



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio e caratterizzazione di materiali organici per applicazioni
fotovoltaiche organiche tramite metodi di spettroscopia ottica avanzata

*P. Maddalena, S. Lettieri,
M. G. Maglione, R. Rega, A. Grimaldi, P. Morvillo, P. Tassini*



Report RdS/2012/ 216

STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI ORGANICI PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE ORGANICHE
TRAMITE METODI DI SPETTROSCOPIA OTTICA AVANZATA

P. Maddalena, S. Lettieri (Università degli Studi di Napoli "Federico II" – Dipartimento di Fisica)
M.G. Maglione , R. Rega , A. Grimaldi, P. Morvillo, P. Tassini (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Si ringrazia la dott.ssa Daniela Diamare per l'indispensabile aiuto nelle misure di seconda armonica.



Indice

Sommario	4
Introduzione	5
Descrizione delle attività svolte e risultati	5
1. <i>Risposta elettrica di materiali e/o dispositivi organici a seguito di stimoli ottici</i>	5
2. <i>Misure di spettroscopia di generazione di seconda armonica su materiali e dispositivi organici</i>	17
Conclusioni	21
Riferimenti bibliografici	21

Sommario

Nel presente studio sono state effettuate misure di fotocorrente spettrale risolta nel tempo e misure di spettroscopia di generazione di seconda armonica su materiali semiconduttori organici.

Tramite queste caratterizzazioni, si sono analizzate le proprietà di trasporto e di intrappolamento delle cariche elettriche indotte dall'eccitazione luminosa dei materiali, e gli allineamenti delle bande energetiche in giunzioni di materiali, che determinano le prestazioni di dispositivi fotovoltaici realizzati con essi.

Le analisi sono state condotte su due semiconduttori organici, uno di tipo "p", il α -sexithiophene (α -6T), ed uno di tipo "n", il perilene con gruppi ciano (PDI-8CN2), utilizzandoli come semiconduttore in transistor organici ad effetto di campo OFET (Organic Field Effect Transistor).

Per le misure di fotocorrente spettrale, i dispositivi realizzati con i due materiali sono stati polarizzati elettricamente e quindi irraggiati con luce monocromatica, variando la lunghezza d'onda di eccitazione. I due tipi di dispositivi mostrano comportamenti differenti in funzione della lunghezza d'onda luminosa di eccitazione.

Il 6T risponde sempre allo stimolo luminoso, ma con modalità diverse se la lunghezza d'onda applicata è più grande o più piccola di circa 500 nm. Alle lunghezze d'onda più grandi, la luce eccita stati trappola nel semiconduttore, che accumulano cariche all'interfaccia semiconduttore-isolante di gate. Alle lunghezze d'onda più piccole, coerentemente con quanto indicato dallo spettro di assorbimento del materiale, vengono fotogenerate molte cariche che contribuiscono alla conduzione nel OFET, facendo variare la corrente molto rapidamente.

Il PDI-8CN2, invece, mostra risposta alla luce soltanto con lunghezze d'onda più piccole di 600 nm, come atteso dall'osservazione dello spettro di assorbimento del materiale. Inoltre, il comportamento sembra influenzato dalla presenza di ossigeno e vapor acqueo atmosferici, che possono indurre modifiche nella struttura del materiale e provocare la formazione di siti trappola. Utilizzando un diverso set-up di misura, si è osservato un comportamento che fa supporre due effetti provocati dalla luce incidente: la fotogenerazione di cariche e la formazione di due tipi di trappole, lente e veloci.

Film di perilene su vetro sono stati analizzati anche con la spettroscopia di generazione di seconda armonica, utilizzando luce polarizzata per eccitare i campioni, osservando quali risonanze sono presenti nel sistema ed individuando le lunghezze d'onda che provocano un apprezzabile segnale non lineare, e stabilendo quale tipo di transizione provoca le risonanze d'interfaccia.

Introduzione

Uno degli aspetti fondamentali per determinare le prestazioni nei dispositivi organici è che, nonostante essi siano generalmente pensati come dei dispositivi macroscopici, il loro comportamento è fortemente legato a fenomeni di interfaccia che hanno luogo a livello nanoscopico, benché una chiara spiegazione del trasporto di carica nei semiconduttori organici risulta essere, ad oggi, ancora una questione aperta.

Metodi molto potenti di analisi del comportamento dei materiali semiconduttori, in particolare organici, sono i metodi elettro-ottici, tramite cui si registra il comportamento elettrico di dispositivi quando vengono sottoposti ad illuminazione, e quindi legando tale comportamento alla descrizione microscopica dei materiali e delle interfacce presenti.

In particolare, l'analisi della fotocorrente spettrale dinamica e la spettroscopia di generazione di seconda armonica possono fornire utili dettagli per spiegare aspetti del comportamento di dispositivi elettroottici, quali le celle fotovoltaiche organiche (OPV: Organic PhotoVoltaic cell), anche investigando i materiali utilizzandoli in altre configurazioni di dispositivo, come i transistor organici ad effetto di campo OFET.

Descrizione delle attività svolte e risultati

1. Risposta elettrica di materiali e/o dispositivi organici a seguito di stimoli ottici

In questa attività, è stata analizzata la risposta elettrica di alcuni materiali in risposta a stimoli luminosi. In particolare, sono stati applicati due materiali, α -sexithiophene (α -6T) e perilene con gruppi ciano (PDI-8CN2), utilizzati come semiconduttore in dispositivi ad effetto di campo (OFET), e registrata la variazione di conduzione dei dispositivi a seguito dell'esposizione alla luce ed in diverse condizioni di polarizzazione elettrica.

Si è attrezzato, pertanto, un set-up sperimentale per la spettroscopia di fotocorrente (PCS: Photocurrent Spectroscopy) dinamica. Questo tipo di caratterizzazione ha lo scopo di ottenere informazioni sui fenomeni di instabilità (processi di stress e di invecchiamento nello strato di semiconduttore), ed utilizzare la stessa come uno strumento utile alla comprensione della dinamica dell'intrappolamento delle cariche elettriche e delle condizioni di eccitazione della materia. Si è focalizzata l'attenzione in modo particolare sull'influenza delle interfacce nelle prestazioni elettriche dei dispositivi analizzati. I parametri che possono incidere sulle prestazioni elettriche possono, infatti, essere molteplici e fundamentalmente possono essere divisi in due categorie:

- i) parametri intrinseci del materiale, come la struttura molecolare e il meccanismo di crescita del film, in cui i fenomeni di interfaccia che hanno più peso sono a livello intermolecolare;
- ii) parametri intrinseci del dispositivo, in cui il ruolo della tripla interfaccia metallo/semiconduttore organico/dielettrico di gate può, in effetti, determinare in maniera significativa il comportamento elettrico del dispositivo.

Spettroscopia di Fotocorrente (PCS)

La fotoconduttività è un fenomeno ottico ed elettrico, in cui la conducibilità elettrica di un materiale si modifica a seguito dell'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche, come luce visibile, raggi ultravioletti, o radiazioni gamma.

Quando la luce è assorbita dal semiconduttore, la densità di elettroni e lacune cambia e la conducibilità elettrica del semiconduttore varia di conseguenza. Il meccanismo alla base della fotoconduzione è l'assorbimento dei fotoni da parte degli elettroni, che avviene se la luce che incide sul semiconduttore ha energia sufficiente o ad indurre transizioni elettroniche interbanda o che coinvolgano stati energetici di impurezze all'interno del bandgap.

Al fine di capire meglio che tipo di informazioni è possibile ottenere attraverso misurazioni di spettroscopia di fotocorrente (PC) alcune note sulla interazione tra luce e semiconduttori sono necessarie. Se si considera la conducibilità σ_0 dovuta ad un solo tipo di portatori di carica, in condizioni di buio si può scrivere come:

$$\sigma_0 = en_0\mu_0 \quad (1)$$

con n_0 e μ_0 la densità e la mobilità, al buio, delle cariche considerate. La relazione che lega la densità di corrente J ed il campo elettrico applicato E è data da:

$$J = e(n\mu_n + p\mu_p)E \quad (2)$$

dove n e p sono la concentrazione di elettroni e lacune, rispettivamente, e μ_n, μ_p le loro mobilità.

Quando un fotone viene assorbito, è generata una coppia elettrone-lacuna e, di conseguenza, la conducibilità elettrica del materiale aumenta nel seguente modo:

$$\sigma_0 + \Delta\sigma = (n_0 + \Delta n)e(\mu_0 + \Delta\mu) \quad (3)$$

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \rightarrow J = e(\sigma + \Delta\sigma)E = J_{bulk} + J_{ph} \quad (4)$$

Quindi, è possibile rilevare l'assorbimento della luce misurando l'aumento di corrente nel campione [3].

La relazione (3) indica che un aumento della conducibilità può essere generato da un aumento delle proprietà di trasporto ($\Delta\mu$) e da un aumento di portatori di carica (Δn). Per l'equazione $n = G\tau$, che afferma che, all'equilibrio, il tasso di ricombinazione deve essere pari al tasso di assorbanza, si può scrivere:

$$\Delta\sigma = e\mu_0 G\tau_n + n_0 e\Delta\mu \quad (5)$$

dove G è il cosiddetto tasso fotoeccitazione ($m^{-3}s^{-1}$) e τ_n il tempo medio di vita del portatore.

