



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

**ESTUDIO QUÍMICO-FÍSICO DE PROPIEDADES  
INTRA- E INTERMOLECULARES QUE AFECTAN AL  
TRANSPORTE DE CARGA EN TRANSISTORES  
ORGÁNICOS DE EFECTO CAMPO**

**IRATXE ARRECHEA MARCOS**

*Tesis Doctoral 2019*

**DIRECTORES:**

*D. Juan Teodomiro López Navarrete y D<sup>a</sup>. Rocío Ponce Ortiz*

**PROGRAMA DE DOCTORADO:**

*Química y Tecnologías Químicas. Materiales y Nanotecnología*

**FACULTAD DE CIENCIAS:**

*Departamento de Química-Física*



UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

AUTOR: Iratxe Arrechea Marcos

 <http://orcid.org/0000-0002-9673-138X>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización

pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): [riuma.uma.es](http://riuma.uma.es)





UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

D. Juan Carlos Otero Fernández de Molina, Catedrático de Universidad y Director del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga,

Certifica:

Que la memoria presentada por Iratxe Arrechea Marcos bajo el título “Estudio químico-físico de propiedades intra- e intermoleculares que afectan al transporte de carga en transistores orgánicos de efecto campo” para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizada bajo la dirección de los Doctores D. Juan Teodomiro López Navarrete y D<sup>a</sup>. Rocío Ponce Ortiz en el Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga.

Y para que conste, firma el presente certificado en Málaga a 25 de septiembre de 2018.

Fdo.: Juan Carlos Otero Fernández de Molina







UNIVERSIDAD  
DE MÁLAGA

D. Juan Teodomiro López Navarrete, Catedrático del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga y D<sup>a</sup>. Rocío Ponce Ortiz, Profesora Titular del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga,

Certifican:

Que la memoria presentada por Iratxe Arrechea Marcos bajo el título "Estudio químico-físico de propiedades intra- e intermoleculares que afectan al transporte de carga en transistores orgánicos de efecto campo" para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizada bajo nuestra dirección en los laboratorios del Departamento de Química Física y en el Servicio de Espectroscopía Vibracional del Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga.

Considerando que constituye una Tesis Doctoral, autorizamos mediante este escrito la presentación y defensa de la misma en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga.

Y para que conste, firman el presente certificado en Málaga a 25 de septiembre de 2018.

Fdo.: J. T. López Navarrete

Fdo.: R. Ponce Ortiz





# Agradecimientos

“Como yo no tengo suerte”.

Los que me conocen saben que es una frase a la que recurro con frecuencia. Frase totalmente verídica. Aunque también, he de decir, que únicamente atribuible a juegos de azar, ya que utilizarla en otros aspectos de mi vida sería totalmente injusto.

Me siento afortunada al pensar que me adjudicaron una FPI estando embarazada. Gracias Teo, gracias por esta grandísima oportunidad. Gracias por acogerme en tu grupo, y por ser mi Director de Tesis. Gracias por los momentos compartidos en mi despacho, boli y papel en mano, explicándome conceptos de espectroscopía, de cálculos teóricos, etc. Sé que he sido una privilegiada. Gracias por preocuparte por mí, por tu apoyo y por tu cercanía.

También me siento súper afortunada de tener como Directora a Rocío, ¿se puede tener más suerte? Creo que no. Millones de gracias por todo, cuando digo todo, quiero decir TODO. A nivel profesional y personal. Gracias por guiarme y por acompañarme. Gracias por enseñarme sin filtros, por contagiarme tu pasión por la investigación. Gracias por esta última etapa, por tu boli rojo, por los fines de semana y festivos dedicados a esta Tesis.

Suerte de caer en este grupo de investigación, con personas como Víctor y M<sup>a</sup> Carmen. Gracias por estar ahí, por dedicarme tiempo aun cuando no lo teníais. Sois de esas personas de las que me gusta estar rodeada. Siempre con una sonrisa, siempre pensando en los demás antes que en vosotros mismos. Hacéis la vida de los que os rodean más fácil, más llevadera. Gracias M<sup>a</sup> Carmen por cuidarme cuando Rocío no estaba y por la revisión de esta Tesis.

Gracias al resto del grupo, en especial a Cristina, ya que por su “culpa” empezó todo esto, y a Guzmán, mi pareja de baile estos cuatro años.

Gracias a los viejos: Zafra y María, y a los jóvenes: Alexandra, Sara, Sergio, Irene, Abel y Samara. A los que no están, pero siguen formando parte de esto: Rafa, Paula, Belén y Estefanía. A Iván, que oficialmente no es del grupo, pero al que hemos adoptado.

Gracias también al resto de profesores del grupo: Joaquín, Javier, y en especial a Juan. Gracias por dejarme trabajar en algunos de tus proyectos. Gracias por la confianza depositada en mí. Pero, sobre todo, gracias por estar siempre disponible cuando tenía dudas.

No puedo olvidarme del resto del Departamento: Juan Carlos Otero, Juan Soto, Isabel, Juan Antonio, Rosa, Paco, Cristina Ruano, Jessica, Cristina López, Jose y Lourdes. Me he sentido desde el principio como en casa, y eso es gracias al buen rollo que se respira en este Departamento. Gracias a todos. Agradecer también a los del SCAI, en especial a José M<sup>a</sup>, Laura y Manoli.

Además, me gustaría dar las gracias a los grupos que han hecho posible esta Tesis sintetizando los compuestos. En especial al Prof. José Luis Segura, y a sus estudiantes: Alberto, Paula y Alejandro. Gracias también al Prof. Tae-Hyun Kim por los polímeros, y gracias al Prof. Xugang Guo, por sus compuestos tipo escalera.

Agradecer también a la Prof. Natalie Stingelin por permitirme pasar dos meses en su grupo en el Imperial College en Londres. Fue una experiencia profesional y personal inigualable. Gracias a todo su grupo por la excelente acogida, en especial a Giovanni María Matrone, y a mis amigos Mervin y David por esos buenos ratos en el laboratorio.

Saliendo ya del ámbito de la universidad, tengo también muchísimo que agradecer. Aquí sí que soy realmente afortunada.

Gracias a mis amigos Bea y David por hacer de chóferes y canguros. Gracias además por esta portada. Sin ti, Bea, seguro que sería muchísimo más fea.

Gracias a los abuelos. Al abuelo Antonio por hacer de chófer, al tío por esos paseos de dos horas. Gracias a las súper abuelas, a la abuela Rafi y a la abuela Begoña, por cuidar de mis peques mejor que yo misma.

Por último, agradecer a mi mayor apoyo, Antonio. Gracias por quererme, por aguantarme, por estar ahí. Gracias por mis peques, son lo mejor de mi vida. A ellos, a mi chica (¡qué suerte una niña!) y a mi rubio, tengo que agradecerles el levantarme cada día con una sonrisa. Desde que estáis en mi vida, soy infinitamente más feliz. Perdón por tantas horas separados, gran parte de culpa la tiene esta Tesis, pero ya queda menos para terminarla, lo prometo. Perdón por no estar para daros los buenos días, perdón por no poder ir a recogeros al cole, al baile, al inglés, etc. Nada me gusta más que estar con vosotros, y espero que el tiempo que pasamos juntos compense las ausencias. Os quiero, y vosotros sois sin duda mi mayor logro, los que hacéis que la frase con la que abro este apartado de agradecimientos carezca totalmente de sentido en mi vida.



# ÍNDICE GENERAL

---

## Bloque 1. INTRODUCCIÓN

1.1	Motivación .....	1
1.2	Semiconductores en electrónica .....	4
1.2.1	Semiconductores orgánicos .....	7
1.3	Aplicaciones de los semiconductores orgánicos: transistores orgánicos de efecto campo .....	9
1.3.1	Componentes y configuraciones de un OFET .....	10
1.3.2	Funcionamiento de un OFET .....	17
1.3.3	Caracterización de un OFET .....	22
1.3.4	Mecanismos de transporte de carga en semiconductores orgánicos .....	23
1.3.5	Parámetros de los semiconductores orgánicos que afectan al transporte de carga .....	25
1.3.6	Materiales utilizados habitualmente en OFETs .....	28
1.4	Objetivos y materiales a estudio .....	42
1.5	Bibliografía .....	47

## Bloque 2. METODOLOGÍA

2.1	Introducción .....	61
2.2	Técnicas espectroscópicas .....	62
2.2.1	Espectroscopía electrónica de absorción .....	63
2.2.2	Espectroscopía electrónica de emisión de fluorescencia .....	64
2.2.3	Espectroscopía vibracional Raman .....	65
2.3	Técnicas electroquímicas .....	66



2.3.1	Voltamperometría cíclica .....	67
2.4	Cálculos químico-cuánticos.....	68
2.5	Fabricación y caracterización eléctrica de OFETs .....	72
2.5.1	Fabricación de OFETs .....	73
2.5.2	Caracterización eléctrica .....	76
2.6	Caracterización del semiconductor .....	77
2.7	Bibliografía .....	80

### Bloque 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1	Capítulo I: Semiconductores orgánicos basados en derivados de oligotiofeno-naftalimida: efecto del solapamiento de orbitales moleculares en el transporte de carga.....	85
	Capítulo I-A. Influencia de la deslocalización de los orbitales moleculares frontera en el transporte de carga .....	91
1.1	Introducción .....	91
1.2	Estructura electrónica .....	93
1.2.1	Espectros de absorción y cálculos TD-DFT .....	93
1.2.2	Diagrama de niveles energéticos .....	95
1.2.3	Electroquímica .....	97
1.3	Estructura molecular .....	99
1.3.1	Cálculos DFT de geometrías moleculares .....	99
1.3.2	Espectroscopía Raman .....	102
1.3.3	Cálculo de energías internas de reorganización .....	106
1.4	Caracterización morfológica y eléctrica de láminas delgadas .....	107
1.4.1	Caracterización morfológica de láminas delgadas .....	108
1.4.2	Caracterización eléctrica .....	109



Capítulo I-B: Estudio de la agregación molecular controlada por interacciones anfifílicas o lipofílicas.....	113
1.1 Introducción .....	113
1.2 Estructura electrónica .....	115
1.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT... ..	115
1.2.2 Espectros de fluorescencia.....	120
1.2.3 Electroquímica.....	121
1.3 Estructura molecular .....	123
1.3.1 Cálculos DFT de geometrías moleculares.....	123
1.3.2 Cálculos DFT de agregados moleculares .....	124
1.3.3 Cálculo de energías internas de reorganización y de integrales de transferencia. ....	126
1.4 Caracterización morfológica y cristalográfica de láminas delgadas.....	128
Bibliografía.....	132
3.2 Capítulo II: Semiconductores orgánicos basados en uniones de dicetopirrolpirrol y tiofeno: efecto del perfil de conjugación del esqueleto conjugado en el transporte de carga.....	137
1.1 Introducción .....	137
1.2 Estructura electrónica.....	145
1.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT.....	145
1.2.2 Electroquímica.....	149
1.3 Estructura molecular .....	151
1.3.1 Espectroscopía Raman.....	151
1.4 Caracterización morfológica y eléctrica .....	153
1.4.1 Caracterización morfológica.....	153
1.4.2 Caracterización eléctrica .....	155
Bibliografía.....	160



3.3	Capítulo III: Semiconductores isoméricos de un polímero conjugado D-A unido por un grupo azina: efecto de la isomerización sobre las propiedades de transporte de carga .....	165
	1.1 Introducción .....	165
	1.2 Estructura electrónica .....	169
	1.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT .....	169
	1.2.2 Diagrama de niveles energéticos.....	170
	1.3 Estructura molecular .....	172
	1.3.1 Cálculos DFT de geometrías moleculares.....	172
	1.3.2 Espectroscopía Raman .....	173
	1.3.3 Cálculo de energías internas de reorganización .	175
	1.4 Caracterización cristalográfica y eléctrica de láminas delgadas .....	176
	1.4.1 Caracterización cristalográfica de láminas delgadas .....	176
	1.4.2 Caracterización eléctrica .....	177
	Bibliografía.. .....	181
3.4	Capítulo IV: Semiconductores basados en perileno y bitiofeno imida: estudio del efecto de la elongación del esqueleto conjugado en las propiedades del transporte de carga.....	185
	Capítulo IV-A. Extensión del sistema $\pi$ -conjugado mediante sustitución de naftalimida por perilenimida.....	194
	1.1 Introducción.....	194
	1.2 Estructura electrónica .....	197
	1.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT.....	197
	1.2.2 Diagrama de niveles energéticos.....	199
	1.2.3 Electroquímica .....	201
	1.3 Estructura molecular .....	203



1.3.1 Cálculos DFT de geometrías moleculares.....	203
1.3.2 Cálculo de energías internas de reorganización...	204
1.4 Caracterización morfológica y eléctrica de las láminas delgadas.....	205
1.4.1 Caracterización morfológica.....	205
1.4.2 Caracterización eléctrica.....	208
Capítulo IV-B. Aumento de la conjugación mediante la repetición de unidades de bitiofenoimida en sistemas tipo escalera ( <i>ladder-type</i> ).....	211
2.1 Introducción.....	211
2.2 Estructura electrónica.....	214
2.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT.....	214
2.2.2 Diagramas de niveles energéticos.....	216
2.2.3 Electroquímica.....	219
2.3 Estructura molecular.....	221
2.3.1 Cálculos DFT de geometrías moleculares.....	221
2.3.2 Espectroscopía vibracional Raman.....	223
2.3.3 Cálculo de energías internas de reorganización...	226
2.4 Caracterización eléctrica .....	227
Bibliografía.....	230
<b>Bloque 4. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</b>	<b>237</b>
ANEXO A: Abreviaturas, acrónimos y anglicismos.....	245
ANEXO B: Publicaciones.....	249





# Introducción

## Contenido

---

1.1	Motivación .....	1
1.2	Semiconductores en electrónica.....	4
1.2.1	Semiconductores orgánicos.....	7
1.3	Aplicaciones de los semiconductores orgánicos: transistores orgánicos de efecto campo.....	9
1.3.1	Componentes y configuraciones de un OFET .....	10
1.3.2	Funcionamiento de un OFET .....	17
1.3.3	Caracterización de un OFET .....	22
1.3.4	Mecanismos de transporte de carga en semiconductores orgánicos.....	23
1.3.5	Parámetros de los semiconductores orgánicos que afectan al transporte de carga.....	25
1.3.6	Materiales utilizados habitualmente en OFETs..	28
1.4	Objetivos y materiales a estudio.....	42
1.5	Bibliografía .....	47

---

## 1.1 Motivación

La electrónica domina el mundo actual en el que vivimos. Diferentes aspectos como la economía, la salud, las relaciones personales, etc. están

íntimamente relacionados con el avance tecnológico. Esta relación, cada vez más dependiente, aumenta a un ritmo vertiginoso con sistemas electrónicos ocupando la mayor parte de nuestras vidas (Figura 1.1).<sup>1</sup>

Hasta el momento, esta necesidad ha sido cubierta con el uso del silicio y de otros materiales inorgánicos. Sin embargo, los recursos limitados y la fabricación masiva de dispositivos plantean cuestiones urgentes que resolver, prestando especial interés a los aspectos medioambientales y sociales que la fabricación, uso y posterior eliminación de estos dispositivos electrónicos llevan emparejados. En este sentido, la electrónica basada en el carbono, la *Electrónica Orgánica* o *Electrónica del Plástico*, con procesos de fabricación y eliminación más sostenibles, abre un nuevo campo. Esto, unido a que el uso de pequeñas moléculas orgánicas, polímeros y otros materiales orgánicos ofrecen estructuras electrónicas con propiedades únicas, imposibles de crear sólo con silicio, hacen de la *Electrónica Orgánica* la *Electrónica del Futuro*.

El nacimiento de la *Electrónica Orgánica* surge como resultado de una afortunada equivocación. Fue en la década de los años 70, cuando un estudiante de Hideki Shirakawa siguiendo la ruta de síntesis tradicional del poliacetileno de Ziegler-Natta añadió por error mil veces más de catalizador que el necesario. En lugar de obtener un polvo oscuro y opaco, obtuvo una película con brillo, con apariencia de aluminio y pegadiza.<sup>2</sup> Aunque era flexible como el plástico, tenía una conductividad sorprendentemente elevada. A partir de este hallazgo, Shirakawa, Heeger y MacDiarmid realizaron grandes avances en el estudio de los polímeros conductores o conjugados. Los tres científicos descubrieron que la conductividad del poliacetileno podía modularse desde un carácter aislante hasta conductor mediante el dopado por oxidación con vapores de I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> o Cl<sub>2</sub>.<sup>3</sup> En el caso de la exposición al yodo, la conductividad aumentaba hasta siete ordenes de magnitud. El descubrimiento y el desarrollo de los polímeros conductores por parte de estos tres investigadores les llevó a conseguir el Premio Nobel de Química en el año 2000.<sup>4</sup> Desde los años 80, los esfuerzos en este campo de investigación se centran en el desarrollo de

semiconductores orgánicos conjugados, dopados o no, para su uso en dispositivos electrónicos.



**Figura 1.1** El futuro de la electrónica. Figura reproducida con licencia: 4422511457691 desde Ref.[5].

Hoy en día, ya convivimos con dispositivos electrónicos fabricados con materiales orgánicos: pantallas de móviles, células solares portátiles, televisiones, etc.<sup>6</sup> Esto es posible gracias al enorme desarrollo que han sufrido y a la mejora en la comprensión de los semiconductores orgánicos.<sup>7</sup> Sin embargo, aún queda camino que recorrer para que esta electrónica sea una realidad industrial y comercial. Para ello, será necesario superar diferentes desafíos haciendo un gran esfuerzo en investigación. De hecho, varias empresas tecnológicas han invertido en la fabricación de dispositivos orgánicos de bajo coste y alto rendimiento, un mercado de billones de dólares que se espera que crezca rápidamente.<sup>8</sup>

Por tanto, la clave para el desarrollo de la *Electrónica Orgánica* viene asociada a las características intrínsecas de los propios materiales orgánicos, con ventajas inigualables: reducción en los costes de producción, versatilidad en los procesos de síntesis, compatibilidad con variedad de sustratos transparentes, flexibles y deformables, fácil eliminación...<sup>9</sup> La cooperación de ingenieros, físicos, químicos e investigadores de todas las disciplinas es vital para que esta electrónica se convierta en una realidad industrial y social. “The science of today is the technology of tomorrow”, Edward Teller.

La motivación principal de esta Tesis Doctoral radica en el estudio de diferentes semiconductores orgánicos conjugados desarrollados para su uso en transistores orgánicos de efecto campo (OFETs, *Organic Field-Effect Transistors*). El gran potencial de estos compuestos está en que pequeñas variaciones en su estructura química determinan cambios importantes en sus propiedades. En este estudio se establecen relaciones entre estructura y propiedades electrónicas, mediante el uso combinado de técnicas espectroscópicas, electroquímicas y métodos químico-cuánticos.

## 1.2 Semiconductores en electrónica

Dependiendo de su conductividad podemos dividir a los materiales en tres categorías diferentes: conductores, semiconductores y aislantes. Los semiconductores forman un grupo intermedio entre los conductores y los aislantes, presentando valores de conductividad relativamente pequeños a temperaturas bajas pero que aumentan con la temperatura o con el dopado.

Para explicar el fenómeno de conductividad es necesario recurrir a la teoría de bandas. La cual, conforme a la física del estado sólido se basa en el hecho de que los átomos en un sólido se encuentran tan estrechamente empaquetados que sus niveles electrónicos forman un continuo de estados energéticos que recibe el nombre de banda. La banda de valencia (de

menor energía) es la que contiene los electrones de valencia y la banda de conducción es la formada por los niveles energéticos inmediatamente superiores no ocupados.

En el caso de los metales estas dos bandas están parcialmente solapadas. Por el contrario, en los materiales aislantes, las bandas se encuentran separadas por un intervalo energético grande (banda prohibida o bandgap), impidiendo la promoción de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. En los semiconductores, la banda de valencia se encuentra completamente llena y la de conducción vacía, siendo la energía de banda prohibida pequeña ( $\sim 1$  eV), por lo que un pequeño aporte energético (aumento de temperatura) puede dar lugar al tránsito electrónico entre ambas bandas.

Los materiales semiconductores son las piezas básicas de toda la electrónica moderna, siendo el transistor (del inglés *transfer resistor*) el dispositivo por excelencia donde se utilizan estos materiales. Un transistor consiste en un dispositivo semiconductor que se utiliza para obtener una señal de salida en función de una señal de entrada. Puede utilizarse como amplificador, interruptor, modulador de la señal, estabilizador del voltaje y muchas otras funciones. Es el dispositivo básico que dio lugar a los circuitos integrados (microchips o chips) y es considerado como uno de los mayores inventos del siglo XX.

El transistor nace de la necesidad de hacer llamadas a larga distancia y de sustituir los tubos de vacío utilizados para tal fin. Los tubos de vacío eran de gran tamaño, producían mucho calor, consumían mucha energía y debían ser reemplazados frecuentemente. Por ello, la compañía American Telephone and Telegraph Corporation (inicialmente Bell Telephone Company), estableció un centro de investigación en 1926, los "Laboratorios Telefónicos Bell" (Bell Labs).

Después de la Segunda Guerra Mundial, el director de los laboratorios, Mervin Kelly, contrató a un grupo de científicos, William Shockley, Walter Brattain y John Bardeen, para desarrollar su idea basada en el uso de

semiconductores para resolver los problemas que originaban los tubos de vacío.

Así es como nace en 1947 el primer transistor de contacto puntual (Figura 1.2), hecho con dos contactos de oro (metal) que se presionaban sobre germanio (semiconductor) muy próximos entre sí. Fue tal el impacto de este descubrimiento que Shockley, Bardeen y Brattain fueron galardonados conjuntamente con el Premio Nobel de Física de 1956.<sup>10</sup>



**Figura 1.2** (a) Primer transistor creado en los Laboratorios Bell. (b) Fotografía de Shockley, Bardeen y Brattain trabajando en los laboratorios. (c) Comparativa entre los tamaños de un transistor (izquierda) y un tubo de vacío (derecha).

Desde el primer momento de la existencia del transistor, llamó la atención su gran diferencia de tamaño con respecto a los tubos de vacío. En 1965, Gordon Moore predijo que el número de transistores por unidad de superficie en un microchip podría duplicarse cada 12 meses, un axioma conocido como la *Ley de Moore*. En 1975 modificó su propia ley cambiando 12 meses por 24. Se puede afirmar que esta ley se ha ido cumpliendo con precisión durante décadas,<sup>11</sup> pasando de tener chips con cientos de transistores a tener chips con millones de transistores.

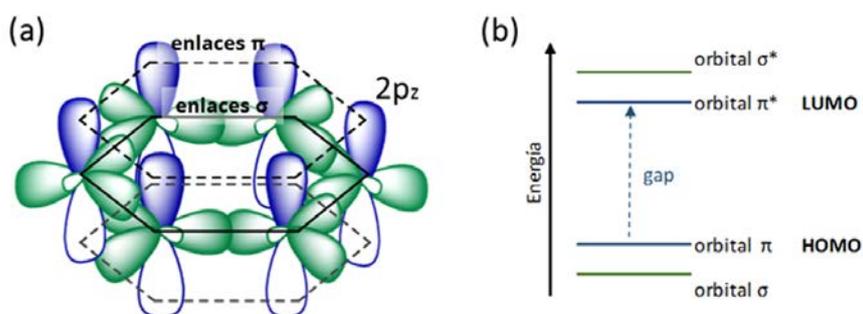
El reto era hacer dispositivos cada vez más pequeños. Actualmente existen microprocesadores con una tecnología de 14 nm de distancia entre transistores. Según la revista Nature<sup>5</sup> en el año 2016 dejó de cumplirse la Ley de Moore. En 2020, incluso haciendo enormes esfuerzos, la miniaturización llegará al límite de 2-3 nm. A partir de aquí, a esta escala, el

comportamiento de los electrones estará gobernado por las incertidumbres cuánticas lo que hará a los transistores poco fiables.

Sin embargo, la innovación continuará, pero no irá emparejada a una miniaturización de los dispositivos, sino más bien a dispositivos con características nuevas y mejoradas: flexibilidad, bajo coste, bajo peso, transparencia... Esta innovación estará vinculada por tanto a la *Electrónica Orgánica*, donde se utilizan los semiconductores orgánicos como la parte activa del dispositivo. El estudio y avance de estos semiconductores orgánicos es crucial en la *Electrónica del Futuro*.

### 1.2.1 Semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos basan su estructura en el átomo de carbono, elemento que forma parte del grupo IV de la tabla periódica y que presenta una configuración electrónica que termina en  $s^2p^2$ . La característica más importante de estos semiconductores surge de la deslocalización electrónica a lo largo de la estructura  $\pi$ -conjugada, donde cada átomo de carbono presenta hibridación  $sp^2$ . Los tres orbitales  $sp^2$  se distribuyen dentro del mismo plano alrededor del átomo de carbono. Además, cada átomo de carbono posee un orbital  $p_z$ , perpendicular a los planos  $sp^2$ . El solapamiento de orbitales  $p_z$  mediante enlaces  $\pi$  permite la formación de orbitales moleculares  $\pi$ , como se muestra en la Figura 1.3 (a) utilizando la molécula de benceno como ejemplo ( $C_6H_6$ ), estando estos orbitales  $\pi$  deslocalizados en todos los átomos de carbono.



**Figura 1.3** Hibridación  $sp^2$ : (a) Formación de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  en el benceno y (b) Diagrama de energía de los orbitales moleculares en el benceno.

La estructura básica de dicho esqueleto conjugado consiste entonces en enlaces  $\sigma$  (enlazante y antienlazante) entre los átomos de carbono debidos al solapamiento entre los orbitales  $sp^2$ , y enlaces  $\pi$  (enlazante y antienlazante) debido al solapamiento de los orbitales  $p_z$ . Como los enlaces  $\pi$  son significativamente más débiles que los  $\sigma$  y están deslocalizados, son los que facilitan la movilidad de las cargas. En particular, como se muestra en la Figura 1.3 (b) para el benceno, los orbitales  $\pi$  enlazantes forman el orbital ocupado más alto en energía (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*), y los orbitales  $\pi^*$  anti-enlazantes forman el orbital desocupado más bajo en energía (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). La diferencia entre estos dos orbitales se denomina gap HOMO-LUMO o simplemente gap.

En sistemas  $\pi$ -conjugados lineales el valor del gap depende de factores estructurales tales como la longitud de la cadena y la planaridad. Además, existen numerosas estrategias sintéticas para modular u optimizar el gap HOMO-LUMO, siendo las más extendidas la introducción de anillos aromáticos y la funcionalización con grupos dadores y/o aceptores de electrones.

Una de las propiedades más importantes en semiconductores orgánicos es el transporte de carga, y está relacionada directamente con la movilidad electrónica, uno de los parámetros más importantes en OFETs. La modulación de la energía del gap en semiconductores orgánicos para conseguir altas movilidades electrónicas es la base de numerosos estudios de investigación.

A lo largo de la presente Tesis Doctoral se hará referencia continuamente a la  $\pi$ -conjugación electrónica, a los orbitales HOMO y LUMO, y al gap entre ellos; siendo estos parámetros claves en el estudio de las propiedades electrónicas de los materiales de esta Tesis Doctoral.

### 1.3 Aplicaciones de los semiconductores orgánicos: transistores orgánicos de efecto campo

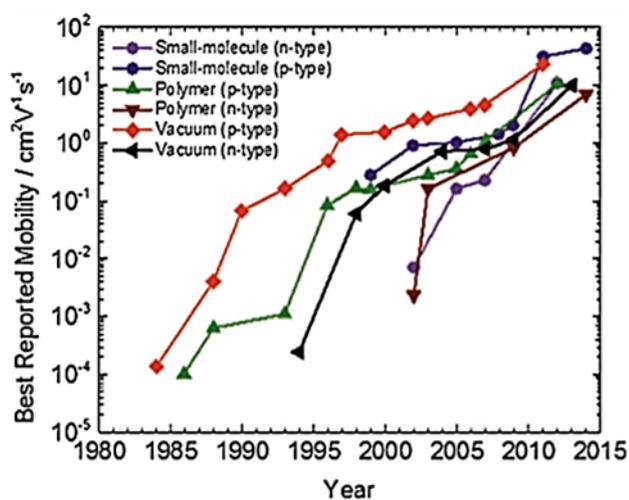
Los semiconductores orgánicos están presentes en multitud de aplicaciones en electrónica orgánica, tales como láseres, cables moleculares, y sensores biológicos y químicos, entre otros. Además, se utilizan también como parte activa en diferentes dispositivos electrónicos: células solares, diodos emisores de luz y transistores de efecto campo de base orgánica. Esta Tesis Doctoral se centra en esta última aplicación. A continuación, pasaremos a describirla en detalle.

Un transistor de efecto campo (FET, *Field-Effect Transistor*) es un tipo de transistor donde una carga neta espacial es inducida en el semiconductor por la aplicación de un campo eléctrico. Esta carga se polariza aplicando una diferencia de potencial entre los electrodos. Estos tipos de transistores son las principales unidades lógicas en un circuito electrónico, donde funcionan como interruptor o amplificador de la señal entre otras muchas más funciones. En el caso de los transistores orgánicos de efecto campo (OFETs) la capa activa está hecha de material orgánico, polímeros conjugados o moléculas conjugadas.<sup>12</sup>

Aunque podemos encontrar las primeras descripciones de transistores de base orgánica en 1970,<sup>13</sup> no fue hasta 1986 cuando se publica el primer OFET con una estructura basada en politiofeno polimerizado electroquímicamente.<sup>14</sup> A partir de este momento es cuando los OFETs se empiezan a perfilar como elementos potenciales en dispositivos electrónicos. Tres años más tarde, en 1989, se fabricó el primer OFET basado en una molécula conjugada, el sextiofeno.<sup>15</sup> Hoy en día se obtienen valores de movilidades en OFETs que superan a las del silicio amorfo ( $0.1-1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).<sup>16</sup> Las principales ventajas del uso de estos dispositivos frente a los FETs inorgánicos son las propias de los semiconductores orgánicos, pudiendo ser depositados a baja temperatura lo que los hace compatibles con sustratos plásticos, flexibles y deformables, permitiendo su depósito a

gran escala, por ejemplo por impresión, lo que reduce los costes de producción.<sup>17</sup>

En la Figura 1.4 se puede observar la evolución de las movilidades de carga obtenidas entre los años 1984-2015. Donde se evidencia de manera notoria el rápido desarrollo que se está llevando a cabo en la obtención de nuevos semiconductores orgánicos con mayores rendimientos para su uso en transistores.<sup>18</sup> En ella, se representan las movilidades récord para semiconductores procesados desde disolución en azul (moléculas transportadoras de huecos, tipo p), en morado (moléculas transportadoras de electrones, tipo n), en verde (polímeros tipo p) y en marrón (polímeros tipo n). Los valores de movilidades para los semiconductores orgánicos depositados mediante sublimación son representados en rojo (tipo p) y en negro (tipo n).



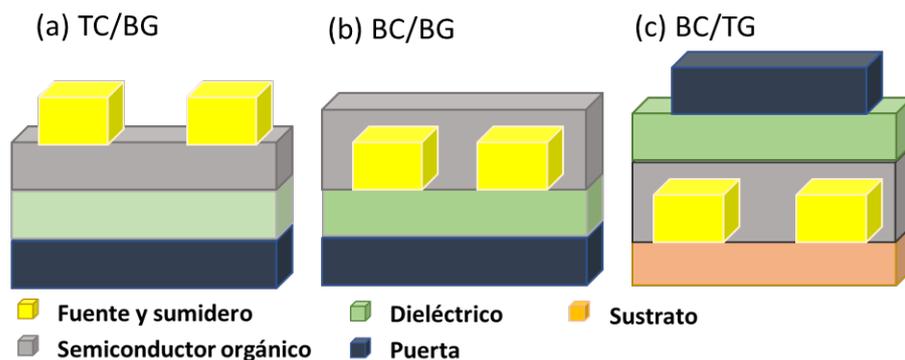
**Figura 1.4** Evolución de las movilidades electrónicas de transistores de efecto campo de semiconductores orgánicos. Figura reproducida con licencia: 4422530493 desde Ref.[18].

### 1.3.1 Componentes y configuraciones de un OFET

Un transistor de efecto campo de base orgánica está formado por tres componentes fundamentales:<sup>19</sup>

- **Contactos: puerta, fuente y sumidero.** También conocidos por sus nombres en inglés: *gate, source and drain*.
- **Capa de material dieléctrico.** Formada habitualmente de óxidos aislantes o materiales poliméricos de distinto de espesor.
- **Lámina delgada de semiconductor orgánico.** El semiconductor orgánico conecta los electrodos fuente y sumidero, formando el canal por donde fluirá la corriente. Si el transistor transporta huecos se dice que es de tipo p, si transporta electrones de tipo n, y a los semiconductores capaces de transportar tanto huecos como electrones se les denomina ambipolares.

La diferente naturaleza de los semiconductores y de los dieléctricos utilizados, requieren de diferentes estructuras o configuraciones de fabricación de los dispositivos.<sup>20</sup> Las estructuras más utilizadas son las representadas en la Figura 1.5: contacto superior/puerta inferior (TC/BG, *top contact/bottom gate*), contacto inferior/puerta inferior (BC/BG, *bottom contact/bottom gate*), contacto inferior/ puerta superior (BC/TG, *bottom contact/ top gate*).



**Figura 1.5** Representación esquemática de las configuraciones más comunes en OFET: (a) Top contact / Bottom gate (TC/BG). (b) Bottom contact / Bottom gate (BC/BG). (c) Bottom contact / Top gate (BC/TG).

Existe numerosa bibliografía que compara con los mismos materiales diferentes configuraciones de fabricación de dispositivos.<sup>21</sup> En las

arquitecturas BG (Figura 1.5(a) y (b)), el electrodo puerta está situado directamente sobre el sustrato, a menudo el silicio hace las dos funciones, de sustrato y de electrodo puerta. La capa de dieléctrico, frecuentemente óxido de silicio, es crecida sobre ésta. En la configuración bottom contact, las cargas se inyectan directamente sobre el canal en la interfase dieléctrico/semiconductor. En la top contact por el contrario las cargas inyectadas deben viajar a través de la capa del semiconductor orgánico no dopado para llegar al canal.<sup>22</sup> En esta configuración, TC/BG, la lámina de semiconductor se deposita directamente sobre la capa de dieléctrico consiguiendo películas de semiconductor altamente ordenadas lo que se traduce en mejores rendimientos del dispositivo. Sin embargo, el depósito posterior de los electrodos fuente y sumidero, a menudo mediante proceso de sublimación de metales como Au o Pt, puede llevar emparejados problemas de difusión de los átomos metálicos en la capa de semiconductor.

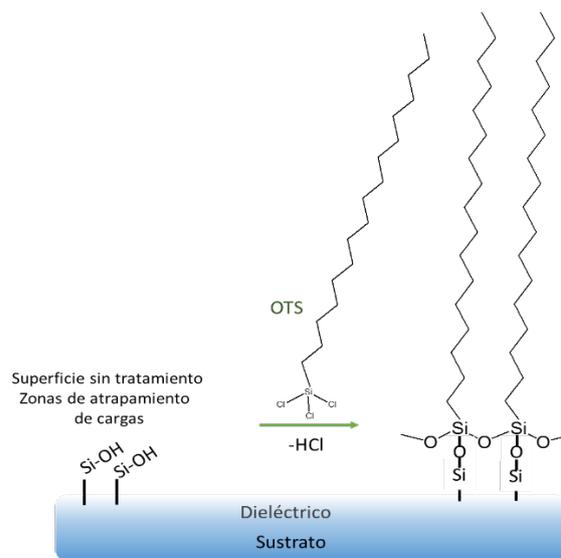
La configuración TG (Figura 1.5 (c)) resulta favorecida para dispositivos fabricados mediante impresión o por disolución, ya que los diferentes componentes se depositan secuencialmente, uno encima del otro. Para dispositivos fabricados totalmente con materiales orgánicos, como electrodos se suelen utilizar polímeros conductores dopados PEDOT/PSS (polietilendioxitiofeno/poliestireno de ácido sulfónico) y como dieléctrico se utilizan polímeros aislantes de alta capacitancia como puede ser PMMA (polimetilmetacrilato).

En la presente Tesis Doctoral la configuración mayoritariamente elegida para fabricar OFETs será la de contacto superior / puerta inferior (TC/BG). Por ello, pasaremos a continuación a describirla con mayor detalle.

Para fabricar dispositivos con estructura TC/BG y a nivel de investigación, lo más habitual es utilizar obleas comerciales de silicio para el electrodo puerta, dopado con algún átomo bien aceptor de electrones (tipo p) o dador de electrones (tipo n) como por ejemplo el boro y el fósforo respectivamente. Estas obleas comerciales vienen con una capa de óxido de silicio crecido térmicamente (entre 200-400 nm de espesor) que conforma la capa dieléctrica. Las razones para utilizar estas obleas comerciales es que

pueden ser usadas directamente como sustratos y se obtiene una gran reproducibilidad con numerosos semiconductores orgánicos.

La superficie del material aislante puede ser modificada antes de depositar la capa orgánica. La estabilidad de los materiales orgánicos es uno de los grandes problemas en la comercialización de OFETs, siendo esto más acusado en los semiconductores de tipo n. La modificación de la superficie del dieléctrico, por lo general, mejora la formación de la lámina de semiconductor orgánico (favoreciendo el crecimiento de granos más grandes y suaves, la alineación macroscópica de moléculas y/o un ordenamiento más cristalino), reduce la zona de inmovilización de cargas y mejora la estabilidad del dispositivo. Para el tratamiento de óxido de silicio, las modificaciones químicas han sido ampliamente estudiadas y son fáciles de llevar a cabo, reduciendo las zonas de atrapamiento de cargas en la superficie dieléctrico/semiconductor por centros Si-OH, mejorando la morfología y aumentando la cristalinidad de la capa del semiconductor orgánico. Los tratamientos más habituales son la modificación con HMDS (hexametildisilazano) o con diferentes silanos, como el OTS (octadeciltriclorosilano), creando en la superficie del dieléctrico lo que se conoce como SAMs (del inglés, *self-assembled monolayers*) (Figura 1.6).<sup>23</sup>



**Figura 1.6** Representación esquemática de la modificación química con OTS de la superficie del dieléctrico.

Tras la modificación de la superficie del dieléctrico se procede al depósito del semiconductor orgánico. Éste debe tener una serie de características imprescindibles:

**Sistema  $\pi$ -conjugado**, con orbitales moleculares energéticamente accesibles para la inyección de cargas y que a su vez son capaces de deslocalizar eficientemente la carga.

**Buena formación de películas delgadas y buen empaquetamiento molecular.** Es necesario la formación de películas ordenadas, continuas y compactas; las moléculas del semiconductor deben tener preferiblemente una orientación en la que la dirección del empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  entre las moléculas esté dispuesto en la misma dirección que el flujo de corriente.

**Pureza química.** Las impurezas en el semiconductor dan lugar a sitios de atrapamientos de cargas, disminuyendo la movilidad de éstas y la estabilidad de los transistores. En otras ocasiones, las impurezas pueden actuar como dopantes, aumentando la conductividad en estado apagado. Por todo ello, la pureza química del semiconductor es un factor clave y supone un reto sintético a conseguir.

**Estabilidad.** Por estabilidad se entiende la variación de los parámetros de rendimiento de un OFET con respecto al tiempo, y esto está fuertemente relacionado con la pureza, la sensibilidad química y la microestructura de la capa del semiconductor orgánico.

Otro requerimiento no imprescindible, pero sí muy deseable en un semiconductor orgánico es **la solubilidad**, para poder depositarlo desde disolución, haciéndolo compatible con sustratos flexibles y depósito a gran escala, lo que reduce los costes de fabricación. La estrategia que se suele emplear es la de funcionalizar estos sistemas  $\pi$ -conjugados con cadenas alquílicas. Sin embargo, estas cadenas pueden provocar impedimentos estéricos en el sistema empeorando el apilamiento intermolecular. Se tiene que llegar a un compromiso entre estos dos parámetros, jugando con la longitud de las cadenas alquílicas, la posición en la que se introducen o si es lineal o ramificada.<sup>24</sup>

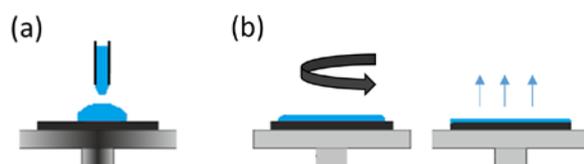
La capa de material semiconductor orgánico (30-100 nm de espesor) puede depositarse desde fase vapor o desde disolución. La técnica de depósito a escoger dependerá de las características físicas propias del semiconductor, como son su presión de vapor, su estabilidad y su solubilidad. Dependiendo de la técnica de depósito que utilicemos obtendremos películas con morfologías y empaquetamientos diferentes.<sup>25</sup>

La evaporación es una técnica costosa, lenta y difícilmente dimensionable a escala industrial. Consiste en un calentamiento del compuesto orgánico hasta su temperatura de sublimación en una cámara en condiciones de ultra-alto vacío ( $10^{-8}$ - $10^{-6}$  Torr). Esta técnica es utilizada para pequeñas moléculas orgánicas e incluso polímeros con un grado bajo-medio de polimerización. Controlando la temperatura del sustrato y la velocidad de sublimación se consiguen películas delgadas, muy uniformes, homogéneas, de alta pureza, con un espesor preciso y controlado, y por tanto fácilmente reproducibles. Existen multitud de ejemplos en bibliografía de OFETs fabricados mediante sublimación.<sup>26</sup>

Las técnicas de depósito de la capa activa desde disolución abren un campo prometedor basado en una electrónica a gran escala, barata y flexible, que permite nuevas aplicaciones para OFETs como son las etiquetas de identificación por radiofrecuencia (del inglés, RIFDs *tags*), cuyos costes de fabricación deben ser menores a de 1 céntimo de euro por etiqueta.<sup>18, 20b</sup> De las numerosas técnicas de depósito por disolución las más comunes a nivel de laboratorio son el depósito gota a gota (del inglés, *drop coating*) y el depósito por centrifugación (del inglés, *spin coating*), pero son difícilmente escalables a nivel industrial. Existen otras técnicas que se utilizan en el laboratorio, y que serían escalables a nivel industrial, como por ejemplo el depósito mediante barra metálica (del inglés, *wire bar coating*).<sup>27</sup> Este método consiste en un lecho calefactable donde se sitúa el sustrato sobre el que se deposita la disolución del semiconductor. Se hace girar una barra encima de la disolución, con la consiguiente evaporación del disolvente, consiguiendo películas muy uniformes y ordenadas, y fácilmente reproducibles. Sin embargo, para la industria son más atractivas las técnicas de microfabricación como la litografía, la impresión...<sup>28</sup>

Cuando el semiconductor orgánico no tiene una alta solubilidad es habitual utilizar el **drop coating**.<sup>29</sup> Es la forma de depósito más sencilla, pero muy poco reproducible. Consiste en disolver el semiconductor en un disolvente orgánico, depositar gota a gota la solución en el sustrato y la posterior evaporación del disolvente. En función del disolvente, o mezcla de disolventes, podemos controlar la velocidad del depósito, de forma que en ciertos sustratos y con disolventes muy volátiles las moléculas se adsorben casi espontáneamente. Con esta técnica las películas no suelen ser uniformes, ni en espesor, ni en morfología ni en propiedades eléctricas. Otra opción para depositar mediante disolución materiales poco solubles es mediante un precursor soluble del semiconductor. Se utiliza el precursor para el depósito mediante disolución y con un posterior tratamiento térmico se vuelve a la forma no soluble del material semiconductor.<sup>30</sup>

El **spin coating** es la técnica más utilizada para la fabricación de láminas delgadas para OFETs. La ventaja de esta técnica por centrifugación, radica en su capacidad de producir rápida y fácilmente películas uniformes, lo que la hace reproducible.<sup>31</sup> En este método se deposita la disolución del compuesto en el sustrato y posteriormente se rota para extender el fluido mediante la acción de la fuerza centrífuga (Figura 1.7). Se utilizan disolventes volátiles para que se evaporen de forma simultánea a la rotación. Se necesitan compuestos orgánicos de alta solubilidad, ya que se requieren disoluciones altamente concentradas (5-10 mg/ml) para conseguir una lámina delgada con un espesor adecuado.



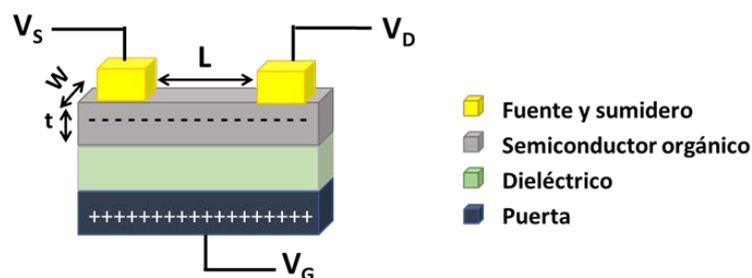
**Figura 1.7** Representación esquemática del proceso de spin coating. (a) Depósito de la disolución del semiconductor sobre el sustrato, (b) rotación del sustrato para que el disolvente se evapore por acción de la fuerza centrífuga.

A menudo las láminas delgadas de semiconductor orgánico son sometidas a un **tratamiento térmico** (del inglés, *thermal annealing*). Este tratamiento mejora el ordenamiento molecular y aumenta la cristalinidad de las láminas, y en ocasiones nos ayuda a conseguir una orientación óptima con respecto al sustrato para facilitar el flujo de corriente.<sup>32</sup>

Una vez obtenida la lámina semiconductora, y tras el tratamiento térmico, se depositan los electrodos metálicos, fuente y sumidero. Para fines de investigación se suele utilizar oro (metal con alta función de trabajo), aunque también se pueden utilizar platino o aluminio. Esta etapa del proceso se lleva a cabo generalmente mediante sublimación, usando máscaras que delimitan la forma y el tamaño de dichos electrodos. La longitud de los canales entre fuente y sumidero,  $L$ , suele variar entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ , y la anchura del canal,  $W$ , entre 100 y 5000  $\mu\text{m}$ . Para conseguir una inyección de carga efectiva, se necesita un buen contacto óhmico entre electrodos y semiconductor. Para ello, es necesario que el nivel de Fermi del electrodo esté alineado con el HOMO del semiconductor para materiales tipo p y alineado con el LUMO para materiales tipo n.<sup>33</sup>

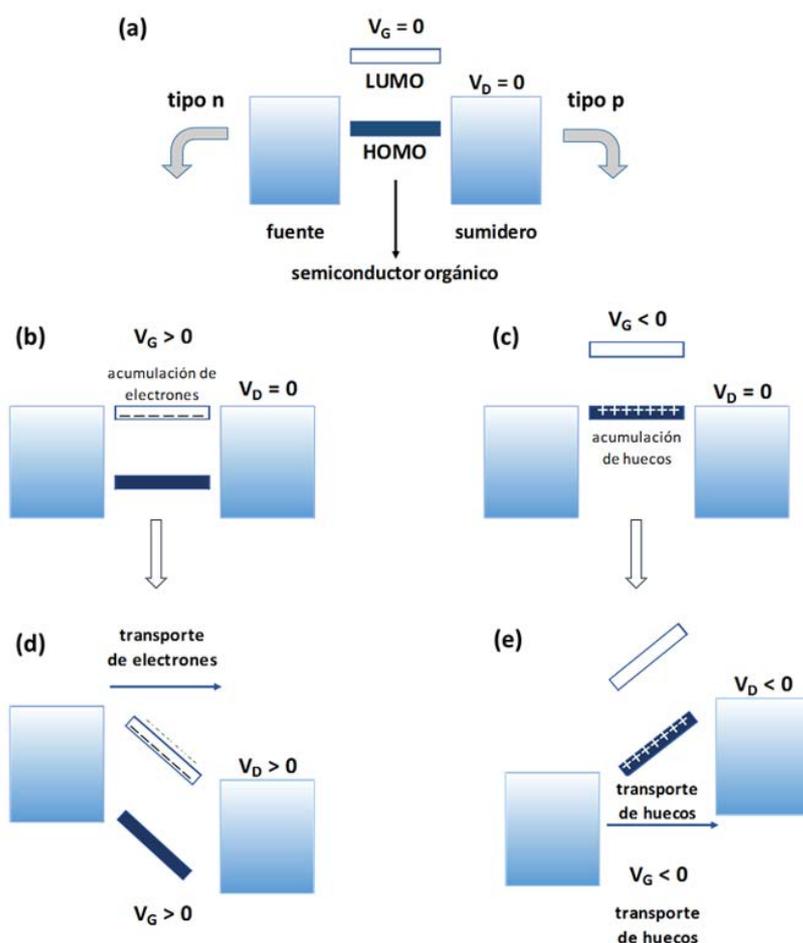
### 1.3.2 Funcionamiento de un OFET

Para entender el funcionamiento de un OFET se hace necesario definir una serie de parámetros. Denotamos por  $V_G$  al voltaje aplicado entre el electrodo puerta y el electrodo fuente, y por  $V_D$  al voltaje aplicado entre los electrodos fuente y sumidero (Figura 1.8).



**Figura 1.8** Representación esquemática de un transistor de efecto campo de base orgánica de contacto superior, donde  $L$  es la longitud del canal,  $W$  la anchura del canal y  $t$  el espesor de la lámina semiconductora.

