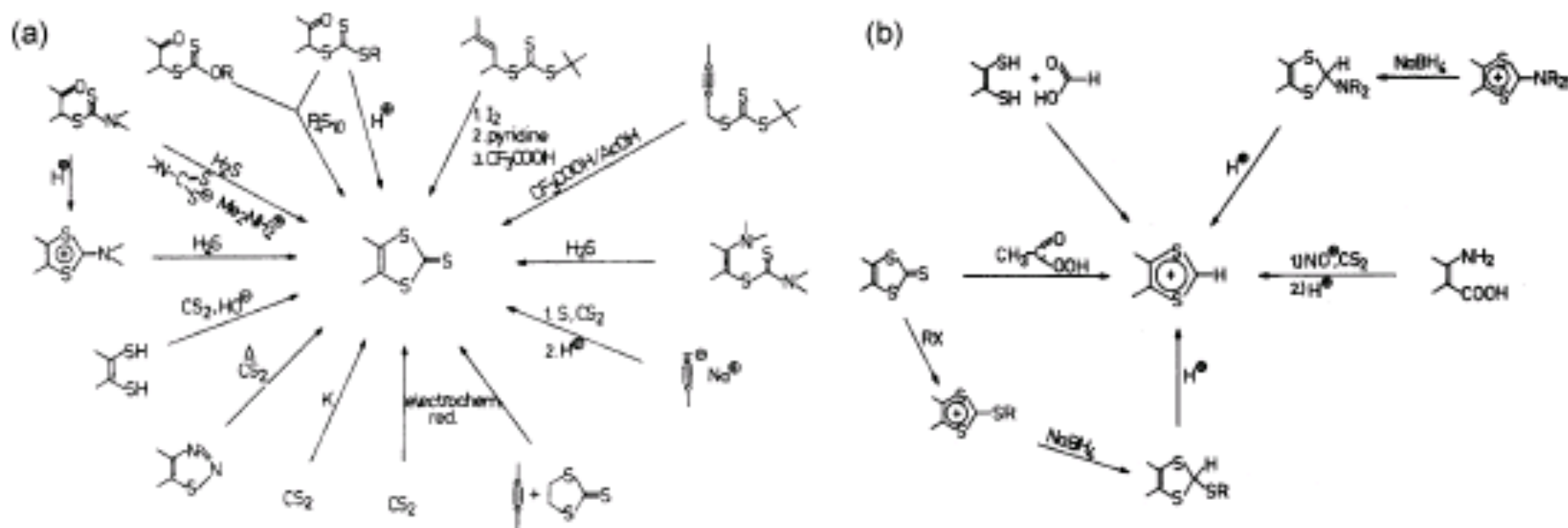
MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

sintesi di TTF



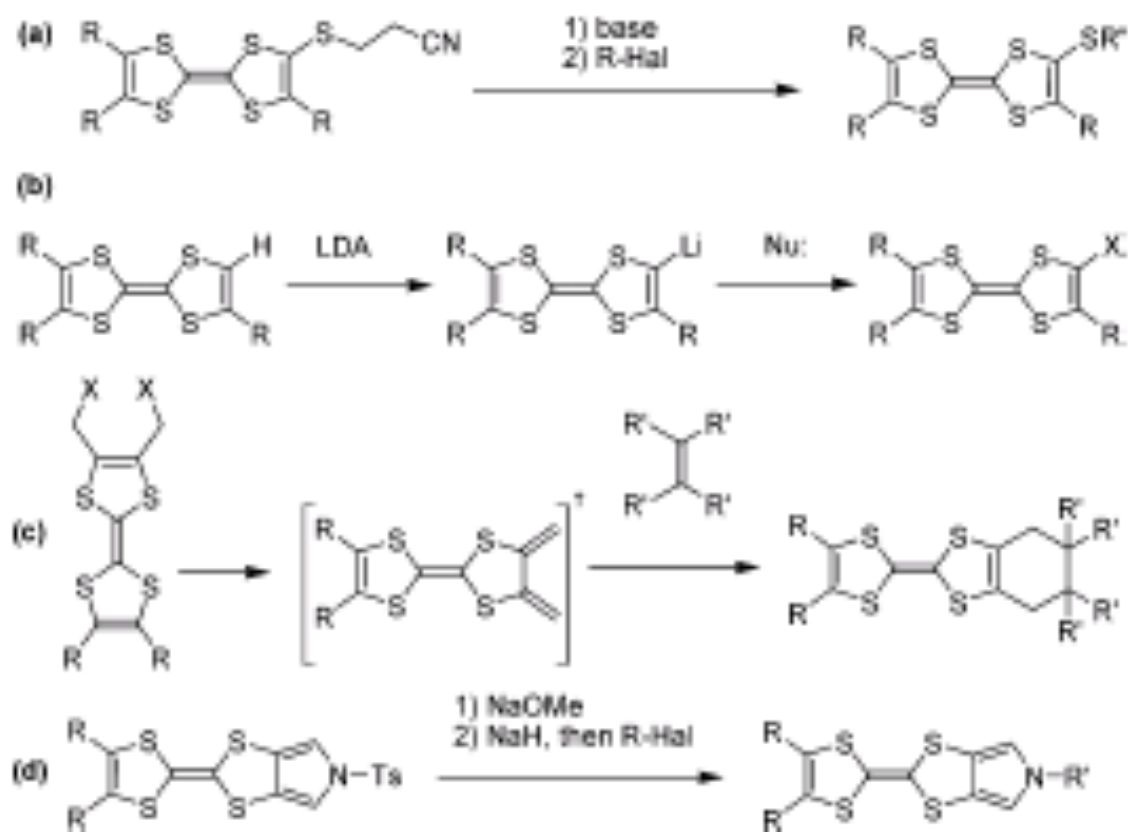
MATERIALI SEMICONDUCTTORI E CONDUTTORI

Synthetic Routes to the Two Most Important TTF Precursors: (a) 1,3-Dithiole-2-thione and (b) the 1,3-Dithiolium Salt