Detto questo, un aumento di conducibilità può essere dovuto a:

- (a) aumento della densità Δn dei portatori di carica, il cui tempo medio di vita può dipendere dall'illuminazione $\tau_n = \tau_n(G)$;
- (b) aumento della mobilità $\Delta\mu$, che può essere correlato con una dispersione attribuita a difetti ionizzati, la cui concentrazione può variare o abbassare l'altezza della barriera tra i grani. Ultimo ma non meno importante, questo può essere dovuto a portatori di carica promossi ad una più alta mobilità di banda.

Per generare una fotocorrente, la luce deve essere assorbita: ciò fa sì che si abbia una forte correlazione tra lo spettro di assorbimento al variare della lunghezza d'onda incidente (A vs $\hbar\omega$) e la fotocorrente ($\Delta\sigma$ vs $\hbar\omega$). Inoltre, poiché la struttura dei materiali semiconduttori è generalmente costituita da grani con diversa struttura cristallina, i confini dei grani possono essere assimilati a barriere di potenziale, che limitano fortemente il fluire della corrente da uno grano ad un altro.

La luce può influenzare il trasporto dei portatori di carica in tre modi diversi [2]:

1. aumento della concentrazione di cariche globale per tutto il materiale e, di conseguenza, miglioramento del transito oltre la barriera secondo la teoria termoionica;
2. riduzione dell'altezza della barriera, modificando la concentrazione di carica negli stati energetici localizzati ai bordi di grano;
3. aumento della probabilità di tunnel attraverso la barriera, riducendo la regione di svuotamento vicino ai bordi del grano.

Quando un fotone viene assorbito da un semiconduttore, il materiale può rimettere immediatamente un fotone della stessa energia di quello assorbito, o può essere generato un eccitone, cioè uno stato legato costituito da un elettrone ed una lacuna. Nei semiconduttori inorganici, la forza vincolante tra la coppia elettrone-lacuna è molto debole (da circa 1 meV a 40 meV), quindi l'eccitone può facilmente dissociarsi,

aumentando la densità dei portatori di carica liberi. Nei semiconduttori organici, la forza di legame dell'eccitone è generalmente superiore (da 100 meV a 300 meV), pertanto la generazione di portatori di carica libera non è così facile. Inoltre, ogni portatore di carica è disponibile per la conduzione solo per un certo periodo di tempo, quindi, il tempo medio di vita τ dovrebbe essere abbastanza lungo per consentire ai portatori di carica di essere raccolti dagli elettrodi.

Tra i diversi fattori che possono influenzare τ , il più importante è la ricombinazione delle cariche nel materiale. La presenza di siti di ricombinazione (come i livelli di trappola T2 situati al centro del gap energetico, raffigurato nella figura 1) può aumentare notevolmente questo processo, portando ad una forte diminuzione del tempo di vita dei portatori di carica, e facendo sì che il segnale di fotocorrente possa anche non essere rilevato. La presenza di trappole può limitare il portatore di carica solo per un certo periodo di tempo (che dipende dal tipo di energia associata alla trappola nella band gap), ma anche in questo caso l'effetto macroscopico, causato dalla carica intrappolata [3], può essere una diminuzione della fotocorrente rilevabile.

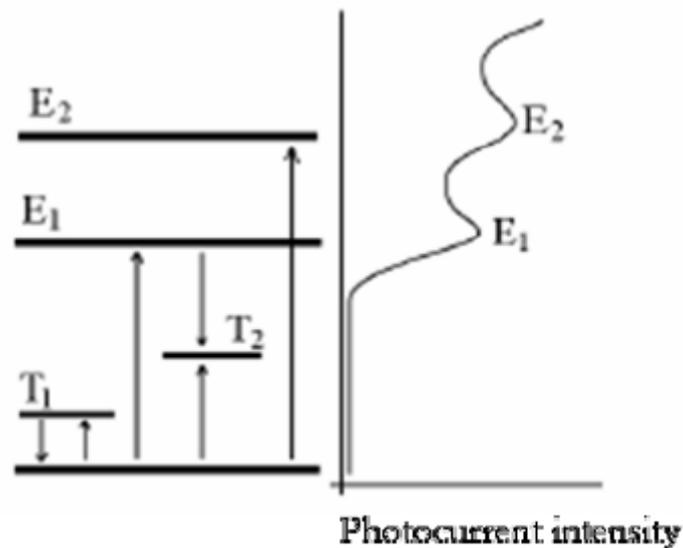


Figura 1: Diagramma energetico di un semiconduttore ed il relativo spettro di fotocorrente.

Come precedentemente detto, affinché un elettrone superi il band gap E_g , cioè passi dalla banda di valenza alla banda di conduzione o, per un semiconduttore organico, da HOMO a LUMO [7], il sistema deve acquistare un'energia almeno pari alla differenza tra i due livelli, vale a dire proprio l'energia E_g . Pertanto, quando l'energia dei fotoni incidenti è paragonabile a E_g , l'assorbimento del segnale in funzione della lunghezza d'onda aumenta rapidamente (il picco E1 in figura 1). Altri picchi rilevabili nello spettro possono essere dovuti alla presenza di stati trappola, profondi o superficiali, quando l'energia della radiazione incidente è inferiore rispetto ad E_g , o dovuti a transizioni fra i livelli di più alta energia quando l'energia della radiazione incidente è superiore a E_g . Per una molecola organica, parecchi orbitali anti-bonding sono presenti (il livello LUMO rappresenta quello più basso), e picchi energetici più alti (ad es. E2 in figura 1) possono essere spiegati con transizioni a energie maggiori.

Elementi di spettroscopia ottica ed apparato di misura

Le tecniche di spettroscopia ottica utilizzano, per l'analisi dei campioni, un intervallo di lunghezze d'onda che nello spettro elettromagnetico si colloca nella regione del visibile (si utilizza il termine "ottico" in riferimento all'intervallo di sensibilità dell'occhio umano; talvolta, però, con questo termine si indica anche una parte dell'ultravioletto e del vicino infrarosso). Tali tecniche si basano sui fenomeni che sono originati

dall'interazione tra radiazione elettromagnetica e materia, quali: assorbimento, diffusione, fluorescenza, fosforescenza, fotoconduzione [1].

Sebbene le configurazioni della strumentazione siano differenti per le varie tecniche, molti dei componenti che costituiscono i vari apparati strumentali sono simili.

La strumentazione utilizzata per le misure di fotocorrente spettrale è costituita dai seguenti cinque componenti fondamentali:

- 1) una sorgente stabile di radiazione elettromagnetica;
- 2) un contenitore trasparente per alloggiare il campione;
- 3) un elemento che selezioni le lunghezze d'onda d'interesse;
- 4) un elettrometro che misuri la variazione di corrente;
- 5) un sistema che consenta di processare il segnale proveniente dal sistema di raccolta e di elaborarlo come output finale per l'utente.

La sorgente di radiazione elettromagnetica utilizzata è una sorgente continua che emette radiazioni composte da numerose lunghezze d'onda, tali da coprire ampi intervalli dello spettro elettromagnetico. Un esempio di tale sorgente, utilizzata largamente nella spettroscopia di assorbimento ed in quella di fluorescenza, è la lampada ad arco che racchiude un gas inerte (Xeno) all'interno del bulbo.

I contenitori in cui il campione da analizzare viene alloggiato sono chiamati celle o cuvette. Il materiale che costituisce le cuvette è trasparente alle radiazioni nell'intervallo spettrale di interesse.

Strumento fondamentale nella spettroscopia è un selezionatore di lunghezze d'onda, che ha la funzione di inviare sul campione una banda più o meno piccola e nota dello spettro della radiazione emessa dalla sorgente. Di solito, si dice che il campione viene eccitato con una radiazione monocromatica, intendendo che la banda passante del selezionatore è molto piccola e centrata attorno ad una lunghezza d'onda desiderata. La generica banda passante è caratterizzata da alcuni parametri, quali: la larghezza di banda, che corrisponde all'ampiezza dello spettro a mezza altezza; la trasmittanza percentuale, che corrisponde all'altezza del picco; e la lunghezza d'onda nominale, che corrisponde al centro dello spettro, che presenta generalmente forma gaussiana.

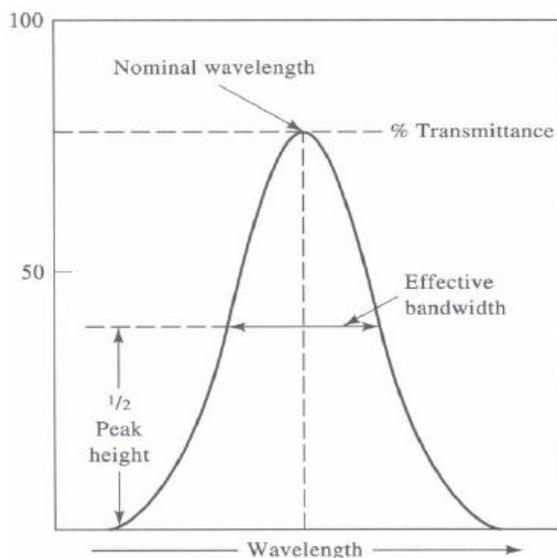


Figura 2: Parametri che caratterizzano una “riga” spettrale

Per le prove effettuate in questo studio, per ottenere luce quasi monocromatica, si è utilizzato un monocromatore a doppio reticolo Gemini 180, il cui funzionamento schematico è mostrato in figura 3.

