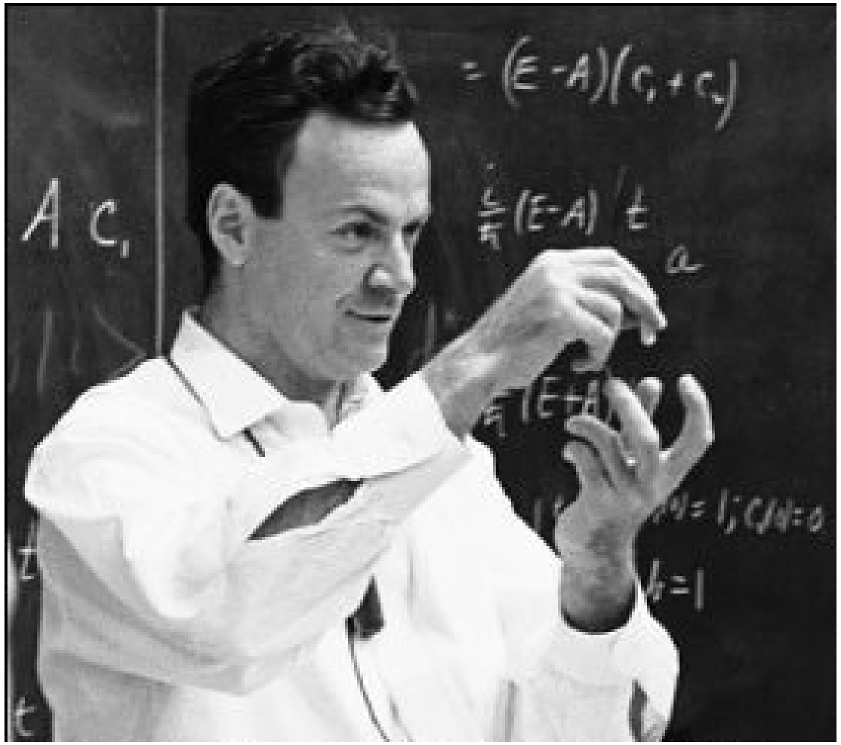
# Oltre i semiconduttori



*Se le nostre piccole menti, per qualche convenienza, dividono … questo universo, in parti - fisica, biologia, geologia, astronomia, psicologia, e così via- ricordatevi che la Natura questo non lo sa! (Richard Feynmann)*

# Chemistry Nobel prize 2000

Thus, when asked to explain the importance of the discovery of conducting polymers, I offer two basic answers:

(i) They did not (could not?) exist.

(ii) They offer a unique combination of properties not available from any other known materials.

**Alan G. MacDiarmid**
Professor at the University of Pennsylvania, Philadelphia, USA.

**Hideki Shirakawa**
Professor Emeritus, University of Tsukuba, Japan.

**Alan J. Heeger**
Professor at the University of California at Santa Barbara, USA.

“per la scoperta e lo sviluppo dei polimeri conduttivi”

# Semiconduttori plastici:i polimeri coniugati

- Cos’è un polimero coniugato
- Stati elettronici in polimeri
- Ingegnerizzazione dell’emissione di polimeri
- Applicazioni

# Semiconduttori plastici:i polimeri coniugati

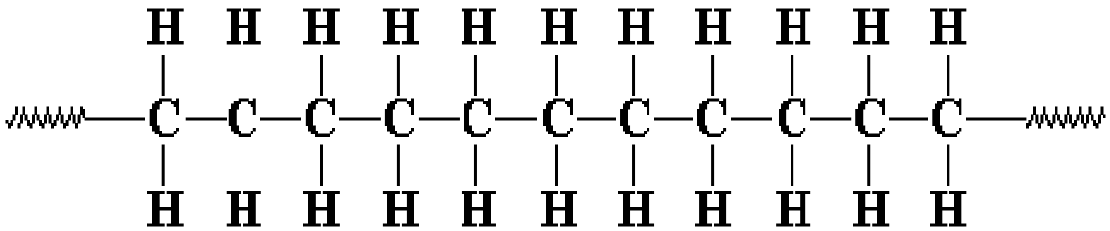
- Cos’è un polimero coniugato
- Stati elettronici in polimeri
- Ingegnerizzazione dell’emissione di polimeri
- Applicazioni

# Cosa è un polimero

I polimeri sono molecole *grandi* ottenute tramite la ripetizione di unità elementari dette *monomeri.*

Molte molecole polimeriche sono principalmente a base di carbonio e sono detti polimeri organici

# Qualche esempio



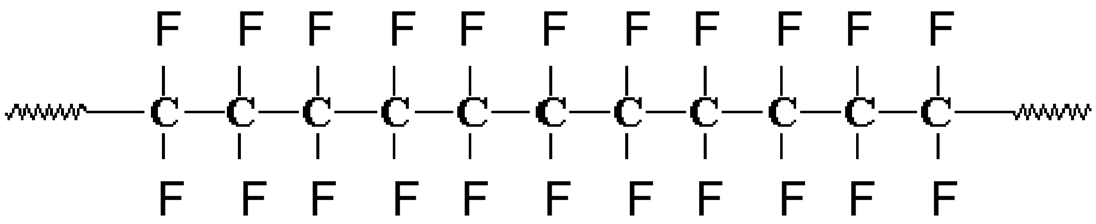
Polietilene

Circa $10^4$ atomi di carbonio (lunghezza molecole fino a 1 micron).

Il polietilene ha le proprietà tipiche delle plastiche, è flessibile e resistente.

Cambiando la struttura chimica si possono ottenere composti con proprietà elettroniche e/o meccaniche differenti

# Un altro esempio



Teflon

Materiale inerte, resistente e non infiammabile, usato come isolante, rivestimenti antiaderenti e per applicazioni che richiedono resistenza a basse temperatura

# Elettronica Plastica?

- Per applicazioni elettroniche il materiale attivo deve essere conduttivo e con proprietà elettroniche finemente controllabili (quindi un semiconduttore).

  Le plastiche invece sono elettricamente isolanti
- Per applicazioni a dispositivi fotonici (tipo i laser) servono materiali in grado di assorbire ed emettere nel visibile o vicino IR.

  Le plastiche invece sono in genere otticamente inerti

Le plastiche non vengono applicate a dispositivi elettronici o fotonici perché non hanno le proprietà necessarie!

# Proprietà elettroniche di molecole in genere

Le proprietà elettroniche di tutti i sistemi materiali derivano dalle proprietà delle funzioni d'onda degli elettroni più energetici.

Nel caso delle molecole dobbiamo capire come si comportano nelle molecole gli elettroni di valenza degli atomi componenti

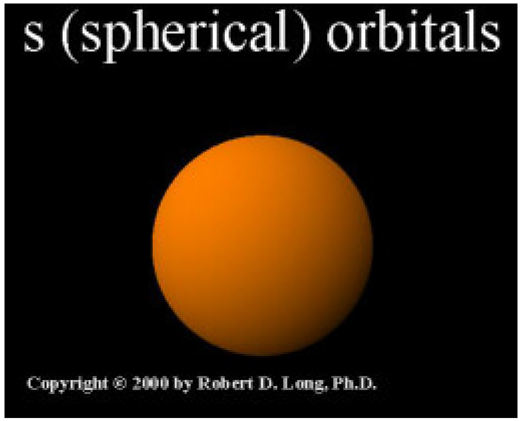
# Proprietà elettroniche di molecole

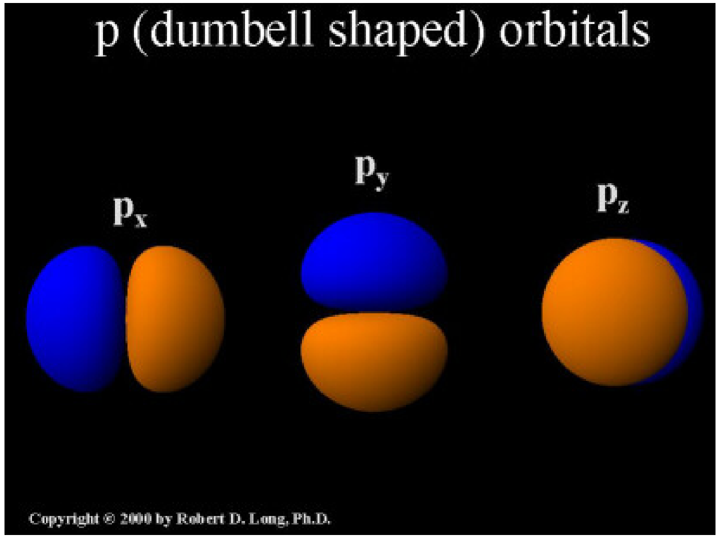
Facciamo un esempio:

Nella molecola di metano $CH_4$ gli elettroni di valenza del carbonio sono i 2 nella shell 2s e 2 nella shell 2p.

Questi elettroni formano 4 legami identici con 4 atomi di idrogeno.

Come sono fatte le funzioni d'onda?



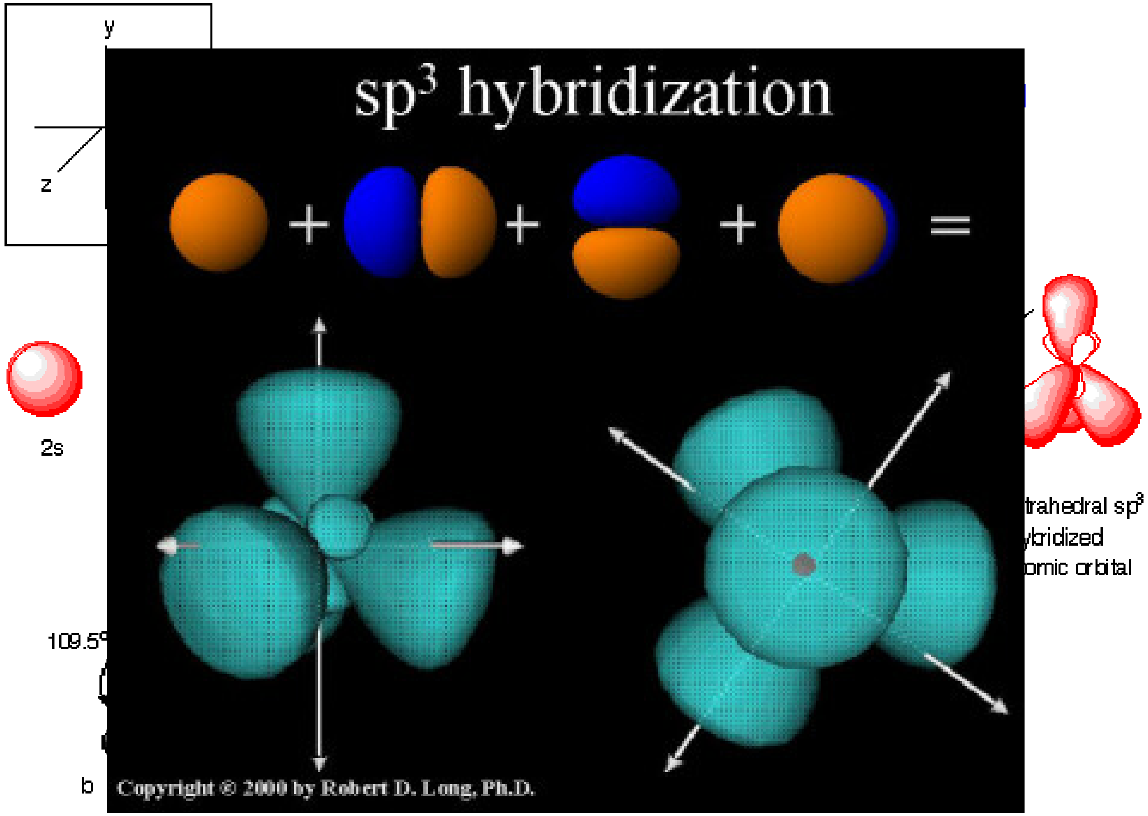



# Concetto di orbitali ibridi

Quando gli elettroni di valenza di un atomo vengono usati per formare dei legami chimici l'interazione con l'altro elettrone impegnato nel legame modifica le proprietà degli orbitali di partenza, combinandole tra di loro.

# Ad esempio:

Se il carbonio usa per i legami tutti gli elettroni di valenza in 4 legami diversi si ha



sp³ hybridized orbitals point to the corners of a regular tetrahedron

Nel caso precedente si parla di ibridizzazione $sp^3$ (gli orbitali ibridi derivano da un orbitale 2 e 3 p)

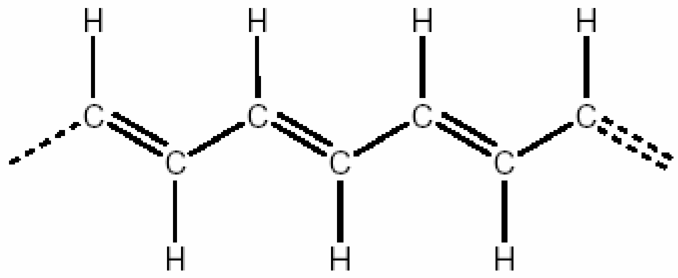
Questo tipo di orbitali caratterizzano anche gli elettroni degli atomi di carbonio nelle plastiche che abbiamo visto prima.

Negli orbitali $sp^3$ la probabilità di trovare gli elettroni è grande solo nella regione tra i nuclei dei due atomi.

Questi elettroni sono molto localizzati, quindi non si spostano in presenza di campi elettrici (materiali isolanti) e la loro energia è molto negativa (niente assorbimento ed emissione nel visibile)

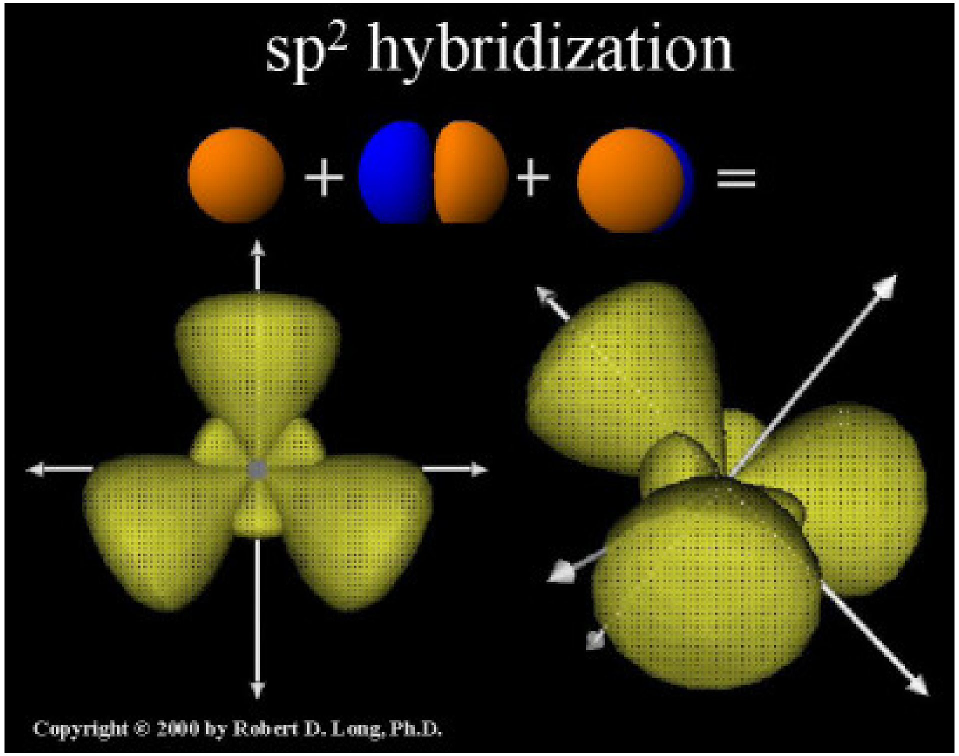
# Che alternative ci sono?

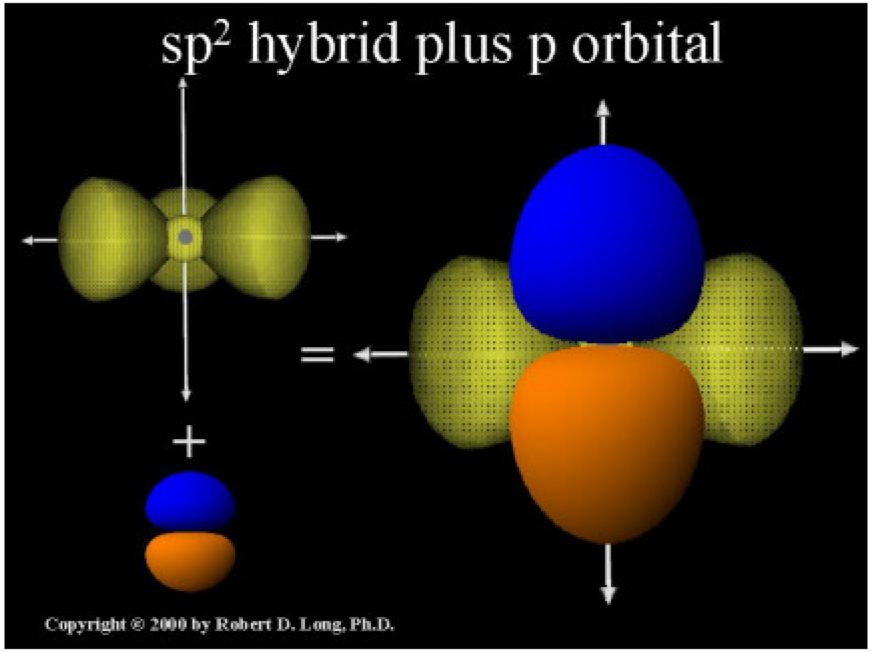
Fino al 1977 la risposta sembrava essere “nessuna”.
Nel 1977 venne però sintetizzato il poliacetilene



I legami degli atomi di carbonio sono alternativamente singoli e doppi.
Al fine della determinazione della natura degli orbitali ibridi i legami doppi contano come se fossero singoli, quindi per avere 3 orbitali ibridi basta combinare 1 orbitale s con 2 orbitali p

# Ibridizzazione $sp^2$

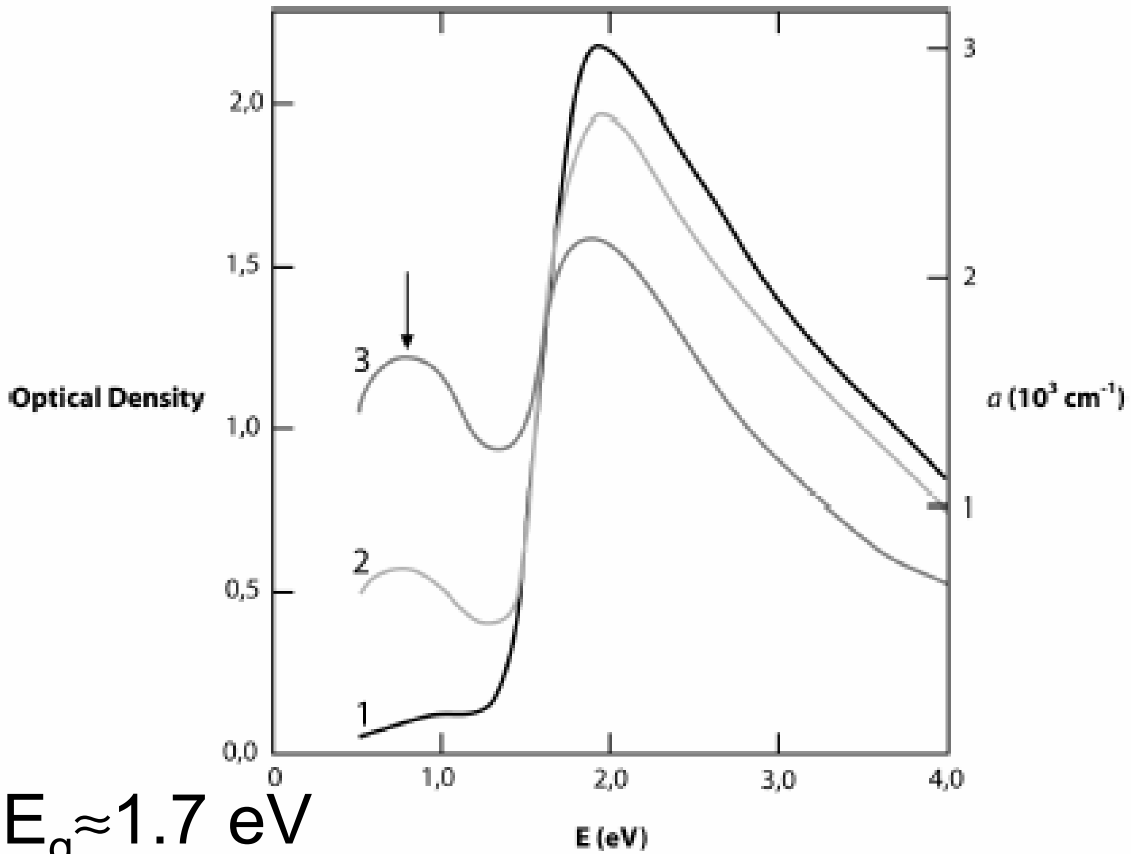


# Doping chimico

$[CH]_n + 3x/2\, I_2 \rightarrow [CH]_n^{x+} + xI_3^-$ oxidative doping

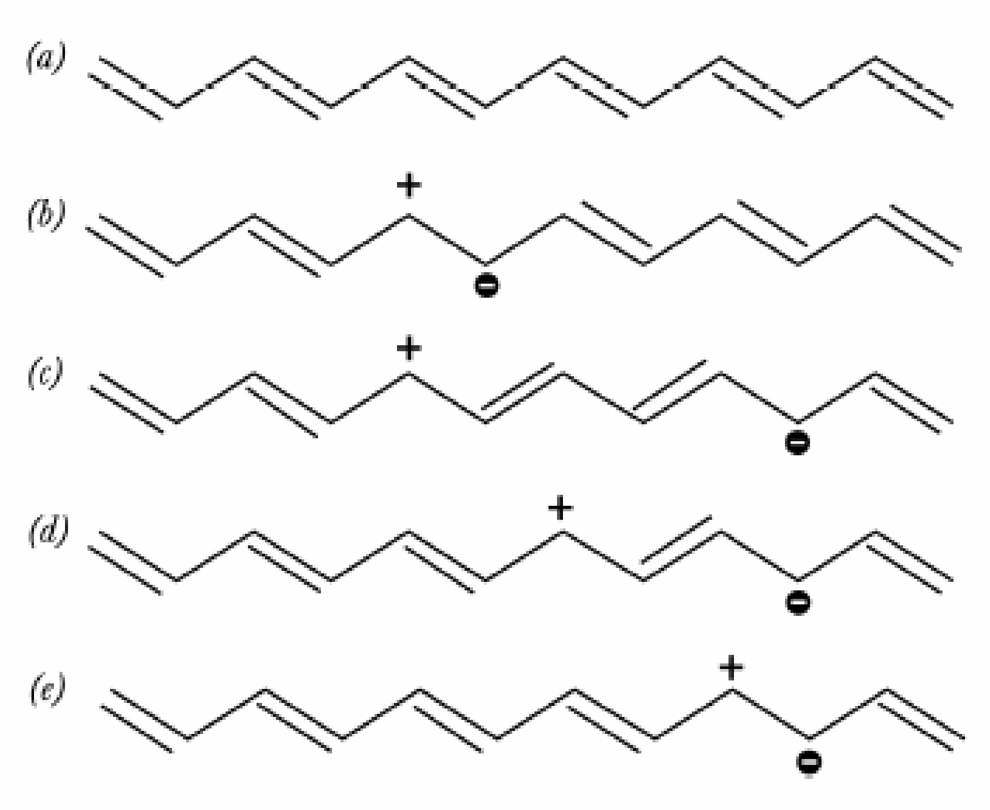
$[CH]_n + xNa \rightarrow [CH]_n^{x-} + xNa^+$ reductive doping




$E_g \approx 1.7$ eV

Stati nella Gap dovuti ai *droganti*

# Effetti sulla conducibilità

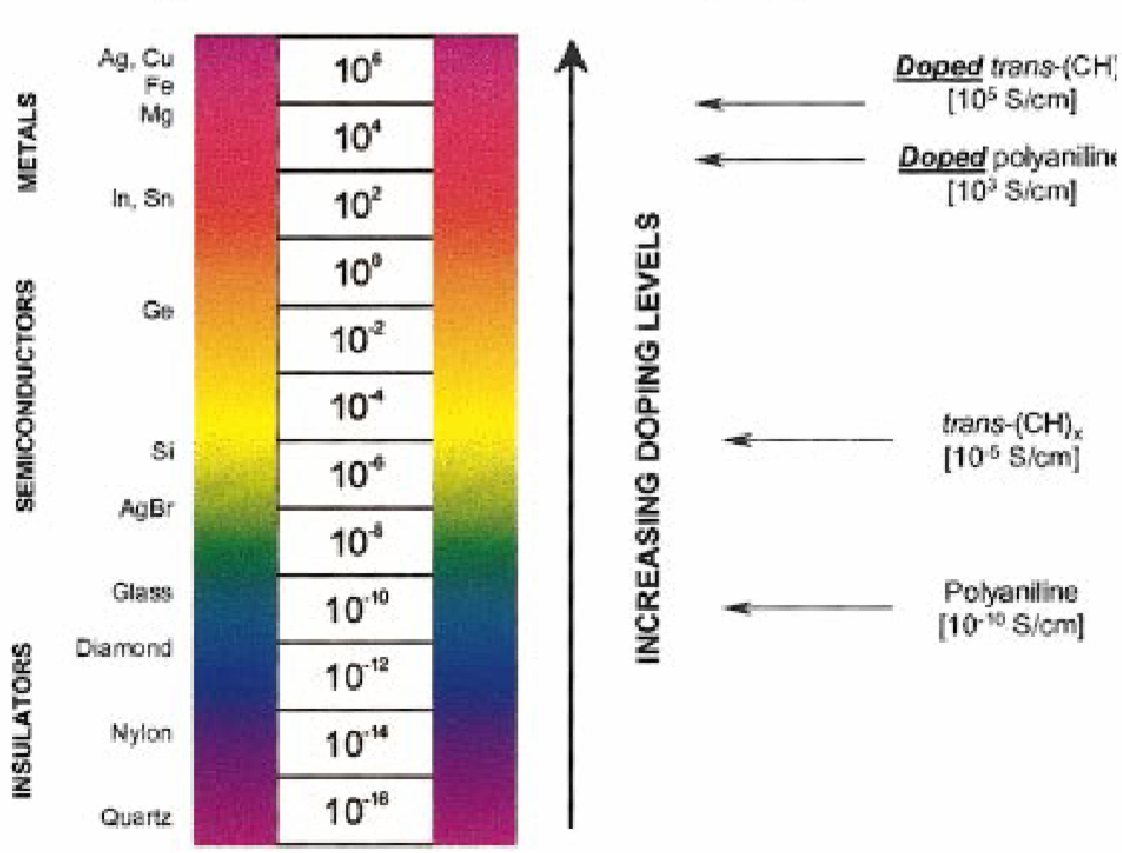


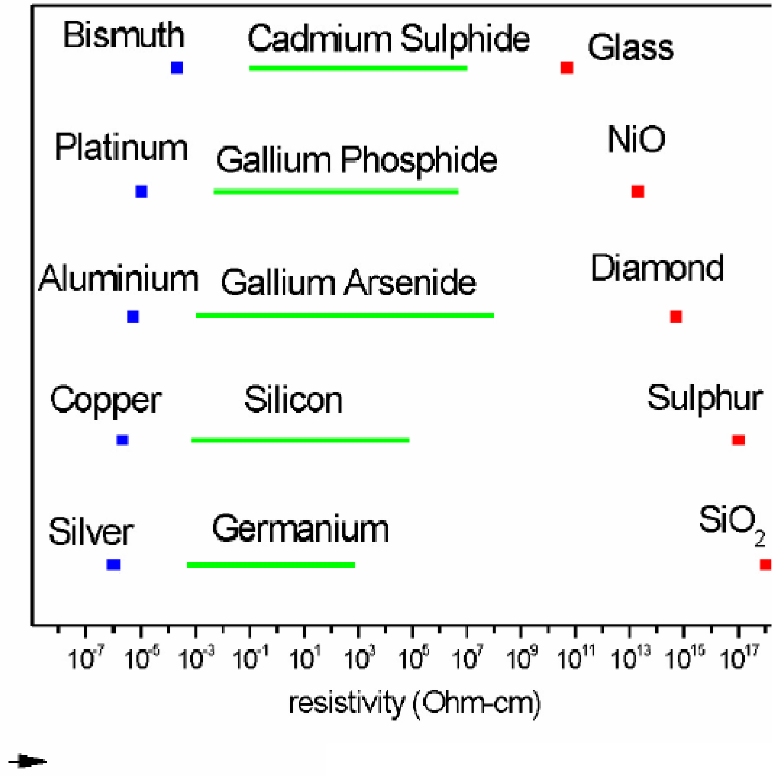

Si crea una coppia ione-charge carrier

Il materiale diventa conduttivo

….quanto???

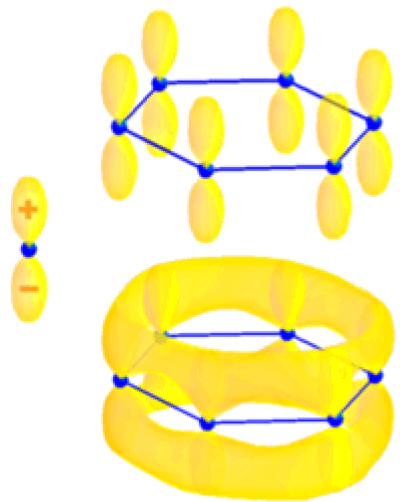
# Risultati sperimentali



# Ring coniugati

In questo caso gli elettroni che formano il legame doppio sono uno in uno degli stati $sp^2$ (localizzato tra due nuclei) e 1 nell'orbitale $p_z$




Questi elettroni sono delocalizzati sopra il piano della molecola, quindi si possono spostare più facilmente in presenza di campi elettrici, e i materiali diventano conduttivi

# Molecole coniugate: motivi di interesse

- Sistemi con proprietà chimico/fisiche affascinanti, e con ampi margini per la ricerca di base
- Utili per applicazioni perché

1) Possibile sintesi in grandi quantità a basso costo

2) Possibile ingegnerizzazione delle proprietà in fase di sintesi

3) Conservano le principali proprietà delle plastiche…..*(continua)*

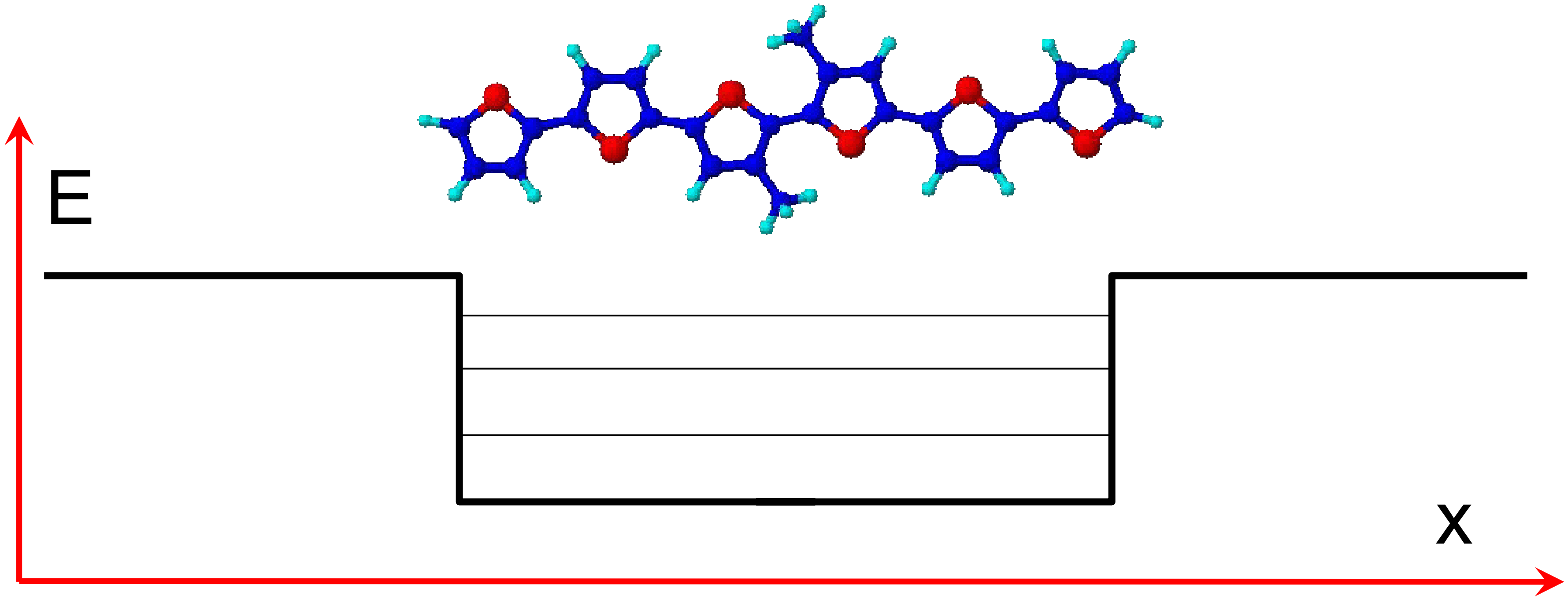
# Semiconduttori plastici:i polimeri coniugati

- Cos’è un polimero coniugato
- Stati elettronici in polimeri
- Ingegnerizzazione dell’emissione di polimeri
- Applicazioni

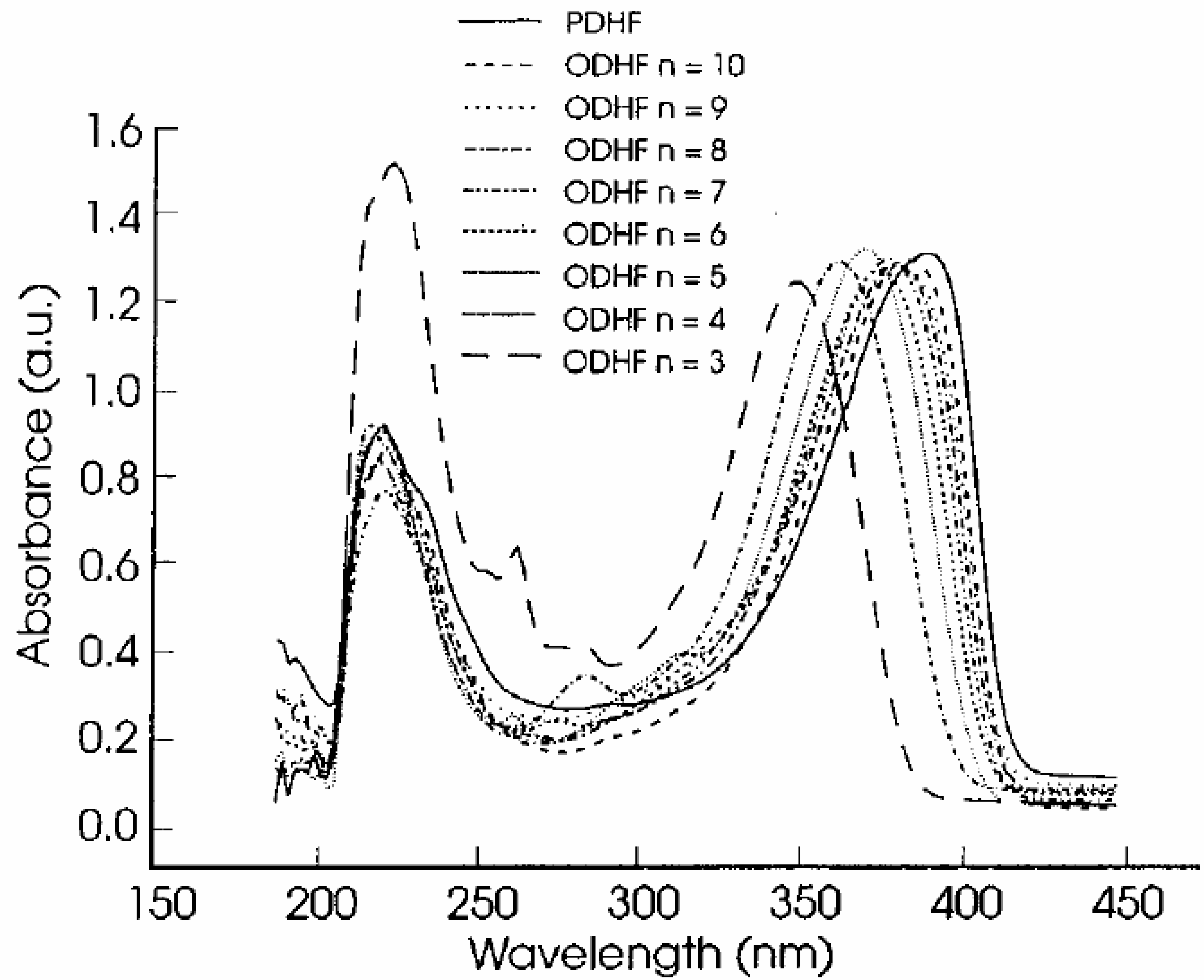
# Stati elettronici

Modello ingenuo:

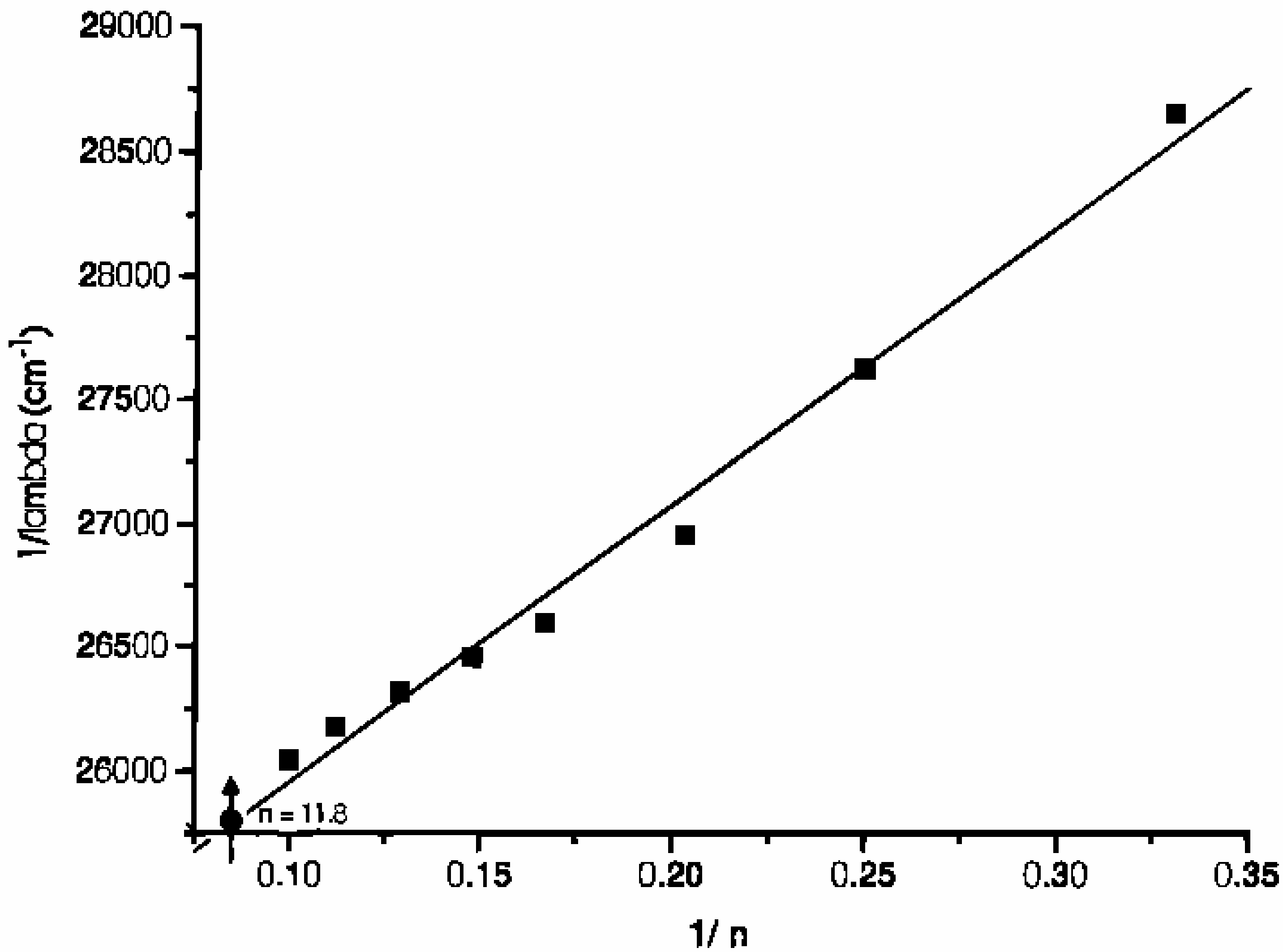
La coniugazione consente di delocalizzare gli elettroni $\pi$ lungo la catena