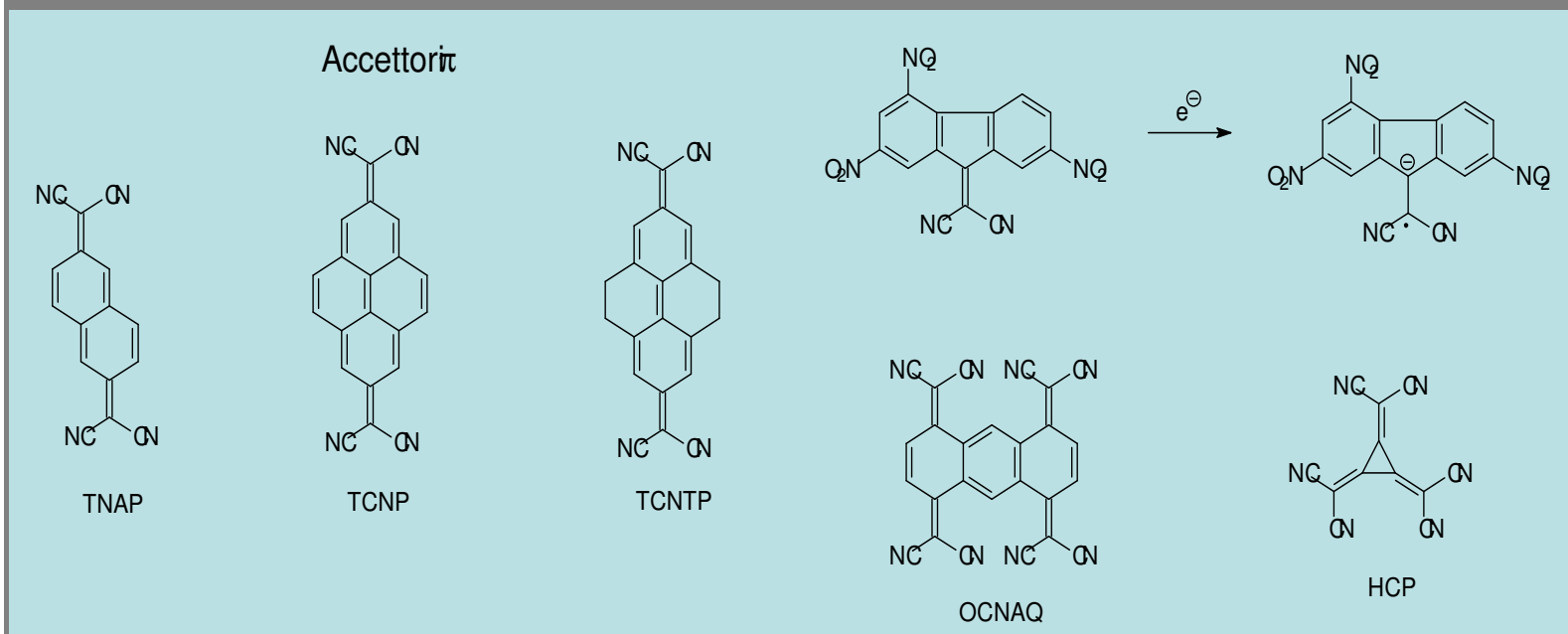
MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

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



Accettori π - Requisiti strutturali

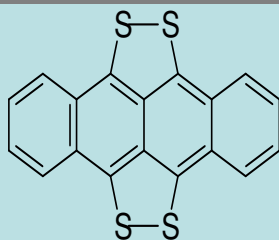
1. Elevata planarità sia nella forma neutra che in quella radicalica
2. Potenziali di riduzione bassi
3. Elevata stabilità chimica e fotochimica delle specie radicaliche conduttive
4. Elevata interazione di tipo π - π fra specie cariche e neutre dello stesso tipo



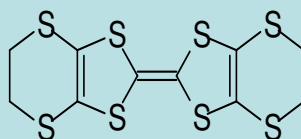
Gli accettori più comuni sono molecole organiche elettronpovere a coniugazione estesa altamente polarizzabili in cui il processo di radicalizzazione è favorito dall'aromatizzazione del sistema.

Donatori π - Requisiti strutturali

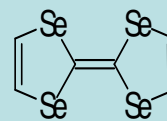
1. Elevata planarità sia nella forma neutra sia in quella radicalica
2. Potenziali di ossidazione bassi
3. Elevata stabilità chimica e fotochimica delle specie radicaliche conduttive
4. Elevata interazione di tipo π - π fra specie cariche e neutre dello stesso tipo