La sorgente di luce utilizzata è una lampada allo Xeno, il cui spettro di emissione è mostrato in figura 4.

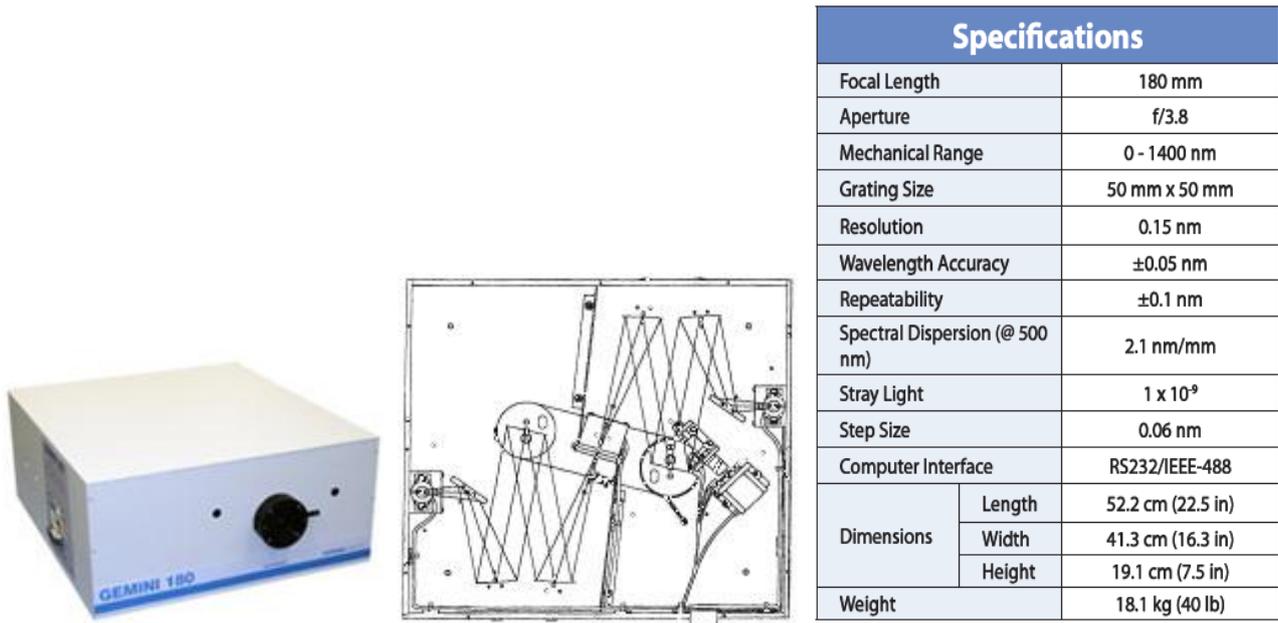


Figura 3: Monocromatore Gemini 180, schema di funzionamento e specifiche tecniche.

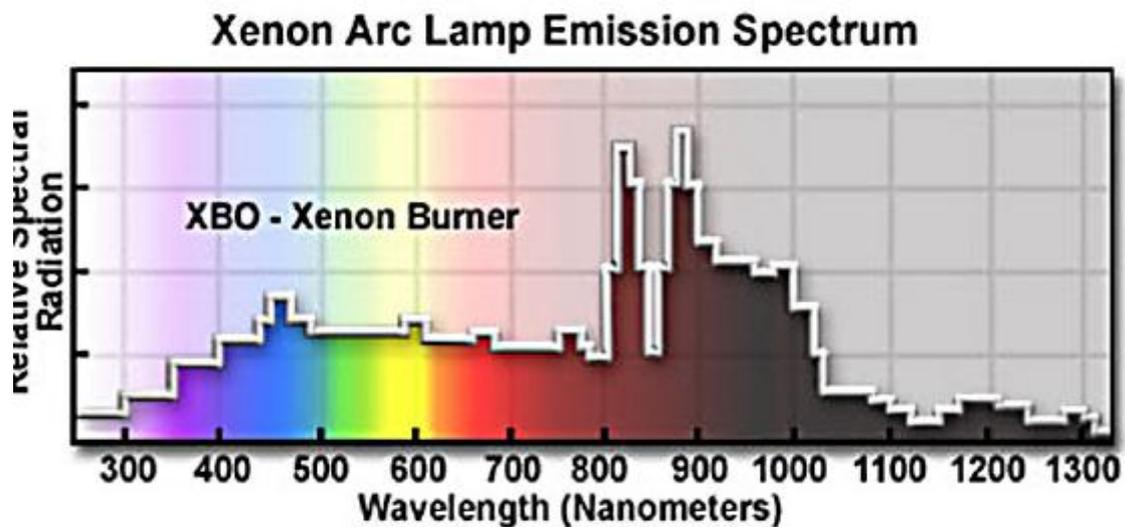


Figura 4: Spettro di emissione di una lampada ad arco allo Xeno.

La luce emessa dalla lampada viene focalizzata sulla fenditura di ingresso del monocromatore. Si ha quindi un sistema di sei filtri, che consentono di eliminare dal fascio luminoso eventuali componenti spettrali spurie. I filtri sono montati su una ruota collegata a un motore passo-passo, che permette la selezione automatica dell'angolo più opportuno, in base alla regione spettrale investigata. Mediante uno specchio collimatore, la luce viene indirizzata sul primo reticolo, la cui orientazione determina quale componente spettrale, dopo essere stata riflessa dagli specchi, può attraversare una seconda fenditura ed incidere su un secondo reticolo sincronizzato con il primo mediante una cinghia dentata. La luce, uscita dal monocromatore attraverso una terza fenditura, entra in un sistema di ottiche che indirizza la radiazione sul dispositivo.

La capacità di un monocromatore di separare le diverse lunghezze d'onda dipende dalla sua dispersione lineare D , che mette in relazione la variazione della lunghezza d'onda incidente sull'elemento disperdente

($d\lambda$) con la variazione della distanza lineare (dy) tra i punti in cui le lunghezze d'onda cadono sul piano focale.

Più spesso viene usato il reciproco della dispersione lineare:

$$D^{-1} = \frac{d\lambda}{dy} (nm \cdot mm^{-1}) \tag{6}$$

Tipicamente, non si ottiene una lunghezza d'onda fissata ma una banda passante, centrata attorno a tale lunghezza d'onda. L'effettiva banda passante ($\Delta\lambda_{eff}$) dipende dall'apertura delle slitte del monocromatore (w) e dalla sua dispersione lineare:

$$\Delta\lambda_{eff} = w \cdot D^{-1} \tag{7}$$

Quando la radiazione elettromagnetica monocromatica interagisce con il campione, per ricavare informazioni sulla struttura del materiale che lo costituisce, è necessario misurare tramite un elettrometro ed analizzare l'andamento della corrente indotta. Lo scopo di tali misurazioni è quello di determinare il meccanismo di trasporto e le dinamiche di intrappolamento. In particolare, in questo studio, sono stati osservati due dispositivi di tipo OFET, Organic Field Effect Transistor: un OFET di tipo "p" basato su α -sexithiophene (α -6T), ed un OFET di tipo "n" basato su un nuovo tipo di perilene, il PDI-8CN2. Poiché α -6T e il perilene PDI-8CN2 sono semiconduttori, il primo parametro che occorre valutare è il gap di banda E_g , cioè la differenza di energia che separa la banda di valenza dalla banda di conduzione, o meglio HOMO e LUMO. Ad E_g sono direttamente connesse le lunghezze d'onda della radiazione emessa ed assorbita, perciò le informazioni utili in tal senso si possono ricavare dallo studio degli spettri di assorbimento (figure 5 e 6).

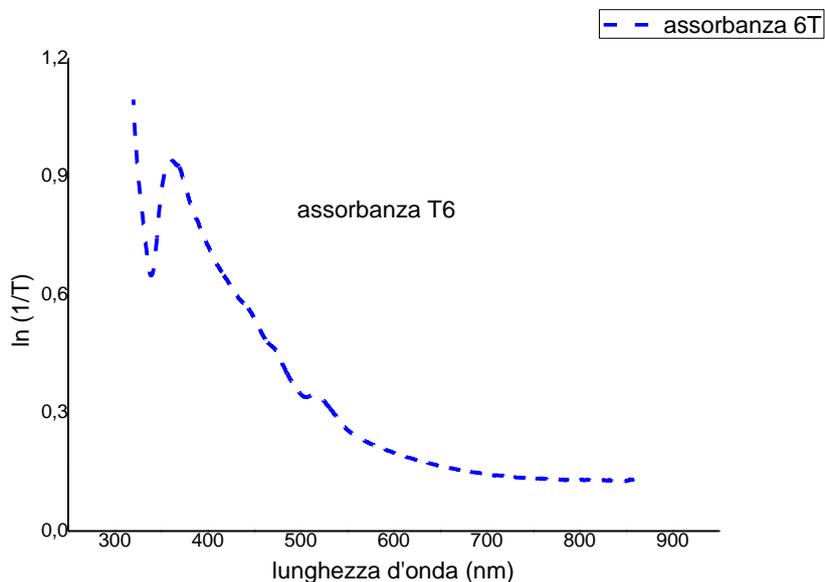


Figura 5: Spettro di assorbimento del 6T.