A su vez, para explicar el efecto campo (del inglés, *field effect*) nos centraremos en el esquema presentado en la Figura 1.9.<sup>19</sup> En este esquema se explica el efecto de campo necesario para inducir cargas en el semiconductor basándose en los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO del semiconductor orgánico con respecto al nivel de Fermi de los electrodos fuente y sumidero.



**Figura 1.9** (a) Diagrama idealizado de los niveles de energía de un OFET con respecto a los niveles de Fermi de los electrodos fuente y sumidero para  $V_G=0$  y  $V_D=0$ . (b-d) Representación esquemática del efecto campo, (b) y (d) acumulación y transporte de electrones, (c) y (e) acumulación y transporte de huecos.

Cuando el voltaje aplicado entre el electrodo puerta y el electrodo fuente es nulo ( $V_G = 0$ ), la corriente que fluye entre los electrodos fuente y sumidero es prácticamente nula, decimos que el transistor está apagado o en estado off (Figura 1.9(a)).

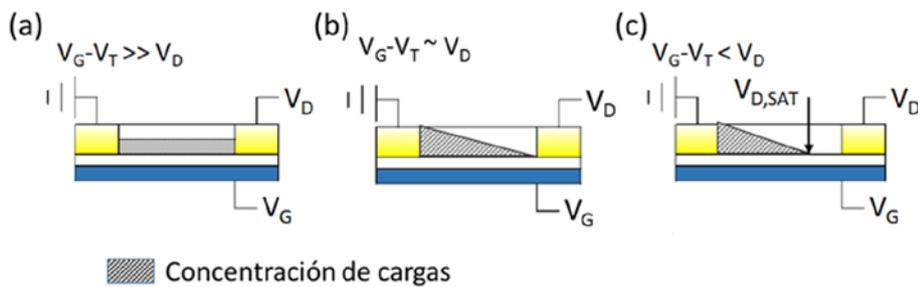
Si el voltaje aplicado es positivo ( $V_G > 0$ ), encendemos el transistor, provocando que los orbitales HOMO y LUMO se estabilicen desplazándose hacia valores más bajos de energía. Si este voltaje es suficientemente alto el LUMO entrará en resonancia con los niveles de Fermi de los electrodos, lo que permitirá la inyección de electrones desde los electrodos al LUMO (Figura 1.9(b)). Aplicando ahora un voltaje entre los electrodos fuente y sumidero ( $V_D > 0$ ) permitimos el flujo de corriente entre ambos. En este caso decimos que el semiconductor es de tipo n (Figura 1.9(d)).

Por el contrario, si el  $V_G < 0$ , los orbitales HOMO y LUMO se desplazan hacia valores más altos de energía, se desestabilizan (Figura 1.9(c)). Si el HOMO del semiconductor entra en contacto con el nivel de Fermi de los electrodos, será posible inyectar cargas desde los electrodos al HOMO, y aplicando un voltaje  $V_D < 0$ , permitiremos el flujo de cargas entre los electrodos fuente y sumidero. Decimos en este caso que el material se comporta como un semiconductor de tipo p (Figura 1.9 (e)).

Apoyándonos en la anterior Figura 1.9 hemos explicado una ‘versión idealizada’ del efecto campo. Sin embargo, hay que considerar otro parámetro importante que afecta a la movilidad de cargas. En la mayoría de las ocasiones, el punto donde las cargas móviles son introducidas en el semiconductor no se corresponde con  $V_G = 0$  debido a desajustes entre el nivel de Fermi y los orbitales HOMO o LUMO del semiconductor, impurezas y/o atrapamiento de cargas. Por lo que se hace necesario la definición de un voltaje umbral,  $V_T$ , a partir del cual inducimos cargas móviles en el semiconductor. Siendo entonces la densidad de carga ( $C/cm^2$ ) inducida en el canal para una posición  $x$ :

$$q_{ind}(x) = n(x)et = C_{ox} (V_G - V_T - V(x)) \quad [1]$$

donde  $C_{ox}$  es la capacitancia del dieléctrico por unidad de área ( $nFcm^2$ ),  $n(x)$  es la densidad de cargas en el canal,  $e$  es la unidad fundamental de carga y  $t$  el espesor de la lámina de semiconductor.



**Figura 1.10** Esquema de la distribución de la densidad de carga en el funcionamiento de un OFET: (a) en régimen lineal, (b) para  $V_D \sim V_G - V_T$ , (c) en régimen de saturación  $V_D > V_G - V_T$ .

Centrándonos en la conducción de tipo n, donde la aplicación de un voltaje en el electrodo puerta induce cargas positivas en la interfase puerta/dieléctrico y el mismo número de cargas negativas en la interfase semiconductor/dieléctrico. Es decir, cuando  $V_G > 0$ . En este caso, si no aplicamos voltaje entre los electrodos fuente y sumidero,  $V_D = 0$ , la densidad de carga inducida será uniforme en todo el canal. Suponiendo de un modo idealizado que  $V_T$  no es función de  $x$ , y cuando  $V_D = 0$ ,  $V(x) = 0$  (Figura 1.10 (a)).

Sin embargo, cuando  $V_D$  es diferente de cero, pero menor que  $V_G$ , habrá un gradiente lineal en la concentración de la carga. Por lo que para un pequeño valor de  $V_D$ , el valor medio de  $q_{ind}$  es  $C_{ox}(V_G - V_T - V_D/2)$ . A la izquierda del centro del canal la densidad de carga será mayor, y a la derecha la densidad de carga será menor (Figura 1.10 (b)), pudiendo asignar como aproximación que  $V(x) = V_D/2$ .

Si ahora hacemos uso de la Ley de Ohm, podemos relacionar de manera simplista los valores de intensidad y voltaje en un OFET:

$$\frac{I_D}{t \cdot W} = \sigma \frac{V_D}{L} \rightarrow I_D = \frac{W}{L} (n_{\text{ind,av}} \cdot e \cdot t) \mu \cdot V_D \quad [2]$$

donde  $I_D$ , es la intensidad de corriente entre la fuente y el sumidero,  $t$ ,  $W$  y  $L$  son el espesor, la anchura y la longitud del canal respectivamente,  $\sigma$  es la conductividad,  $\mu$  es la movilidad de cargas y  $n_{\text{ind,av}}$  es la media de la concentración de cargas en el canal.

Sustituyendo la ecuación [1] en la [2] y reordenando términos, obtenemos:

$$I_D = \frac{W}{L} C_{\text{OX}} \cdot \mu \left[ (V_G - V_T) \cdot V_D - \frac{V_D^2}{2} \right] \quad [3]$$

Esta ecuación describe el transporte de cargas en régimen lineal, caso de la Figura 1.10(b), cuando  $V_D < V_G - V_T$ .

Aumentando el  $V_D$  llegamos a un momento en el que  $V_D = V_G - V_T$ . En este momento, no existe diferencia de potencial entre el electrodo puerta y la parte del canal cercano al electrodo sumidero, creando una zona libre de portadores de carga (Figura 1.10 (b)). Aumentando aún más el  $V_D$  incrementamos aún más este efecto (Figura 1.10 (c)) y no conseguimos corriente adicional, decimos entonces que estamos en el régimen de saturación. Sustituyendo  $V_D = V_G - V_T$  dentro de la ecuación [3] obtenemos la relación I-V que describe a un transistor en su régimen de saturación, ecuación [4]:

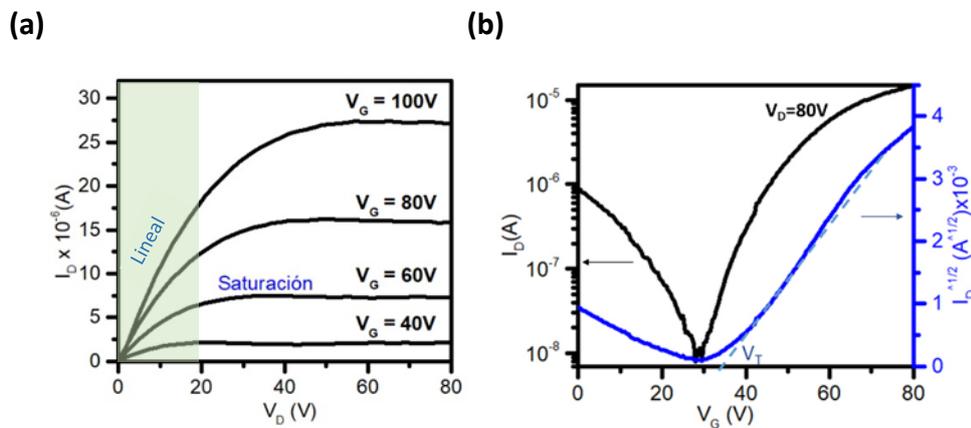
$$I_{D,\text{saturación}} = \frac{W}{2L} C_{\text{OX}} \cdot \mu_{\text{sat}} (V_G - V_T)^2$$

$$\text{con } |V_D| > |V_{GS} - V_{TH}| > 0 \quad [4]$$

### 1.3.3 Caracterización de un OFET

Los OFETs se caracterizan usando dos representaciones diferentes (Figura 1.11):

- **Curvas de salida (*output*):** se mide  $I_D$  manteniendo constante  $V_G$  y haciendo un barrido creciente de  $V_D$ . En estas curvas se pueden observar los dos regímenes característicos en un OFET: régimen lineal, donde la corriente es descrita por una parábola y el régimen de saturación, donde la intensidad entre la fuente y el sumidero es independiente del  $V_D$  (Figura 1.11 (a)).
- **Curvas de transferencia (*transfer*):** se mide  $I_D$  manteniendo constante  $V_D$  y variando  $V_G$  (Figura 1.11 (b)).



**Figura 1.11** Representación de las curvas: (a) *output* o de salida de un OFET, (b) *transfer* o de transferencia de un OFET en régimen de saturación para un valor fijo de  $V_D=80V$ .

Utilizando las curvas de transferencia en régimen de saturación ( $V_D \gg V_G - V_T$ ) y aplicando la ecuación [4] dada anteriormente, se pueden calcular fácilmente los parámetros característicos de un OFET:

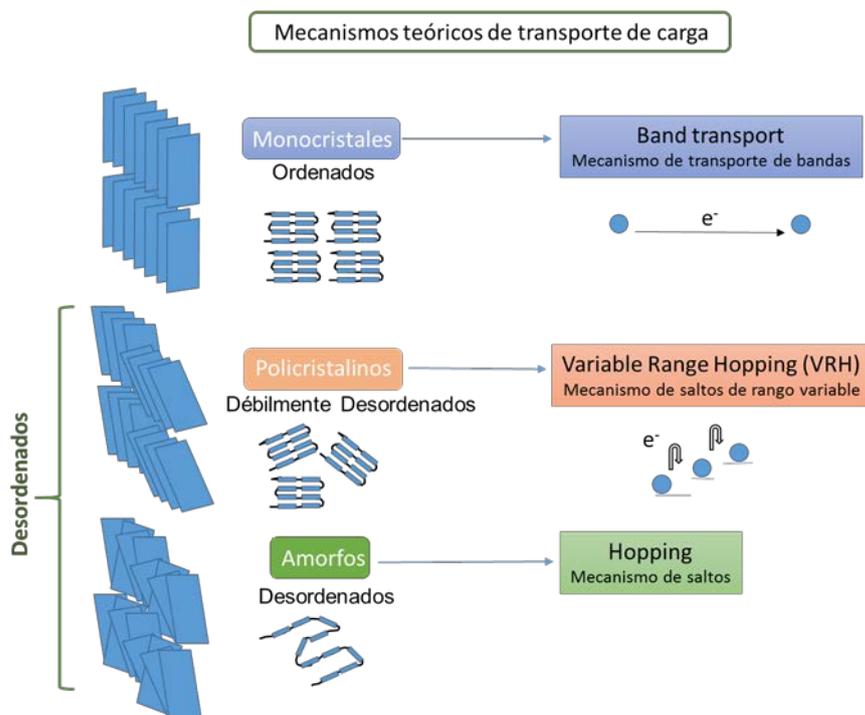
- **Movilidad,  $\mu$ ,** es la velocidad de los portadores de carga por unidad de campo eléctrico ( $cm^2/Vs$ ). Se calcula a partir de la pendiente del tramo lineal de la curva  $I_D^{1/2}$  frente a  $V_G$ .

- **Relación de intensidades “on/off”,  $I_{on}/I_{off}$** , es la relación de intensidad de corriente entre los estados encendido y apagado del transistor.
- **Voltaje umbral,  $V_T$** , es el valor de potencial mínimo necesario para inducir cargas móviles en la interfase dieléctrico/semiconductor. Se obtiene de la intersección de la interpolación lineal de la raíz cuadrada de la intensidad obtenida en la curva de transferencia con el eje de abscisas.

### 1.3.4 Mecanismos de transporte de carga en semiconductores orgánicos

La naturaleza exacta de los modelos del transporte de carga en semiconductores orgánicos sigue siendo un debate abierto. Los límites superiores de valores de movilidad para estos semiconductores se situaban entre  $1-10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (aunque actualmente se han obtenido mayores movilidades) debido a sus fuerzas intermoleculares de carácter débil, normalmente interacciones de Van der Waals. En contraste con los semiconductores inorgánicos como el Si o Ge, donde los átomos están fuertemente unidos por enlaces covalentes y el transporte de carga ocurre por un mecanismo de bandas, con movilidades muy altas a temperatura ambiente, del orden de  $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>17a, 34</sup>

Sin embargo, es posible hacer una clara distinción entre semiconductores orgánicos desordenados como pueden ser los polímeros amorfos y semiconductores orgánicos con estructuras altamente ordenadas o cristalinas.<sup>20a</sup>



**Figura 1.12** Esquema de los mecanismos teóricos de transporte de cargas.

El transporte de carga en semiconductores desordenados es descrito principalmente por un mecanismo de saltos (del inglés, *hopping*) que se activa térmicamente a través de una distribución de estados localizados.<sup>35</sup> Este mecanismo fue descrito por Marcus para reacciones químicas y procesos biológicos de transferencia de electrones.<sup>36</sup> Para que una carga salte entre moléculas vecinas, la configuración molecular del sitio inicial (ocupado) y la configuración molecular del sitio final (vacío) deben ser distorsionadas hacia una configuración común. Esto es posible mediante una activación térmica. Sin embargo, en la mayoría de los procesos experimentales de transporte de carga, estos saltos se ven afectados por más factores. Vissenberg y Matters desarrollaron un modelo para analizar la dependencia de la temperatura y el voltaje aplicado al electrodo puerta en el transporte de carga en semiconductores orgánicos, aplicado principalmente a polímeros amorfos.<sup>37</sup> Introducen el concepto de rango variable de saltos (VRH, del inglés, *variable range hopping*), en el que un

portador de carga puede saltar una pequeña distancia con una energía de activación alta o puede saltar una distancia larga con una energía de activación pequeña. La dependencia de la temperatura con el transporte de carga en un sistema de este tipo depende fuertemente de la densidad de los estados localizados. En un OFET, el voltaje aplicado en el electrodo puerta da lugar a la acumulación de cargas en la interfase semiconductor/dieléctrico. Esta acumulación llena los estados inferiores de energía del semiconductor orgánico, por lo que cualquier carga adicional ocupará estados de energía relativamente altos. En consecuencia, estas cargas adicionales requieren de menor energía para saltar de una molécula a otra vecina; esto se traduce en que un aumento del voltaje del gate dará un aumento en la movilidad. Al ser un mecanismo que se activa térmicamente, al aumentar la temperatura también aumentaremos la movilidad, pero siempre obteniendo valores menores a  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Para moléculas ordenadas como por ejemplo el pentaceno, los datos experimentales muestran que la movilidad aumenta cuando disminuye la temperatura, esto sugiere un mecanismo de bandas de estados deslocalizados en lugar de un mecanismo por hopping, similar al de los semiconductores inorgánicos, pudiendo llegar a alcanzar movilidades de hasta  $5\text{-}15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>38</sup>

La frontera, por tanto, entre transporte mediante saltos y transporte en régimen de banda estaría definida por materiales que presentan movilidades del orden a  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . También se han propuesto mecanismos de transporte de carga para películas delgadas policristalinas de pequeñas moléculas y polímeros microcristalinos que se encuentran entre los dos casos extremos descritos anteriormente.<sup>35a</sup>

### 1.3.5 Parámetros de los semiconductores orgánicos que afectan al transporte de carga

Aunque, como decíamos en el punto anterior, el mecanismo de transporte en OFETs no está lo suficientemente claro y, dependiendo de qué mecanismo rija el transporte de carga, los parámetros que afectarán al

mismo serán unos u otros, podemos definir una serie de parámetros clave del semiconductor que afectarán directamente al transporte de carga. Intentaremos definir y explicar estos parámetros independientemente, aunque están íntimamente relacionados entre sí.

**Sistemas  $\pi$ -conjugados.** Como hemos comentado con anterioridad, los orbitales  $\pi$  son energéticamente accesibles para el transporte de carga, lo que permite que una vez que la carga entra en la molécula conjugada, ésta se deslocaliza rápidamente sobre el sistema  $\pi$  conjugado. Esta deslocalización también facilita el transporte de cargas entre moléculas debido al mejor solapamiento espacial de orbitales moleculares de moléculas adyacentes.

Además, para conseguir una inyección de carga efectiva en materiales de tipo p desde los electrodos metálicos (comúnmente oro u otro metal con alta función de trabajo) al HOMO, son necesarios valores de potencial de ionización en torno a 5 eV. Por el contrario, para materiales de tipo n, la afinidad electrónica es la que debe ser lo suficientemente alta para permitir una inyección eficiente de electrones en el LUMO del semiconductor. Este valor no debe ser mayor a -3/-4 eV, ya que si no puede verse comprometida su estabilidad ambiental.

**Planaridad del esqueleto  $\pi$ -conjugado.** Como el transporte de carga ocurre entre orbitales  $\pi$ , cuanto mayor sea la  $\pi$  conjugación del sistema, más fácil resultará el transporte de carga a través del mismo. Materiales con alto grado de planaridad, sin impedimentos estéricos, tendrán un sistema sin interrupción de la  $\pi$  conjugación, permitiendo una deslocalización de la carga más rápida y por tanto un transporte de carga más efectivo. Además, la planaridad del esqueleto  $\pi$ -conjugado beneficia también las interacciones intermoleculares.<sup>39</sup>

**Elongación del esqueleto conjugado.** Una buena estrategia de síntesis para conseguir sistemas con mayor movilidad electrónica, es la elongación de esqueleto  $\pi$  conjugado. Esta elongación, permite un aumento de la  $\pi$  conjugación, facilitando el transporte de cargas. Además, mediante una elongación adecuada del esqueleto podemos variar las propiedades de

transporte, pasando por ejemplo de materiales tipo n a materiales ambipolares.<sup>40</sup>

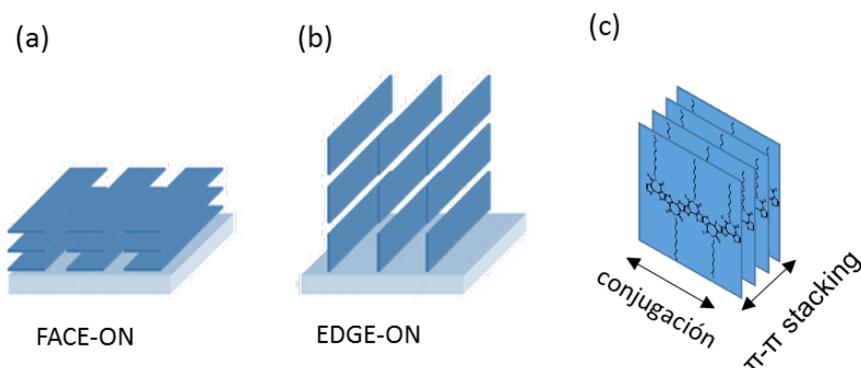
**Buen solapamiento intermolecular de los orbitales frontera.** Para un eficiente transporte de carga, es necesario un buen solapamiento electrónico entre los orbitales HOMO y LUMO de moléculas adyacentes. Esto depende del tipo de interacción entre las moléculas de semiconductor, pero también del tamaño de las moléculas, la simetría molecular y la simetría del empaquetamiento cristalino.<sup>25b</sup>

**Empaquetamiento molecular.** La mayoría de los semiconductores muestran un empaquetamiento molecular en espiga, dando lugar a un solapamiento  $\pi$ - $\pi$  poco efectivo. Por ello, los esfuerzos se centran en conseguir empaquetamiento lamelar con apilamiento  $\pi$ - $\pi$  en dos dimensiones. Para lograr dicho empaquetamiento, las moléculas deben tener un alto grado de planaridad, que ayudará a la formación de estructuras ordenadas.<sup>41</sup>



**Figura 1.13** Ejemplos de empaquetamientos moleculares: (a) en espiga, mal solapamiento  $\pi$ - $\pi$ , (b) lamelar en dos dimensiones, buen solapamiento  $\pi$ - $\pi$ .

**Orientación molecular.** El transporte de carga es un parámetro altamente anisotrópico por lo que la orientación molecular influye drásticamente en él, siendo la orientación edge-on la más efectiva. En este tipo de orientación las moléculas están dispuestas perpendicularmente a la superficie del sustrato (Figura 1.14), estando el empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$  stacking) en la dirección del flujo de corriente entre los electrodos puerta y sumidero.<sup>42</sup>



**Figura 1.14** Orientaciones moleculares: (a) *Face-on*, paralela a la superficie del sustrato y (b): *edge-on*, perpendicular a la superficie del sustrato, (c) esquema de empaquetamiento molecular señalando la dirección de conjugación y la dirección de empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$

**Buena formación de películas delgadas.** Un transporte de carga eficiente a través del semiconductor orgánico requiere de una película ordenada y continua. En el caso de películas depositadas en fase vapor, es necesario que exista una buena conectividad de granos. Además, es importante que la película policristalina esté muy ordenada, y orientada de tal forma que el transporte en los granos sea paralelo a la superficie del dieléctrico. En el caso de películas depositadas desde disolución, pueden formarse, en algunos casos, dominios amorfos que dan lugar a una disminución en los valores de movilidad. Los tratamientos térmicos ayudan a aumentar la cristalinidad de la película, conseguir mejores orientaciones moleculares y, consecuentemente, a obtener mayores valores de movilidad.<sup>41a</sup>

### 1.3.6 Materiales utilizados habitualmente en OFETs

La evolución del diseño de los materiales semiconductores orgánicos para su uso en dispositivos electrónicos quedaba patente en la Figura 1.4. En este apartado queremos profundizar en dicha evolución, analizando los semiconductores que se utilizan habitualmente en OFETs, y cómo, en los últimos años, los rendimientos de estos dispositivos han alcanzado e incluso superado a los del silicio policristalino, obteniéndose movilidades mayores a  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>43</sup>

Existen principalmente dos familias de semiconductores orgánicos: los polímeros y las moléculas conjugadas pequeñas. A su vez, podemos dividirlos entre semiconductores de tipo p (transportadores de huecos), de tipo n (transportadores de electrones) y ambipolares (transportan tanto huecos como electrones).

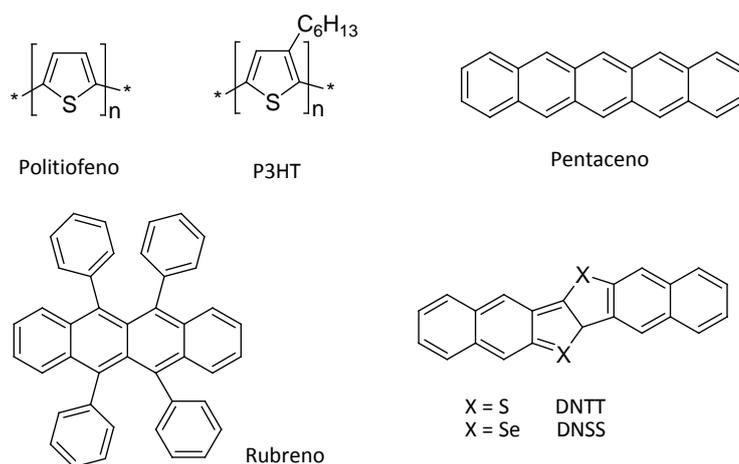
### **Semiconductores tipo p.**

Dentro de los semiconductores de tipo p, los derivados de los oligotiofenos y de los acenos han sido ampliamente estudiados como componentes activos en OFETs, considerándose los semiconductores de referencia en este campo. De hecho, como se ha comentado al inicio de este bloque, el primer transistor de efecto campo de base orgánica se fabricó en 1986 utilizando una lámina semiconductor basanda en tiofeno, el politiofeno<sup>14</sup> y obteniendo una movilidad electrónica de  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . La sustitución con grupos alquílicos en la posición  $\beta$  del anillo tiofénico permitió un aumento de la solubilidad y de la movilidad de hasta dos órdenes de magnitud.<sup>44</sup> En 1998, Friend y colaboradores, obtuvieron una movilidad de  $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para un poli(3-hexiltiofeno) regiorregular.<sup>45</sup> La alta polarizabilidad del átomo de azufre hace que el anillo del tiofeno sea estable cuando forma parte de cadenas conjugadas, lo que le confiere unas propiedades de transporte excelentes (Figura 1.15).

Más recientemente, se han descrito movilidades de  $1.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y de  $3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para películas delgadas de oligotiofenos sustituidos<sup>46</sup> y pentaceno<sup>47</sup> respectivamente. Sin embargo, las movilidades más altas para este tipo de semiconductores se han encontrado en dispositivos basados en monocristales que, aunque no son tan atractivos de cara a futuras aplicaciones, sirven para realizar estudios que relacionen estructura-propiedad. De este modo, se han obtenido movilidades de  $18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para un monocristal de rubreno<sup>48</sup> y una movilidad record para un monocristal de pentaceno de  $35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  tras un proceso de purificación basado en la eliminación de un pentaceno quinoide.<sup>49</sup> A pesar del que el pentaceno ha sido utilizado en algunos prototipos de dispositivos electrónicos<sup>50</sup>, su

comercialización está lejos de ser una realidad debido a su difícil purificación y almacenamiento, así como a su baja estabilidad durante su funcionamiento (Figura 1.15)

Otros ejemplos de semiconductores tipo p muy prometedores son los heteroareños  $\pi$ -extendidos, en los que se han obtenido movilidades de entre  $2.1$  y  $2.9 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,<sup>51</sup> resultando además ser estables durante meses en condiciones atmosféricas (ver dinafto[2,3-b:2',3'-f]tieno[3,2-b]tiofeno (DNTT) y dinafto[2,3-b:2',3'-f]selenofeno[3,2-b]selenofeno (DNSS) en Figura 1.15).



**Figura 1.15** Estructuras químicas de polímeros y moléculas pequeñas derivadas de tiofenos, acenos y heteroareños utilizados como semiconductores tipo p en OFETs.

Los dispositivos basados en estos semiconductores derivados de acenos y arenos se fabrican habitualmente mediante evaporación. Esto es contrario a la idea de electrónica moderna, con sustratos flexibles e incluso deformables. Habitualmente, se utilizan diferentes estrategias para conseguir disolver estas moléculas, como por ejemplo, el uso de un precursor soluble, que posteriormente se convierte por calentamiento o irradiación en el semiconductor deseado,<sup>52</sup> o mediante la funcionalización con grupos que aporten solubilidad al semiconductor. Algunos estudios han demostrado que la funcionalización de derivados de acenos, además de aumentar su solubilidad, incrementa las interacciones  $\pi$ - $\pi$  del material,

consiguiendo altas movilidades mediante disolución.<sup>30b</sup> El ejemplo más notable en este tipo de compuestos es el representado en la Figura 1.16, un TIPS-pentaceno que exhibe movilidades de hasta  $4.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , reduciendo la distancia de empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  hasta  $3.08 \text{ \AA}$ .<sup>53</sup>

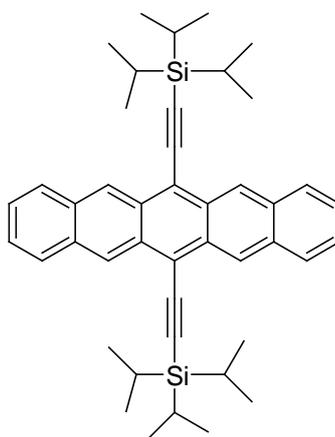


Figura 1.16 Estructura química de un semiconductor tipo p soluble debido a la funcionalización química (TIPS-pentaceno).

Los derivados de benzotiofenos (BT) con cadenas alquílicas, abren también un campo prometedor en su uso como semiconductores de tipo p, ya que se han obtenido altas movilidades para dispositivos preparados mediante disolución.<sup>54</sup> En concreto, podemos citar el derivado  $\text{C}_{12}$ -BTBT (Figura 1.17), preparado mediante *spin-coating*, que presenta movilidades de hasta  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>54d</sup>

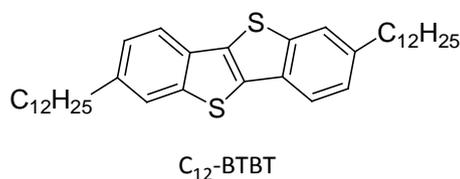
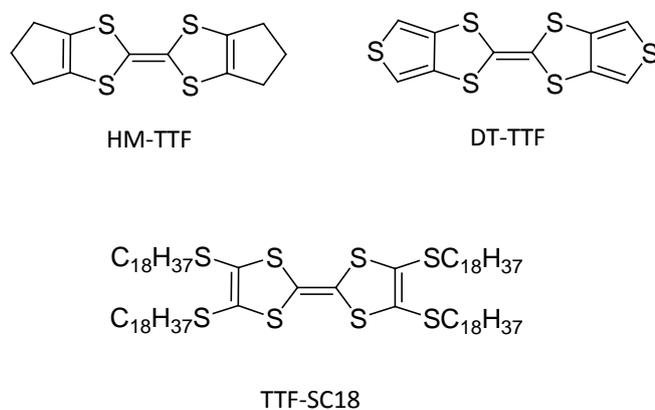


Figura 1.17 Estructura química de un derivado BT soluble.

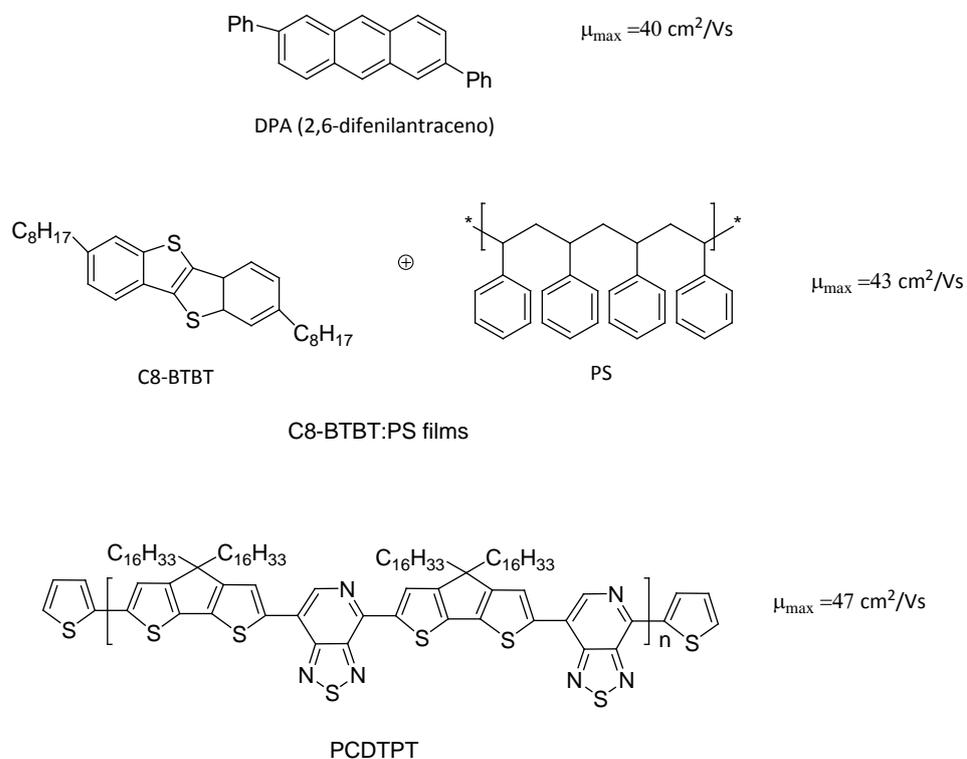
Los tetratíafulvalenos (TTF), son también semiconductores de tipo p muy utilizados en OFETs. Esto es debido a que son generalmente muy solubles

en la mayoría de los disolventes orgánicos y pueden ser fácilmente modificados químicamente,<sup>55</sup> presentando los dispositivos basados en monocristales de HM-TTF y electrodos de TTF-tetracianoquinodimetano movilidades del orden de  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>56</sup> Los dispositivos basados en películas de DT-TFF y del derivado el TTF-SC18 (Figura 1.18) que incorpora cadenas alquílicas, presentan movilidades de  $0.17 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  respectivamente, preparados desde disolución.<sup>55b, 57</sup>



**Figura 1.18** Estructuras químicas de derivados de TTF para OFETs.

El desarrollo de nuevos materiales, mejoras en el procesado y la optimización de la fabricación de los dispositivos electrónicos han dado lugar, consecuentemente, a la obtención de movilidades con valores récord hasta la fecha.<sup>43, 58</sup> Podemos citar movilidades de en torno a  $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para monocristales,<sup>48a, 59</sup> de  $43 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para moléculas<sup>60</sup> y de  $47 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para polímeros.<sup>61</sup> (Figura 1.19)



**Figura 1.19** Estructura químicas de los semiconductores tipo p con movilidades record.

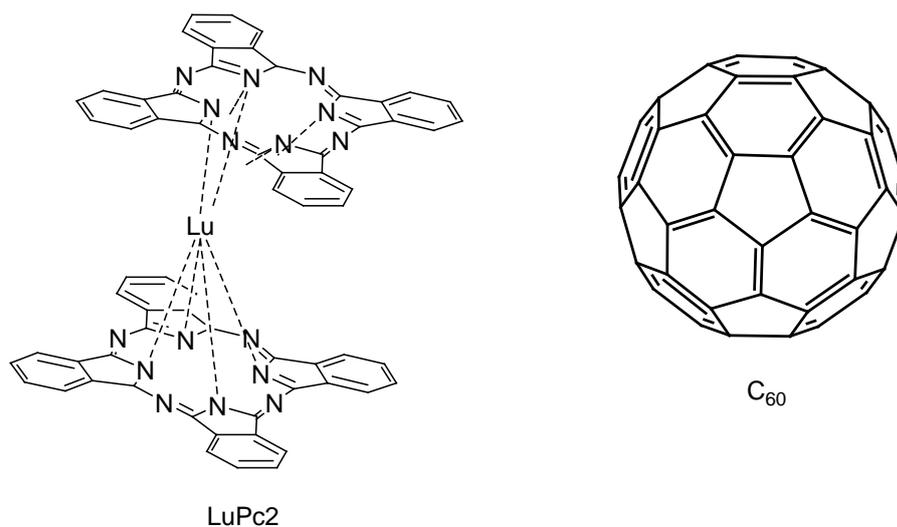
## Semiconductores tipo n.

Los semiconductores tipo n han sido tradicionalmente menos estudiados que los de tipo p, debido en gran parte a su menor eficiencia. Esto era sorprendente ya que numerosos estudios afirmaban que los semiconductores orgánicos son capaces de transportar electrones de modo más eficiente que huecos.<sup>62</sup> Recientemente esta eficiencia ha mejorado notablemente. Esto se ha conseguido no sólo basándose en la estructura electrónica del propio semiconductor, sino que también se ha mejorado: a) la composición química del dieléctrico, evitando o reduciendo al máximo las zonas de atrapamientos de cargas; b) utilizando contactos metálicos con baja función de trabajo como el aluminio o el calcio; c) midiendo las movilidades electrónicas en atmosferas inertes, evitando que el O<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O del ambiente inhiban el transporte de carga.<sup>62-63</sup> Sin embargo, y tras este

esfuerzo por conseguir dispositivos con semiconductores tipo n más eficientes, los valores de movilidades obtenidos hasta la fecha son todavía menores que los obtenidos con semiconductores orgánicos de tipo p.<sup>19-20, 64</sup> Desde una perspectiva energética, se ha probado teórica y experimentalmente que para que se dé un transporte de carga estable en condiciones atmosféricas, el semiconductor orgánico debe tener un valor de energía del LUMO menor de -4.0 eV.<sup>20a, 65</sup>

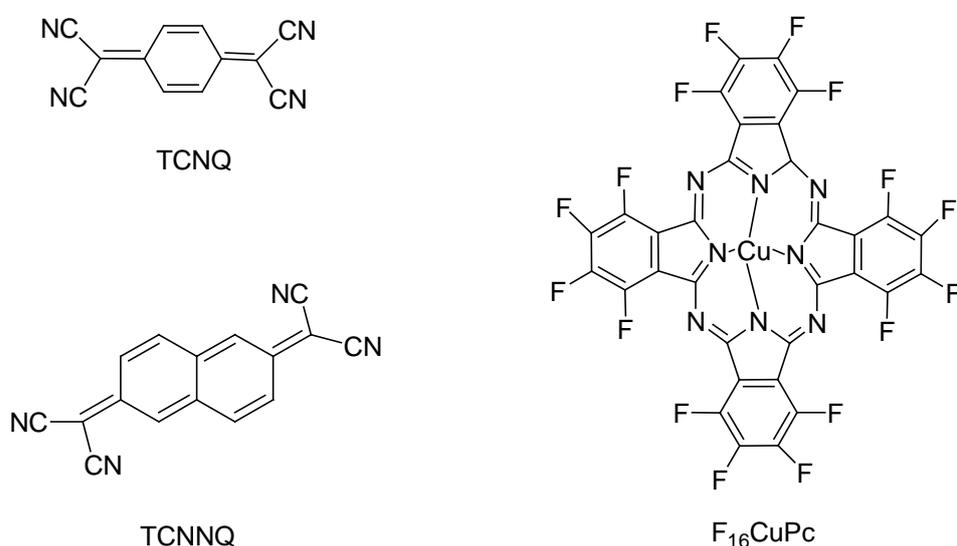
El primer OFET de tipo n fue fabricado por Guillaud y colaboradores en 1990 usando láminas de lutecioftalocianina (LuPc<sub>2</sub>), depositadas mediante sublimación. Estos dispositivos exhibían movilidades de 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> medidas en vacío (Figura 1.20).

En 1993 se registraron movilidades de tipo n en transistores que utilizaban como parte activa del dispositivo láminas semiconductoras de mezclas de fullerenos (C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub>)<sup>66</sup> exhibiendo una movilidad de 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Posteriormente, en 1995, se alcanzan movilidades de 0.08 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> con láminas sublimadas de estos semiconductores (Figura 1.20).<sup>67</sup>



**Figura 1.20** Estructura química de los primeros semiconductores tipo n.

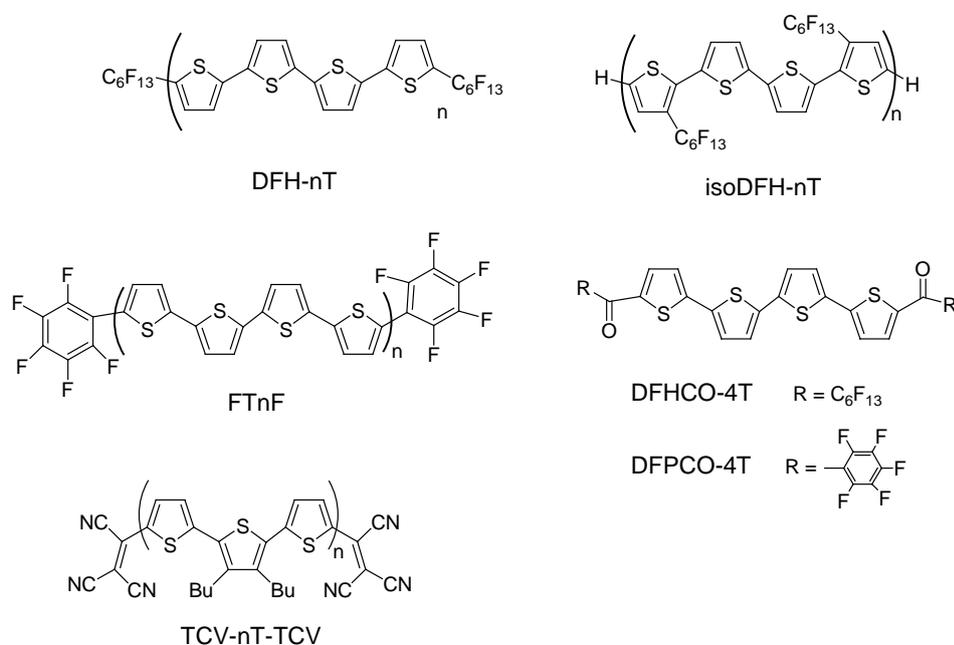
Un año antes, en 1994, se publicó el primer transistor utilizando como material activo el semiconductor tetracianoquinodimetano (TCNQ), presentando una movilidad electrónica de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  y siendo relativamente estable en condiciones atmosféricas.<sup>68</sup> En 1996, un OFET de TCNQ extendido, un TCNNQ, mostró movilidades electrónicas de  $0.003 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ .<sup>69</sup> Sin embargo, el primer transistor de tipo n realmente estable en atmósfera fue el descrito por Bao y colaboradores en 1998, utilizando como parte activa del dispositivo láminas depositadas por sublimación de metalofthalocianinas funcionalizadas con fluor ( $\text{F}_{16}\text{CuPc}$ ). Estos transistores exhibían una movilidad de  $0.03 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , siendo también el primer ejemplo de un material tipo p que tras su funcionalización con grupos fuertemente aceptores de electrones, se comporta como un material de tipo n.<sup>70</sup> A partir de entonces, esta estrategia sintética se desarrolló ampliamente (Figura 1.21).



**Figura 1.21** Estructura química de los primeros semiconductores de tipo n estables en condiciones atmosféricas.

Siguiendo esta estrategia sintética el grupo del Prof. Tobin J. Marks fabricó en 2000 el primer transistor de tipo n basado en un derivado de

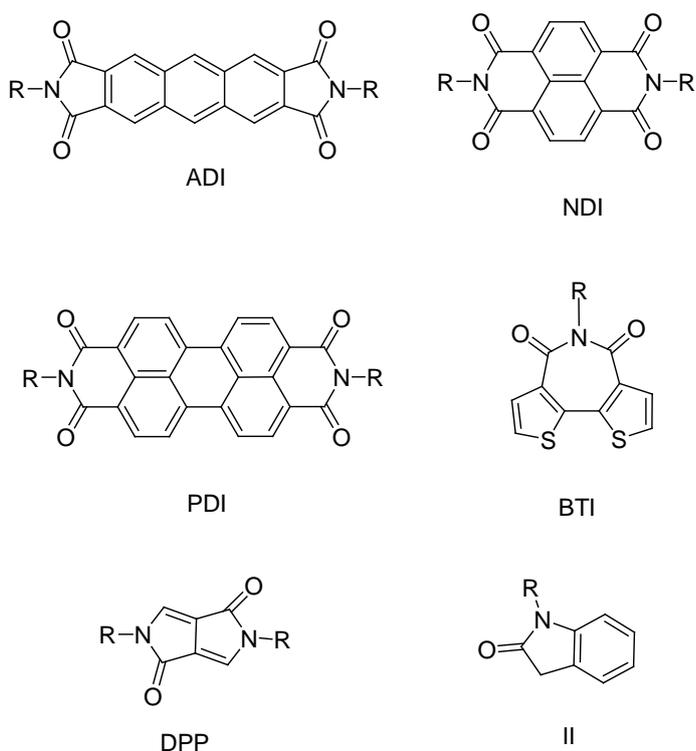
oligotiofeno. Consistía en un sextitiofeno sustituido con cadenas de perfluorohexilos (DFH-nT).<sup>71</sup> Posteriormente, amplió el estudio de estos sistemas analizando una familia de oligotiofenos con longitud de cadena que variaba de 2 a 6 unidades tiofénicas y sustituidos con perfluorohexilos en las posiciones  $\alpha$ <sup>72</sup> y  $\beta$ <sup>73</sup>. Tras ello, múltiples modificaciones se han realizado sobre oligotiofenos para conseguir semiconductores de tipo n, como por ejemplo la inserción de grupos fluorobencenos,<sup>74</sup> carbonilos<sup>75</sup> o tricriovinilenos.<sup>76</sup> (Figura 1.22)



**Figura 1.22** Estructuras químicas de oligotiofenos aromáticos estudiados como semiconductores de tipo n.

Otro tipo de semiconductores muy estudiados son los basados en imidas y amidas funcionalizadas. Hasta la fecha, estos materiales pertenecen al grupo de semiconductores de tipo n más prometedores por sus buenos resultados, su posibilidad de modificaciones sintéticas, su fácil procesabilidad, etc. Consecuentemente, se puede encontrar multitud de bibliografía que resumen su síntesis, sus correlaciones estructura-propiedad, y sus resultados en OFETs.<sup>58b, 77</sup>

Existe un amplio número de ejemplos de este tipo de materiales, entre los que podemos citar: las antraceno diimidias (ADI),<sup>78</sup> naftaleno diimidias (NDI),<sup>65e, 79</sup> perileno diimidias (PDI),<sup>80</sup> bitiofeno imidias (BTI)<sup>81</sup> y dentro de las amidias, las amidias cíclicas como el anillo de dicetopirrololpirrol (DPP)<sup>82</sup> y el ciclo de isoindigo (II).<sup>83</sup> (Figura 1.23)

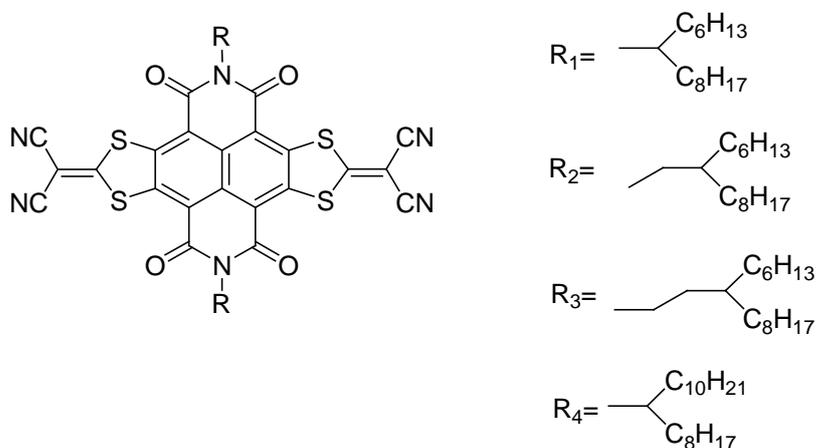


**Figura 1.23** Estructuras químicas de imidias y amidias estudiadas habitualmente como semiconductores de tipo n en OFETs.

Los buenos resultados encontrados en OFETs para estos semiconductores de tipo n se deben a varios factores: a) los grupos imida/amida son fuertemente aceptores de electrones, con valores de energía de LUMOs muy bajos, lo que facilita y estabiliza la inyección de electrones; b) buena  $\pi$  conjugación por la planaridad del núcleo, lo que mejora el transporte de carga intramolecular; c) fácil solubilidad debida a los posibles sustituyentes del nitrógeno del grupo imida, permitiendo esta solubilidad mejorar la morfología de los films; d) la sustitución del nitrógeno con cadenas alquílicas

está lejos del núcleo de aromaticidad lo que permite un solapamiento  $\pi$ - $\pi$  muy próximo entre moléculas adyacentes mejorando el transporte de carga.

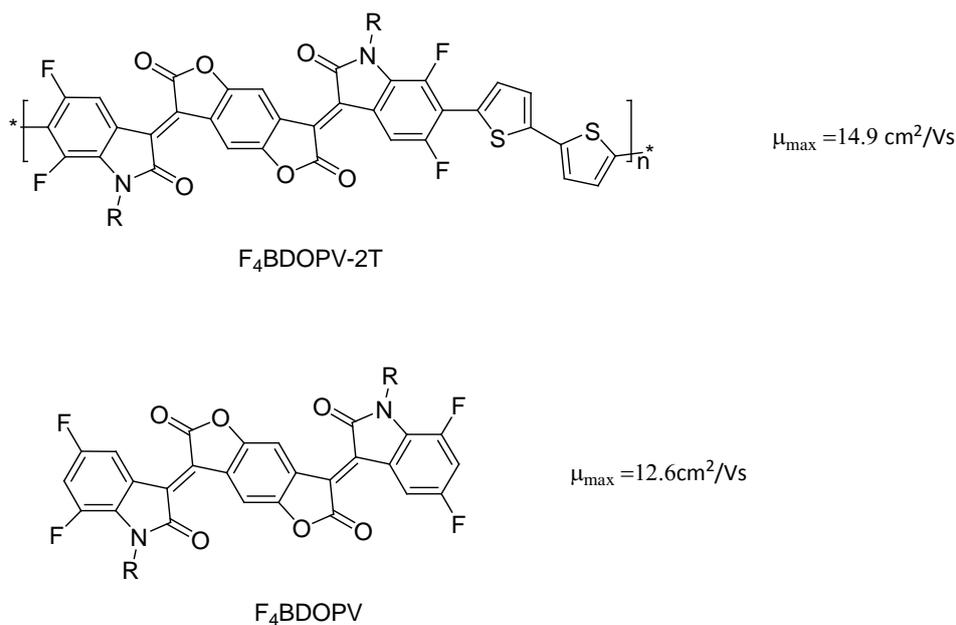
El primer OFET basado en un derivado de perileno diimida fue descrito por el grupo del Prof. Horowitz en 1996, con una movilidad de  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>84</sup> Desde entonces, diferentes funcionalizaciones de los esqueletos conjugados de los grupos imidas/amidas, mejoras en las formaciones de los *films* y en su microestructura, avances en la fabricación de los transistores, etc han permitido conseguir movilidades de electrones muy prometedoras en estos tipos de materiales. En 2013, el grupo del Prof. Zhu estudió la influencia de sustituir con diferentes cadenas alquílicas un derivado de NDI (Figura 1.24). Consiguió una movilidad de  $3.50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para transistores estables en condiciones atmosféricas y fabricados desde disolución.<sup>85</sup> Esta es la movilidad record obtenida hasta la fecha para semiconductores moleculares de tipo n.