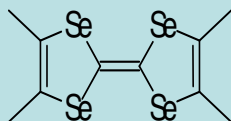
TTTT



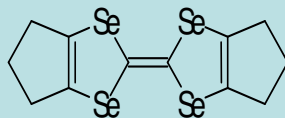
BEDT-TTF



TSF



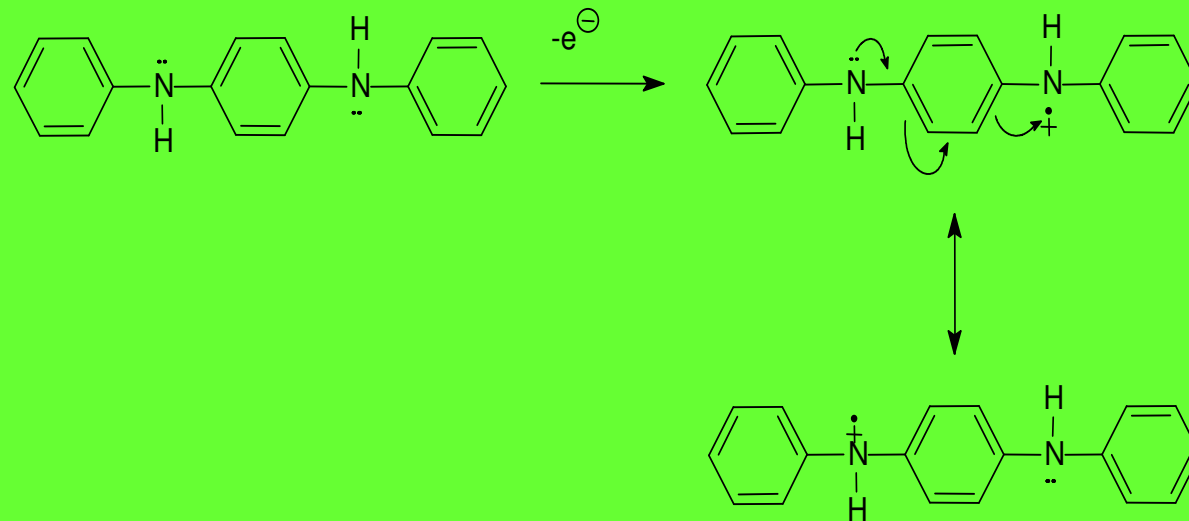
TMTSF



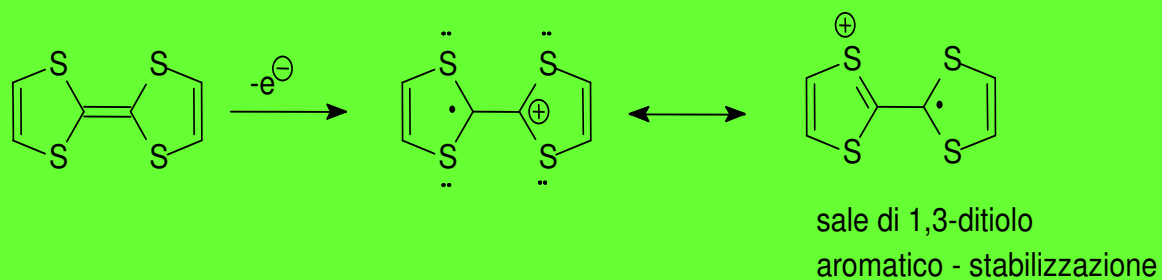
HMTSeF

I donatori più efficienti sono sempre molecole organiche insature coniugate, in questo caso elettron-ricche. In genere si scelgono derivati del tetratiofulvallene e del tetraselenofulvallene o ammine aromatiche secondarie e terziarie.

Donatori π - Requisiti strutturali



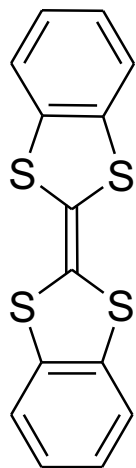
il radicale è condiviso
- stabilizzazione



sale di 1,3-ditiolo
aromatico - stabilizzazione

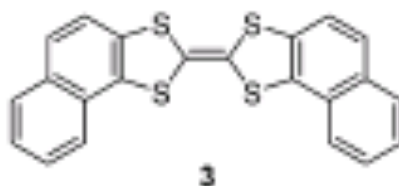
MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

π -extended TTFs and TTF-acenes

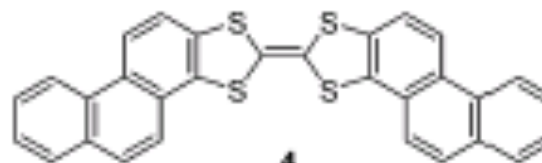


1920

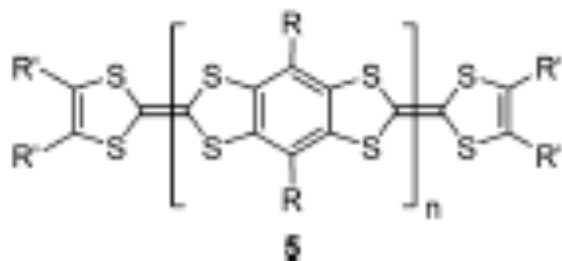
potenziale di ox più alto di ca. 250 mV



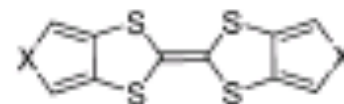
3



4



5

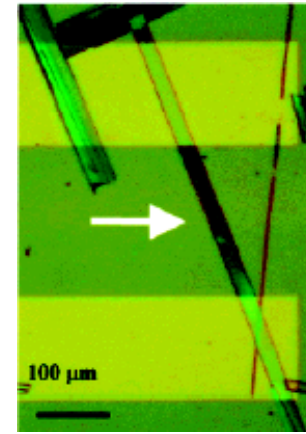
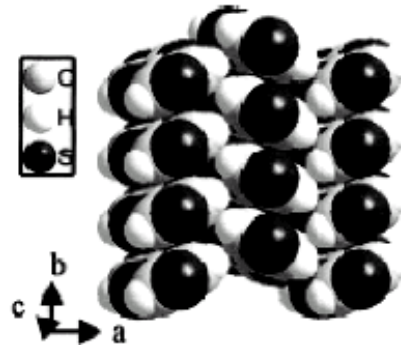


6a, X = O
6b, X = NH
6c, X = S
6d, X = Se

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 $1.4 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$.