# Esempio



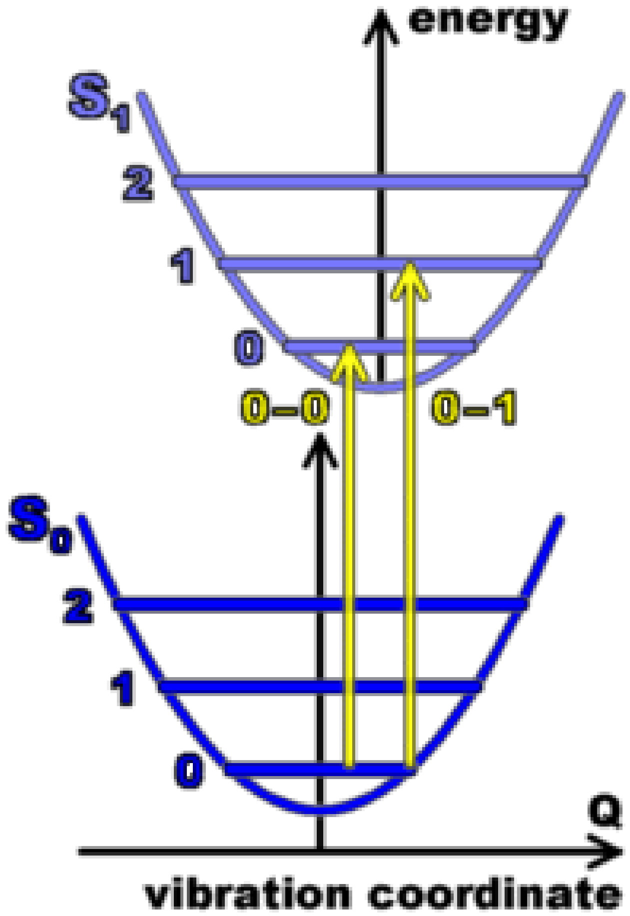
PDHF
ODHF n = 10
ODHF n = 9
ODHF n = 8
ODHF n = 7
ODHF n = 6
ODHF n = 5
ODHF n = 4
ODHF n = 3
Absorbance (a.u.)
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
150
200
250
300
350
400
450
Wavelength (nm)

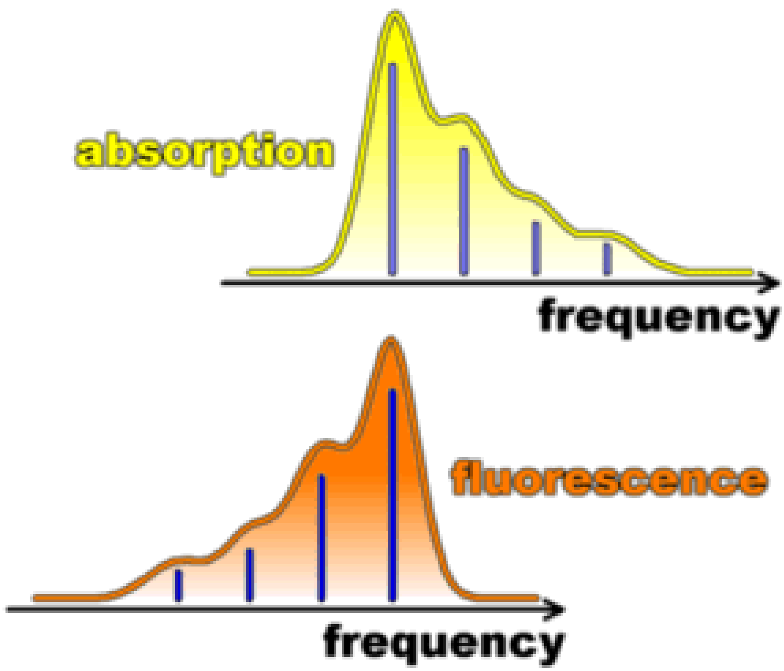



Dipendenza lineare della Gap da 1/n

La Gap non decresce fino a 0

# Assorbimento ed emissione in sistemi coniugati



# Eccitoni in molecole organiche

•Eccit

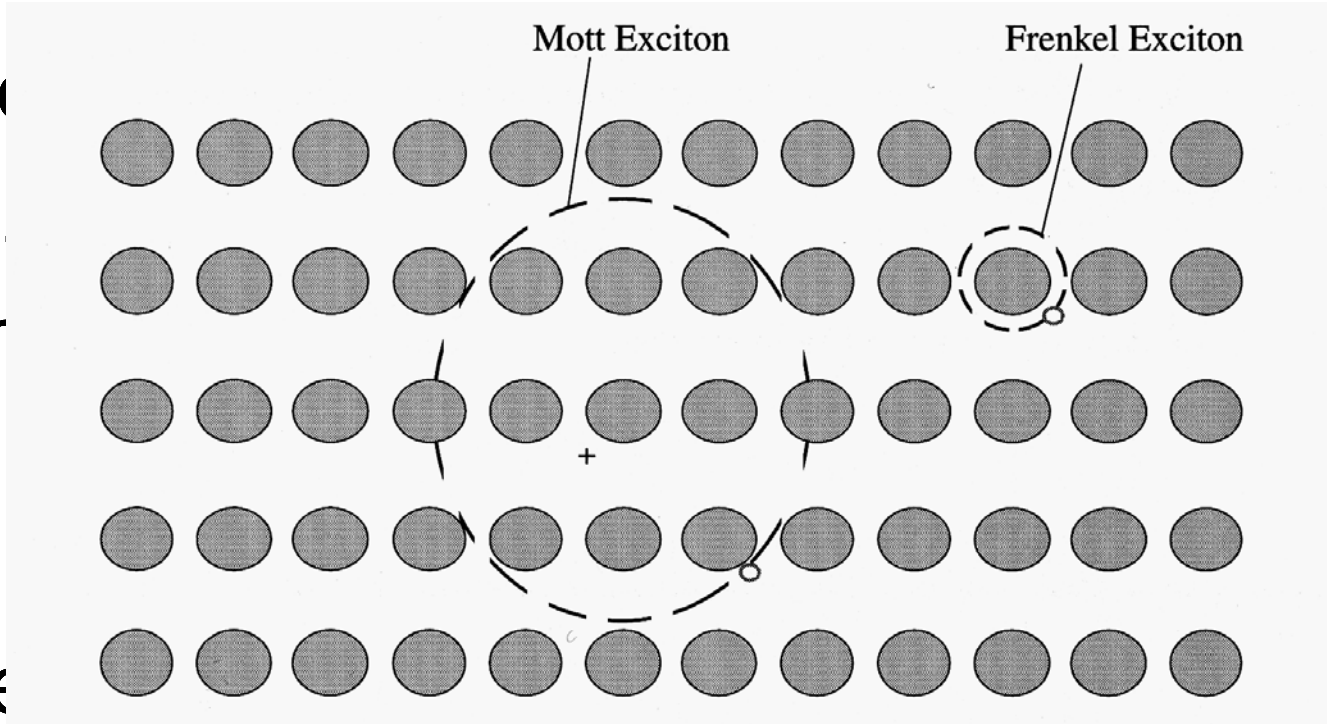
Locali… a

Dimen… 0

nm

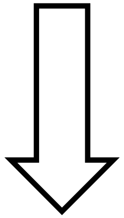
Forte

$E_b \approx 1$ e

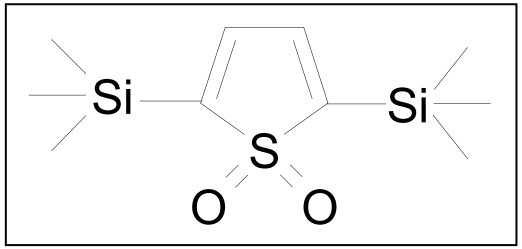


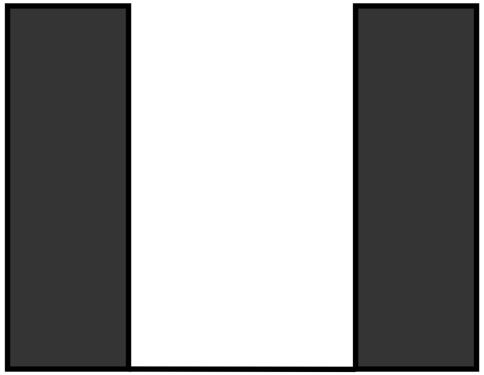
# Accordabilità dell'emissione

Buca (molecola) corta



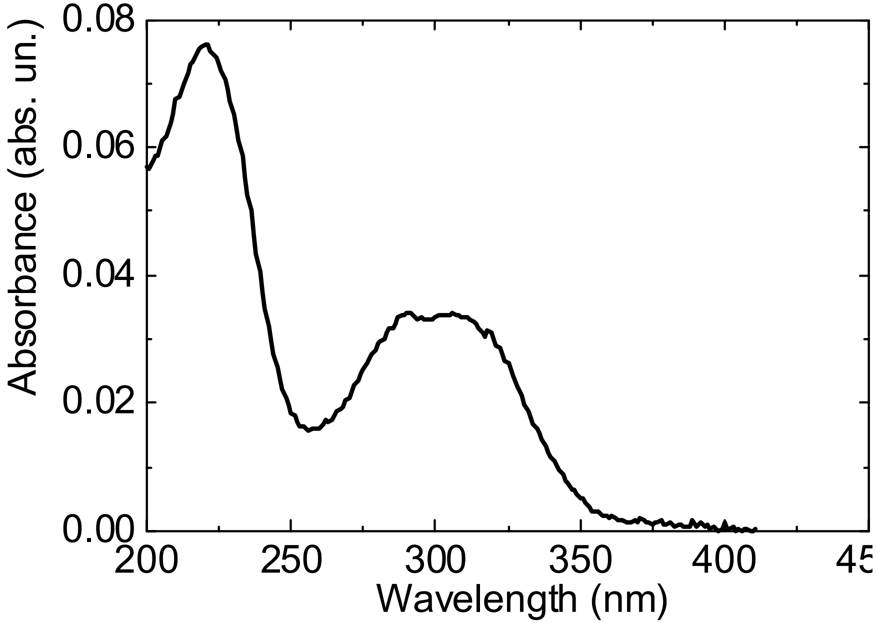
Alta energia di confinamento

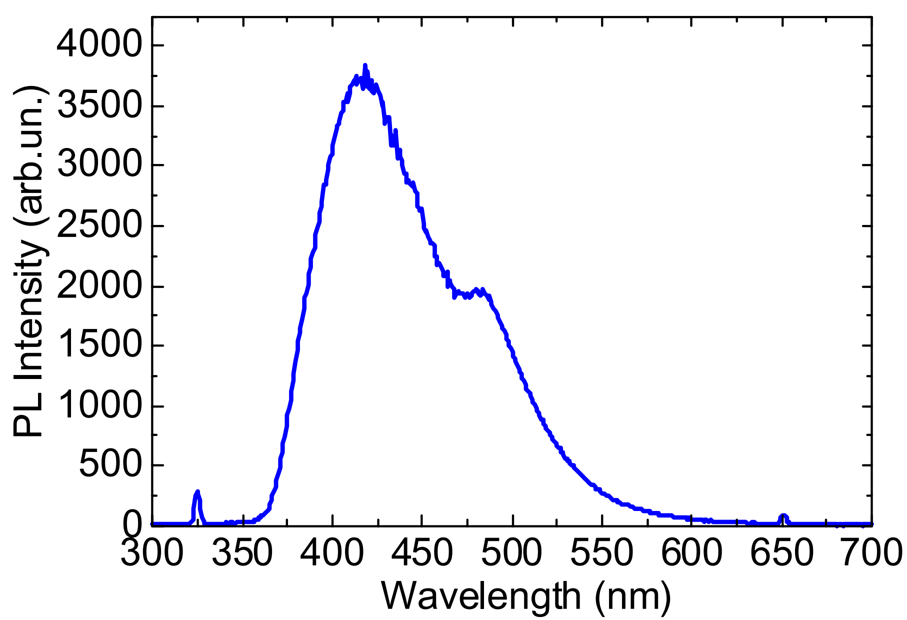


Emissione ad alta energia

# PL e assorbimento




Assorbimento nell'UV

Emissione nel blue

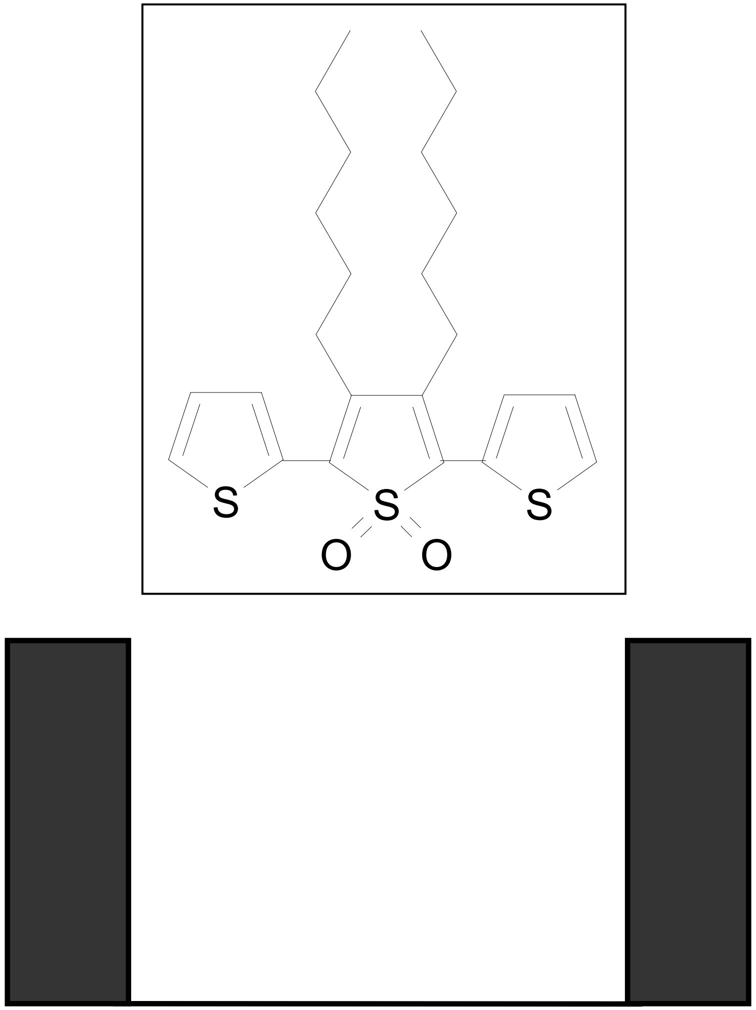
# Si può cambiare il *range* di emissione?

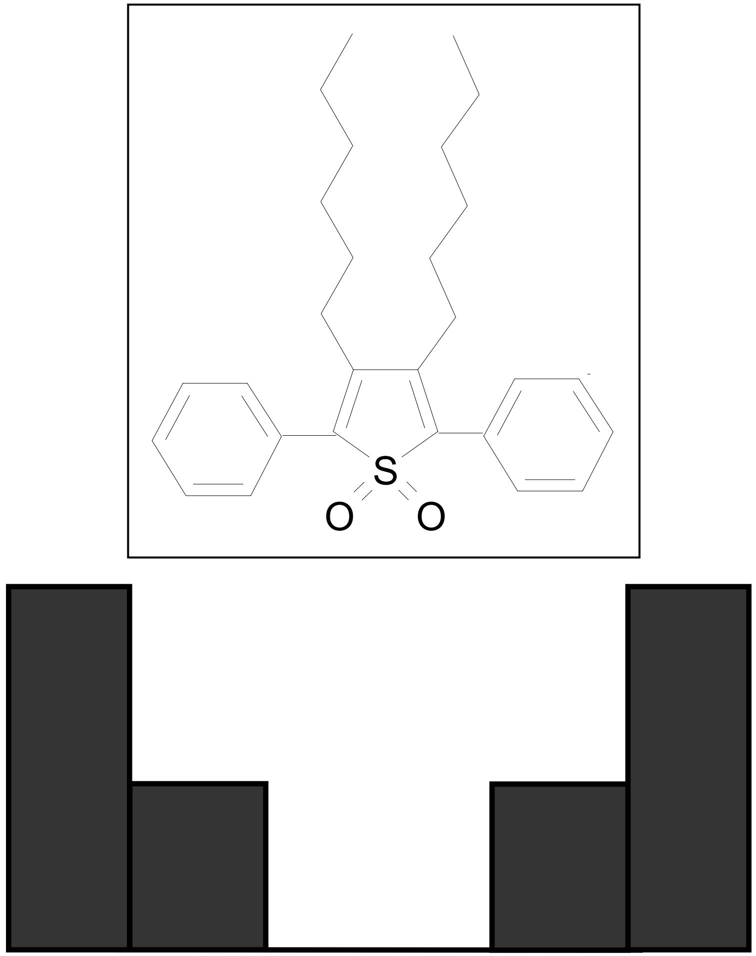
"*Basta*" modificare la molecola.

Un allungamento della molecola "allarga" la buca

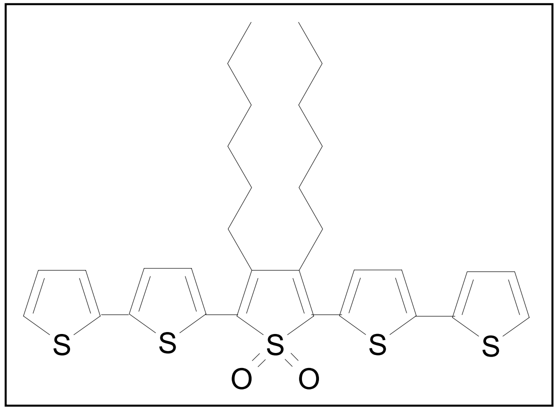
Diminuisce il confinamento

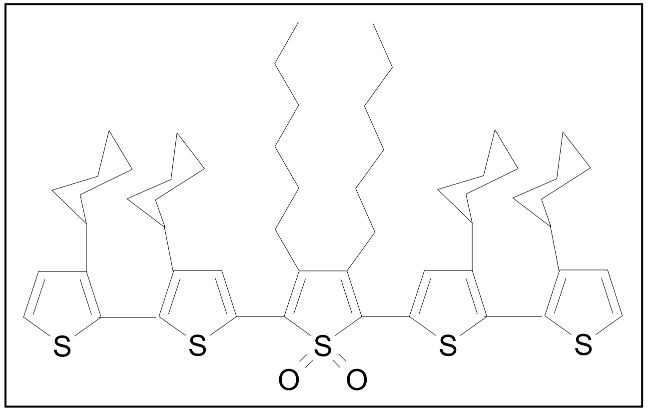
Red-shift degli spettri

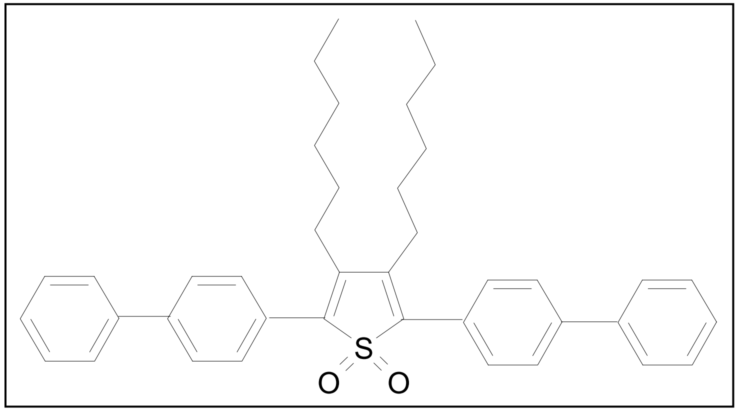


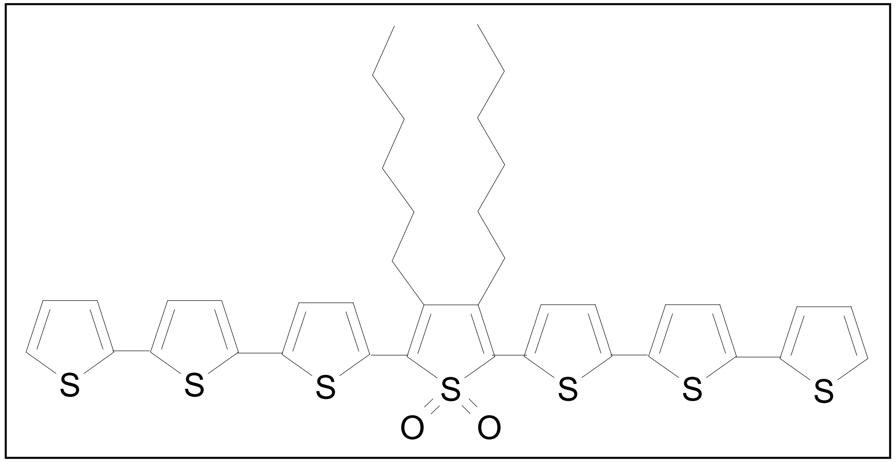


Il benzene ha gap più alta del tiofene

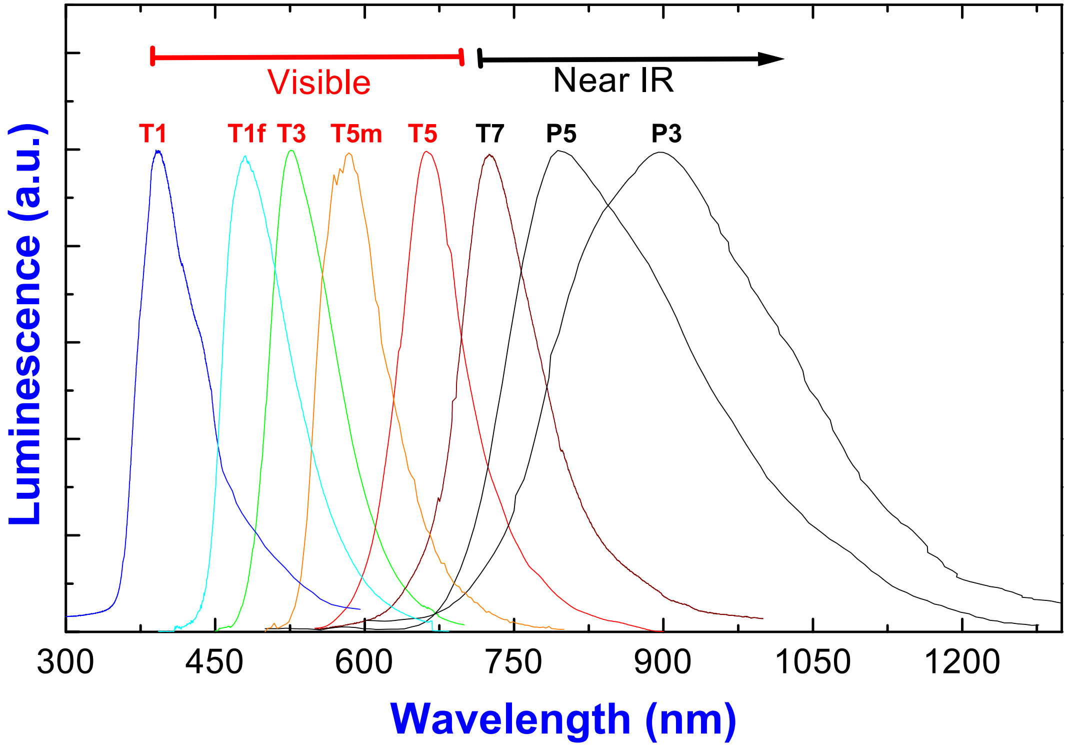


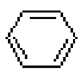
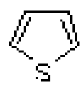
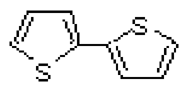
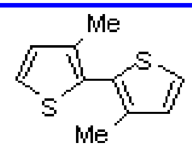
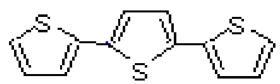






# Risultati




|  | T1 | T1f | T3 | T5 | T5m | T7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| X | $SiMe_3$ |  |  |  |  |  |
| R | H | Hexyl | Hexyl | Hexyl | Hexyl | Hexyl |
| $\lambda_{PL}$ | 393 | 479 | 525 | 581 | 663 | 727 |

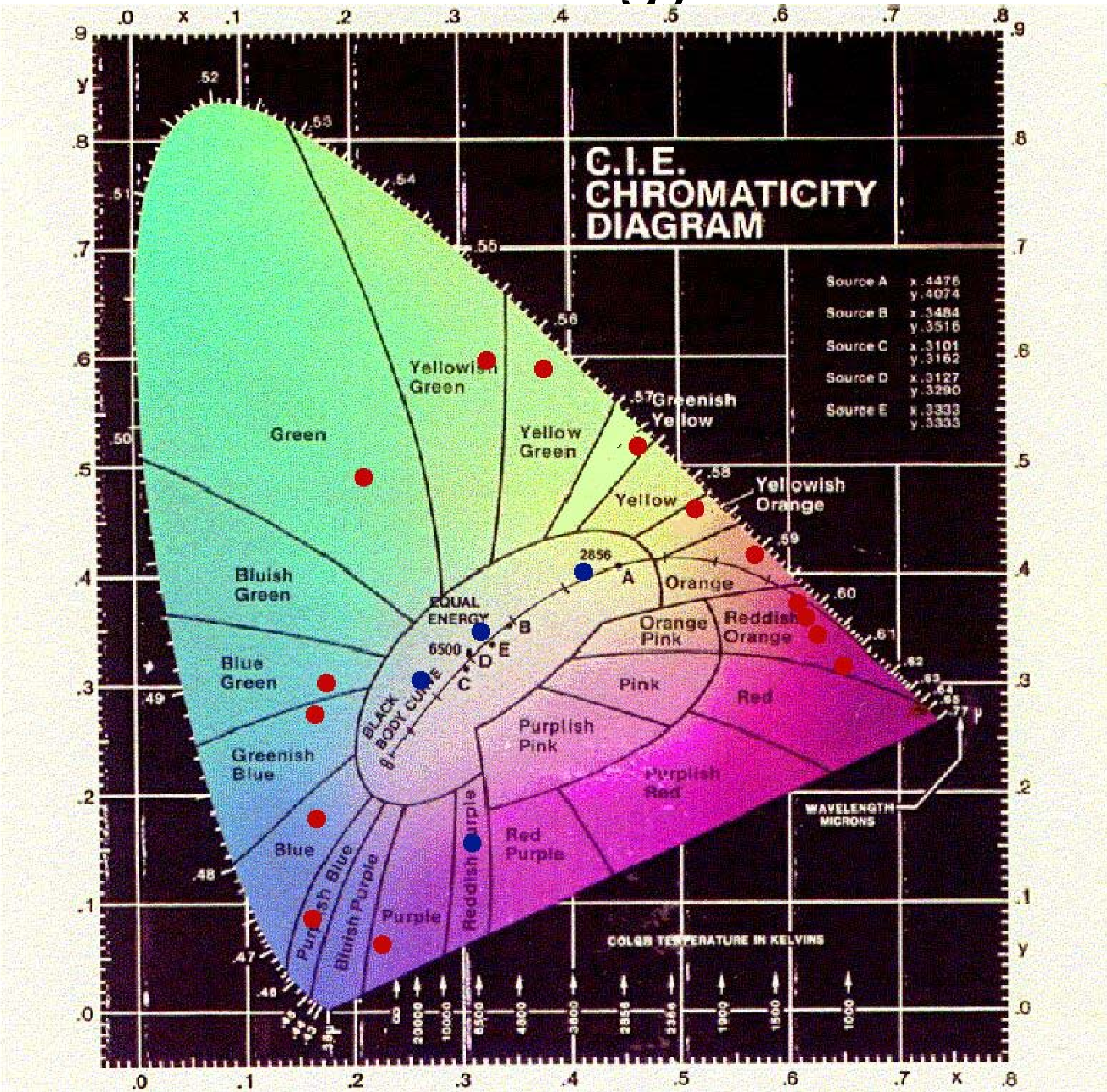
Pi … ando

G. Barbarella et al JACS **122**, 11971 (2000)

# Semiconduttori plastici:i polimeri coniugati

- Cos’è un polimero coniugato
- Stati elettronici in polimeri
- Ingegnerizzazione dell’emissione di polimeri
- Applicazioni