**Figura 1.24** Estructuras químicas de los semiconductores estudiados en 2013 por el Prof. Zhu y colaboradores. Movilidad record de tipo n para el semiconductor sustituido con R<sub>2</sub>.

Como movilidad record en semiconductores poliméricos y en monocristales de tipo n estables en atmósfera, podemos citar el trabajo del Prof. Pei, que obtuvo una movilidad de  $14.9 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y de  $12.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para un polímero<sup>65c</sup> y para un monocristal respectivamente, de un semiconductor

basado en un derivado de benzodifurano oligo (p-fenilo vinileno). (Figura 1.25)



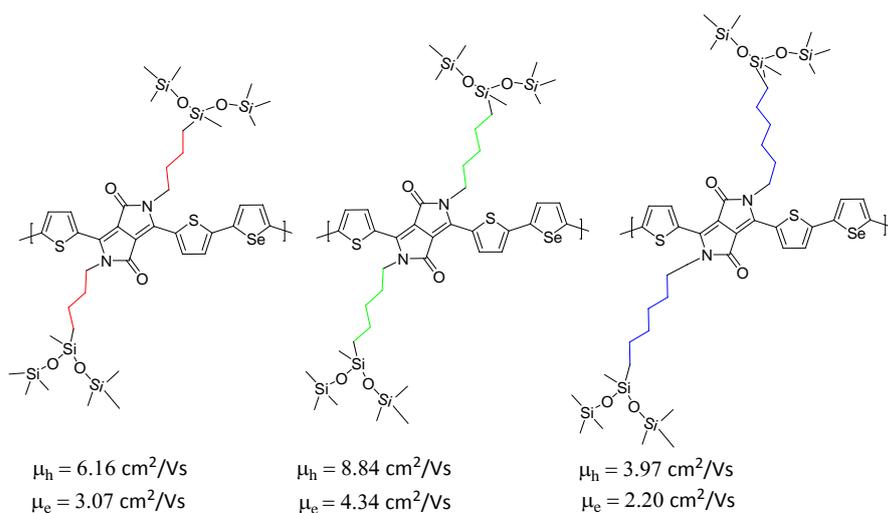
**Figura 1.25** Estructuras químicas de los semiconductores con movilidad record de tipo n y estables en condiciones atmosféricas.

## Semiconductores ambipolares.

Los semiconductores orgánicos ambipolares permiten la fabricación de circuitos complementarios con el uso de un único semiconductor, que funcionaría como tipo p y/o tipo n, reduciendo la complejidad de los dispositivos enormemente. Una característica común de un gran número de polímeros semiconductores ambipolares es un bajo valor de gap HOMO-LUMO (<2 eV) comparado con los correspondientes semiconductores con una única polaridad. Este valor surge normalmente por la combinación de grupos dadores y grupos aceptores de electrones en la estructura molecular. Alternar partes dadoras con partesceptoras en el esqueleto conjugado, aumenta el HOMO y/o disminuye el LUMO, lo que se traduce en una disminución del gap HOMO-LUMO.

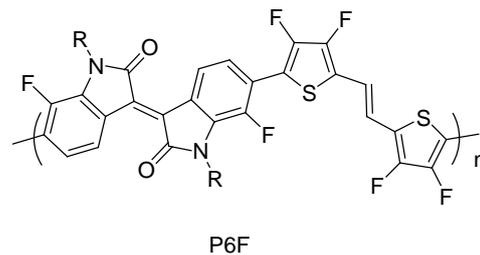
Por ello, la síntesis de polímeros formados por grupos dadores (D) y grupos aceptores (A) de electrones ha recibido un enorme interés en los últimos años, y es la estrategia de síntesis más utilizada para conseguir materiales ambipolares y materiales con reducidos gaps electrónicos. Como partesceptoras es habitual utilizar amidas e imidas funcionalizadas debido a sus magníficas propiedades como semiconductores tipo n, con altos valores de movilidad de electrones, e incluso estables en condiciones atmosféricas. Como partes dadoras de electrones es habitual utilizar oligotiofenos, debido a sus propiedades electroquímicas y físicas bien definidas y conocidas y a su gran estabilidad.<sup>39, 58b, 86</sup>

Podemos citar, a modo de ejemplo, el estudio llevado a cabo en 2013 por Yang Oh y colaboradores. En este trabajo, los autores optimizaron la ingeniería de las cadenas laterales en una serie de polímeros derivados de selenofeno-DPP-tiofeno, potenciándose la ambipolaridad con la introducción de grupos de siloxano. Además, se optimizó la longitud del espaciador de cadenas alquílicas entre los grupos voluminosos y el siloxano (Figura 1.26), lo que se tradujo en la obtención de valores de movilidad equilibradas de  $8.84 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y  $4.34 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para huecos y electrones respectivamente. Estos valores tan prometedores se atribuyeron a un empaquetamiento tridimensional muy compacto y efectivo del polímero.<sup>87</sup>



**Figura 1.26** Estructuras químicas de los polímeros ambipolares PTDPPSe-Si estudiados por Yang y Oh en 2013.

Otro ejemplo más reciente con elevadas movilidades y bien equilibradas es el estudio del Prof. Wang sobre un copolímero D-A basado en isoíndigo en el que se obtienen movilidades de huecos y electrones de  $3.94 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y de  $3.50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectivamente (Figura 1.27).<sup>88</sup>



**Figura 1.27** Estructuras químicas del polímero ambipolar derivado de isoíndigo.

Por otro lado, el desarrollo de semiconductores moleculares con transporte de carga ambipolar es actualmente también objeto de numerosos estudios. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta la fecha en moléculas solubles, estables en condiciones atmosféricas y con movilidades equilibradas, son más discretos que los obtenidos para polímeros, no superando los valores de movilidad del silicio policristalino.<sup>89</sup>

## 1.4 Objetivos y materiales a estudio

En la presente Tesis Doctoral se estudian diferentes semiconductores orgánicos  $\pi$  conjugados para OFETs, con el objetivo principal de profundizar en el entendimiento del transporte de carga en materiales orgánicos.

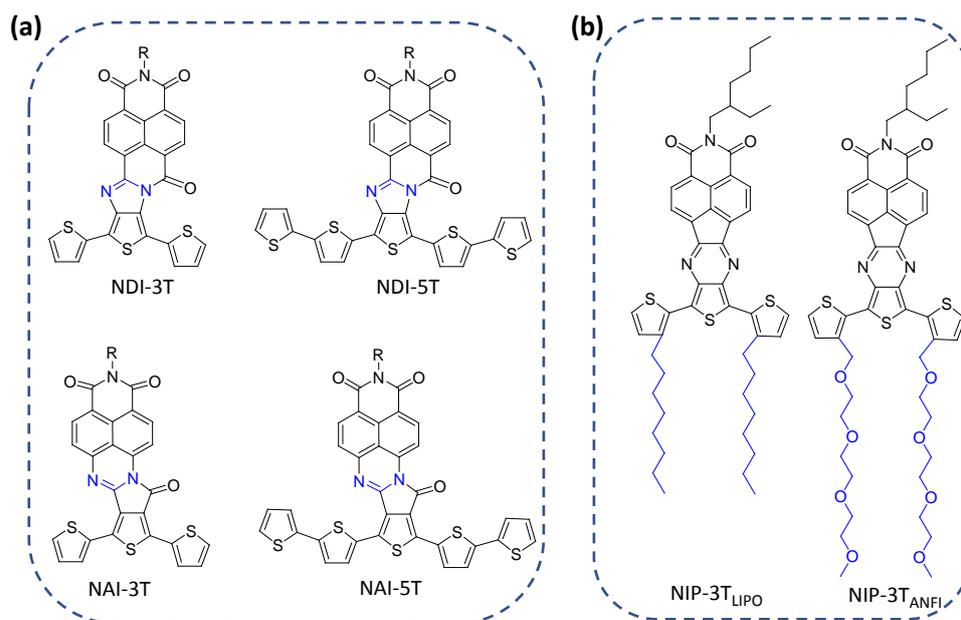
La gran potencialidad de este tipo de moléculas radica en que pequeñas variaciones de su estructura química pueden determinar cambios importantes en las propiedades de interés. Nos centraremos fundamentalmente en sistemas dador-aceptor (D-A), debido al enorme interés que suscitan este tipo de sistemas debido a su gran estabilidad y a sus altos rendimientos en dispositivos. En este sentido, el uso combinado de técnicas espectroscópicas, electroquímicas, espectro-electroquímicas y de métodos químico-cuánticos nos permitirá disponer de gran información estructural y/o electrónica con la que establecer las relaciones existentes entre estructura y propiedad. De hecho, este tipo de análisis resulta primordial para el entendimiento básico de las características electrónicas y ópticas de los materiales conjugados y, consecuentemente, para guiar racionalmente los esfuerzos sintéticos encaminados a la obtención de compuestos con propiedades mejoradas para su uso en OFETs.

Los materiales estudiados en la presente Tesis Doctoral se han dividido de la siguiente forma, que determinará los capítulos experimentales que conforman dicha Tesis:

**Capítulo I.** Se estudian dos series de semiconductores orgánicos basados en derivados de oligotiofenos-naftalimidias, que nos permitirán analizar el impacto de las interacciones supramoleculares (empaquetamiento cristalino) en el transporte de carga. El empaquetamiento cristalino, determinará un solapamiento eficaz o ineficaz de los orbitales moleculares en la dirección del transporte de carga, siendo este parámetro fundamental para un correcto funcionamiento de los semiconductores en OFETs. Estos compuestos han sido sintetizados por el grupo del Prof. Segura de la Universidad Complutense de Madrid. Dividiremos el capítulo en dos partes.

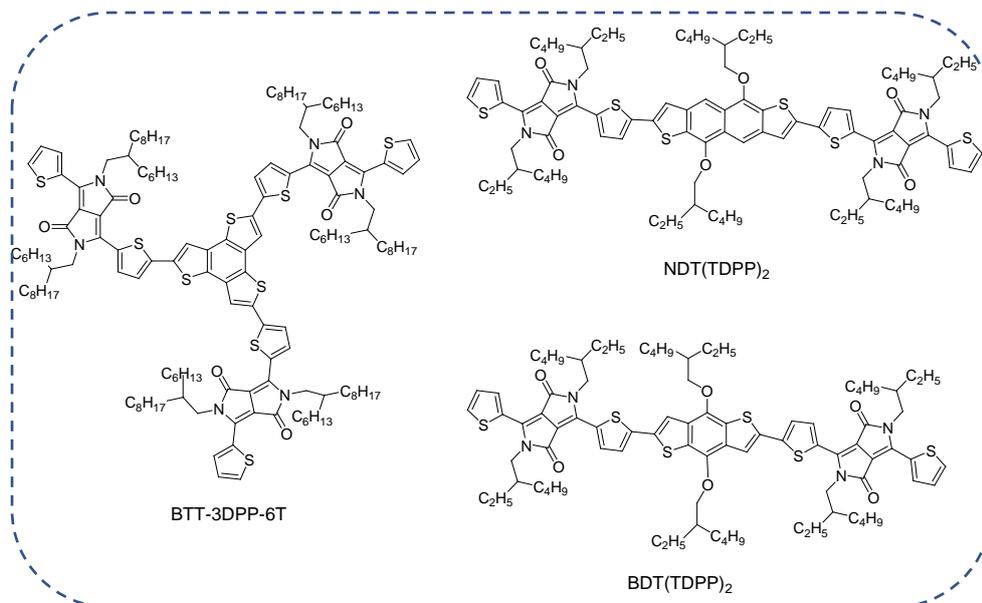
Capítulo I-A. Estudiaremos una serie de naftaleno-imidas unidas a cadenas oligotiofénicas de diferente longitud. El grupo conector (Figura 1.27 (a), en azul) se invierte en la serie NAI con respecto al grupo conector utilizado en la serie NDI.

Capítulo I-B. Estudiaremos dos semiconductores compuestos por núcleos de NIP (naftalimida fusionada con tienopirazina) unidos a tertiofenos. La diferencia entre ambos semiconductores radica en que mientras el NIP-3T<sub>LIPO</sub> tiene cadenas alquílicas a ambos lados, en el NIP-3T<sub>ANFI</sub> las cadenas alquílicas en uno de los extremos se han sustituido por cadenas de trietilenglicol, tal y como se muestra en la Figura 1.28 (b).



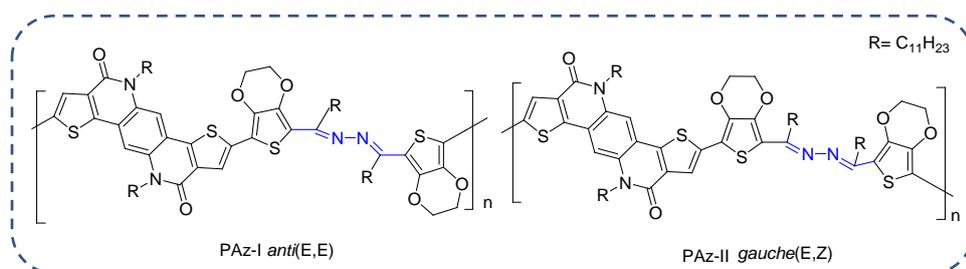
**Figura 1.28** Estructuras químicas estudiadas en el Bloque III: Discusión de Resultados, (a) Capítulo I-A y (b) Capítulo I-B.

**Capítulo II.** Nos centraremos en el estudio una familia de semiconductores basados en uniones de dicetopirrolpirrol y tiofenos con distinto perfil de conjugación. El perfil de conjugación varía desde un perfil lineal hasta un perfil trigonal. Estos compuestos han sido sintetizados por el grupo del Prof. J. Luis Segura de la Universidad Complutense de Madrid y por el grupo del Prof. Tobin J. Marks de Northwestern University, Figura 1.29.



**Figura 1.29** Estructuras químicas estudiadas en el Bloque III: Discusión de Resultados, Capítulo II.

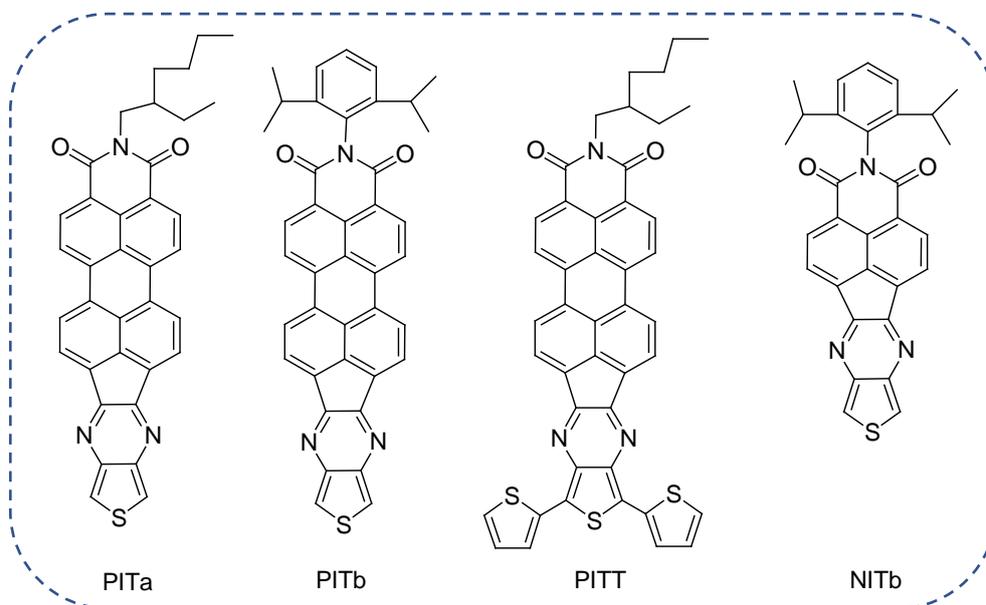
**Capítulo III.** Se estudian dos polímeros isoméricos basados en bis-lactanos (amidas cíclicas) fusionados y grupos EDOT (etilendioxitiofeno). La isomerización de estos polímeros se da a través de un grupo azina. En este capítulo analizaremos el efecto de esta isomerización en las propiedades moleculares y supramoleculares y por consiguiente, en el transporte de carga. Los materiales han sido sintetizados por el grupo del Prof. T-H Kim de la Universidad de Incheon, en Korea, y sus estructuras químicas se muestran en la Figura 1.30.



**Figura 1.30** Estructuras químicas estudiadas en el Bloque III: Discusión de Resultados, Capítulo III.

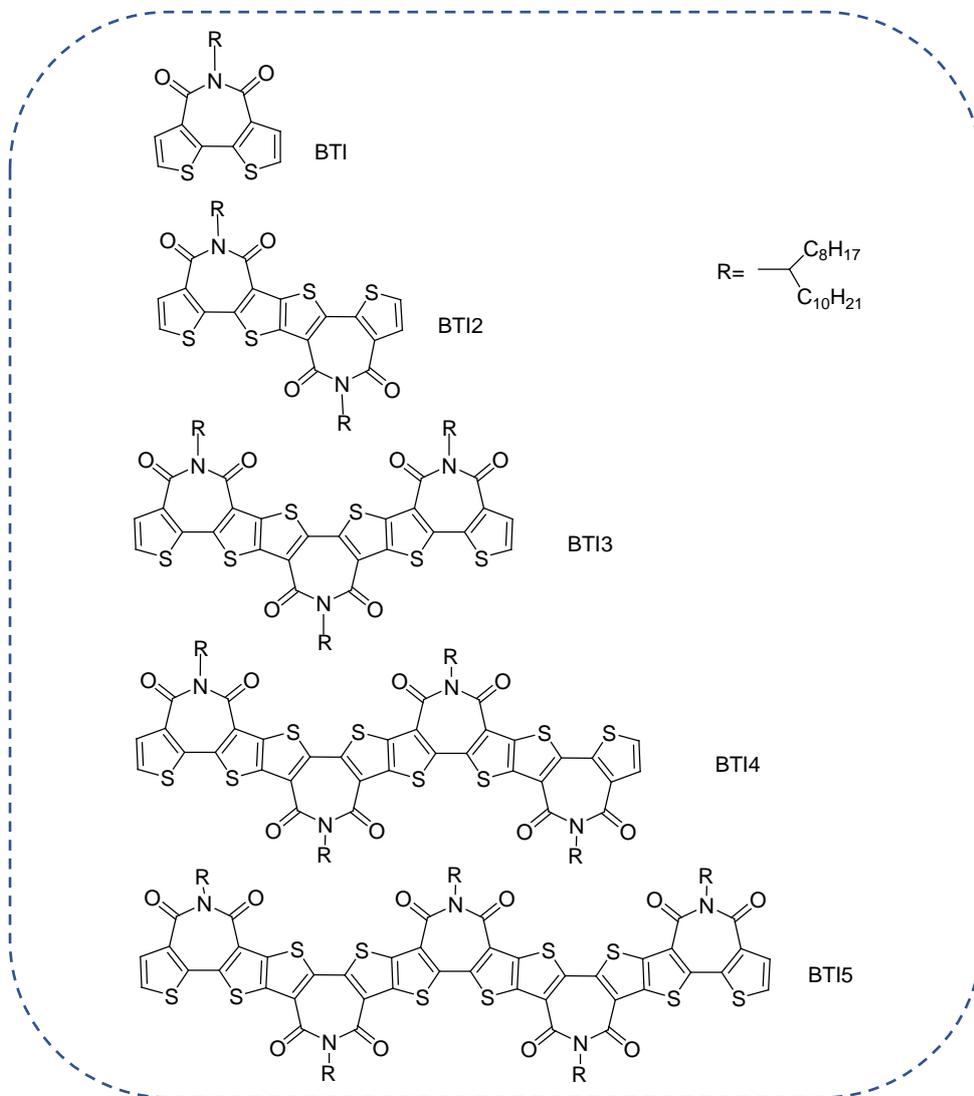
**Capítulo IV.** En este último capítulo estudiaremos el efecto de la elongación del esqueleto conjugado en semiconductores basados en perileno y bitiofeno imidas. Dividiremos el capítulo en dos partes:

Capítulo IV-A. Donde se estudia el impacto en el transporte de carga la elongación del esqueleto conjugado, mediante la sustitución de grupos naftalimida por perilenimida. Los materiales han sido sintetizados por el grupo del Prof. J. Luis Segura de la Universidad Complutense de Madrid (Figura 1.31).



**Figura 1.31** Estructuras químicas estudiadas en el Bloque III: Discusión de Resultados, Capítulo IV-A.

Capítulo IV-B. Donde se estudia el efecto del aumento controlado de la longitud de conjugación mediante la repetición de unidades bitiofeno imidas en sistemas de tipo escalera (*ladder-type*). Estas moléculas han sido sintetizadas por el grupo de Prof. X. Guo de la Universidad de Ciencias y Tecnología de China (Figura 1.32).



**Figura 1.32** Estructuras químicas estudiadas en el Bloque III: Discusión de Resultados, Capítulo IV-B.

## 1.5 Bibliografía

1. Organic Electronic for a Better Tomorrow: Innovation, Accessibility, Sustainability. 2012.
2. Shirakawa, H.; Ikeda, S., *Synth. Met.* **1979/1980**, *1*, 155.
3. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, (16), 578-580.
4. Das, R. H., P, *Printed, Organic & Flexible Electronics: Forecasts, Players & Opportunities 2013–2023 (2013)*.
5. Waldrop, M. M., The chips are down for Moore's law. *Nature* **2016**, *530*, 144-147.
6. Embracing the organics world. *Nature Materials* **2013**, *12*, 591.
7. Yang, Y.; Fred, W., Organic Electronics: From Materials to Devices. *Advanced Materials* **2009**, *21* (14-15), 1401-1403.
8. Das, R.; Ghaffarzadeh, D. K.; He, D. X., Printed, Organic & Flexible Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2017-2027. **2017**.
9. (a) Lee, Y.; Zhou, H.; Lee, T.-W., One-dimensional conjugated polymer nanomaterials for flexible and stretchable electronics. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6* (14), 3538-3550; (b) Feig, V. R.; Tran, H.; Bao, Z., Biodegradable Polymeric Materials in Degradable Electronic Devices. *ACS Central Science* **2018**, *4* (3), 337-348; (c) Nathan, W. G.-J.; Andrea, G.; Zhenan, B., Stretchable Polymer Semiconductors for Plastic Electronics. *Advanced Electronic Materials* **2018**, *4* (2), 1700429.
10. Quinn, J. T. E.; Zhu, J.; Li, X.; Wang, J.; Li, Y., Recent progress in the development of n-type organic semiconductors for organic field effect transistors. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5* (34), 8654-8681.
11. Guerrero, A.; Loser, S.; Garcia-Belmonte, G.; Bruns, C. J.; Smith, J.; Miyauchi, H.; Stupp, S. I.; Bisquert, J.; Marks, T. J., Solution-processed small molecule:fullerene bulk-heterojunction solar cells: impedance spectroscopy deduced bulk and interfacial limits to fill-factors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (39), 16456-16462.
12. Mas-Torrent, M.; Rovira, C., Novel small molecules for organic field-effect transistors: towards processability and high performance. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (4), 827-838.

13. Barbe, D. F.; Westgate, C. R., Surface state parameters of metal-free phthalocyanine single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1970**, *31* (12), 2679-2687.
14. Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T., Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Applied Physics Letters* **1986**, *49* (18), 1210-1212.
15. Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z.; Garnier, F., A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl. *Solid State Communications* **1989**, *72* (4), 381-384.
16. (a) Singh, T.; Sariciftci, N. S., Progress in plastic electronics devices. *Annual Review of Materials Research* **2006**, *36*, 199-230; (b) Liguori, R.; Usta, H.; Fusco, S.; Facchetti, A.; Licciardo, G. D.; Benedetto, L. D.; Rubino, A., Insights Into Interface Treatments in p-Channel Organic Thin-Film Transistors Based on a Novel Molecular Semiconductor. *IEEE Transactions on Electron Devices* **2017**, *64* (5), 2338-2344.
17. (a) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L., Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Advanced Materials* **2002**, *14* (2), 99-117; (b) Bao, Z.; A. Rogers, J.; E. Katz, H., Printable organic and polymeric semiconducting materials and devices. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9* (9), 1895-1904.
18. Ward, J. W.; Lampert, Z. A.; Jurchescu, O. D., Versatile Organic Transistors by Solution Processing. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (6), 1118-1132.
19. Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R., Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (23), 4436-4451.
20. (a) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H., Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (4), 1296-1323; (b) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U., Organic Semiconductors for Solution-Processable Field-Effect Transistors (OFETs). *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (22), 4070-4098.
21. (a) Newman, C. R.; Chesterfield, R. J.; Panzer, M. J.; Frisbie, C. D., High mobility top-gated pentacene thin-film transistors. *Journal of Applied Physics* **2005**, *98* (8), 084506; (b) Lei, C. H.; Das, A.; Elliott, M.; Macdonald, J. E.; Turner, M. L., Au-poly(3-hexylthiophene) contact behaviour at high resolution. *Synthetic Metals* **2004**, *145* (2), 217-220; (c) Roichman, Y.; Tessler, N., Structures of polymer field-effect transistor: Experimental and numerical analyses. *Applied Physics Letters* **2002**, *80* (1), 151-153.



22. (a) Street, R. A.; Salleo, A., Contact effects in polymer transistors. *Applied Physics Letters* **2002**, *81* (15), 2887-2889; (b) Kumar, B.; Kaushik, B. K.; Negi, Y. S., Organic Thin Film Transistors: Structures, Models, Materials, Fabrication, and Applications: A Review. *Polymer Reviews* **2014**, *54* (1), 33-111.
23. (a) Lin, Y. Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S. F.; Jackson, T. N., Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics. *IEEE Electron Device Letters* **1997**, *18* (12), 606-608; (b) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M., Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **1999**, *401* (6754), 685-688; (c) Salleo, A.; Chabiny, M. L.; Yang, M. S.; Street, R. A., Polymer thin-film transistors with chemically modified dielectric interfaces. *Applied Physics Letters* **2002**, *81* (23), 4383-4385.
24. (a) McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M., Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (11), 4910-4911; (b) Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S., High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (11), 3378-3379; (c) McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabiny, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F., Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nat Mater* **2006**, *5* (4), 328-333.
25. (a) Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Dodabalapur, A., Highly ordered vacuum-deposited thin films of metallophthalocyanines and their applications in field-effect transistors. *Advanced Materials* **1997**, *9* (1), 42-44; (b) Brédas, J. L.; Calbert, J. P.; da Silva Filho, D. A.; Cornil, J., Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99* (9), 5804-5809; (c) Fichou, D., *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. Wiley: 2008.
26. (a) Laquindanum, J. G.; Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Dodabalapur, A., Morphological Origin of High Mobility in Pentacene Thin-Film Transistors. *Chemistry of Materials* **1996**, *8* (11), 2542-2544; (b) Völkel, A. R.; Street, R. A.; Knipp, D., Carrier transport and density of state distributions in pentacene transistors. *Physical Review B* **2002**, *66* (19), 195336; (c) DiBenedetto, S. A.; Frattarelli, D. L.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.,

Structure–Performance Correlations in Vapor Phase Deposited Self-Assembled Nanodielectrics for Organic Field-Effect Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (31), 11080-11090.

27. (a) Hellmann, C.; Treat, N. D.; Scaccabarozzi, A. D.; Razzell Hollis, J.; Fleischli, F. D.; Bannock, J. H.; de Mello, J.; Michels, J. J.; Kim, J.-S.; Stingelin, N., Solution processing of polymer semiconductor: Insulator blends—Tailored optical properties through liquid–liquid phase separation control. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2015**, *53* (4), 304-310; (b) Crone, B.; Dodabalapur, A.; Lin, Y. Y.; Filas, R. W.; Bao, Z.; LaDuca, A.; Sarpeshkar, R.; Katz, H. E.; Li, W., Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors. *Nature* **2000**, *403* (6769), 521-523.

28. (a) Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P., High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science* **2000**, *290* (5499), 2123-2126; (b) Shyuan, Y.; Steve, P.; Johannes, B.; Yvan, B.; John, A.; Ioannis, K., Employing Pneumatic Nozzle Printing for Controlling the Crystal Growth of Small Molecule Organic Semiconductor for Field-Effect Transistors. *Advanced Electronic Materials* **2018**, *4* (6), 1700534; (c) Ling, M. M.; Bao, Z., Thin Film Deposition, Patterning, and Printing in Organic Thin Film Transistors. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (23), 4824-4840.

29. Raghuvanshi, V.; Bharti, D.; Tiwari, S. P., Flexible organic field-effect transistors with TIPS-Pentacene crystals exhibiting high electrical stability upon bending. *Organic Electronics* **2016**, *31*, 177-182.

30. (a) Brown, A. R.; Pomp, A.; Leeuw, D. M. d.; Klaassen, D. B. M.; Havinga, E. E.; Herwig, P.; Müllen, K., Precursor route pentacene metal-insulator-semiconductor field-effect transistors. *Journal of Applied Physics* **1996**, *79* (4), 2136-2138; (b) Payne, M. M.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E.; Kuo, C.-C.; Jackson, T. N., Organic Field-Effect Transistors from Solution-Deposited Functionalized Acenes with Mobilities as High as 1 cm<sup>2</sup>/V-s. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (14), 4986-4987.

31. (a) Chang, J.-F.; Sun, B.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Sölling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H., Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (23), 4772-4776; (b) Choi, D.; Ahn, B.; Kim, S. H.; Hong, K.; Ree, M.; Park, C. E., High-Performance Triisopropylsilylethynyl Pentacene Transistors via Spin Coating with a Crystallization-Assisting Layer. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4* (1), 117-122.

32. (a) Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J., Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor

- applications with high mobility. *Applied Physics Letters* **1996**, *69* (26), 4108-4110; (b) Kim, S.; Kim, A.; Jang, K.-S.; Yoo, S.; Ka, J.-W.; Kim, J.; Yi, M. H.; Won, J. C.; Hong, S.-K.; Kim, Y. H., The effect of thermal annealing on the layered structure of smectic liquid crystalline organic semiconductor on polyimide gate insulator and its OFET performance. *Synthetic Metals* **2016**, *220*, 311-317.
33. Bürgi, L.; Richards, T. J.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H., Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors. *Journal of Applied Physics* **2003**, *94* (9), 6129-6137.
34. Liu, C.; Huang, K.; Park, W.-T.; Li, M.; Yang, T.; Liu, X.; Liang, L.; Minari, T.; Noh, Y.-Y., A unified understanding of charge transport in organic semiconductors: the importance of attenuated delocalization for the carriers. *Materials Horizons* **2017**, *4* (4), 608-618.
35. (a) Sirringhaus, H., Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **2005**, *17* (20), 2411-2425; (b) Salleo, A.; Chen, T. W.; Völkel, A. R.; Wu, Y.; Liu, P.; Ong, B. S.; Street, R. A., Intrinsic hole mobility and trapping in a regioregular poly(thiophene). *Physical Review B* **2004**, *70* (11), 115311.
36. Marcus, R. A., Exchange reactions and electron transfer reactions including isotopic exchange. Theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. Part 4.-A statistical-mechanical basis for treating contributions from solvent, ligands, and inert salt. *Discussions of the Faraday Society* **1960**, *29* (0), 21-31.
37. Vissenberg, M. C. J. M.; Matters, M., Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Physical Review B* **1998**, *57* (20), 12964-12967.
38. Horowitz, G., Organic thin film transistors: From theory to real devices. *J. Mater. Res.* **2004**, *19* (7), 1946-1962.
39. Ponce Ortiz, R.; Herrera, H.; Mancheño, M. J.; Seoane, C.; Segura, J. L.; Mayorga Burrezo, P.; Casado, J.; López Navarrete, J. T.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Molecular and Electronic-Structure Basis of the Ambipolar Behavior of Naphthalimide-Terthiophene Derivatives: Implementation in Organic Field-Effect Transistors. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (37), 12458-12467.
40. Luo, H.; Cai, Z.; Tan, L.; Guo, Y.; Yang, G.; Liu, Z.; Zhang, G.; Zhang, D.; Xu, W.; Liu, Y., Solution-processed core-extended naphthalene diimides toward organic n-type and ambipolar semiconductors. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1* (15), 2688-2695.
41. (a) Mas-Torrent, M.; Rovira, C., Role of Molecular Order and Solid-State Structure in Organic Field-Effect Transistors. *Chemical Reviews* **2011**,

111 (8), 4833-4856; (b) Yao, Z.-F.; Wang, J.-Y.; Pei, J., Control of  $\pi$ - $\pi$  Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals. *Crystal Growth & Design* **2018**, *18* (1), 7-15.

42. Salleo, A., Charge transport in polymeric transistors. *Materials Today* **2007**, *10* (3), 38-45.

43. Mei, J.; Diao, Y.; Appleton, A. L.; Fang, L.; Bao, Z., Integrated Materials Design of Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (18), 6724-6746.

44. Assadi, A.; Svensson, C.; Willander, M.; Inganäs, O., Field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene). *Applied Physics Letters* **1988**, *53* (3), 195-197.

45. Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H., Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. *Science* **1998**, *280* (5370), 1741-1744.

46. Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Ponomarenk, S.; Kirchmeyer, S.; Weber, W., Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors. *Advanced Materials* **2003**, *15* (11), 917-922.

47. Klauk, H.; Halik, M.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Radlik, W.; Weber, W., High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *Journal of Applied Physics* **2002**, *92* (9), 5259-5263.

48. (a) Takeya, J.; Yamagishi, M.; Tominari, Y.; Hirahara, R.; Nakazawa, Y.; Nishikawa, T.; Kawase, T.; Shimoda, T.; Ogawa, S., Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels. *Applied Physics Letters* **2007**, *90* (10), 102120; (b) Sundar, V. C.; Zaumseil, J.; Podzorov, V.; Menard, E.; Willett, R. L.; Someya, T.; Gershenson, M. E.; Rogers, J. A., Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals. *Science* **2004**, *303* (5664), 1644-1646.

49. Jurchescu, O. D.; Baas, J.; Palstra, T. T. M., Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Applied Physics Letters* **2004**, *84* (16), 3061-3063.

50. (a) Kane, M. G.; Campi, J.; Hammond, M. S.; Cuomo, F. P.; Greening, B.; Sheraw, C. D.; Nichols, J. A.; Gundlach, D. J.; Huang, J. R.; Kuo, C. C.; Jia, L.; Klauk, H.; Jackson, T. N., Analog and digital circuits using organic thin-film transistors on polyester substrates. *IEEE Electron Device Letters* **2000**, *21* (11), 534-536; (b) Gelinck, G. H.; Huitema, H. E. A.; van Veenendaal, E.; Cantatore, E.; Schrijnemakers, L.; van der Putten, J. B. P. H.; Geuns, T. C. T.; Beenhakkers, M.; Giesbers, J. B.; Huisman, B.-H.; Meijer, E. J.; Benito, E. M.; Touwslager, F. J.; Marsman, A. W.; van Rens, B. J. E.; de Leeuw, D. M.,

Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nature Materials* **2004**, *3*, 106.

51. Yamamoto, T.; Takimiya, K., Facile Synthesis of Highly  $\pi$ -Extended Heteroarenes, Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]chalcogenopheno[3,2-b]chalcogenophenes, and Their Application to Field-Effect Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (8), 2224-2225.

52. (a) Afzali, A.; Dimitrakopoulos, C. D.; Breen, T. L., High-Performance, Solution-Processed Organic Thin Film Transistors from a Novel Pentacene Precursor. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (30), 8812-8813; (b) Weidkamp, K. P.; Afzali, A.; Tromp, R. M.; Hamers, R. J., A Photopatternable Pentacene Precursor for Use in Organic Thin-Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (40), 12740-12741; (c) Yamada, H.; Ohashi, C.; Aotake, T.; Katsuta, S.; Honsho, Y.; Kawano, H.; Okujima, T.; Uno, H.; Ono, N.; Seki, S.; Nakayama, K.-i., FET performance and substitution effect on 2,6-dithienylanthracene devices prepared by photoirradiation of their diketone precursors. *Chemical Communications* **2012**, *48* (90), 11136-11138.

53. Giri, G.; Verploegen, E.; Mannsfeld, S. C. B.; Atahan-Evrenk, S.; Kim, D. H.; Lee, S. Y.; Becerril, H. A.; Aspuru-Guzik, A.; Toney, M. F.; Bao, Z., Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain. *Nature* **2011**, *480*, 504.

54. (a) Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T., Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (51), 15732-15733; (b) Mitsui, C.; Soeda, J.; Miwa, K.; Tsuji, H.; Takeya, J.; Nakamura, E., Naphtho[2,1-b:6,5-b']difuran: A Versatile Motif Available for Solution-Processed Single-Crystal Organic Field-Effect Transistors with High Hole Mobility. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (12), 5448-5451; (c) Takafumi, U.; Yuri, H.; Mayumi, U.; Kazuo, T.; Jun, T., Very High Mobility in Solution-Processed Organic Thin-Film Transistors of Highly Ordered [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene Derivatives. *Applied Physics Express* **2009**, *2* (11), 111501; (d) Sanda, S.; Nagase, T.; Kobayashi, T.; Takimiya, K.; Sadamitsu, Y.; Naito, H., High-performance didodecylbenzothienobenzothiophene-based top-gate organic transistors processed by spin coating using binary solvent mixtures. *Organic Electronics* **2018**, *58*, 306-312; (e) Minemawari, H.; Tanaka, M.; Tsuzuki, S.; Inoue, S.; Yamada, T.; Kumai, R.; Shimoi, Y.; Hasegawa, T., Enhanced Layered-Herringbone Packing due to Long Alkyl Chain Substitution in Solution-

Processable Organic Semiconductors. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (3), 1245-1254.

55. (a) Mas-Torrent, M.; Durkut, M.; Hadley, P.; Ribas, X.; Rovira, C., High Mobility of Dithiophene-Tetrathiafulvalene Single-Crystal Organic Field Effect Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (4), 984-985; (b) Mas-Torrent, M.; Masirek, S.; Hadley, P.; Crivillers, N.; Oxtoby, N. S.; Reuter, P.; Veciana, J.; Rovira, C.; Tracz, A., Organic field-effect transistors (OFETs) of highly oriented films of dithiophene-tetrathiafulvalene prepared by zone casting. *Organic Electronics* **2008**, *9* (1), 143-148.

56. Takahashi, Y.; Hasegawa, T.; Horiuchi, S.; Kumai, R.; Tokura, Y.; Saito, G., High Mobility Organic Field-Effect Transistor Based on Hexamethylenetetrathiafulvalene with Organic Metal Electrodes. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (26), 6382-6384.

57. Miskiewicz, P.; Mas-Torrent, M.; Jung, J.; Kotarba, S.; Glowacki, I.; Gomar-Nadal, E.; Amabilino, D. B.; Veciana, J.; Krause, B.; Carbone, D.; Rovira, C.; Ulanski, J., Efficient High Area OFETs by Solution Based Processing of a  $\pi$ -Electron Rich Donor. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (20), 4724-4729.

58. (a) Henning, S., 25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon. *Advanced Materials* **2014**, *26* (9), 1319-1335; (b) Guo, X.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Imide- and Amide-Functionalized Polymer Semiconductors. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (18), 8943-9021.

59. Liu, J.; Zhang, H.; Dong, H.; Meng, L.; Jiang, L.; Jiang, L.; Wang, Y.; Yu, J.; Sun, Y.; Hu, W.; Heeger, A. J., High mobility emissive organic semiconductor. *Nature Communications* **2015**, *6*, 10032.

60. Yuan, Y.; Giri, G.; Ayzner, A. L.; Zoombelt, A. P.; Mannsfeld, S. C. B.; Chen, J.; Nordlund, D.; Toney, M. F.; Huang, J.; Bao, Z., Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method. *Nature Communications* **2014**, *5*, 3005.

61. Luo, C.; Kyaw, A. K. K.; Perez, L. A.; Patel, S.; Wang, M.; Grimm, B.; Bazan, G. C.; Kramer, E. J.; Heeger, A. J., General Strategy for Self-Assembly of Highly Oriented Nanocrystalline Semiconducting Polymers with High Mobility. *Nano Letters* **2014**, *14* (5), 2764-2771.

62. Chua, L.-L.; Zaumseil, J.; Chang, J.-F.; Ou, E. C. W.; Ho, P. K. H.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H., General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature* **2005**, *434*, 194.

63. (a) Usta, H.; Facchetti, A., Polymeric and Small-Molecule Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors. In *Large Area and Flexible Electronics*, Co.KGaA, W.-V. V. G., Ed. 2015; (b) Yoon, M.-H.; Kim, C.;

Facchetti, A.; Marks, T. J., Gate Dielectric Chemical Structure–Organic Field-Effect Transistor Performance Correlations for Electron, Hole, and Ambipolar Organic Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (39), 12851-12869.

64. Zhao, X.; Zhan, X., Electron transporting semiconducting polymers in organic electronics. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (7), 3728-3743.

65. (a) Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dötz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A., A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature* **2009**, *457*, 679; (b) de Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F., Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. *Synthetic Metals* **1997**, *87* (1), 53-59; (c) Yu-Qing, Z.; Ting, L.; Jin-Hu, D.; Xin, X.; Jie-Yu, W.; Chen-Jiang, L.; Jian, P., Strong Electron-Deficient Polymers Lead to High Electron Mobility in Air and Their Morphology-Dependent Transport Behaviors. *Advanced Materials* **2016**, *28* (33), 7213-7219; (d) Dou, J.-H.; Zheng, Y.-Q.; Yao, Z.-F.; Yu, Z.-A.; Lei, T.; Shen, X.; Luo, X.-Y.; Sun, J.; Zhang, S.-D.; Ding, Y.-F.; Han, G.; Yi, Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J., Fine-Tuning of Crystal Packing and Charge Transport Properties of BDOPV Derivatives through Fluorine Substitution. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (50), 15947-15956; (e) Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y. Y.; Dodabalapur, A., A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. *Nature* **2000**, *404*, 478; (f) Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z.; Huang, H.; Deliomeroglu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Design, Synthesis, and Characterization of Ladder-Type Molecules and Polymers. Air-Stable, Solution-Processable n-Channel and Ambipolar Semiconductors for Thin-Film Transistors via Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (15), 5586-5608.

66. Kastner, J.; Paloheimo, J.; Kuzmany, H., Solid State Sciences. Kuzmany, H.; Mehring, M.; Fink, J., Eds. Springer: New York, 1993; pp. 521-515.

67. Haddon, R. C.; Perel, A. S.; Morris, R. C.; Palstra, T. T. M.; Hebard, A. F.; Fleming, R. M., C60 thin film transistors. *Applied Physics Letters* **1995**, *67* (1), 121-123.

68. Brown, A. R.; de Leeuw, D. M.; Lous, E. J.; Havinga, E. E., Organic n-type field-effect transistor. *Synthetic Metals* **1994**, *66* (3), 257-261.

69. Laquindanum, J. G.; Katz, H. E.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J., n-Channel Organic Transistor Materials Based on Naphthalene Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (45), 11331-11332.

70. Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Brown, J., New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (1), 207-208.
71. Antonio, F.; Yvonne, D.; Anchuan, W.; Yoshihiro, K.; Henning, S.; J., M. T.; H., F. R., Tuning the Semiconducting Properties of Sexithiophene by  $\alpha,\omega$ -Substitution— $\alpha,\omega$ -Diperfluorohexylsexithiophene: The First n-Type Sexithiophene for Thin-Film Transistors. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (24), 4547-4551.
72. A., F.; M., M.; H.E., K.; T.J., M., n-Type Building Blocks for Organic Electronics: A Homologous Family of Fluorocarbon-Substituted Thiophene Oligomers with High Carrier Mobility. *Advanced Materials* **2003**, *15* (1), 33-38.
73. Facchetti, A.; Yoon, M.-H.; Stern, C. L.; Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., Building Blocks for N-Type Molecular and Polymeric Electronics. Perfluoroalkyl- versus Alkyl-Functionalized Oligothiophenes (nTs; n = 2–6). Systematic Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid-State Organization. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (41), 13480-13501.
74. (a) Antonio, F.; Myung-Han, Y.; L., S. C.; E., K. H.; J., M. T., Building Blocks for n-Type Organic Electronics: Regiochemically Modulated Inversion of Majority Carrier Sign in Perfluoroarene-Modified Polythiophene Semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (33), 3900-3903; (b) Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Stern, C. E.; Marks, T. J., Fluorocarbon-Modified Organic Semiconductors: Molecular Architecture, Electronic, and Crystal Structure Tuning of Arene- versus Fluoroarene-Thiophene Oligomer Thin-Film Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (17), 5792-5801.
75. (a) Yoon, M.-H.; DiBenedetto, S. A.; Russell, M. T.; Facchetti, A.; Marks, T. J., High-Performance n-Channel Carbonyl-Functionalized Quaterthiophene Semiconductors: Thin-Film Transistor Response and Majority Carrier Type Inversion via Simple Chemical Protection/Deprotection. *Chemistry of Materials* **2007**, *19* (20), 4864-4881; (b) Yoon, M.-H.; DiBenedetto, S. A.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Organic Thin-Film Transistors Based on Carbonyl-Functionalized Quaterthiophenes: High Mobility N-Channel Semiconductors and Ambipolar Transport. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (5), 1348-1349; (c) Schols, S.; Willigenburg, L. V.; Müller, R.; Bode, D.; Debucquoy, M.; Jonge, S. D.; Genoe, J.; Heremans, P.; Lu, S.; Facchetti, A., Influence of the contact metal on the performance of n-type carbonyl-functionalized quaterthiophene organic thin-film transistors. *Applied Physics Letters* **2008**, *93* (26), 263303.



76. Cai, X.; Burand, M. W.; Newman, C. R.; da Silva Filho, D. A.; Pappenfus, T. M.; Bader, M. M.; Brédas, J.-L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D., N- and P-Channel Transport Behavior in Thin Film Transistors Based on Tricyanovinyl-Capped Oligothiophenes. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (30), 14590-14597.
77. Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R., Rylene and Related Diimides for Organic Electronics. *Advanced Materials* **2011**, *23* (2), 268-284.
78. (a) Wang, Z.; Kim, C.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Anthracenedicarboximides as Air-Stable N-Channel Semiconductors for Thin-Film Transistors with Remarkable Current On–Off Ratios. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (44), 13362-13363; (b) Usta, H.; Kim, C.; Wang, Z.; Lu, S.; Huang, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Anthracenedicarboximide-based semiconductors for air-stable, n-channel organic thin-film transistors: materials design, synthesis, and structural characterization. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (10), 4459-4472.
79. He, Y.; Li, X.; Liu, H.; Meng, H.; Wang, G. Y.; Cui, B.; Wang, J.; Li, Y., A new n-type polymer based on N,N[prime or minute]-dialkoxynaphthalenediimide (NDIO) for organic thin-film transistors and all-polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6* (6), 1349-1352.
80. (a) Oh, J. H.; Liu, S.; Bao, Z.; Schmidt, R.; Würthner, F., Air-stable n-channel organic thin-film transistors with high field-effect mobility based on N,N'-bis(heptafluorobutyl)-3,4:9,10-perylene diimide. *Applied Physics Letters* **2007**, *91* (21), 212107; (b) Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F., High-Performance Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors Based on Halogenated Perylene Bisimide Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (17), 6215-6228.
81. (a) Wang, Y.; Guo, H.; Harbuzaru, A.; Uddin, M. A.; Arrechea-Marcos, I.; Ling, S.; Yu, J.; Tang, Y.; Sun, H.; López Navarrete, J. T.; Ortiz, R. P.; Woo, H. Y.; Guo, X., (Semi)ladder-Type Bithiophene Imide-Based All-Acceptor Semiconductors: Synthesis, Structure–Property Correlations, and Unipolar n-Type Transistor Performance. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (19), 6095-6108; (b) Yingfeng, W.; Han, G.; Shaohua, L.; Iratxe, A.-M.; Yuxi, W.; Teodomiro, L. N. J.; Ponce, O. R.; Xugang, G., Ladder-type Heteroarenes: Up to 15 Rings with Five Imide Groups. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (33), 9924-9929; (c) Zhou, N.; Guo, X.; Ortiz, R. P.; Harschneck, T.; Manley, E. F.; Lou, S. J.; Hartnett, P. E.; Yu, X.; Horwitz, N. E.; Burrezo, P. M.; Aldrich, T. J.; López Navarrete, J. T.; Wasielewski, M. R.; Chen, L. X.; Chang, R. P. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Marked

Consequences of Systematic Oligothiophene Catenation in Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione and Bithiopheneimide Photovoltaic Copolymers. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (39), 12565-12579; (d) Fu-Peng, W.; Hio-leng, U.; Yongxi, L.; Hailiang, H.; Yi, Y.; Bin, Y.; Kai, X.; Wei, C.; Jie-Yu, W.; Zuo-Quan, J.; Jian, P.; Liang-Sheng, L., An Imide-Based Pentacyclic Building Block for n-Type Organic Semiconductors. *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23* (59), 14723-14727.