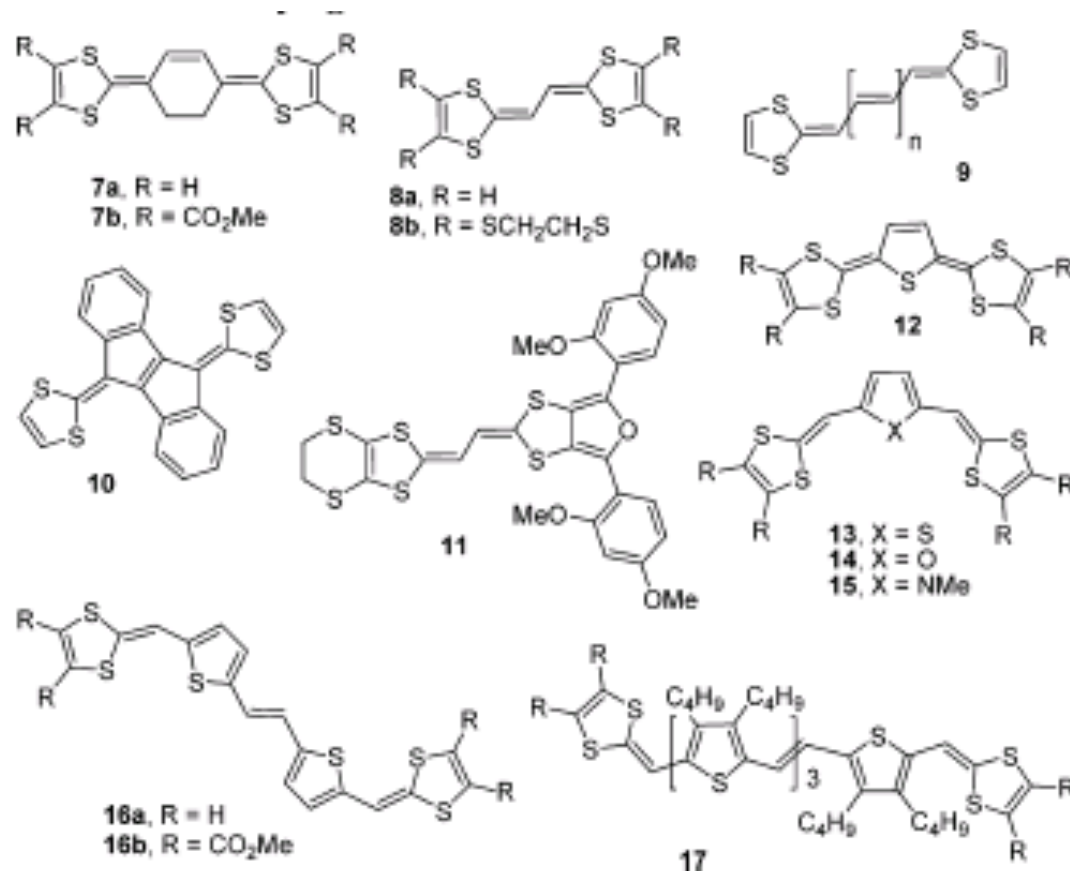
A relatively high oxidation potential of this compound ($E^\circ_{1\text{ox}}$) 0.78 V, $E^\circ_{2\text{ox}}$) 0.96 V vs SCE, Table 1) is responsible for its stability (for months in air)

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).