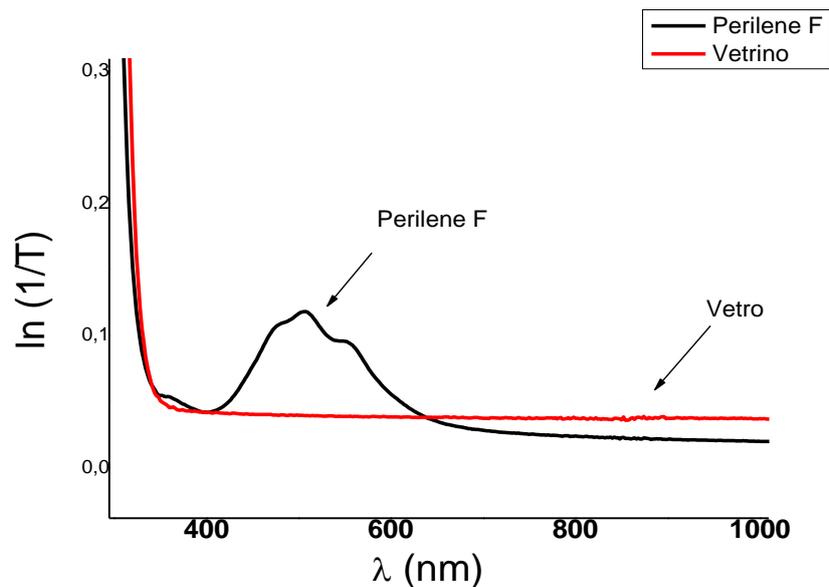


Figura 6: Spettro di assorbimento del perilene e del vetrino su cui è depositato.

Per individuare la variazione di corrente indotta dal fascio monocromatico incidente sul campione, le misure di fotocorrente spettrale sono state realizzate osservando la variazione nel tempo della corrente di canale (I_{DS}), con il dispositivo polarizzato elettricamente ed esposto a radiazione monocromatica alternata a fasi di buio, illuminando selettivamente la zona di canale del OFET, realizzato in configurazione bottom-gate bottom-contact per garantire la totale esposizione del semiconduttore alla radiazione elettromagnetica.

Misure di fotocorrente: campione di T6

Le misure consistono nell'osservare l'andamento della corrente I_{DS} nel tempo, a fissata lunghezza d'onda, quando il campione è tenuto al buio (per un minuto) poi scoperto, facendo incidere la radiazione monocromatica per un altro minuto, ed infine posto nuovamente al buio per osservare il decadimento della corrente alla condizione iniziale (per un ulteriore minuto). La polarizzazione elettrica del dispositivo è stata effettuata mantenendo l'elettrodo di Gate a tensione nulla ed applicando una tensione nominale di 5 V tra gli elettrodi Source e Drain. Le misure effettuate sul OFET basato su sexithiophene (T6) sono mostrate nelle figure seguenti.

Si sono evidenziati due comportamenti differenti della corrente in funzione del tempo, a seconda se il dispositivo viene illuminato da radiazione compresa tra 500 nm e 700 nm, o se illuminato da radiazione compresa tra 400-480 nm.

Nel primo caso (figura 7), l'andamento della corrente è prima decrescente a causa dei fenomeni di stress dovuti alla polarizzazione elettrica statica, poi cresce lentamente, quando il campione è illuminato, ed infine decresce, tendendo asintoticamente ai valori di corrente iniziale.

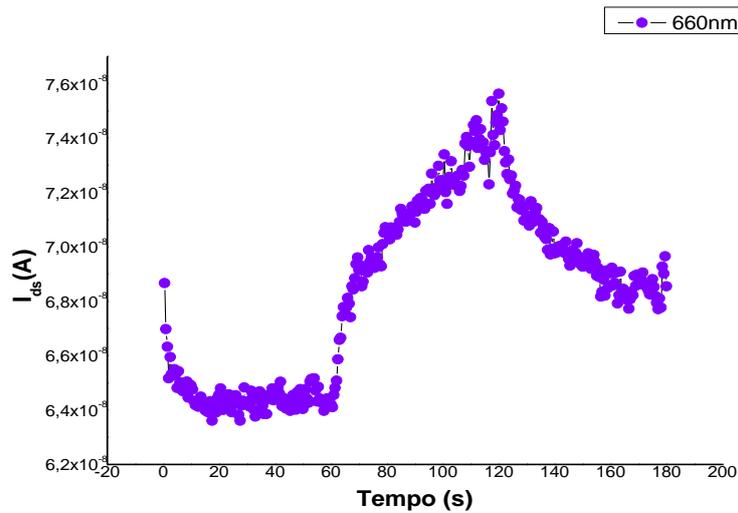


Figura 7: Andamento della corrente I_{DS} in funzione del tempo, per un OFET realizzato con 6T illuminato a 660 nm. Il campione è al buio per il primo minuto, poi illuminato per il successivo minuto, ed infine posto nuovamente al buio per un altro minuto. La corrente evolve lentamente quando il campione è illuminato.

Nel secondo caso (figura 8), si osserva un repentino cambiamento di circa un ordine di grandezza nell'istante in cui la radiazione incide sul dispositivo, ed un seguente assestamento più modesto a seguito della cessazione della radiazione.

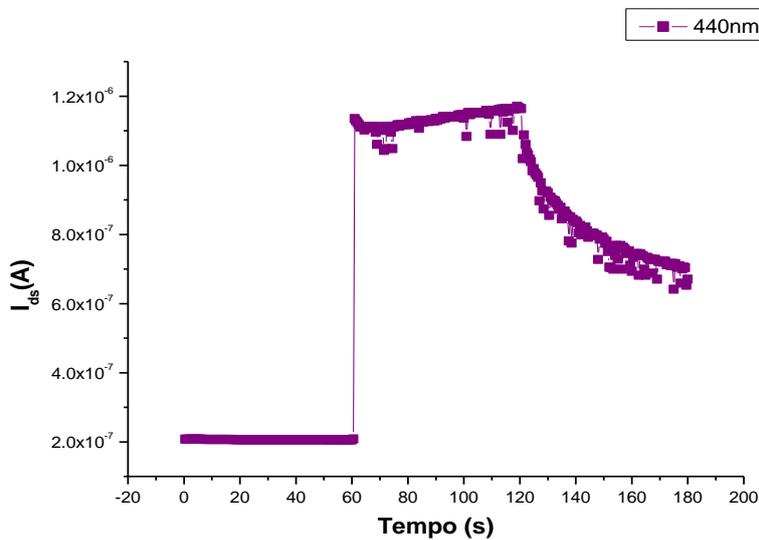


Figura 8: Andamento della corrente I_{DS} in funzione del tempo, per un OFET realizzato con 6T illuminato a 440 nm. In questo caso, la corrente evolve in maniera repentina quando il campione è illuminato.

Le misure sono state eseguite facendo variare la lunghezza d'onda da 720 nm fino a 400 nm, con passo di 20 nm. Tutte le misure effettuate sul OFET di T6 sono mostrate nelle figure che seguono, suddivise in relazione al diverso tipo di andamento osservato con la lunghezza d'onda.

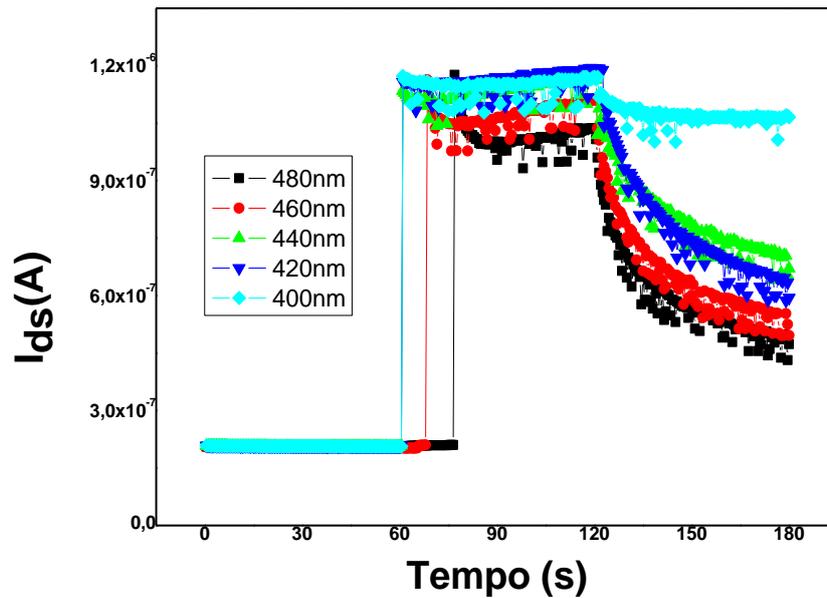


Figura 9: Misure di fotocorrente del campione di 6T illuminato da radiazione da 400 nm a 480 nm.