82. Tantiwiwat, M.; Tamayo, A.; Luu, N.; Dang, X.-D.; Nguyen, T.-Q., Oligothiophene Derivatives Functionalized with a Diketopyrrolopyrrole Core for Solution-Processed Field Effect Transistors: Effect of Alkyl Substituents and Thermal Annealing. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (44), 17402-17407.

83. (a) Lei, T.; Xia, X.; Wang, J.-Y.; Liu, C.-J.; Pei, J., "Conformation Locked" Strong Electron-Deficient Poly(p-Phenylene Vinylene) Derivatives for Ambient-Stable n-Type Field-Effect Transistors: Synthesis, Properties, and Effects of Fluorine Substitution Position. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (5), 2135-2141; (b) Kim, G.; Han, A. R.; Lee, H. R.; Lee, J.; Oh, J. H.; Yang, C., Acceptor–acceptor type isoindigo-based copolymers for high-performance n-channel field-effect transistors. *Chemical Communications* **2014**, *50* (17), 2180-2183.

84. Gilles, H.; Fayçal, K.; Peter, S.; Denis, F.; Claude, N.; Xavier, P.; Francis, G., Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Advanced Materials* **1996**, *8* (3), 242-245.

85. Zhang, F.; Hu, Y.; Schuettfort, T.; Di, C.-a.; Gao, X.; McNeill, C. R.; Thomsen, L.; Mannsfeld, S. C. B.; Yuan, W.; Sirringhaus, H.; Zhu, D., Critical Role of Alkyl Chain Branching of Organic Semiconductors in Enabling Solution-Processed N-Channel Organic Thin-Film Transistors with Mobility of up to 3.50 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (6), 2338-2349.

86. (a) Chen, Z.; Zheng, Y.; Yan, H.; Facchetti, A., Naphthalenedicarboximide- vs Perylenedicarboximide-Based Copolymers. Synthesis and Semiconducting Properties in Bottom-Gate N-Channel Organic Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (1), 8-9; (b) Kim, M. J.; Jung, M.; Kang, W.; An, G.; Kim, H.; Son, H. J.; Kim, B.; Cho, J. H., Well-Balanced Carrier Mobilities in Ambipolar Transistors Based on Solution-Processable Low Band Gap Small Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (29), 16414-16423; (c) Li, Y.; Sonar, P.; Murphy, L.; Hong, W., High mobility diketopyrrolopyrrole (DPP)-based organic semiconductor materials for organic thin film transistors and photovoltaics. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (6), 1684-1710; (d)

Müllen, K.; Pisula, W., Donor–Acceptor Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (30), 9503-9505.

87. Lee, J.; Han, A. R.; Yu, H.; Shin, T. J.; Yang, C.; Oh, J. H., Boosting the Ambipolar Performance of Solution-Processable Polymer Semiconductors via Hybrid Side-Chain Engineering. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (25), 9540-9547.

88. Yao, G.; Yunfeng, D.; Hongkun, T.; Jidong, Z.; Donghang, Y.; Yanhou, G.; Fosong, W., Multifluorination toward High-Mobility Ambipolar and Unipolar n-Type Donor–Acceptor Conjugated Polymers Based on Isoindigo. *Advanced Materials* **2017**, *29* (13), 1606217.

89. (a) Kim, M. J.; Lee, Y. W.; Lee, Y.; Woo, H. Y.; Ho Cho, J., Solvent-vapor-annealed A–D–A-type semicrystalline conjugated small molecules for flexible ambipolar field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6* (21), 5698-5706; (b) Ozdemir, R.; Choi, D.; Ozdemir, M.; Kwon, G.; Kim, H.; Sen, U.; Kim, C.; Usta, H., Ultralow bandgap molecular semiconductors for ambient-stable and solution-processable ambipolar organic field-effect transistors and inverters. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5* (9), 2368-2379; (c) Zhou, K.; Dong, H.; Zhang, H.-l.; Hu, W., High performance n-type and ambipolar small organic semiconductors for organic thin film transistors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (41), 22448-22457.



# Metodología

# 2

## Contenido

---

2.1	Introducción .....	61
2.2	Técnicas espectroscópicas .....	62
2.2.1	Espectroscopía electrónica de absorción .....	63
2.2.2	Espectroscopía electrónica de emisión de fluorescencia.....	64
2.2.3	Espectroscopía vibracional Raman .....	65
2.3	Técnicas electroquímicas .....	66
2.3.1	Voltamperometría cíclica.....	67
2.4	Cálculos químico-cuánticos.....	68
2.5	Fabricación y caracterización eléctrica de OFETs .....	72
2.5.1	Fabricación de OFETs.....	73
2.5.2	Caracterización eléctrica.....	76
2.6	Caracterización del semiconductor.....	77
2.7	Bibliografía .....	80

---

## 2.1 Introducción

En este Bloque 2 realizaremos una breve descripción de la metodología general seguida durante el estudio de cada familia de semiconductores que conforman la presente Tesis Doctoral.

Aunque, la evolución de la propia investigación determinará en cada caso el número y la profundidad de los análisis realizados se ha intentado seguir una línea de actuación con criterios similares para todas las familias.

En términos generales, podemos decir que los estudios de cada familia comienzan con una caracterización a nivel molecular de los semiconductores utilizando técnicas espectroscópicas (UV-Vis-NIR y Raman) y apoyándonos en cálculos computacionales DFT, que nos ayudan a entender y reafirmar los valores obtenidos experimentalmente. El siguiente paso es el análisis del material en sí, haciendo uso de técnicas de caracterización de materiales (AFM, SEM y DRX), para terminar con la fabricación y caracterización eléctrica de los dispositivos, transistores orgánicos de efecto campo (OFETs). Esta aproximación metodológica nos ayudará a establecer relaciones entre estructura-propiedad-transporte de carga que guíen en la síntesis de materiales mejorados.

## 2.2 Técnicas espectroscópicas

En la presente Tesis Doctoral, se han utilizado diferentes técnicas espectroscópicas electrónicas y vibracionales, entre las que destacan: la espectroscopía electrónica de absorción UV-Vis-NIR, espectroscopía de emisión de fluorescencia y espectroscopía vibracional Raman.

En la espectroscopía se analiza el intercambio de energía que se produce en la absorción o emisión de una muestra en función de la longitud de onda de la radiación. Los espectros de absorción y emisión atómicos se consideran “huellas dactilares” de los elementos, convirtiendo a la espectroscopía en una técnica básica para el estudio de las propiedades moleculares.

En este apartado se describen los equipos utilizados para el registro de los espectros electrónicos y vibracionales Raman, el método de preparación de las muestras, en caso de requerirse, y las diferentes condiciones de medida.

### 2.2.1 Espectroscopía electrónica de absorción

La espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR es una técnica de excitación en la que se mide por absorción las frecuencias que producen saltos electrónicos entre estados electrónicos estacionarios.

Los espectros de absorción que se muestran en el Bloque 3 han sido registrados en disolución o con el semiconductor depositado en forma de lámina delgada. Algunos espectros han sido normalizados. Para su obtención se ha seguido la siguiente metodología:

**Espectros de absorción en disolución.** Se prepara una disolución diluida de del semiconductor a estudio. Los disolventes escogidos difieren en cada caso concreto dependiendo de la solubilidad del semiconductor en los mismos, siendo los más habituales los disolventes clorados, como el cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) y el diclorometano (DCM).

**Espectros de absorción en sólido como lámina delgada.** Se prepara una disolución concentrada del semiconductor a estudio. Se deposita dicha disolución en un sustrato rectangular de cuarzo y se deja evaporar el disolvente, quedando el semiconductor depositado en forma de lámina delgada sobre el sustrato pudiendo proceder a registrar el espectro de absorción.

El equipo utilizado para el registro de los espectros de absorción depende del rango espectral requerido:

**ESPECTROFOTÓMETRO AGILENT 8453:** espectrofotómetro multidiado con rango espectral de 190 nm a 1100 nm. Consta de 910 diodos, uno por cada nanómetro, lo que le confiere un tiempo de registro muy breve.

**ESPECTROFOTÓMETRO CARY 5000:** espectrofotómetro multidiado con rango espectral de 175 nm a 3300 nm y con resolución espectral de 0.01 nm.

## 2.2.2 Espectroscopía electrónica de emisión de fluorescencia

La desactivación de una molécula mediante un proceso de emisión en el que no existe cambio de multiplicidad, es decir no produce un cambio en el espín del electrón, se denomina fluorescencia. Esto implica que sea un proceso muy rápido, que tiene lugar en menos de  $10^{-7}$  s. Sin embargo, la emisión fosforescente que sí implica un cambio de espín, es un proceso más lento que tiene lugar durante varios segundos.<sup>1</sup>

Los espectros de emisión de fluorescencia que se muestran en el Bloque 3 han sido registrados en disolución. Para su obtención se ha seguido la siguiente metodología:

**Espectros de emisión de fluorescencia.** Se prepara una disolución diluida del semiconductor, empleando como disolvente 2-metiltetrahidrofurano (2MeTHF).

El equipo utilizado para el registro de espectros de emisión fue el siguiente:

ESPECTROFLUORÍMETRO EDINBURGH INSTRUMENTS FLS920: equipado con una lámpara pulsada de Xenon como fuente de excitación, la cual emite radiación continua desde 230 nm a 2600 nm, un detector fotomultiplicador de recuento monofotónico y una torre de monocromadores de triple rejilla que permite cubrir un rango espectral de 200 a 1100 nm.

Para la obtención de espectros a temperatura variable, tanto de absorción como de emisión, se utiliza como disolvente el 2MeTHF debido a que a baja temperatura forma una matriz vítrea transparente que permite seguir registrando espectros incluso a la temperatura del nitrógeno líquido (79 K). Además, para los registros de dichos espectros a temperatura variable se hizo uso del siguiente accesorio:

OPTISTAT DN: Criostato óptico que permite registrar espectros de muestras líquidas a diferentes temperaturas (-196 °C a +200 °C). El módulo se completa con un sistema de control de temperatura y una bomba de vacío

turbomolecular, la cual establece una presión baja para minimizar tanto las pérdidas de calor como posibles problemas de condensación.

### 2.2.3 Espectroscopía vibracional Raman

La espectroscopía vibracional Raman está basada en el estudio del espectro de la luz dispersada por la materia. La mayor parte de la luz dispersada por la materia es de la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión Rayleigh) o elástica, aunque una pequeña fracción presenta frecuencias que difieren de la radiación incidente (dispersión Raman) y es la que nos aporta información a nivel molecular, ya que estas pequeñas variaciones de frecuencias se deben a tránsitos vibracionales de la molécula.

Este fenómeno le debe su nombre a Chandrasekhara Venkata Raman, que descubrió el efecto experimentalmente en 1928,<sup>2</sup> recibiendo por ello el Premio Nobel de Física en 1930.<sup>3</sup>

**Espectroscopía vibracional en materiales conjugados.** En términos clásicos, la actividad Raman se relaciona directamente con su polarizabilidad molecular. Cuando una molécula se somete a un campo eléctrico su densidad electrónica se distorsiona o polariza. Esta separación de carga provoca la aparición de un momento dipolar eléctrico inducido. El nuevo vector momento dipolar inducido  $\vec{\mu}$  y el vector de campo eléctrico  $\vec{E}$  están relacionados mediante el tensor de polarizabilidad  $\overline{\alpha}$  según la ecuación [1]:

$$\vec{\mu} = \overline{\alpha} \cdot \vec{E} \quad [1]$$

Indicando  $\overline{\alpha}$  la facilidad con la que se deforma la nube electrónica de la molécula en respuesta al campo eléctrico.

En materiales  $\pi$  conjugados, las frecuencias e intensidades Raman emergen directamente del esqueleto  $\pi$  conjugado, debido a que la deslocalización electrónica produce una nube electrónica altamente polarizable. Por ello, el análisis Raman de sistemas conjugados ofrece información tanto de la geometría molecular, como de la estructura electrónica de la molécula.

Para el estudio de los espectros Raman registrados haremos uso del Modelo de Conjugación Efectiva (del inglés, ECC, *Effective Conjugation Coordinate*). Este modelo permite explicar un conjunto de características comunes espectrales observadas en una serie de oligotiofenos aromáticos de longitud creciente de cadena y que se hacían extensibles a otras familias de oligómeros  $\pi$  conjugados.

Los espectros vibracionales Raman que se muestran en el Bloque 3 han sido registrados en sólido (*bulk*). Para su obtención se ha seguido la siguiente metodología:

**Espectros vibracionales Raman.** Para registrar un espectro Raman no hace falta ningún tipo de preparación inicial de la muestra. Se utiliza una pequeña cantidad de material que se inserta en un portamuestras.

El equipo utilizado para el registro de espectros vibracionales Raman fue el siguiente:

FT-RAMAN RAM II: Utiliza como radiación excitatriz un láser de Nd-YAG que proporciona una línea de 1064 nm (infrarrojo cercano). Este espectrómetro permite la utilización de un detector de Ge de alta sensibilidad e incorpora electrónica de 24 bits, que proporciona una alta sensibilidad y estabilidad. Dispone de una cámara de muestras con sistema de posicionamiento remoto (SPR). Se ha utilizado con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ . La potencia del láser y el número de acumulaciones variaron según el semiconductor a estudio.

## 2.3 Técnicas electroquímicas

La electroquímica es la rama de la Química Física que define los fenómenos de transferencia de electrones entre un electrodo que normalmente es un sólido conductor eléctrico, y una disolución que contiene la especie electrolítica.

**Electroquímica en materiales conjugados.** En 1979, el descubrimiento de las propiedades redox de los polímeros policonjugados, junto con la primera síntesis y caracterización electroquímica de sistemas de tipo fenilvinileno en 1987,<sup>4</sup> supusieron el principio de una interpretación unificada de los distintos hallazgos electroquímicos relevantes en los polímeros conductores. Esto permitió la deducción de una serie de reglas empíricas que describen la dependencia de las propiedades redox de los sistemas conjugados en función de la longitud de la cadena. Por lo que, al aumentar el tamaño de la cadena oligomérica conjugada, ocurre lo siguiente:

- i. El número de estados redox estables aumenta.
- ii. Los potenciales redox de oligómeros homólogos con idéntica carga se desplazan hacia menores energías. Para grandes longitudes de cadena, los potenciales convergen asintóticamente hacia un potencial límite característico del polímero conjugado.
- iii. La diferencia de potencial entre sucesivos estados redox disminuye.
- iv. La estabilidad química de las especies cargadas aumenta, y disminuye la tendencia a que se den procesos de polimerización.

De entre todas las técnicas electroquímicas, la técnica elegida en la presente Tesis Doctoral para la caracterización de los procesos redox de los materiales a estudio es la voltamperometría cíclica (CV).

### 2.3.1 Voltamperometría cíclica

Para los sistemas oligoméricos, las CVs proporcionan información muy útil acerca del número, estabilidad y potencial de los diferentes procesos redox y del gap electroquímico.

Además, esta información nos permite relacionar, utilizando aproximaciones como la del Teorema de Koopman,<sup>5</sup> la energía del HOMO y el LUMO con los potenciales de la primera oxidación y reducción, respectivamente.

Las voltamperometrías cíclicas que se muestran en el Bloque 3 se han obtenido siguiendo la siguiente metodología:

**Voltamperometrías cíclicas (CVs).** Se prepara una disolución del semiconductor en diclorometano (DCM), a excepción de la última familia estudiada, la serie de derivados de bitiofenoimida, donde como disolvente se utilizó el acetonitrilo. Se utiliza como electrolito de fondo una disolución 0.1M de hexafluorofosfato de tetrabutil amonio (TBAPF<sub>6</sub>). Se registran los potenciales redox utilizando un contraelectrodo de plata inmerso en una disolución de cloruro de plata (pseudorreferencia). Los electrodos de trabajo utilizados han sido de carbón vítreo o de platino, dependiendo de las condiciones del experimento, y un contraelectrodo de platino.

Al utilizar un electrodo de pseudorreferencia, al finalizar cada experimento se añade una pequeña cantidad de ferroceno, y se registra la CV para medir el potencial de descarga del par ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc<sup>+</sup>), que sirve como patrón interno. Por lo tanto, todos los valores obtenidos se referencian al par Fc/Fc<sup>+</sup>. Para ello, se representan tomando como cero del eje de potencial el valor del potencial de descarga del par Fc/Fc<sup>+</sup>.

El equipo utilizado para el registro de CVs fue el siguiente:

POTENCIOSTATO EC EPSILON DE BASi: potenciostato con software para realizar diferentes técnicas electroquímicas, como voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría.

CELDA ELECTROQUÍMICA C3 CELL STAND: celda electroquímica con compartimento para tres electrodos, el de trabajo, el contraelectrodo y el de referencia. Además, esta celda permite remover y purgar la disolución del semiconductor durante el registro.

## 2.4 Cálculos químico-cuánticos

La química cuántica es la rama de la química teórica que aplica las leyes de la mecánica cuántica para predecir teóricamente propiedades moleculares como son la geometría, energía, cargas, frecuencias vibracionales, energías de reorganización y otras propiedades moleculares.



Los cálculos teóricos químico-cuánticos complementan de forma muy eficiente la información aportada por las técnicas experimentales, ayudando a comprender los resultados obtenidos experimentalmente en el laboratorio. Además, también se puede utilizar la química teórica para hacer estudios predictivos de propiedades de materiales, siendo esto de un gran interés para guiar el diseño de nuevos materiales con propiedades mejoradas.

**Teoría Fundamental de la Densidad.** Para los estudios teóricos llevados a cabo en esta Tesis se utilizarán métodos basados en la Teoría Fundamental de la Densidad (del inglés, DFT, *Density Functional Theory*). Esta elección se debe a la posibilidad que presentan estos métodos de realizar cálculos computacionales asequibles, usando aproximaciones correctas para el problema a tratar. Utilizando este método se obtienen buenos resultados de geometrías, momentos dipolares, excelentes frecuencias vibracionales y una buena estimación de las energías de activación. Sin embargo, en moléculas altamente conjugadas subestima el valor gap HOMO-LUMO.

Para la obtención y tratamiento de datos en la presente Tesis Doctoral se ha utilizado el funcional híbrido B3LYP, que hace uso del funcional de intercambio con tres parámetros de Becke (B3)<sup>6</sup> y de Hartree-Fock (HF), acoplado con el funcional de correlación de Lee, Yang y Perr (LYP).<sup>7</sup> El funcional B3LYP se ha convertido en el más ampliamente utilizado. Pople y sus colaboradores demostraron que las frecuencias vibracionales armónicas calculadas mediante este funcional, reproducen las vibraciones experimentales fundamentales con gran exactitud.<sup>8</sup>

Para el estudio de estructuras diméricas, se han empleado los funcionales CAMB-3LYP y M062X. CAM-B3LYP<sup>9</sup> es un funcional que permite estudiar con mayor precisión que el funcional B3LYP las interacciones a larga distancia. El funcional M062X<sup>10</sup> contiene un 54% de función HF y es capaz de describir interacciones  $\pi$ - $\pi$  y de estimar las energías débiles de interacción presentes en  $\pi$ -dímeros.

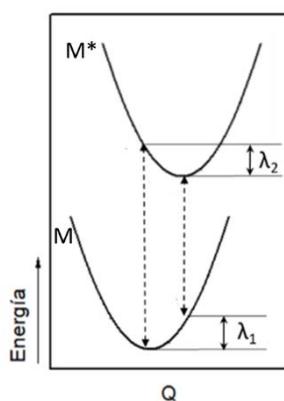
Cálculos de espectros electrónicos. Para ello, utilizamos la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT, del inglés, *Time*

*Dependent Density Functional Theory*)<sup>11</sup> formulada por Runge y Gross<sup>12</sup> en 1984, que permite describir los tránsitos electrónicos permitidos entre el estado fundamental y los estados excitados. Estos cálculos nos facilitan la asignación de las absorciones más intensas.<sup>13</sup>

Cálculos de frecuencias. Para la predicción de espectros vibracionales se ha utilizado la teoría DFT y el funcional híbrido B3LYP, usando un factor de escala de 0.96. Este factor de escala fue propuesto por Scott-Random<sup>14</sup> para un mejor ajuste entre las frecuencias calculadas teóricamente y experimentalmente.

Cálculos de energías de reorganización intramoleculares. Esta energía se relaciona con el supuesto coste energético necesario para cambiar la geometría desde el estado neutro al correspondiente estado radicalario (catión o anión radical), tras la transferencia de carga entre dos moléculas vecinas.<sup>15</sup> Por lo general, menores energías de reorganización se relacionan con un transporte de carga más efectivo.

La energía de reorganización intramolecular se calcula como la diferencia entre las energías de transición adiabáticas o verticales entre las curvas de energía potencial de las especies cargada y neutra (Figura 2.1).



**Figura 2.1** Representación del cálculo de energías de reorganización. Las dos parábolas representan las curvas de energía potencial para especie neutra (M) y la radicalaria (M\*).

La energía de reorganización consta de dos términos que vienen dados según la expresión (Figura 2.1):

$$\lambda_{reorg} = \lambda_1 + \lambda_2$$

Los términos  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son calculados directamente de las superficies adiabáticas de energía potencial del siguiente modo:

$$\lambda_1 = E^1(M) - E^0(M)$$

$$\lambda_2 = E^1(M^*) - E^0(M^*)$$

Donde  $E^0(M)$  y  $E^0(M^*)$  son las energías del estado fundamental de la molécula M en estado neutro y radical (catión o anión), respectivamente;  $E^1(M)$  es la energía de la molécula en estado neutro con la geometría optimizada del estado radicalario, y  $E^1(M^*)$  es la energía del radical con la geometría del estado neutro.

Funciones de base utilizadas. La función de base elegida en esta Tesis Doctoral es 6-31G(d,p). Es una función de base de valencia desdoblada (del inglés, *split valence*), donde cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones de base y cada orbital interno por una única función de base. En la nomenclatura de esta base, el primer número indica el número de funciones gaussianas primitivas usadas para la descripción de los orbitales internos, mientras que los restantes indican el número de primitivas usadas en la descripción de las funciones de valencia. Además, se han añadido funciones de polarización de tipo d sobre los átomos pesados (d) y tipo p sobre átomos de hidrógeno (p).

Para la obtención y el tratamiento de datos de los cálculos químico-cuánticos realizados en la presente Tesis Doctoral se ha utilizado la siguiente estación de trabajo:

PICASSO: supercomputador con 4016 núcleos de procesamiento de datos, 22.4 Terabytes de memoria RAM y 5200 TB de almacenamiento. Además, cuenta con un programa de paralelización que permite compartir memoria y procesadores para cálculos Gaussian.

Los programas utilizados para el tratamiento de los datos obtenidos en los cálculos teóricos han sido los siguientes:

GAUSSIAN 16: paquete de programas conectados para llevar a cálculos por diferentes métodos. Entre sus programas incluye los métodos DFT utilizados en esta Tesis Doctoral.

GAUSSVIEW 5.0: interfaz gráfica avanzada diseñada para preparar los archivos de entrada para Gaussian, permitiendo a su vez, examinar gráficamente los resultados del programa.

GAUSSSUM 0.8: programa utilizado para la representación de espectros IR y Raman a partir de los cálculos de frecuencias.

CHEMDRAW ULTRA 7.0: programa utilizado para generar fácilmente estructuras químicas tanto en 2D como en 3D.

CHEMCRAFT: programa gráfico utilizado para trabajar con los resultados de los datos teóricos calculados. En la presente Tesis doctoral se ha utilizado para la representación de orbitales moleculares y autovectores.

ORIGIN 9.1: programa que permite la representación de datos. Se ha utilizado para representar los espectros de absorción, los de emisión y los espectros Raman, tanto los calculados teóricamente como los obtenidos experimentalmente.

## 2.5 Fabricación y caracterización eléctrica de OFETs

La fabricación y caracterización de transistores de efecto campo de base orgánica (OFETs) es uno de los pilares de la investigación de la presente Tesis Doctoral. Es por ello que, a continuación, pasaremos a describir detalladamente la metodología seguida en dicha fabricación y caracterización eléctrica.

## 2.5.1 Fabricación de OFETs

Durante el desarrollo de la Tesis se han fabricado OFETs en configuración de contacto superior. En el Bloque I: Introducción, se explicaba en qué consistía este tipo de configuración (Figura 2.2).

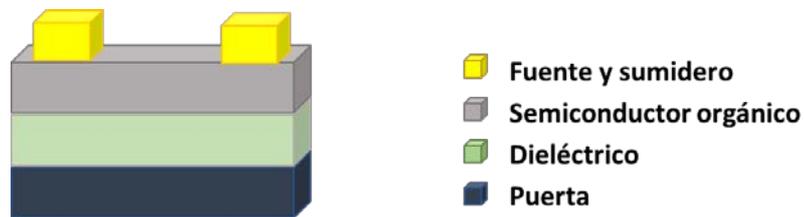


Figura 2.2 Esquema representativo de un OFET en configuración de contacto superior

La fabricación de los dispositivos es secuencial, tal y como se explica a continuación:

**1. Electrodo puerta y dieléctrico.** Se utilizan obleas de Silicio comerciales, dopadas tipo p con Boro, que actúan a su vez como sustrato y electrodo puerta. Estas obleas vienen cubiertas por una capa de  $\text{SiO}_2$  de 300 nm de espesor crecido térmicamente que forma la capa de dieléctrico. Fueron suministradas por la empresa PI-KEM Ltd.

Para comenzar el proceso de fabricación de los dispositivos cortamos las obleas en rectángulos de dimensiones 2.5 cm x 1 cm y las sometemos a un proceso de limpieza en dos fases, ambas con etanol, en un baño de ultrasonidos y con una duración de 10 minutos. Se finaliza con un proceso de secado bajo un flujo de  $\text{N}_2$ .

Para terminar con el proceso de limpieza, se realiza una ozonificación de entre 5 y 10 min de duración, con el fin de eliminar residuos orgánicos.

El siguiente paso consiste en la formación de una monocapa autoensamblada (SAM, *self-assembled monolayer*) de octadeciltriclorosilano (OTS) o hexametildisilazano (HMDS). En general, la funcionalización de la capa de dieléctrico ( $\text{SiO}_2$ ) minimiza las zonas de

inmovilización de cargas en la superficie por centros Si-OH, lo que se traduce en un aumento de la movilidad de cargas y en una disminución del valor de la intensidad de apagado ( $I_{OFF}$ ) en la mayoría de los semiconductores orgánicos.<sup>16</sup> Con esta funcionalización de la capa del dieléctrico, la superficie se vuelve más hidrofóbica, presentando ángulos de contacto mayores a 95°.

**2. Semiconductor orgánico.** Para depositar la capa de semiconductor orgánico se ha optado por dos métodos diferentes:

- i. Disolución: método rápido, económico y compatible con sustratos flexibles.
- ii. Sublimación a ultra alto vacío: método más costoso que el anterior, pero en el que se obtienen películas del semiconductor más ordenadas, puras, homogéneas y con un espesor preciso y controlado.

Cuando el depósito se realiza por disolución, optamos por dos métodos diferentes:

- *Drop casting*, o depósito gota a gota. Preparamos una disolución de concentración en torno a 2.5 mg/ml de semiconductor en un disolvente volátil, habitualmente cloroformo. Depositamos la disolución gota a gota en el sustrato y esperamos a que el disolvente se evapore, obteniendo una lámina delgada, no muy uniforme, del semiconductor orgánico. Este método nos permite calentar la superficie del sustrato antes y durante el proceso de depósito, pudiendo utilizar disolventes con mayor punto de ebullición como el o-diclorobenceno.
- *Spin-coating*, o depósito por centrifugado. Preparamos una disolución más concentrada que en el caso anterior, en torno a 7,5 mg/ml en algún disolvente volátil. Se deposita la disolución en el sustrato, y se hace rotar para extender dicha disolución por acción de la fuerza centrífuga. Por este método se obtienen láminas más uniformes, en menor tiempo y con mayor reproducibilidad que por *drop-casting*. Consecuentemente, es el método más utilizado a nivel de laboratorio para preparar láminas delgadas.

Cuando el depósito se realiza por sublimación a ultra alto vacío no hace falta disolver el compuesto semiconductor. Este método se utiliza para pequeñas moléculas o polímeros con bajo grado de polimerización. Consiste en un calentamiento del semiconductor orgánico hasta su temperatura de sublimación en una cámara a ultra alto vacío ( $10^{-8}$ - $10^{-6}$  Torr), controlando la temperatura del sustrato, y la velocidad de sublimación para obtener películas delgadas muy uniformes.

Tras el depósito del semiconductor, éste se somete a un tratamiento térmico (del inglés, *thermal annealing*), en un horno a vacío. Este tratamiento térmico induce cambios conformacionales en la capa de semiconductor, mejorando su ordenamiento y obteniendo láminas más cristalinas. Las temperaturas usadas generalmente oscilan entre 60 °C y los 250 °C, dependiendo del material semiconductor. La duración del tratamiento térmico en esta Tesis oscila entre 15 min y 180 min. Las muestras se enfrían lentamente a vacío para evitar un choque térmico.

**3. Electrodo fuente y sumidero.** Es el último paso de fabricación de nuestros dispositivos. Los electrodos fuente y sumidero se depositan sobre la lámina de semiconductor orgánico mediante sublimación. En la presente Tesis Doctoral se han definido electrodos de Au con un espesor de 40 nm, haciendo uso de unas máscaras con anchuras comprendidas entre 1000-500  $\mu\text{m}$  y longitudes de canal de entre 100-30  $\mu\text{m}$ . La velocidad de depósito se mantiene entre 0.08 – 0.1 Å/s para los 5 primeros nm sublimados para obtener una interfase semiconductor-electrodo homogénea y sin defectos y evitar difusión de Au en la lámina semiconductor, alcanzando mayores velocidades para los 35 nm restantes.

Los equipos utilizados para la fabricación de OFETs han sido los siguientes:

UVO CLEANER 342-220: equipo de limpieza de superficies con ozono.

LAURELL TECHNOLOGIES WS-650MZ-23NPP: *spin-coater* empleado para el depósito de láminas delgadas. La velocidad, aceleración y tiempo de trabajo se pueden variar en función del semiconductor, el disolvente utilizado y la concentración de la disolución empleada. En la mayoría de los materiales

estudiados en la presente Tesis Doctoral, se ha utilizado una velocidad de 1500 r.p.m. y un tiempo de 30 s.

EVAPORADOR OERLIKON UNIVEX 250: Este evaporador dispone de una bomba rotatoria y una bomba turbomolecular que nos permite alcanzar valores de presión de  $10^{-6}$  mbar en cuestión de dos o tres horas. También tiene un controlador de temperatura, que permite precalentar o mantener los sustratos a una temperatura dada durante la sublimación. Permite la sublimación de compuestos orgánicos para el depósito de la capa de semiconductor y de metales para la fabricación de electrodos, controlando en todo momento la velocidad de depósito y el espesor de las capas mediante una microbalanza de cuarzo.

## 2.5.2 Caracterización eléctrica

Una vez terminado el proceso de fabricación de OFETs, pasamos a su caracterización. La caracterización eléctrica consiste en la obtención de las curvas de salida y transferencia que definen las propiedades de transporte de los semiconductores orgánicos tal y como se explicó en el Bloque I: Introducción.

Para obtener dichas curvas se utilizan lo que se conocen como estaciones de prueba. Las curvas de salida o *output* se obtienen manteniendo constante el voltaje en el electrodo puerta ( $V_G$ ) y haciendo un barrido de voltaje entre los electrodos fuente y sumidero ( $V_{SD}$ ). Para obtener las curvas de transferencia o *transfer* en régimen de saturación, se mantiene constante  $V_{SD}$  y se hace un barrido de  $V_G$ .

Con los datos de las curvas de transferencia obtenemos los parámetros característicos de los OFETs: movilidad,  $\mu$ , relación de intensidades,  $I_{ON/OFF}$ , y voltaje umbral,  $V_T$ .

La caracterización de los transistores la realizaremos a vacío y en aire. La caracterización a vacío ( $10^{-6}$  mbar) se ha utilizado debido a la inestabilidad ambiental de algunos semiconductores orgánicos, sobre todo los de tipo n. La exposición atmosférica, a  $O_2$  y el  $H_2O$  del ambiente, inhiben el transporte

de electrones; lo que hace que medir las movilidades en atmosferas inertes sea fundamental para el estudio de algunos semiconductores orgánicos.

Los equipos utilizados para la caracterización de OFETs han sido los siguientes:

**ESTACIÓN DE PRUEBA TRINOS VACUUM:** esta estación de prueba fabricada a medida por la empresa valenciana Trinos Vacuum nos permite la caracterización de los transistores a vacío. Alcanza presiones de  $10^{-6}$  mbar.

**ESTACIÓN DE PRUEBA EVERBEING INT'L COMPANY:** estación de prueba que permite la caracterización de transistores en condiciones atmosféricas.

**POTENCIOSTATO KEITHLEY 4200-SCS:** este equipo puede ser conectado a la estación de prueba que nos interese en cada momento, a vacío o a atmósfera. Con él podemos variar los valores de  $V_G$  y  $V_{SD}$  para obtener las curvas de salida y/o transferencia.

## 2.6 Caracterización del semiconductor

Para caracterizar la lámina semiconductor se han utilizado tres técnicas diferentes. La Difracción de Rayos X (DRX) y la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), donde se ha caracterizado al semiconductor en forma de lámina delgada, y por último la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), donde el semiconductor estaba en forma de nano o microfibras.

**Difracción de Rayos X (DRX).**<sup>17</sup> Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de ese haz se dispersa en todas direcciones, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y se cumple la Ley de Bragg, ecuación [2].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad [2]$$

Siendo  $n$ , un número entero,  $\lambda$ , la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $d$ , la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$ , es el ángulo de incidencia.

Los difractogramas de rayos X, son una herramienta muy útil para conocer el grado de ordenamiento o de cristalinidad de nuestra película de semiconductor orgánico.

Los difractogramas se han obtenido con el semiconductor en forma de lámina delgada, depositado en igual condiciones y sobre el mismo sustrato que el semiconductor usado para la fabricación de OFETs.

Para la obtención de los difractogramas se ha utilizado el siguiente equipo:

DIFRACTÓMETRO BRUKER D8 DISCOVER A25: difractómetro que permite la obtención de los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de semiconductor orgánico mediante el empleo de un barrido ( $2\theta$ ) de 2 a 33° con la radiación de rayos X  $\text{CuK}\alpha_1$ .

**Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).**<sup>18</sup> El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecánico-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewtons entre una punta de diámetro nanométrico y la muestra. La sonda o punta va acoplada a un listón microscópico. Mediante un haz de láser reflejado en su parte posterior se puede registrar las pequeñas flexiones del listón. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta (cantiléver) recorre la superficie, registrando su topografía.

Consecuentemente, las imágenes de AFM nos ayudan a visualizar las diferentes topografías obtenidas de las capas de semiconductor. Estas topografías tienen una gran dependencia del tratamiento realizado al dieléctrico y de los tratamientos térmicos. Por ello, las imágenes de AFM registradas han sido sobre el semiconductor depositado a igualdad de condiciones y sobre el mismo sustrato que el semiconductor usado para la fabricación de OFETs.

El equipo utilizado para registrar las imágenes de AFM ha sido el siguiente:

MULTIMODETMV DE VEECO INSTRUMENTS-NANOSCOPE V: microscopio de fuerza atómica. Se ha utilizado en modo de no contacto (*tapping*): se establece una interacción entre la punta y la muestra de tipo atractivo-repulsivo con una separación en un rango de 1 a 100 Å, dependiendo de la amplitud o frecuencia de vibración del cantiléver.

**Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).**<sup>19</sup> La microscopía electrónica de barrido es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra. Comprende un conjunto de técnicas relacionadas con la interacción de un haz de electrones que recorren la superficie de la muestra. Se generan electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, electrones Auger entre otros y proporciona información sobre la topografía de superficie, composición y otras propiedades de la muestra. Lo más común es utilizar la información que proporcionan los electrones secundarios.

El tratamiento previo a la medida SEM realizado sobre el semiconductor ha variado según el propio semiconductor a estudio por lo que se detalla en cada capítulo en cuestión.

El equipo empleado para el registro de imágenes ha sido el siguiente:

HELIOS NANOLAB 650 DUAL BEAM FEI COMPANY: microscopio dotado con una fuente de emisión de campo Schottky para SEM (FESEM) y un haz de iones Tomohawk (FIB). Posee sistemas de inyección de gas, depósito de platino o carbono para obtener un mejor rendimiento, más rápido y preciso o para preparar muestras delgadas para STEM de alta resolución. Está equipado con detector de dispersión de energía de rayos X (EDS) y detector de difracción de electrones retrodispersados (EBSD).

## 2.7 Bibliografía

1. Laborde, H.; Léger, J. M.; Lamy, C., *J. Appl. Electrochem* **1994**, *24*, 219.
2. (a) Raman, C. V.; Krishnan, K. S., A New Type Of Secondary Radiation. *Nature* **1928**, *121*; (b) Raman, C. V.; Krishnan, K. S., *Indian J. Phys.* **1928**, *2*.
3. [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1930/index.html](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/index.html).
4. Heinze, J.; Mortensen, J.; Mullen, K.; Schenk, R., The charge storage mechanism of conducting polymers: a voltammetric study on defined soluble oligomers of the phenylene-vinylene type. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1987**, (9), 701-703.
5. Koopmans, T., Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, *1* (1), 104-113.
6. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew–Wang generalized-gradient correlation correction. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97* (12), 9173-9177.
7. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, *37* (2), 785-789.
8. Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A., The performance of a family of density functional methods. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (7), 5612-5626.
9. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C., A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004**, *393* (1), 51-57.
10. Riley, K. E.; Pitoňák, M.; Černý, J.; Hobza, P., On the Structure and Geometry of Biomolecular Binding Motifs (Hydrogen-Bonding, Stacking, X–H $\cdots$  $\pi$ ): WFT and DFT Calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, *6* (1), 66-80.
11. (a) Dreuw, A.; Head-Gordon, M., Single-Reference ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (11), 4009-4037; (b) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chemical Physics Letters* **1996**, *256* (4), 454-464.

12. Runge, E.; Gross, E. K. U., Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Physical Review Letters* **1984**, *52* (12), 997-1000.
13. (a) Pou-Américo, R.; Ortí, E.; Merchán, M.; Rubio, M.; Viruela, P. M., Electronic Transitions in Tetrathiafulvalene and Its Radical Cation: A Theoretical Contribution. *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106* (4), 631-640; (b) Pou-Américo, R.; Viruela, P. M.; Viruela, R.; Rubio, M.; Ortí, E., Electronic spectra of tetrathiafulvalene and its radical cation: analysis of the performance of the time-dependent DFT approach. *Chemical Physics Letters* **2002**, *352* (5), 491-498.
14. Scott, A. P.; Radom, L., Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (41), 16502-16513.
15. Casado, J.; Pappenfus, T. M.; Mann, K. R.; Ortí, E.; Viruela, P. M.; Milián, B.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T., Spectroscopic and Theoretical Study of the Molecular and Electronic Structures of a Terthiophene-Based Quinodimethane. *ChemPhysChem* **2004**, *5* (4), 529-539.
16. (a) Yoon, M.-H.; Kim, C.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Gate Dielectric Chemical Structure–Organic Field-Effect Transistor Performance Correlations for Electron, Hole, and Ambipolar Organic Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (39), 12851-12869; (b) DiBenedetto, S. A.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications. *Advanced Materials* **2009**, *21* (14-15), 1407-1433.
17. <http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/drx/drx.html>.
18. [http://www.scai.uma.es/servicios/area\\_microscopia/afm/afm.html](http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/afm/afm.html).
19. <http://www.bionand.es/services/tem-sem#sem>.



# Discusión de resultados

# 3

## Contenido

---

- 3.1 Capítulo I. Semiconductores orgánicos basados en derivados de oligotiofeno-naftalimida: efecto del solapamiento de orbitales moleculares en el transporte de carga ..... 85
  - 3.2 Capítulo II. Semiconductores orgánicos basados en uniones de dicetopirrolpirrol y tiofeno: efecto del perfil de conjugación del esqueleto conjugado en el transporte de carga ..... 137
  - 3.3 Capítulo III. Polímeros conjugados D-A isoméricos: efecto de la isomerización sobre las propiedades de transporte de carga ..... 165
  - 3.4 Capítulo IV. Semiconductores orgánicos basados en perileno-tiofeno y bitiofeno imida: efecto de la elongación del esqueleto conjugado en las propiedades del transporte de carga ..... 185
-



# Capítulo I. Semiconductores orgánicos basados en derivados de oligotiofeno-naftalimida: efecto del solapamiento de orbitales moleculares en el transporte de carga

## Contenido

---

<b>Capítulo I-A. Influencia de la deslocalización de los orbitales moleculares frontera en el transporte de carga</b> .....	91
1.1 Introducción .....	91
1.2 Estructura electrónica .....	93
1.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT .....	93
1.2.2 Diagrama de niveles energéticos .....	95
1.2.3 Electroquímica .....	97
1.3 Estructura molecular .....	99
1.3.1 Cálculos DFT de geometrías moleculares .....	99
1.3.2 Espectroscopía Raman .....	102
1.3.3 Cálculo de energías internas de reorganización ..	106
1.4 Caracterización morfológica y eléctrica de láminas delgadas .....	107
1.4.1 Caracterización cristalográfica y morfológica de láminas delgadas.....	108
1.4.2 Caracterización eléctrica.....	109
<b>Capítulo I-B. Estudio de la agregación molecular controlada por interacciones anfifílicas o lipofílicas</b> .....	113
2.1 Introducción .....	113
2.2 Estructura electrónica .....	115
2.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT.....	115

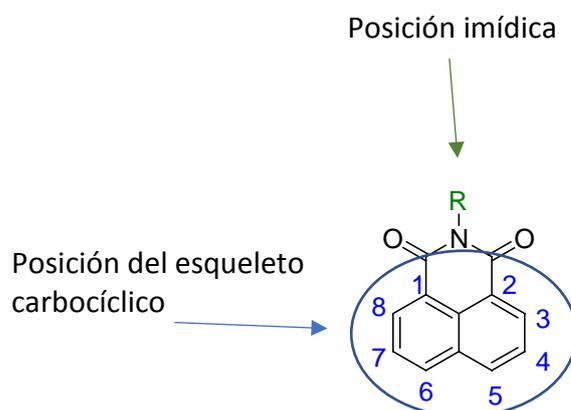
2.2.2	Espectros de fluorescencia.....	120
2.2.3	Electroquímica.....	121
2.3	Estructura molecular .....	123
2.3.1	Cálculos DFT de geometrías moleculares .....	123
2.3.2	Cálculos DFT de agregados moleculares .....	124
2.3.3	Cálculo de energías internas de reorganización y de integrales de transferencia. ....	126
2.4	Caracterización morfológica y cristalográfica de láminas delgadas.....	128
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>132</b>

---

En la actualidad, los semiconductores orgánicos basados en unidades de naftalimida son conocidos por su excelente comportamiento como semiconductores de tipo n en transistores de efecto campo (OFETs).<sup>1</sup> Una de las principales ventajas de estos sistemas es su gran versatilidad química, ya que se pueden funcionalizar en diferentes posiciones produciendo efectos en sus propiedades electrónicas totalmente diferentes según sea esta funcionalización (Figura 3.1.1):<sup>2</sup>

1. Funcionalización en la posición imídica. Permite obtener derivados con propiedades electrónicas (de absorción y de emisión) idénticas, debido a la presencia de nodos en el HOMO y en el LUMO del nitrógeno imídico. Por ello, este tipo de funcionalización se utiliza para variar la solubilidad o agregación de los derivados de naftaleno sin variar o sin provocar un fuerte impacto en las propiedades electrónicas moleculares.
2. Funcionalización del esqueleto carbocíclico. Permite la incorporación de una gran variedad de grupos funcionales y otras estructuras moleculares. Esta gran versatilidad es lo que hace de estos compuestos grandes candidatos para su uso en electrónica orgánica.





**Figura 3.1.1** Esquema representativo de las diferentes zonas de funcionalización de una unidad de naftalimida.

Por otra parte, los semiconductores orgánicos basados en oligotiofenos han sido ampliamente estudiados como componentes activos en electrónica orgánica en las últimas décadas.<sup>3</sup> Se han utilizado para la fabricación de diodos emisores de luz (OLEDs), de transistores de efecto campo (OFETs) y de células solares (OPVs).<sup>4</sup>

Principalmente, son dos las razones que han permitido la síntesis y el gran desarrollo de un número enorme de derivados oligotiofénicos. La primera, es un amplio conocimiento de la química del tiofeno. Existen numerosos métodos para modificar su núcleo, y por tanto, sus propiedades electrónicas y ópticas.<sup>5</sup> La segunda razón, son las propiedades físicas y químicas que presentan: son estables en varios estados de oxidación, pueden ser fácilmente caracterizados por numerosas técnicas, pueden ser depositados en forma de láminas delgadas altamente ordenadas, etc. A su vez, la gran polarizabilidad del átomo de azufre hace que el anillo de tiofeno sea estable cuando forma parte de cadenas conjugadas, lo que le confiere unas propiedades de transporte excelentes.

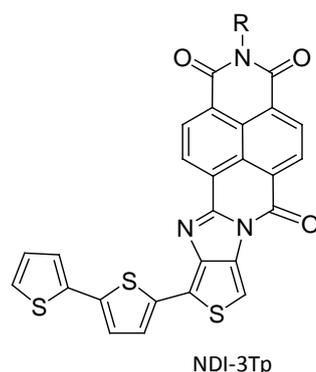
Los oligotiofenos sin funcionalizar son sistemas ricos en electrones, por lo que suelen funcionar como semiconductores de tipo p en OFETs. Su funcionalización con grupos aceptores, como las imidas de naftaleno,

pueden conferir al semiconductor propiedades de carga ambipolares, o incluso cambiar su polaridad desde tipo p a tipo n.<sup>6</sup>

En este Capítulo de la Tesis estudiaremos diferentes semiconductores orgánicos basados en unidades de oligotiofenos ensambladas con unidades de naftalimidias. Nuestro grupo de investigación tiene una amplia experiencia en este tipo de sistemas,<sup>7</sup> por lo que podemos citar dos de sus características comunes:

- Estas moléculas presentan un momento dipolar permanente, lo que provoca un empaquetamiento antiparalelo entre moléculas adyacentes.
- Muestran orbitales frontera localizados: el HOMO en el fragmento oligotiofénico y el LUMO en el fragmento naftalimida.

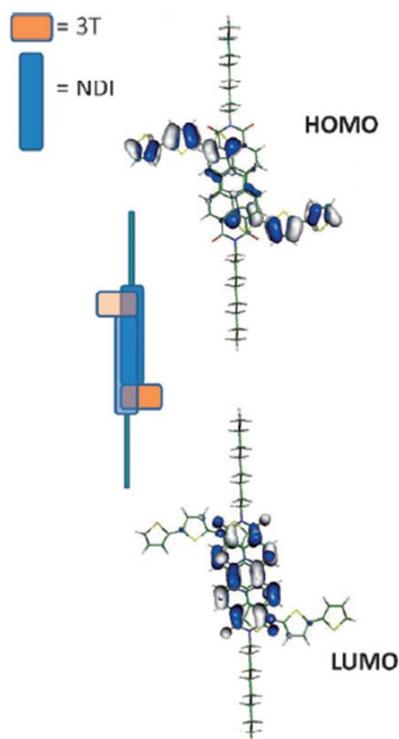
Estas dos características tienen una influencia directa en el solapamiento efectivo de orbitales moleculares, lo que influye directamente en el transporte de carga. Para entender este concepto, a modo de ejemplo, se muestra en la Figura 3.1.2. uno de los sistemas ampliamente estudiado por nuestro grupo de investigación.



**Figura 3.1.2** Estructura molecular de NDI-3Tp, molécula estudiada y publicada por nuestro grupo de investigación. Ref. [7b].

El mecanismo de transporte de carga propuesto para este tipo de semiconductores es un mecanismo de saltos (en inglés, *hopping*). En este

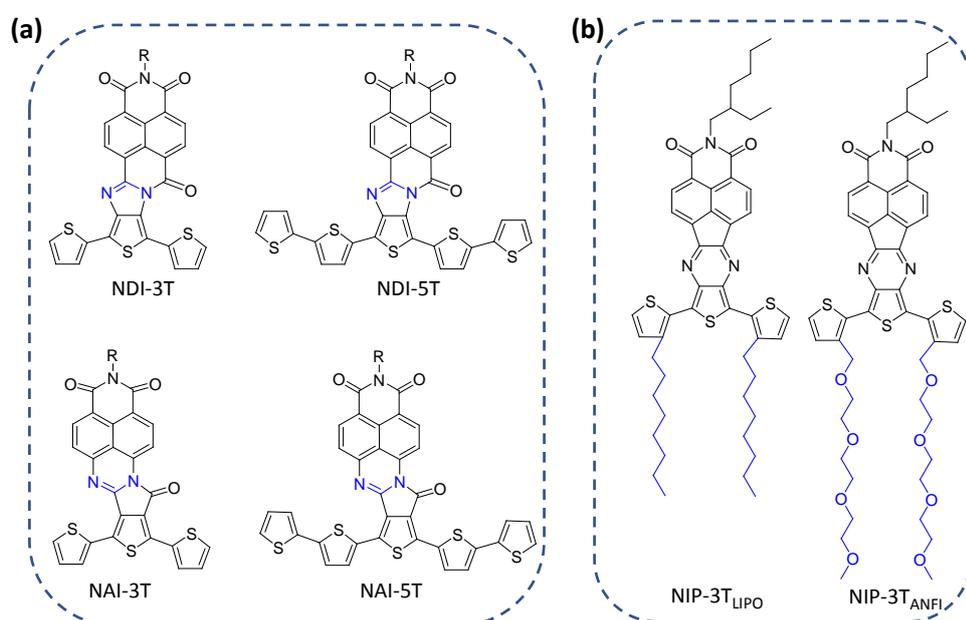
mecanismo, el transporte de carga entre moléculas adyacentes se ve facilitado al maximizar el solapamiento espacial de la carga deslocalizada con los estados electrónicos de la molécula vecina. Esto se da cuando el solapamiento entre orbitales frontera entre moléculas adyacentes, HOMO-HOMO o LUMO-LUMO, para huecos y electrones respectivamente, es efectivo. Por ello, y tal como se puede observar en la Figura 3.1.3, el empaquetamiento antiparalelo que ocurre en este tipo de moléculas, junto con el confinamiento del HOMO en la parte oligotiofénica, imposibilitan el solapamiento de los orbitales HOMO entre moléculas, dificultando el transporte de huecos en este tipo de derivados. Sin embargo, que el empaquetamiento sea antiparalelo no afecta al solapamiento de los orbitales LUMO, no resultando perjudicado así el transporte de carga de electrones.