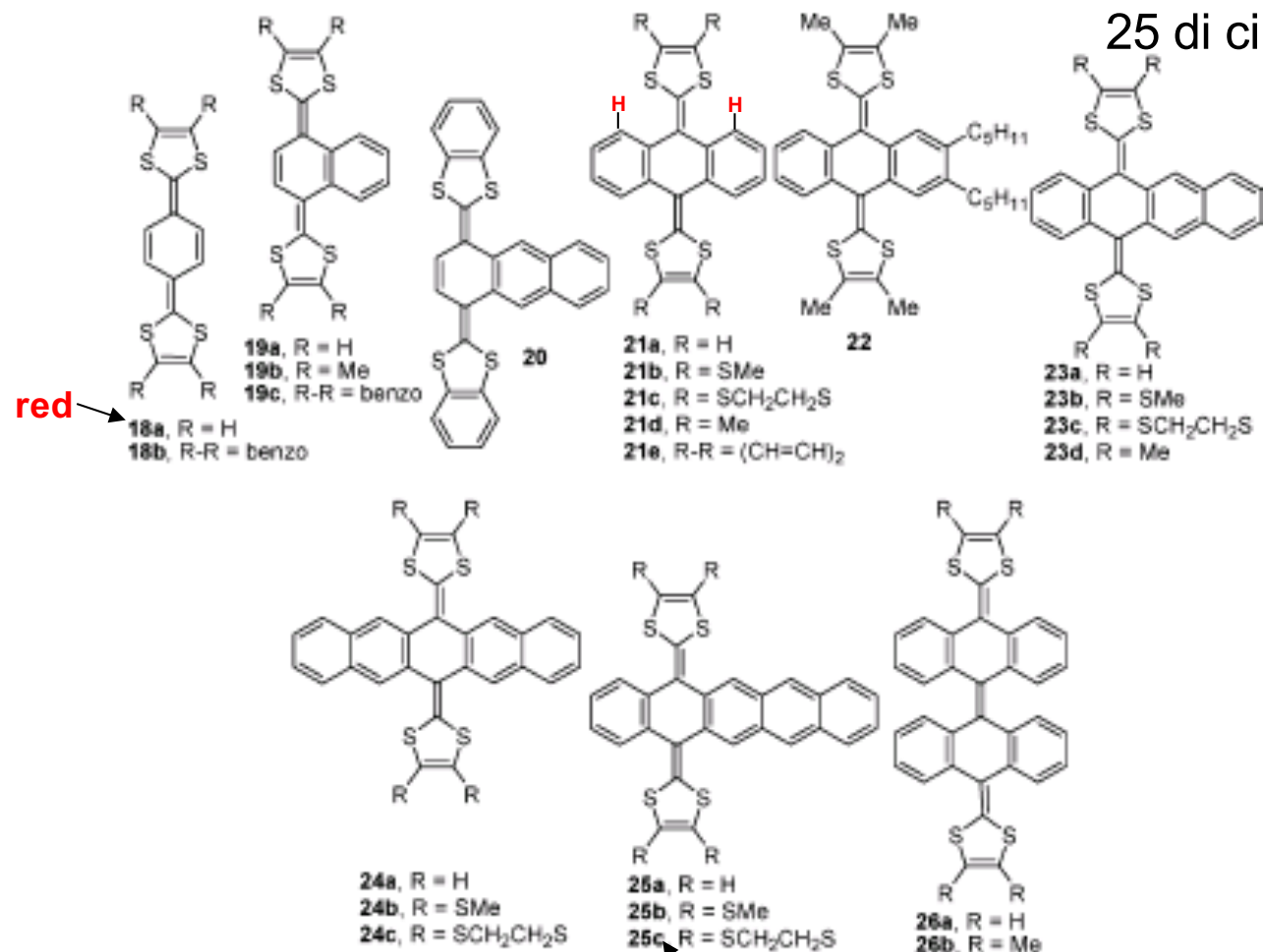


E_g 1.8 eV

Despite a reduced gap, electrochemical reduction was not observed.

MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

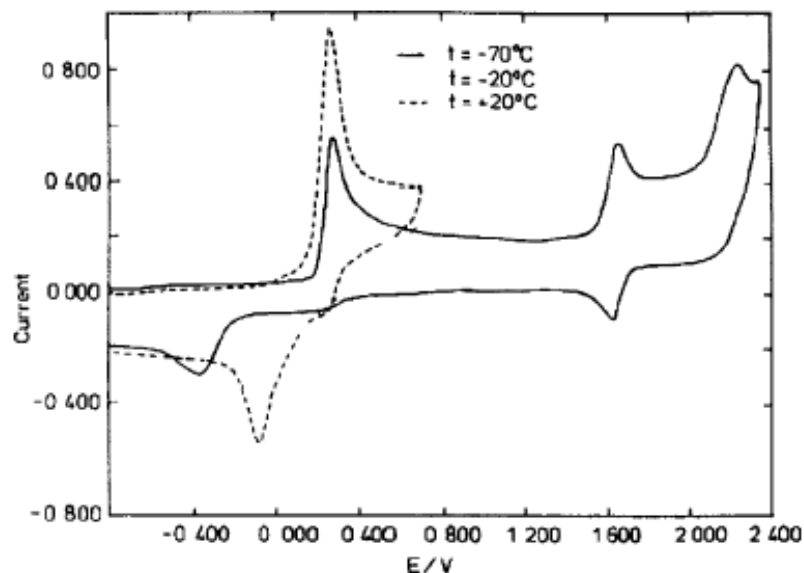
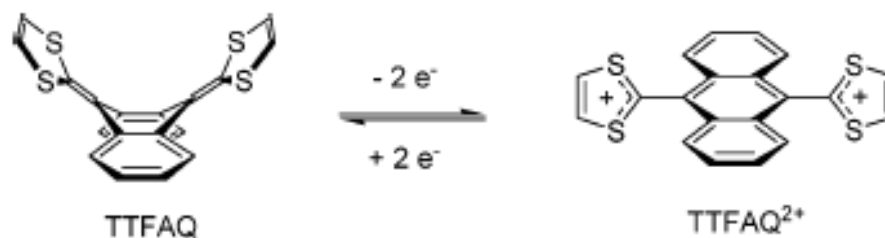
Eox più basso di quello di 24 e 25 di circa 100 mV



HOMO-LUMO gap of 2.68 eV

MATERIALI SEMICONDUCTORI E CONDUTTORI

two electron oxidation of TTFAQ (single step)