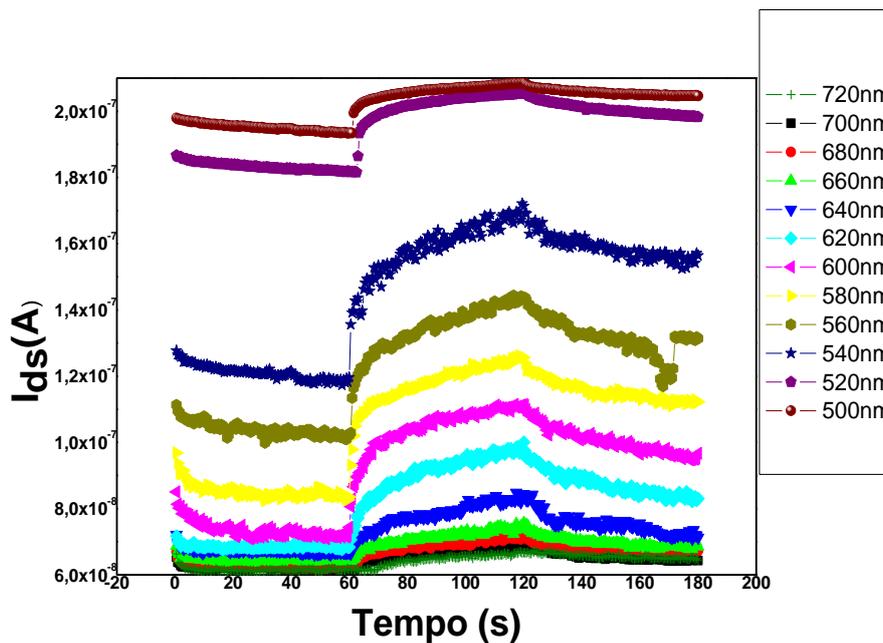


Figura 10: Misure di fotocorrente del campione di T6 illuminato da radiazione da 500 nm a 720 nm.

L'andamento in figura 10 lascia supporre la presenza di stati trappola che vengono eccitati dalla radiazione. Le curve presentano valori iniziali con corrente di volta per volta più alta, perché tra una misura e la successiva restano cariche accumulate all'interfaccia semiconduttore-isolante di gate, le quali possono contribuire alla conduzione.

Per luce con lunghezza d'onda intorno ai 480 nm, l'andamento della corrente cambia notevolmente (figura 9). Infatti, è evidente il rapido aumento della corrente nell'istante in cui il dispositivo viene illuminato. Questo porta a supporre che ci siano molte cariche fotogenerate che contribuiscono alla conduzione, e che quindi ci si trova ad eccitare stati sopra gap. Poiché l'energia di gap è una soglia, superata la quale si ha un

netto aumento della conducibilità, l'ipotesi riguardo le cariche fotogenerate viene confermata dall'osservazione dello spettro del 6T, il quale dà informazioni dirette sull'ampiezza del divario energetico nel 6T [5].

Misure di fotocorrente: campione di perilene PDI-8CN2

L'analisi di spettroscopia di fotocorrente è stata condotta in aria a temperatura ambiente, polarizzando il dispositivo e misurando la corrente in funzione del tempo. Le misure sono state eseguite tenendo il campione al buio per il primo minuto, poi illuminato per il minuto successivo e poi nuovamente al buio. Questo per diverse lunghezze d'onda di illuminazione, partendo da 700 nm fino a 400 nm con passo di 50 nm. Per la polarizzazione, sono stati scelti due punti di lavoro.

Il primo punto è con tensione di gate nulla e tensione di drain a 35 V (figura 11).

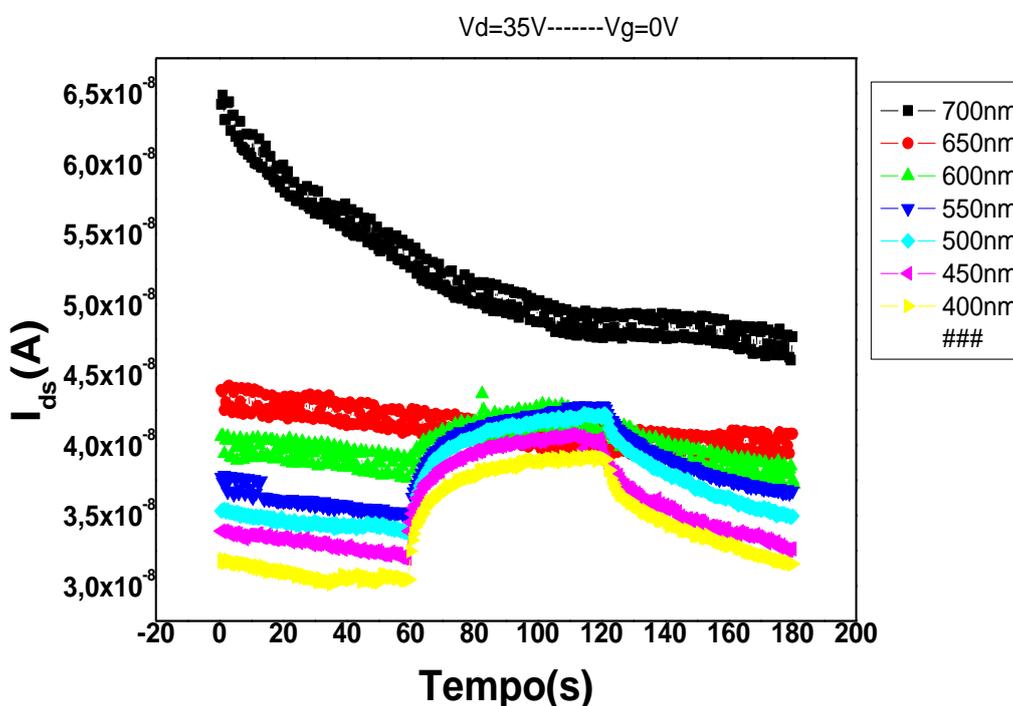


Figura 11: Misure di fotocorrente per OFET di perilene PDI-8CN2, con punto di lavoro a tensione di gate 0 V e tensione di drain 35 V.

Come si osserva dalla figura 11, gli effetti della luce intervengono solo quando il campione è illuminato da radiazione al di sotto dei 600 nm (figura 12). Per lunghezze d'onda maggiori, si osserva un andamento decrescente della corrente nel tempo, dovuto essenzialmente a fenomeni di stress causati dal fatto che il dispositivo è polarizzato ad un fissato valore della tensione di gate e mantenuto in tali condizioni durante la misura. Questo risultato è coerente con lo spettro di assorbimento del PDI-8CN2 (figura 6).

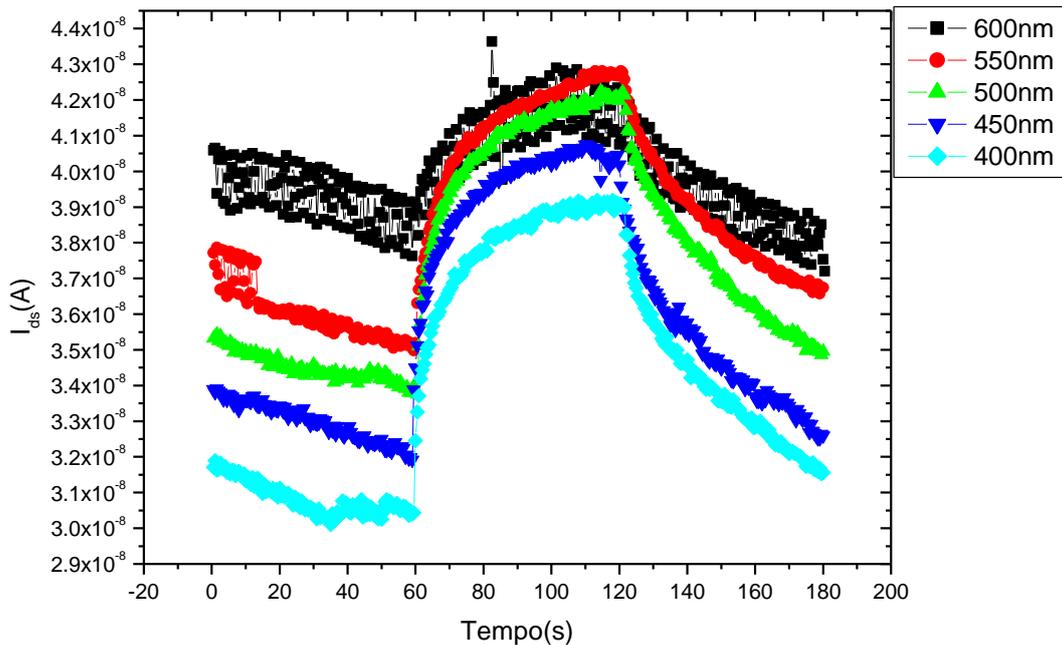


Figura 12: Fotocorrente in OFET di PDI-8CN2, per luce con lunghezza d'onda inferiore a 600 nm.