# Ingegnerizzazione del colore di emissione tramite energy transfer

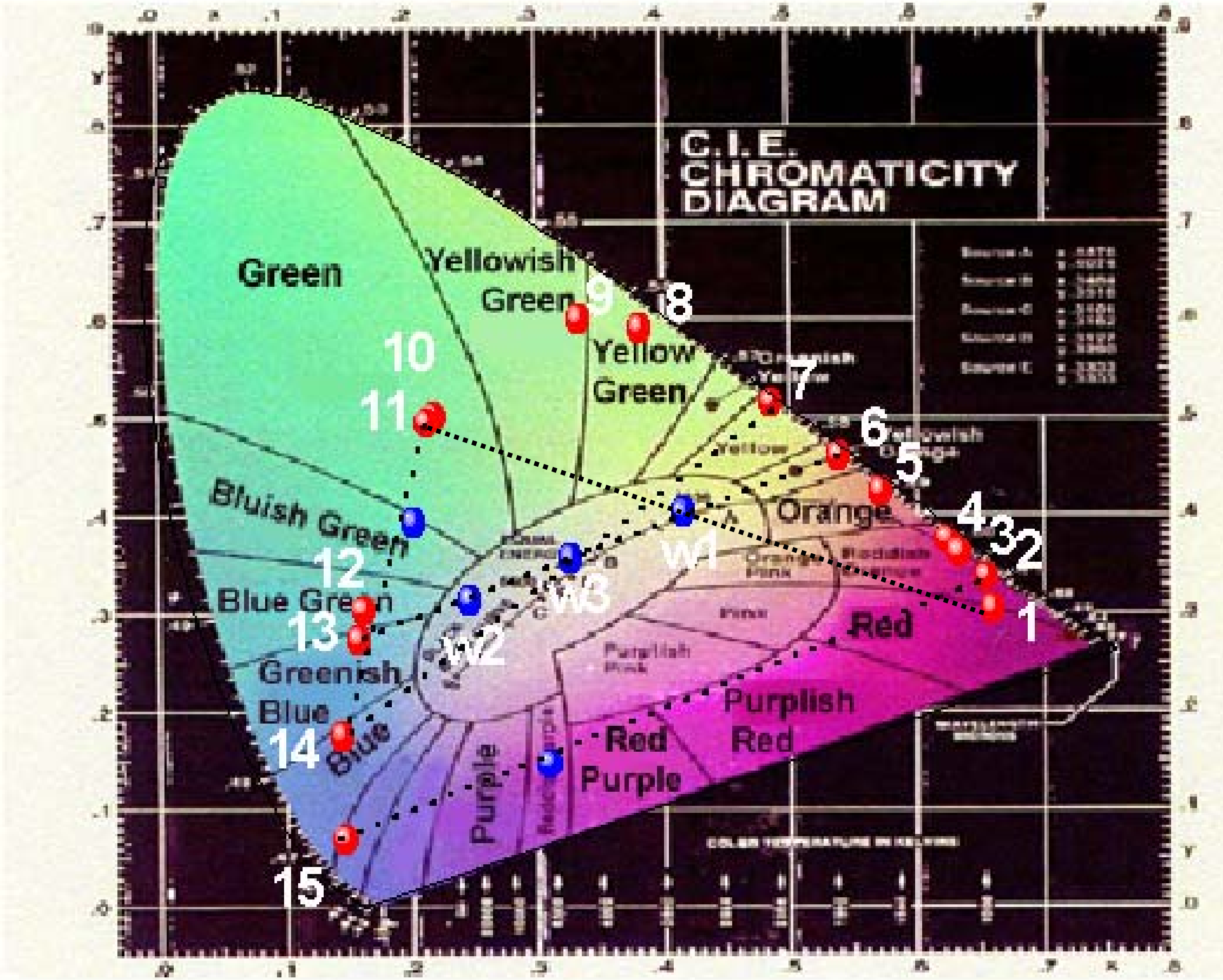


# Miscele binarie

Misc

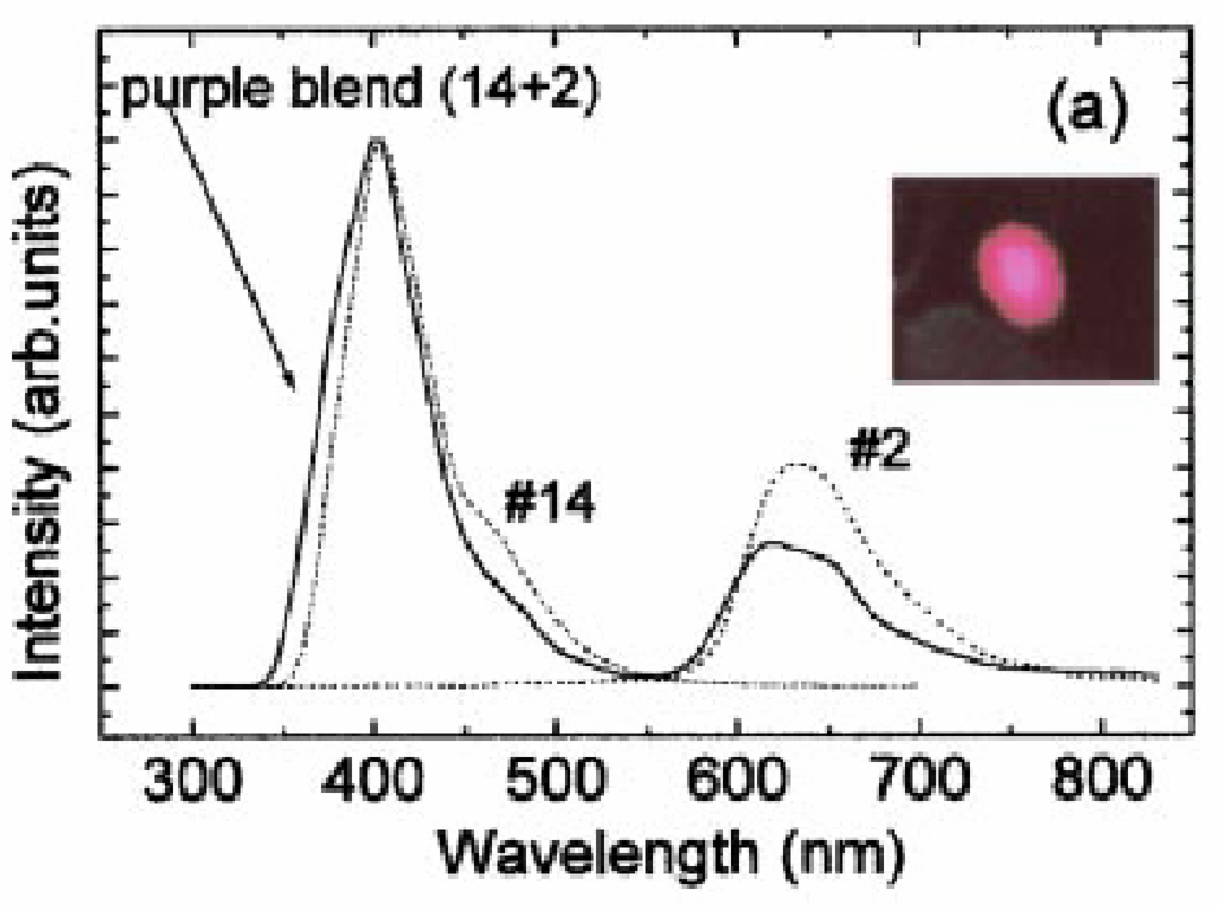
emis ore

di er

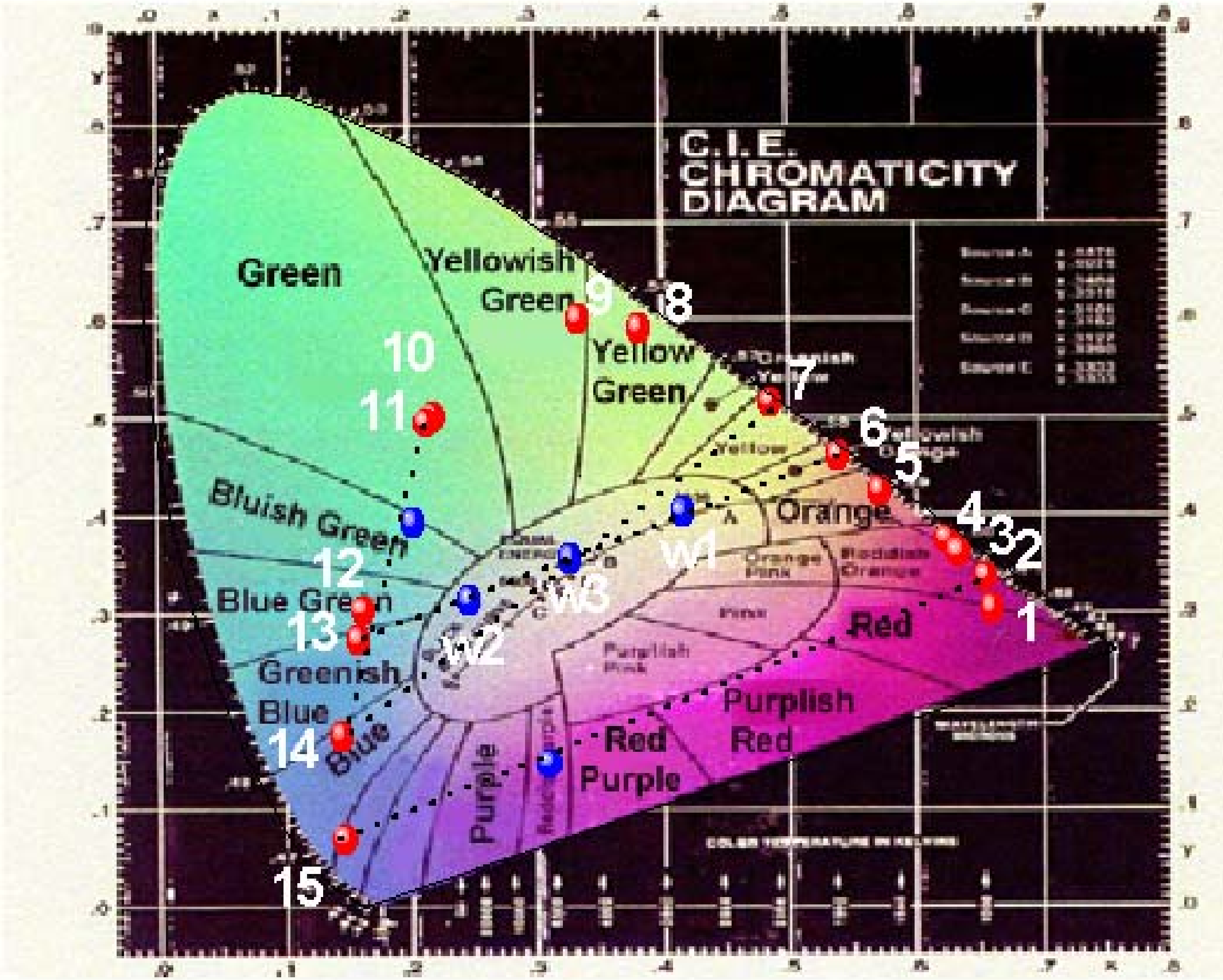



M. Anni et al Applied Physics Letters 77,2458-60 (2000).

# Qualche risultato

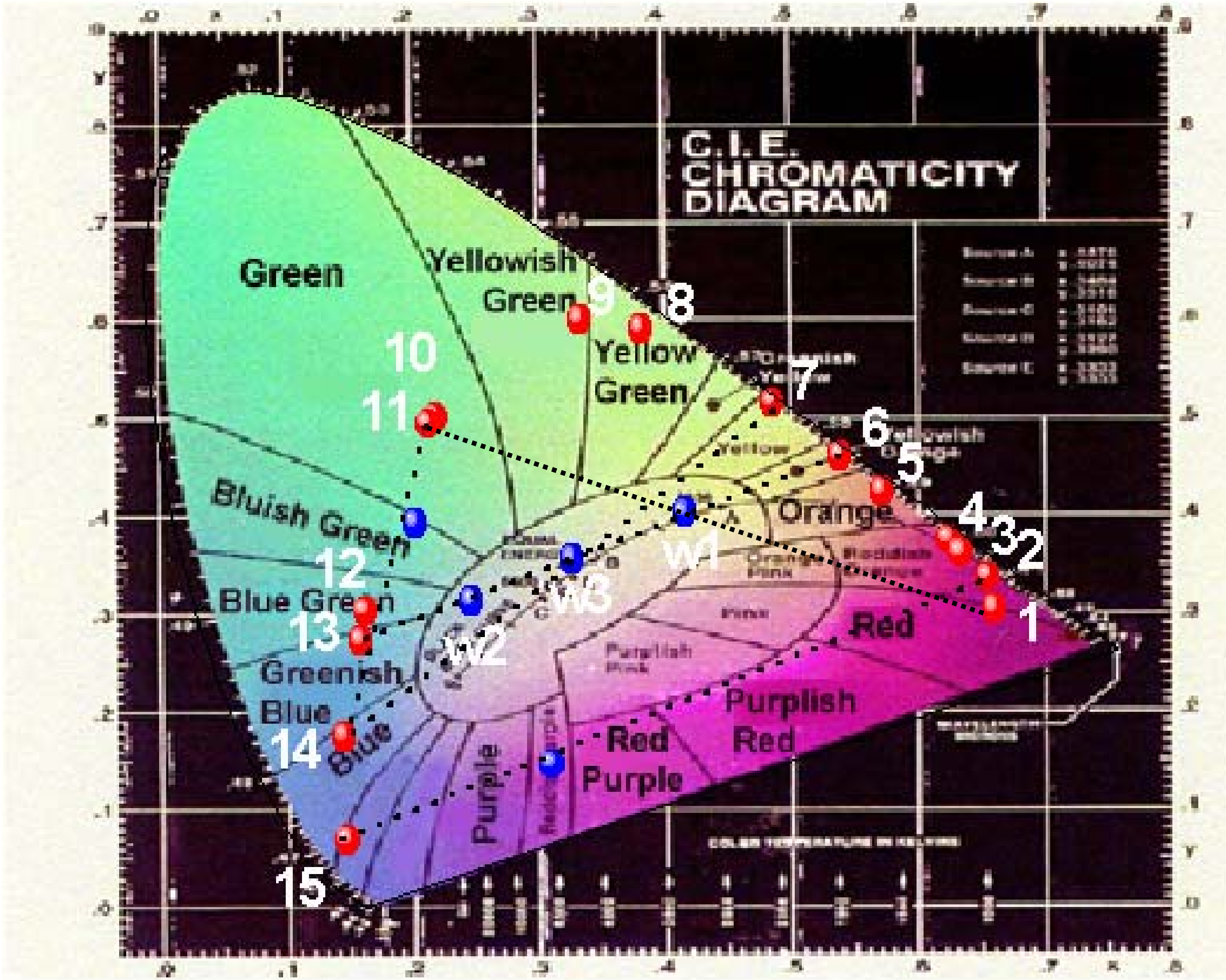


# Generazione di luce bianca

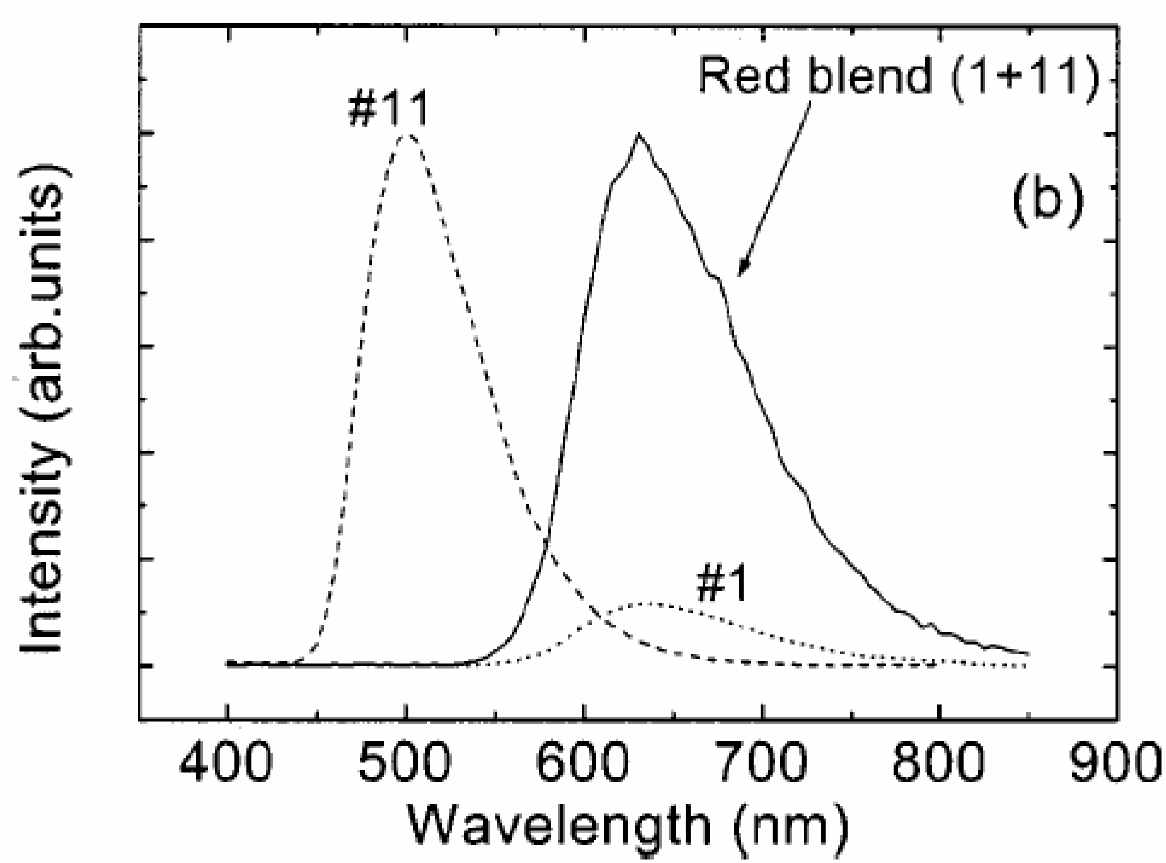



La tonalità di bianco può essere controllata agendo sulla composizione della miscela

# Un po' di fisica…



# Spettri di emissione

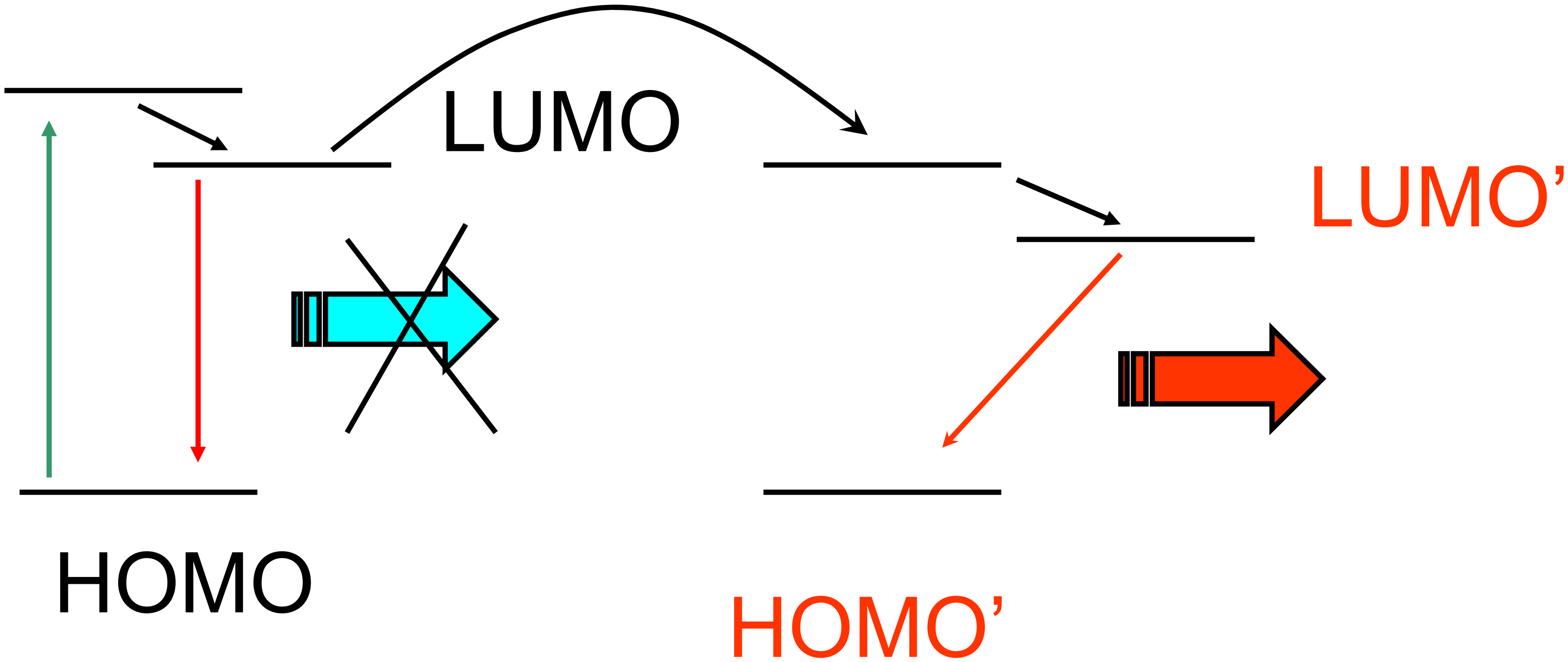



Nella miscela emette solo la molecola rossa

# Energy transfer


Quando due specie molecolari sono in condizioni di risonanza
è possibile il trasferimento energetico da una all’altra

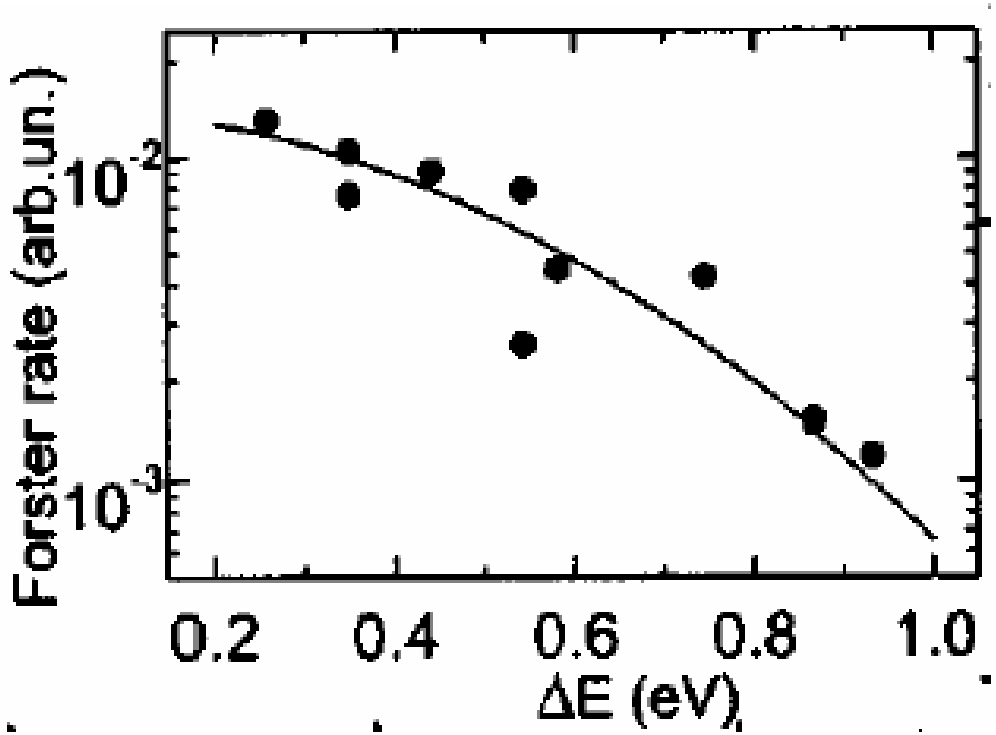
# Condizione di risonanza




Il processo si chiama Forster Resonant Energy Transfer (FRET)

# La spiegazione è corretta?

$$k \propto \frac{1}{\tau}\frac{1}{r^6}\int_0^{+\infty}\frac{1}{E^4}\alpha(E)\sigma(E)dE \propto Ae^{(\Delta E)^2/4\sigma^2}$$



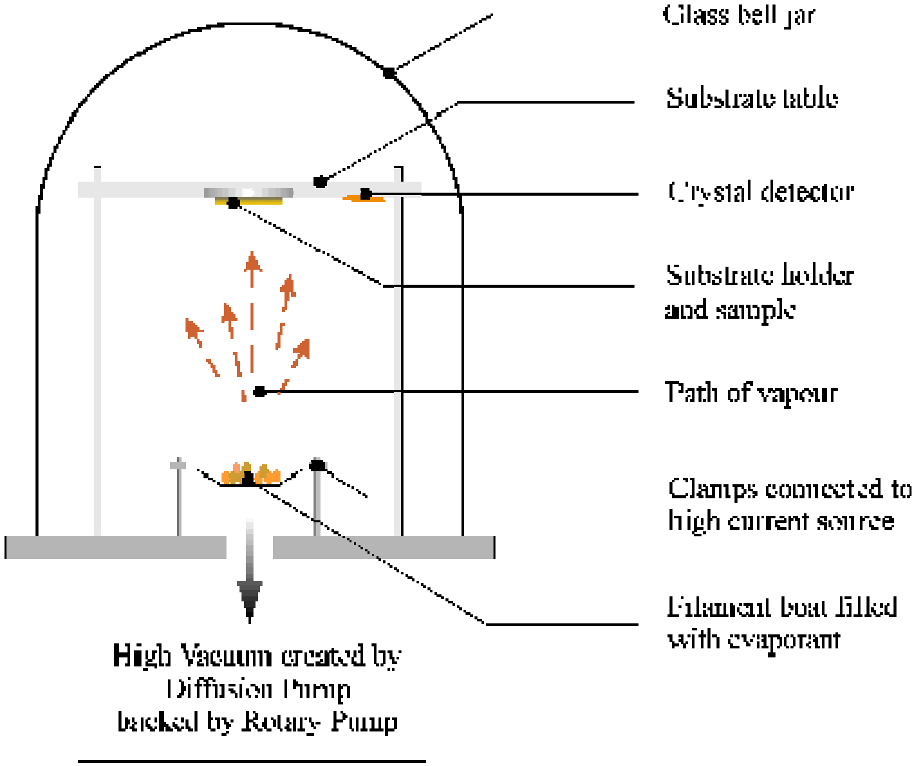
# Semiconduttori plastici:i polimeri coniugati

- Cos’è un polimero coniugato
- Stati elettronici in polimeri
- Ingegnerizzazione dell’emissione di polimeri
- Applicazioni

# Tecniche di deposizione di film

## Oligomeri

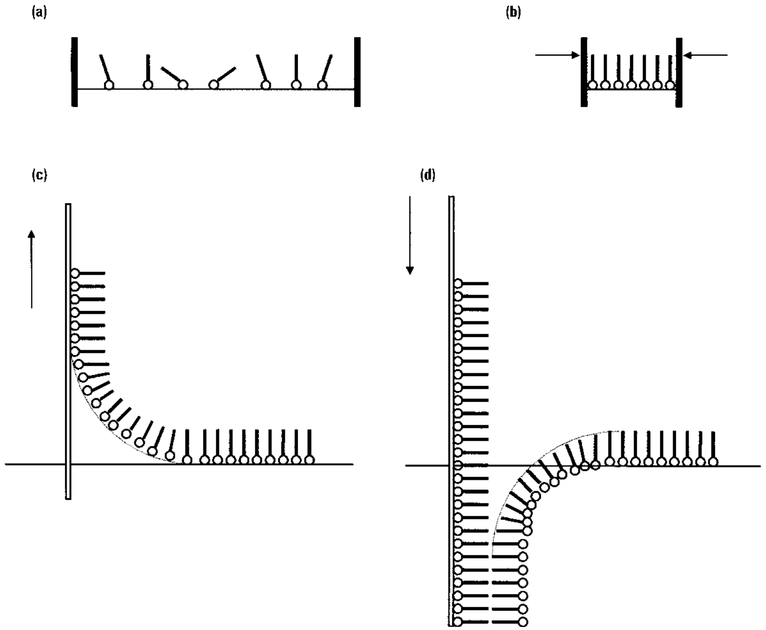
## Evaporazione termica

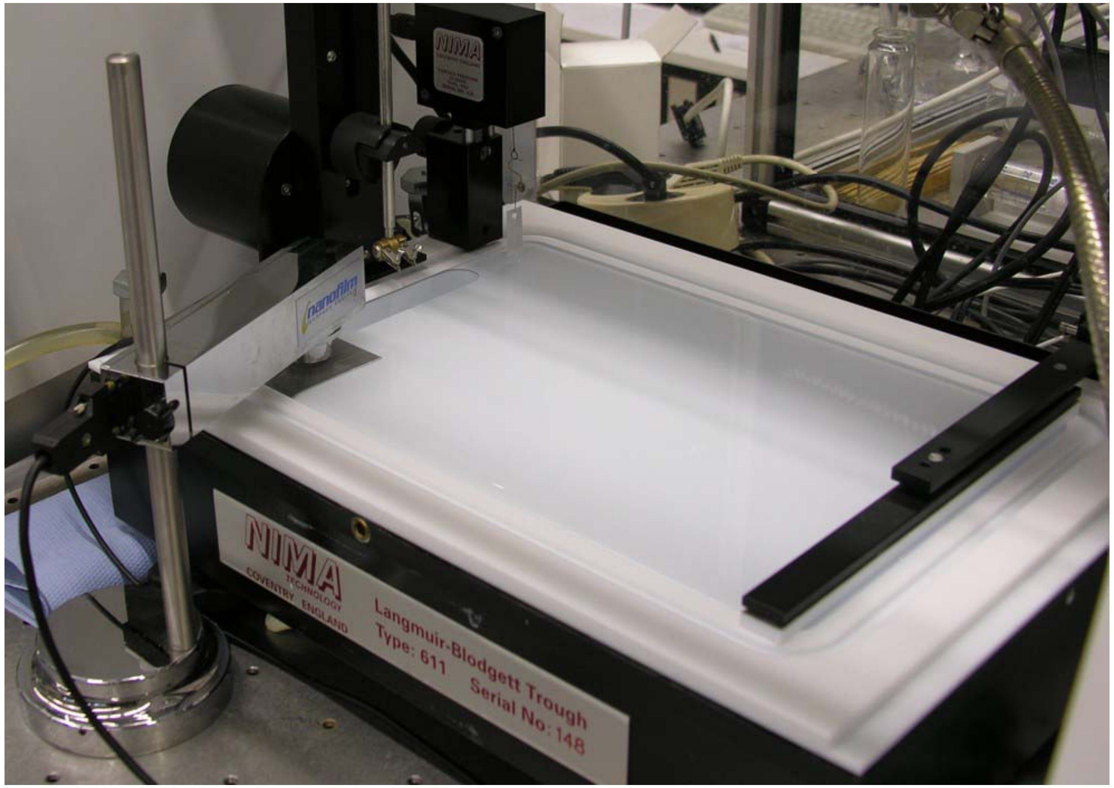



## Polimeri

## Spin coating

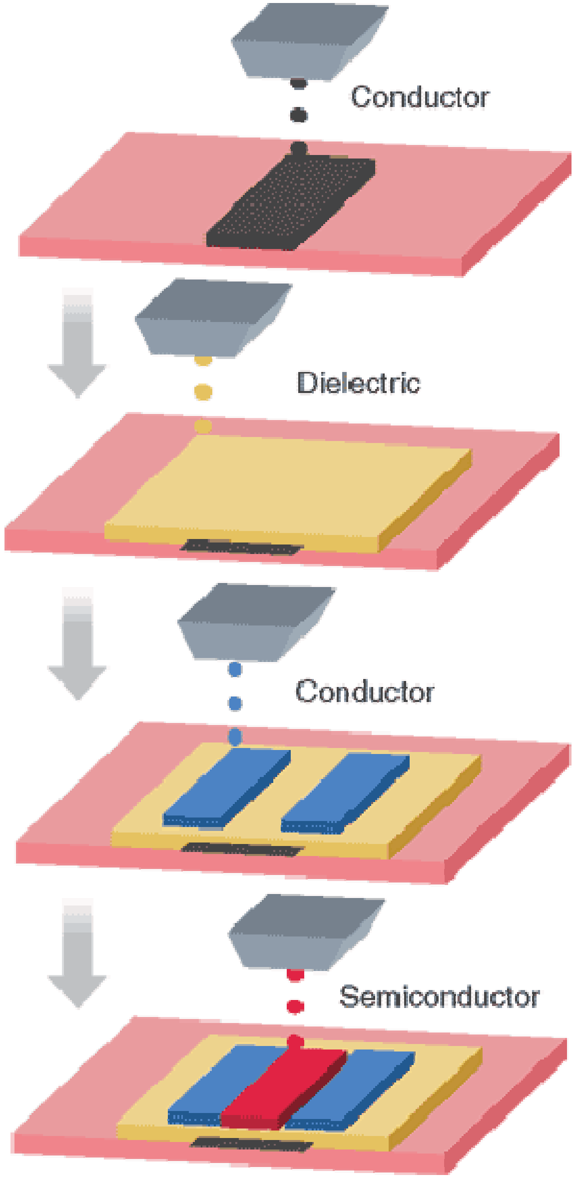
# Langmuir Blodgett



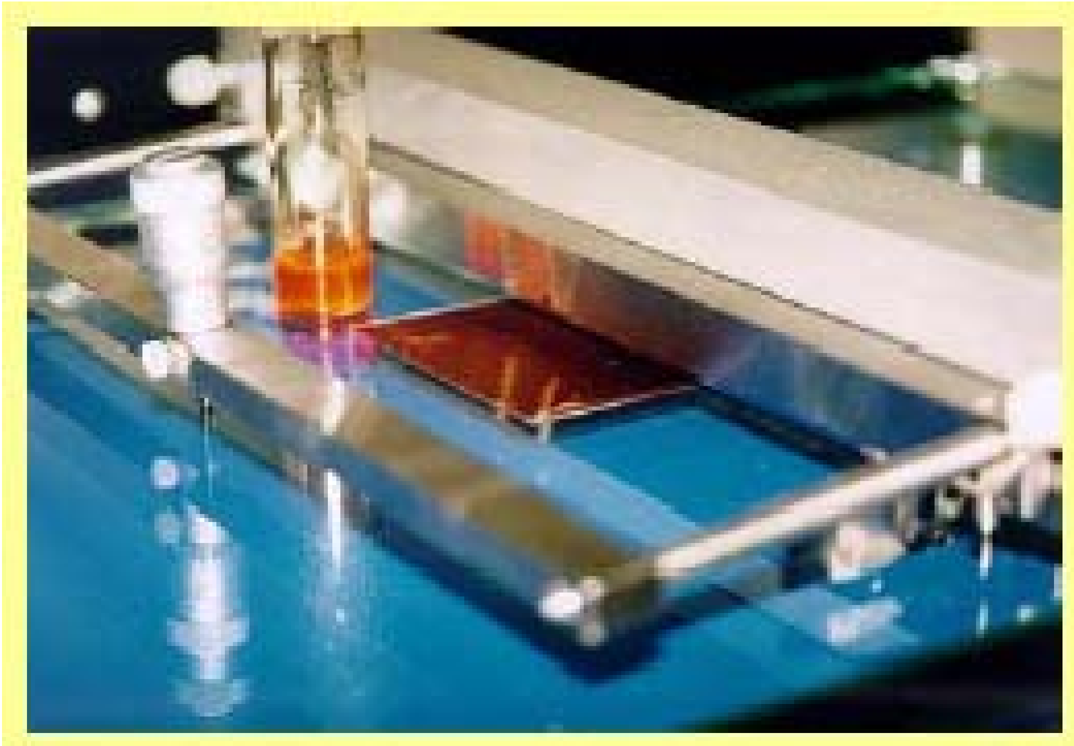




*Prof. L. Valli, DII Lecce*

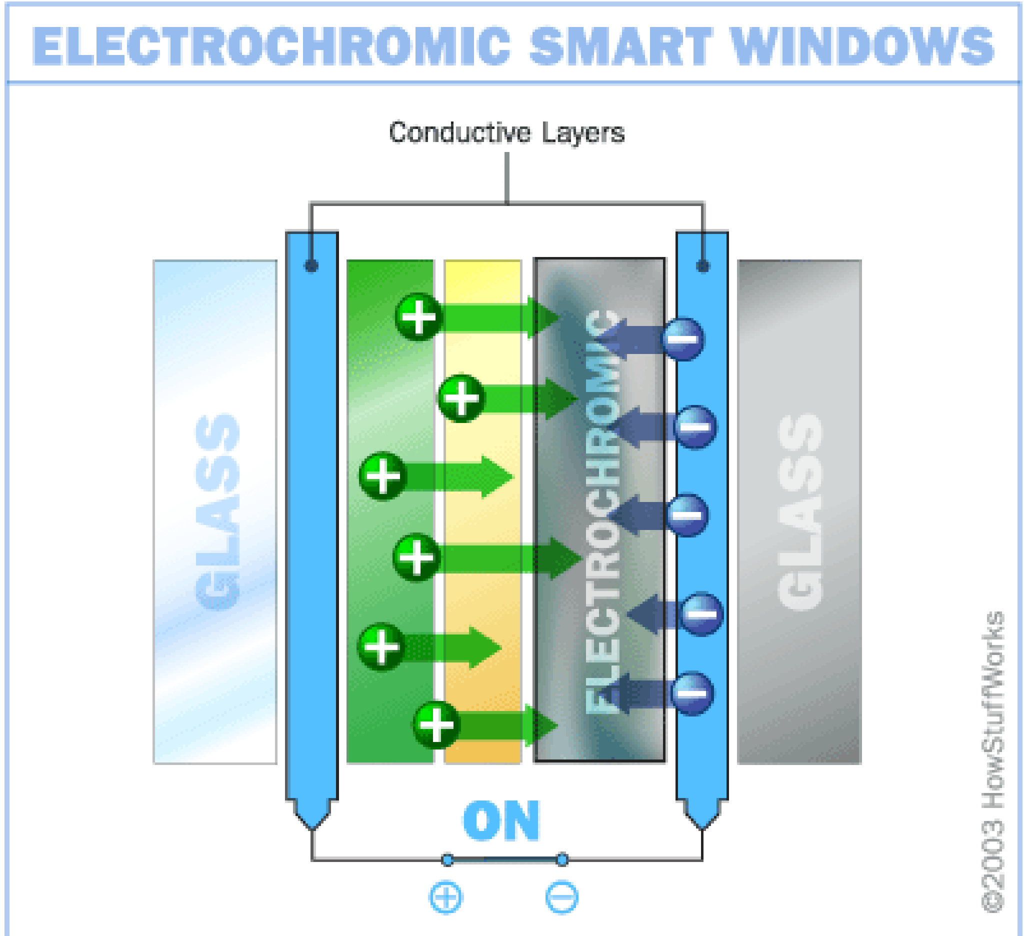
# Ink jet printing




# Doctor Blade



# Molecole elettrocromiche



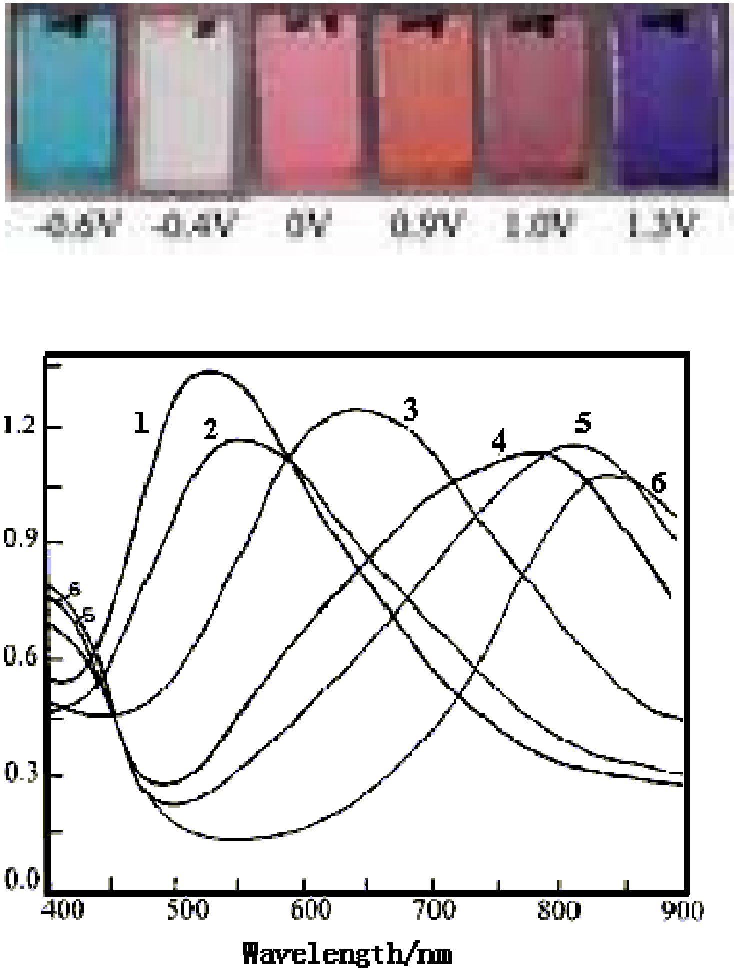
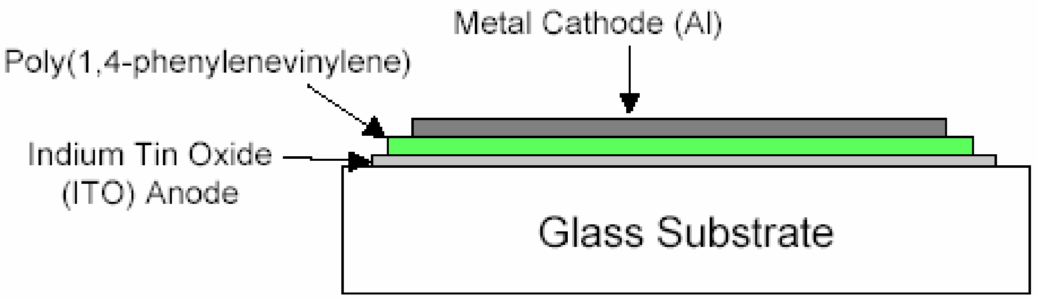


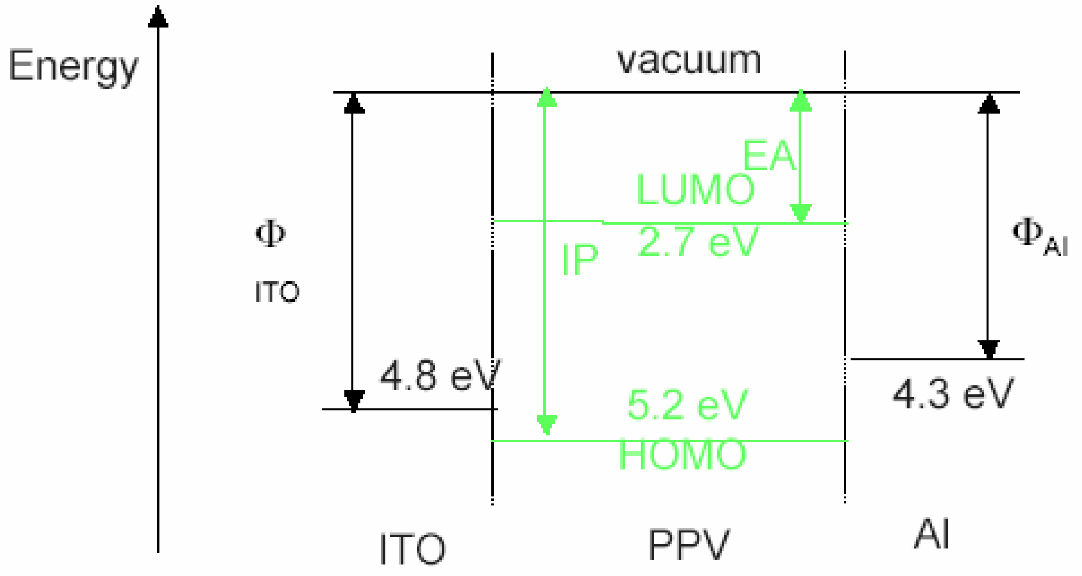

**Fig.8** The visible spectra of polyaniline film in 0.2 mol dm-3 phosphate buffer with pH 6.40 at various potentials, curves: (1) 0.60 V , (2) 0.30 V, (3) ) 0.20 V, (4) 0.15 V, (5) 0.10 V, (6) -0.20 V.