**Figura 3.1.3** Esquema representativo del solapamiento de orbitales moleculares frontera de moléculas adyacentes de NDI-3Tp. Figura publicada Ref.[7b].

Se proponen en este Capítulo I dos posibles soluciones para lograr un buen solapamiento de orbitales HOMO: i) la búsqueda de una estrategia sintética para conseguir la deslocalización del orbital HOMO en toda la molécula, ii) la inducción de un empaquetamiento paralelo de las moléculas mediante la selección de cadenas laterales.

Consecuentemente, dividimos este Capítulo, en dos partes. **Capítulo I-A**, donde se invierte el grupo conector de una familia de derivados oligotiofenos-naftalimida evitando distorsiones en el esqueleto conjugado y obteniendo la deslocalización del HOMO, y se estudia cómo esta deslocalización influye en el transporte de carga (Figura 3.1.4(a)). **Capítulo I-B**, donde se reemplazan las cadenas lipofílicas típicas en semiconductores orgánicos por cadenas hidrofílicas, y se estudia cómo esta modificación influye en una diferente agregación molecular (Figura 3.1.4(b)).



**Figura 3.1.4** Estructuras moleculares objeto de estudio en el Capítulo I del Bloque III: a) derivados a estudio en el Capítulo I-A, b) derivados a estudio en el Capítulo I-B.

# Capítulo I-A. Influencia de la deslocalización de los orbitales moleculares frontera en el transporte de carga

## 1.1 Introducción

Dentro de la búsqueda de materiales ambipolares, es decir, materiales que presenten transporte de carga tanto de electrones (tipo n) como de huecos (tipo p), los compuestos Dador (D)-Aceptor (A) han recibido un enorme interés debido a sus propiedades electroquímicas y físicas.

Con anterioridad a este trabajo, nuestro grupo de investigación estudió una familia de compuestos en los que diferentes fragmentos de oligotiofeno se fusionaban al anillo de un fragmento de naftalendiimida (NDI) a través de un grupo imidazol, **NDI-3T** y **NDI-5T** (Figura 3.1.5).

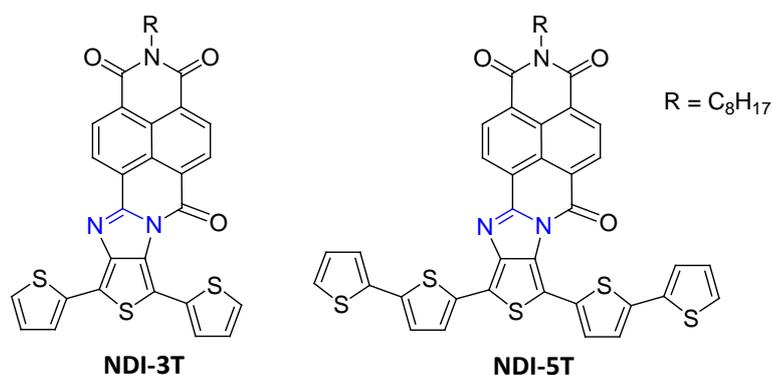
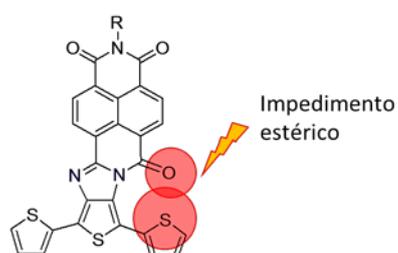


Figura 3.1.5 Estructuras químicas de **NDI-3T** y de **NDI-5T**.

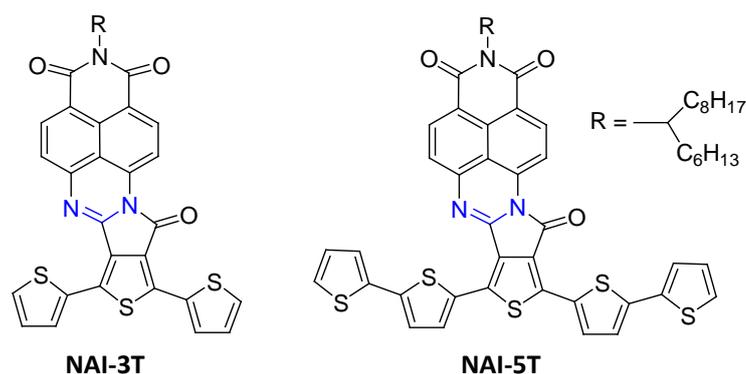
En este primer trabajo se demostró que existía impedimento estérico entre el grupo carbonilo y el anillo de tiofeno, lo que provocaba una distorsión en el esqueleto oligotiofénico, interrumpiendo la conjugación  $\pi$  electrónica (Figura 3.1.6). Además, se comprobó que el empaquetamiento de estas moléculas era en posición antiparalela; esto unido a que el HOMO estaba

totalmente localizado en el fragmento de la cadena oligotiofénica, dificulta en estos derivados el transporte de huecos o cargas positivas. Por lo tanto, estos semiconductores presentan únicamente transporte de tipo n, de electrones.



**Figura 3.1.6** Representación esquemática del impedimento estérico entre el grupo carbonilo y el anillo de tiofeno que provoca una distorsión en **NDI-3T**.

Para evitar este impedimento estérico, hemos sintetizado una nueva familia de derivados de oligotiofenos unidos a naftalimidias donde el grupo conector se ha invertido de posición con el fin de evitar las interacciones repulsivas que se producían entre el oxígeno del grupo carbonilo y el azufre del tiofeno. Las estructuras químicas de esta nueva familia se muestran en la Figura 3.1.7.



**Figura 3.1.7** Estructuras químicas de **NAI-3T** y **NAI-5T**.

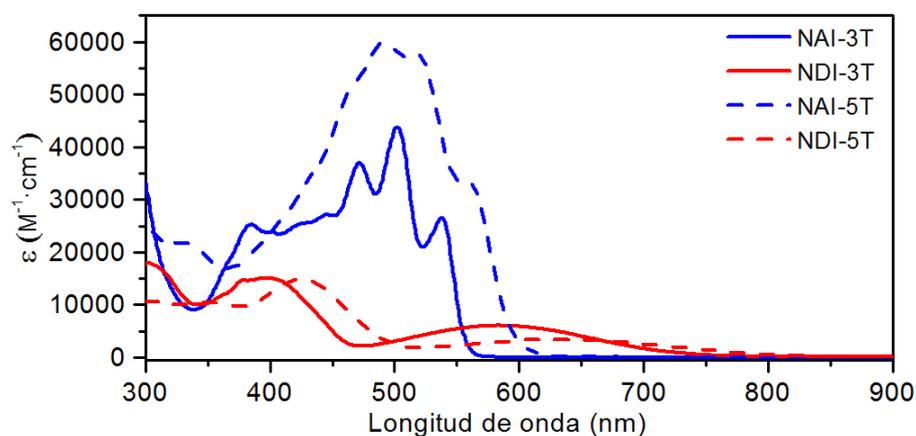
En este Capítulo I-A estudiamos como la inversión del grupo conector afecta a las propiedades electrónicas de esta familia de materiales

semiconductores y cómo esta variación influye directamente en el transporte de carga. Para ello, compararemos los semiconductores **NDI** (Figura 3.1.5) con los **NAI** (Figura 3.1.7), utilizando técnicas espectroscópicas, cálculos teóricos y mediante la fabricación de dispositivos OFETs.

## 1.2 Estructura electrónica

### 1.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT

Los espectros electrónicos de absorción UV-Vis-NIR de los materiales a estudio en disolución diluida de diclorometano (DCM) se recogen en la Figura 3.1.8 y los datos en la Tabla 3.1.1



**Figura 3.1.8** Espectros de absorción UV-Vis-NIR en DCM. En azul para los derivados **NAI**: **NAI-3T** (línea azul continua), **NAI-5T** (línea azul discontinua) y en rojo para los derivados **NDI**: **NDI-3T** (roja continua) y **NDI-5T** (roja discontinua).

Se puede observar como los derivados **NDI** (en rojo) presentan máximos de absorción de 398 nm y 425 nm, para el **NDI-3T** y el **NDI-5T** respectivamente, y una amplia banda de absorción en torno a los 500-700 nm que se asigna a una banda de transferencia de carga intramolecular (ITC). Esta banda es

típica de los sistemas  $\pi$ -conjugados y se describe como una excitación monoeléctronica desde el orbital HOMO al LUMO. En la Tabla 3.1.1 se muestra como los cálculos teóricos apoyan esta descripción.

Por el contrario, esta banda ancha de baja energía desaparece en los derivados **NAI**. Sus espectros de absorción presentan estructuras vibrónicas características de la familia de naftalimidias, con máximos de absorción de 538 nm y 558 nm, para el **NAI-3T** y el **NAI-5T** respectivamente. Este desplazamiento hacia mayores longitudes de onda es típico en sistemas conjugados en los que se aumenta la longitud de la conjugación.

**Tabla 3.1.1** Longitudes de onda máxima  $\lambda_{\text{máx}}$  (nm) de las bandas de absorción más desplazadas al rojo, absorptividad molar  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), longitud de onda del onset  $\lambda_{\text{onset}}$  (nm) y energía del gap óptico  $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$  (eV), junto con los valores teóricos (TD-DFT) a nivel de cálculo B3LYP/6-31G (d,p).

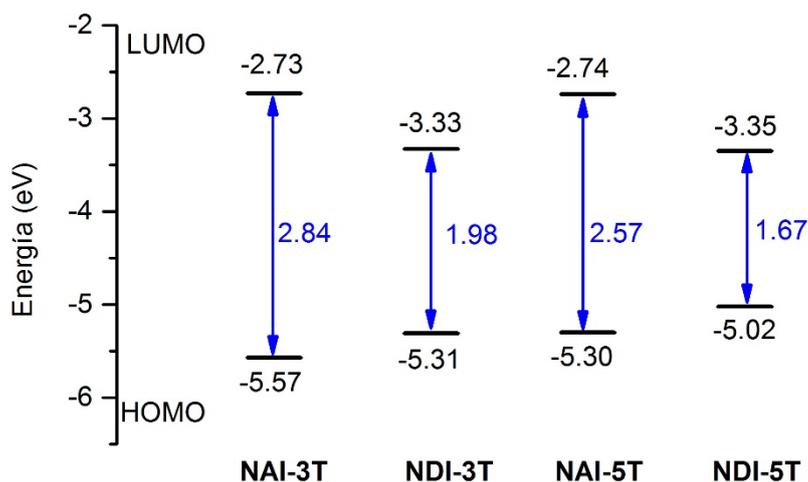
	Experimental				TD-DFT			
	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda^{\text{onset}}$ (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)	$\lambda$ (nm)	E (eV)	f	Descripción
<b>NAI-3T</b>	538	26640	571	2.14	497	2.49	0.45	H→L
<b>NDI-3T</b>	583	6035	770	1.61	738	1.68	0.21	H→L
<b>NAI-5T</b>	558	33540	630	1.97	532	2.33	0.78	H→L
<b>NDI-5T</b>	645	3400	880	1.41	873	1.42	0.21	H→L

Resulta interesante observar en la Tabla 3.1.1 los valores obtenidos para el gap óptico. Se aprecia un aumento significativo de éste para los **NAI** con respecto a los **NDI**. Pasando en los derivados tertiofénicos de un valor de  $E_{\text{gap}} = 1.61$  eV para el **NDI-3T** a un valor de  $E_{\text{gap}}=2.17$  eV para el **NAI-3T**. Lo mismo ocurre en los derivados con oligotiofenos más largos, pasamos de un valor de  $E_{\text{gap}}=1.41$  eV para el **NDI-5T** a un valor de  $E_{\text{gap}} = 1.97$  eV para el **NAI-5T**.

Obsérvese que para estimar estos valores de los gaps electrónicos se han utilizado las longitudes de onda onset de las bandas de absorción de menor energía, que son las que corresponden al tránsito HOMO-LUMO según los datos obtenidos teóricamente.

## 1.2.2 Diagrama de niveles energéticos

Para profundizar en los resultados expuestos en el apartado anterior, se han obtenido mediante cálculos teóricos DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p) las energías de los orbitales HOMO-LUMO. Estos orbitales, son los implicados en las transiciones electrónicas principales. Los datos obtenidos nos permiten representar el siguiente diagrama de niveles energéticos (Figura 3.1.9).



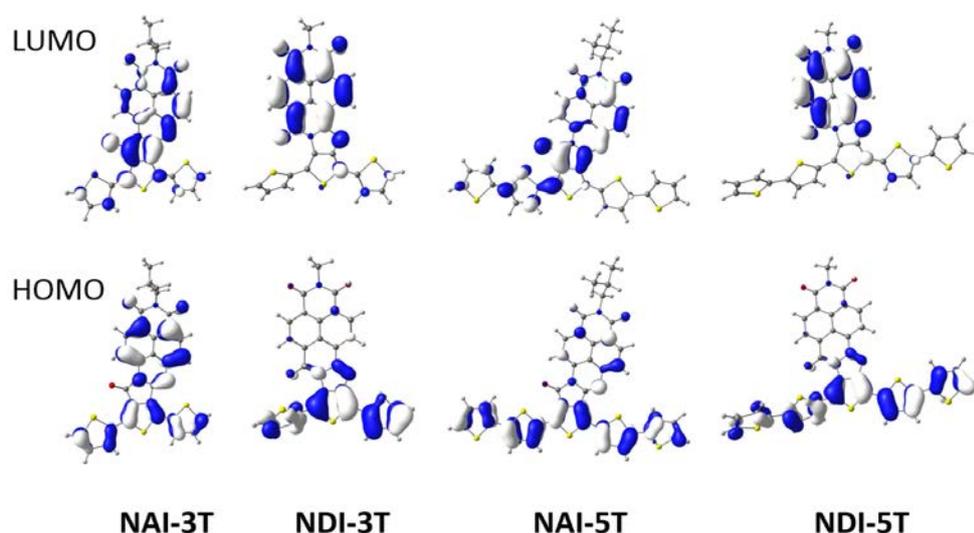
**Figura 3.1.9** Diagrama de niveles energéticos (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) de orbitales moleculares frontera para los derivados NAI y NDI.

Como se puede observar en el diagrama de energías, los datos teóricos reproducen de forma satisfactoria los resultados experimentales recogidos en la Tabla 3.1.1. En ellos vemos el aumento significativo, comentado previamente, del gap electrónico para los derivados **NAI** con respecto a los **NDI**. La estabilización del HOMO y la desestabilización del LUMO en la familia de los **NAI** con respecto a las de los **NDI**, se traduce en este aumento del gap electrónico (Tabla 3.1.2).

**Tabla 3.1.2** Resumen de los valores obtenidos experimentalmente y teóricamente (B3LYP/6-31G(d,p)) del gap electrónico de los semiconductores **NAI-3T**, **NAI-5T**, **NDI-3T** y **NDI-5T**.

	<b>NAI-3T</b>	<b>NDI-3T</b>	<b>NAI-5T</b>	<b>NDI-5T</b>
$E_{g\text{ exp}}^{\text{opt}}$ (eV)	2.17	1.61	1.97	1.41
$E_{g\text{ teórico}}$ (eV)	2.84	1.98	2.57	1.67

En la Figura 3.1.10 se representan las topologías de los orbitales HOMO y LUMO de los semiconductores a estudio. En ella, se puede observar cómo la topología de los orbitales LUMO se localiza principalmente en el grupo naftalimida, aunque con ciertas contribuciones del fragmento oligotiofénico, siendo esto común para ambas familias, aunque más acentuado para la familia **NAI**. Si nos fijamos en la topología de los orbitales HOMO, en la familia **NDI** se encuentra totalmente localizado en la cadena de oligotiofenos. Sin embargo, esto no ocurre para los **NAI**, donde el HOMO está más distribuido por toda la molécula.

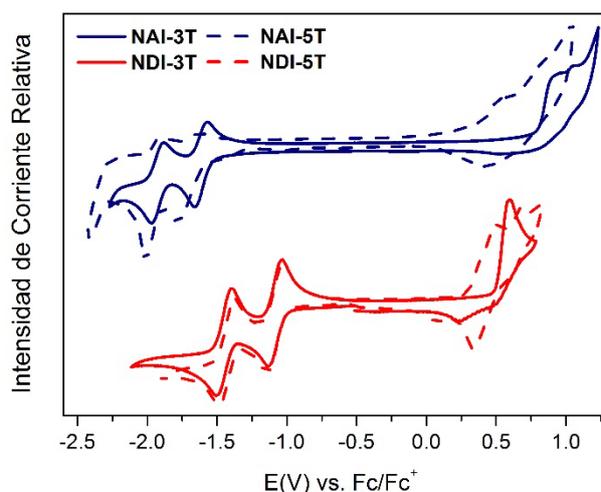


**Figura 3.1.10** Topología de los orbitales frontera (B3LYP/6-31G(d,p)), LUMO (arriba) y HOMO (abajo) de los semiconductores **NAI-3T**, **NAI-5T**, **NDI-3T** y **NDI-5T**. Las cadenas alquílicas han sido reemplazadas por metilos para simplificar el coste computacional.

Esta diferencia en las topologías de los orbitales moleculares frontera nos ayuda a entender la diferencia entre los espectros electrónicos obtenidos, así como la diferencia de gap entre familias. La banda de transferencia de carga sólo es posible en la familia **NDI**, donde el tránsito monoeléctrico HOMO-LUMO conlleva un desplazamiento de la nube electrónica desde el esqueleto oligotiofénico al grupo naftalimida.

### 1.2.3 Electroquímica

Con el objetivo de determinar experimentalmente los valores energéticos de los orbitales HOMO y LUMO se realizó un estudio electroquímico mediante medidas de voltametría cíclica (CV).



**Figura 3.1.11** Voltamperometrías cíclicas de los semiconductores **NAI** (azul) y de los **NDI** (rojo) registradas en diclorometano (electrolito de fondo: TBAPF<sub>6</sub>). Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc<sup>+</sup>.

Podemos observar procesos de oxidación y de reducción para los cuatro semiconductores a estudio, es decir, todas las moléculas presentan propiedades redox anfotéricas, con dos procesos anódicos y un proceso catódico. Sin embargo, los potenciales a los que se dan estos procesos difieren significativamente entre ambas familias. Estos potenciales de oxidación y reducción registrados, se resumen en la Tabla 3.1.3. Según el

Teorema de Koopman es posible correlacionar, en primera aproximación, la energía del HOMO y el LUMO con los potenciales de la primera oxidación y reducción, respectivamente, del siguiente modo:

$$E_{LUMO} = -(E_{red1} + 4.80) \quad E_{HOMO} = -(E_{ox1} + 4.80)$$

**Tabla 3.1.3** Potenciales redox medidos para los semiconductores NAI y NDI, energías de los orbitales frontera estimadas con los datos de la CV y energías de los orbitales frontera calculadas teóricamente (entre paréntesis) (B3LYP/6-31G(d,p)).

	$E_{red1}^{1/2}$ (V)	$E_{red2}^{1/2}$ (V)	$E_{ox1}^{1/2}$ (V)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
<b>NAI-3T</b>	-1.62	-1.93	0.97	-3.18 (-2.73)	-5.77 (-5.57)
<b>NDI-3T</b>	-1.09	-1.45	0.59	-3.71 (-3.33)	-5.39 (-5.31)
<b>NAI-5T</b>	-1.69	-1.94	0.49	-3.11 (-2.74)	-5.29 (-5.30)
<b>NDI-5T</b>	-1.04	-1.37	0.41	-3.76 (-3.35)	-5.21 (-5.02)

Si observamos los valores obtenidos para los **NDI**, los procesos de reducción aparecen casi a los mismos potenciales para ambas moléculas -1.09 eV para **NDI-3T** y -1.04 eV para **NDI-5T**. Es decir, podemos afirmar que las energías del LUMO se mantienen básicamente inalteradas con el aumento de la longitud de la cadena oligotiofénica. Esto se puede explicar observando las topologías de los orbitales frontera, representados en la anterior Figura 3.9. En ellos vemos, como el orbital LUMO está confinado en el núcleo de la naftalimida, sin contribución de la cadena oligotiofénica. Por tanto, variaciones en la cadena oligotiofénica no tienen un efecto notable en la energía del orbital LUMO. Esta evidencia abre un abanico de posibilidades, ya que la separación espacial de los dos orbitales frontera HOMO-LUMO en la familia de los **NDI** nos permite la optimización de la longitud del esqueleto oligotiofénico sin sacrificar el transporte de electrones.

Por otro lado, fijándonos ahora en la familia **NAI**, vemos que los potenciales de reducción aparecen a valores más negativos que sus análogos **NDI**. En las moléculas **NAI** los átomos electronegativos de nitrógeno están



directamente conectados al fragmento de naftalimida, electro-aceptor, lo que hace que el LUMO se desestabilice en comparación con la serie **NDI** donde la naftalimida está unida directamente a átomos de carbono  $sp^2$ .

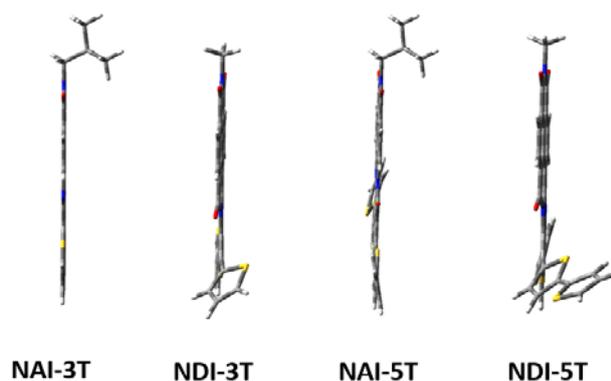
Observando ahora los valores obtenidos para los HOMO, podemos decir que como es de esperar, el aumento de la longitud de la cadena de oligotiofenos conlleva la desestabilización del HOMO. Si comparamos entre ambas familias, podemos afirmar que para los derivados NAI el HOMO sufre una estabilización con respecto a los **NDI**, siendo esta estabilización más pronunciada en el caso de los tertiofenos. Este hecho, se debe también a los diferentes átomos que entran en juego en las diferentes uniones de los semiconductores estudiados. Cuando un átomo electronegativo, como es el nitrógeno, se conecta directamente a la cadena de oligotiofenos (caso de los **NDI**) el HOMO se desestabiliza en comparación con los **NAI** que son directamente conectados a carbonos  $sp^2$ . Por último, queda reseñar la buena coordinación entre los valores experimentales y teóricos.

Como conclusión a este apartado, podemos afirmar que las inversiones de las uniones amidas combinadas con un control en la longitud de la cadena de oligotiofenos aporta un método eficiente para modular los valores de los orbitales frontera de este tipo de derivados oligotiofenos-naftalimidias.

## 1.3 Estructura molecular

### 1.3.1 Cálculos DFT de geometrías moleculares

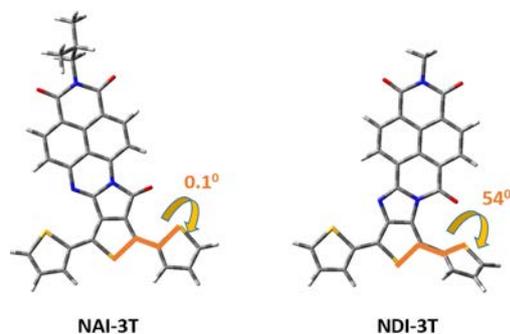
Se han llevado a cabo optimizaciones de las geometrías en el estado electrónico fundamental  $S_0$  con el fin de obtener información de las estructuras moleculares de ambas familias. Los cálculos se hicieron utilizando metodología DFT, con nivel de cálculo B3LYP / 6-31G(d,p) (Figura 3.1.12).



**Figura 3.1.12** Geometrías optimizadas (B3LYP/6-31(d,p)) de los derivados NAI y NDI. Vistas laterales. Las cadenas alquílicas han sido reemplazadas por metilos.

Comparando las geometrías optimizadas podemos observar cómo mientras la serie **NDI** presenta una distorsión del esqueleto, debido a la repulsión del oxígeno del carbonilo y el azufre del tiofeno; esto no ocurre para la serie **NAI**, que muestra un esqueleto prácticamente plano.

Centrándonos en los tertiofenos, vemos como el **NDI-3T** presenta un ángulo diedro de  $54^\circ$ , lo cual se traduce en una interrupción de la  $\pi$  conjugación. Sin embargo, el mismo ángulo diedro para el **NAI-3T** es menor de  $0.1^\circ$ , lo que se traduce en que es una estructura básicamente plana (Figura 3.1.13) Esta planarización del esqueleto también se observa para el **NAI-5T** con un ángulo diedro de  $1^\circ$ , siendo de  $40^\circ$  para el derivado **NDI-5T**.



**Figura 3.1.13** Geometrías optimizadas (B3LYP/6-31(d,p)) de **NAI-3T** y **NDI-3T**. Vistas frontales. Ángulos diedros señalados en naranja. Las cadenas alquílicas han sido reemplazadas por metilos.

Estas moléculas, a su vez, presentan momentos dipolares permanentes que se han calculado teóricamente. Es destacable que los valores obtenidos para la familia **NAI** son 4.5 veces mayores que los estimados para la familia **NDI**. Para entender este hecho, se ha hecho un estudio de la modificación del momento dipolar en los tertiofenos, **NAI-3T** y **NDI-3T**, cuando pasamos del estado fundamental  $S_0$  al primer estado excitado  $S_1$ , ya que los procesos de transferencia de carga (ICT) están asociados a los cambios del momento dipolar,  $\Delta\mu$ , entre el estado fundamental y el estado excitado.<sup>8</sup> Los resultados muestran que, mientras que para el **NAI-3T** el momento dipolar únicamente aumenta 3 debyes, en el caso del **NDI-3T**, la transición  $S_0$ - $S_1$  lleva asociada un aumento del momento dipolar de más de 26 debyes, lo cual está relacionado con el carácter de transferencia de carga que ocurre en esta transición, y que observábamos en el espectro de absorción.

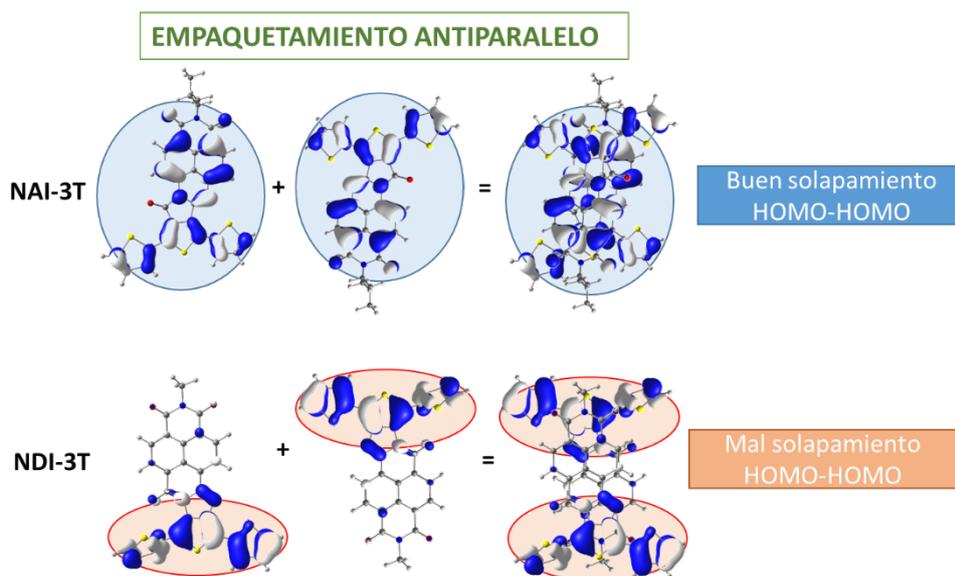
Suponemos que, debido a los elevados valores de momento dipolar que presentan las moléculas de la serie **NAI**, empaquetan de forma antiparalela, con mayores interacciones intermoleculares en el estado fundamental. En el caso de los **NDI**, se demostró en estudios previos,<sup>7</sup> que el empaquetamiento se producía también de modo antiparalelo.

Este tipo de interacciones intermoleculares, con empaquetamiento antiparalelo será crucial a la hora de tener un buen o mal solapamiento de orbitales moleculares, lo que influye de forma drástica en el transporte de carga.

Si nos centramos en los derivados **NDI**, el empaquetamiento antiparalelo, unido al confinamiento del HOMO en la cadena oligotiofénica, hace que el solapamiento HOMO-HOMO entre moléculas adyacentes sea prácticamente nulo, dificultando enormemente el transporte de cargas positivas. (Figura 3.1.14)

Sin embargo, si nos centramos en los derivados **NAI**, el empaquetamiento antiparalelo no afecta de modo tan negativo al transporte de huecos. Gracias a la conjunción del distinto nexo de unión entre el grupo areno y el grupo oligotiofénico, junto con la planaridad del esqueleto en estos derivados, el HOMO no está únicamente localizado en la cadena de

oligotiofenos, por lo que, aunque el empaquetamiento sea antiparalelo, se produce un buen solapamiento HOMO-HOMO, lo que favorece o influye positivamente en el transporte de huecos. (Figura 3.1.14)

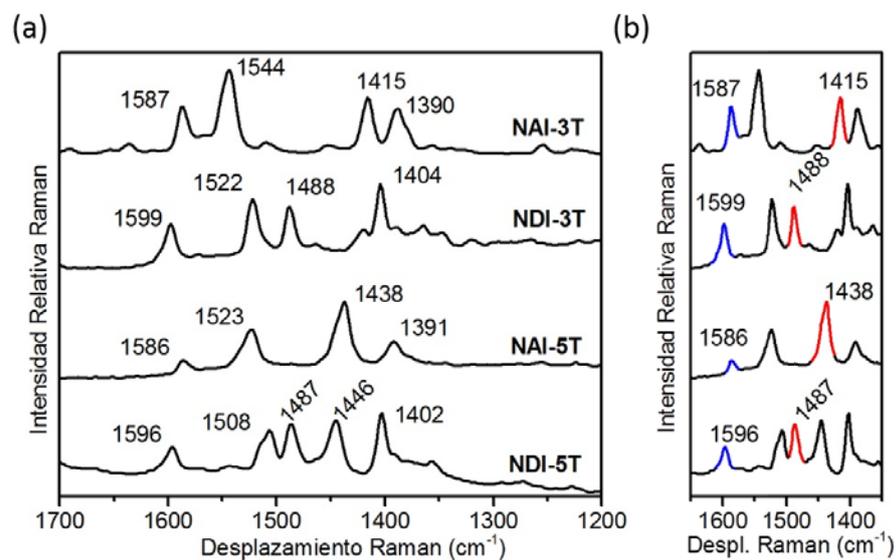


**Figura 3.1.14** Representación esquemática del solapamiento de los orbitales HOMO entre moléculas adyacentes de **NAI-3T** (arriba) y de **NDI-3T**(abajo).

### 1.3.2 Espectroscopía Raman

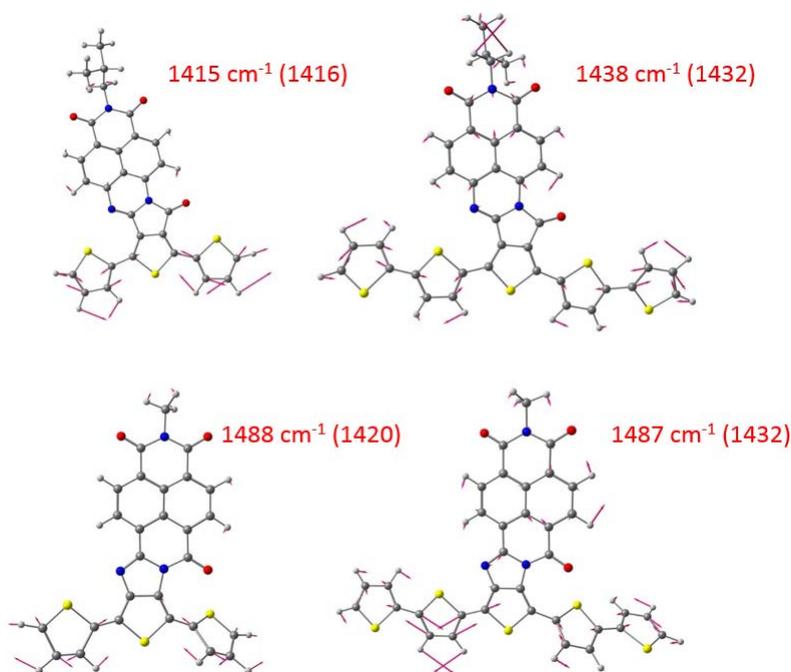
La Figura 3.1.15 muestra los espectros FT-Raman ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) registrados en estado sólido a temperatura ambiente.

Los autovectores más significativos para la interpretación de los espectros se muestran en las Figuras 3.1.16 -3.1.17.



**Figura 3.1.15** (a) Espectros FT Raman ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) obtenidos experimentalmente para los derivados **NAI** y **NDI** en estado sólido a temperatura ambiente, (b) zoom de las regiones espectrales  $1650\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$  con bandas a discusión resaltadas en colores.

Para analizar estos espectros Raman, haremos uso del modelo de la Coordinada de Conjugación Efectiva (del inglés, *ECC*, *Effective Conjugation Coordinate*), propuesto por el grupo del Prof. G. Zerbi del Politécnico de Milán.<sup>9</sup> Haremos uso en concreto de la llamada Línea B, línea cuya posición es dependiente de la sustitución del oligómero y de la longitud de la cadena.



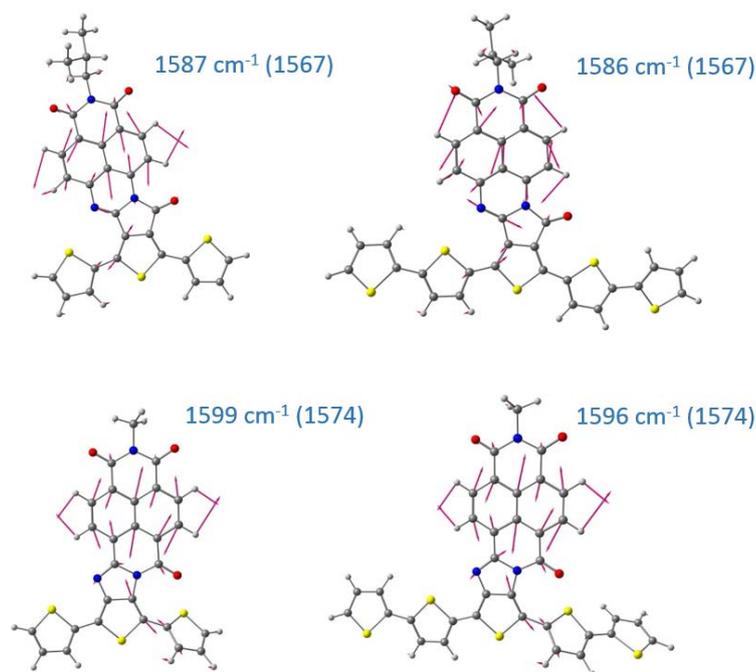
**Figura 3.1.16** Autovectores teóricos (B3LYP/6-31G(d,p)) correspondientes a la Línea B de los semiconductores a estudio. Valores experimentales y teóricos (entre paréntesis) expresados en  $\text{cm}^{-1}$ .

Comparando los espectros experimentales, podemos observar como la Línea B está localizada a  $1415 \text{ cm}^{-1}$  y  $1438 \text{ cm}^{-1}$  para **NAI-3T** y **NAI-5T**, respectivamente. El desplazamiento de esta banda hacia mayores frecuencias cuando aumenta la cadena oligotiofénica no es lo que cabía esperar según la Teoría ECC, donde un aumento de la  $\pi$ -conjugación se traduce en un desplazamiento de la banda hacia menores frecuencias. Este hecho podemos explicarlo atendiendo a los autovectores mostrados en la Figura 3.1.16, donde podemos observar como para el **NAI-3T** dicha banda corresponde a una vibración de tensión (C=C/C-C) del fragmento de oligotiofenos, mientras que en el caso de **NAI-5T** esta vibración está parcialmente acoplada a la unidad de naftalimida. Por lo que la comparación entre ambas bandas no es directa.

Sin embargo, sí podemos comparar los espectros Raman de ambas familias, donde se puede apreciar un desplazamiento hacia menores frecuencias de

la línea B para la familia de **NAI**, con respecto a la **NDI**, siendo éste para los derivados tertiofénicos de  $73\text{ cm}^{-1}$ . Este desplazamiento tan pronunciado hacia menores frecuencias es un signo claro de mayor  $\pi$ -conjugación. Esto puede ser debido a dos factores fundamentalmente: i) esqueleto más plano para la serie **NAI**, debido a la falta de repulsión estérica, ii) una mejor interacción entre las unidades dador-aceptor en la serie **NAI** como evidencia la completa deslocalización de los orbitales moleculares frontera.

Otra banda característica de los espectros Raman, es la que corresponde a la vibración simétrica C-C de la unidad de naftalimida (autovectores, Figura 3.1.17). Este modo normal aparece a  $1587\text{ cm}^{-1}$  en **NAI-3T** ( $1599\text{ cm}^{-1}$  en **NDI-3T**) y  $1586\text{ cm}^{-1}$  en **NAI-5T** ( $1596\text{ cm}^{-1}$  en **NDI-5T**). El desplazamiento de esta banda hacia menores frecuencias en la serie **NAI** con respecto a la **NDI** es de nuevo un indicio de mejor comunicación entre el fragmento oligotiofénico y el de naftalimida, siendo esto un signo de conjugación más efectiva en la dirección perpendicular a la cadena de oligotiofenos para la serie **NAI**.



**Figura 3.1.17** Autovectores teóricos (B3LYP/6-31G(d,p)) para las vibraciones seleccionadas. Los valores teóricos se muestran entre paréntesis.

### 1.3.3 Cálculo de energías internas de reorganización

Las energías internas de reorganización ( $\lambda$ ) están íntimamente relacionadas con el transporte de carga. Es un parámetro vinculado con el supuesto coste energético necesario para cambiar la geometría desde el estado neutro al correspondiente estado radicalario (catión o anión radical). Como normal general, valores bajos de energías de reorganización se asocian a un transporte de carga eficiente.

En la Tabla 3.1.4 se muestran los valores calculados teóricamente para los cuatro semiconductores estudiados.

**Tabla 3.1.4** Cálculos DFT (B3LYP/6-31(d,p)) de las energías internas de reorganización para el transporte de huecos ( $\lambda_h$ ) y de electrones ( $\lambda_e$ ).

	$\lambda_h$ (eV)	$\lambda_e$ (eV)
<b>NAI-3T</b>	0.17	0.31
<b>NDI-3T</b>	0.43	0.30
<b>NAI-5T</b>	0.20	0.31
<b>NDI-5T</b>	0.41	0.30

Se pueden observar cambios notables en los valores de energía de reorganización de huecos ( $\lambda_h$ ) para los semiconductores tipo **NAI**, con valores de 0.17 eV para **NAI-3T** y de 0.20 eV para **NAI-5T**, aproximadamente la mitad que para sus análogos **NDI**. Esta disminución tan drástica de los valores es un parámetro que nos indica que el transporte de huecos se verá, en teoría, facilitado en la familia de los **NAI** frente a la de los **NDI**.

Estos valores de energía de reorganización de huecos en la serie **NAI** eran los esperados por dos motivos fundamentalmente:

- i) Esqueleto completamente plano: es un indicador de que los cambios de geometría entre las especies neutras y cargadas no serán muy grandes.

ii) Topología del orbital HOMO: al no estar confinado en una parte de la molécula como en la serie **NDI**, sino que está totalmente deslocalizado por toda la molécula, albergar una carga positiva será más fácil.

Sin embargo, los valores de energía de reorganización para el transporte de electrones son similares en ambas familias debido a que la extensión del orbital LUMO es prácticamente la misma para los derivados **NAI** y los **NDI**. Además, dentro de cada familia, estos valores tampoco se ven afectados por la longitud de la cadena oligotiofénica, permaneciendo inalterados. Esto es debido a que los orbitales LUMO se localizan principalmente en el grupo naftalimida, por lo que no le afecta en gran medida, ni la longitud de las cadenas oligotiofénicas ni la planaridad del esqueleto oligotiofénico.

## 1.4 Caracterización morfológica y eléctrica de láminas delgadas

En este último apartado, se analizan las propiedades de transporte de carga de los semiconductores a estudio. Para ello se fabricaron dispositivos OFETs con configuración de contacto superior mediante sublimación de la lámina de semiconductor orgánico sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> funcionalizados con una monocapa de OTS o HMDS, y temperaturas de sustrato durante la sublimación de 25 °C y 110°C. Como electrodos fuente y sumidero se utilizó oro.

Los parámetros claves de transporte de carga, movilidad ( $\mu$ ), razón de intensidades ( $I_{ON}/I_{OFF}$ ) y voltaje umbral ( $V_T$ ), se extrajeron de las curvas de transferencia en régimen de saturación utilizando para ello la ecuación 1:

$$(I_D)_{sat} = \left(\frac{W}{2L}\right)\mu C(V_G - V_T)^2 \quad [1]$$

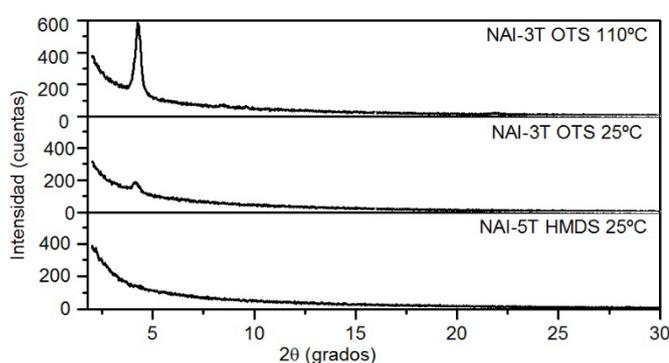
Donde  $I_{SD}$  es la corriente del electrodo sumidero en régimen de saturación,  $W$  la anchura del canal,  $L$  la longitud del canal,  $C$  la capacitancia por unidad de área del dieléctrico y  $V_T$  el voltaje umbral del electrodo puerta.

### 1.4.1 Caracterización cristalográfica y morfológica de láminas delgadas

La interfase entre las capas de dieléctrico y la de semiconductor es crucial en el transporte de carga. Aunque la caracterización directa de dicha interfase es difícil, la caracterización de las láminas de semiconductor nos ayuda a correlacionar la microestructura de estas láminas con el transporte de carga en la región activa.

Para la caracterización de las películas de los semiconductores utilizamos Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

En la Figura 3.1.18 se muestran los espectros de DRX para las láminas de semiconductor de la familia **NAI** sublimadas.



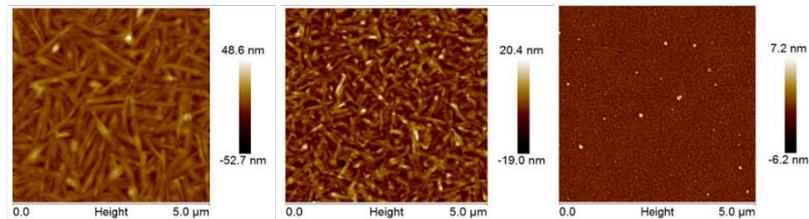
**Figura 3.1.18** Espectros de DRX ( $\theta$ - $2\theta$ ) para las láminas de semiconductor sublimadas de **NAI-3T**, sobre sustratos tratados con OTS, y **NAI-5T** sobre sustratos tratados con HMDS, precalentadas a las temperaturas indicadas.

Mientras que los depósitos de **NAI-5T** son amorfos, los correspondientes a **NAI-3T** presentan cierta cristalinidad, con la presencia de un solo pico en el difractograma. Si consideramos que las láminas delgadas de la serie **NDI** eran completamente amorfas,<sup>7</sup> el aumento de cristalinidad en **NAI** puede estar relacionada por la planaridad del esqueleto conjugado. El efecto de la temperatura se ve también claramente reflejado en la Figura 3.1.18. Con el aumento de la temperatura del sustrato durante el proceso de sublimación,

el espectro de DRX de **NAI-3T** se intensifica de forma notable, siendo esto un indicador del aumento de la cristalinidad.

Las láminas de los semiconductores de la serie **NAI** fueron también caracterizadas por AFM en modo no contacto. Las imágenes registradas se muestran en la Figura 3.1.19.

(a) **NAI-3T** OTS 110 °C (b) **NAI-3T** OTS 25 °C (c) **NAI-5T** HMDS 25 °C



**Figura 3.1.19** Imágenes AFM de las láminas de: (a) y (b) **NAI-3T** sobre sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> funcionalizado con OTS y temperatura de sustrato durante la sublimación a 110 °C en (a) y 25 °C en (b), (c) **NAI-5T** sobre sustrato de Si/SiO<sub>2</sub> funcionalizado con HMDS.

Las imágenes de AFM de las muestras de **NAI-3T** indican la formación de varillas que se distribuyen homogéneamente a lo largo del sustrato. También nos permite observar el efecto de la temperatura sobre la morfología de la capa semiconductora de **NAI-3T**. Las películas crecidas en sustratos precalentados a 110 °C son caracterizadas por varillas más largas que los correspondientes depositados sobre sustratos sin precalentar.

Las películas del **NAI-5T** muestran granos pequeños e inconexos, lo que se atribuye a un pobre ordenamiento molecular, en consonancia con la naturaleza amorfa de la película que observamos en los espectros de DRX.

### 1.4.2 Caracterización eléctrica

Para finalizar con esta parte A del Capítulo I, la Tabla 3.1.5 recoge los resultados obtenidos tras la caracterización eléctrica de los dispositivos OFETs. En ella, se muestran los valores de movilidad,  $\mu$ , relación de intensidades  $I_{ON}/I_{OFF}$  y voltaje umbral,  $V_T$ , calculados para el transporte de

electrones (a  $V_D = 80$  V) y para transporte de huecos (a  $V_D = -100$  V). Estos valores de  $V_D$  seleccionados, nos aseguran estar en régimen de saturación.

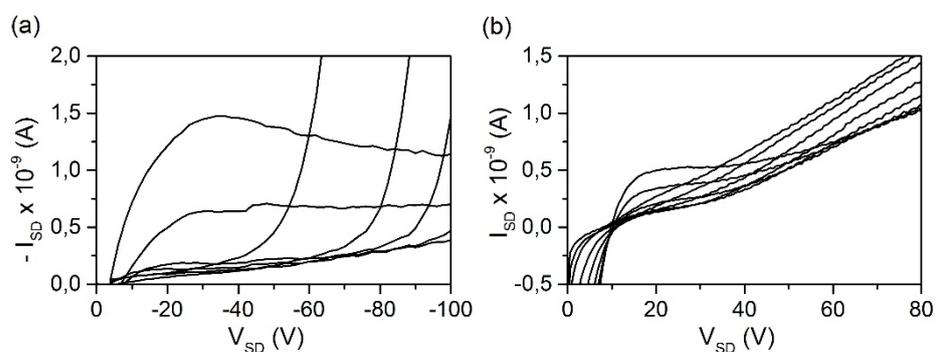
**Tabla 3.1.5** Valores de movilidad de electrones ( $\mu_e$ ) y de huecos ( $\mu_h$ ) relación de intensidades  $I_{ON}/I_{OFF}$  y voltajes umbrales ( $V_T$ ) medidos a vacío para los OFETs fabricados.

	Sustrato <sup>[a]</sup> / T (°C)	$\mu_e$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$V_T$ (V)	$I_{ON/OFF}$	$\mu_h$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$V_T$ (V)	$I_{ON/OFF}$
<b>NAI-3T</b>	O/25	$1.95 \times 10^{-4}$	39	$2 \times 10^1$	$2.00 \times 10^{-4}$	-46	$3 \times 10^2$
	O/110	$1.15 \times 10^{-4}$	42	$1 \times 10^1$	$2.00 \times 10^{-4}$	-40	$5 \times 10^2$
<b>NDI-3T</b>	H/25	$3.50 \times 10^{-4}$	45	$1 \times 10^3$	N.A.		
	H/110	$2.00 \times 10^{-4}$	10	$2 \times 10^2$	N.A.		
<b>NAI-5T</b>	H/25	N.A.			$5.00 \times 10^{-5}$	-41	$1 \times 10^3$
<b>NDI-5T</b>	H/110	$3.21 \times 10^{-4}$	54	$2 \times 10^2$	N.A.		