A differenza delle misure effettuate sul campione 6T, in questo caso non si ritrova un effetto fotodinamico "veloce". Probabilmente, ciò è dovuto all'esposizione all'aria, che influenza le proprietà del trasporto di carica. Si possono ipotizzare due cause: la prima è dovuta all'assorbimento e alla diffusione di ossigeno [4] nel materiale, rafforzati dalla presenza di luce, con un effetto reversibile; la seconda è legata alla presenza di acqua, che può diffondere attraverso gli spazi vuoti tra i grani e può essere incorporata cambiando la morfologia del film. La presenza di acqua può indurre la formazione di siti trappola che, a causa della natura polare dell' H_2O , portano ad una maggiore interazione con i portatori di carica, ed aumentano il disordine energetico nell'interazione tra carica e dipolo.

I risultati ottenuti suggeriscono che l'esposizione prolungata all'aria del dispositivo, durante il suo funzionamento, induce a modificazioni significative nella struttura e nelle proprietà elettriche degli stati eccitati, modificazioni che alterano permanentemente le caratteristiche del trasporto elettrico. Da ciò consegue che l'assorbimento di ossigeno e acqua sia una delle cause della formazione dei siti di trappola permanenti.

Il secondo punto di lavoro scelto fissa sia la tensione di gate sia quella di drain a 35 V, portando il dispositivo in saturazione. Le misure di fotocorrente sono mostrate in figura 13.

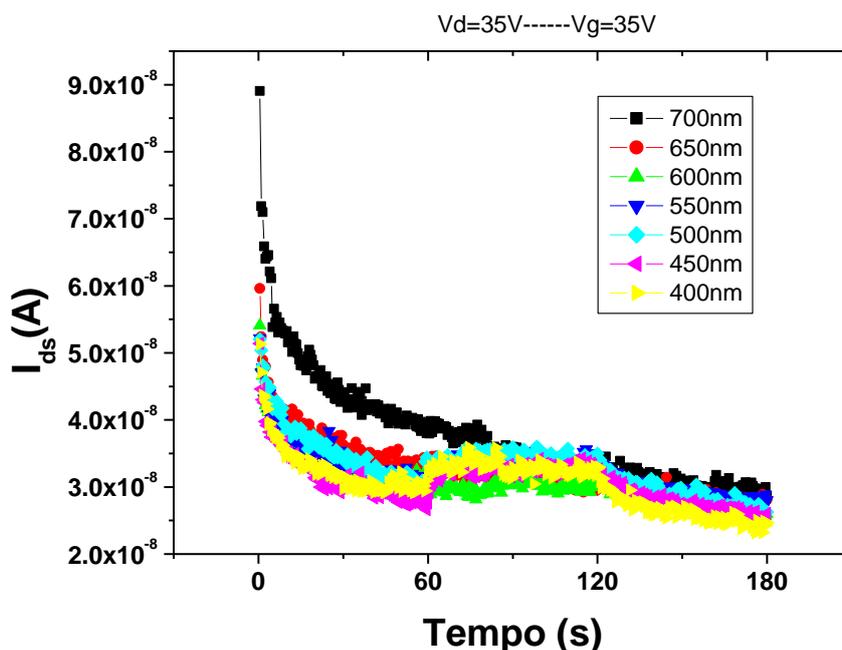


Figura 13: Misure di fotocorrente per OFET di perilene PDI-8CN2, con polarizzazione in saturazione (punto di lavoro a tensione di gate 35 V e tensione di drain 35 V).

Dalla figura, si osserva un livello di corrente più alto (per ogni lunghezza d’onda) rispetto alle misure fatte a gate a 0 V. Inoltre, l’effetto della luce risulta meno evidente, ed apprezzabile solo a lunghezze d’onda più basse di 550 nm.

Per investigare la cinetica delle cariche generate dalla radiazione luminosa, è stata effettuata una ulteriore misura (figura 14). Un OFET basato su semiconduttore perilene PDI-8CN2, è stato polarizzato a tensione di gate di 0 V e tensione di drain di 20 V, tenendolo al buio per un minuto, per permetterne il rilassamento. Poi, il dispositivo è stato illuminato con una radiazione a 500 nm per 20 minuti, osservando dapprima un notevole aumento della corrente di canale e poi un decadimento circa lineare, nonostante l’illuminazione. Quindi, l’OFET è stato posto di nuovo al buio per altri 20 minuti, durante i quali si osserva un decadimento esponenziale della corrente. Infine, il campione è stato nuovamente illuminato per ulteriori 3 minuti, durante i quali si osserva un aumento della corrente, che sembra tendere al valore raggiunto al termine del tratto circa lineare di rilassamento della precedente fase di illuminazione.

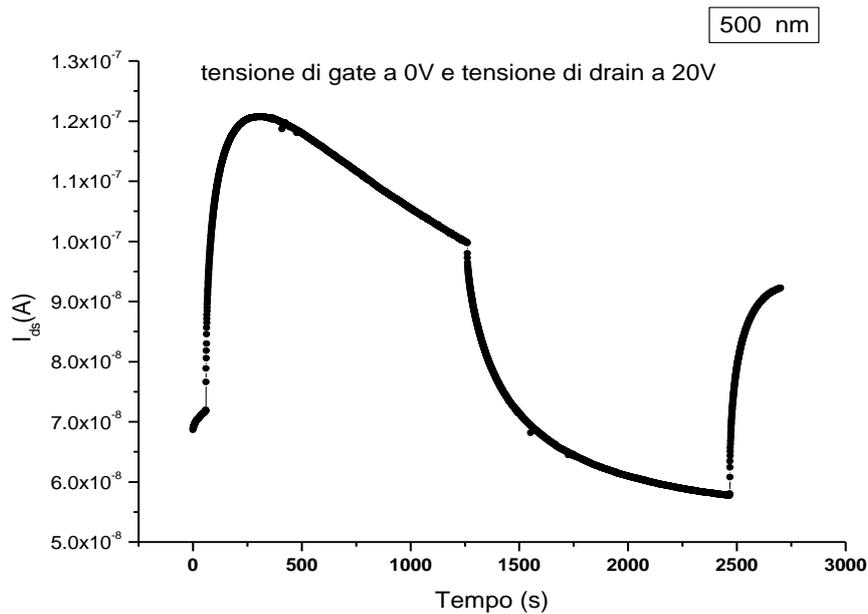


Figura 14: Misura di fotocorrente effettuata su un OFET con semiconduttore perilene PDI-8CN2, polarizzato a tensione di gate di 0 V e tensione di drain a 20 V. In questa misura, il campione è stato posto al buio per un minuto, illuminato per 20 minuti con una radiazione a 500 nm, poi posto nuovamente al buio per altri 20 minuti, ed infine illuminato per 3 minuti.

Dall'analisi di tale misura, si può supporre che l'effetto della radiazione incidente, oltre a generare portatori, estraendoli dai siti trappola di cattura in cui erano bloccati, o fotogenerandone direttamente nel semiconduttore, crea a sua volta delle trappole che hanno una cinetica diversa rispetto a quella dei portatori. Si può supporre quindi l'esistenza di due tipi di trappole: per tempi brevi, si ha che la maggior parte della carica intrappolata viene rapidamente recuperata, mentre, per tempi lunghi, la cinetica di recupero è lenta e, a tutti gli effetti, può essere considerata irreversibile: questo può spiegare l'andamento che sembra tendere verso il valore della corrente raggiunto nella fase di rilassamento, durante l'illuminazione. Ciò porta a concludere che esistano almeno due tipologie di trappole, una lenta e l'altra veloce.

Studi teorici [6] affermano che, riuscendo a separare il comportamento delle trappole veloci da quello delle trappole lente, si può giungere alla conclusione che queste ultime non si trovano né all'interfaccia, né nel dielettrico, bensì nel semiconduttore, e suggeriscono che abbiano origine in zone particolarmente disordinate del materiale.

2. *Misure di spettroscopia di generazione di seconda armonica su materiali e dispositivi organici*

In questa attività si è analizzato il comportamento di materiali semiconduttori organici, ed in particolare delle loro interfacce, tramite uno dei metodi dell'ottica non lineare: la spettroscopia di generazione di seconda armonica (SHG, Second Harmonic Generation).

Questo metodo consiste nell'irraggiare un materiale con luce di forte intensità ed opportuna lunghezza d'onda, in modo che all'interno del materiale stesso i fotoni si convertano in fotoni di energia doppia di quella iniziale, cioè si ottengano fotoni con lunghezza d'onda dimezzata, o frequenza doppia (seconda armonica), rispetto ai fotoni incidenti.

Non tutti i materiali presentano questo comportamento, ma soltanto una ristretta classe di cristalli non lineari con struttura noncentrosimmetrica. Ed inoltre, anche quando è presente, la non linearità del

secondo ordine è estremamente debole [8]. Quindi, un elemento chiave di questa tecnica è il poter disporre di luce di intensità sufficiente affinché, nella radiazione in uscita dal materiale, si evidenzia la presenza della riga spettrale attivata dal comportamento non lineare del materiale illuminato. Tale eccitazione si ottiene tramite un laser.