EC-Display
informitv.com

# Light Emitting Diode (LED)

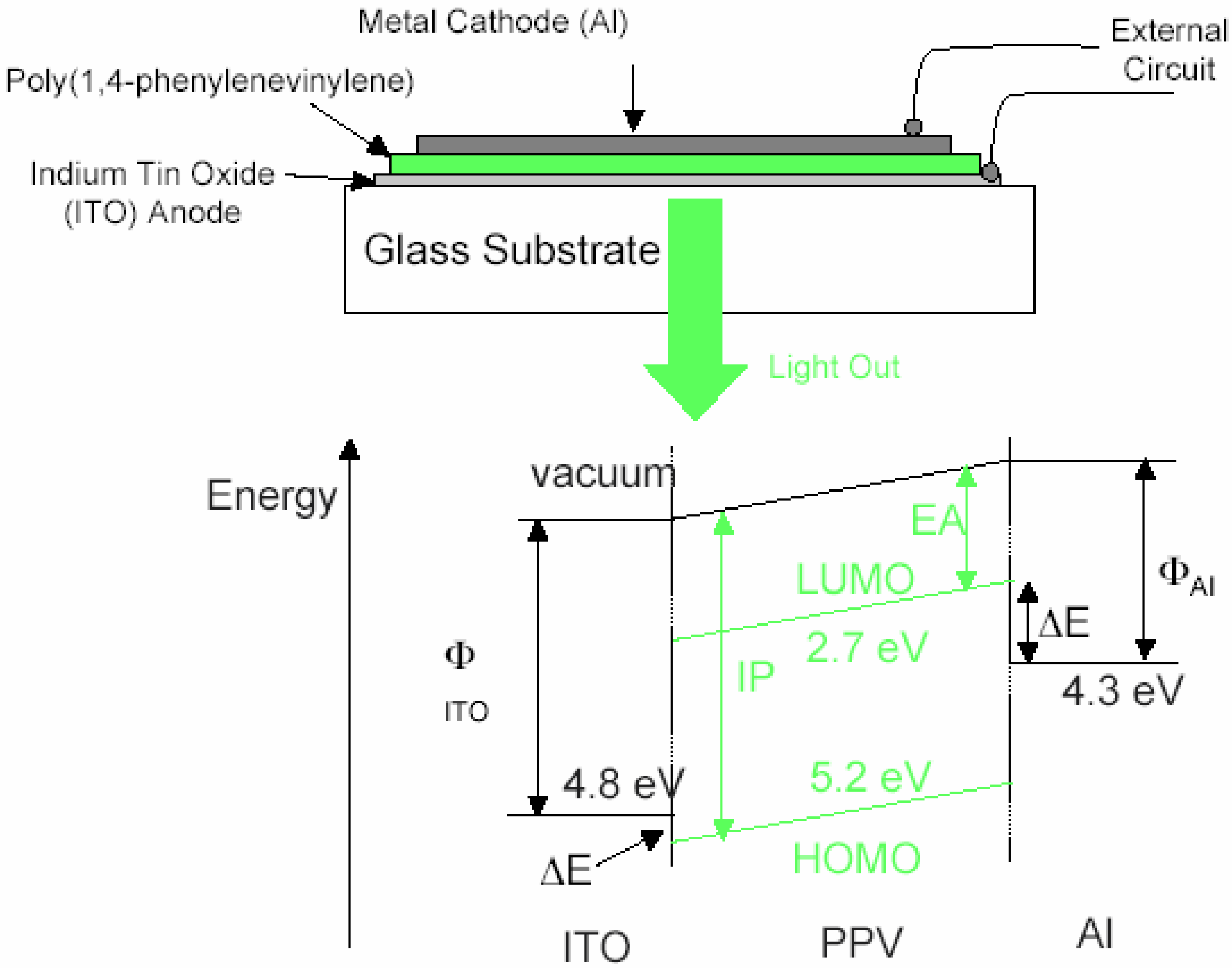
## First Single Layer Device Configuration



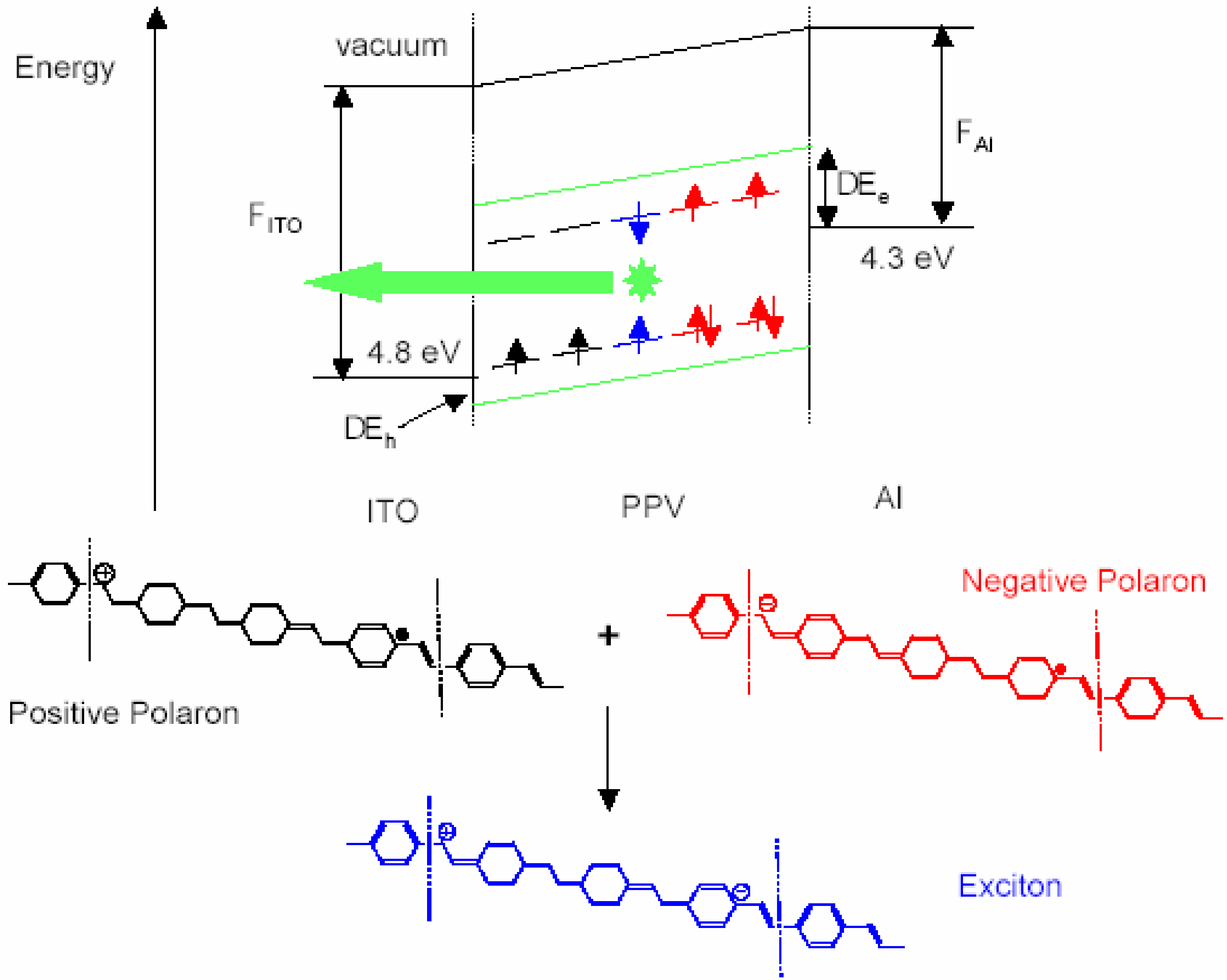




Tang *et al* 1987 J. H. Burrogues *et al* 1990

# Single Layer PPV LED in Operation



# PPV LED in Operation



# How to optimize LED efficiency

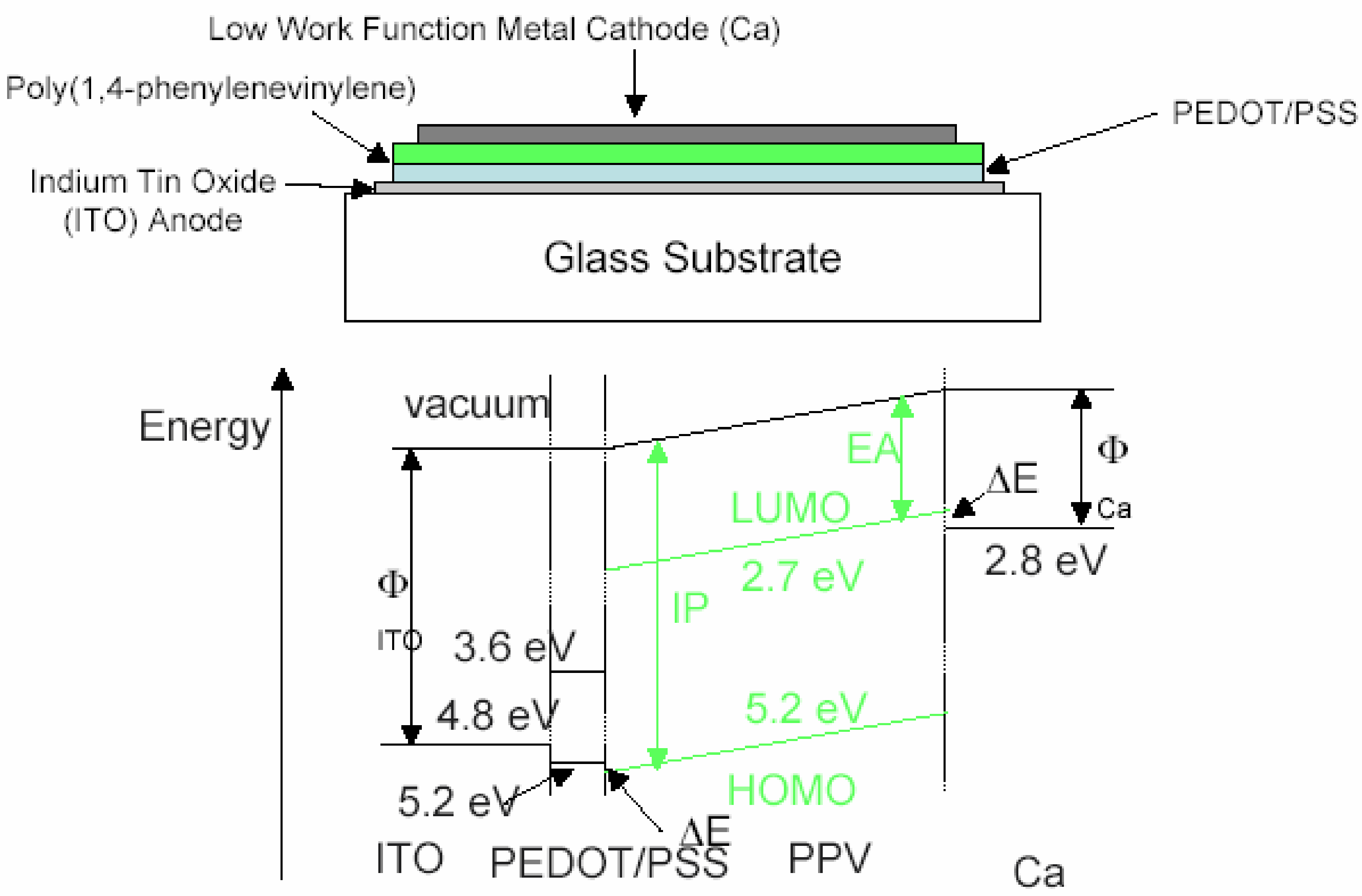
Desire balanced injection and transport of electrons and holes to avoid:
(i) Current flow without emission (leakage)
(ii) Exciton decay at (or near electrodes) as metal surface quench excitons.

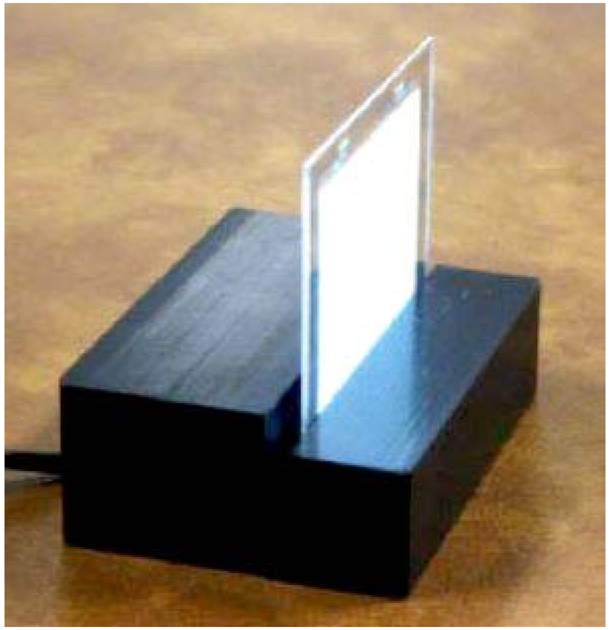
For single layer LEDs, optimize injection by
(i) Controlling electrode workfunctions (i.e. selection of electrode materials)
(ii) Controlling $E_a$ and $I_p$ of the polymer via chemical tuning.

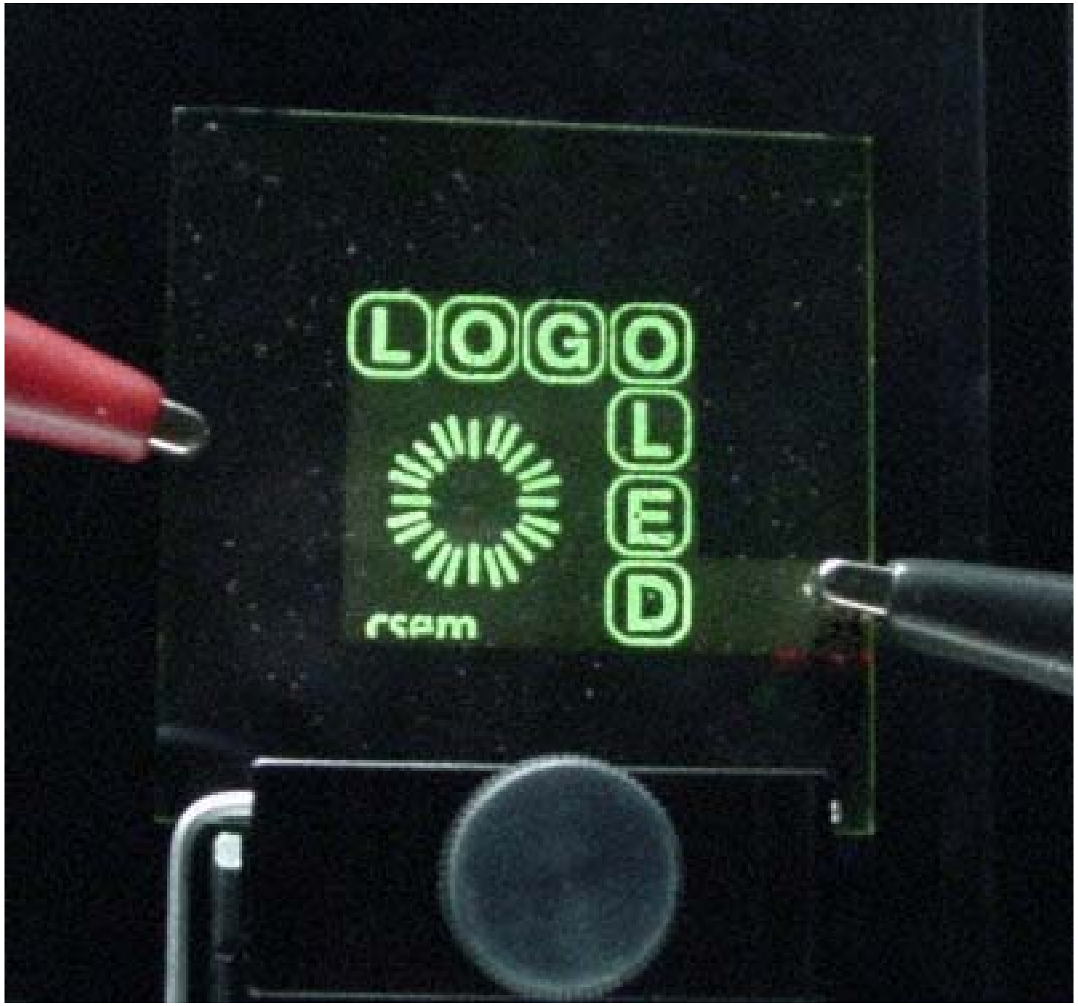
Transport of electrons and holes is dependent on the mobility of carriers.
Many polymers have higher hole mobility than electron mobility.
Control charge carrier mobility via chemical synthesis. E.g., introduce electron Withdrawing groups on polymer chain to reduce electron density along Backbone. This increases electron mobility

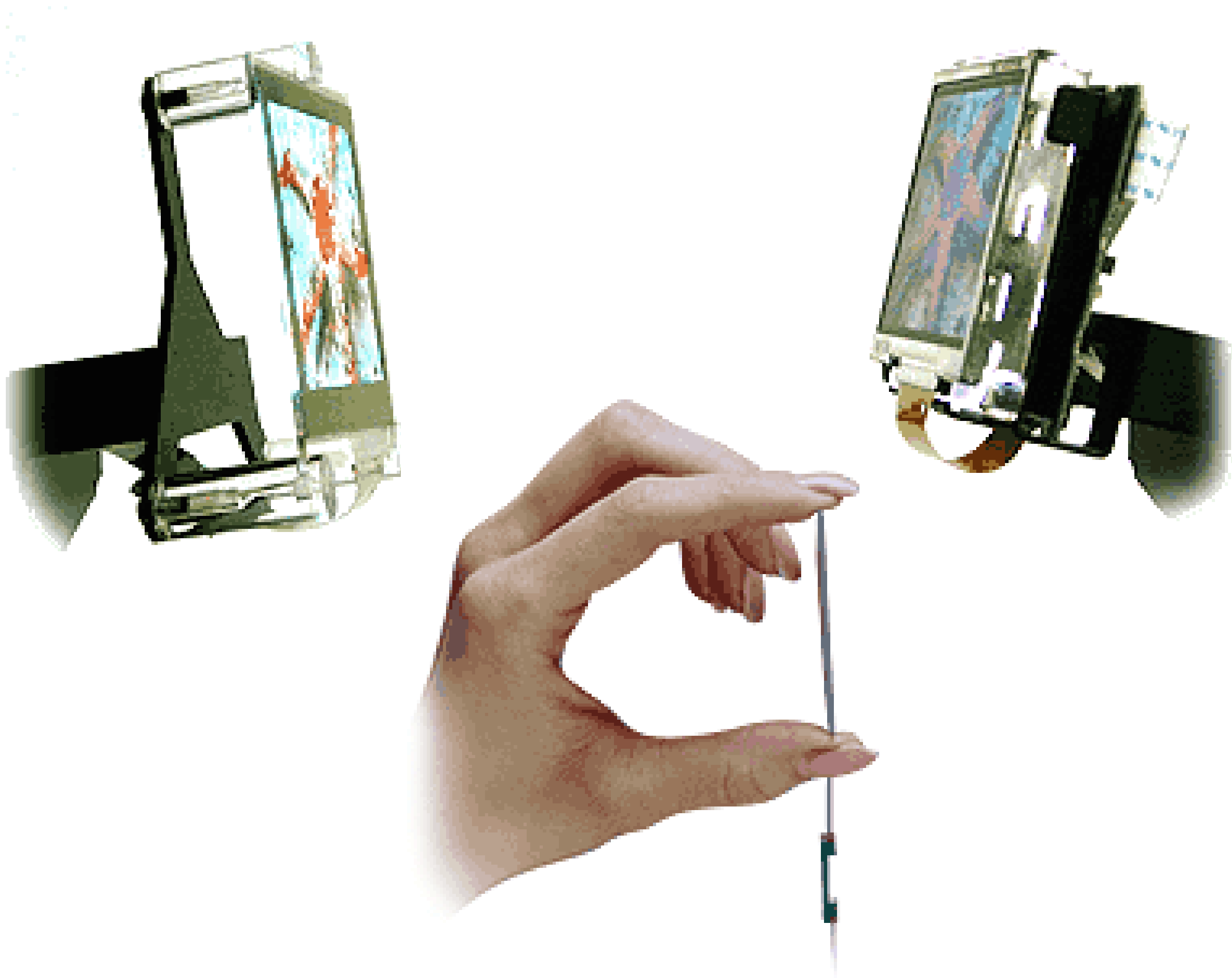
The presence of trap states are often dominate (and reduce) electron (or hole) mobility. Molecular oxygen is often considered an electron-trap.

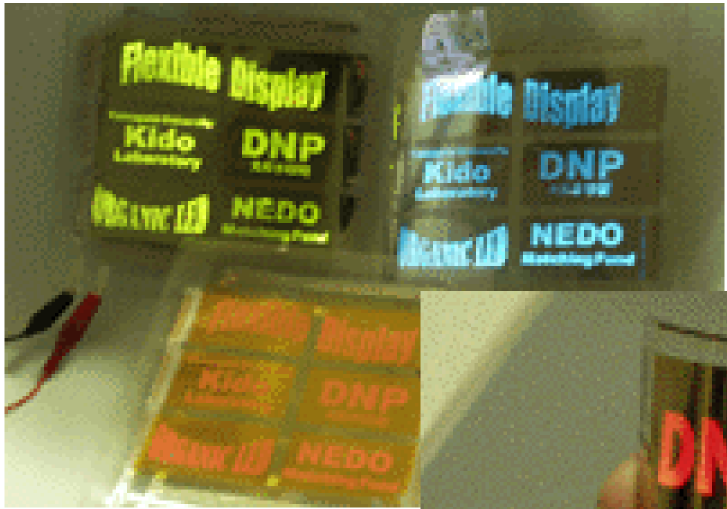
# Improving Device Performance – Multilayer Devices

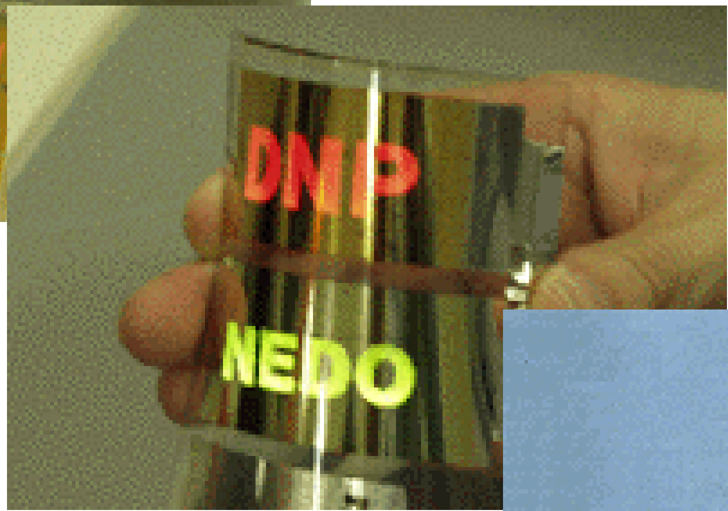





LOGO
OLED
csem

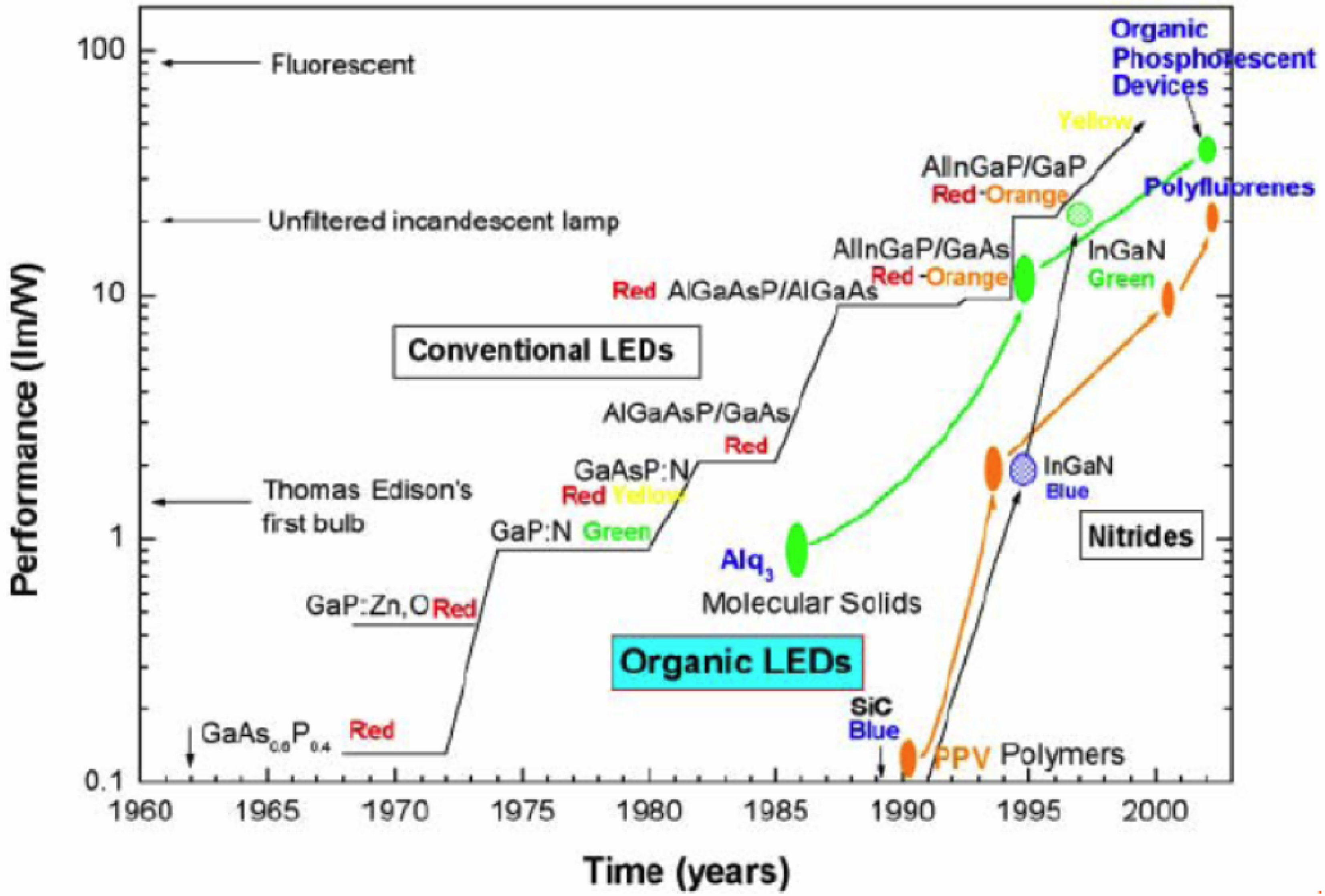






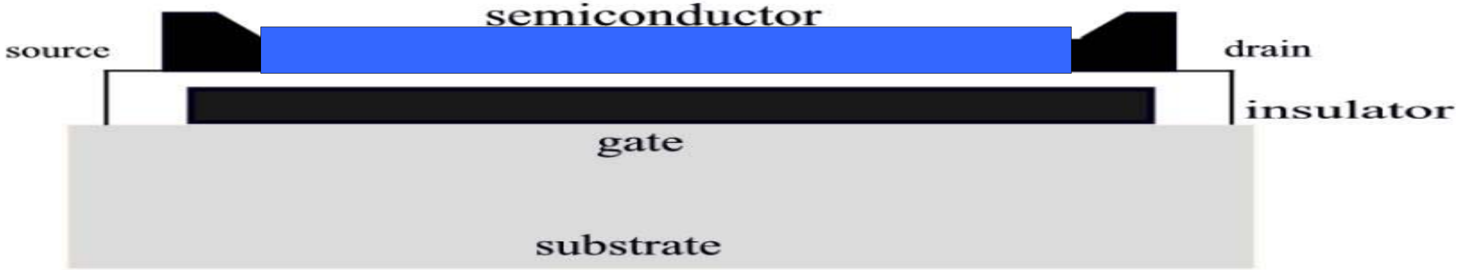

Dai Nippon
Printing

Dramatic year-on-year efficiency rises will challenge all conventional light emitting techologies

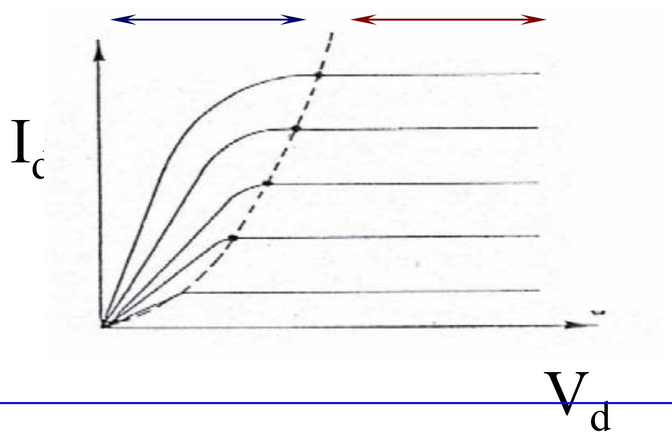


# Field Effect Transistor (FET)

Geometria tipica di un FET organico:




Le curve tipiche di un dispositivo:



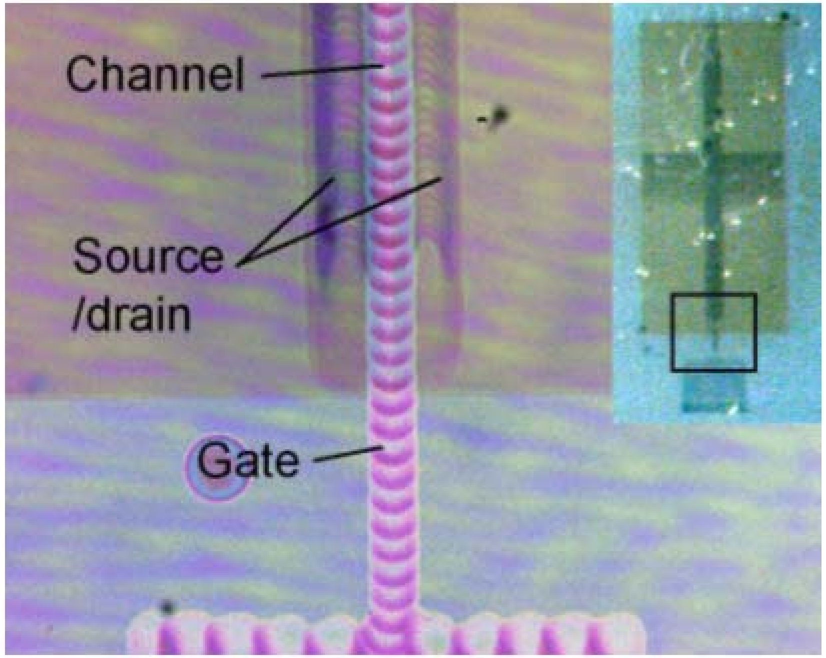

$I_d = (Z\mu C_o/L)(V_g-V_T)V_d$

$g_m = (Z\mu C_o/L)V_d$

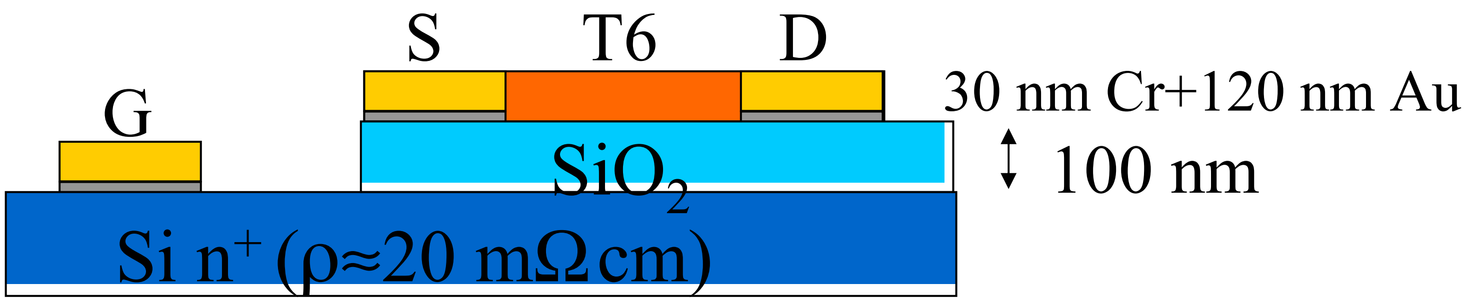
$I_d = (Z\mu C_o/2L)(V_g-V_T)^2$

$g_m = (Z\mu C_o/L)(V_g-V_T)$

# FET organici



# *Processo tecnologico per la realizzazione del dispositivo.*




***Step per la realizzazione del FET:***

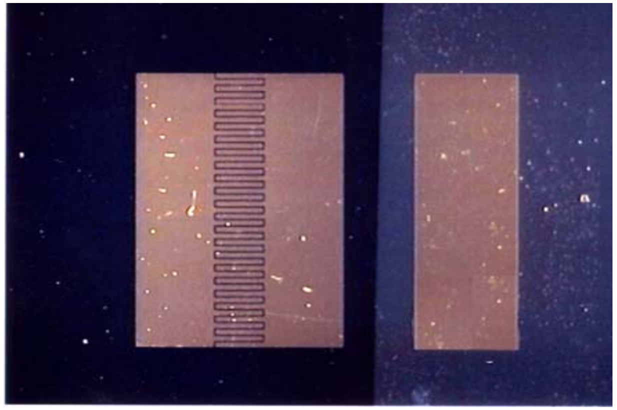
-Rimozione del $SiO_2$ dalla regione di gate;

-Definizione dei contatti (Litografia ottica);

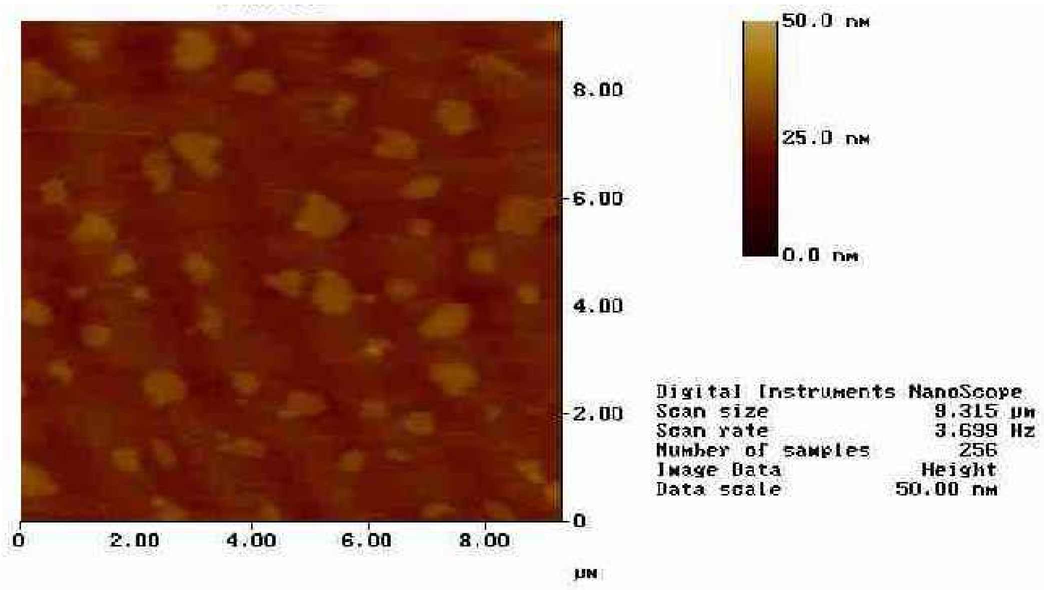
-Evaporazione dei contatti;

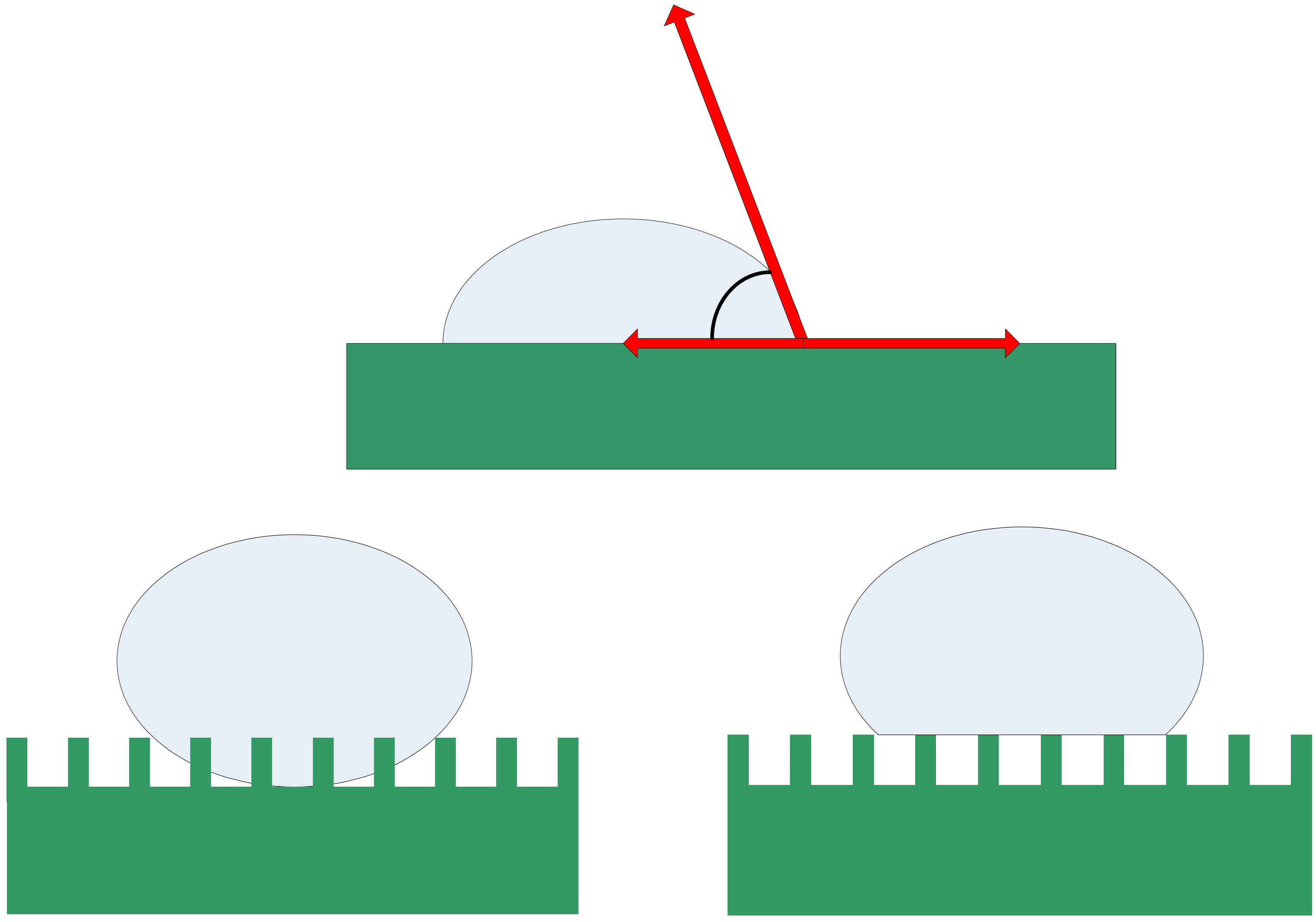
-Deposizione del materiale organico.