[a] sustratos tratados con O: OTS y H: HMDS

N.A.: No Activo

Podemos observar que mientras que **NDI-3T** es únicamente transportador de electrones, **NAI-3T** es un semiconductor ambipolar, presentando tanto transporte de electrones como de cargas positivas. También es interesante destacar que la movilidad electrónica es similar a la obtenida en los dispositivos fabricados con **NDI-3T**, con valores de  $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Sin embargo, **NAI-3T** exhibe un régimen de saturación mal definido para el transporte de electrones a voltajes mayores a  $V_D = 60$  V (Figura 3.1.20).



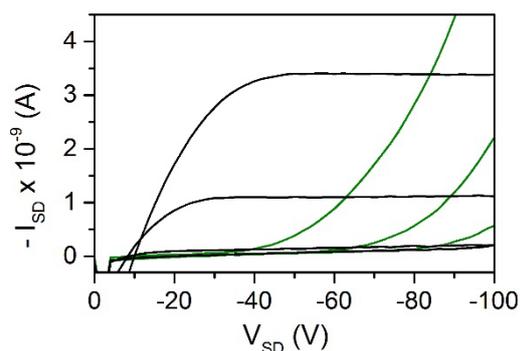
**Figura 3.1.20** Curvas  $I_D$ - $V_D$  registradas para los dispositivos OFETs fabricados con el semiconductor **NAI-3T** depositados a 25 °C: (a) Transporte de huecos ( $V_G$  varía de 0-100 V en pasos de 20 V) y (b) Transporte de electrones ( $V_G$  varía de 0 a 80 V en pasos de 10 V).

La principal diferencia entre ambas familias, **NAI-3T** y **NDI-3T**, es la ausencia en el transporte de huecos en la segunda. Esto se debe a que, en ese caso, el confinamiento del orbital HOMO en la cadena oligotiofénica junto con un empaquetamiento antiparalelo no permite un buen solapamiento HOMO-HOMO entre moléculas vecinas, lo que inhibe el transporte de huecos en este semiconductor.

En base a los resultados obtenidos en los tertiofenos de ambas familias podemos afirmar que nuestras hipótesis anteriores se confirman. En la serie **NAI**, la deslocalización del HOMO en toda la molécula permite que, aún para empaquetamientos moleculares antiparalelos, se produzca un buen solapamiento HOMO-HOMO entre moléculas adyacentes, lo que se traduce en que esta serie presente comportamiento eléctrico ambipolar.

Sin embargo, la estrategia de modificación llevada a cabo de la inversión del grupo conector, para evitar la distorsión del esqueleto conjugado, estabiliza el HOMO y desestabiliza el LUMO, siendo esto perjudicial para la inyección de carga. Por este motivo, aunque la serie **NAI** presenta planaridad del esqueleto, lo que le confiere mejores interacciones intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  y una mayor  $\pi$ -conjugación, parámetros que influyen positivamente en el transporte de carga, ambas series presentan valores de movilidad similares.

Es interesante destacar que, aunque para el semiconductor **NAI-5T** solo pudimos cuantificar la movilidad de cargas positivas, las curvas de salida (output,  $I_D$ - $V_D$ ) registradas muestran un comportamiento ambipolar (Figura 3.21). Esto es debido a las limitaciones técnicas del equipo.



**Figura 3.1.21** Curva  $I_D$ - $V_D$  registrada para un dispositivo OFET fabricado con el semiconductor **NAI-5T** depositado a 25 °C sobre un sustrato funcionalizado con HMDS para transporte de huecos ( $V_G$  varía de 0 a 100 V en pasos de 20 V).

Por el contrario, para el **NDI-5T** sólo se registró transporte de electrones. Si nos fijamos en las energías de los HOMOs para estos dos compuestos, podemos observar que son similares (-5.45 eV para el **NAI-5T** y -5.37 eV para el **NDI-5T**). Por ello las diferencias encontradas en las propiedades de transporte las atribuimos a la deslocalización del HOMO para el **NAI-5T** y el confinamiento del HOMO en el fragmento oligotiofénico para el **NDI-5T**. Por el contrario, la desestabilización del LUMO en el **NAI-5T** con respecto al **NDI-5T**, dificulta la inyección de electrones en el **NAI-5T**.

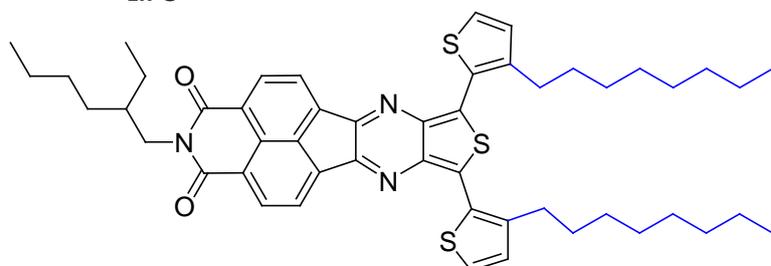
## Capítulo I-B. Estudio de la agregación molecular controlada por interacciones anfifílicas o lipofílicas

### 2.1 Introducción

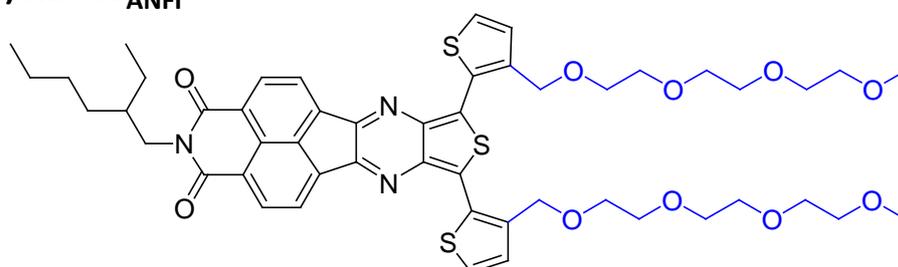
Como ya hemos comentado en este **Capítulo I** de la presente Tesis Doctoral, los derivados de uniones naftalimidias-oligotiofenos que hemos estudiado en nuestro grupo de investigación empaquetan de modo antiparalelo. Este hecho, unido al confinamiento del HOMO en el fragmento oligotiofénico, supone un mal solapamiento HOMO-HOMO entre moléculas adyacentes (familia **NDI**). En el **Capítulo I-A**, hemos comprobado que una solución puede ser la deslocalización de dicho orbital por toda la molécula, mejorando así el solapamiento de los orbitales HOMO de moléculas adyacentes, y facilitando por tanto el transporte de huecos (familia **NAI**).

En esta parte **B** del **Capítulo I**, nos planteamos otra hipótesis, ¿qué ocurriría si en vez deslocalizar los orbitales frontera forzamos un tipo de empaquetamiento diferente? Para dar respuesta a esta cuestión, se sintetizaron uniones D-A, donde la parte dadora consiste en una unidad de tertiofeno unida con un conector de pirazina a una unidad de naftalimida. El **NIP-3T<sub>LIP</sub>** consiste en un núcleo de NIP (naftalimida fusionada con tienopirazina) que posee cadenas alquílicas a ambos lados. El **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** consiste en el mismo núcleo de NIP, pero las cadenas alquílicas en uno de los lados se han sustituido con cadenas de trietilenglicol (TEG). (Figura 3.1.22). Estos derivados, exhiben idénticas propiedades intramoleculares, pero difieren en sus interacciones intermoleculares. En este **Capítulo I-B**, estudiaremos el efecto de reemplazar las típicas (o más comúnmente utilizadas) cadenas alquílicas lipofílicas por otras hidrofílicas, intentando así forzar un cambio en la agregación molecular de una configuración antiparalela a una configuración paralela en sistemas naftalimida-oligotiofeno.

(a) **NIP-3T<sub>LIPO</sub>**



(b) **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**



**Figura 3.1.22** Estructuras moleculares de los semiconductores a estudio: (a) **NIP-3T<sub>LIPO</sub>**, con cadenas alquílicas lipofílicas, (b) **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**, con cadenas alquílicas hidrofílicas y lipofílicas.

En bibliografía podemos encontrar estrategias, similares a la nuestra, que se han llevado a cabo para intentar solventar el problema de este tipo de uniones D-A. Por ejemplo, Aida y colaboradores, propusieron una estrategia de diseño molecular usando ‘incompatibilidad de cadenas laterales’ y sintetizaron uniones D-A especialmente funcionalizados con cadenas laterales incompatibles para forzar una agregación molecular que mejorase las interacciones intermoleculares.<sup>10</sup> Otro ejemplo interesante es también el uso estructuras moleculares anfílicas para formar geles activos.<sup>11</sup>

Nuestra hipótesis de partida, por tanto, es la de funcionalizar las uniones D-A con cadenas alquil/alcoxi forzando un cambio en la agregación molecular, pasando de una configuración antiparalela a una paralela, para que de este modo el solapamiento de orbitales frontera HOMO-HOMO y LUMO-LUMO entre moléculas adyacentes sea más efectivo, aun cuando estos orbitales no se encuentren deslocalizados en toda la molécula.

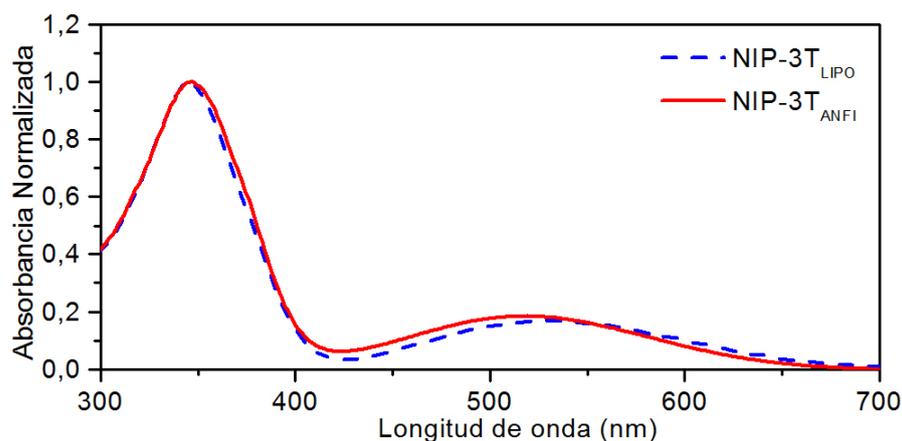
Para comprobar este efecto, se ha llevado a cabo un estudio teórico y experimental. Se han utilizado, para tal fin, técnicas espectroscópicas, cálculos químico-cuánticos DFT y microscopia electrónica de barrido (SEM).

## 2.2 Estructura electrónica

### 2.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT

Para determinar si los cambios en las propiedades eléctricas de los dos semiconductores en estado sólido están relacionados con una agregación supramolecular diferente, se debe descartar primero que la sustitución con diferentes cadenas alquilo o alcoxi tenga un impacto notable en las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores. Con este fin, se hizo un completo estudio de caracterización óptica de ambos semiconductores en disolución diluida.

Los espectros de absorción del **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** y del **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** registrados en diclorometano (DCM) se muestran en la Figura 3.1.23.



**Figura 3.1.23** Espectros normalizados de absorción UV-Vis de **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** (línea azul discontinua) y **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** (línea roja) en DCM con una concentración de  $3.9 \cdot 10^{-7} M$ .

Se puede observar que estos espectros son prácticamente idénticos, con máximos de absorción de 345 y 526 nm para el **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** y 346 y 520 nm para el **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** (Tabla 3.1.6). Esto es un indicador de que la sustitución de las cadenas alquílicas por cadenas alcoxi no tiene un gran impacto sobre las propiedades intramoleculares.

**Tabla 3.1.6** Longitudes de onda  $\lambda$  (nm) máximas, de onset (nm) y valores de energía del gap óptico (eV) de los semiconductores a estudio, junto con los valores teóricos (TD-DFT) a nivel de cálculo B3LYP/6-31G (d,p).

	Experimental			TD-DFT			Descripción
	$\lambda_{\text{máx}}$ <sup>[a]</sup> (nm)	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$\Delta E$ (eV)	f	
<b>NIP-3T<sub>LIPO</sub></b>	345, 526	659	1.88	697	1.78	0.26	H→L
<b>NIP-3T<sub>ANFI</sub></b>	346, 520	639	1.94	677	1.83	0.25	H→L

Obsérvese que para estimar los valores de los gaps electrónicos se han utilizado las longitudes de onda de las bandas de absorción de menor energía, que son las que corresponden al tránsito HOMO-LUMO. Esta banda de absorción, situada en torno a 520 nm para ambos semiconductores, se puede asignar a una banda de transferencia de carga. Esta transición, tal y como muestran los cálculos teóricos TD-DFT, se asocia a una transferencia monoeléctrica del HOMO al LUMO.

Como ya vimos con anterioridad, el carácter de transferencia de carga de esta banda es debida a la separación espacial entre los orbitales frontera HOMO-LUMO, como ocurre comúnmente en los derivados oligotiofenos-naftalimidias; donde el HOMO suele estar confinado en la cadena oligotiofénica y el LUMO en la unidad de naftalimida (Figura 3.1.24).



siendo este hecho un signo de fuerte agregación molecular de los semiconductores.

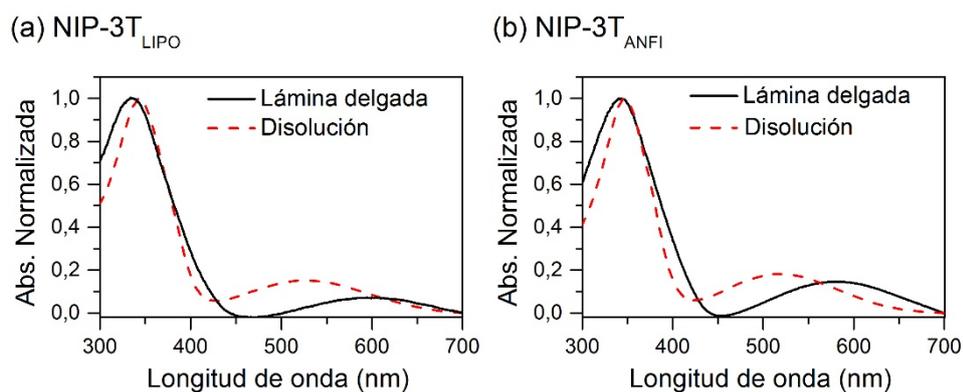


Figura 3.1.25 Espectros de absorción normalizados en láminas delgadas (líneas continuas negras) y en disolución de DCM (línea roja discontinua): (a) **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** y (b) **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**.

En el caso del **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**, su estructura anfífilica lo hace soluble tanto en disolventes polares como en apolares, como se muestra en la siguiente figura (Figura 3.1.26). Además, el espectro electrónico de **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** básicamente no muestra cambios con la diferente polaridad del disolvente.

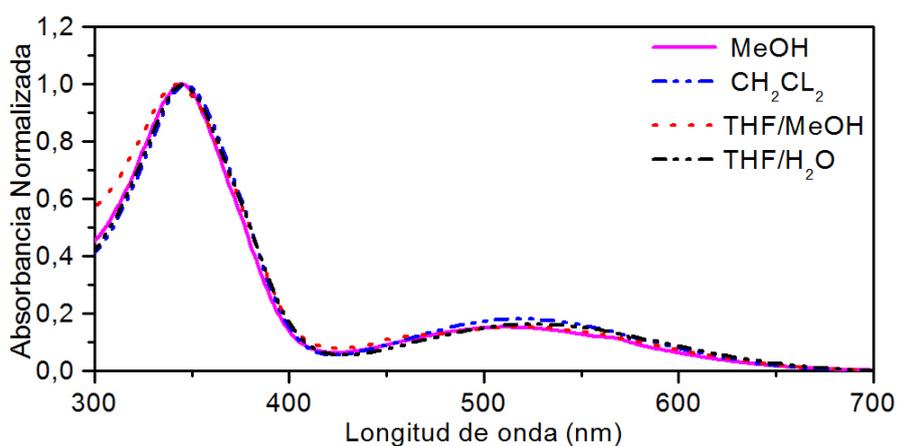
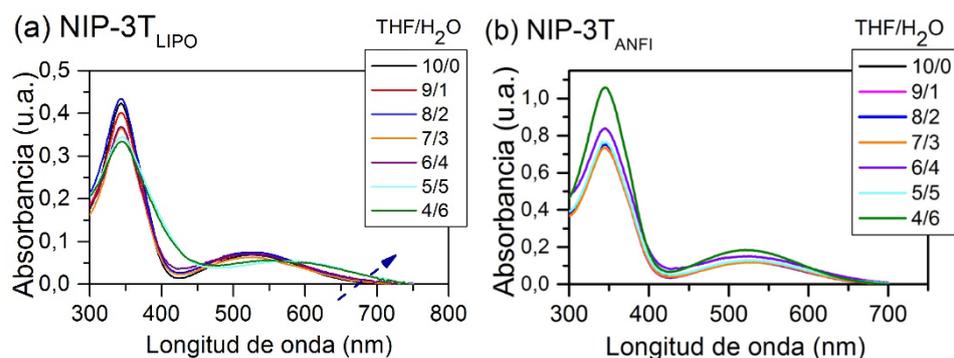


Figura 3.1.26 Espectros de absorción UV-Vis normalizado de **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** en disolventes de diferente polaridad.

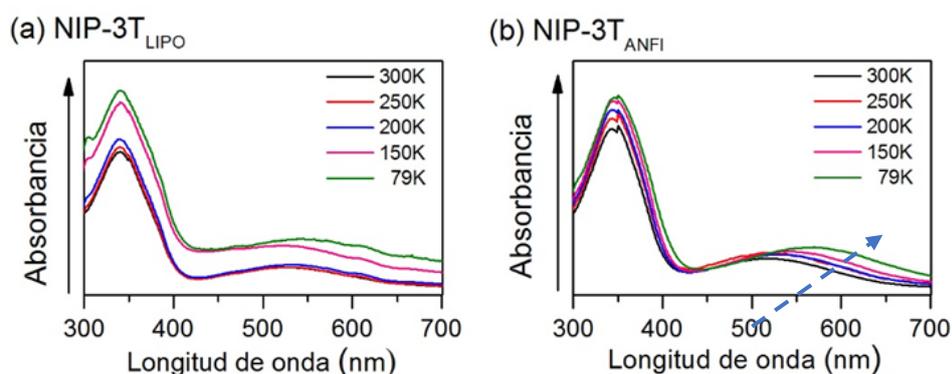
A continuación, se muestran los espectros de absorción UV-Vis registrados en disolución de diferentes proporciones de una mezcla de THF/H<sub>2</sub>O.



**Figura 3.1.27** Espectros de absorción normalizados en disolución de diferentes mezclas de THF/H<sub>2</sub>O de (a) **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** y (b) **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**.

Mientras que el espectro del **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** no varía, aunque se incremente la polaridad del medio, desde mezclas de THF/H<sub>2</sub>O de 100/0 a 40/60, el espectro del **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** para mezclas del disolvente de 60/40 a más polares, la banda de energía más baja se desplaza hacia el rojo, como ocurre con el espectro en film. Estos resultados muestran que el **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** agrega bajo esas condiciones, debido a que decrece su solubilidad al aumentar la polaridad del medio. Esto es lógico, debido a que el **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** únicamente tiene cadenas alquílicas, lo que lo hace poco soluble en disolventes polares.

Para analizar en profundidad estos aspectos de la diferente agregación molecular, se llevaron a cabo medidas de absorción a baja temperatura en 2-MeTHF (Figura 3.1.28). Se ha escogido este disolvente porque forma una matriz vítrea transparente tras su congelación, lo que nos permite registrar espectros a temperaturas de nitrógeno líquido.

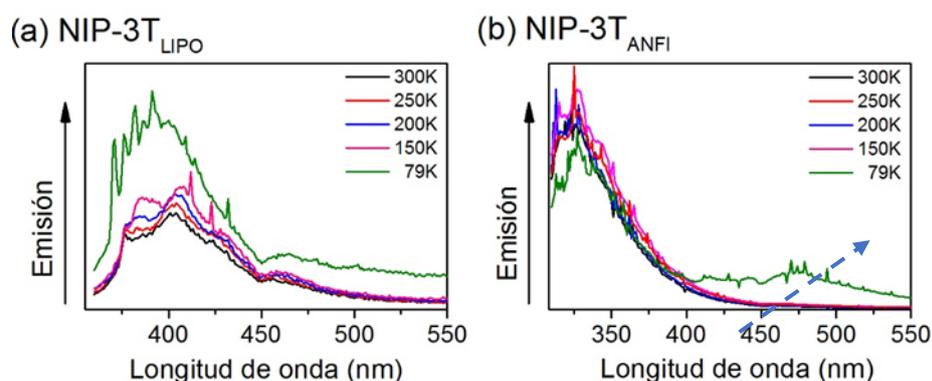


**Figura 3.1.28** Espectros de absorción UV-Vis en disolución de 2-MeTHF disminuyendo la temperatura desde 300K hasta 79K de (a) **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** y (b) **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**.

En este caso, podemos observar, cambios significativos entre los espectros de absorción de ambos semiconductores. En el caso de **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** no se observan cambios apreciables en el espectro de absorción a medida que disminuye la temperatura. Sin embargo, en el **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** podemos observar un desplazamiento batocrómico, en torno a 50 nm, en la banda de menor energía. Este hecho es un claro indicio de la mayor tendencia del **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** a formar agregados frente a **NIP-3T<sub>LIPO</sub>**.

### 2.2.2 Espectros de fluorescencia

La Figura 3.1.29 muestra los espectros de emisión a temperatura variable registrados en disolución de 2-MeTHF para ambos semiconductores, **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** y **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**.



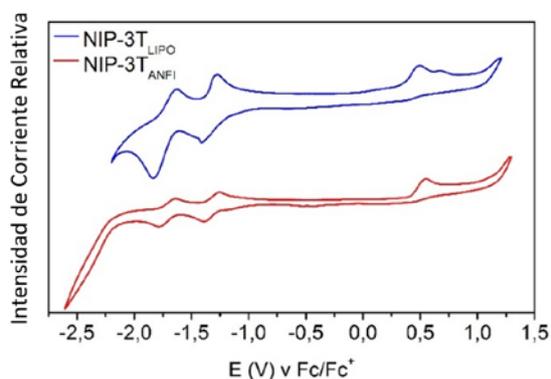
**Figura 3.1.29** Espectros de emisión en disolución de 2-MeTHF disminuyendo la temperatura desde 300 K hasta 79 K de (a) **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** y (b) **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**.

Puede observarse, tal y como ocurría en los espectros de absorción a temperatura variable, como el espectro del **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** no varía en todo el rango de temperaturas, mientras que el espectro de emisión del **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** registrado a 79 K muestra la aparición de una nueva banda de emisión a aproximadamente 485 nm, probablemente debido a la estabilización de los agregados al disminuir la temperatura.

Es más, la dependencia con la temperatura observada en los espectros de absorción y de emisión de **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** es un indicativo de una mayor tendencia de agregación del derivado anfifílico.

### 2.2.3 Electroquímica

Como hemos comentado con anterioridad, es fundamental descartar que la sustitución de las cadenas alquílicas por las alcoxi suponga un gran impacto en las propiedades electrónicas de los semiconductores. Por ello, se han realizado medidas de voltametría cíclica (CV) en DCM usando TBAPF<sub>6</sub> 0.1M como electrolito de fondo. Estas medidas nos permiten la determinación de los niveles energéticos del HOMO y LUMO de los dos derivados mediante la siguiente aproximación:  $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4.80)$  (eV) y  $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4.80)$  (eV). (Figura 3.1.30 y Tabla 3.1.7)



**Figura 3.1.30** Voltamperometrías cíclicas de los semiconductores **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** (arriba en azul) y de **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** (abajo en rojo) registradas en DCM (electrolito de fondo: TBAPF<sub>6</sub>) frente a electrodo Ag/AgCl y referenciado al par Fc/Fc<sup>+</sup>)

**Tabla 3.1.7** Potenciales redox medidos en DCM (V, frente a Ag/AgCl y referenciado al par Fc/Fc<sup>+</sup>). Valores de los niveles energéticos del LUMO y del HOMO, y del gap electroquímico (eV).

	$E_{red1}^{1/2}$ (V)	$E_{red2}^{1/2}$ (V)	$E_{ox1}$ (V)	$E_{ox2}$ (V)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	$E_{GAP}^{ELEC}$ (eV)
<b>NIP-3T<sub>LIPO</sub></b>	-1.33	-1.72	0.49	0.68	-3.47	-5.29	1.82
<b>NIP-3T<sub>ANFI</sub></b>	-1.32	-1.70	0.55	-	-3.48	-5.35	1.87

Tal y como esperábamos, las diferentes cadenas alquil/alcoxi no tienen un impacto significativo en las propiedades electroquímicas. De hecho, ambos derivados tienen una respuesta electroquímica casi idéntica, mostrando dos procesos reversibles de reducción, que se pueden asignar al fragmento de naftalimida.

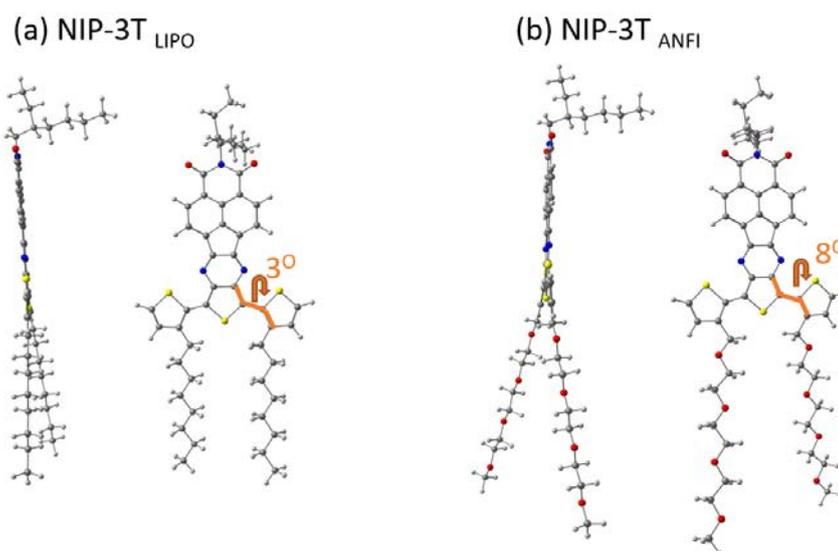
Considerando que los potenciales están referenciados al par Fc/Fc<sup>+</sup> podemos estimar haciendo uso de los potenciales del primer proceso de oxidación y de reducción los valores del potencial de ionización ( $E_{HOMO}$ ) y de la afinidad electrónica ( $E_{LUMO}$ ). En la Tabla 3.1.7 vemos que los valores obtenidos para el gap electroquímico son casi idénticos para ambos semiconductores, siendo de 1.82 eV para el semiconductor lipofílico y de 1.87 eV para el semiconductor anfifílico.

## 2.3 Estructura molecular

### 2.3.1 Cálculos DFT de geometrías moleculares

Para obtener información de las estructuras moleculares de ambos semiconductores, se han optimizado sus geometrías de mínima energía en el estado electrónico fundamental  $S_0$ . Los cálculos se han llevado a cabo utilizando metodología DFT, con nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p).

Como se puede observar en la Figura 3.1.31, las geometrías optimizadas para ambos semiconductores indican completa planaridad de los esqueletos conjugados, tal y como cabía esperar para los núcleos de NIP (naftalimida fusionada con tienopirazina). Además, se observa una variación mínima en el ángulo diedro formado entre dicho núcleo y la cadena oligotiofénica, siendo de  $3^\circ$  para el derivado lipofílico y de  $8^\circ$  para el derivado anfifílico. Consecuentemente, podemos afirmar que la sustitución con diferentes cadenas no influye significativamente en la estructura molecular de estos derivados.



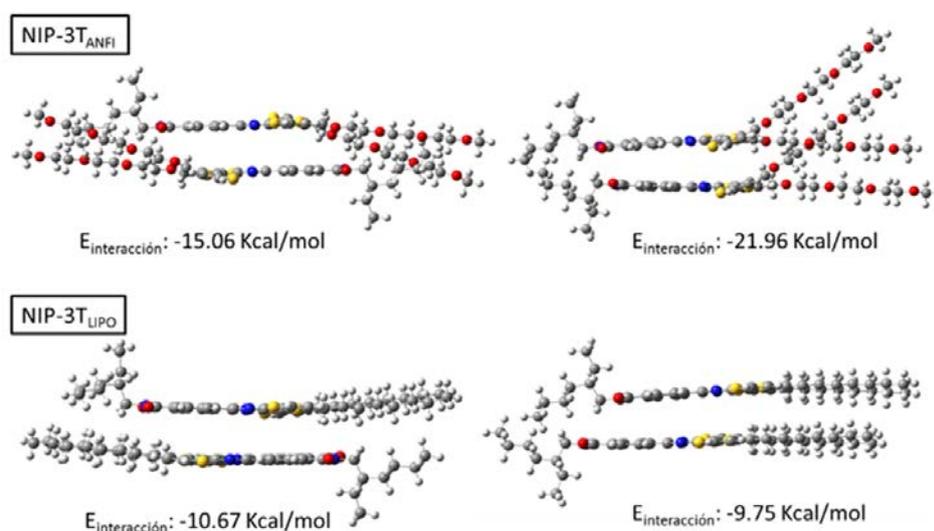
**Figura 3.1.31** Geometrías optimizadas (B3LYP/6-31G(d,p)) de (a) NIP-3T<sub>LIPO</sub> y (b) NIP-3T<sub>ANFI</sub>. Vistas laterales y frontales. Ángulo diedro señalado en naranja.

### 2.3.2 Cálculos DFT de agregados moleculares

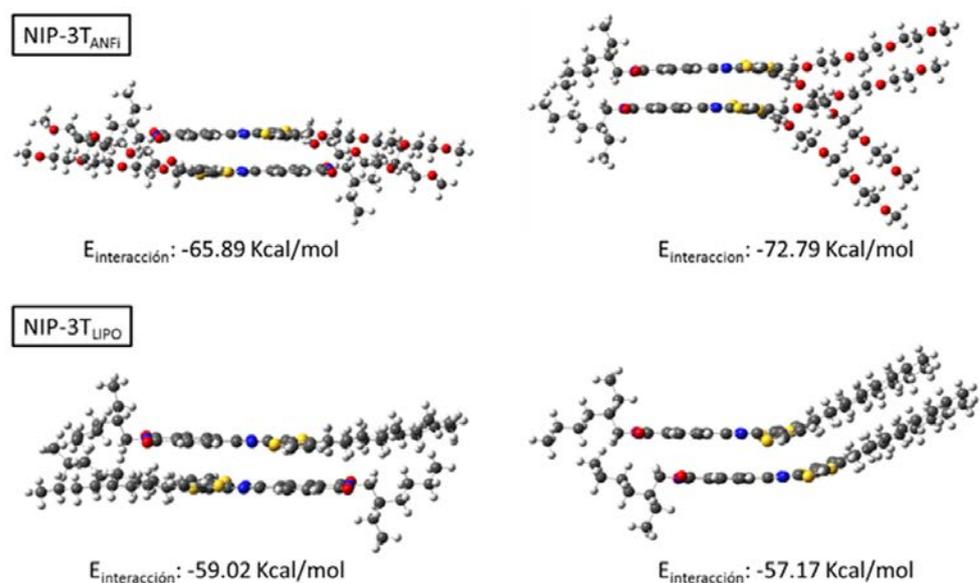
Se llevaron a cabo cálculos DFT de estructuras diméricas, en dos diferentes niveles, CAM-B3LYP/6-31G(d,p) y M062X/6-31G(d,p),<sup>12</sup> para intentar elucidar el patrón de agregación de los dos semiconductores, **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** y **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**. Para ello, se realizaron cálculos de los dímeros en posición paralela (P) y antiparalela (A) para cada molécula (Figuras 3.1.32 y 3.1.33).

CAM-B3LYP<sup>13</sup> es un funcional que permite estudiar con mayor precisión las interacciones a larga distancia, por ello se suele utilizar para los cálculos de dímeros en lugar del funcional B3LYP.<sup>14</sup> Por otra parte, el funcional M062X,<sup>15</sup> es capaz de describir interacciones  $\pi$ - $\pi$  y de estimar las energías débiles de interacción que están presentes en  $\pi$ -dímeros.

Las energías de interacción de los dímeros nos ayudan a elucidar la estabilidad de la especie dimérica calculada. Para obtener estas energías de interacción se calculan las geometrías optimizadas de los dímeros, esto es, las geometrías de mínima energía, y a este valor se le restan las energías de los monómeros manteniendo la misma geometría con la que están dispuestos en dicho dímero.



**Figura 3.1.32** Dímeros estimados con nivel de cálculo CAM-B3LYP/6-31G(d,p) para **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** (arriba) y para **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** (abajo). Derecha: configuración antiparalela (AP), izquierda: configuración paralela (P).



**Figura 3.1.33** Dímeros estimados con nivel de cálculo M062X/6-31G(d,p) para **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** (arriba) y para **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** (abajo). Derecha: configuración antiparalela (AP), izquierda: configuración paralela (P).

Ambos niveles de cálculo predicen, aunque de manera sutil, que para la molécula anfifílica, **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**, tal y como esperábamos, el dímero más estable es el paralelo debido a las interacciones atractivas entre los grupos polares. Por el contrario, el dímero antiparalelo es el más estable para **NIP-3T<sub>LIPO</sub>**, tal y como veíamos en otros derivados oligotiofenos-naftalimidias en el Capítulo I-A.<sup>7a</sup>

Como preveíamos en nuestra hipótesis de partida, al sustituir las cadenas alquílicas por alcoxi, forzamos un cambio en la agregación de este tipo de derivados, pasando de una disposición antiparalela a una paralela. Esta agregación paralela, favorecerá el solapamiento HOMO-HOMO entre moléculas adyacentes, facilitando así el transporte de cargas positivas.

### 2.3.3 Cálculo de energías internas de reorganización y de integrales de transferencia.

Como ya hemos comentado con anterioridad, las energías internas de reorganización ( $\lambda$ ) son un parámetro íntimamente relacionado con el transporte de carga. Como normal general, valores bajos de energías de reorganización se asocian a un transporte de carga eficiente.

Los cálculos de energías de reorganización se han llevado a cabo con el nivel de cálculo CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 3.1.8** Cálculos DFT (CAM-B3LYP/6-31G(d,p)) de las energías internas de reorganización de huecos ( $\lambda_h$ ) y de electrones ( $\lambda_e$ ).

	$\lambda_h$ (eV)	$\lambda_e$ (eV)
<b>NIP-3T<sub>LIPO</sub></b>	0.26	0.31
<b>NIP-3T<sub>ANFI</sub></b>	0.28	0.32

Como podemos observar, las energías internas de reorganización sufren un pequeño incremento con la sustitución de las cadenas alquílicas por alcoxi. Son por tanto ligeramente mayores, tanto para el transporte de huecos como para el transporte de electrones, en el semiconductor **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**. Estos resultados están en buena concordancia con resultados previos encontrados en literatura,<sup>12a, 16</sup> pudiéndose asociar únicamente al cambio de cadenas.

Para seguir estudiando con mayor profundidad cómo distintos empaquetamientos influyen en el transporte de carga, se llevaron a cabo cálculos de integrales de transferencia. Es un parámetro, al igual que las energías internas de reorganización, íntimamente relacionado con el transporte de carga. Se define como el acoplamiento electrónico de moléculas adyacentes y cuantifican la fuerza de las interacciones electrónicas. Consecuentemente, es un parámetro muy sensible a las

posiciones relativas y a la distancia de las moléculas entre sí, lo que nos ayuda a elucidar para dímeros moleculares que disposición, paralela o antiparalela, será más eficiente para el transporte de carga.

Las integrales de transferencia ( $t$ ) se calcularon para los dos dímeros más estables de cada semiconductor, utilizando para ello el funcional CAM-B3LYP. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1.9.

**Tabla 3.1.9** Cálculos DFT (CAM-B3LYP/6-31G(d,p)) de las integrales de transferencia de huecos ( $t_h$ ) y de electrones ( $t_e$ ) para los dímeros más estables de cada semiconductor.

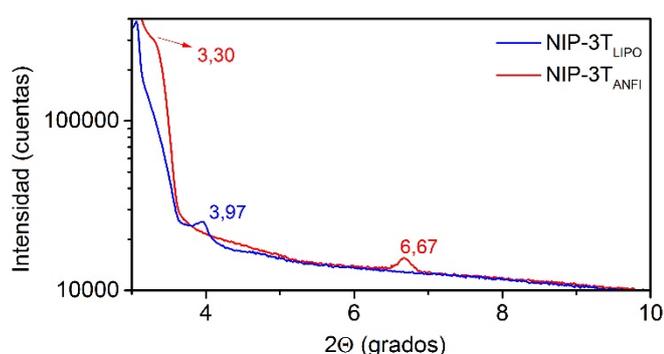
	Configuración del dímero	$t_h$ (meV)	$t_e$ (meV)
<b>NIP-3T<sub>LIPO</sub></b>	Antiparalelo (AP)	-8	11
<b>NIP-3T<sub>ANFI</sub></b>	Paralelo (P)	62	3

Comparando los resultados obtenidos, se puede observar cómo mientras que la integral de transferencia permanece casi inalterada para el transporte de electrones en ambos semiconductores, para el transporte de huecos es significativamente mayor en el semiconductor anfifílico. Este aumento,  $t_h = 62$  meV para **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** comparado con  $t_h = -8$  meV para **NIP-3T<sub>LIPO</sub>**, es muy interesante, ya que indica, un solapamiento más efectivo de los orbitales HOMO de moléculas vecinas, tal y como esperábamos en el empaquetamiento paralelo. Es decir, como el HOMO está confinado en la parte oligotiofénica, el solapamiento HOMO-HOMO para el **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** cuyo dímero más estable es en posición antiparalela será mucho menor que para el **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**, cuya disposición paralela más estable permite un solapamiento HOMO-HOMO más efectivo.

Si comparamos los solapamientos de los LUMO entre moléculas adyacentes, al estar localizados en el fragmento de naftalimida, tanto en posición antiparalela como en posición paralela, serán similares para este tipo de derivados. Por ello, las integrales de transferencia para electrones son también similares.

## 2.4 Caracterización morfológica y cristalográfica de láminas delgadas

La Figura 3.1.34 muestra los difractogramas de Rayos X de las láminas delgadas de los compuestos a estudio.



**Figura 3.1.34** Difractograma de Rayos X ( $\theta$ - $2\theta$ ) de las láminas delgadas de **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** (azul) y de **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** (rojo).

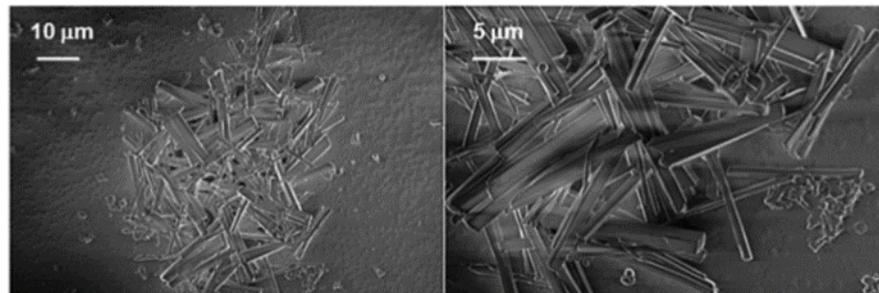
En los resultados obtenidos por DRX podemos observar como para el **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** obtenemos dos picos de reflexión a 3.30 y 6.67 (segundo orden de reflexión), mientras que para el **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** únicamente se obtiene un pico a 3.97 grados. Esto indica que el film formado por el derivado anfifílico muestra una estructura ordenada de más largo alcance.

Para seguir profundizando en la diferente tendencia de agregación de un derivado con respecto al otro, se sintetizaron microestructuras de distintos semiconductores, que se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Para ello, se prepararon disoluciones en hexano con cada semiconductor y se calentaron a 60 °C hasta que todo el compuesto estaba completamente diluido. Tras esto, se dejaron enfriar las disoluciones lentamente hasta temperatura ambiente. Para el **NIP-3T<sub>ANFI</sub>** se obtuvo una suspensión, mientras que para el **NIP-3T<sub>LIPO</sub>** no. Las imágenes de SEM de la suspensión resultante, tras el secado con nitrógeno, muestra la presencia de microfibras con aspecto de radio y longitudes de 20  $\mu\text{m}$  (Figura 3.1.35 (b))

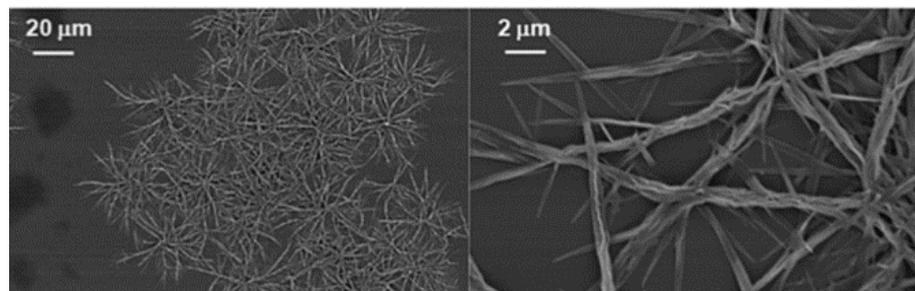
Para el crecimiento de fibras del derivado lipofílico utilizamos un método distinto que consiste en diluir el semiconductor en una mezcla de disolventes de distinta polaridad, ( $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ) “buen disolvente/mal disolvente “y dejar en reposo la disolución hasta la aparición de microestructuras. Como podemos observar en las imágenes de SEM (Figura 3.1.35 (a)), obtuvimos fibras con una morfología totalmente diferente a la del derivado anfifílico, y una longitud menor, en torno a  $10\ \mu\text{m}$ .

Aunque el crecimiento de las fibras no se pudo realizar a igualdad de condiciones para ambos semiconductores, debido a las diferentes solubilidades, las imágenes de SEM se convierten en una herramienta muy útil para clarificar la diferente agregación que sufre el **NIP-3T<sub>LIP</sub>** cuando se modifican las cadenas alquílicas por alcoxi.

(a) NIP-3T<sub>LIP</sub>



(b) NIP-3T<sub>ANFI</sub>



**Figura 3.1.35** Imágenes SEM de las suspensiones obtenidas por los diferentes métodos descritos en el texto de:(a) **NIP-3T<sub>LIP</sub>** y (b) **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**.

Como hemos podido observar en los diferentes apartados de esta parte B del Capítulo I, nuestra hipótesis de partida queda demostrada. La sustitución de unas cadenas por otras, no ha supuesto grandes modificaciones en las propiedades electrónicas (HOMO, LUMO, gap electrónico) para los dos sistemas. Sin embargo, su diferente comportamiento en la agregación, jugará un papel muy importante en sus propiedades de transporte de carga.

El empaquetamiento paralelo del derivado **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**, favorece el solapamiento de los orbitales HOMO de moléculas adyacentes, siendo esto beneficioso para el transporte de huecos en este tipo de derivados oligotiofeno-naftalimida donde los orbitales moleculares se encuentran confinados en los diferentes fragmentos de las moléculas.

Antes de dar por finalizado esta parte B del Capítulo I, nos queda puntualizar que se intentaron fabricar dispositivos OFETs con ambos semiconductores como capa activa. Sin embargo, los depósitos fabricados eran inactivos.

La formación de láminas delgadas desde disolución, tanto por el método spin-coating como por drop-coating, fue realmente difícil, no pudiendo en ningún caso conseguir capas homogéneas y uniformes. También se intentó mediante sublimación, pero ambos semiconductores degradan antes de sublimar, por lo que tampoco fue posible conseguir láminas delgadas mediante este método. Esta mala formación de películas se atribuye a las cadenas alquílicas/alcoxi. La incorporación de cadenas es una buena estrategia para aumentar la solubilidad de los semiconductores orgánicos y así conseguir buenas láminas delgadas mediante disolución. Lamentablemente, en este caso, el elevado número y la longitud de las cadenas dificultan un empaquetamiento molecular ordenado. A su vez, la diferencia de cadenas alquílicas imposibilita la formación de capas delgadas en condiciones similares para ambos semiconductores.

Además, esto unido a que el esqueleto conjugado NIP es poco eficiente cuando se utiliza en dispositivos electrónicos,<sup>7c</sup> da como resultado que no hayamos obtenido movilidad electrónica en los OFETs fabricados utilizando los semiconductores de este estudio como capa activa.

Todo esto motivó, que se hicieran medidas de movilidad del transporte de carga a temperatura ambiente mediante la técnica de tiempo de vuelo (TOF, del inglés, *Time of flight*).<sup>17</sup> En ella se obtuvieron valores de movilidades de electrones y de huecos bien equilibradas (Tabla 3.1.10).

**Tabla 3.1.10** Valores de movilidades de electrones ( $\mu_e$ ) y de movilidades de huecos ( $\mu_h$ ), utilizando la técnica de TOF.

	$\mu_e$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\mu_h$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
<b>NIP-3T<sub>LIPO</sub></b>	$1.3 \times 10^{-7}$	$6.9 \times 10^{-8}$
<b>NIP-3T<sub>ANFI</sub></b>	$4.3 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-6}$

Comparando ambos semiconductores, vemos como los valores obtenidos tanto de movilidad de electrones como de movilidad de huecos son 30 veces mayores en el derivado anfifílico que el derivado lipofílico.

Estos resultados obtenidos mediante la técnica TOF, nos ayudan a apoyar nuestra hipótesis. Aunque los dos derivados presentan propiedades electrónicas prácticamente análogas, su diferente agregación molecular, debido a la sustitución de cadenas alquílicas por hidrofílicas en **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**, juega un papel muy importante en el transporte de carga.

## Bibliografía

1. (a) Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A., A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature* **2009**, *457* (7230), 679-686; (b) Guo, X.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Imide- and Amide-Functionalized Polymer Semiconductors. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (18), 8943-9021; (c) Guo, X.; Watson, M. D., Conjugated Polymers from Naphthalene Bisimide. *Organic Letters* **2008**, *10* (23), 5333-5336.
2. (a) Wurthner, F., Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chemical Communications* **2004**, (14), 1564-1579; (b) Liu, Z.; Zhang, G.; Cai, Z.; Chen, X.; Luo, H.; Li, Y.; Wang, J.; Zhang, D., New Organic Semiconductors with Imide/Amide-Containing Molecular Systems. *Advanced Materials* **2014**, *26* (40), 6965-6977; (c) Hwang, Y.-J.; Ren, G.; Murari, N. M.; Jenekhe, S. A., n-Type Naphthalene Diimide-Biselenophene Copolymer for All-Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *Macromolecules* **2012**, *45* (22), 9056-9062.
3. (a) Frontmatter. In *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH: 2007; pp i-xxiv; (b) Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Bäuerle, P., Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (3), 1141-1276.
4. (a) Granström, M.; Harrison, M. G.; Friend, R. H., Electro-optical Polythiophene Devices. In *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH: 2007; pp 405-458; (b) Katz, H. E.; Dodabalapur, A.; Bao, Z., Oligo- and Polythiophene Field Effect Transistors. In *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH: 2007; pp 459-489; (c) Chen, M.-C.; Vegiraju, S.; Huang, C.-M.; Huang, P.-Y.; Prabakaran, K.; Yau, S. L.; Chen, W.-C.; Peng, W.-T.; Chao, I.; Kim, C.; Tao, Y.-T., Asymmetric fused thiophenes for field-effect transistors: crystal structure-film microstructure-transistor performance correlations. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (42), 8892-8902; (d) Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T., Polythiophene field-effect transistor: Its characteristics and operation mechanism. *Synthetic Metals* **1988**, *25* (1), 11-23.
5. Requena, A.; Zúñiga, J., *Espectroscopía*. Pearson ed.; ed. Pearson: 2004.
6. (a) Siram, R. B. K.; Tandy, K.; Horecha, M.; Formanek, P.; Stamm, M.; Gevorgyan, S.; Krebs, F. C.; Kiriy, A.; Meredith, P.; Burn, P. L.; Namdas, E. B.;

Patil, S., Synthesis and Self-Assembly of Donor–Acceptor–Donor Based Oligothiophenes and Their Optoelectronic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (29), 14369-14376; (b) Durban, M. M.; Kazarinoff, P. D.; Luscombe, C. K., Synthesis and Characterization of Thiophene-Containing Naphthalene Diimide n-Type Copolymers for OFET Applications. *Macromolecules* **2010**, *43* (15), 6348-6352.

7. (a) Ortiz, R. P.; Herrera, H.; Blanco, R.; Huang, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Zheng, Y.; Segura, J. L., Organic n-Channel Field-Effect Transistors Based on Arylenediimide-Thiophene Derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (24), 8440-8452; (b) Ortiz, R. P.; Herrera, H.; Seoane, C.; Segura, J. L.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Rational Design of Ambipolar Organic Semiconductors: Is Core Planarity Central to Ambipolarity in Thiophene–Naphthalene Semiconductors? *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18* (2), 532-543; (c) Ponce Ortiz, R.; Herrera, H.; Mancheño, M. J.; Seoane, C.; Segura, J. L.; Mayorga Burrezo, P.; Casado, J.; López Navarrete, J. T.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Molecular and Electronic-Structure Basis of the Ambipolar Behavior of Naphthalimide–Terthiophene Derivatives: Implementation in Organic Field-Effect Transistors. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (37), 12458-12467.

8. Sastre, A.; Díaz-García, M. A.; del Rey, B.; Dhenaut, C.; Zyss, J.; Ledoux, I.; Agulló-López, F.; Torres, T., Push–Pull Phthalocyanines: A Hammett Correlation between the Cubic Hyperpolarizability and the Donor–Acceptor Character of the Substituents. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101* (50), 9773-9777.