In particolari condizioni, anche materiali che normalmente non presentano il fenomeno di generazione di seconda armonica possono evidenziarlo: quando sono coinvolte delle interfacce, e quando i materiali sono sottoposti ad alti campi elettrici statici.

La presenza della discontinuità generata da una interfaccia fa perdere la simmetria della struttura del materiale, presente invece nel bulk. Inoltre, in particolare per i materiali organici, la giunzione che si può generare ad una interfaccia tra materiali diversi produce un campo elettrico di built-in e quindi una regione di carica spaziale (SCR: Space Charge Region), in cui è presente un campo di dipolo non nullo che dipende dal doppio della frequenza del segnale di eccitazione applicato al campione. In questo contesto, la SHG diventa uno strumento molto importante per lo studio delle superfici e delle interfacce.

Le analisi di spettroscopia SHG sono state condotte su film di perilene (PDI8-CN2) (figura 15) depositati su vetro.

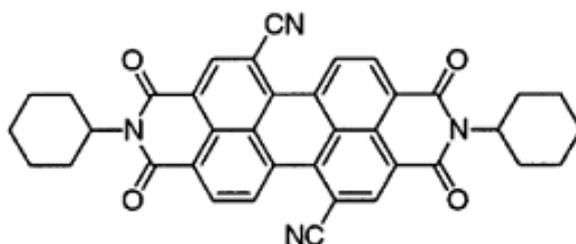


Figura 15: Struttura molecolare del perilene PDI8-CN2.

L'apparato di misura comprende:

- un laser impulsato Nd:YAG, accoppiato ad un cristallo generatore di armonica, per agire da pompa per il successivo oscillatore;
- un oscillatore ottico parametrico, per variare con continuità, nell'intervallo 1064-1400 nm, la lunghezza d'onda della radiazione incidente sui campioni;
- un sistema ottico, per polarizzare e focalizzare la luce sui campioni;
- un secondo sistema ottico, per inviare il segnale di risposta dei campioni verso un monocromatore;
- un fotomoltiplicatore, per convertire il segnale luminoso in una tensione;
- un oscilloscopio, per misurare l'uscita del fotomoltiplicatore.

Spettroscopia SHG: film di perilene PDI8-CN2

Utilizzando luce polarizzata per eccitare un materiale e variando l'angolo di polarizzazione, è possibile ottenere informazioni sulla sua struttura elettronica [9], poiché angoli diversi del piano di oscillazione del campo elettrico della luce possono eccitare diversamente gli elettroni degli orbitali "s" o "d".

Nei mezzi isotropi, il campo elettrico della luce riflessa risulta polarizzato parallelamente al piano di incidenza, cioè presenta polarizzazione "p" qualsiasi sia la polarizzazione della luce incidente (o "s", o "p"). La presenza di componente "s" nella luce riflessa farebbe concludere che la superficie analizzata sia costituita da un materiale non isotropo.

Il segnale di seconda armonica misurato in riflessione su un campione di perilene, al variare dell'angolo α di polarizzazione (figura 16) mostra i bassi valori della componente "s" rispetto a quella "p". Le curve di fit (in rosso in figura) sono state calcolate tenendo in conto la geometria e le simmetrie del sistema; le espressioni che si ricavano per esse sono:

$$I_{\alpha p} \approx (B \sin^2(\alpha) + C \cos^2(\alpha))^2$$

$$I_{\alpha s} = A \sin^2(2\alpha)$$

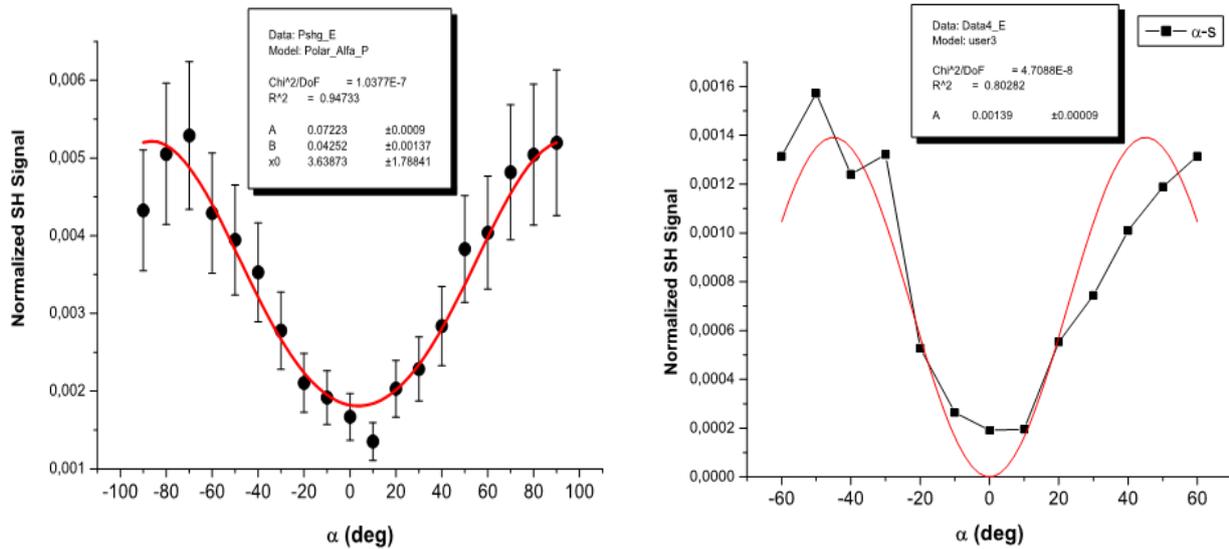


Figura 16: (sinistra) Componente “p” e (destra) componente “s” del segnale di seconda armonica riflesso per un campione di perilene, al variare dell’angolo di polarizzazione della luce incidente. La componente “s”, come atteso, risulta molto più piccola della componente “p”, a parità di polarizzazione incidente. I segnali sono normalizzati rispetto al quadrato dell’energia incidente.

Analizzando il segnale di seconda armonica in funzione della lunghezza d’onda di eccitazione (figura 17), si nota la presenza di un picco per eccitazione a circa 1100 nm. Consideriamo lo spettro di assorbimento del perilene (figura 6). Il picco a circa 555 nm è dovuto alla presenza dei gruppi ciano (CN) perché, nei materiali organici, la presenza di un picco di assorbimento ad energie minori di quelle del picco principale indica la presenza di stati localizzati all’interno del energy gap, dovuti a droganti o difetti del materiale [10]. Se si considerano insieme gli spettri dei segnali di seconda armonica (SHG), terza armonica (THG) ed assorbimento del perilene, riportati in funzione della lunghezza d’onda del singolo fotone coinvolto nella transizione a due fotoni ($\lambda/2$) (figura 18), si deduce che il contributo più importante per i segnali, cioè la non linearità dominante nei segnali SH e TH, è dovuto proprio alla transizione contemporanea di due fotoni a circa 550 nm, in corrispondenza del picco di assorbimento a più bassa energia prodotto dalla presenza dei gruppi CN che agiscono come un drogante del materiale.

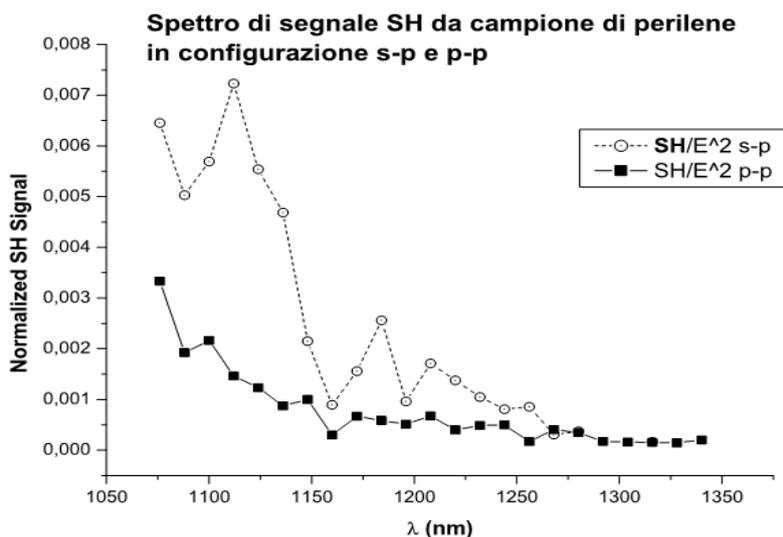


Figura 17: Andamento dello spettro del segnale di seconda armonica di un campione di perilene in funzione della lunghezza d’onda di eccitazione e normalizzato rispetto al quadrato dell’energia incidente. Le due configurazioni di misura indicate sono relative alle orientazioni del polarizzatore e dell’analizzatore.