# Immagine del dispositivo



# Immagine AFM del film di DMT6





# Superfici autopulenti

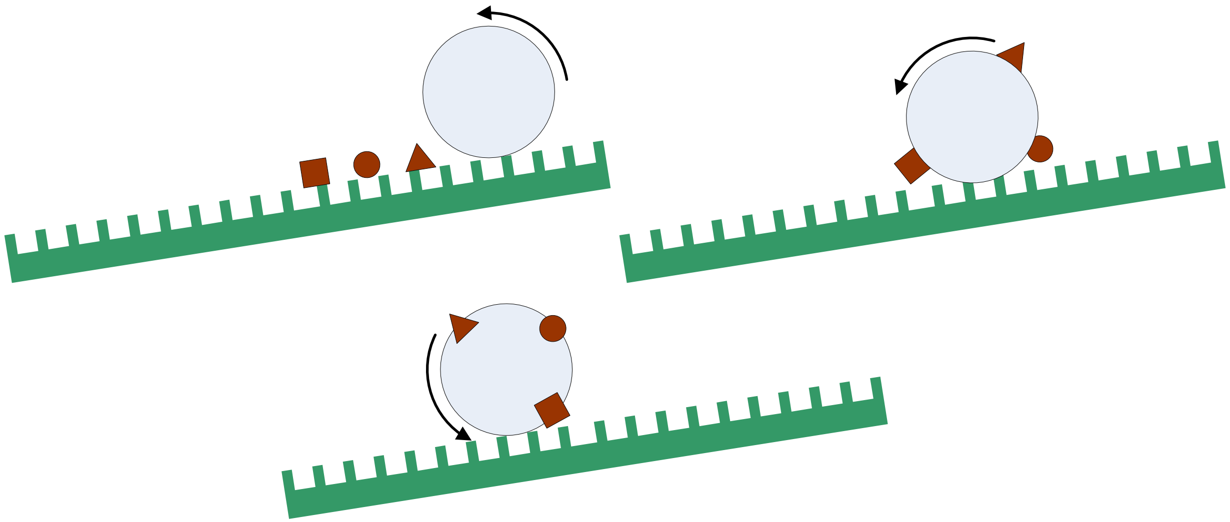
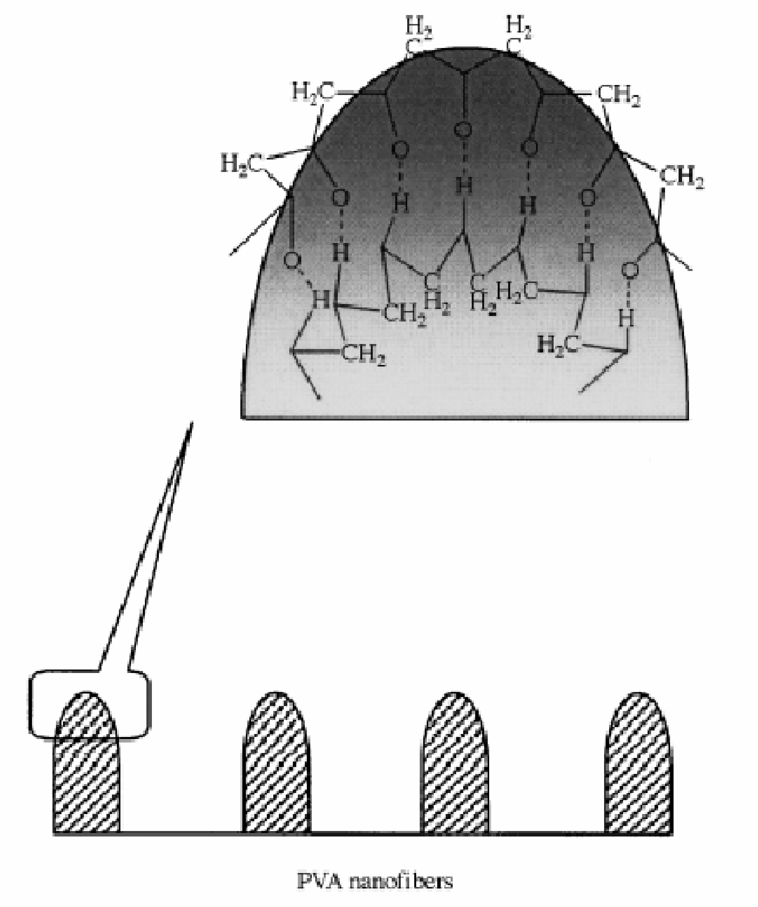


Diagram showing a droplet cleaning a superhydrophobic surface

# Poly-vinyl alcohol



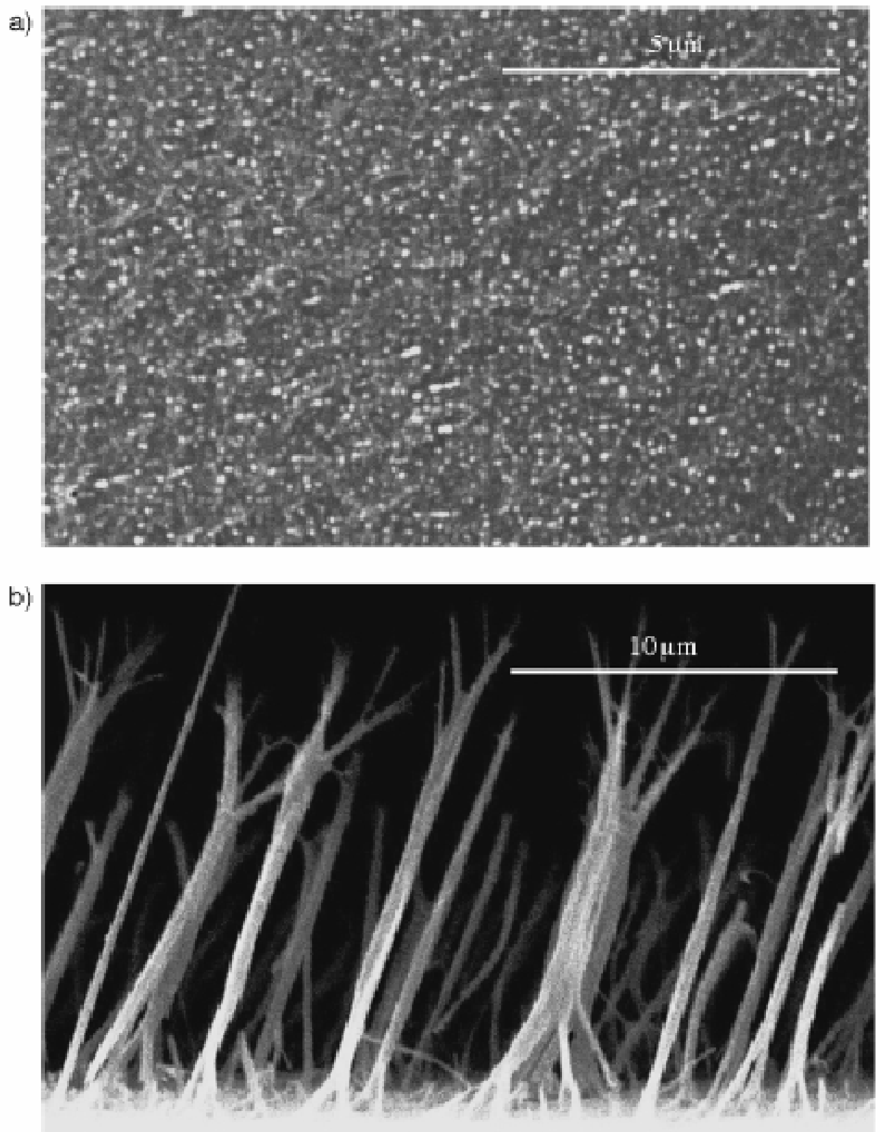
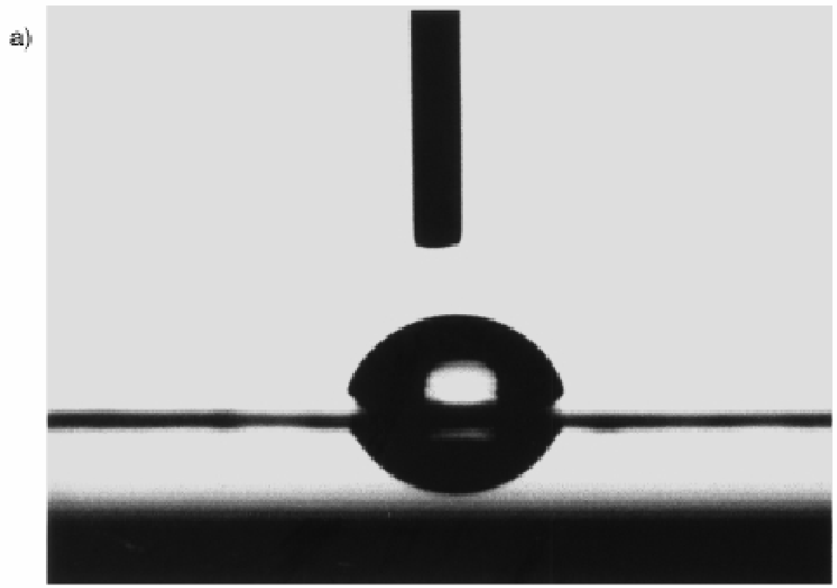
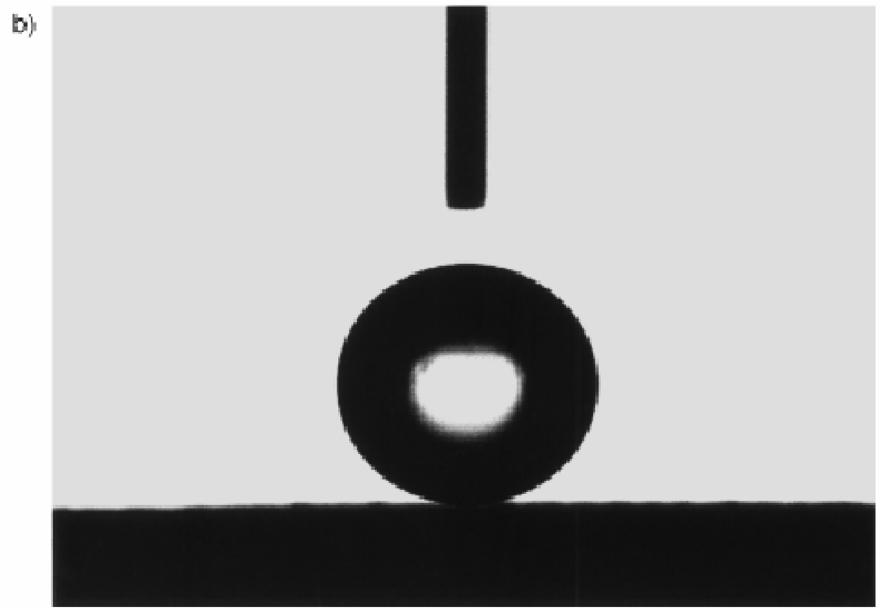




***Figure 1.*** a) SEM image of a substrate coated with PVA nanofibers, as viewed from above; b) cross-sectional SEM image of the as-synthesized PVA nanofibers.

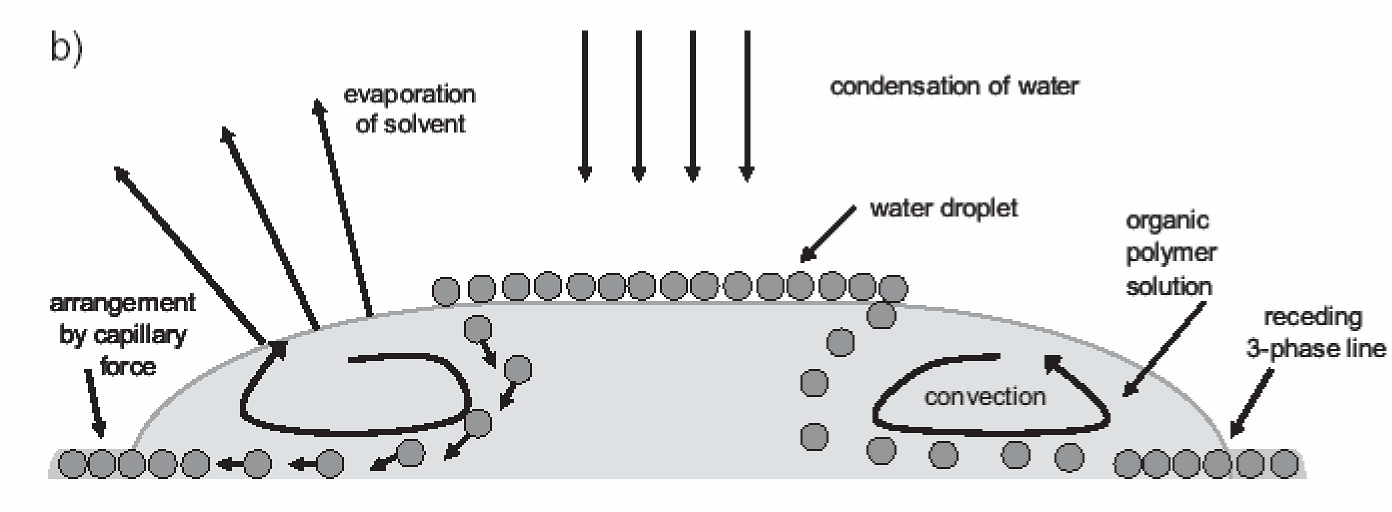



Film sottile uniforme




Film nanostrutturato

# Nanostrutturazione tramite effetti di superficie




Breath Figuring

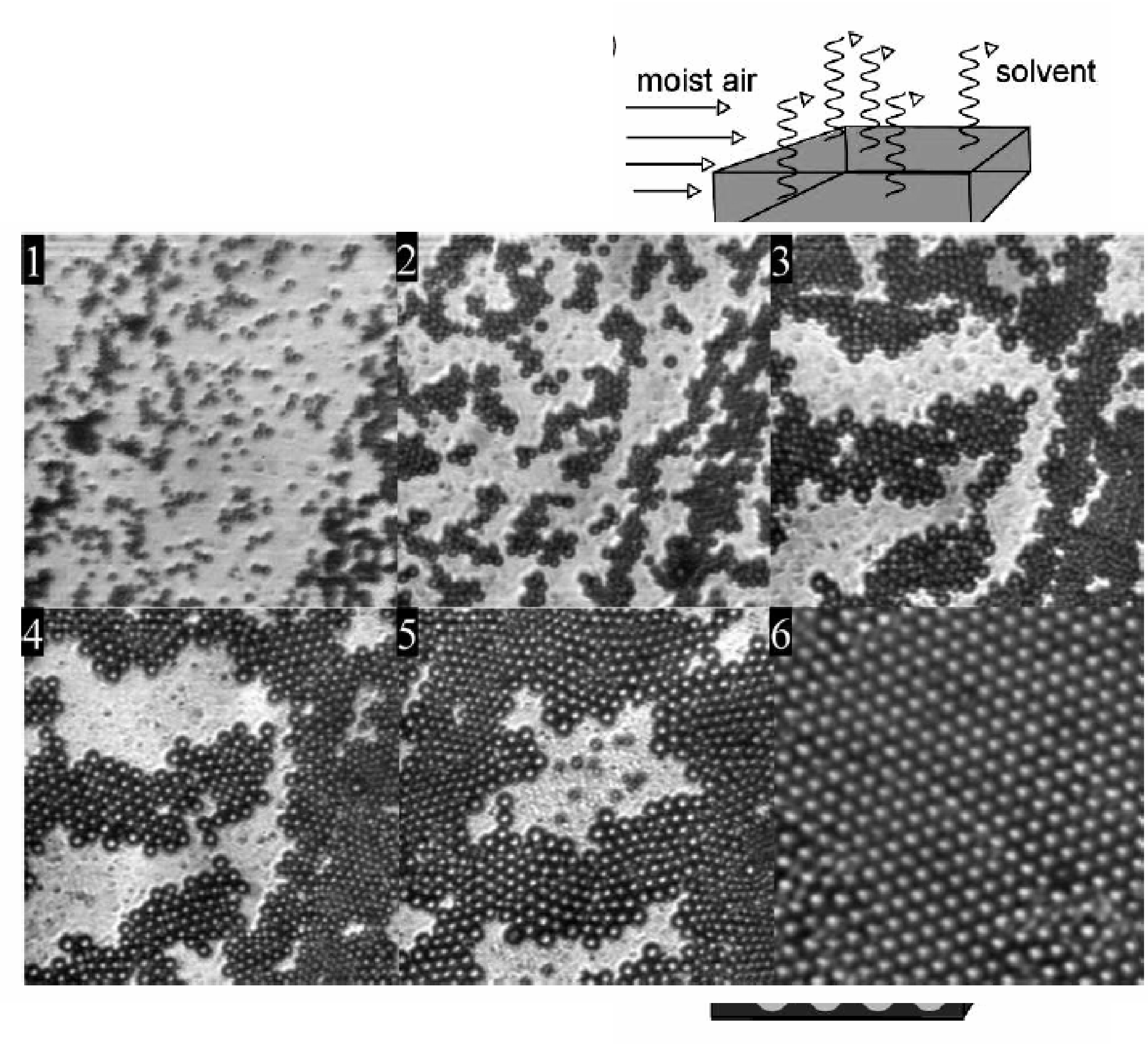
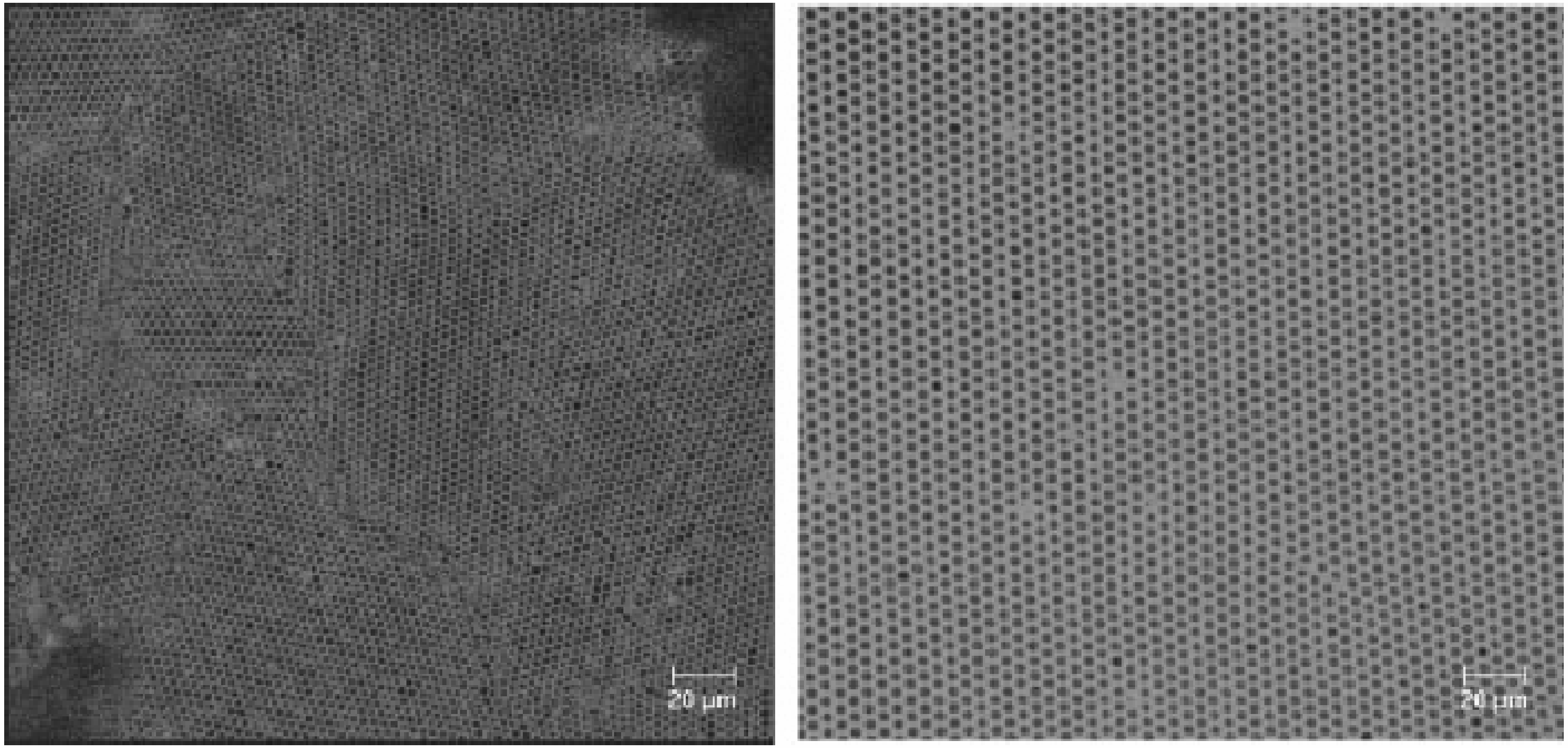



Figure 4. Time-dependent growth of BFs on a solution of carboxylate-terminated PS in $CS_2$. Reprinted with permission from [29b]. Copyright 2004 IOS Press.

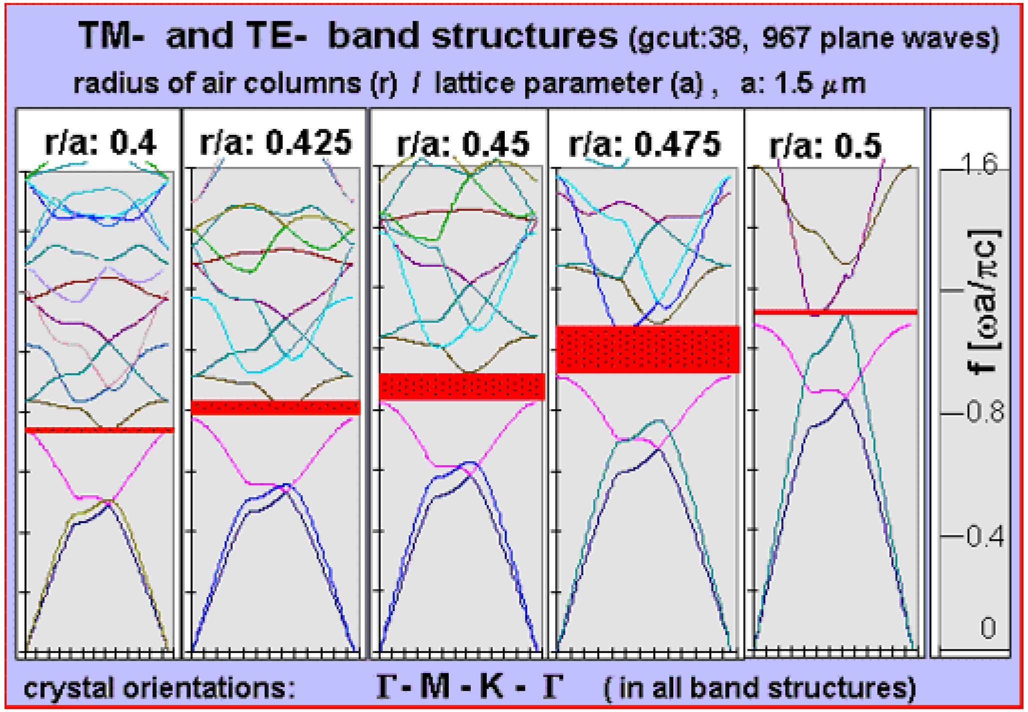
# Qualche risultato



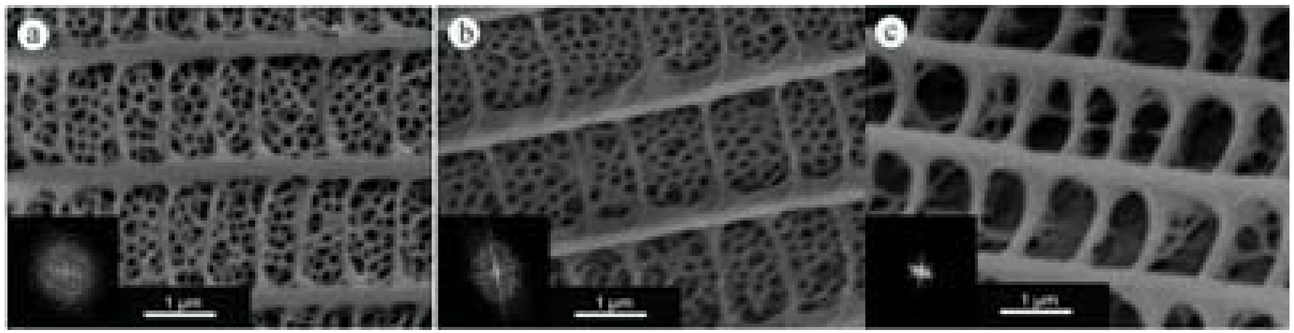
# Cristalli fotonici

•Disposizioni periodiche di atomi, a spaziatura simile alla lunghezza d'onda di De Broglie degli elettroni generano bande di energia permesse e bande proibite

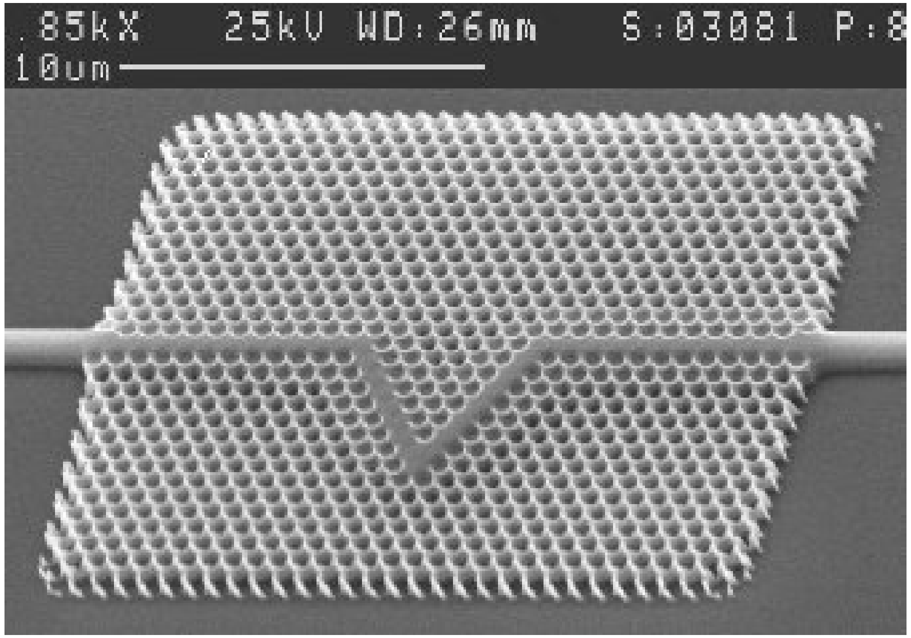
•Analogamente modulazioni periodiche di indice di rifrazione con periodo dell'ordine della lunghezza d'onda generano bande permesse e proibite per i fotoni.

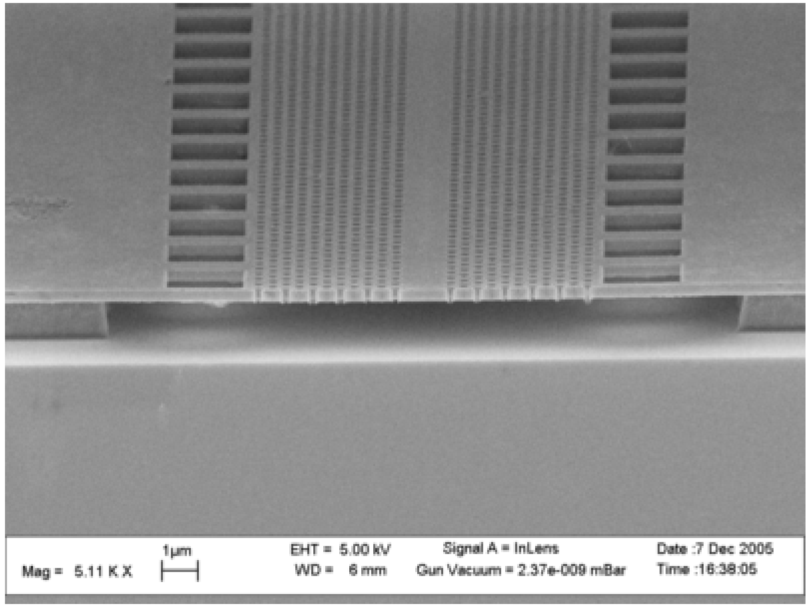


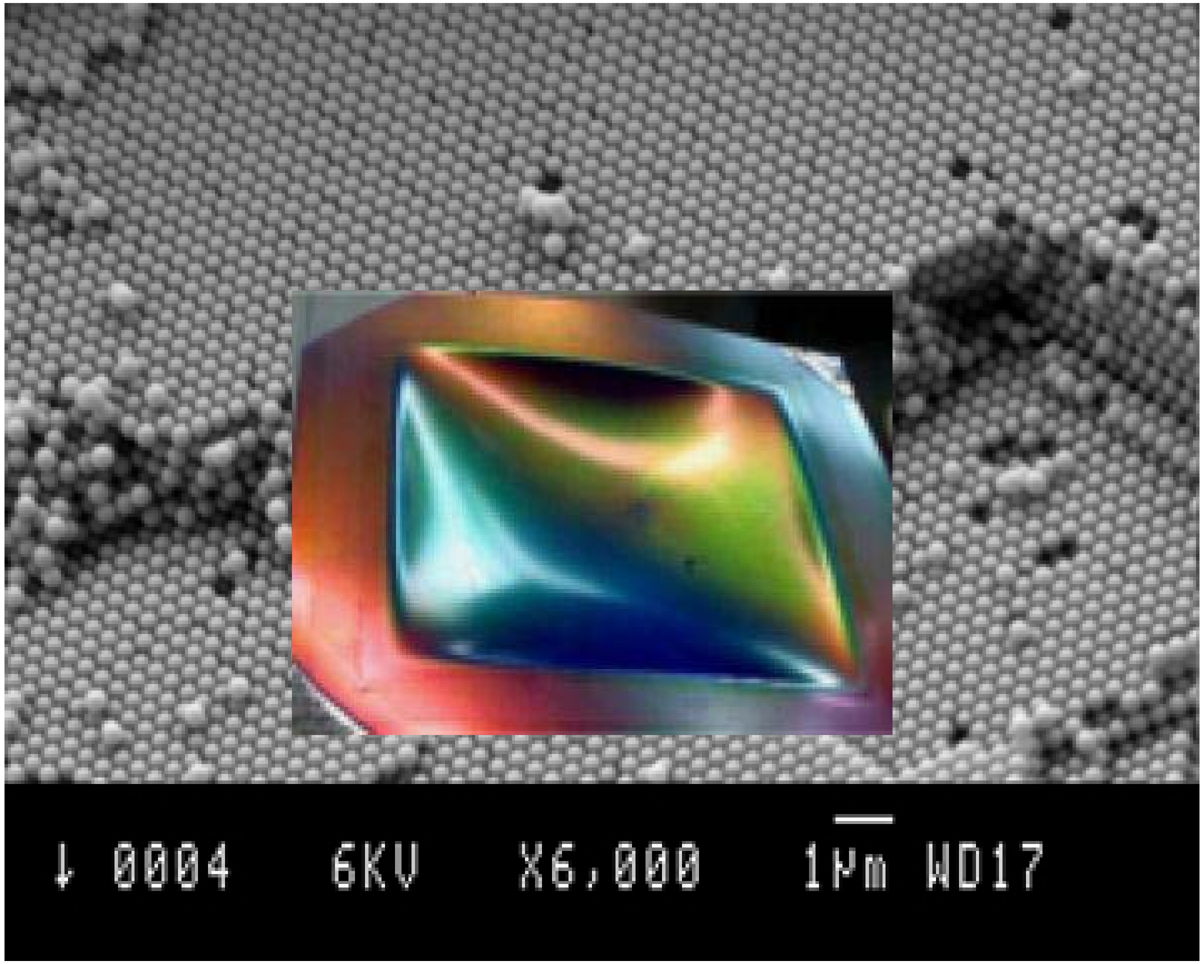
# Cristalli fotonici in natura


a
1 μm
b
1 μm
c
1 μm

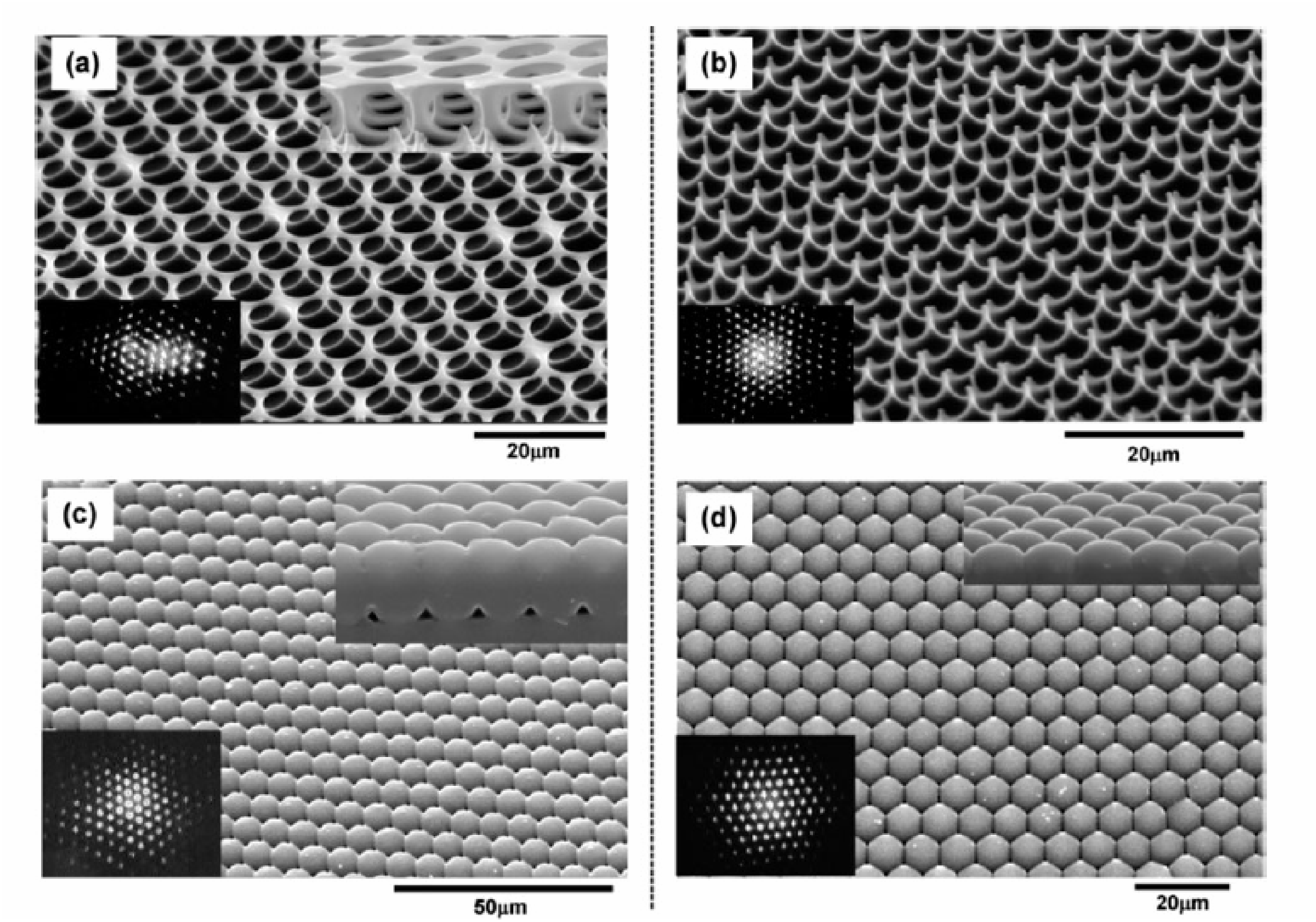
# Cristalli fotonici artificiali




0004 6KV X6,000 1μm WD17

# Microlenti



# Diodi ad emissione di luce

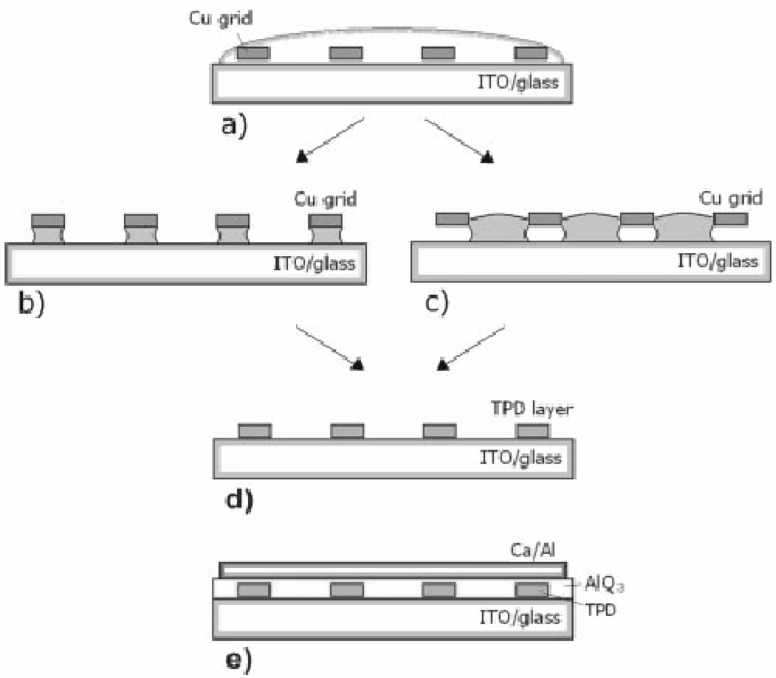
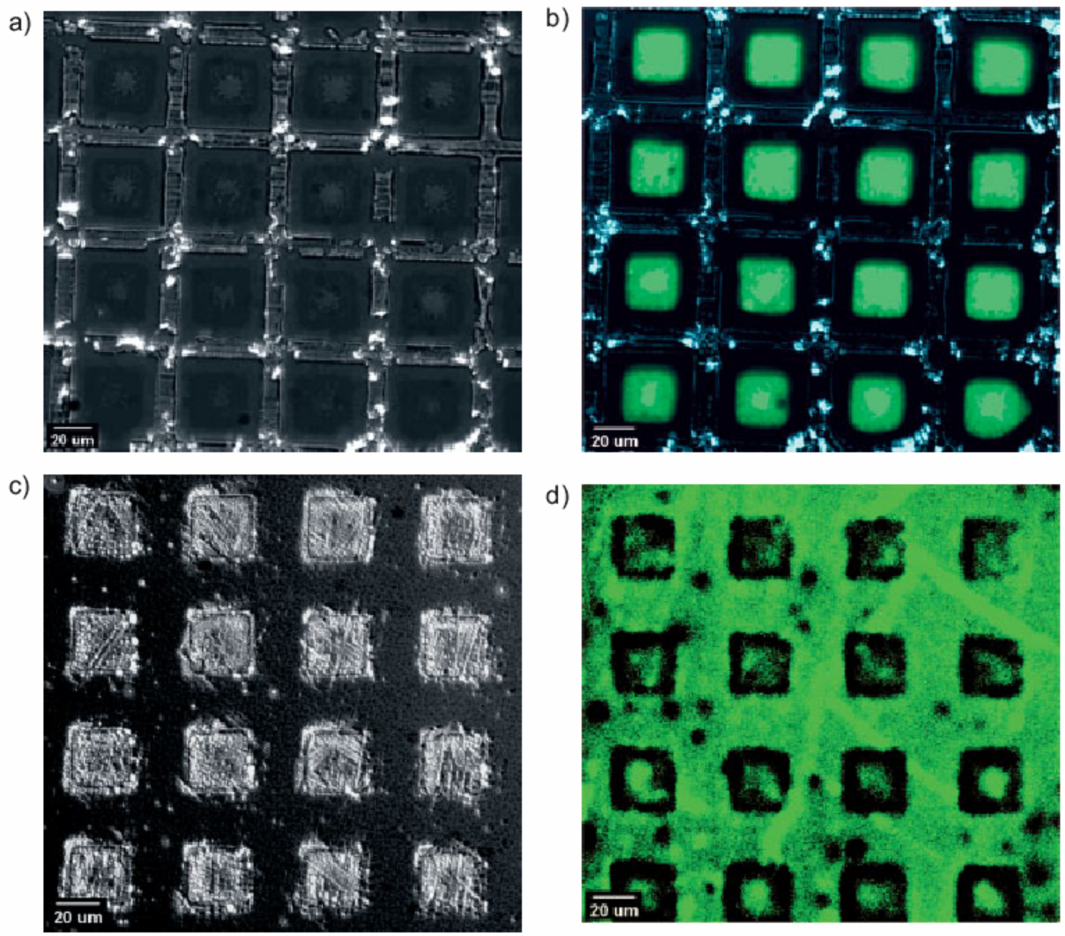



**Figure 1.** Sketch of the surface-tension-driven procedure used for patterning a molecular layer: a drop of a dilute solution of volatile solvent ($CHCl_3$ or acetone) is placed in the centre of a template mesh set on a ITO/glass substrate (a); after solvent evaporation, the organic molecules (*N*,*N'*-bis(3-methylphenyl)-*N*,*N'*-diphenylbenzidine; TPD) move under the mesh for solutions of $CHCl_3$ (b), whereas by using the quite polar acetone the complementary array is obtained (c). The self-organized pattern reproduced on the substrate (d) was used to fabricate an array of OLEDs (e).