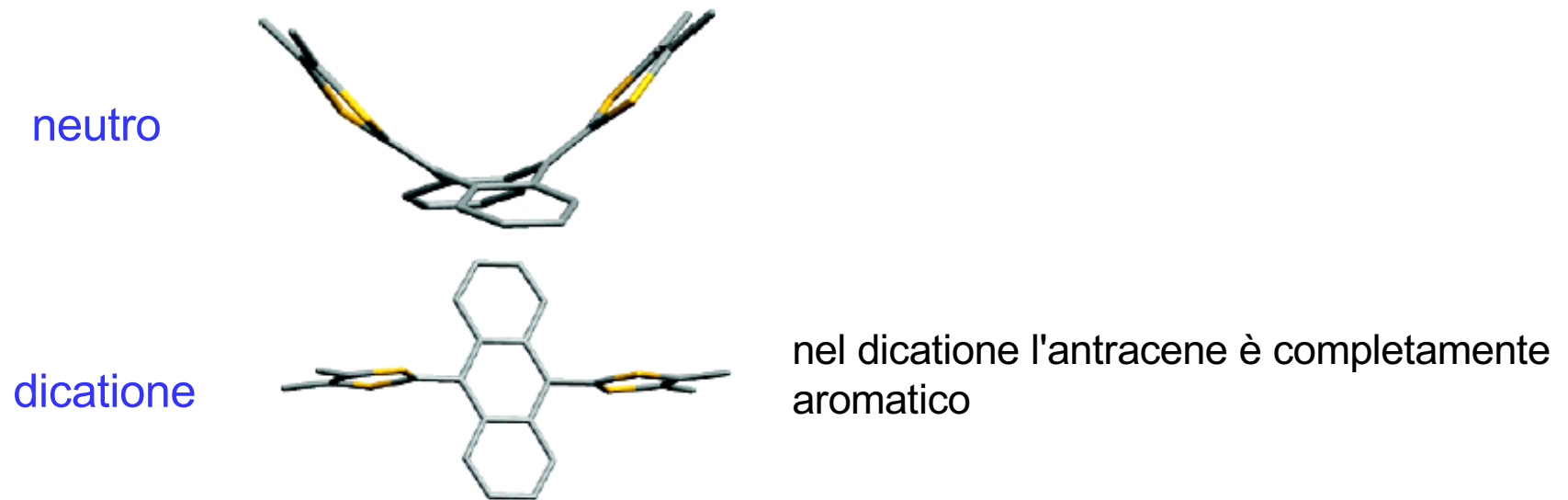
reduction 200 mV lower potential



variazioni strutturali dalla forma neutra
alla forma ossidata

Cyclic voltammetry of TTFAQ **22**. The three oxidation waves at -70°C correspond to formation of TTFAQ²⁺ (irreversible two-electron oxidation at $E_{\text{p.a.}}$ 0.28 V vs Ag/AgCl), TTFAQ³⁺ (reversible, E° 1.64 V), and TTFAQ⁴⁺ (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 SEMICONDUCTORI 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

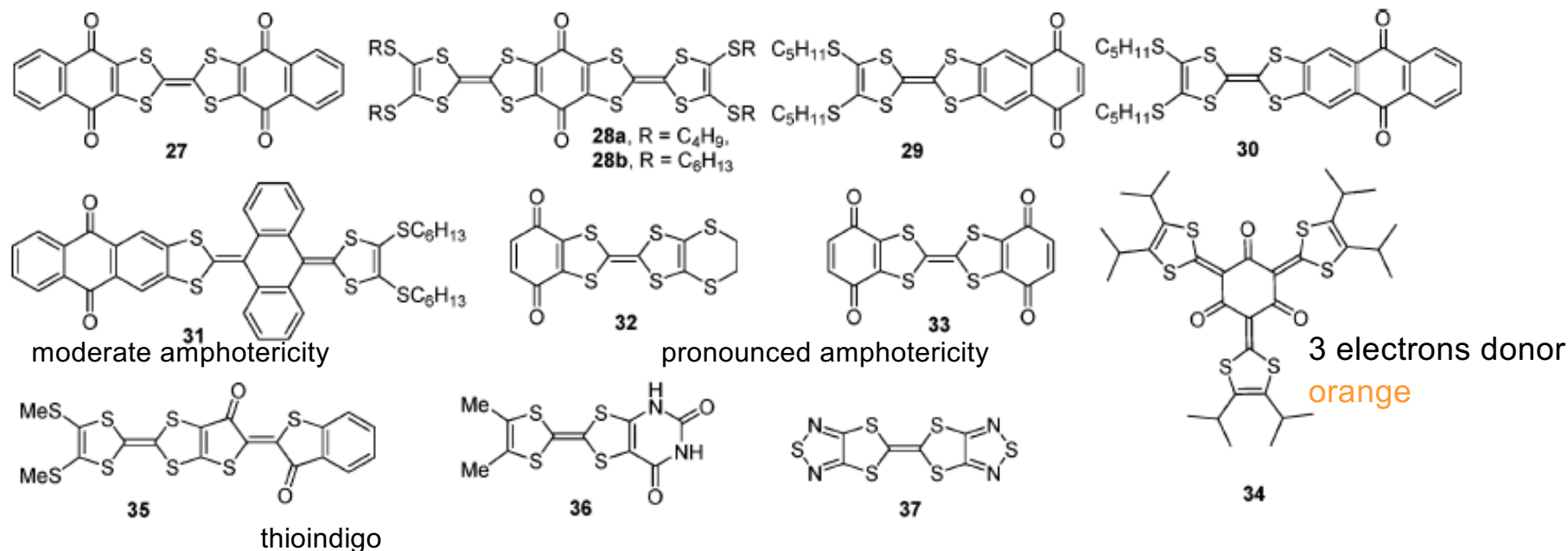
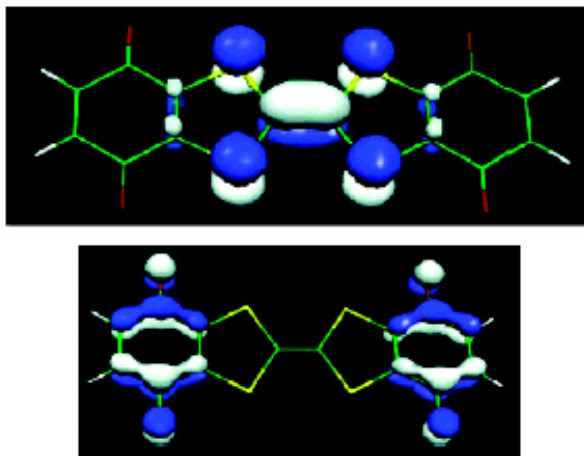


Table 2. Cyclic Voltammetry and Optical Absorbance Data for Fused TTF-A Compounds

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)	0.51 ^r		–0.32	–0.90 ^{ir}	~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.