9. (a) Castiglioni, C.; Lopez Navarrete, J. T.; Zerbi, G.; Gussoni, M., A simple interpretation of the vibrational spectra of undoped, doped and photoexcited polyacetylene: Amplitude mode theory in the GF formalism. *Solid State Communications* **1988**, *65* (7), 625-630; (b) Navarrete, J. T. L.; Zerbi, G., Lattice dynamics and vibrational spectra of polythiophene. I. Oligomers and polymer. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94* (2), 957-964; (c) Hernandez, V.; Castiglioni, C.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G., Confinement potential and  $\pi$ -electron delocalization in polyconjugated organic materials. *Physical Review B* **1994**, *50* (14), 9815-9823; (d) Agosti, E.; Rivola, M.; Hernandez, V.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G., Electronic and dynamical effects from the unusual features of the Raman spectra of oligo and polythiophenes. *Synthetic Metals* **1999**, *100* (1), 101-112.

10. (a) Li, W.-S.; Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Saeki, A.; Seki, S.; Tagawa, S.; Masunaga, H.; Sasaki, S.; Takata, M.; Aida, T., Amphiphilic Molecular Design as a Rational Strategy for Tailoring Bicontinuous Electron Donor and Acceptor Arrays: Photoconductive Liquid Crystalline Oligothiophene–C60

Dyads. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (28), 8886-8887; (b) Li, W.-S.; Saeki, A.; Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Seki, S.; Ishii, N.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T., Use of Side-Chain Incompatibility for Tailoring Long-Range p/n Heterojunctions: Photoconductive Nanofibers Formed by Self-Assembly of an Amphiphilic Donor–Acceptor Dyad Consisting of Oligothiophene and Perylenediimide. *Chemistry – An Asian Journal* **2010**, *5* (7), 1566-1572.

11. (a) Prasanthkumar, S.; Ghosh, S.; Nair, V. C.; Saeki, A.; Seki, S.; Ajayaghosh, A., Organic Donor–Acceptor Assemblies form Coaxial p–n Heterojunctions with High Photoconductivity. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (3), 946-950; (b) Babu, S. S.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A., Functional  $\pi$ -Gelators and Their Applications. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (4), 1973-2129.

12. (a) Delgado, M. C. R.; Kim, E.-G.; Filho, D. A. d. S.; Bredas, J.-L., Tuning the Charge-Transport Parameters of Perylene Diimide Single Crystals via End and/or Core Functionalization: A Density Functional Theory Investigation. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (10), 3375-3387; (b) Mori, T.; Ko, Y. H.; Kim, K.; Inoue, Y., Circular Dichroism of Intra- and Intermolecular Charge-Transfer Complexes. Enhancement of Anisotropy Factors by Dimer Formation and by Confinement. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71* (8), 3232-3247.

13. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C., A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004**, *393* (1), 51-57.

14. (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A., Self–Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian–Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *56* (5), 2257-2261; (b) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A., Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *77* (7), 3654-3665.

15. (a) Zhao, Y.; Truhlar, D. G., Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41* (2), 157-167; (b) Riley, K. E.; Pitoňák, M.; Černý, J.; Hobza, P., On the Structure and Geometry of Biomolecular Binding Motifs (Hydrogen-Bonding, Stacking, X–H $\cdots\pi$ ): WFT and DFT Calculations. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, *6* (1), 66-80.

16. Salman, S.; Delgado, M. C. R.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L., Electronic Structure and Charge-Transport Parameters of Functionalized

Tetracene Crystals: Impact of Partial Fluorination and Alkyl or Alkoxy Derivatization. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (15), 3593-3601.

17. (a) Shirota, Y.; Kageyama, H., Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (4), 953-1010; (b) Quintana, J. A.; Villalvilla, J. M.; de la Peña, A.; Segura, J. L.; Díaz-García, M. A., Electron Transport in a Water-Soluble Liquid-Crystalline Perylene Bisimide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (46), 26577-26583.



## Capítulo II. Semiconductores orgánicos basados en uniones de dicetopirrolopirrol y tiofeno: efecto del perfil de conjugación del esqueleto conjugado en el transporte de carga

### Contenido

---

1.1	Introducción .....	137
1.2	Estructura electrónica .....	145
1.2.1	Espectros de absorción y cálculos TD-DFT .....	145
1.2.2	Electroquímica .....	149
1.3	Estructura molecular .....	151
1.3.1	Espectroscopía Raman .....	151
1.4	Caracterización morfológica y eléctrica .....	153
1.4.1	Caracterización morfológica .....	153
1.4.2	Caracterización eléctrica .....	155
1.5	Bibliografía .....	160

---

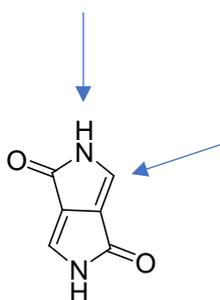
### 1.1 Introducción

Continuando con nuestro estudio de sistemas  $\pi$ -conjugados dador (D)-aceptor (A), nos centraremos ahora en semiconductores basados en uniones de tiofeno (T) y dicetopirrolopirrol (DPP).

El potencial de los polímeros derivados de DPP como semiconductor para su uso en OFETs y OPVs se describió por primera vez en 2008.<sup>1</sup> Desde entonces, estos semiconductores han demostrado ser excelentes

candidatos para electrónica orgánica, describiendo movilidades que sobrepasan  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , y eficiencias en células solares próximas al 10 %.<sup>2</sup>

Los sistemas D-A con núcleo de DPP interactúan fuertemente en estado sólido, formando estructuras altamente ordenadas. Estas estructuras empaquetan a través de interacciones intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  y D-A, formando dominios cristalinos muy beneficiosos para el transporte de carga.<sup>3</sup> Además, la posibilidad de funcionalización con numerosos grupos y en diferentes zonas de la estructura molecular (Figura 3.2.1) hacen de ésta una molécula muy versátil, con diferentes propiedades ópticas y electroquímicas.<sup>4</sup>



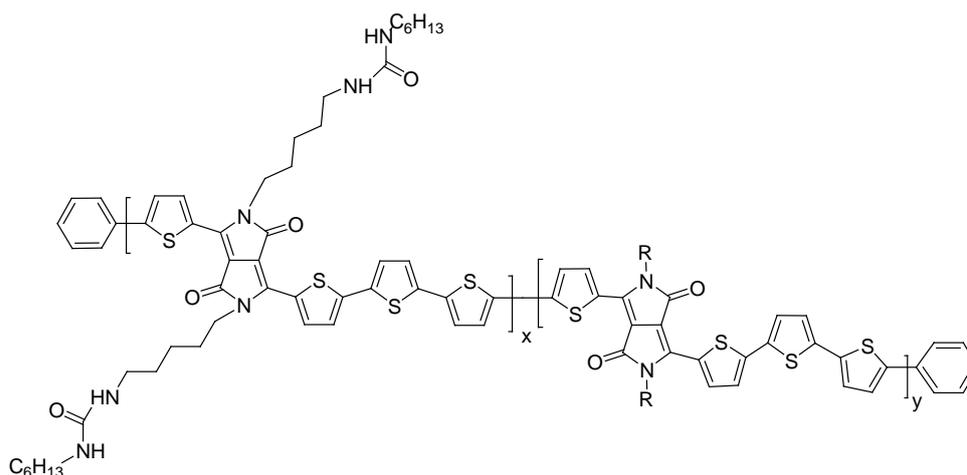
**Figura 3.2.1** Núcleo de dicetopirrolpirrol (DPP). Las flechas señalan las posibles zonas de funcionalización.

Hasta la fecha, la optimización de la estructura molecular se ha convertido en una de las estrategias más eficaces para conseguir dispositivos con rendimientos excelentes. Muchos estudios han demostrado como, tanto la estructura del esqueleto conjugado como la sustitución con diferentes cadenas laterales en el nitrógeno amídico, tienen una gran importancia en el empaquetamiento molecular, en la procesabilidad, en la microestructura de los correspondientes polímeros... afectando drásticamente al rendimiento de los OFETs.<sup>5</sup>

La funcionalización de los núcleos DPP con oligotiofenos, furanos y selenofenos permite conseguir copolímeros D-A planos, sin elevadas distorsiones del esqueleto. El derivado DPP funcionalizado con

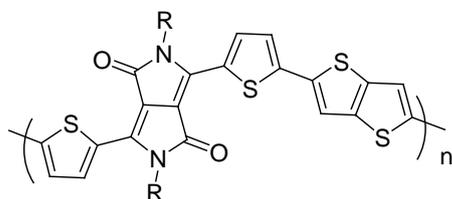
oligotiofenos ha sido ampliamente estudiado, debido a las excelentes propiedades de carga y el empaquetamiento altamente ordenado que presentan.<sup>6</sup>

Una de las mayores movilidades descritas hasta la fecha con estos derivados poliméricos, con núcleo DPP y tiofenos, es la publicada en 2016 por Yao y colaboradores (Figura 3.2.2) que obtienen movilidades de tipo p de hasta  $13.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y eficiencias de 9.4 % en OPVs.<sup>7</sup> Para ello, enlazan unidades de urea en las cadenas alquílicas para favorecer un empaquetamiento ordenado debido a interacciones por puentes de hidrógeno que se forman entre estas unidades.



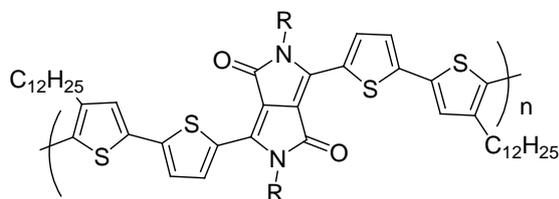
**Figura 3.2.2** Polímero con núcleo de DPP y tiofenos estudiado por Yao y colaboradores en 2016. Movilidad de tipo p de  $13.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para la razón  $x:y = 1:10$  y tratamiento térmico de  $100^\circ\text{C}$ . Eficiencia en OPVs de 9.4 % cuando  $x:y = 1:30$ .

En 2012 Lee y colaboradores obtuvieron transporte ambipolar en un derivado basado en un núcleo de DPP-2T (Figura 3.2.3), describiendo movilidades de tipo p de  $1.57 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y de tipo n de  $0.18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  tras un tratamiento térmico de  $150^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.2.3** Polímero con núcleo de DPP-2T estudiado por Lee y col., 2012.

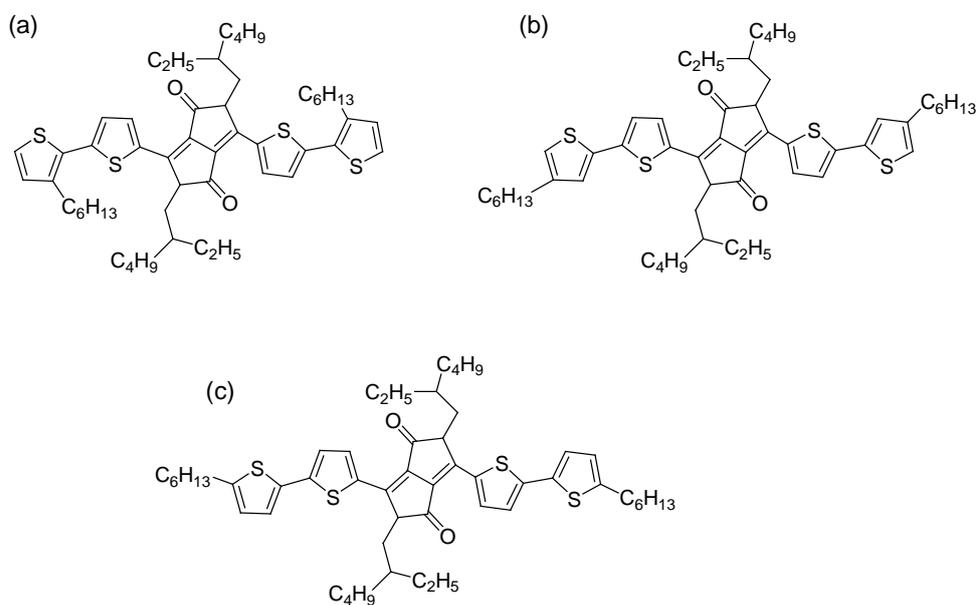
A menudo estos polímeros han sido modificados con la adición de cadenas alquílicas lineales sobre los segmentos de tiofenos para mejorar su procesabilidad. Así, en 2008, Bürgi y colaboradores, sintetizaron un polímero con núcleo de DPP-2T unido a dos tiofenos funcionalizados con cadenas alquílicas (Figura 3.2.4), obteniendo un polímero muy soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos habituales. Este polímero presenta un bajo band gap de 1.5 eV, y movilidades de electrones y huecos muy equilibradas de en torno a  $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .



**Figura 3.2.4** Polímero con núcleo de DPP-2T estudiado por Bürgi y col., 2008.

En los últimos años también se han estudiado un gran número de sistemas moleculares basados en DPP. Esto se debe a, como ya hemos comentado con anterioridad, las propias ventajas que presentan las moléculas frente a los polímeros, precisión en su síntesis, purificación más sencilla y más opciones de funcionalización. Basándonos en éste núcleo de bitiofeno y dicetopirrolpirrol, DPP-2T, que será el que centrará nuestros estudios en este Capítulo, existe también numerosa bibliografía de semiconductores moleculares. Citaremos algunos ejemplos a continuación.

Distintos grupos de investigación han estudiado el efecto que tiene la sustitución con diferentes cadenas alquílicas, tanto el tipo de cadenas como su posición, en las propiedades del transporte de carga. Así en 2014, el grupo de Janssen estudió la influencia de la posición de las cadenas alquílicas en las propiedades optoelectrónicas, morfológicas y cristalográficas de diferentes derivados con núcleo DPP-2T. Aunque los espectros de absorción en disolución se veían poco influenciados por las diferentes posiciones de las cadenas alquílicas, los espectros en sólido sí mostraban mayores diferencias. Además, se comprobó que las diferentes posiciones de las cadenas afectaban en las propiedades de cristalización, obteniendo diferentes agregados para cada derivado. Al utilizarlos como dadores en células solares, se obtuvieron valores de eficiencias de 2.48 %, 3.30 % y 1.90 % para los derivados a, b y c, respectivamente (Figura 3.2.5).<sup>8</sup>



**Figura 3.2.5** Derivado DPP-2T unido a dos tiofenos funcionalizados con cadenas alquílicas en diferentes posiciones. Janssen and col. 2014.

Si buscamos a continuación sistemas algo más complejos basados también en DPP-2T, en los que se intenta extender la  $\pi$ -conjugación y así obtener

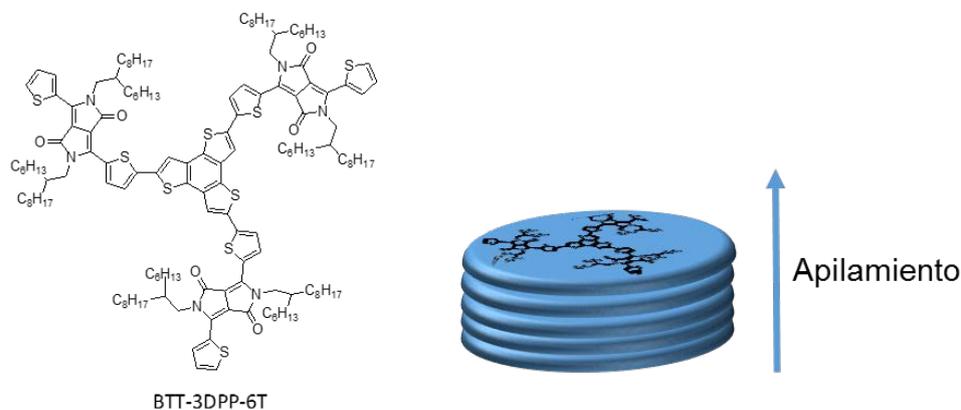
mejores rendimientos en los dispositivos, los podemos dividir en dos grandes grupos:

- i) Sistemas A-D-A: donde dos núcleos de DPP-2T actúan como unidadesceptoras en los extremos y diferentes núcleos (ariltiofeno, porfirina, etc.) actúan como unidad dadora.
- ii) Sistemas D-A-D: donde el núcleo de DPP-2T se sitúa en medio de dos unidades dadoras, generalmente tiofenos o benzoderivados.

Para profundizar en este tipo de semiconductores, centraremos nuestra atención en este capítulo de la Tesis Doctoral en el primer grupo citado, A-D-A. Para ello, estudiaremos un sistema trigonal, en el que las tres ramas de los extremos se basan en grupos DPP-2T y el núcleo central está formado por tres anillos de tiofenos fusionados a un anillo de areno (tritenobenzenos, BTTs). (Figura 3.2.6)

Los sistemas  $\pi$ -conjugados trigonales (o con forma de estrella, *star-shaped*) han recibido un interés creciente en los últimos años.<sup>9</sup> Son estructuras altamente atractivas debido a su alta solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos de uso común, tienen un alto nivel de simetría, son estables térmicamente y forman buenas películas delgadas.<sup>10</sup> El principal problema cuando son utilizados en OFETs es que estas estructuras tienden a agregarse en forma de columnas perpendiculares a la superficie, lo que dificulta el transporte de carga; sin embargo, esto permite la creación de diodos fotovoltaicos de alta eficiencia.<sup>11</sup>





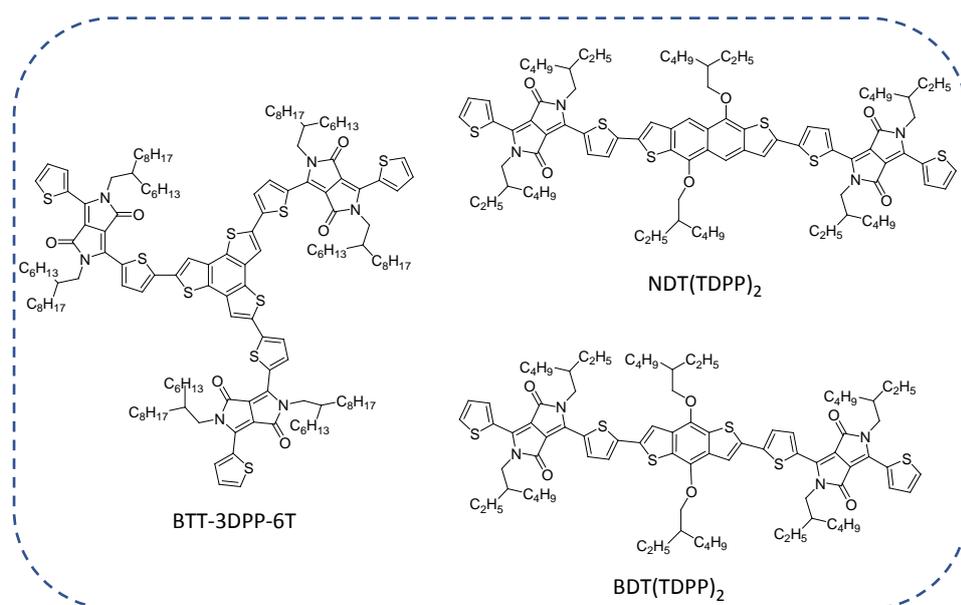
**Figura 3.2.6** Estructura química del semiconductor trigonal a estudio en este capítulo. Agregación perpendicular a la superficie, típica de estructuras trigonales.

Entre los sistemas con forma de estrella, varios grupos ya han estudiado oligotiofenos trigonales unidos a un núcleo central de benceno. Recientemente, se han descrito diferentes núcleos centrales planares que contienen BTTs.<sup>12</sup> Debido a su naturaleza rica en electrones, BTTs pueden servir como unidades dadoras en el diseño de dispositivos. La  $\pi$ -conjugación extendida del esqueleto del BTT y la coplanaridad promueven el apilamiento intermolecular  $\pi$ , lo que induce una fuerte agregación y un buen empaquetamiento en estado sólido.<sup>13</sup> Además, el tipo de simetría  $C_{3h}$  que poseen estos núcleos permite la formación de estructuras dendríticas tridimensionales.<sup>13a, 14</sup> Una extensión de la  $\pi$ -conjugación en una segunda dirección está generando un gran interés, ya que permite la disminución del gap HOMO-LUMO, lo que puede traducirse en una mejora en el transporte de carga.<sup>15</sup>

Por lo tanto, el bloque de construcción BTT abre la posibilidad de estudiar las propiedades de una nueva clase de sistemas planos en forma de estrella o trigonales. Esto unido a las ventajas de los derivados de DPP-2T expuestas anteriormente al principio de este mismo Capítulo, animó a nuestro grupo de investigación al estudio de un nuevo semiconductor donde tres fragmentos de DPP-2T unidos a un núcleo central de BTT forman una estructura trigonal. Este sistema fue sintetizado por el grupo del Prof. José Luis Segura, y se comparará con dos derivados análogos lineales

sintetizados por el grupo del Prof. Tobin J. Marks (Figura 3.2.7).<sup>16</sup> Estos derivados lineales están basados en dos fragmentos de DPP-2T unidos por un núcleo de benzoditiofeno (BDT) y de naftoditiofeno (NDT).

Esta comparación se realiza con el objetivo de estudiar cómo el perfil de conjugación diferente, entre una estructura trigonal y otra lineal, afecta a las propiedades ópticas y eléctricas de estos sistemas. En principio se espera que la conjugación  $\pi$  extendida del sistema trigonal favorezca las interacciones intermoleculares  $\pi$ , mejorando el empaquetamiento molecular en estado sólido y facilitando el transporte de carga.



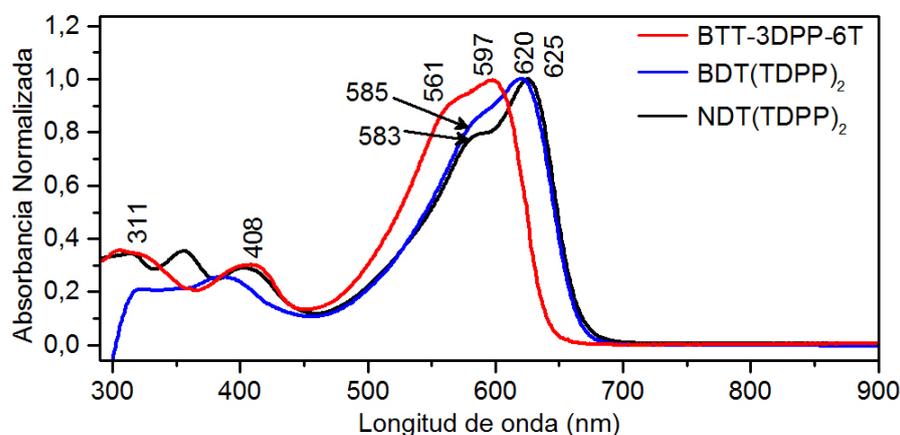
**Figura 3.2.7** Estructuras químicas a estudio en el Capítulo II. Estructura trigonal (**BTT-3DPP-6T**) y estructuras lineales (**NDT(TDPP)<sub>2</sub>** y **BDT(TDPP)<sub>2</sub>**).

En este **Capítulo II** se estudia, por tanto, cómo afecta el perfil de conjugación a las propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores orgánicos. Para ello, se utilizaron técnicas espectroscópicas, microscopía electrónica de barrido, cálculos teóricos y se fabricaron dispositivos OFETs.

## 1.2 Estructura electrónica

### 1.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT

Los espectros electrónicos de absorción UV-Vis de los materiales a estudio en disolución diluida de cloroformo se recogen en la Figura 3.2.8. Se puede observar como el derivado trigonal, **BTT-3DPP-6T**, presenta un perfil espectroscópico que se caracteriza por dos absorciones de alta energía, 311 nm y 408 nm, procedentes de los fragmentos tiofénicos y aromáticos de la molécula, y otra banda más intensa a 597 nm, que implica la unidad DPP junto con el entorno de los tiofenos. En el caso de los derivados lineales, los espectros de absorción presentan bandas con máximos de absorción a 620 nm y 625 nm, para el **BDT(TDPP)<sub>2</sub>** y **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** respectivamente.

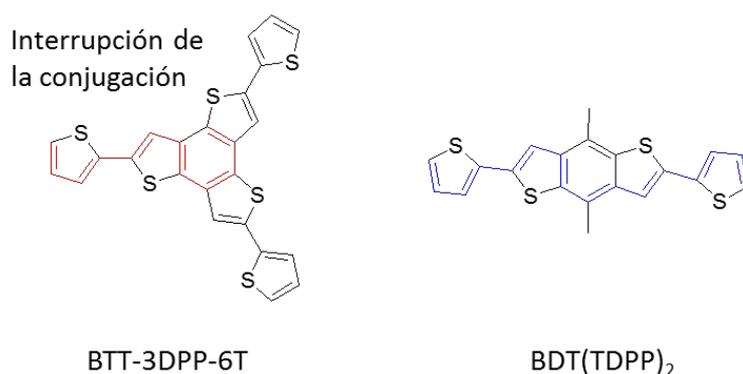


**Figura 3.2.8** Espectros de absorción en CHCl<sub>3</sub>: **BTT-3DPP-6T** (línea roja), **BDT(TDPP)<sub>2</sub>** (línea azul) y **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** (línea negra).

Los desplazamientos hacia el rojo, de 23 nm y 28 nm de los derivados lineales con respecto al derivado trigonal, se deben al diferente perfil de conjugación. Esto es provocado por el distinto tipo de sustitución del anillo central de benceno con los anillos de tiofeno. Mientras que, en los derivados lineales, el benceno y el naftaleno están disustituídos en las posiciones *para*, lo que permite una eficiencia máxima de la  $\pi$ -conjugación,

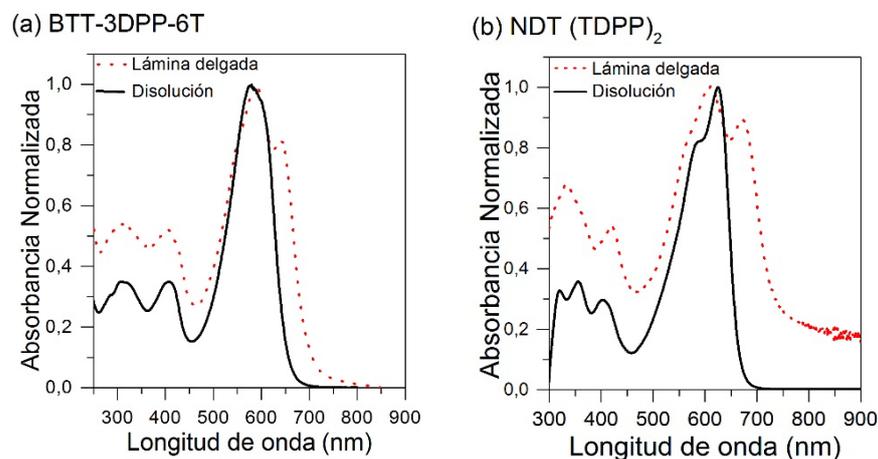
en el trigonal el anillo de benceno está sustituido en posiciones contiguas, lo que hace que los diferentes caminos de la conjugación se interrumpan entre ellos (la conjugación se corta en el derivado trigonal).

Para intentar explicar de un modo simplista pero muy visual este fenómeno, en la Figura 3.2.9 se realiza una representación esquemática del corte de la  $\pi$ -conjugación en el derivado trigonal. Si nos imaginamos un camino en el que poder recorrer las moléculas saltando de: enlace doble  $\rightarrow$  enlace simple  $\rightarrow$  enlace doble  $\rightarrow$  enlace simple, etc. vemos como en el derivado trigonal este camino se interrumpe en el anillo del benceno. Sin embargo, en los derivados lineales sí podemos recorrer la molécula de este modo, por lo que no se produce esta interrupción de la  $\pi$ -conjugación.



**Figura 3.2.9** Representación esquemática de la  $\pi$ -conjugación en el derivado trigonal **BTT-3DPP-6T** y el derivado lineal **BDT(TDPP)<sub>2</sub>**.

Por otra parte, también se registraron los espectros del derivado trigonal y del lineal **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** en estado sólido como lámina delgada (Figura 3.2.10), con el fin de analizar una diferente agregación molecular.

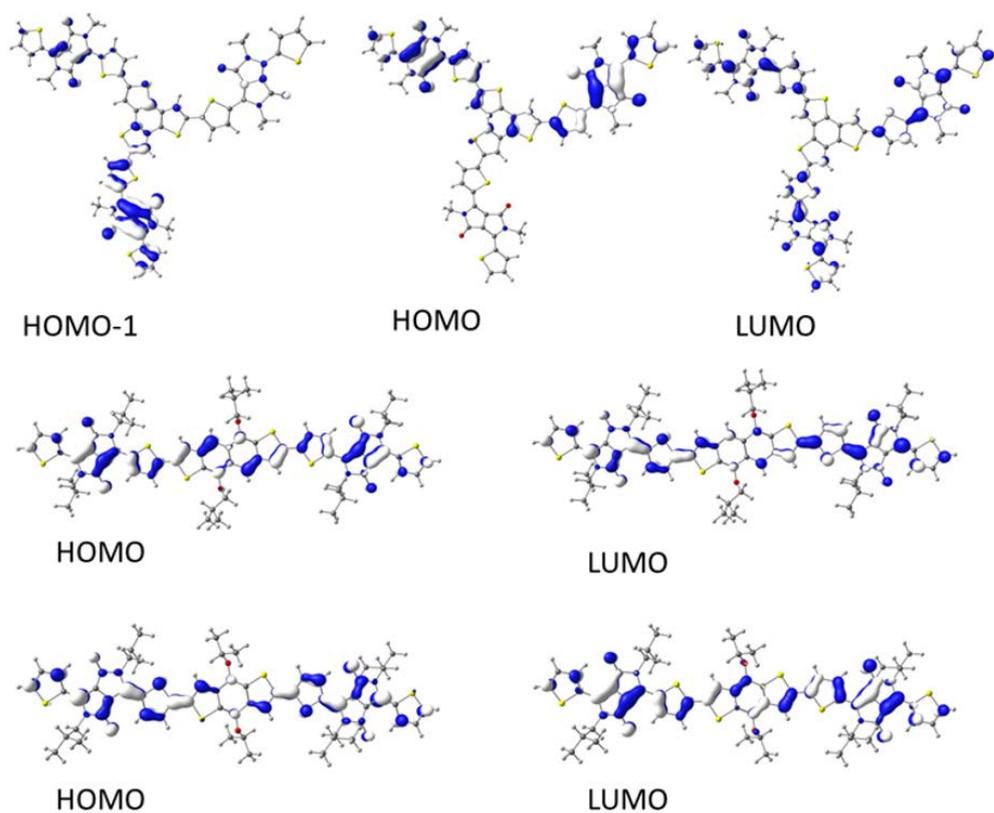


**Figura 3.2.10** Espectros de absorción en sólido (línea discontinua roja) y disolución (línea continua negra) de: (a) **BTT-3DPP-6T** y (b) **NDT(TDPP)<sub>2</sub>**.

En estos espectros podemos observar cómo tanto para el derivado trigonal como para el lineal, los espectros en estado sólido sufren un desplazamiento batocrómico. Para el **BTT-3DPP-6T** el  $\lambda_{\text{onset}}$  aparece a 715 nm y en el **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** a 720 nm. Sin embargo, se observa como este desplazamiento es mucho mayor para el derivado trigonal que para el lineal, indicando mejor solapamiento  $\pi$  de las moléculas en estado sólido. Esto es razonable sabiendo que el momento dipolar en estado fundamental de las moléculas del derivado trigonal es cercano a 0, lo que se traduce en una función de onda máxima de solapamiento, y un empaquetamiento más efectivo.<sup>17</sup>

Para designar las transiciones electrónicas involucradas en cada banda de absorción se llevaron a cabo cálculos teóricos TD-DFT. Para el derivado trigonal **BTT-3DPP-6T** se fijó una simetría  $C_{3h}$ . Los cálculos predicen que para los derivados lineales la banda más intensa corresponde a un tránsito monoeléctrico del HOMO al LUMO. En el caso del trigonal, al tener simetría  $C_{3h}$ , los orbitales HOMO y HOMO-1 y LUMO+1 y LUMO+2 están degenerados, poseen la misma energía. En este caso, el tránsito más energético puede ser descrito como una transición del HOMO al LUMO, pero con contribuciones de la transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1. Si nos fijamos

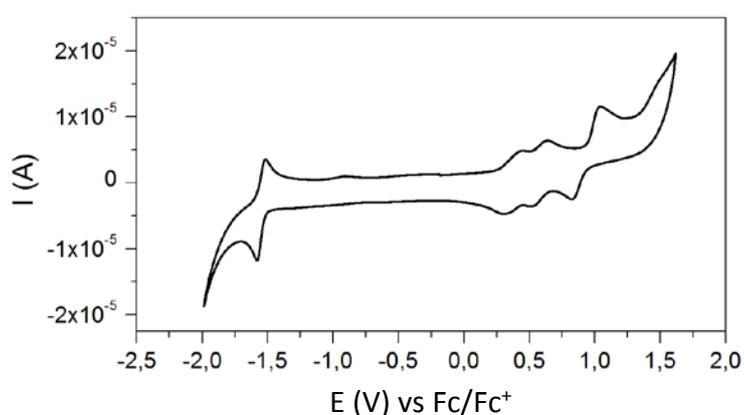
en las topologías de los orbitales moleculares (Figura 3.2.11), podemos observar que los orbitales frontera, HOMO y LUMO, están totalmente deslocalizados por el esqueleto del sistema para los derivados lineales. Para el trigonal, al tener simetría  $C_{3h}$ , la topología del HOMO es una combinación lineal de las topologías de los orbitales HOMO y HOMO-1 mostrados en la Figura 3.2.11, por lo que el orbital estaría deslocalizado también en toda la molécula.



**Figura 3.2.11** Topología de los orbitales frontera (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) de **BTT-3DPP-6T**, **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** y **BDT(TDPP)<sub>2</sub>**. Todas las cadenas alquílicas han sido reemplazadas por grupo metilos para simplificar los cálculos.

## 1.2.2 Electroquímica

Con el objetivo de determinar experimentalmente los valores energéticos de los orbitales HOMO y LUMO se realizó un estudio electroquímico mediante CV.



**Figura 3.2.12** Voltamperometría cíclica del semiconductor trigonal **BTT-3DPP-6T** registrada en DCM/ 0.1M, con electrolito de TBAPF<sub>6</sub>. Los potenciales electroquímicos han sido referenciados frente a Fc/Fc<sup>+</sup>.

Podemos observar dos claros procesos de oxidación reversibles ( $E^1_{\text{onset}^{\text{ox}}} = 0.26 \text{ V}$ ,  $E^2_{\text{onset}^{\text{ox}}} = 0.53 \text{ V}$ ) que se pueden asignar a los fragmentos de DPP-2T y un tercer proceso quasirreversible que puede ser debido al anillo central BTT. También se observa un proceso de reducción reversible que se asigna al fragmento de DPP que tiene carácter electroceptor.<sup>16a, 18</sup>

Para comparar estos datos con los de los derivados lineales, los potenciales de oxidación y reducción registrados de los tres sistemas se resumen en la Tabla 3.2.1. Así mismo, se muestran en dicha tabla los valores del HOMO y LUMO calculados haciendo uso del Teorema de Koopman, a partir de las ondas de oxidación y reducción respectivamente, considerando que el nivel de energía del par ferroceno/ferrocinio es 4.8 eV en el vacío y mediante la siguiente aproximación:  $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4.80) \text{ (eV)}$  y  $E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red}} + 4.80) \text{ (eV)}$ .<sup>19</sup>

**Tabla 3.2.1** Potenciales redox medidos para los semiconductores **BTT-3DPP-6T**, **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** y **BDT(TDPP)<sub>2</sub>**. Energías de los orbitales frontera estimadas mediante electroquímica.

	$E_{\text{onset}}^{\text{red1}}$ (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{ox1}}$ (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{ox2}}$ (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{ox3}}$ (V)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	$E_{\text{GAP}}^{\text{ELEC}}$ (eV)
<b>BTT-3DPP-6T</b>	-1.51	0.26	0.53	0.93	-3.29	-5.06	1.77
<b>NDT(TDPP)<sub>2</sub></b>	-1.50	0.25	0.43		-3.30	-5.05	1.75
<b>BDT(TDPP)<sub>2</sub></b>	-1.48	0.31	0.49		-3.32	-5.11	1.79

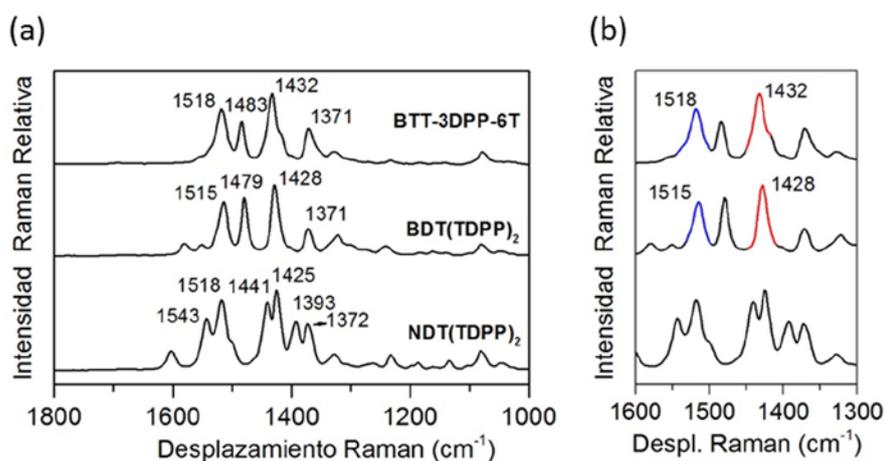
De los valores mostrados en la Tabla 3.2.1, podemos observar que para los derivados lineales **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** y **BDT(TDPP)<sub>2</sub>**, aparecen únicamente dos procesos de oxidación reversibles y uno de reducción reversible. Es importante destacar que mientras los primeros potenciales de oxidación son comparables para los tres semiconductores, el segundo proceso de oxidación aparece a un potencial mayor para el trigonal que para los derivados lineales. Esto es debido al propio perfil de conjugación del trigonal (Figura 3.2.9), donde la conjugación se interrumpe en el anillo central de benceno. Por ello, aunque extraer un primer electrón es comparable en los tres derivados, en el trigonal extraer un segundo electrón resulta más complicado. Sin embargo, extraer un tercer electrón es más sencillo en el trigonal, de ahí el tercer proceso de oxidación que encontramos en este derivado, debido a las tres ramas, donde es posible mitigar las repulsiones considerando que cada carga es alojada en una rama diferente.

Centrándonos en los valores de los orbitales frontera, podemos ver como para el trigonal la  $E_{\text{HOMO}} = -5.06$  eV y la  $E_{\text{LUMO}} = -3.29$  eV, obteniendo una energía de gap HOMO-LUMO de 1.77 eV. Este valor es muy próximo al de los derivados lineales, con energía de gap de 1.75 eV y de 1.79 eV, para el **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** y para el **BDT(TDPP)<sub>2</sub>** respectivamente.

## 1.3 Estructura molecular

### 1.3.1 Espectroscopía Raman

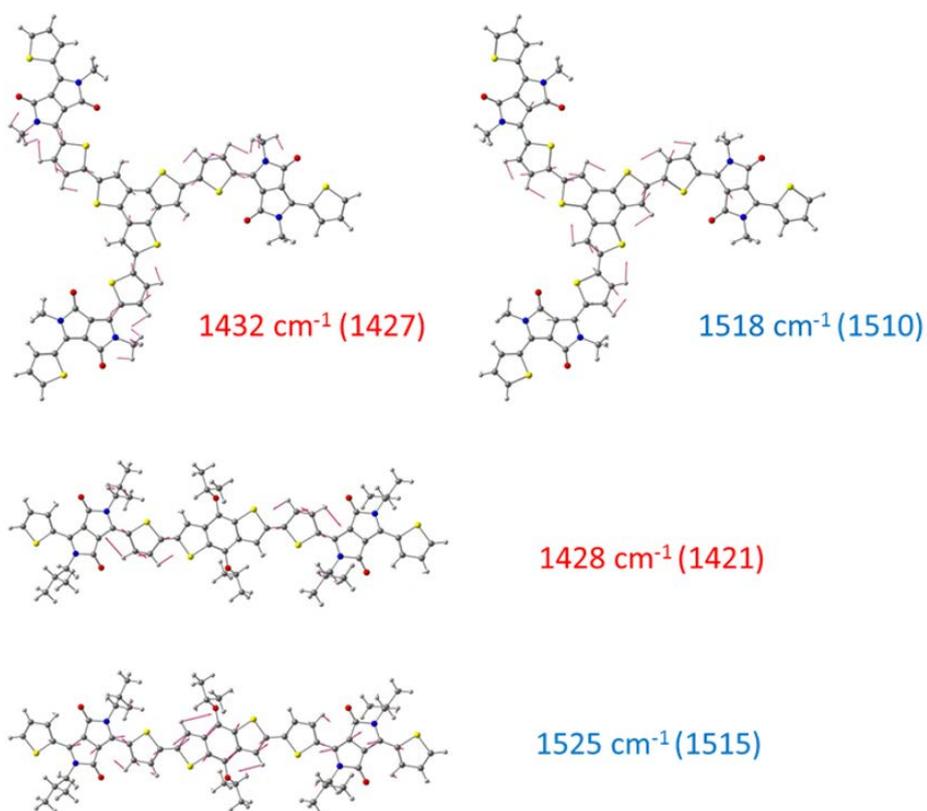
En la Figura 3.2.13 se muestran los espectros FT-Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ) en estado sólido a temperatura ambiente.



**Figura 3.2.13** (a) Comparación entre espectros FT-Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ) obtenidos experimentalmente de los semiconductores a estudio. (b) Zoom de las bandas a discusión.

Para la discusión de los espectros Raman nos centraremos en los semiconductores **BTT-3DPP-6T** y **BDT(TDPP)<sub>2</sub>**, ya que la comparación con el espectro de **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** no es tan directa debido al diferente núcleo de NDT de este semiconductor. Este hecho hace que presente un perfil espectral Raman no tan directamente comparable como en el caso de los otros dos semiconductores con núcleo de BTT y BDT, respectivamente.

Los espectros teóricos se estudiaron con nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p) y los correspondientes autovectores se muestran en la Figura 3.2.14.



**Figura 3.2.14** Autovectores (B3LYP/6-31G(d,p)) asociados a las bandas más intensas Raman de **BTT-3DPP-6T** y **BDT(TDPP)<sub>2</sub>**. Valores experimentales y teóricos (entre paréntesis) expresados en  $\text{cm}^{-1}$ .

Apoyándonos en la predicción teórica, las dos bandas más intensas a  $1432 \text{ cm}^{-1}$  y  $1518 \text{ cm}^{-1}$  del espectro Raman de **BTT-3DPP-6T** se asignan a un modo de vibración simétrico C=C/C-C localizado en los anillos de tiofeno y a un modo de vibración antisimétrico de vibración localizado en el anillo central de BTT.

Los desplazamientos Raman de las bandas correspondientes a los modos de vibración C=C/C-C son muy sensibles a la conjugación en estado fundamental. Podemos observar cómo estas bandas se desplazan hacia menores frecuencias al pasar del derivado trigonal al lineal:  $1518 \rightarrow 1515$ ,  $1432 \rightarrow 1428 \text{ cm}^{-1}$ . Esto se atribuye a una mayor  $\pi$  conjugación del **BDT**

**(TDPP)<sub>2</sub>** con respecto al **BTT-3DPP-6T**. Este resultado está en concordancia con la interrupción de la  $\pi$  conjugación en el núcleo central de BT comentado anteriormente.

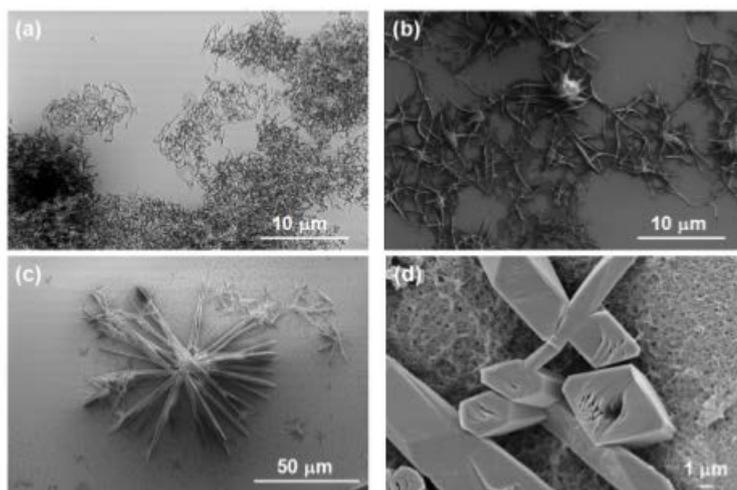
En el caso del **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** también se pueden observar dos bandas en la región de  $1450\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, en este caso las comparaciones de los modos de vibración no son tan evidentes como hemos comentado al principio de este apartado.

## 1.4 Caracterización morfológica y eléctrica

### 1.4.1 Caracterización morfológica

Con el objetivo de estudiar la diferente agregación molecular en estado sólido del derivado trigonal con respecto a los derivados lineales se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de agregados supramoleculares. Para ello, se hicieron crecer microfibras de los semiconductores mediante inmersión de sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> en disoluciones de CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN de los semiconductores. Partimos de una disolución con dos fases bien diferenciadas debido a la baja miscibilidad de ambos disolventes. Con el paso del tiempo, el CH<sub>3</sub>CN va difundiendo lentamente en la disolución de CHCl<sub>3</sub>, lo que provoca la saturación de la disolución, debido a la baja solubilidad de los semiconductores en CH<sub>3</sub>CN. Esto genera la formación de agregados moleculares que precipitan por gravedad sobre la superficie del sustrato.

En la Figura 3.2.15 se muestran las imágenes de SEM de las microfibras obtenidas.



**Figura 3.2.15** Imágenes de SEM de las microfibras obtenidas de: (a) NDT(TDPP)<sub>2</sub>, (b) BDT(TDPP)<sub>2</sub> y (c) y (d) BTT-3DPP-6T.

Mientras que con los derivados lineales obtenemos fibras delgadas o lamelas, agrupadas de modo no estructurado y con zonas amorfas, en el derivado trigonal se observa un desarrollo radial de lamelas agrupadas en torno a un punto de nucleación central, lo que en cristalografía se denominan esferulitas.<sup>20</sup>

Además, fijándonos en detalle, las lamelas de los derivados lineales (Figuras 3.2.15 (a) y (b)) no están del todo bien definidas y no superan las 10 μm de longitud. Sin embargo, en el trigonal estas lamelas están bien definidas, son anchas y tienen longitudes que superan los 50 μm (Figura 3.2.17 (c)).

Centrándonos ahora en la imagen (d) de la Figura 3.2.15, donde se ve un corte transversal de las lamelas que se forman en el derivado trigonal, podemos observar que tienen un alto grado de cristalinidad, sin fase amorfa. Por lo que podemos concluir, gracias a las imágenes SEM obtenidas, que la agregación molecular de los derivados lineales difiere significativamente de la del derivado trigonal. En el derivado trigonal obtenemos estructuras más ordenadas en estado sólido, mejorando el empaquetamiento molecular, lo que tendrá un fuerte impacto en sus propiedades de transporte de carga.

## 1.4.2 Caracterización eléctrica

Para finalizar con este Capítulo, realizamos la caracterización eléctrica de los semiconductores a estudio. Para ello, se fabricaron dispositivos OFETs con configuración de contacto superior. La lámina semiconductora se depositó mediante spin coating. Se usó una disolución de 5 mg/ml en  $\text{CHCl}_3$  y sustratos de  $\text{Si/SiO}_2$  funcionalizados con OTS.

Tras el depósito, la mitad de las láminas delgadas se sometieron a un tratamiento térmico a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Se finaliza el OFET con la evaporación de los electrodos fuente y sumidero, usando para ello oro.

La caracterización de los dispositivos se llevó a cabo a vacío. Las movilidades obtenidas para el derivado trigonal se comparan con las movilidades de los OFETs fabricados en estudios previos para los derivados lineales en la Tabla 3.2.2.<sup>16a</sup>

Los resultados mostrados fueron extraídos de las curvas de transferencia en régimen de saturación.

**Tabla 3.2.2** Valores de movilidad ( $\mu$ ) y voltajes umbrales ( $V_T$ ) medidos a vacío para **BTT-3DPP-6T** y **NDT(TDPP)<sub>2</sub>**.