# LED bicolori con una sola molecola

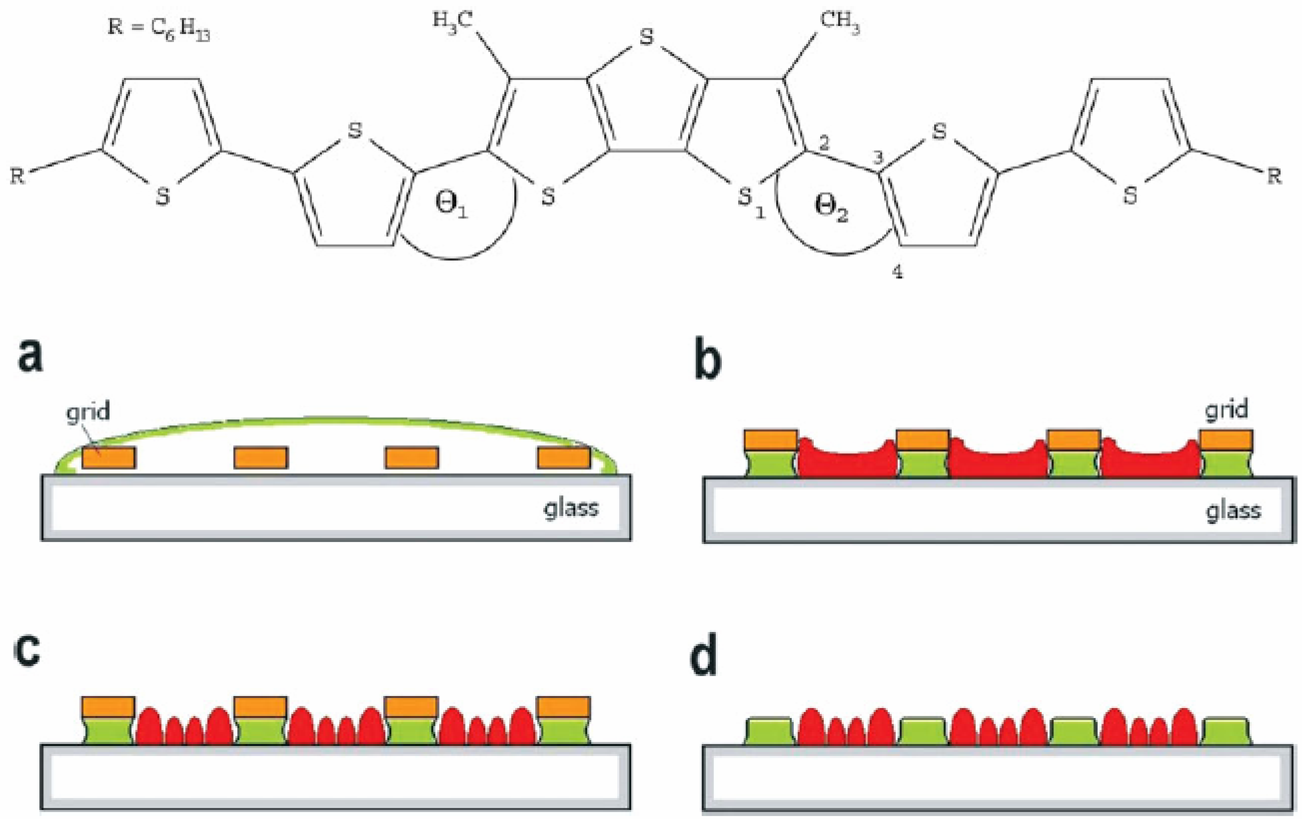
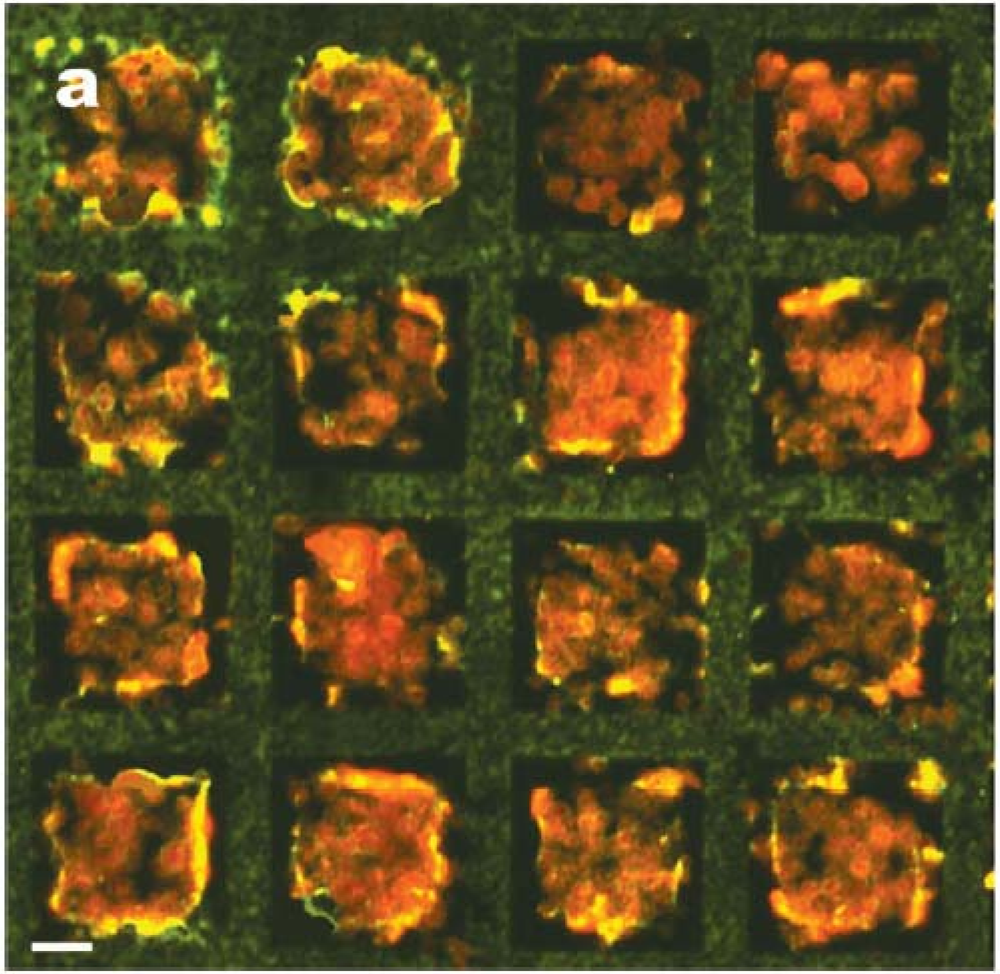
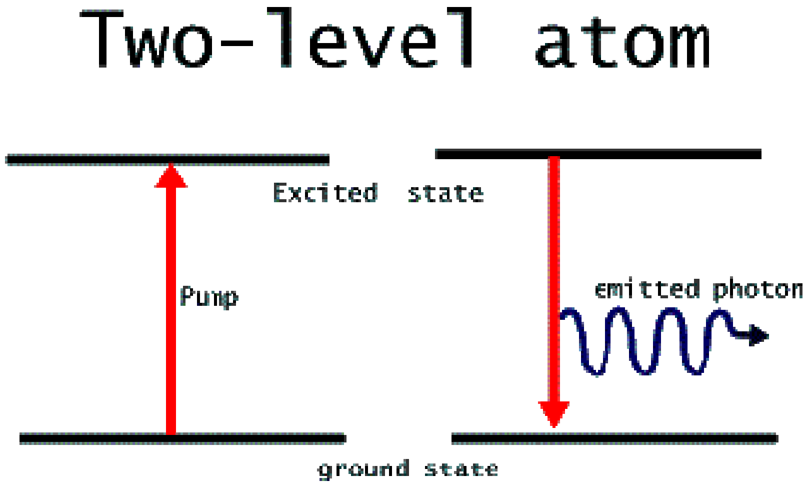


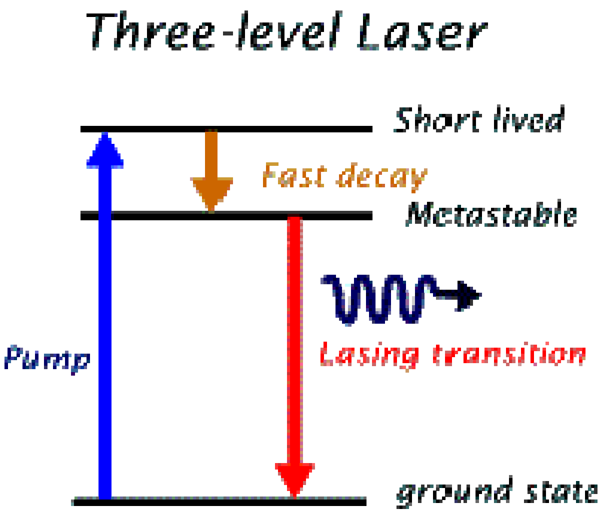

**Figure 2.** Schematic illustration of the STD procedure, used for patterning a molecular layer of DTT7Me. a) A drop of a dilute solution of DTT7Me in toluene is poured at the center of a template mesh, placed on a glass substrate. b) During solvent evaporation the DTT7Me molecules move both under and inside the mesh. c) The interplay between the energetic conditions at the glass/template and glass/air interfaces induces different molecular arrangements. d) The self-organized pattern, reproduced on the substrate, results in a bicolor pixel structure by a single, active molecular material.

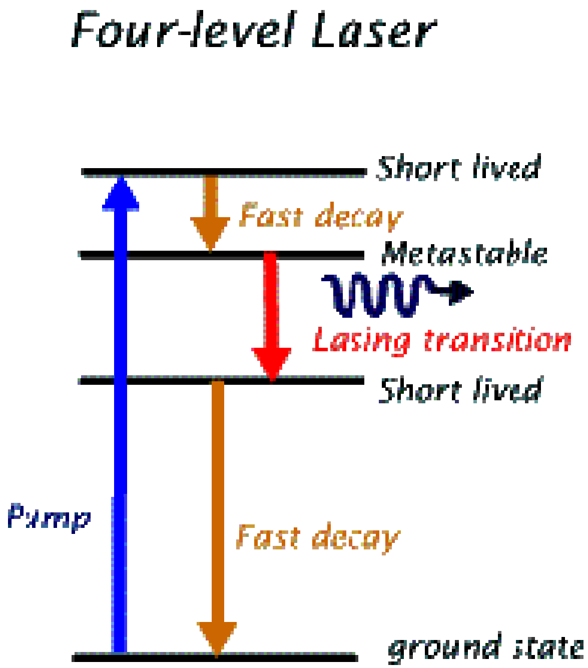

a

# Laser

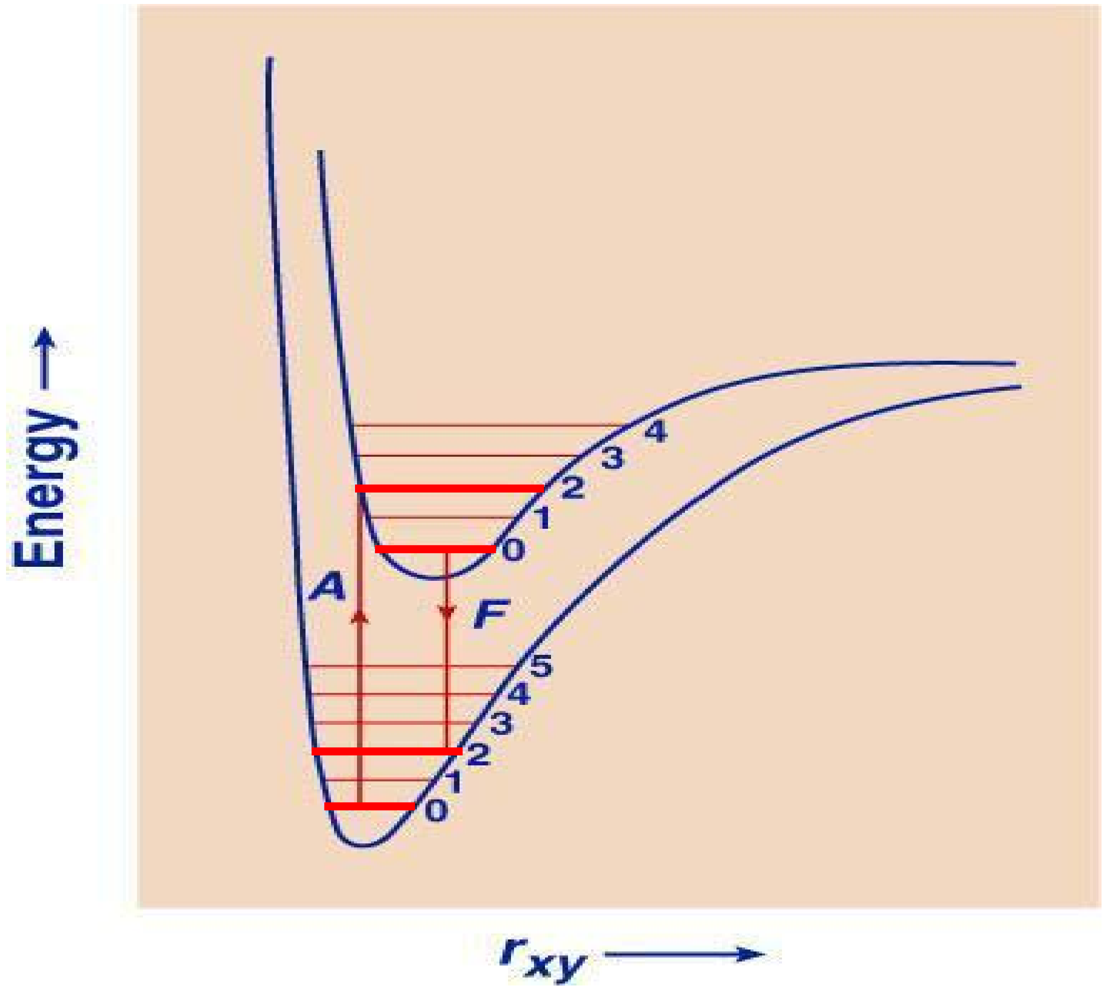



$$I_{out} = I_{in} + I_{in}\left(N_2 - N_1\right)\sigma d$$

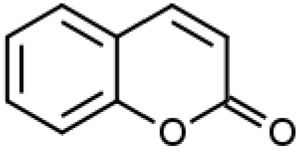


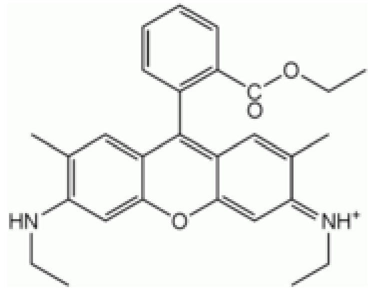
# Stati energetici nei polimeri

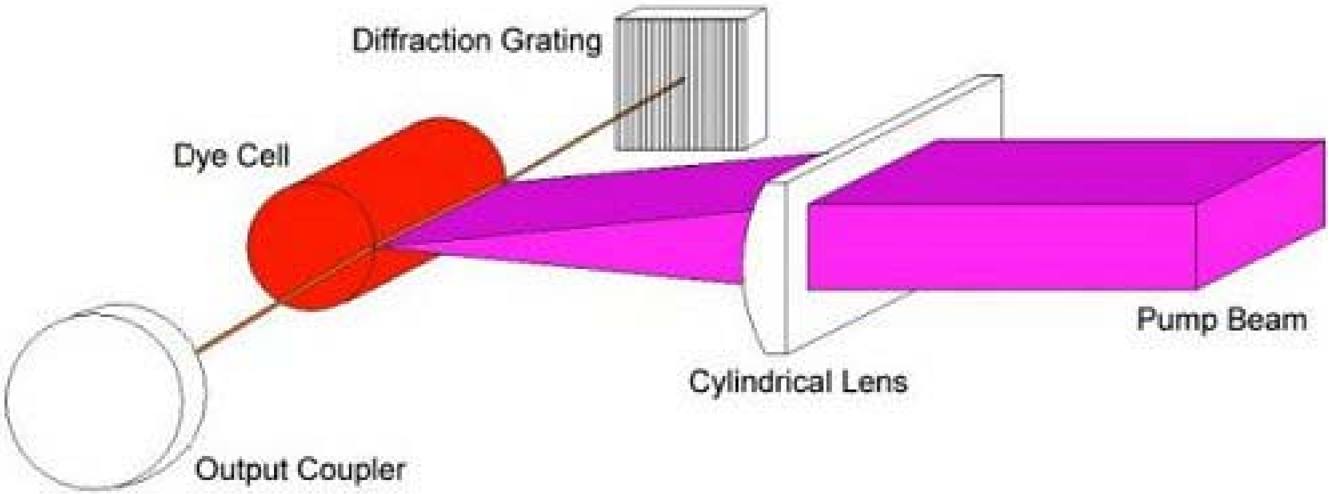


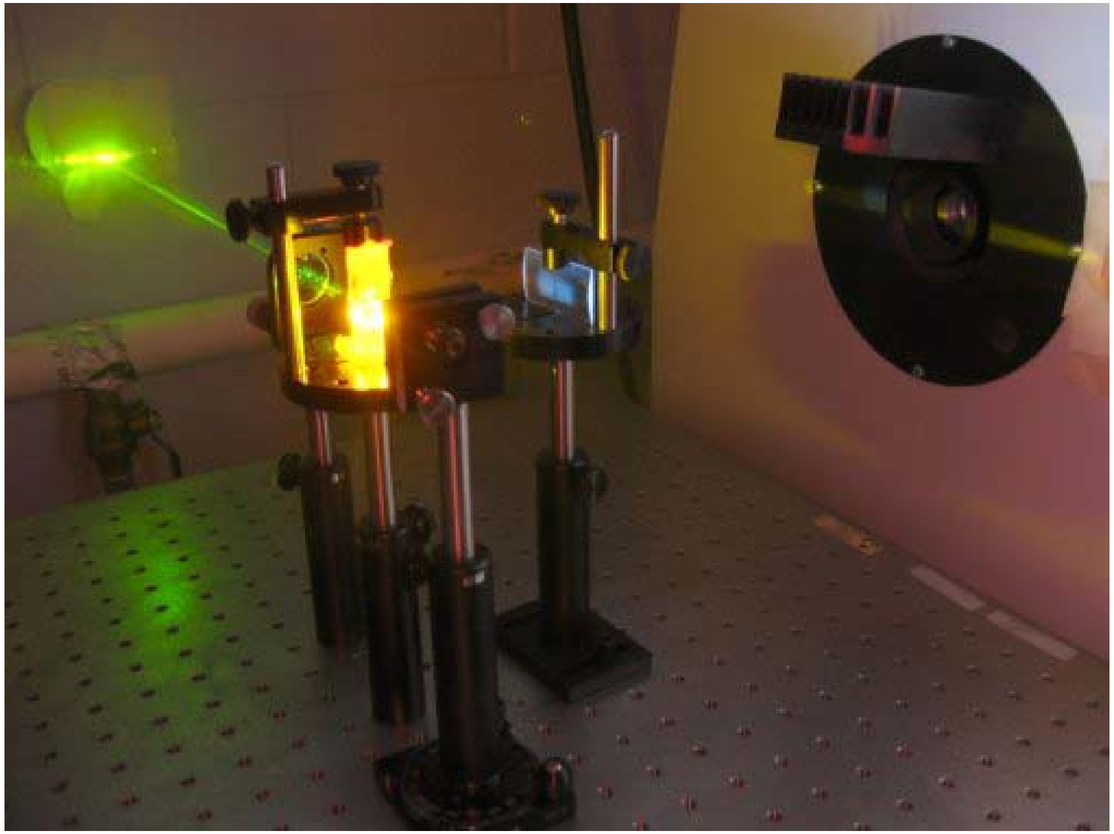
# Laser a coloranti organici



Coumarine







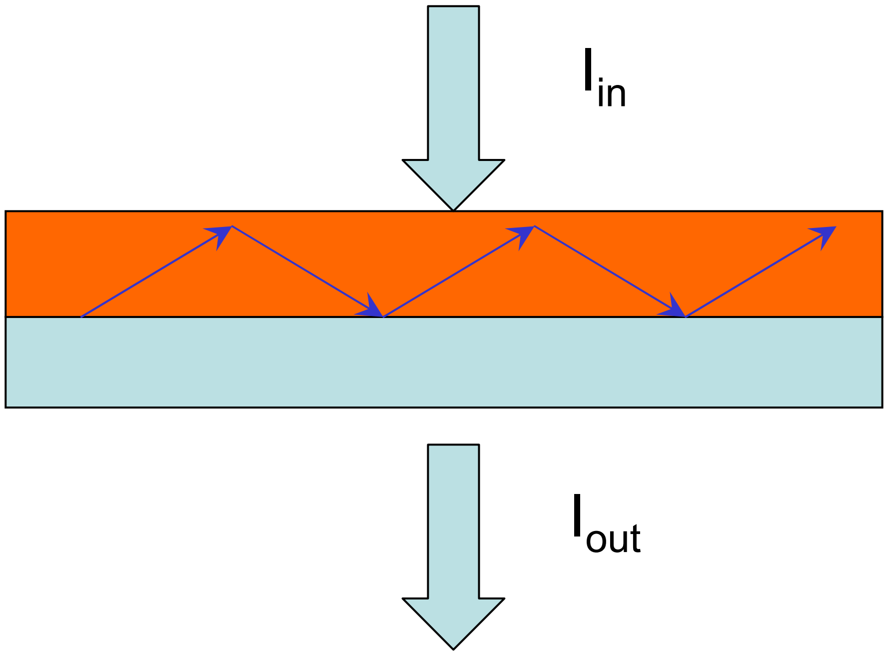
Limiti dei dyes:

Molto efficienti solo in soluzione

Non conduttivi

Concentration Quenching in fase solida

# Misura dell'emissione Stimolata




$n_{org} > n_{glass} > n_{air}$

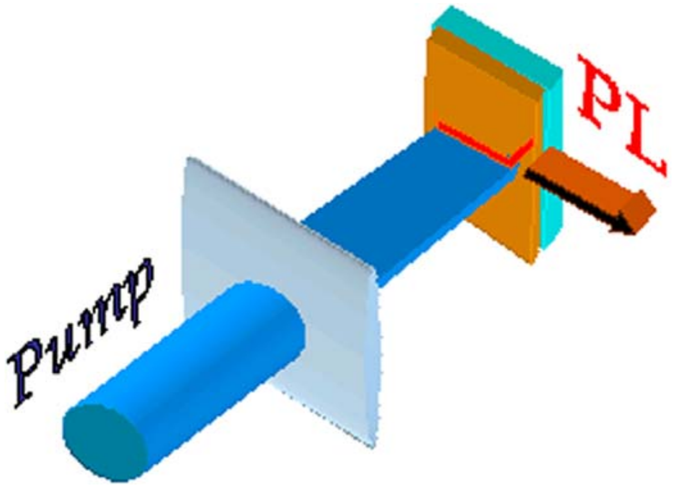
Possibile riflessione totale nello strato attivo
Possibile effetto guida d'onda se il film è sufficientemente spesso

$$I_{PL} = \frac{I_0}{g}\left(e^{gl} - 1\right)$$

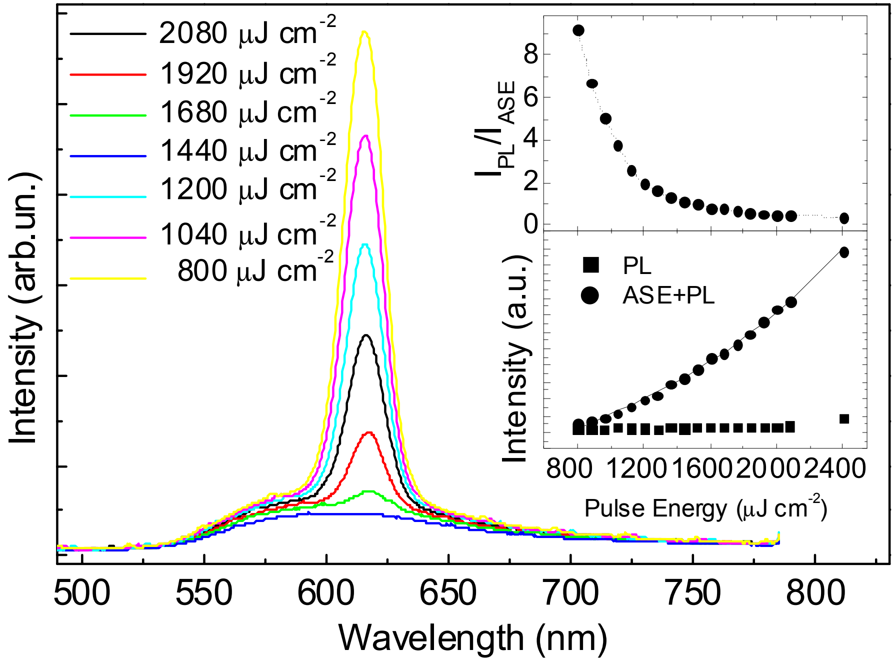
$I_{out} = I_{in} + I_{in} g d$

$g \approx 10 cm^{-1}$
$d \approx 200$ nm

$I_{out}/I_{in} \approx 1.0002$




Laser ad azoto impulsato
Densità di eccitazione massima
10 $mJcm^{-2} \approx 10^{21} \gamma cm^{-3}$


c/o CNR-IMM Lecce

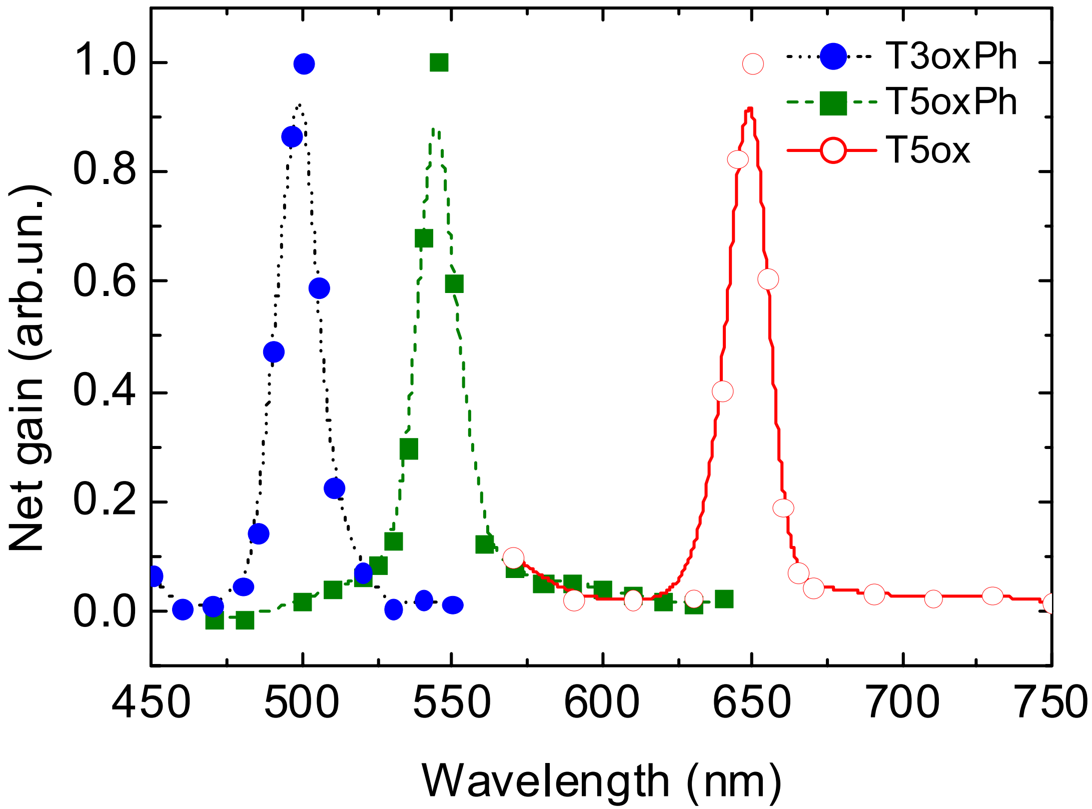
M. Anni et al 2001

# Guadagno ottico in tiofeni ossigenati

Guada[...] [...]so

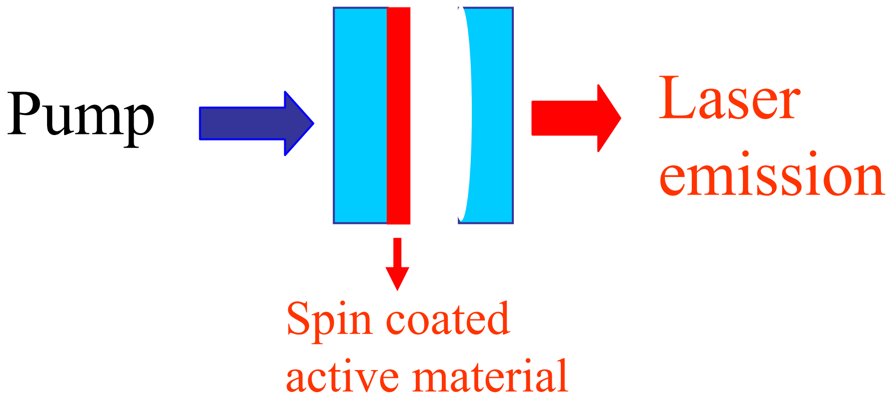
Alta s[...]

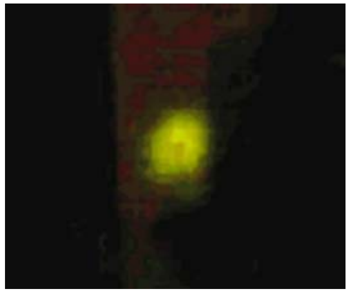
Basse[...]