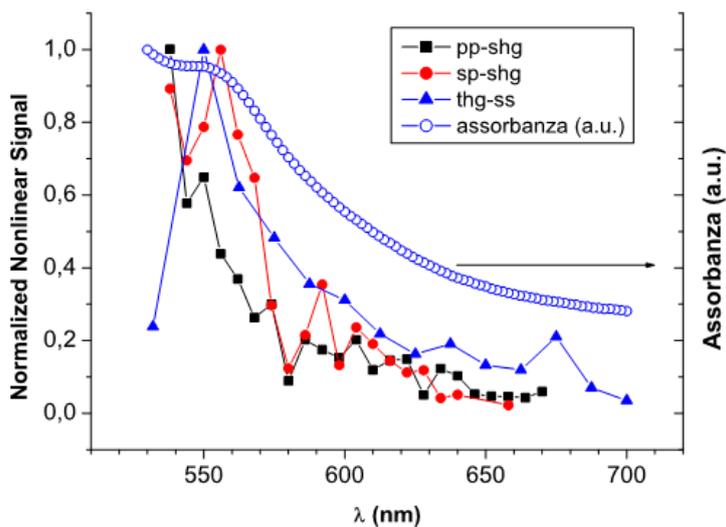


Figura 18: Andamento degli spettri dei segnali di seconda armonica (per due configurazioni di polarizzazione), terza armonica (THG) ed assorbimento di un campione di perilene. I segnali sono normalizzati ciascuno rispetto al proprio massimo nella banda considerata.

L’analisi spettroscopica del segnale di seconda armonica può fornire una indicazione delle risonanze del sistema investigato, e quindi stabilire le lunghezze d’onda della luce incidente che possono produrre una risposta apprezzabile del segnale non lineare.

Considerando il segnale SH in funzione della polarizzazione della luce incidente, si possono derivare informazioni sulla simmetria del materiale. Infatti, le misure effettuate in questo lavoro hanno mostrato l’accordo con il modello che descrive la polarizzazione di un mezzo isotropo.

Utilizzando queste misure insieme allo spettro di assorbimento del materiale, è poi possibile individuare il tipo di transizione che provoca le risonanze d’interfaccia. Nel caso qui descritto, si è osservato un andamento risonante a circa 1100 nm della luce incidente, e 550 nm del segnale SH. La corrispondenza di questo valore con un picco nello spettro di assorbimento del materiale indica una risonanza a due fotoni.

Conclusioni

Sono state effettuate misure di fotocorrente spettrale risolta nel tempo e misure di spettroscopia di generazione di seconda armonica su materiali semiconduttori organici.

Le misure di corrente fotogenerata sono state condotte su strutture OFET ed hanno permesso di osservare diversi comportamenti dei materiali semiconduttori utilizzati al variare della lunghezza d'onda della luce incidente, mettendo in mostra anche effetti dovuti alla presenza di ossigeno ed acqua nei materiali, ed individuando meccanismi indotti dall'esposizione prolungata alla luce che possono peggiorare il funzionamento di un dispositivo nel tempo.

L'analisi spettroscopica del segnale di seconda armonica è stata svolta su di film di un semiconduttore organico ed ha consentito di ricavare informazioni sui meccanismi coinvolti nell'attivazione del comportamento non lineare, sulla presenza di eventuali impurezze o droganti che provocano stati all'interno dell'energy gap, e su quale tipo di transizione provochi le risonanze d'interfaccia.

Nella prospettiva di utilizzare un materiale semiconduttore organico per applicazioni fotovoltaiche, questi tipi di analisi permettono di ottenere importanti informazioni sul suo comportamento e quello delle sue interfacce quando viene sottoposto ad illuminazione, sulla sua struttura elettronica, e su alcuni meccanismi di degrado delle prestazioni dei dispositivi che lo utilizzino.

Si prevede in futuro di sperimentare queste tecniche anche su altri materiali interessanti per le applicazioni OPV, e su dispositivi realizzati con essi.

Riferimenti bibliografici

- [1] R. Farchioni, G. Grosso, "Organic Electronic Materials", Springer-Verlag, Berlin (2001).
- [2] G. Horowitz, "Organic thin-film transistors: from theory to real devices", *J. Mater. Res.* 19 (7) (2004), 1946-1962.
- [3] R. H. Bube, "Photoconductivity of Solids", John Wiley & Sons, New York (1960).
- [4] Yong-Young Noh, Jieun Ghim, Seok-Ju Kang, Kang-Jun Baeg, and Dong-Yu Kim, "Effect of light irradiation on the characteristics of organic field-effect transistors", *Journal Of Applied Physics* 100, 094501 (2006).
- [5] J. Kalinowski, W. Stampor, P. Di Marco, F. Garnier, "Photogeneration of charge in solid films of alpha-sexithiophene", *Chemical Physics* 237 (1-2) (1998), 233-243.
- [6] M. Barra, F. Bloisi, A. Cassinese, F. V. Di Girolamo, and L. Vicari, "Photoinduced long-term memory effects in n-type organic perylene transistors", *Journal Of Applied Physics* 106 (12), 126105 (2009).
- [7] Chen-Chia Chen, Mao-Yuan Chiu, Jeng-Tzong Sheu, and Kung-Hwa Wei, "Photoresponses and memory effects in organic thin film transistors incorporating poly(3-hexylthiophene)/CdSe quantum dots", *Applied Physics Letters* 92 (14), 143105 (2008).
- [8] Michiel J. A. de Dood, "Second-harmonic generation", Huygens Laboratorium 909a (2006).
- [9] W. Hubner, K. H. Bennenmann, K. Bohmer, "Theory for the nonlinear optical response of transition metals: Polarization dependence as a fingerprint of the electronic structure at surfaces and interfaces", *Phys. Rev. B* 50 (23), 17597-17605 (1994).
- [10] W. R. Salaneck, I. Lundström, and B. Rånby (editors), "Nobel Symposium in Chemistry: Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure", Oxford University Press, Oxford (1993).

Appendice

Curriculum scientifico del gruppo di ricerca

Prof. Pasqualino Maddalena

Department of Physical Sciences,
University "Federico II" Naples
Tel.: 0039 081 676126
e-mail: pasmad@fisica.unina.it

Pasqualino Maddalena si è laureato in Fisica con lode nel 1979. Dal 1984 afferisce al Dipartimento di Scienze Fisiche dell'Università di Napoli Federico II (1984-1992 come ricercatore in Struttura della Materia; 1992-2002 come professore associato di Fisica Sperimentale; dal 2002 come professore ordinario).

I suoi principali interessi scientifici sono rappresentati dalla investigazione ottica delle proprietà di superfici e/o interfacce, delle interazioni gas-nanostrutture e fenomeni ottici non lineari. In passato si è occupato di plasmoni di superficie all'interfaccia metallo-dielettrico, ottica non-lineare di cristalli liquidi, proprietà termiche e ottiche del silicio poroso e fenomeni di trasporto in silicio amorfo. Attualmente si occupa di generazione di seconda armonica in cristalli fotonici unidimensionali, analisi di superfici mediante spettroscopia di seconda armonica, modifiche di proprietà di emissione di ossidi metallici nanostrutturati in presenza di gas, proprietà fotoconduttive di film di nanotubi di carbonio e applicazioni di microscopia ottica a scansione (confocale e SNOM).

Riveste, al momento, la carica di Direttore del Dipartimento di Scienze Fisiche.

E' autore o coautore di oltre 130 pubblicazioni su riviste scientifiche internazionali.

STEFANO LETTIERI

Ricercatore CNR a tempo indeterminato presso l'Istituto CNR-SPIN, UOS Napoli.

- Dottorato di Ricerca in Fisica Fondamentale ed Applicata conseguito in Marzo 2001 presso il Dipartimento di Scienze Fisiche dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II". Titolo della tesi: *"Optical properties of materials of interest for optoelectronics"*.
- Laurea in Fisica conseguita con votazione 110/110 e lode conseguita nel Febbraio 1997 presso l'Università degli Studi di Napoli "Federico II". Titolo della tesi *"Proprieta' ottiche non lineari in un filo quantico"*, relatore prof. Giuseppe Iadonisi.

Attività di ricerca svolte

Le sue attività di ricerca, svolte presso il gruppo di Ottica dei Materiali coordinato dal prof. P. Maddalena, riguardano lo studio di materiali di interesse per la sensoristica e la fotonica. Nel corso della sua attività di ricerca ha svolto prevalentemente attività sperimentale centrata sull'indagine delle proprietà fisiche dei materiali tramite tecniche ottiche tradizionali e avanzate; ha inoltre svolto lavoro di tipo teorico-computazionale sulle proprietà ottiche nonlineari risonanti in semiconduttori. E' stato co-relatore di numerose tesi di laurea. Nell'ambito delle attività del gruppo di Ottica dei Materiali ha partecipato a diversi progetti di ricerca MIUR e CNR, collaborando con differenti gruppi di ricerca (Univ. Brescia e Ferrara, Pol. Torino, INRIM Torino, Enea - Portici). In particolare si è occupato delle seguenti problematiche:

- i. Effetti ottici non-lineari in silicio nanostrutturato
- ii. Studio teorico delle nonlineari ottiche risonanti in semiconduttori bulk e a dimensionalità ridotta.



- iii. Proprietà termiche del silicio poroso
- iv. Generazione di seconda armonica in cristalli fotonici unidimensionali
- v. Poling e generazione di seconda armonica in polimeri fotonici *side-chain*
- vi. Caratterizzazione ottica di silicio amorfo e micro-cristallino
- vii. Interazioni gas-nanostrutture di ossidi metallici semiconduttivi
- viii. Spettroscopia di seconda armonica su materiali organici e inorganici