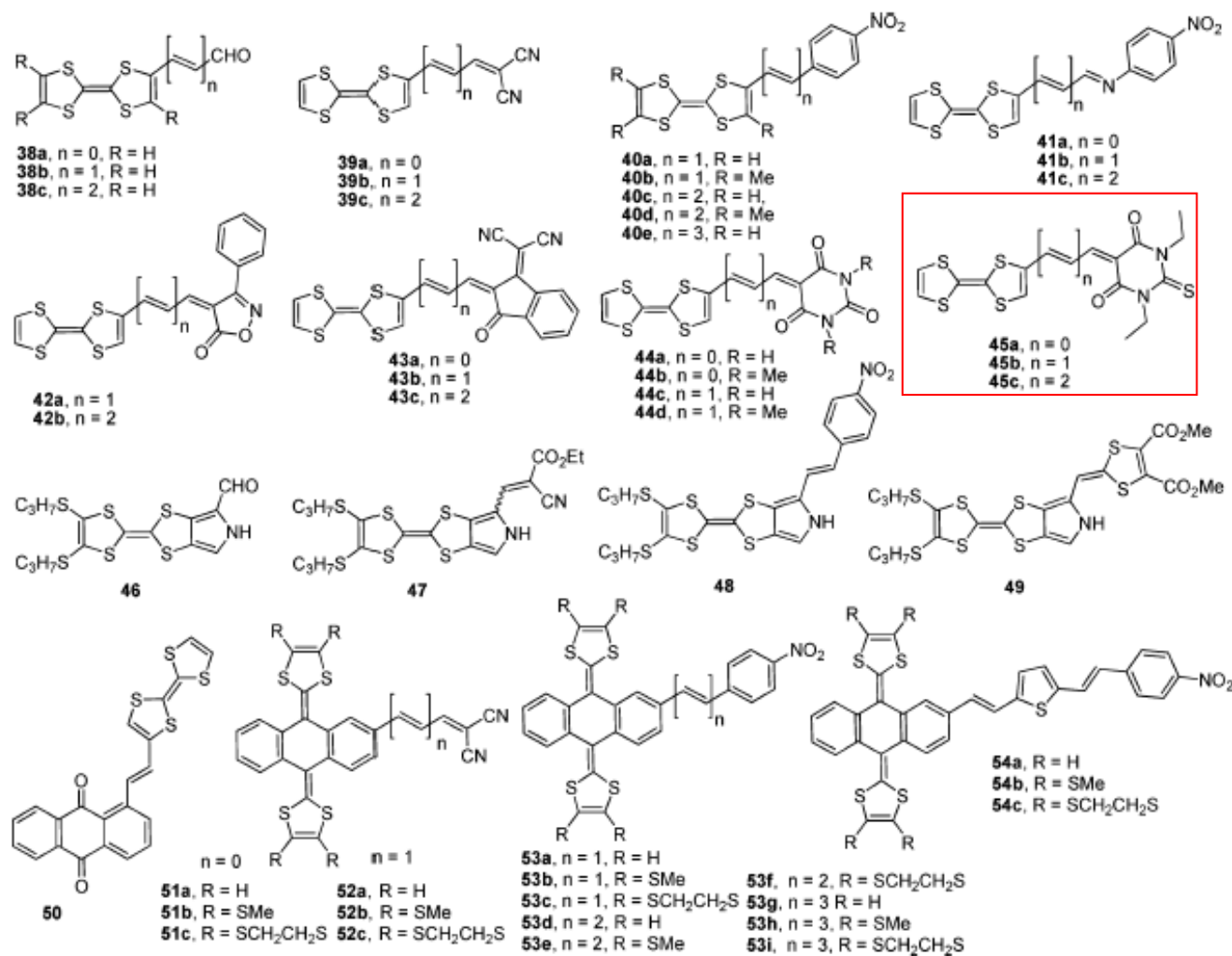
MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI



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

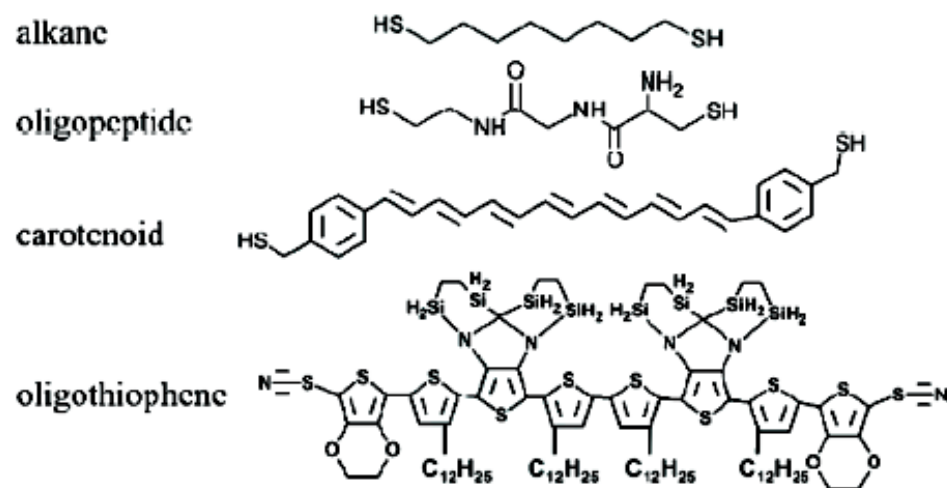
MATERIALI SEMICONDUTTORI E CONDUTTORI

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



$E_g \sim 1.0$ eV

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



75

OSC - Organic Solar Cells

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

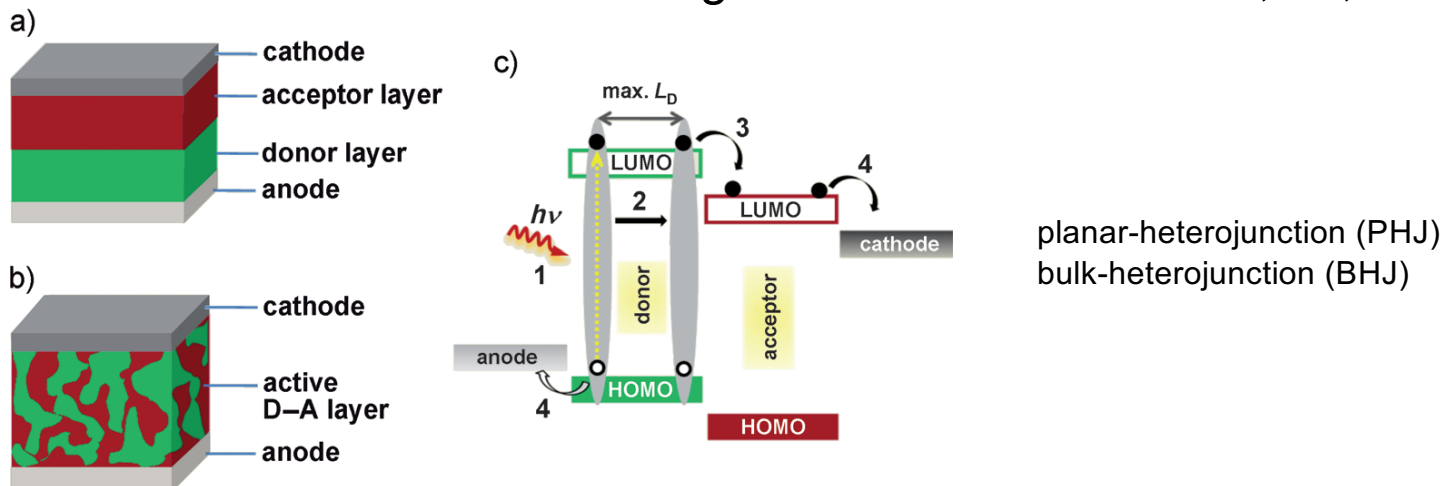
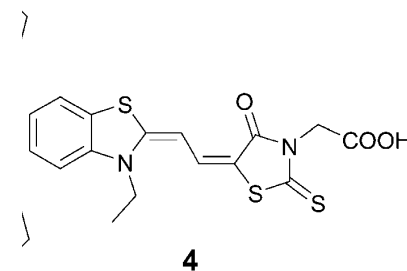
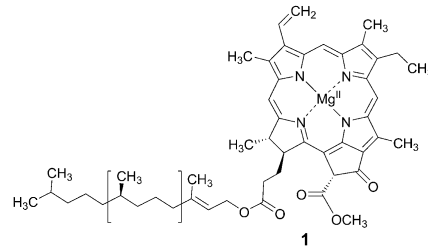


Figure 1. Typical OSC devices based on donor–acceptor heterojunction architectures. a) PHJ configuration. b) BHJ configuration. c) Fundamental steps occurring in donor–acceptor heterojunction solar cells: 1) Photoexcitation of the donor to generate an exciton (electron–hole pair bound by Coulomb interactions). 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

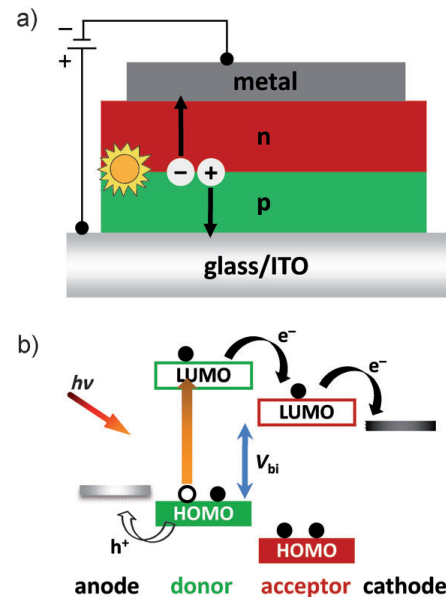


Figure 4. a) Fundamental processes of donor–acceptor-based bilayer heterojunction devices. b) Typical HOMO–LUMO energy level diagram of donor and acceptor. Theoretically, V_{OC} is linearly related to the built-in potential (V_{bi}) and is determined by the difference of HOMO of the donor (p-type semiconductor) 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 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectively.

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

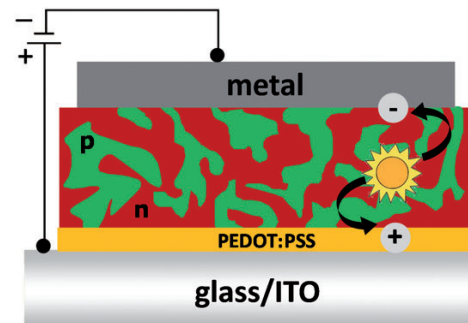


Figure 5. Fundamental processes (light illumination, exciton formation, charge separation, charge migration) of bulk-heterojunction solar cells (p = donor material, n = acceptor material).