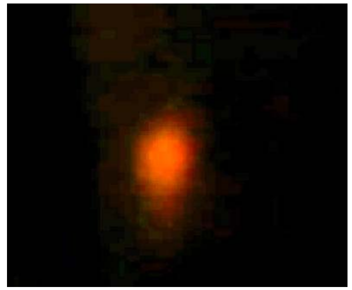


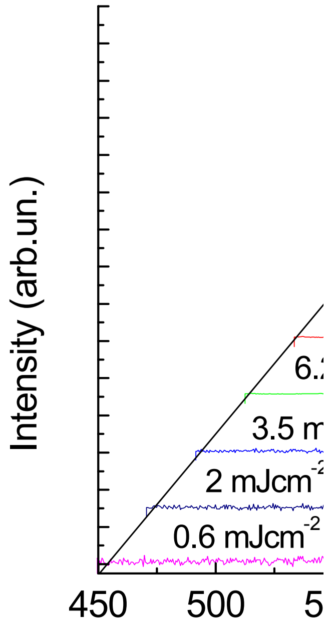

S. Lattante *et al* 2003

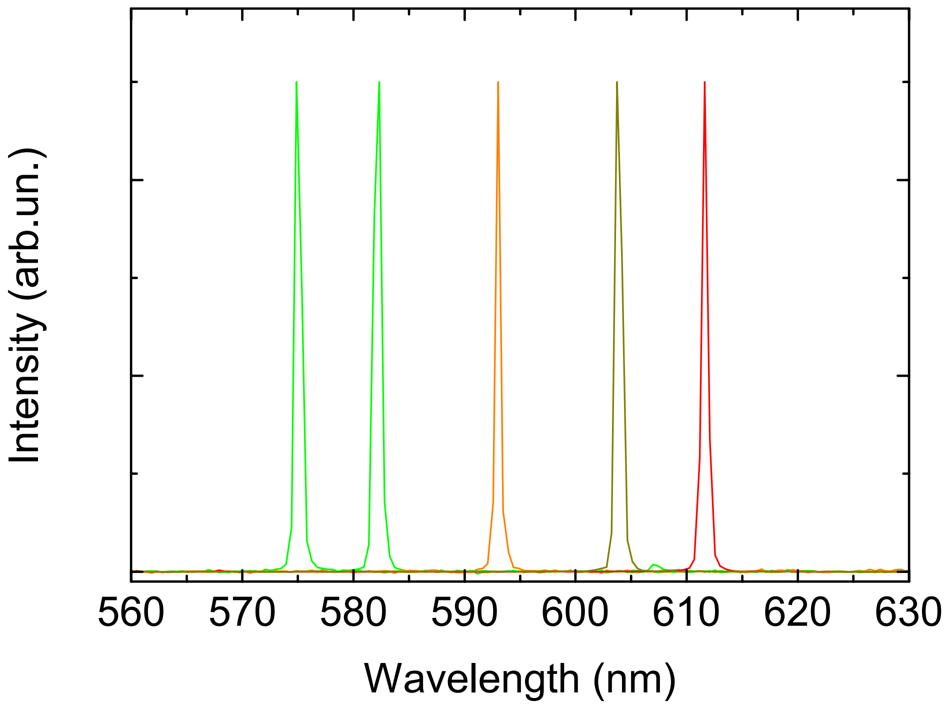
# Microcavità laser



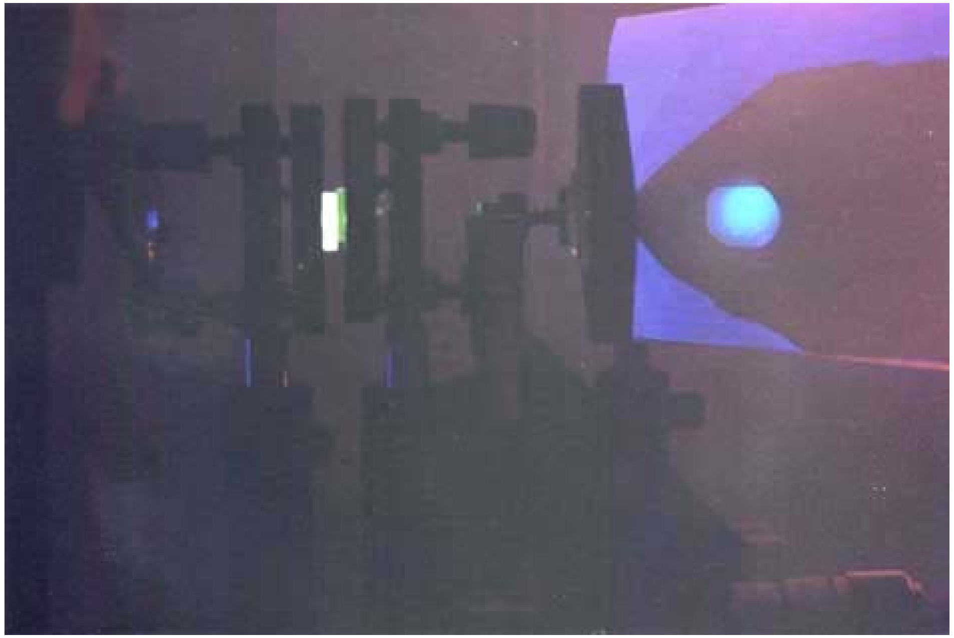







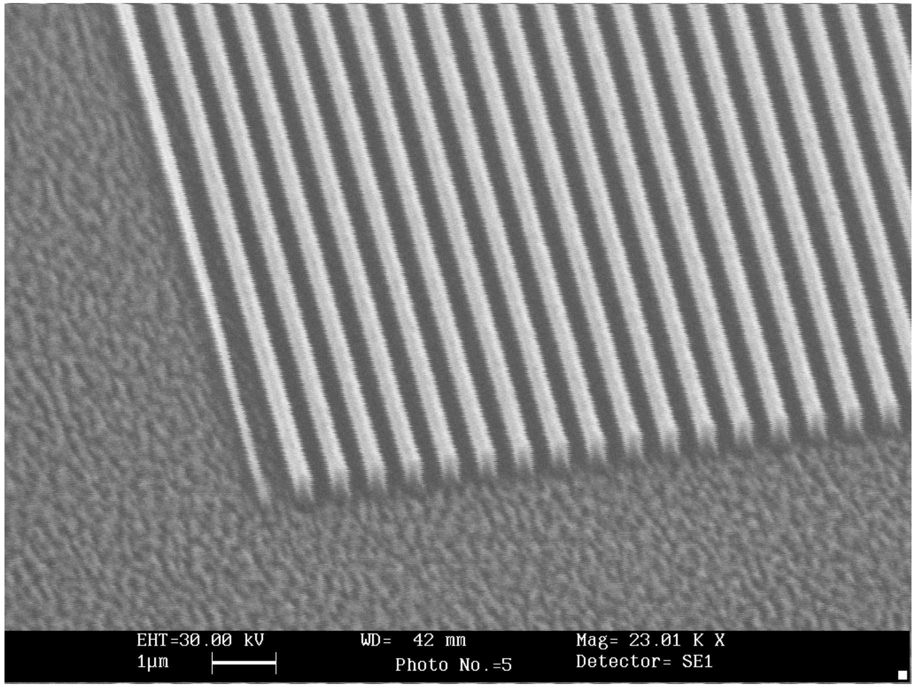



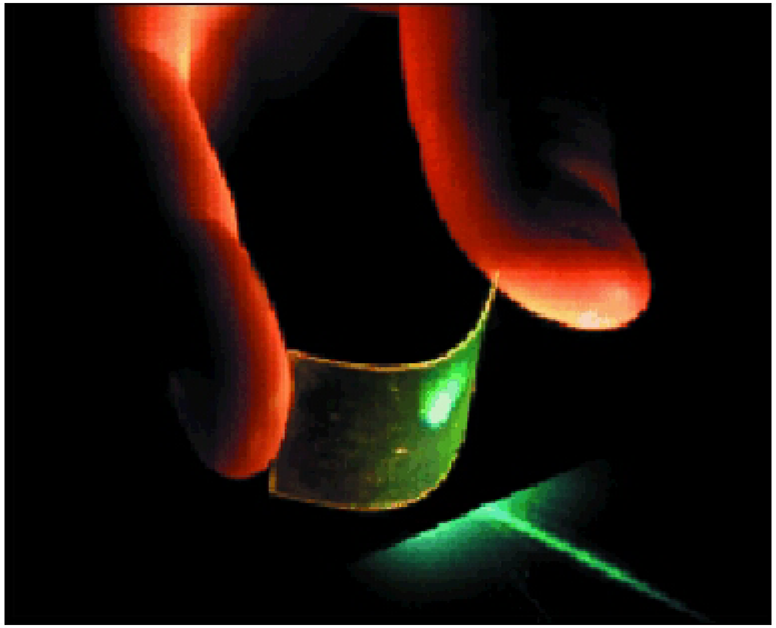
# Microcavità



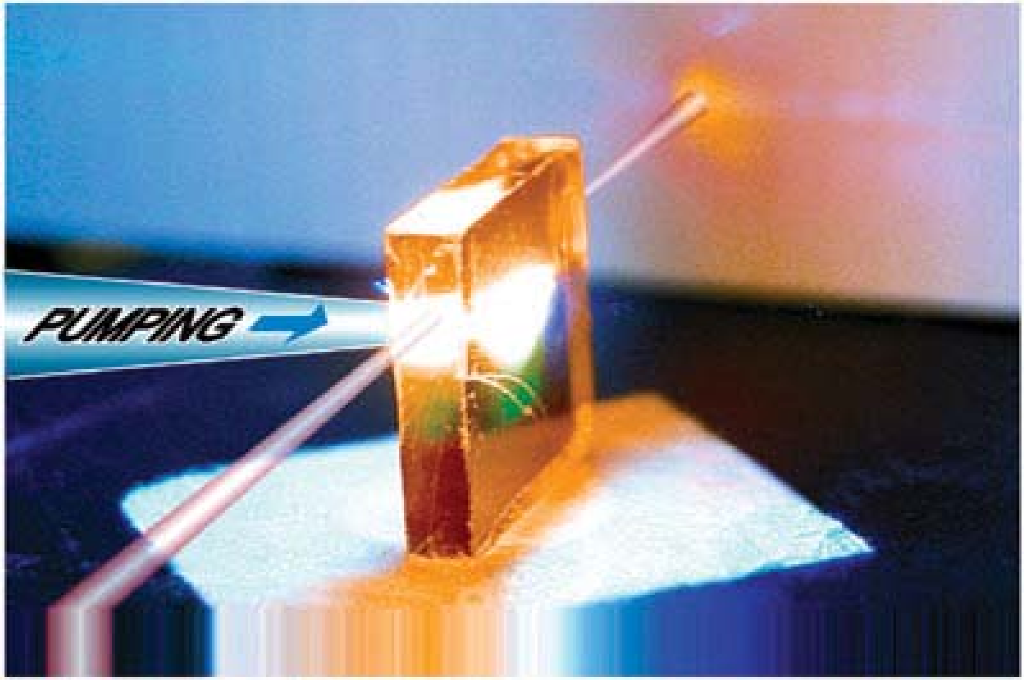
M. Anni et al 2001

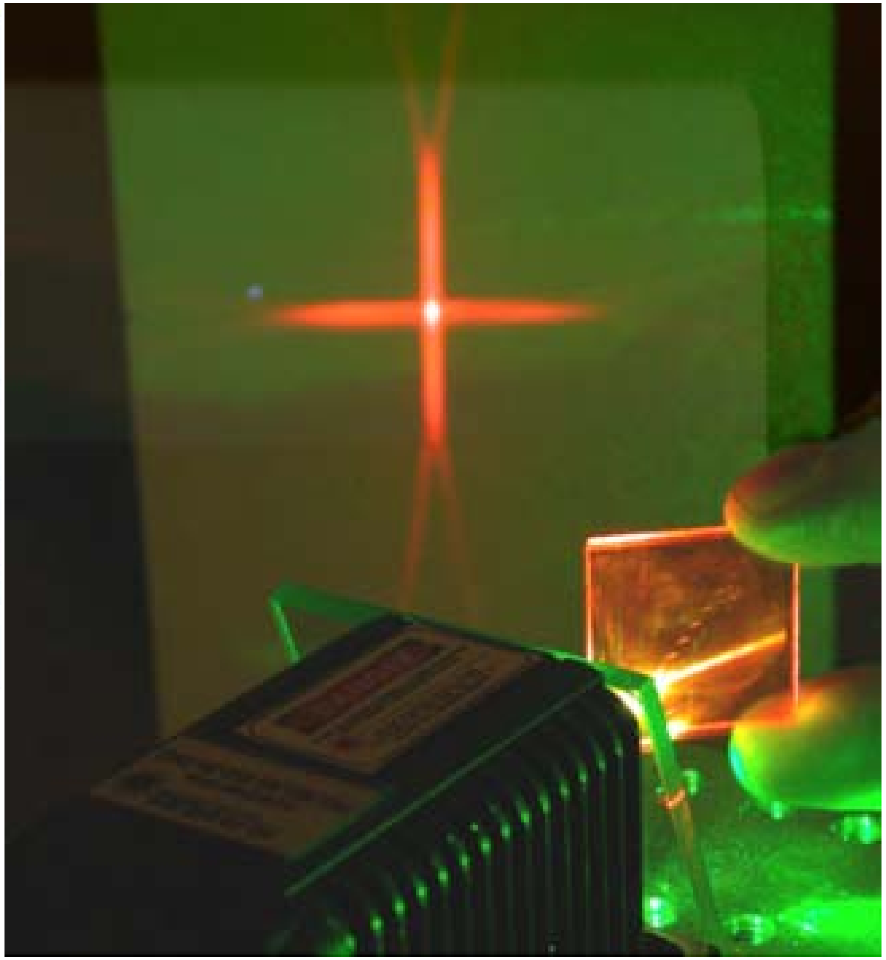
# Distributed Feedback



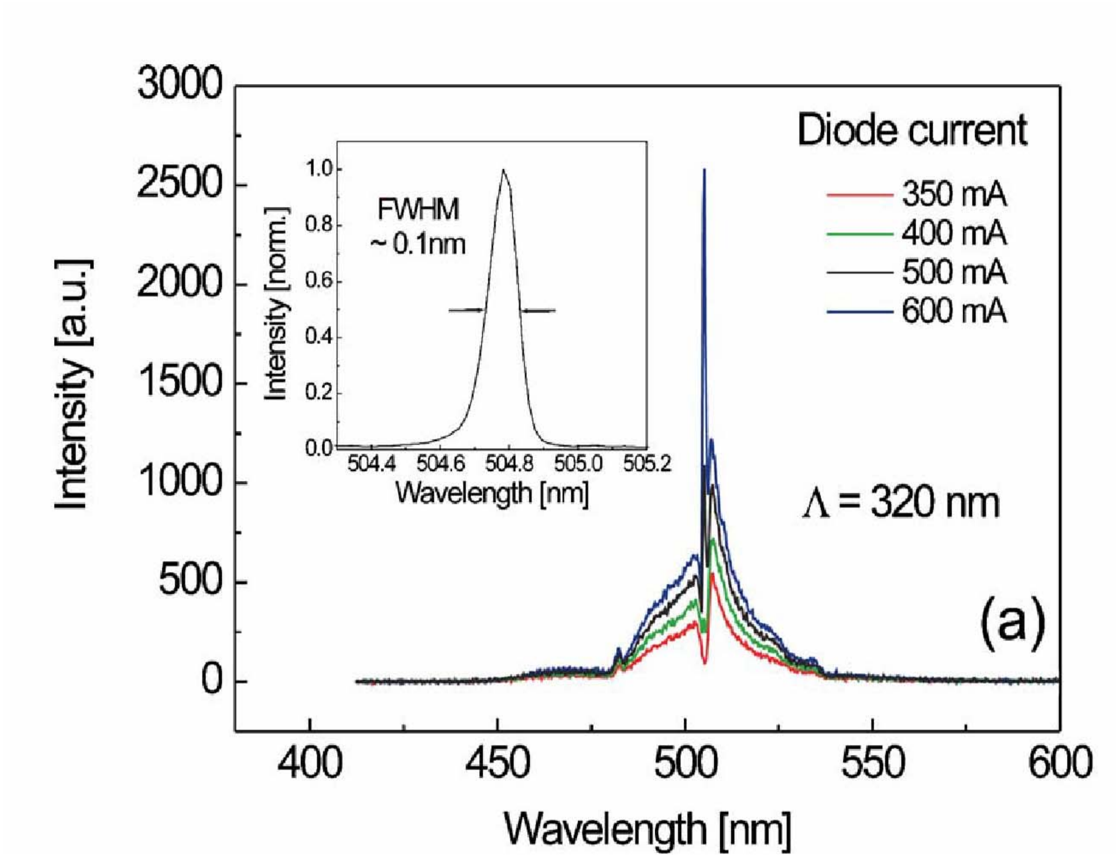



# DFB



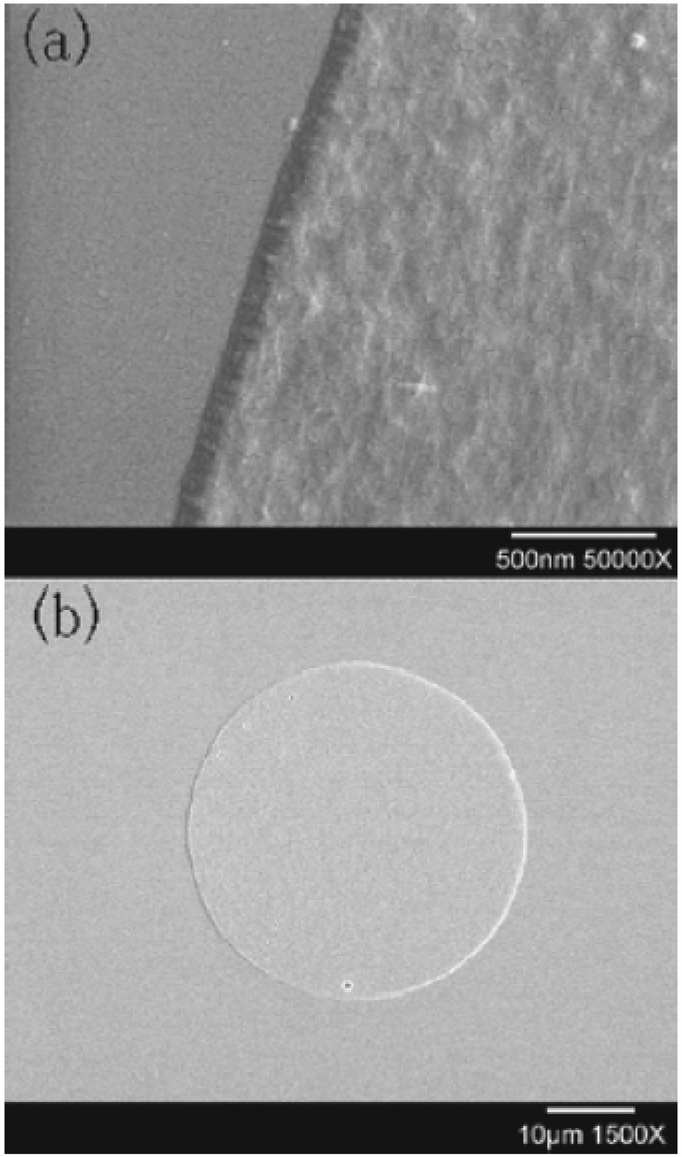



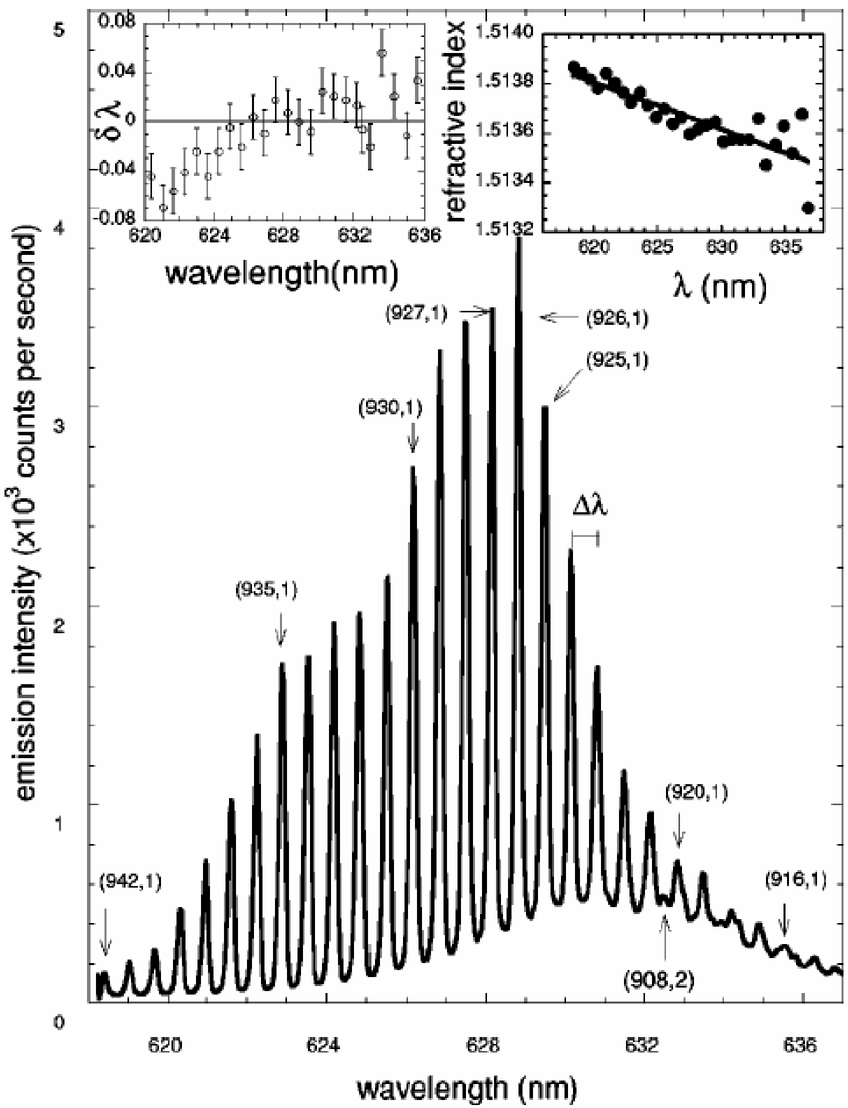
# Lasing a bassa soglia



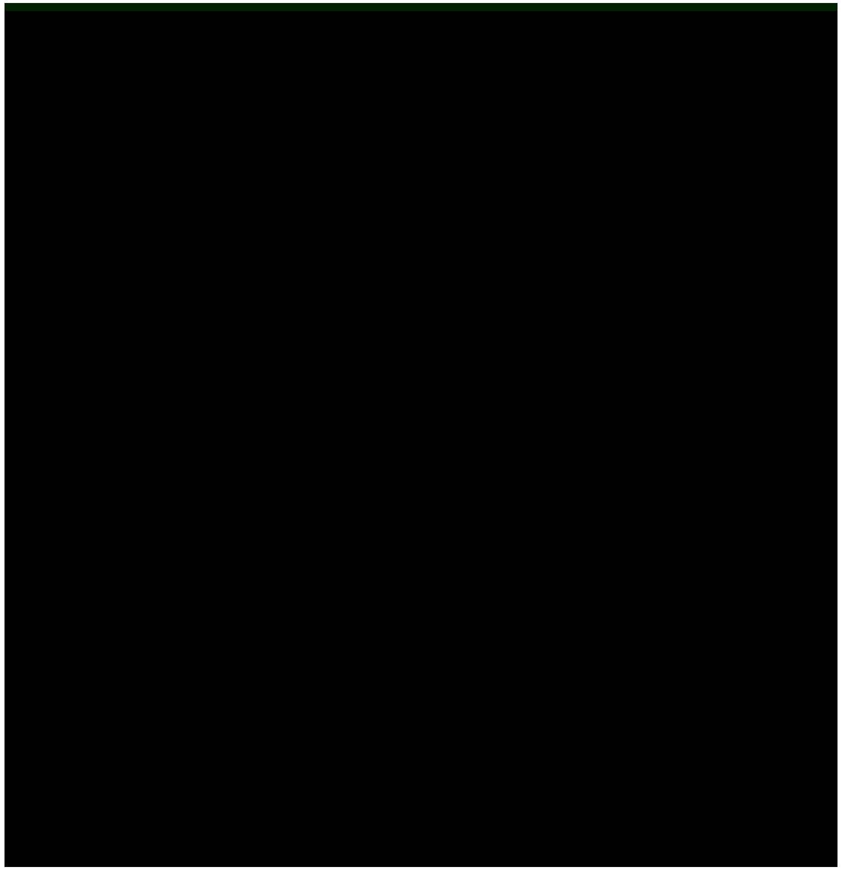

Laser organico pompato da un diodo UV

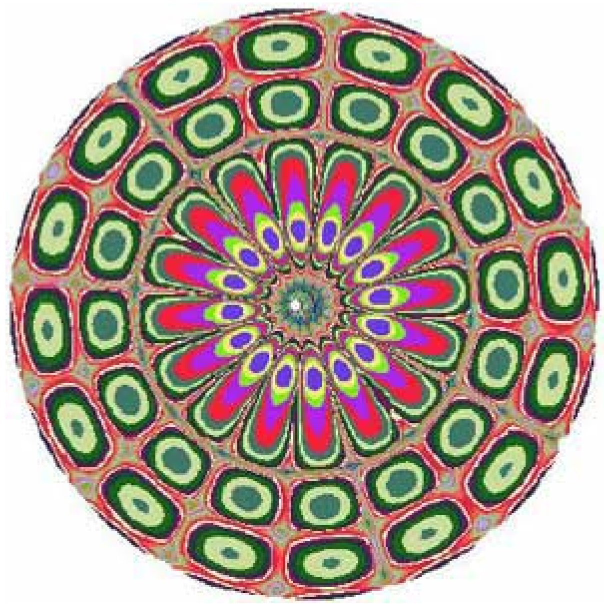
# Microdischi

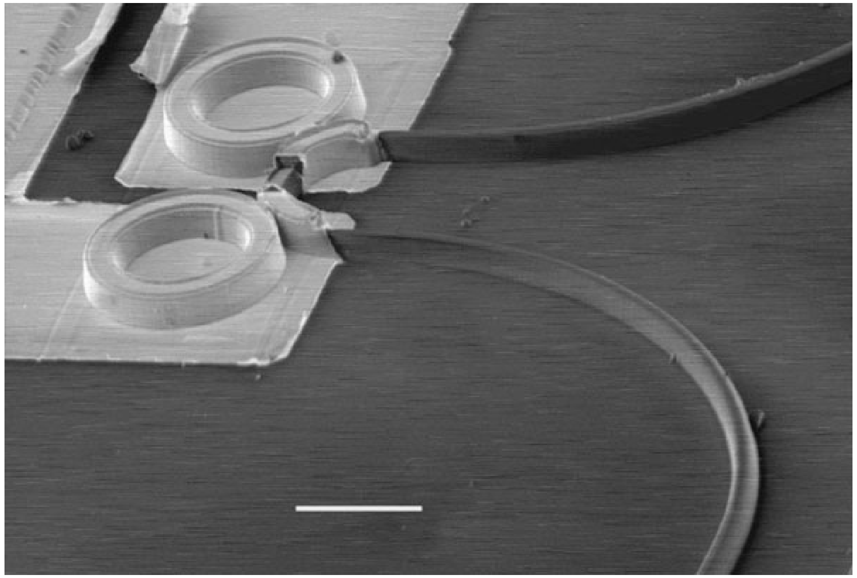


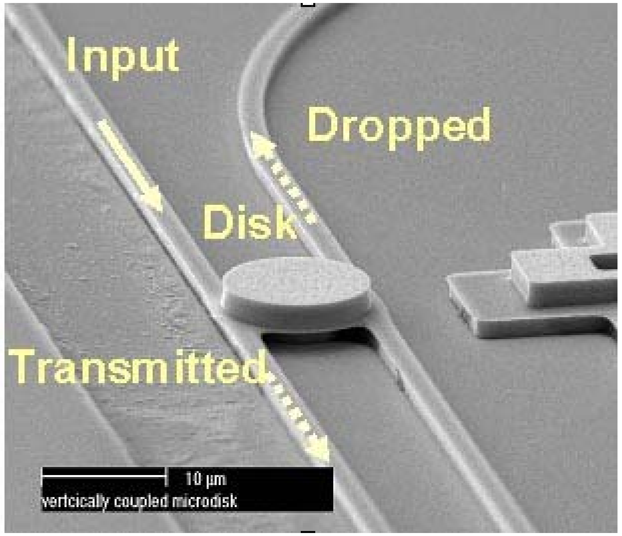



# Modi risonanti in una cavità a microdisco



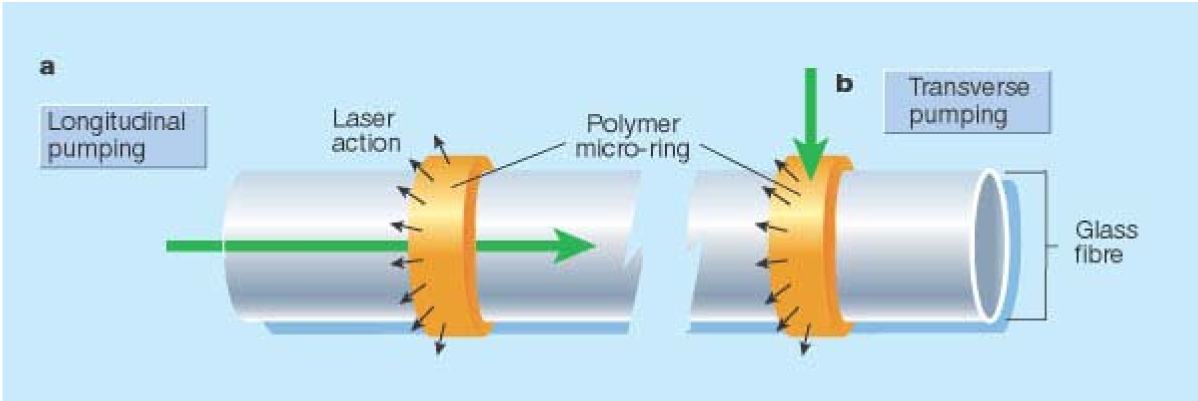






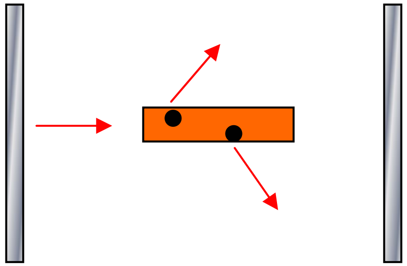
Input
Dropped
Disk
Transmitted
10 µm
vertcicaly coupled microdisk

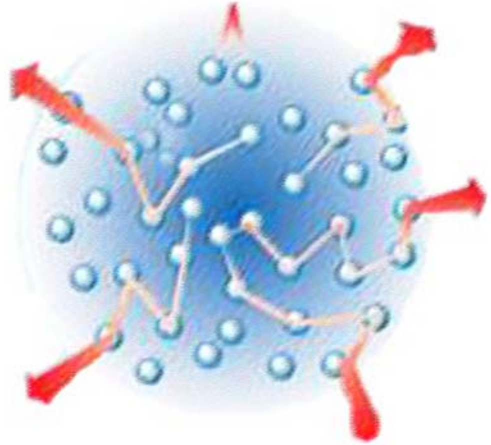
# Microanelli



# Sorgenti laser alternative

*Standard resonant cavity*





- Scattering detrimental for good lasing

**but**

strong scattering can lead to RANDOM LASING

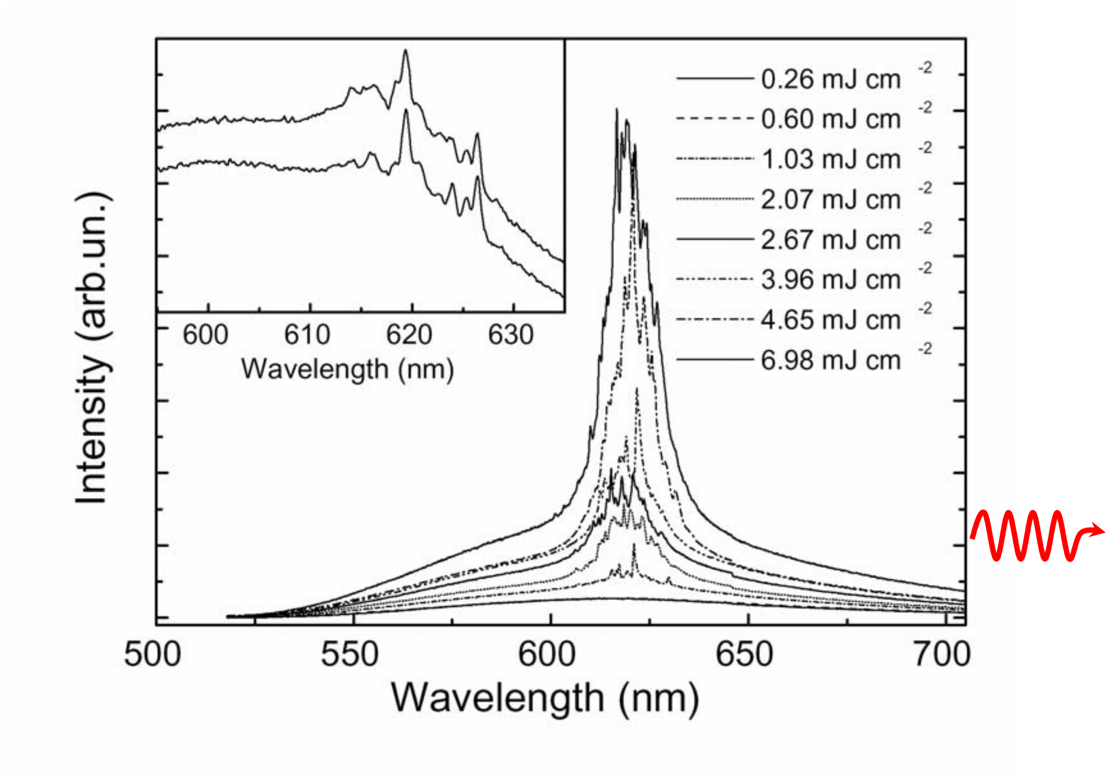
Possible formation of random resonant cavities

Random lasing observed in inorganic powders

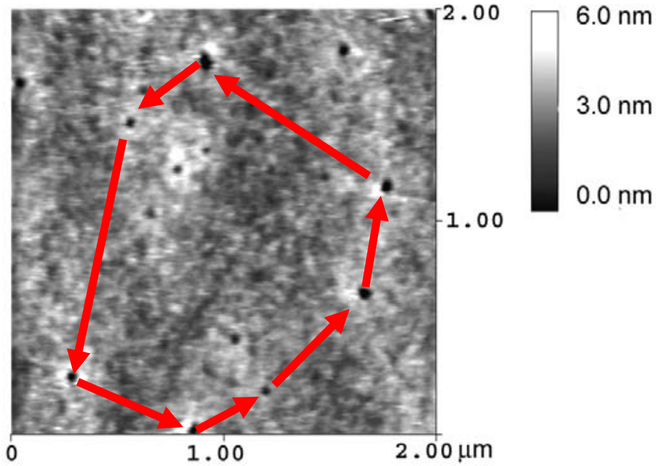
Study of localized states in disordered systems

Low cost microsized laser

# Esempio

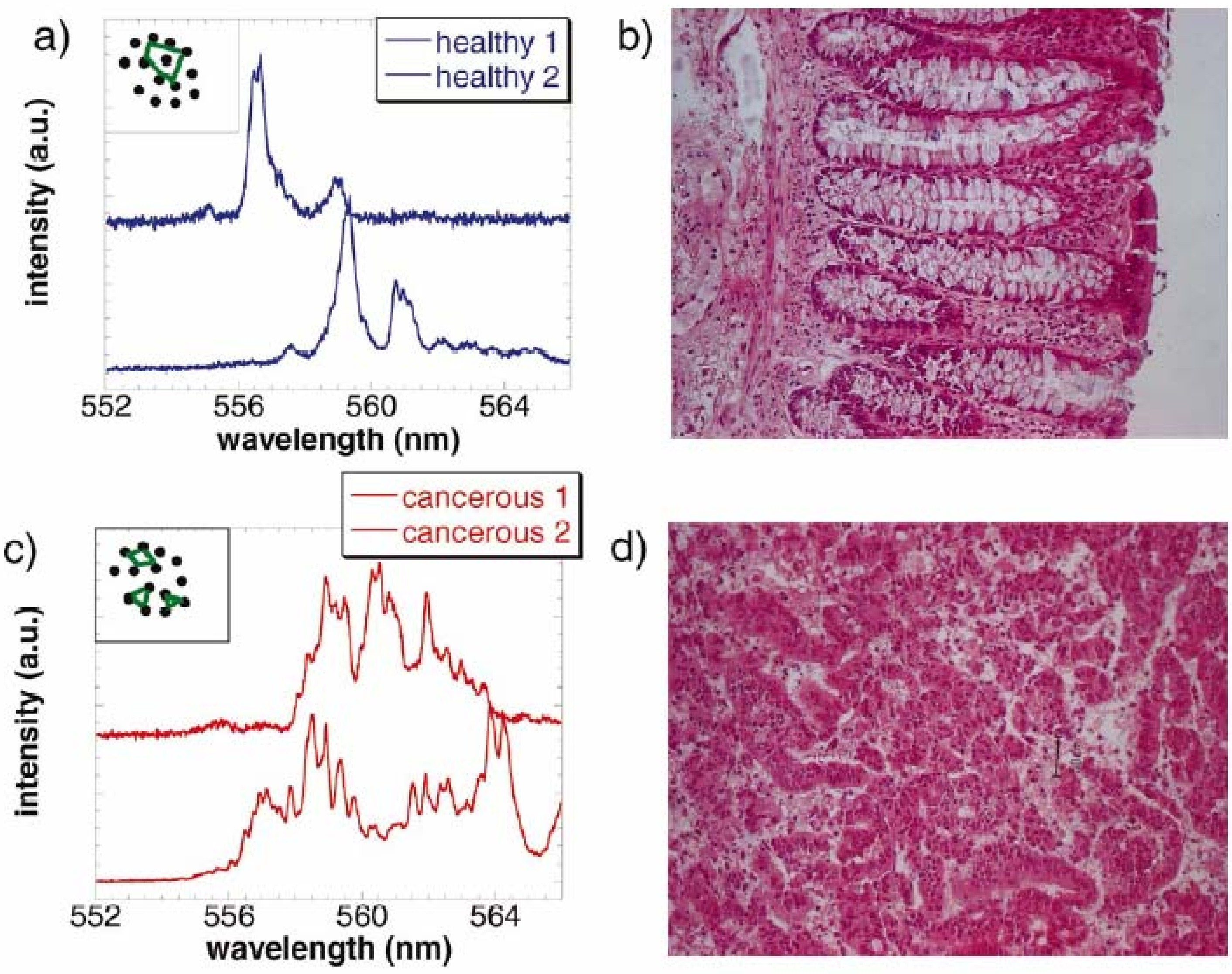



Film morphology

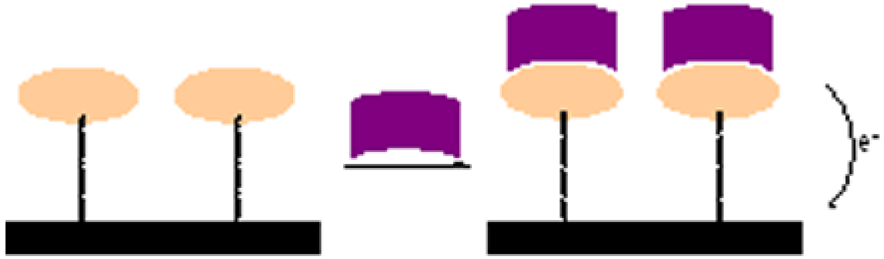



M. Anni et al 2003

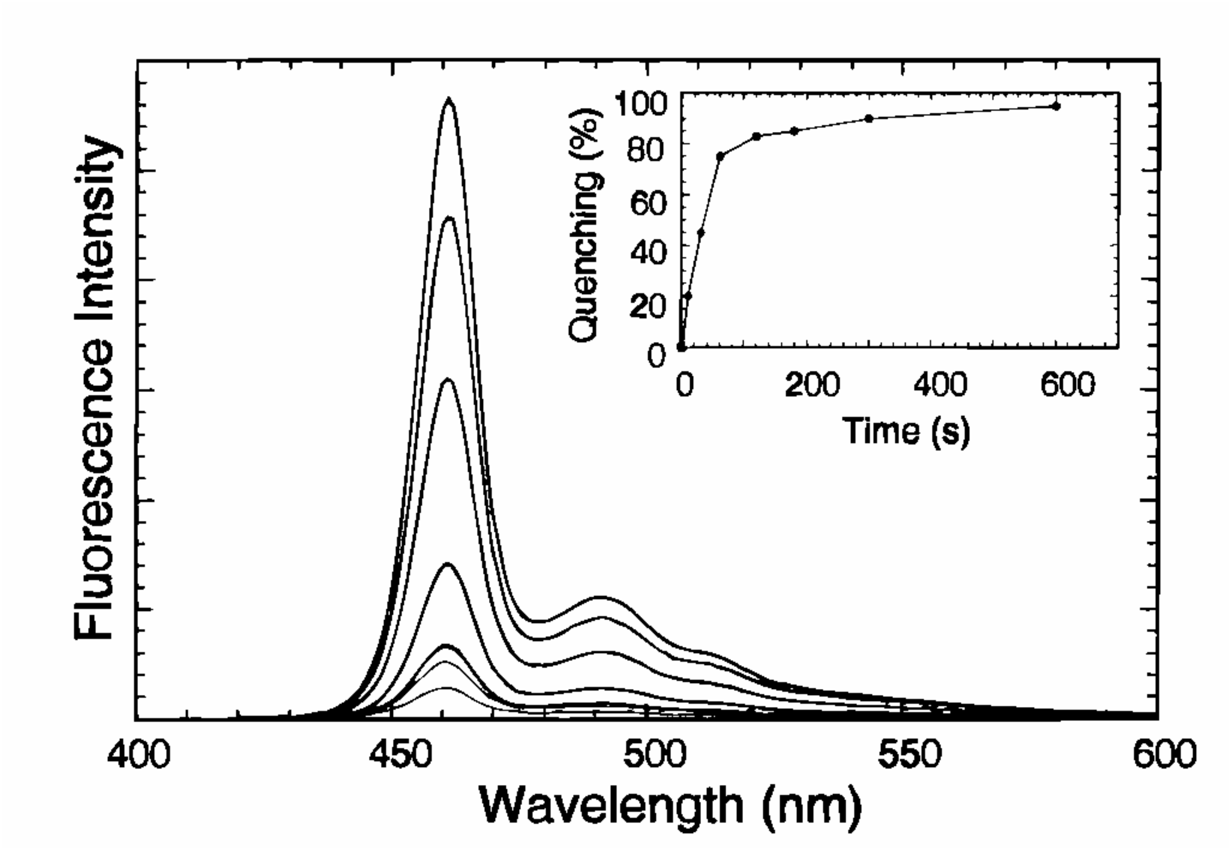
# Random lasing in tessuti umani



# Sensori ottici




L'interazione tra molecola attiva e analita provoca una diminuzione della luminescenza




Rivelazione di esplosivi

# Oltre i sensori a luminescenza

$$I_{PL} \propto N_{exc}$$

Risposta direttamente proporzionale al numero di molecole che smettono di emettere

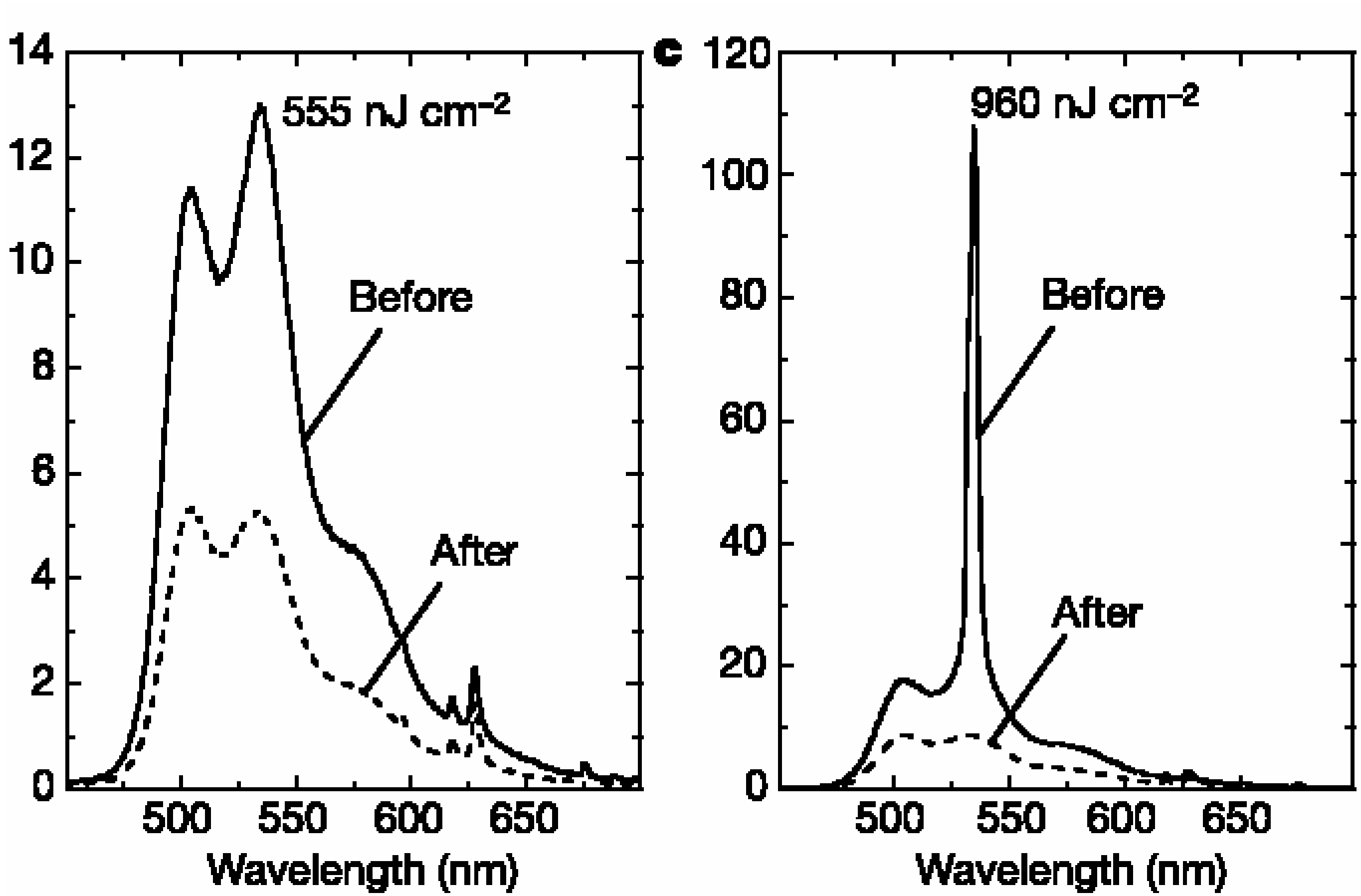
$$I_{PL} = \frac{I_0}{g}\left(e^{gl} - 1\right)$$

$$g = N_{exc}\sigma_{gain}$$

Le risposta dipende esponenzialmente dal numero di molecole che smettono di emettere

↓

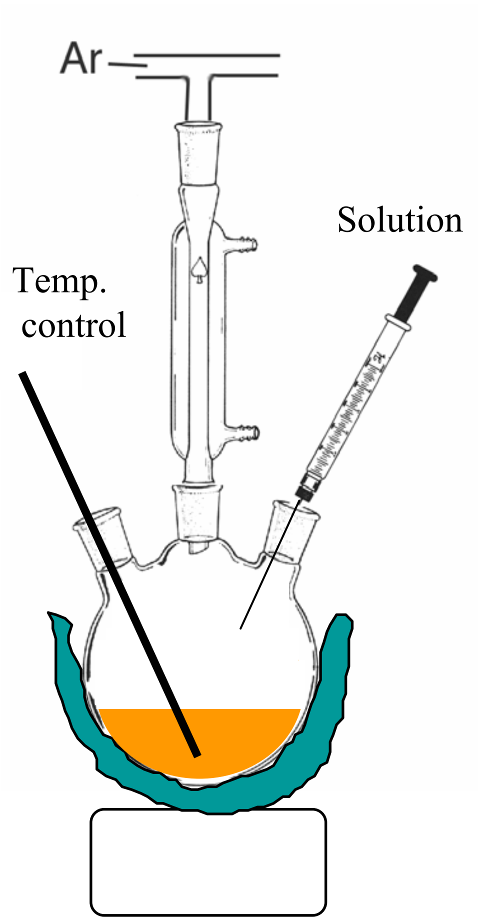
Sensori molto più sensibili

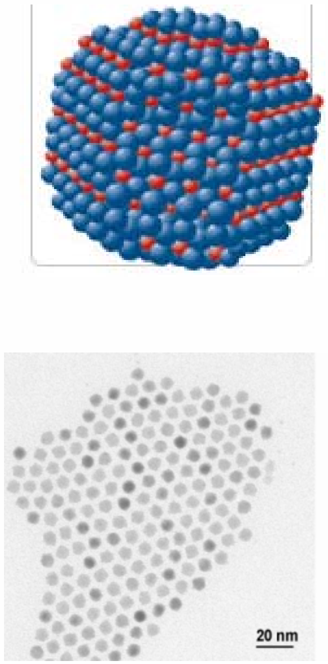


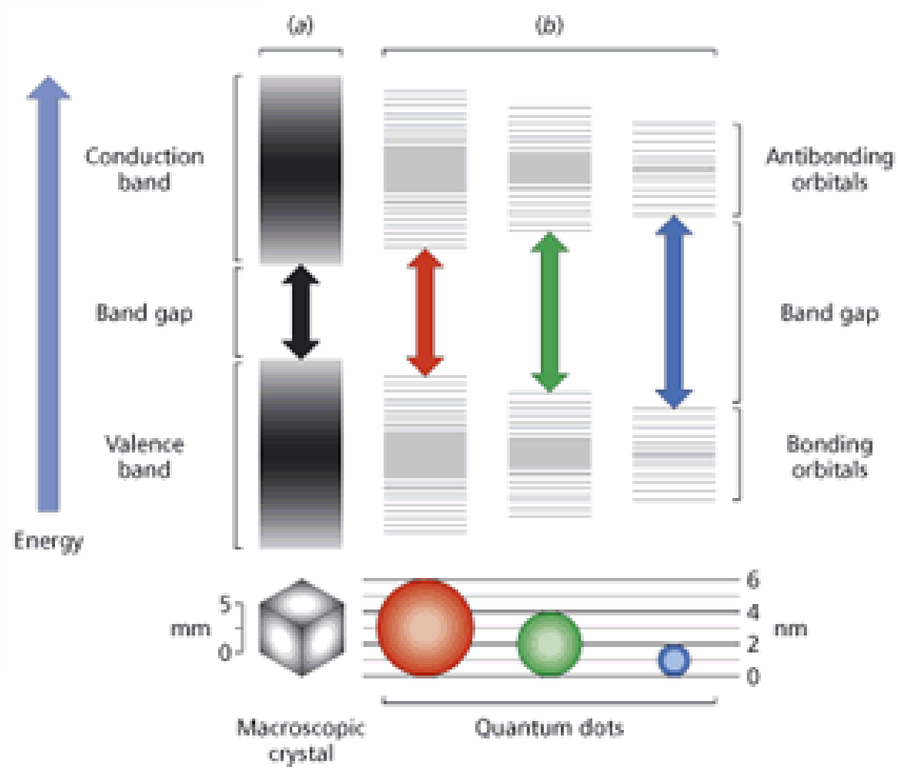

La maggiore sensibilità consente di rivelare fino a 5 ppb di vapori di esplosivi in 1 s.

M. Anni in collaborazione con R.Rella (CNR-IMM)

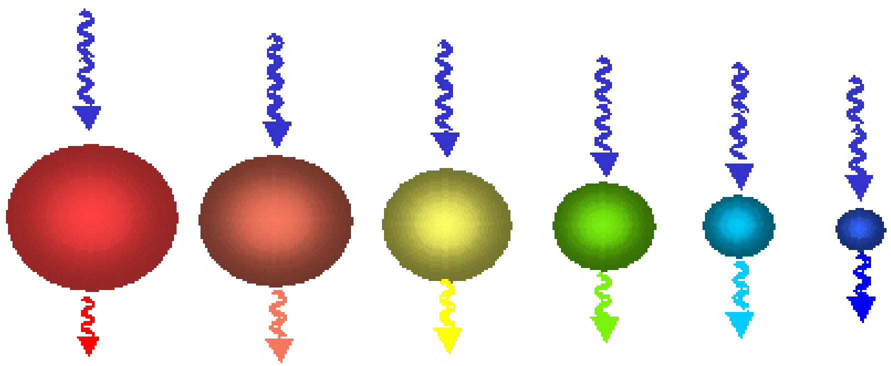
# Sistemi ibridi polimero nanocristallo



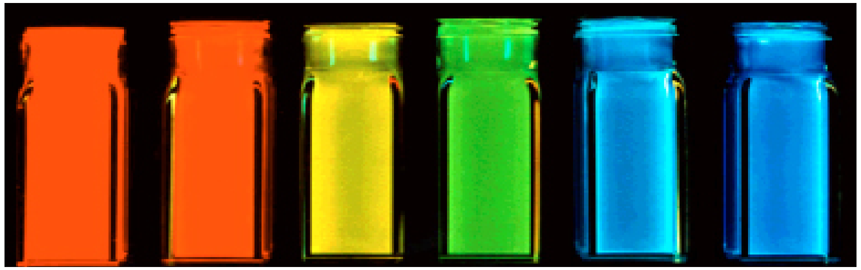



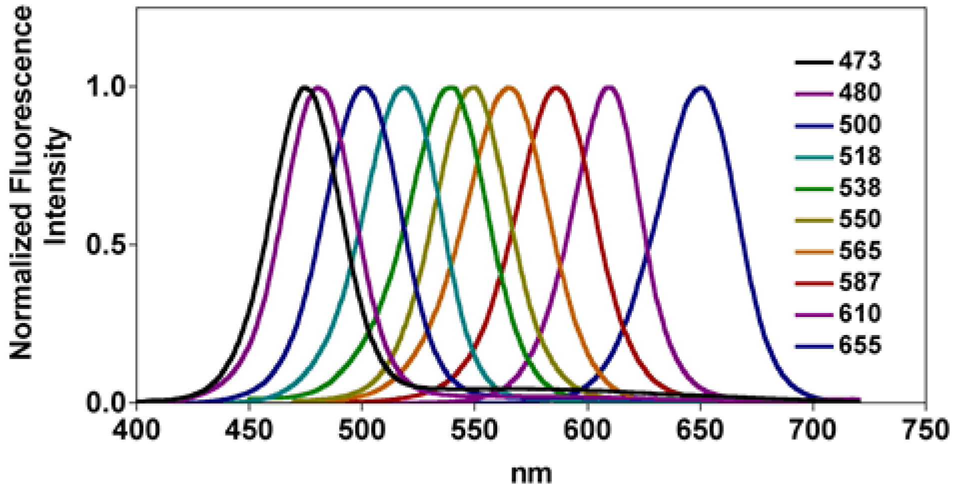
# Spettri di emissione



Nanocrystals absorb light then re-emit the light in a different color – the size of the nanocrystal (at the Angstrom scale) determines the color



Six different quantum dot solutions are shown excited with a long wave UV lamp



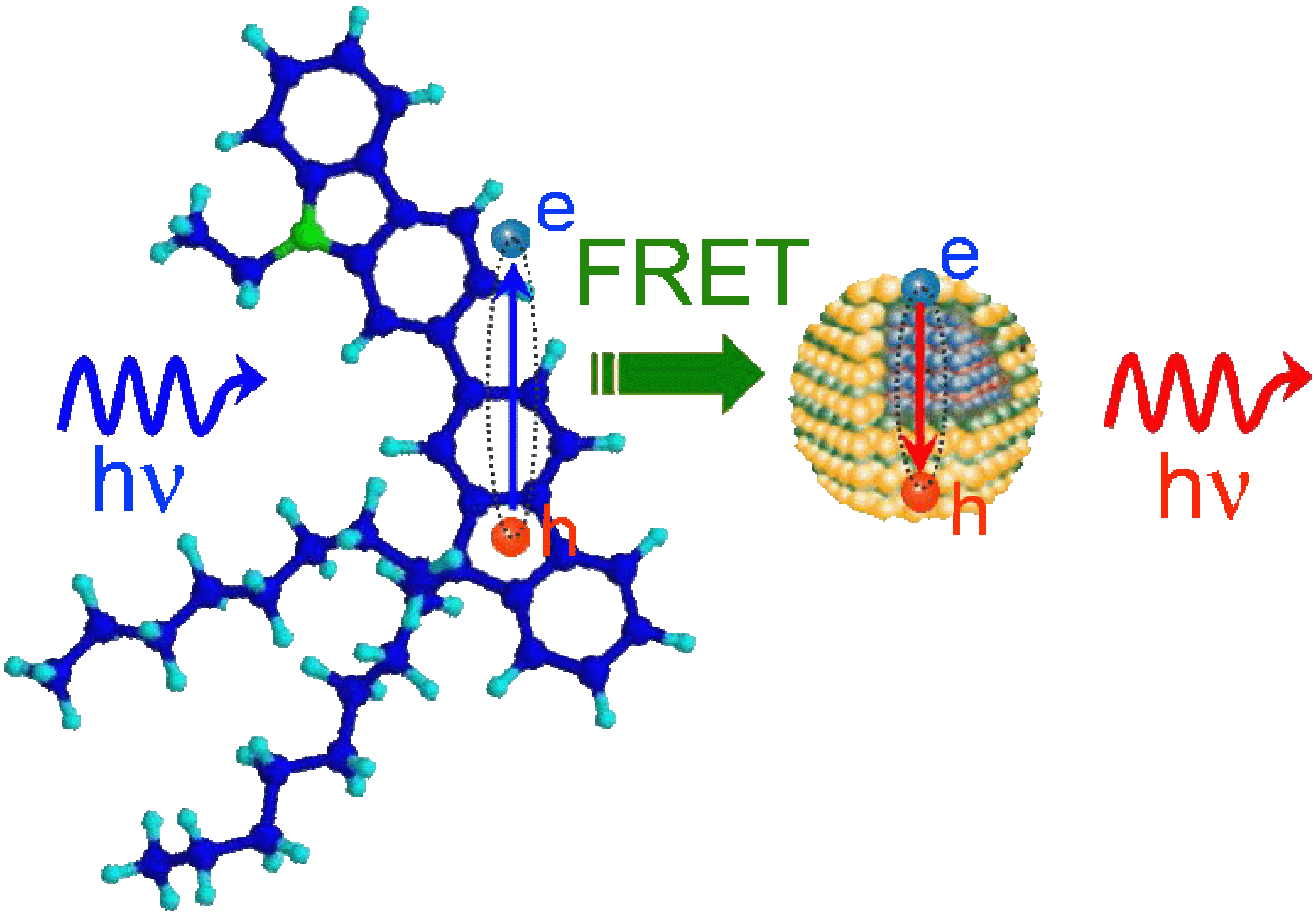
# Limiti dei nanocristalli

E' difficile realizzare film attivi di nanocristalli di buona qualità

E' difficile eccitare elettricamente i nanocristalli

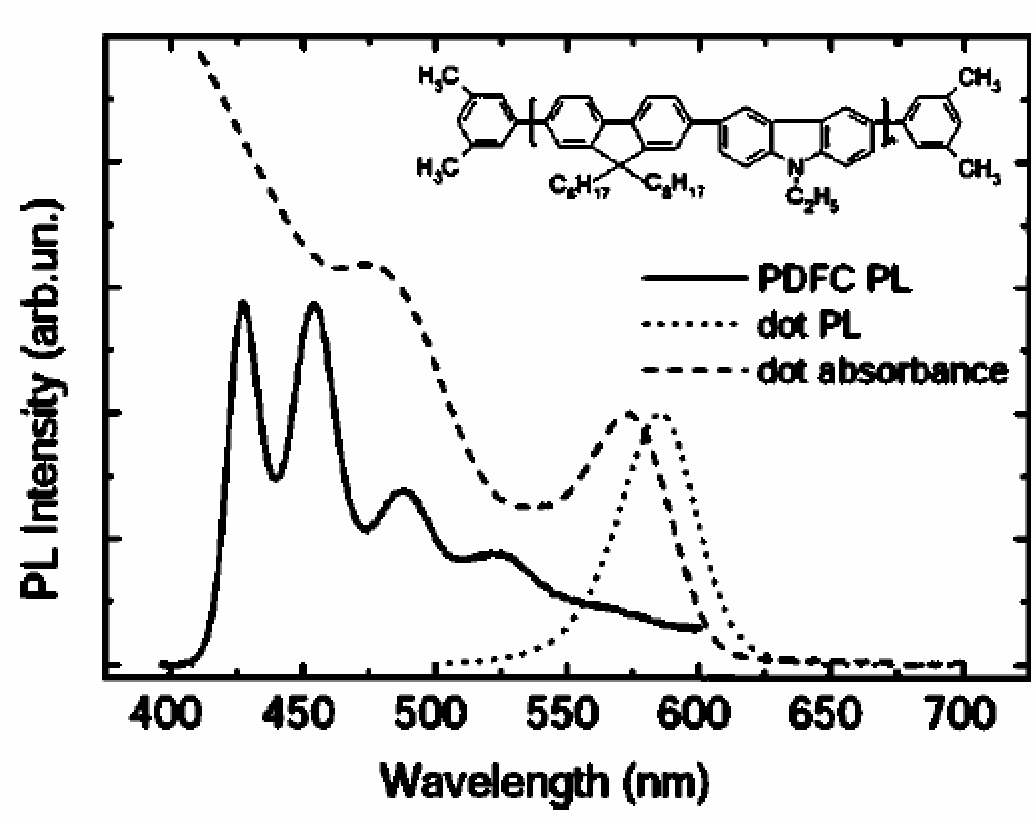
E' difficile ottenere azione laser da nanocristalli a causa di processi non radiativi molto efficienti in sistemi così piccoli

# Sistemi ibridi polimero nanocristallo



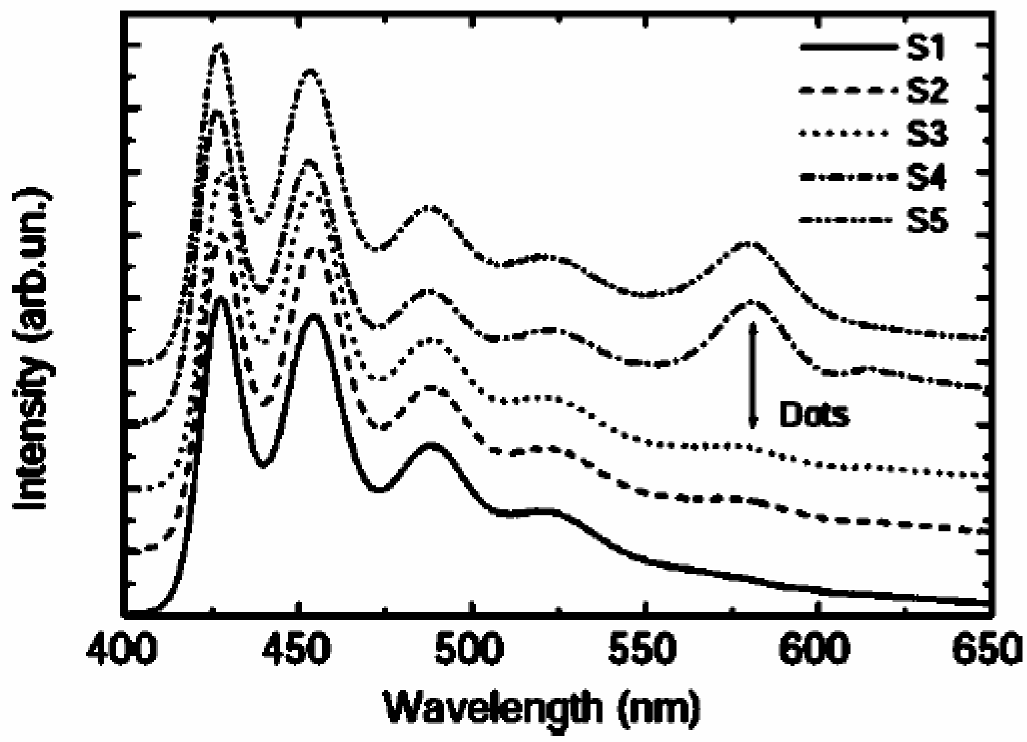

M. Anni e M. Lomascolo 2004

# Risultati



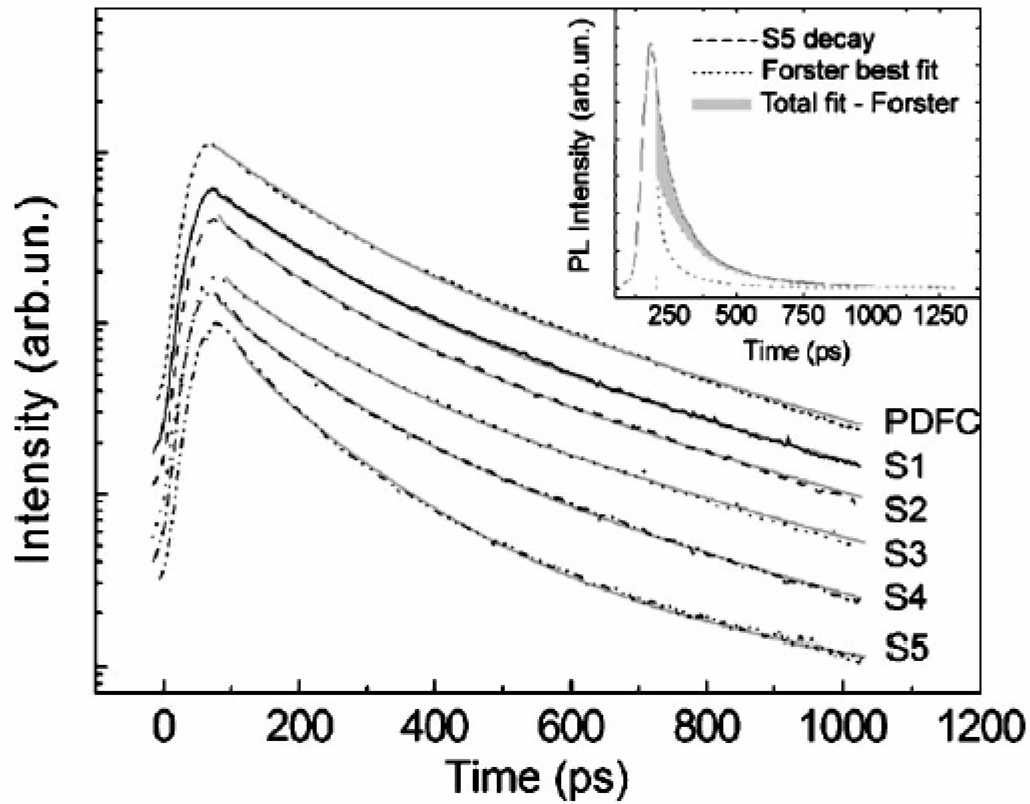

Buona sovrapposizione tra assorbimento dei nanocristalli e emissione del polimero

# Spettri del sistema ibrido




Entrambe le specie emettono con il loro tipico spettro di luminescenza

# Dinamiche di rilassamento




Il rilassamento del polimero diventa più veloce in presenza dei nanocristalli, indicando la presenza di un nuovo processo di rilassamento

# Modelling

$$\frac{dn_D}{dt} = -\frac{n_D}{\tau_D} - \frac{\beta n_D}{\sqrt{t}},$$

$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{n_A}{\tau_A} + \frac{\beta n_D}{\sqrt{t}},$$

$$I_{\mathrm{PLD}} = A \cdot n_D(t)$$
$$= (A_1 + A_2)(f_1 \cdot e^{-t/\tau_{D1}} + f_2 \cdot e^{-t/\tau_{D2}}) e^{-2\beta\sqrt{t}}$$

$$n_{1\mathrm{A}} = e^{-t/\tau_{\mathrm{A}}} \cdot \left\{ \beta n_{D0} \sqrt{\pi\tau'} e^{\beta^2 \tau'} \left[ erf\left(\sqrt{t/\tau'} + \beta\sqrt{\tau'}\right) + - erf\left(\beta\sqrt{\tau'}\right) \right] \right\},$$

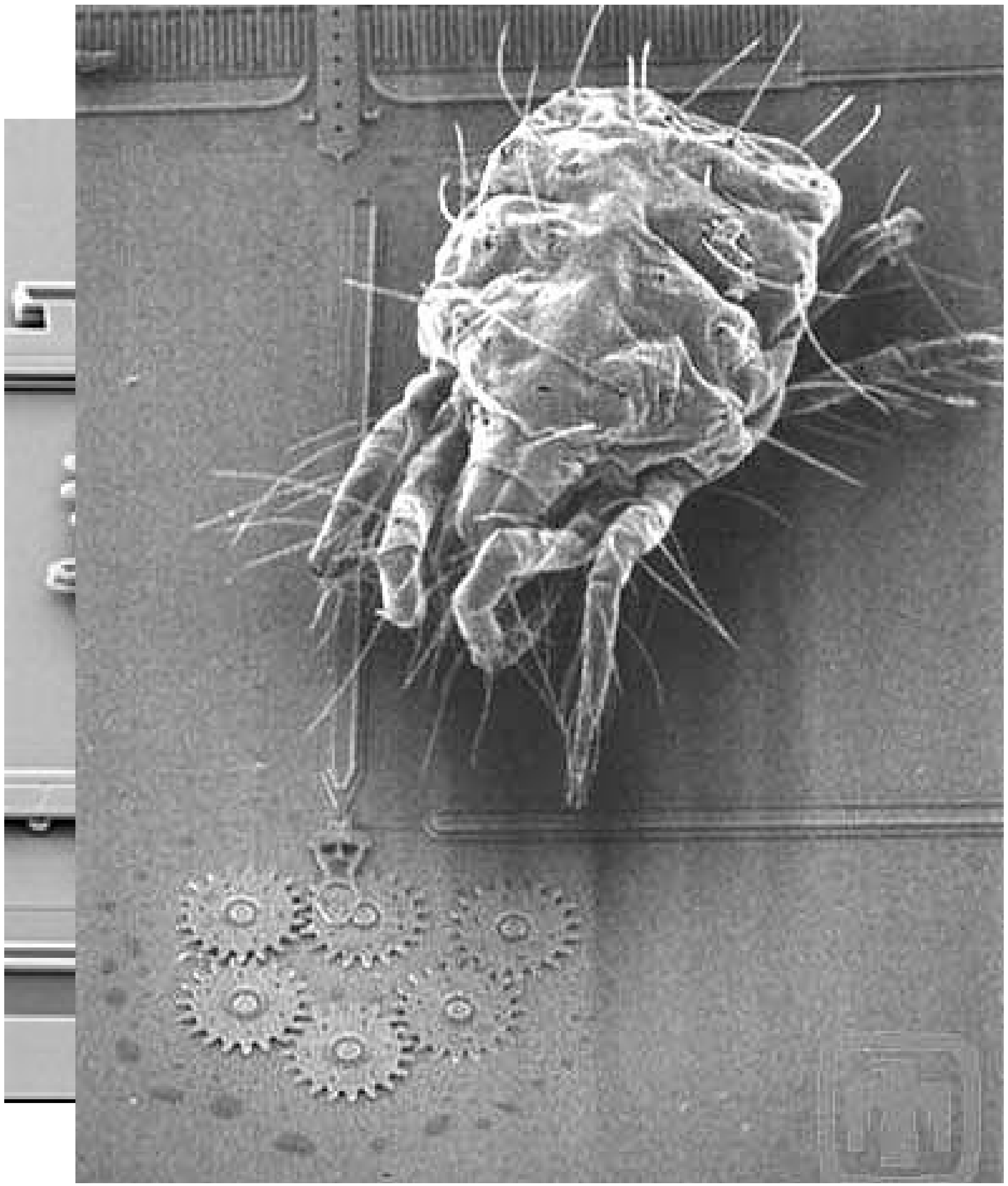
# Conclusioni

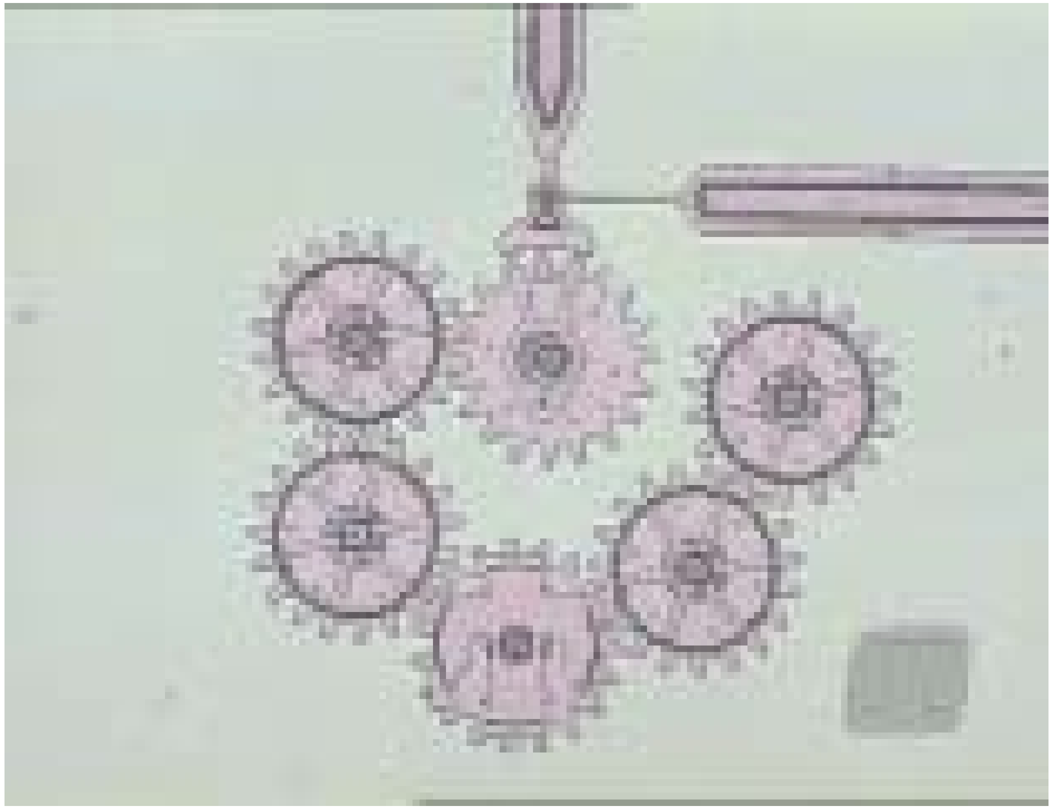
Dimostrazione di efficiente FRET da polimero a nanocristallo

Questi sistemi ibridi combinano le proprietà elettriche e meccaniche dei polimeri con quelle ottiche dei nanocristalli

Possibile aumento dell'emissione laser grazie al FRET

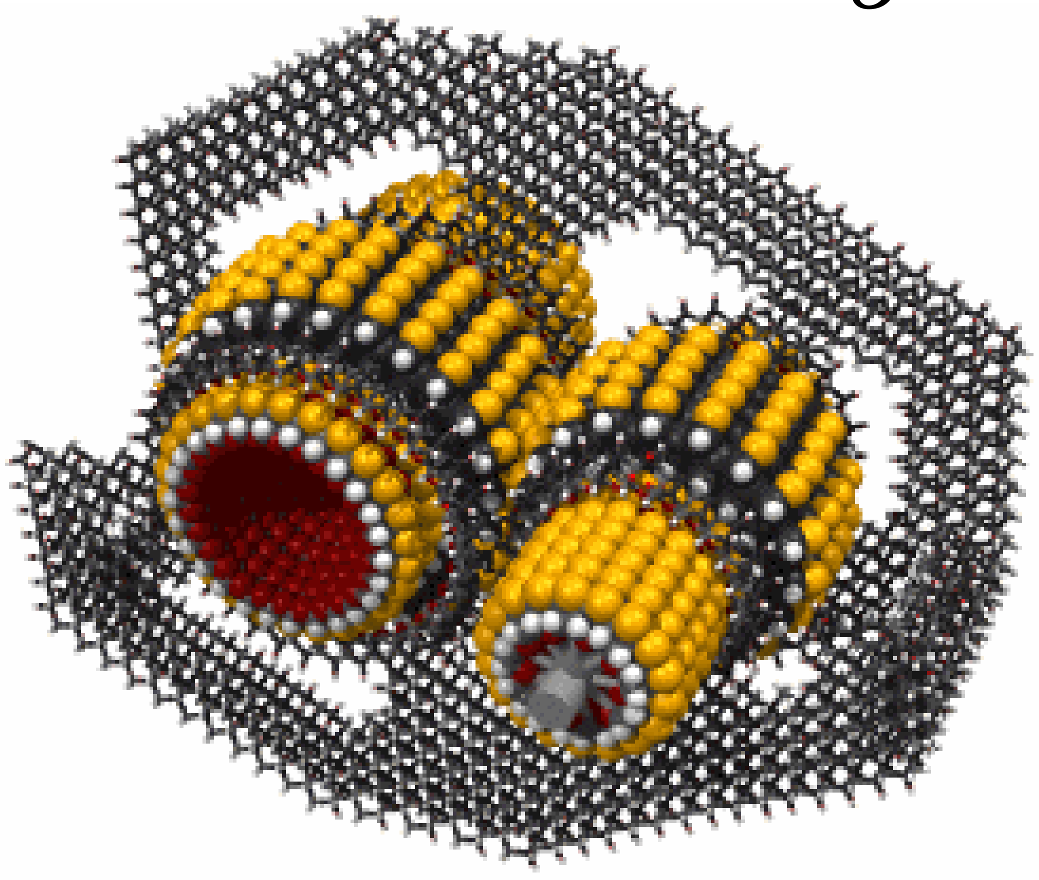
# Esempi di fabbricazione di dispositivi meccanici micrometrici (Micromachining)





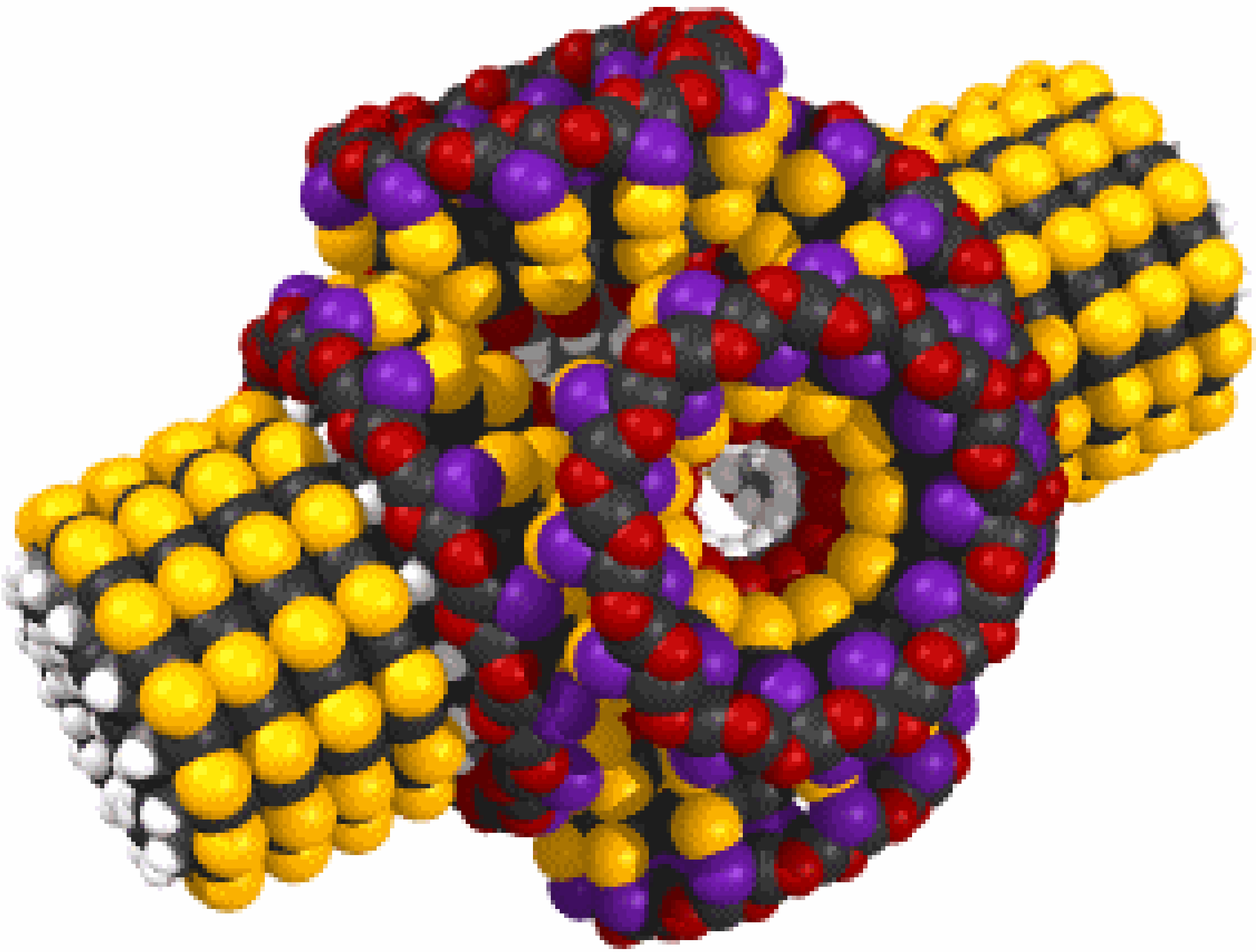
Altri esempi ed applicazioni si possono trovare sul sito www.sandia.gov

# *Nanomachining*

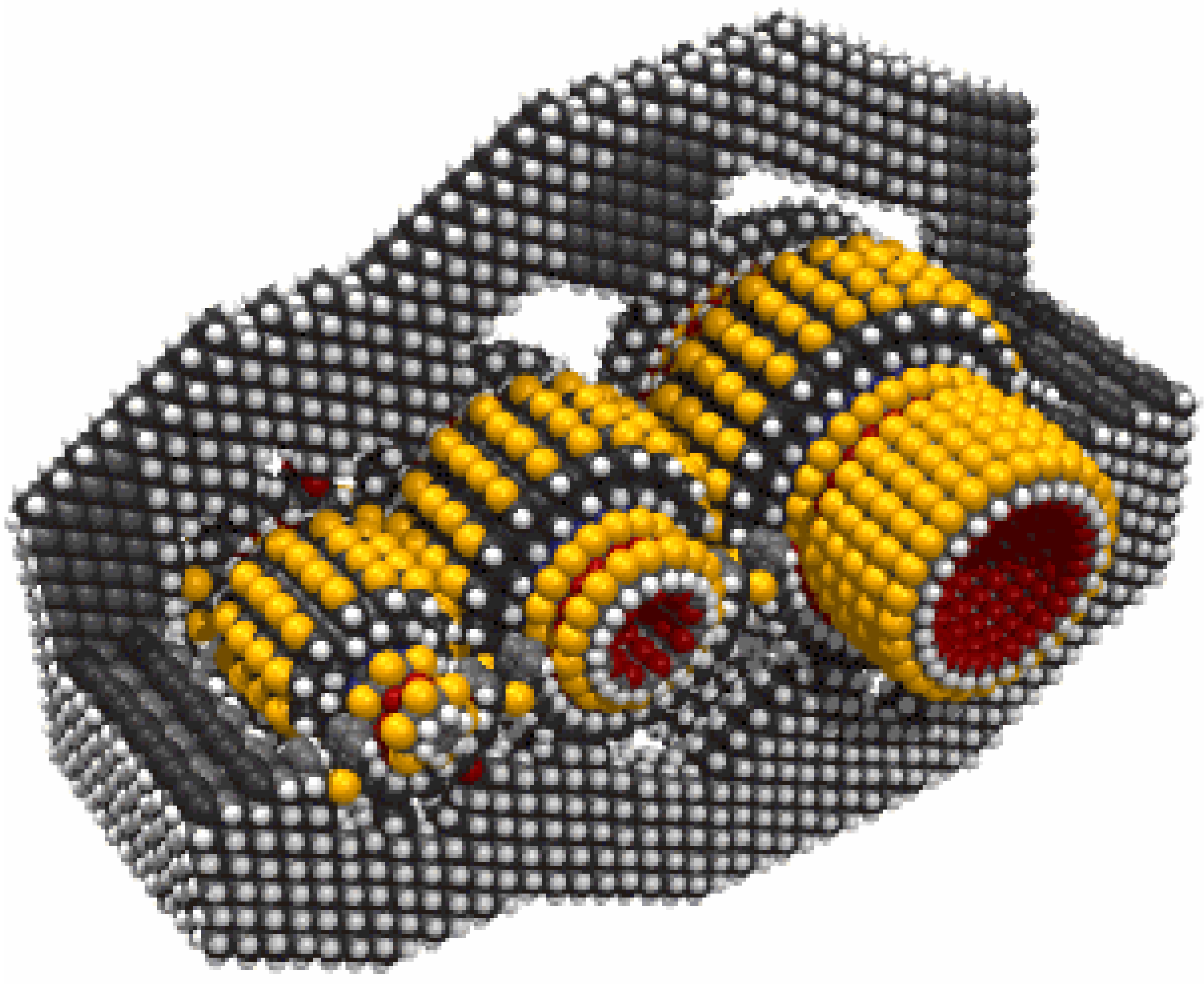


Un nano-riduttore di velocità, ogni sfera rappresenta un atomo. La figura mostra il movimento del sistema previsto dalla soluzione dell’equazione di Schroedinger

# Un nano-differenziale

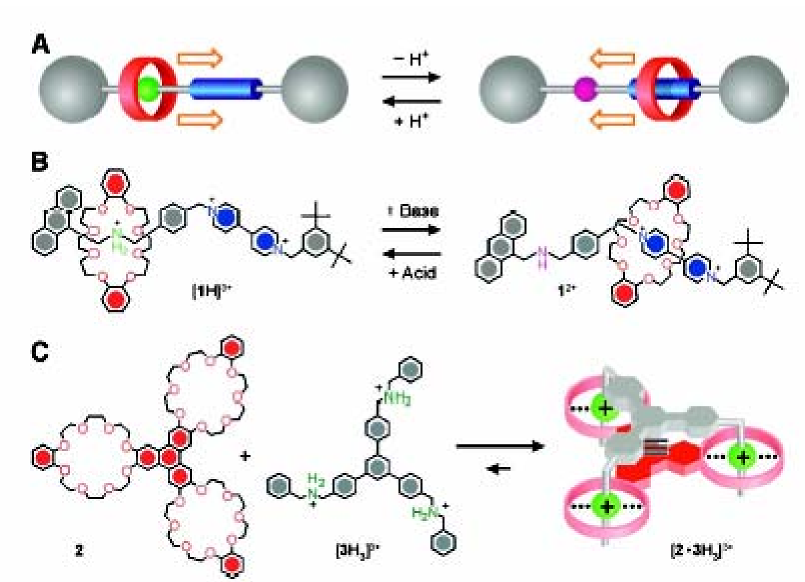


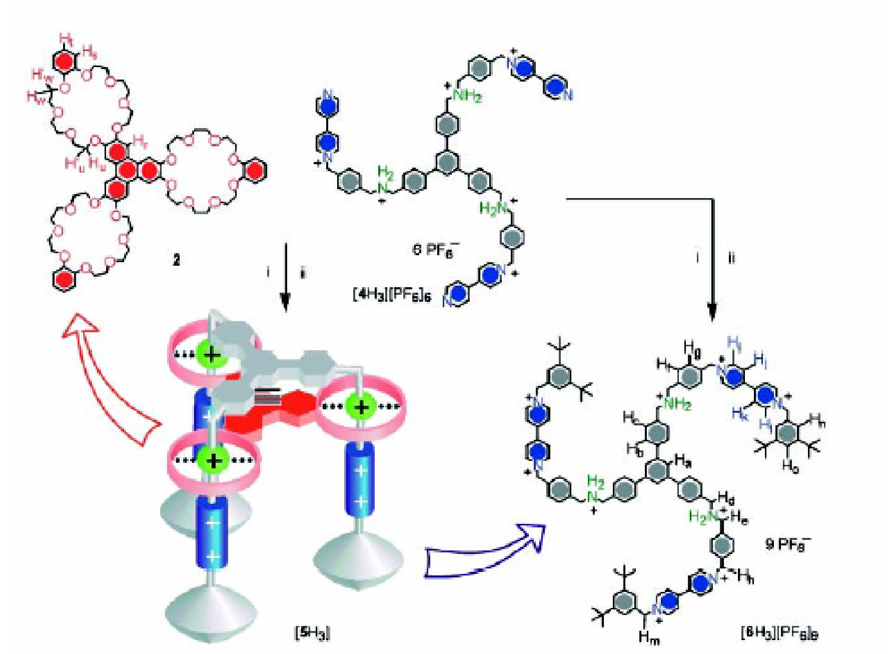
# Un nano-riduttore di velocità a tre assi



Per ulteriori esempi www.imm.org

# Nano-elevator



# Tematiche in corso

Realizzazione e caratterizzazione di micro-laser organici con approcci a basso costo

Realizzazione di sensori di gas per applicazioni ambientali e di sicurezza con molecole organiche

Studio del guadagno ottico in nanocristalli

Realizzazione e caratterizzazione di sistemi ibridi organico-nanocristallo

Realizzazione di sistemi molecolari per applicazioni fotovoltaiche avanzate

# In collaborazione

Sensori ottici polimerici (R.Rella CNR-IMM)

Studio di trasferimento di energia in sistemi ibridi (M.Lomascolo CNR-IMM)

Fotovoltaico (L. Valli)