	Sustrato <sup>[a]</sup> / T ( $^\circ\text{C}$ )	$\mu_h$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$V_T$ (V)
<b>BTT-3DPP-6T</b>	O/25	$5.39 \times 10^{-5}$	-4
	O/70	$4.56 \times 10^{-4}$	-14
<b>NDT (TDPP)<sub>2</sub></b>	H/110	$7.18 \times 10^{-3}$	-14

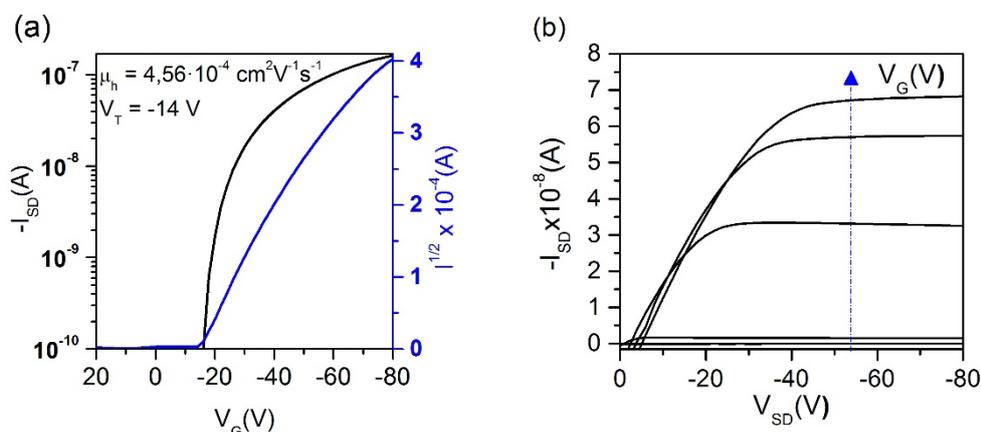
[a]: Sustratos trados con O: OTS y H:HMDS

Se puede observar como el **BTT-3DPP-6T** se comporta como un semiconductor de tipo p, con un valor máximo de movilidad de  $4.56 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para los dispositivos cuya lámina delgada semiconductora fue sometida a un tratamiento térmico a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .

Por el contrario, para los derivados lineales se obtuvieron movilidades de huecos de  $7.18 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , es decir, un orden de magnitud mayor que

para el derivado trigonal. Considerando que el derivado trigonal forma estructuras supramoleculares más ordenadas y la similitud de la energía de los orbitales HOMO y LUMO para los tres semiconductores, es de esperar que la menor movilidad de huecos sea debida a una mera estabilización del defecto de carga por la  $\pi$  conjugación menos efectiva de **BTT-3DPP-6T**.

La Figura 3.2.16 muestra a modo de ejemplo las curvas de transferencia y de salida obtenidas en la caracterización eléctrica de **BTT-3DPP-6T**.



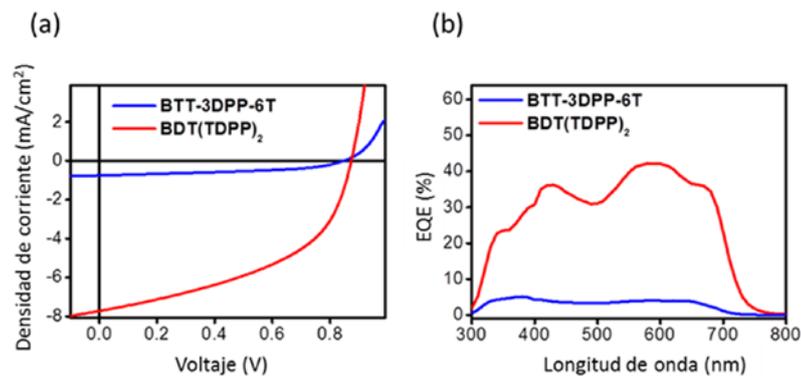
**Figura 3.2.16** Caracterización eléctrica de **BTT-3DPP-6T** en sustrato funcionalizado con OTS y con tratamiento térmico de 70 °C (a) Curva de transferencia (b) Curva de salida ( $V_G$  varía de 0 a -80 V en pasos de -20 V).

Los bajos valores de movilidad del derivado trigonal se asocian también con los resultados obtenidos en la fabricación de células solares. En la Tabla 3.2.3 se muestran los parámetros característicos de los semiconductores **BTT-3DPP-6T** y **BDT(TDPP)<sub>2</sub>** como dadores en células solares (bulk-heterojunction) con [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-ácido ester metil butírico (PC<sub>71</sub>BM) como material aceptor.

**Tabla 3.2.3** Valores de voltaje circuito abierto ( $V_{OC}$ ), corriente de circuito abierto ( $J_{SC}$ ), factor de forma o *fill factor* (FF) y eficiencia (PCE) de células solares en bulk-heterojunction con material aceptor  $PC_{71}BM$ .

	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	PCE (%)
<b>BTT-3DPP-6T</b>	0.846	0.75	44.9	0.29
<b>BDT (TDPP)<sub>2</sub></b>	0.873	7.53	47.9	3.15

En la Figura 3.2.17 se representan las curvas de caracterización eléctrica de las células solares estudiadas.

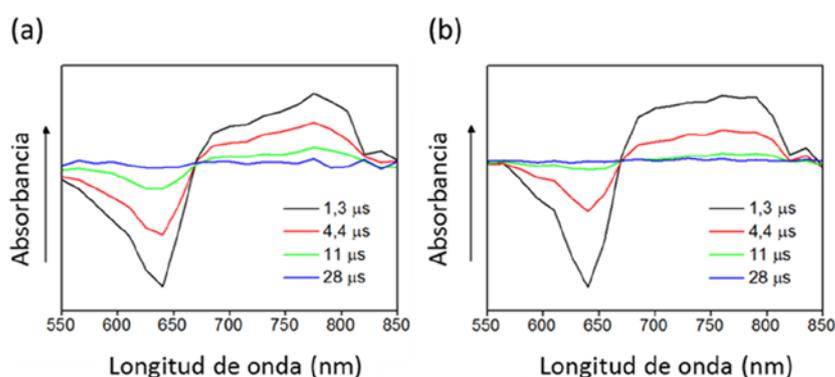


**Figura 3.2.17** Curvas de caracterización de las células solares fabricadas con **BTT-3DPP-6T** (azul) y **BDT(TDPP)<sub>2</sub>** (rojo) como material dador y  $PC_{71}BM$  como aceptor. (a) curvas J-V y (b) Eficiencia cuántica externa (EQE).

Los valores de la tabla muestran que se obtuvieron valores de eficiencia del 0.3 % para **BTT-3DPP-6T**, mientras que con los derivados lineales las eficiencias superaban el 3 % en condiciones similares.<sup>16a, 16c</sup> Además de la diferencia encontrada en los valores de transporte de carga, estos valores tan dispares de eficiencia de células solares pueden atribuirse a otra diferencia significativa detectada por espectroscopía de absorción transitoria.

Mediante el estudio por espectroscopía de absorción transitoria se observa la presencia de estados excitados tripletes con tiempos de vida largos (de microsegundos), en los derivados lineales **BDT(TDPP)<sub>2</sub>** y **NDT(TDPP)<sub>2</sub>**, lo cual no ocurre en el caso del derivado trigonal **BTT-3DPP-6T**.

Aunque la conexión entre los estados tripletes y la respuesta fotovoltaica no es trivial, diferentes estudios asumen que la población de tripletes puede ser un modo de almacenamiento de energía, dado que su tiempo de difusión es mayor, lo que puede contribuir positivamente a las eficiencias de las células solares.<sup>21</sup>



**Figura 3.2.18** Espectros de absorción transitoria de: (a) **BDT(TDPP)<sub>2</sub>** y (b) **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** en diclorometano.

Como vemos tras los resultados obtenidos, podemos concluir, que una estructura trigonal, mejora el empaquetamiento intermolecular, obteniendo estructuras altamente ordenadas en estado sólido. Sin embargo, este perfil de conjugación no favorece las propiedades de transporte de carga, obteniendo dispositivos electrónicos con peores prestaciones que los derivados lineales análogos.

Podemos atribuir estos malos resultados a que la  $\pi$  conjugación en el derivado trigonal se corta en el núcleo central de BTT. Además, la existencia de estados excitados de tiempo de vida largos en los derivados lineales

puede favorecer su comportamiento fotoeléctrico en células solares, lo que no ocurre en el derivado trigonal.

## 1.5 Bibliografía

1. Lukas, B.; Mathieu, T.; Reto, P.; Frank, B.; Hans-Jörg, K.; Carsten, W., High-Mobility Ambipolar Near-Infrared Light-Emitting Polymer Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **2008**, *20* (11), 2217-2224.
2. (a) Gao, K.; Li, L.; Lai, T.; Xiao, L.; Huang, Y.; Huang, F.; Peng, J.; Cao, Y.; Liu, F.; Russell, T. P.; Janssen, R. A. J.; Peng, X., Deep Absorbing Porphyrin Small Molecule for High-Performance Organic Solar Cells with Very Low Energy Losses. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (23), 7282-7285; (b) Cho, S.; Lee, J.; Tong, M.; Seo, J. H.; Yang, C., Poly(diketopyrrolopyrrole-benzothiadiazole) with Ambipolarity Approaching 100% Equivalency. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21* (10), 1910-1916; (c) Lim, B.; Sun, H.; Lee, J.; Noh, Y.-Y., High Performance Solution Processed Organic Field Effect Transistors with Novel Diketopyrrolopyrrole-Containing Small Molecules. *Scientific Reports* **2017**, *7* (1), 164; (d) Yi, Z.; Wang, S.; Liu, Y., Design of High-Mobility Diketopyrrolopyrrole-Based  $\pi$ -Conjugated Copolymers for Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* **2015**, *27* (24), 3589-3606.
3. Tamayo, A. B.; Tantiwiwat, M.; Walker, B.; Nguyen, T.-Q., Design, Synthesis, and Self-assembly of Oligothiophene Derivatives with a Diketopyrrolopyrrole Core. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (39), 15543-15552.
4. Liu, S.-Y.; Shi, M.-M.; Huang, J.-C.; Jin, Z.-N.; Hu, X.-L.; Pan, J.-Y.; Li, H.-Y.; Jen, A. K. Y.; Chen, H.-Z., C-H activation: making diketopyrrolopyrrole derivatives easily accessible. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (8), 2795-2805.
5. (a) Yi, Z.; Ma, L.; Chen, B.; Chen, D.; Chen, X.; Qin, J.; Zhan, X.; Liu, Y.; Ong, W. J.; Li, J., Effect of the Longer  $\beta$ -Unsubstituted Oligothiophene Unit (6T and 7T) on the Organic Thin-Film Transistor Performances of Diketopyrrolopyrrole-Oligothiophene Copolymers. *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (21), 4290-4296; (b) Chen, M. S.; Lee, O. P.; Niskala, J. R.; Yiu, A. T.; Tassone, C. J.; Schmidt, K.; Beaujuge, P. M.; Onishi, S. S.; Toney, M. F.; Zettl, A.; Fréchet, J. M. J., Enhanced Solid-State Order and Field-Effect Hole Mobility through Control of Nanoscale Polymer Aggregation. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (51), 19229-19236; (c) Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J., Roles of Flexible Chains in Organic Semiconducting Materials. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (1), 594-603.



6. McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M. L.; Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F., Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nat Mater* **2006**, *5* (4), 328-333.
7. Yao, J.; Yu, C.; Liu, Z.; Luo, H.; Yang, Y.; Zhang, G.; Zhang, D., Significant Improvement of Semiconducting Performance of the Diketopyrrolopyrrole–Quaterthiophene Conjugated Polymer through Side-Chain Engineering via Hydrogen-Bonding. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (1), 173-185.
8. Gevaerts, V. S.; Herzig, E. M.; Kirkus, M.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Perlich, J.; Müller-Buschbaum, P.; Janssen, R. A. J., Influence of the Position of the Side Chain on Crystallization and Solar Cell Performance of DPP-Based Small Molecules. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (2), 916-926.
9. (a) Lin, Y.; Cheng, P.; Li, Y.; Zhan, X., A 3D star-shaped non-fullerene acceptor for solution-processed organic solar cells with a high open-circuit voltage of 1.18 V. *Chemical Communications* **2012**, *48* (39), 4773-4775; (b) Seri, M.; Marrocchi, A.; Bagnis, D.; Ponce, R.; Taticchi, A.; Marks, T. J.; Facchetti, A., Molecular-Shape-Controlled Photovoltaic Performance Probed via Soluble  $\pi$ -Conjugated Arylacetylenic Semiconductors. *Advanced Materials* **2011**, *23* (33), 3827-3831; (c) Lin, Y.; Wang, Y.; Wang, J.; Hou, J.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X., A Star-Shaped Perylene Diimide Electron Acceptor for High-Performance Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **2014**, *26* (30), 5137-5142; (d) Lin, Y.; Wang, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X., A star-shaped electron acceptor based on 5,5[prime or minute]-bibenzothiadiazole for solution processed solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (46), 14627-14632.
10. Kanibolotsky, A. L.; Perepichka, I. F.; Skabara, P. J., Star-shaped [small pi]-conjugated oligomers and their applications in organic electronics and photonics. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (7), 2695-2728.
11. (a) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D., Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science* **2001**, *293* (5532), 1119-1122; (b) Ponomarenko, S. A.; Kirchmeyer, S.; Elschner, A.; Huisman, B. H.; Karbach, A.; Drechsler, D., Star-Shaped Oligothiophenes for Solution-Processible Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13* (8), 591-596.
12. (a) Jayasuriya, N.; Kagan, J.; Owens, J. E.; Kornak, E. P.; Perrine, D. M., Photocyclization of terthiophenes. *The Journal of Organic Chemistry* **1989**, *54* (17), 4203-4205; (b) Taerum, T.; Lukyanova, O.; Wylie, R. G.;

Perepichka, D. F., Synthesis, Polymerization, and Unusual Properties of New Star-Shaped Thiophene Oligomers. *Organic Letters* **2009**, *11* (15), 3230-3233; (c) Kashiki, T.; Shinamura, S.; Kohara, M.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H., One-pot Synthesis of Benzo[b]thiophenes and Benzo[b]selenophenes from o-Halo-Substituted Ethynylbenzenes: Convenient Approach to Mono-, Bis-, and Tris-Chalcogenophene-Annulated Benzenes. *Organic Letters* **2009**, *11* (11), 2473-2475.

13. (a) Juárez, R.; Oliva, M. M.; Ramos, M.; Segura, J. L.; Alemán, C.; Rodríguez-Roperro, F.; Curcó, D.; Montilla, F.; Coropceanu, V.; Brédas, J. L.; Qi, Y.; Kahn, A.; Ruiz Delgado, M. C.; Casado, J.; López Navarrete, J. T., Hexaazatriphenylene (HAT) versus tri-HAT: The Bigger the Better? *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (37), 10312-10322; (b) Guo, X.; Puniredd, S. R.; Baumgarten, M.; Pisula, W.; Müllen, K., Benzotrithiophene-Based Donor–Acceptor Copolymers with Distinct Supramolecular Organizations. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (20), 8404-8407.

14. (a) Nieto-Ortega, B.; Casado, J.; López Navarrete, J. T.; Hennrich, G.; Ramírez, F. J., On the Origin of the Chiro-Optical Activity in Supramolecular Assemblies: A Quantum Chemical Study of C<sub>3</sub> Octopolar Systems. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7* (10), 3314-3322; (b) Nieto, B.; Ramírez, F. J.; Hennrich, G.; Gómez-Lor, B.; Casado, J.; Navarrete, J. T. L., Aggregation Behavior of a Conjugated C<sub>3</sub>-Symmetric Molecule: A Description Based on Chiro-Optical Experimental and Theoretical Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (17), 5710-5717; (c) Kashiki, T.; Kohara, M.; Osaka, I.; Miyazaki, E.; Takimiya, K., Synthesis and Characterization of Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophene (BTT) Oligomers. *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76* (10), 4061-4070.

15. (a) Heeger, A. J., 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation. *Advanced Materials* **2014**, *26* (1), 10-28; (b) Dou, L.; You, J.; Hong, Z.; Xu, Z.; Li, G.; Street, R. A.; Yang, Y., 25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research. *Advanced Materials* **2013**, *25* (46), 6642-6671; (c) Rumer, J. W.; McCulloch, I., Organic photovoltaics: Crosslinking for optimal morphology and stability. *Materials Today* **2015**, *18* (8), 425-435.

16. (a) Loser, S.; Bruns, C. J.; Miyauchi, H.; Ortiz, R. P.; Facchetti, A.; Stupp, S. I.; Marks, T. J., A Naphthodithiophene-Diketopyrrolopyrrole Donor Molecule for Efficient Solution-Processed Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (21), 8142-8145; (b) Loser, S.; Miyauchi, H.; Hennek, J. W.; Smith, J.; Huang, C.; Facchetti, A.; Marks, T. J.,

- A "zig-zag" naphthodithiophene core for increased efficiency in solution-processed small molecule solar cells. *Chemical Communications* **2012**, *48* (68), 8511-8513; (c) Guerrero, A.; Loser, S.; Garcia-Belmonte, G.; Bruns, C. J.; Smith, J.; Miyauchi, H.; Stupp, S. I.; Bisquert, J.; Marks, T. J., Solution-processed small molecule:fullerene bulk-heterojunction solar cells: impedance spectroscopy deduced bulk and interfacial limits to fill-factors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (39), 16456-16462.
17. Oliva, M. M.; Riaño, A.; Arrechea-Marcos, I.; Ramos, M. M.; Gómez, R.; Algarra, M.; Ortiz, R. P.; López Navarrete, J. T.; Segura, J. L.; Casado, J., Extending Hexaazatriphenylene with Mono-/Bithiophenes in Acceptor–Donor Diads and Acceptor–Donor–Acceptor Triads. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (40), 23276-23285.
18. Li, Y.; Singh, S. P.; Sonar, P., A High Mobility P-Type DPP-Thieno[3,2-b]thiophene Copolymer for Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* **2010**, *22* (43), 4862-4866.
19. Holze, R., Book Review: Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications (2nd Edition). By Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (4), 655-657.
20. (a) Crossland, E. J. W.; Tremel, K.; Fischer, F.; Rahimi, K.; Reiter, G.; Steiner, U.; Ludwigs, S., Anisotropic Charge Transport in Spherulitic Poly(3-hexylthiophene) Films. *Advanced Materials* **2012**, *24* (6), 839-844; (b) Gránásy, L.; Pusztai, T.; Tegze, G.; Warren, J. A.; Douglas, J. F., Growth and form of spherulites. *Physical Review E* **2005**, *72* (1), 011605.
21. (a) Rao, A.; Chow, P. C. Y.; Gélinas, S.; Schlenker, C. W.; Li, C.-Z.; Yip, H.-L.; Jen, A. K. Y.; Ginger, D. S.; Friend, R. H., The role of spin in the kinetic control of recombination in organic photovoltaics. *Nature* **2013**, *500*, 435; (b) Casanova, D., Theoretical Modeling of Singlet Fission. *Chemical Reviews* **2018**, *118* (15), 7164-7207.



# Capítulo III. Polímeros conjugados D-A isoméricos: efecto de la isomerización sobre las propiedades de transporte de carga

## Contenido

---

1.1	Introducción .....	165
1.2	Estructura electrónica .....	169
1.2.1	Espectros de absorción y cálculos TD-DFT .....	169
1.2.2	Diagrama de niveles energéticos .....	170
1.3	Estructura molecular .....	172
1.3.1	Cálculos DFT de geometrías moleculares .....	172
1.3.2	Espectroscopía Raman .....	173
1.3.3	Cálculo de energías internas de reorganización ..	175
1.4	Caracterización cristalográfica y eléctrica de láminas delgadas .....	176
1.4.1	Caracterización cristalográfica de láminas delgadas.....	176
1.4.2	Caracterización eléctrica.....	177
1.5	Bibliografía .....	181

---

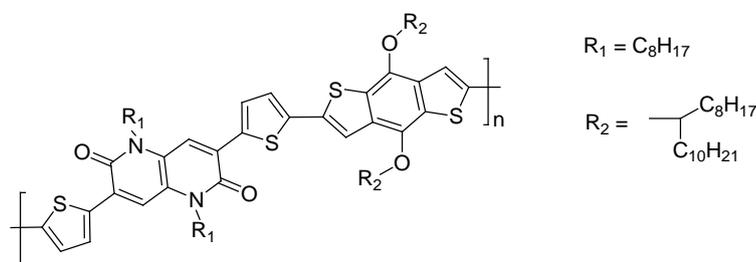
## 1.1 Introducción

Como ya hemos comentado a lo largo de la presente Tesis Doctoral, en los últimos años la síntesis de polímeros  $\pi$ -conjugados con alternancia de grupos dadores y aceptores de electrones es un área de particular interés para la electrónica orgánica.<sup>1</sup> Estos sistemas facilitan la transferencia de

carga intramolecular (ITC) y permiten la modulación de sus estructuras electrónicas con la modificación de los grupos dador y aceptor, consiguiendo semiconductores de bajo bandgap y altas movilidades electrónicas.<sup>2</sup> Además, al alternar grupos dadores y aceptores de electrones, se consiguen copolímeros con propiedades combinadas de ambos polímeros. La localización del HOMO en la parte dadora en combinación con la del LUMO en la parte aceptora proporciona un medio para modular el transporte de huecos o de electrones de modo casi independiente, lo cual resulta muy interesante para el diseño racional de nuevos semiconductores.<sup>3</sup>

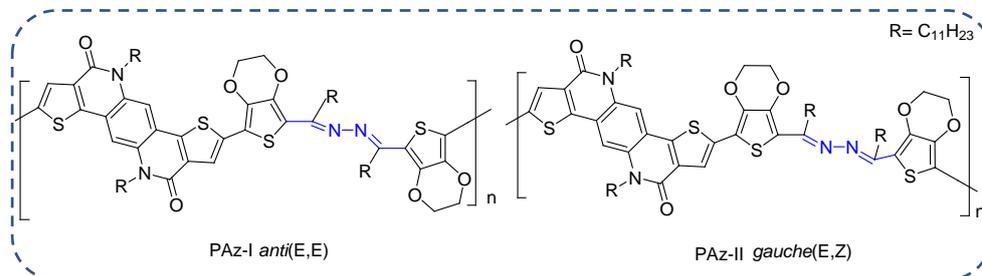
En los anteriores Capítulos hemos visto diferentes unidades dadoras yceptoras. En este Capítulo III estudiaremos un polímero aceptor que contiene unidades de bislactamas (BL). Las unidades de BL tienen una estructura completamente plana con grupos amidas, fuertemente electro-aceptores, lo que las convierte en un grupo con un enorme interés para electrónica orgánica.<sup>4</sup> Existen multitud de ejemplos de materiales similares a base de BL, como puede ser los DPP (vistos en el anterior capítulo),<sup>5</sup> los benzodipirrolidones,<sup>6</sup> los isoindigos<sup>7</sup> y los dihidropirroloindoleonas<sup>8</sup> que a menudo exhiben altos rendimientos en OFETs y células solares. Dichos materiales son particularmente interesantes por su fácil procesabilidad desde disolución, lo que los hace compatible con electrónica a gran escala, flexible y de bajo coste, y por su estabilidad ambiental, consiguiendo en muchos de ellos movilidades de tipo n estables al aire.<sup>9</sup>

Por citar algunos ejemplos, en 2015, Brostein y colaboradores, estudiaron unos polímeros con fragmentos de BL (Figura 3.3.1), en los que obtenían movilidades de electrones y de huecos de  $0.48 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y de  $0.23 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  respectivamente, y una eficiencia solar de 2.35 %.<sup>10</sup> En 2016, Young y colaboradores, obtienen para un polímero basado en BL unas eficiencias para células solares cercanas al 9 %.<sup>4a</sup>



**Figura 3.3.1** Polímeros estudiados en 2016 por el Prof. Young y colaboradores.

Para nuestro estudio, el grupo del Prof. Tae-Hyun Kim de la Universidad de Incheon en Korea ha sintetizado un polímero D-A, cuya parte aceptora es un tiofeno-fenileno-tiofeno fusionado con un BL,<sup>11</sup> y la parte dadora corresponde a dos unidades de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) unidas mediante un grupo azina (Figura 3.3.2).



**Figura 3.3.2** Estructuras moleculares a estudio en el Capítulo III del Bloque III: Discusión de resultados.

La incorporación de grupos EDOT en la estructura supone una buena estrategia para el desarrollo de sistemas  $\pi$ -conjugados con aplicaciones optoelectrónicas. Comparados con sus análogos de tiofeno, estos compuestos presentan un potencial de oxidación menor, bajos gap HOMO-LUMO y altos rendimientos cuánticos de fluorescencia.<sup>12</sup> Por otro lado, los polímeros basados en azinas, los poliazinas (PAz), constituyen un grupo de polímeros conjugados con un fragmento conjugado  $-C=N-N=C-$  que es isoelectrónico con la estructura del dieno  $-C=C-C=C-$ .<sup>13</sup> En comparación con sus homólogos de carbono, los PAzs son más estables al aire y térmicamente, y han despertado un enorme interés para su uso en

electrónica en los últimos años. Otras de sus propiedades muy interesantes son los fenómenos de óptica no lineal.<sup>13a, 14</sup>

En este capítulo de la presente Tesis Doctoral, queremos estudiar el efecto del isomerismo en las propiedades optoelectrónicas de los polímeros a estudio. Aunque el isomerismo en azinas ha sido ampliamente estudiado,<sup>15</sup> no ocurre lo mismo con las poliazinas. Por ello, presentamos estas dos poliazinas isoméricas (Figura 3.3.2), siendo PAz-I: isómero *anti* (E,E) y PAz-II: isómero *gauche* (E,Z).

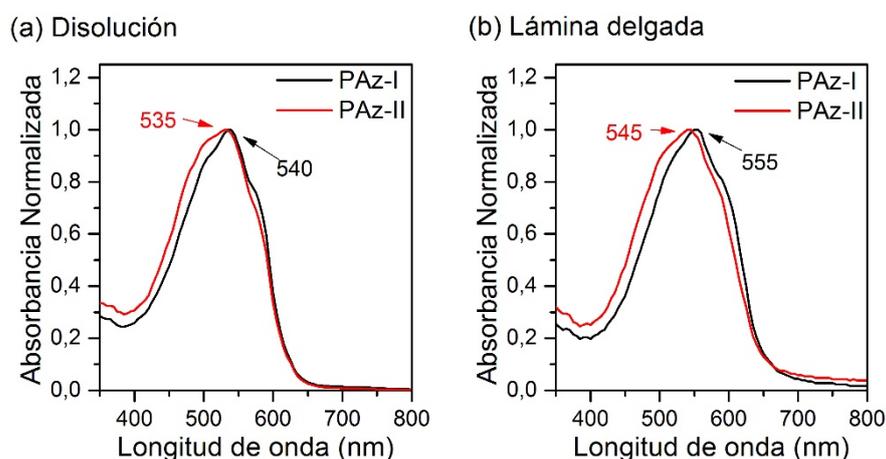
Podemos encontrar en bibliografía algunos estudios del efecto de la isomería en las movilidades de OFETs. En 2013, Nguyen y colaboradores sintetizaron tres esteroisómeros basados en DPP e investigaron sus estructuras cristalinas y propiedades optoelectrónicas. Observaron que mientras que las propiedades ópticas eran iguales, las estructuras cristalinas y las características de los transistores fabricados variaban entre un esteroisómero y otro, con movilidades que diferían hasta en un orden de magnitud.<sup>16</sup> Otro ejemplo, puede ser el estudio en 2016 de Katagiri y colaboradores, que sintetizaron 4 terazulenos regioisoméricos. Encontraron que mientras que los isómeros cuyos orbitales moleculares frontera estaban deslocalizados por toda la molécula presentaban comportamiento ambipolar; los isómeros cuyos orbitales HOMO estaban confinados en una parte de la molécula, presentaban únicamente movilidad de tipo n.<sup>17</sup> Lee y colaboradores, en 2015, investigaron el efecto de la isomerización de polímeros usados como dieléctricos en OFETs.<sup>18</sup> Para ello compararon tres polímeros (iso, sin y atáctico) de poli (metacrilato de metilo) (PMMA) con pesos moleculares e índices de polidispersidad idénticos. Encontraron que la configuración estereométrica influye notablemente en la formación de zonas de atrapamiento de cargas, siendo los polímeros con configuraciones más ordenadas (iso > sin > atáctico) los que facilitaban una mayor cristalinidad del dieléctrico y por tanto un empaquetamiento más estrecho, reduciendo los volúmenes libres que actúan como zonas de atrapamiento de cargas y de absorción de moléculas de aire. Los dispositivos OFETs fabricados con los polímeros PMMA con estructuras más regulares (iso y sin) exhibieron un comportamiento más estable, tanto en aire como a vacío.



## 1.2 Estructura electrónica

### 1.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT

Los espectros electrónicos de absorción UV-Vis de los materiales a estudio en disolución diluida de cloroformo y en estado sólido se recogen en la Figura 3.3.3.



**Figura 3.3.3** Espectros de absorción UV-Vis de los polímeros a estudio: (a) en disolución de cloroformo y (b) en sólido como lámina delgada.

En los espectros de absorción en disolución se observa como ambos esteroisómeros muestran perfiles de absorción muy similares, con máximos de absorción de 540 nm y 535 nm para **PAz-I** (*anti*) y **PAz-II** (*gauche*), respectivamente. Es decir, se registra un pequeño desplazamiento de los máximos de absorción ( $\approx 5$  nm) hacia mayores longitudes de onda al pasar del esteroisómero **PAz-I** al **PAz-II**.

En la Figura 3.3.3 (b) se muestran los espectros de absorción de los polímeros en film. En ella podemos observar perfiles de absorción muy similares, pero con un mayor desplazamiento de los máximos de absorción que en disolución, 555 nm para el **PAz-I** y 545 nm para el **PAz-II**. Estos resultados indican una  $\pi$  conjugación ligeramente más efectiva del

confórmero anti, **PAz-I**. Finalmente, haciendo uso de los valores de  $\lambda_{\text{onset}}$  se calcula el gap óptico HOMO-LUMO, siendo 1.78 eV para el confórmero **PAz-I** y 1.80 eV para el **PAz-II**.

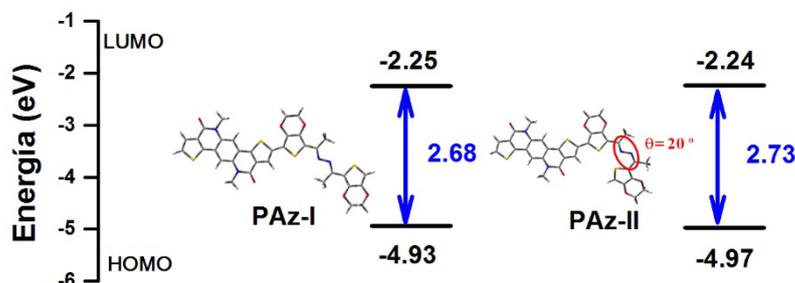
Para predecir las transiciones electrónicas involucradas en las bandas más intensas de absorción se llevaron a cabo cálculos TD-DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p). Los datos se resumen en la Tabla 3.3.1. En este sentido, los cálculos teóricos predicen que las bandas más intensas corresponden a un tránsito monoeléctrico del orbital HOMO al LUMO.

**Tabla 3.3.1** Longitudes de onda máxima  $\lambda_{\text{máx}}$  (nm) en disolución y en sólido y energía del gap óptico  $E_{\text{g}}^{\text{op}}$  (eV), junto con los valores teóricos (TD-DFT) a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p).

	Experimental			TD-DFT			
	$\lambda_{\text{máx}}^{\text{disol}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}}^{\text{sólido}}$ (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$\Delta E$ (eV)	f	Descripción
<b>PAz-I</b>	540	555	1.78	517	2.40	1.57	H→L
<b>PAz-II</b>	535	545	1.80	512	2.42	1.21	H→L

## 1.2.2 Diagrama de niveles energéticos

Los orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO, implicados en las transiciones electrónicas principales, se han estimado mediante cálculos DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) y los datos obtenidos se resumen en el siguiente diagrama de niveles energéticos de la Figura 3.3.4.

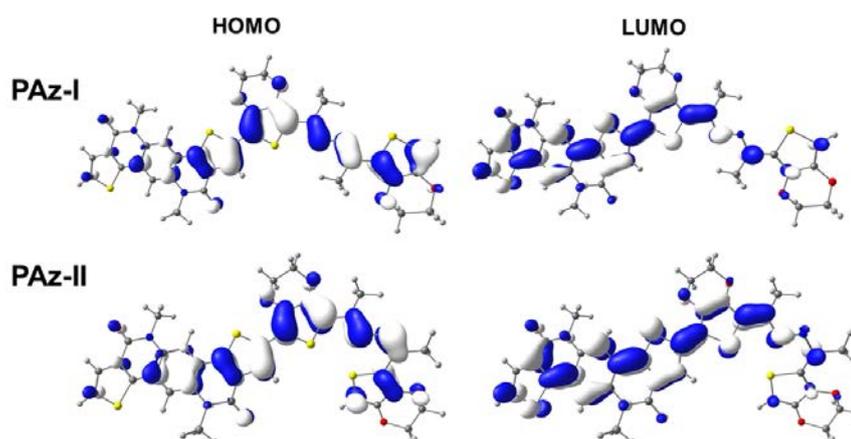


**Figura 3.3.4** Diagrama de niveles energéticos (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) de orbitales moleculares frontera para **PAz-I** y **PAz-II**.

En nuestra aproximación teórica, hemos usado unidades monoméricas como modelo del polímero y se han sustituido las cadenas alquílicas por metilos para ahorrar coste y tiempo computacional.

Como podemos observar, la tendencia de los cálculos teóricos predice la pequeña diferencia en el gap HOMO-LUMO que podíamos observar en los gaps ópticos calculados experimentalmente, siendo la energía del gap HOMO-LUMO teórico de 2.68 eV y de 2.73 eV para el **PAz-I** y el **PAz-II**, respectivamente. Es decir, tal y como ocurría en los gap ópticos obtenidos experimentalmente, el gap HOMO-LUMO teórico del PAz-I es algo menor que el del **PAz-II**, siendo esta diferencia pequeña.

Se han calculado también las topologías de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) de los dos isómeros. Como se observa en la Figura 3.3.5 no hay cambios sustanciales en los contornos de densidad electrónica de los orbitales de ambos isómeros. El orbital HOMO, en ambos casos, se localiza en la parte dadora, es decir, en las unidades de EDOT y el grupo azina, aunque con ciertas contribuciones del grupo aceptor. Mientras que, por el contrario, el orbital LUMO se concentra en la parte aceptora, estando menos localizado en la parte dadora que el orbital HOMO.



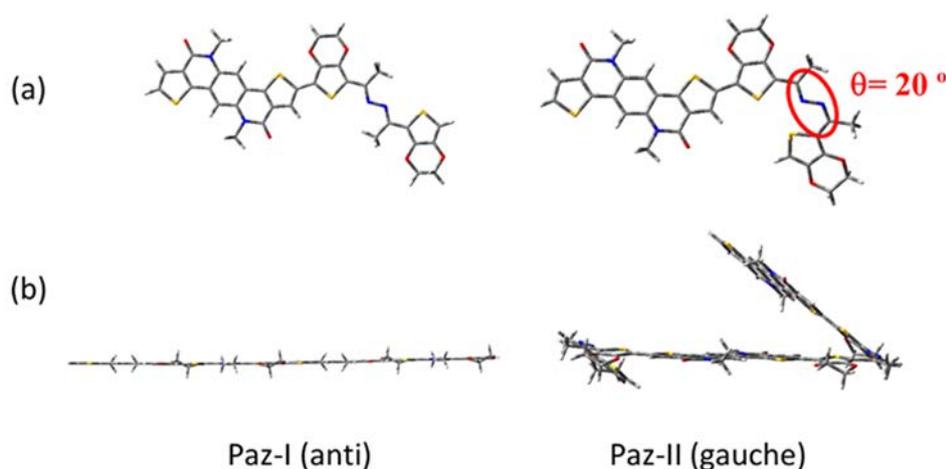
**Figura 3.3.5** Topología de los orbitales frontera (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)), HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de los monómeros de **PAz-I** y **PAz-II**. Las cadenas alquílicas han sido reemplazadas por metilos para simplificar el coste computacional.

## 1.3 Estructura molecular

### 1.3.1 Cálculos DFT de geometrías moleculares

Se han optimizado las geometrías de mínima energía en el estado electrónico fundamental  $S_0$  con el fin de obtener información de las estructuras moleculares de ambos semiconductores. Los cálculos se hicieron utilizando metodología DFT, a nivel de cálculo B3LYP / 6-31G(d,p) (Figura 3.3.6). Para reducir el coste computacional, sólo una o dos subunidades monoméricas se optimizaron como modelo del sistema polimérico.

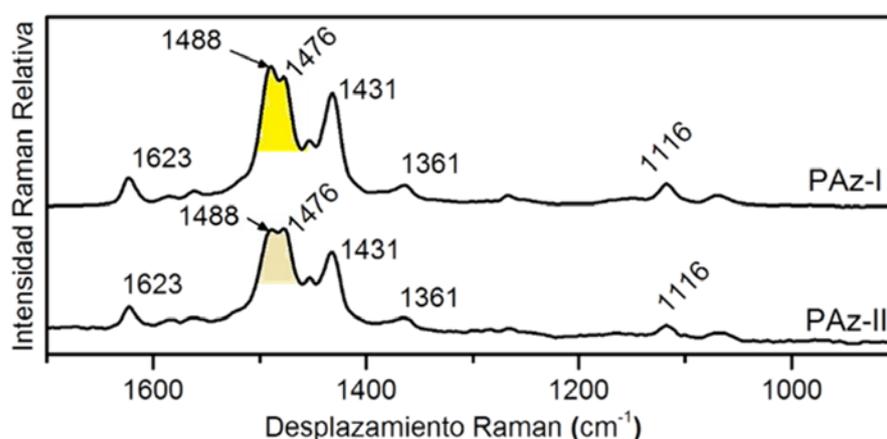
Los cálculos DFT, muestran que la estructura *anti* es 2.48 Kcal/mol y 5.73 Kcal/mol más estable que la conformación *gauche* para el monómero y para el dímero, respectivamente. Ambas estructuras son estables, aunque sustancialmente diferentes entre sí. De hecho, mientras que el *anti*, **PAz-I**, presenta un esqueleto básicamente plano, el *gauche*, **PAz-II** muestra un ángulo diedro de la unidad de azina de en torno a  $20^\circ$ , y por lo tanto se espera que el sistema polimérico presente una estructura en forma de hélice (Figura 3.3.6).



**Figura 3.3.6** Geometrías optimizadas de mínima energía (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) para el monómero y el dímero de los polímeros a estudio. (a) Vista frontal del monómero y (b) vista lateral del dímero.

### 1.3.2 Espectroscopía Raman

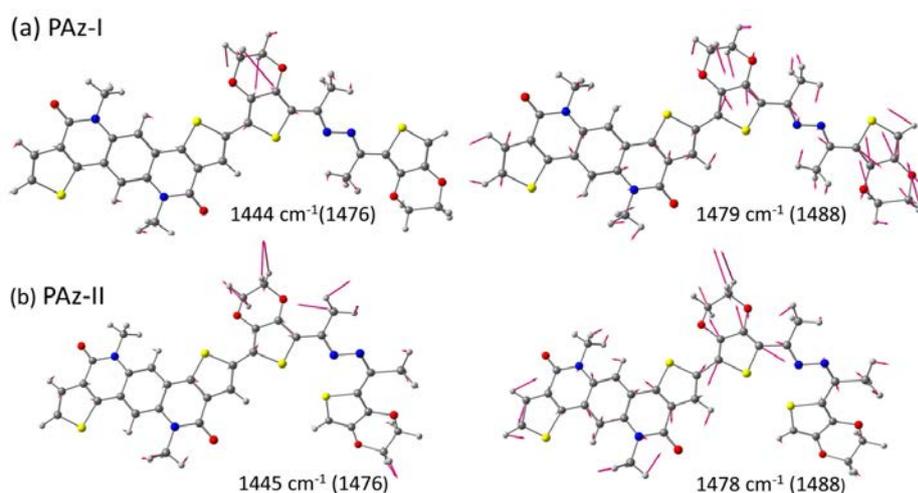
Se registraron los espectros FT-Raman ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) en estado sólido a temperatura ambiente de los dos polímeros a estudio, con el fin de profundizar en el impacto de las diferentes conformaciones de **PAz-I** y **PAz-II** en sus estructuras moleculares (Figura 3.3.7).



**Figura 3.3.7** Espectros Raman de los polímeros a estudio ( $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ). Se ha señalado la zona de relevancia de estos espectros en tonos amarillos.

En los espectros se puede observar que los perfiles de ambos sistemas son prácticamente idénticos. Únicamente presentan algunos pequeños cambios de intensidades relativas de las bandas más intensas (zonas marcadas en tonos amarillos). En particular, las bandas  $1488 \text{ cm}^{-1}$  y  $1476 \text{ cm}^{-1}$  presentan diferencias en intensidad para el conformero **PAz-I** mientras que son iguales en **PAz-II**.

Con el fin de predecir el espectro Raman, se llevaron a cabo cálculos teóricos a nivel B3LYP/6-31G(d,p). A continuación, se muestran los autovectores de los modos normales de vibración Raman más intensos (Figura 3.3.8).



**Figura 3.3.8** Autovectores teóricos (B3LYP/6-31G(d,p)) de: (a) **PAz-I** y (b) **PAz-II** para las vibraciones seleccionadas. Los valores teóricos y experimentales (entre paréntesis).

Apoyándonos en la predicción teórica, vemos como las dos bandas más intensas a  $1476\text{ cm}^{-1}$  y a  $1488\text{ cm}^{-1}$  del espectro Raman se asignan a modos de vibración similares para ambos polímeros, **PAz-I** y **PAz-II**.

La banda a  $1476\text{ cm}^{-1}$  se asigna a un modo de vibración localizado fundamentalmente en el grupo EDOT central. Mientras que la banda más intensa, a  $1488\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a un modo de vibración deslocalizado sobre todo el esqueleto, pero con mayor contribución de los grupos EDOTs. En esta banda, las diferencias entre los polímeros son algo mayores. Fijándonos con detalle, podemos observar como para el isómero **PAz-I**, el modo de vibración se localiza en los dos grupos EDOT, mientras que, para el isómero **PAz-II** este modo de vibración se localiza principalmente en el grupo EDOT central.

Estas pequeñas diferencias en intensidades relativas se relacionan con diferencias sutiles en la conjugación de ambos isómeros, como venimos observando a lo largo del capítulo. Estos cambios sutiles en conjugación, tras un cambio tan grande de la estructura molecular son debidos a la limitada conjugación del grupo azina.

De hecho, el grupo azina es conocido como un grupo que interfiere en la  $\pi$ -conjugación de los sistemas.<sup>19</sup> Se han demostrado en varios estudios, donde el grupo azina se utilizaba de puente entre grupos dadores y aceptores que dicho grupo inhibe la conjugación entre dador y aceptor. En estos estudios, no se encontraban cambios significativos en el grupo aceptor por la modificación de un grupo dador por otro y viceversa, por ello, se estima que modificaciones estructurales en el grupo azina tendrán poca repercusión en la  $\pi$ -conjugación.

### 1.3.3 Cálculo de energías internas de reorganización

En la Tabla 3.3.2 se muestran los valores calculados teóricamente de energías internas de reorganización para los semiconductores estudiados. Para reducir coste computacional, como venimos haciendo en los diferentes apartados de este capítulo, los cálculos teóricos se llevaron a cabo para unidades monoméricas como modelo del sistema polimérico.

**Tabla 3.3.2** Cálculos DFT (B3LYP/6-31(d,p)) de las energías internas de reorganización de huecos ( $\lambda_h$ ) y de electrones ( $\lambda_e$ ).

	$\lambda_h$ (eV)	$\lambda_e$ (eV)
<b>PAz-I</b>	0.30	0.25
<b>PAz-II</b>	0.32	0.29

Como tendencia general observamos menores energías de reorganización en el **PAz-I** que en el **PAz-II**, tanto para huecos como para electrones. Estos valores de reorganización eran los esperados debido a que el **PAz-I** tiene un esqueleto completamente plano, lo que es un indicador de que los cambios de geometría entre las especies neutras y cargadas no serán muy grandes. Sin embargo, el **PAz-II** al tener un esqueleto distorsionado, tipo hélice, presenta valores de energías de reorganización ligeramente más elevados.

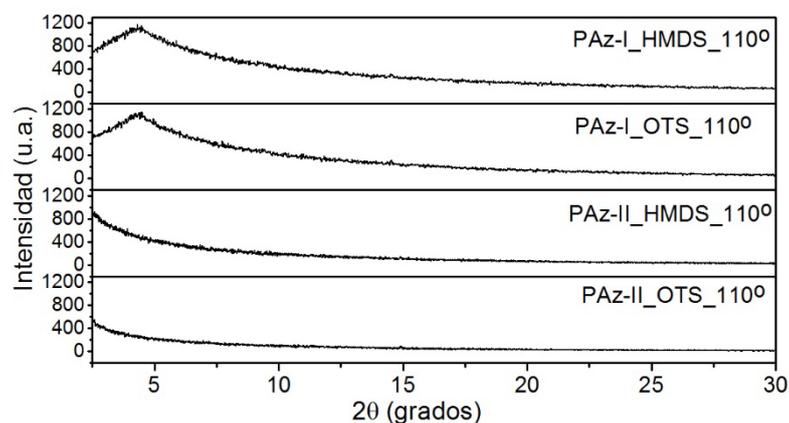
## 1.4 Caracterización cristalográfica y eléctrica de láminas delgadas

En este último apartado, se realiza un estudio de las láminas delgadas de los semiconductores con el fin de entender el proceso de transporte de carga en OFETs. Para ello se fabricaron dispositivos con ambos semiconductores, **PAz-I** y **PAz-II**, con configuración de contacto superior mediante depósito por spin coating de una disolución (5 mg/ml) en cloroformo de los polímeros sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> funcionalizados con OTS y HMDS. Tras el depósito se realizó un tratamiento térmico a vacío durante 180 min a 110 °C. Como electrodos fuente y sumidero se sublimaron 40 nm de oro utilizando máscaras para definir los electrodos.

### 1.4.1 Caracterización cristalográfica de láminas delgadas

Para estudiar la cristalinidad de las láminas delgadas de los polímeros a estudio se ha utilizado Difracción de Rayos X (Figura 3.3.9).

El espectro de DRX de las láminas delgadas de los polímeros muestra un pico ancho en los difractogramas del isómero anti, **PAz-I**, mientras que los difractogramas del isómero gauche, **PAz-II**, presenta un espectro típico de un material totalmente amorfo. Por lo tanto, podemos confirmar que, aun cuando ambos polímeros son fundamentalmente amorfos, este hecho es más acusado en **PAz-II**.



**Figura 3.3.9** Espectros de DRX ( $\theta$ - $2\theta$ ) de las láminas de los polímeros a estudio depositadas por spin coating sobre sustratos tratados con OTS y HMDS, y con tratamiento térmico de 110 °C.

### 1.4.2 Caracterización eléctrica

Los parámetros claves de transporte de carga obtenidos para los OFETs medidos en condiciones atmosféricas se muestran en las Tablas 3.3.3 y 3.3.4. Ambos polímeros muestran movilidades de tipo p, es decir de transporte de huecos. Sin embargo, son movilidades limitadas, que se explican por la presencia del grupo azina.<sup>19</sup> El grupo azina actúa como inhibidor de la conjugación, dificultando la estabilización de carga en estos sistemas.

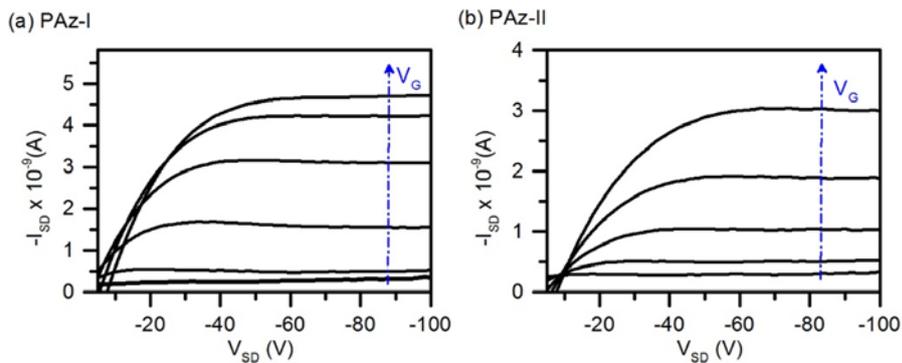
La Tabla 3.3.3 recoge los resultados obtenidos tras la caracterización de los dispositivos OFETs de los dos polímeros, **PAz-I** y **PAz-II**. En ella podemos observar, como el conformero anti, **PAz-I**, presenta mayores valores de movilidad que el **PAz-II**. Estos valores están en concordancia con los datos obtenidos previamente en los estudios de estructura electrónica y molecular, ya que el **PAz-I** muestra un esqueleto plano, lo que le confiere una mayor cristalinidad en láminas delgadas y menores energías de reorganización, lo que a su vez facilita el transporte de carga y suele traducirse en mayores movilidades.

**Tabla 3.3.3** Valores de movilidad ( $\mu$ ), voltajes umbrales ( $V_T$ ) relación de intensidades  $I_{ON}/I_{OFF}$  y medidos en condiciones atmosféricas de los OFETs fabricados.

	T (°C)	$\mu_h$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$V_T$ (V)	$I_{ON/OFF}$
<b>PAz-I</b>	O/110	$4.3 \times 10^{-5}$	-28	$9 \times 10^2$
	H/110	$3.0 \times 10^{-5}$	-26	$3 \times 10^2$
<b>PAz-II</b>	O/110	$1.7 \times 10^{-5}$	-34	$5 \times 10^1$
	H/110	$1.9 \times 10^{-5}$	-30	$6 \times 10^1$

[a]: sustratos tratados con O: OTS y H: HMDS

La Figura 3.3.10 muestra las curvas de salida de los dos semiconductores a estudio.



**Figura 3.3.10** Curvas *output* de los semiconductores a estudio con tratamiento térmico a 110 °C: a) **PAz-I** en sustrato de OTS y b) **PAz-II** en sustrato de HMDS. Voltaje del electrodo puerta,  $V_G$ , con saltos de 20 V, desde 0 V hasta 100 V.

A continuación, llevamos a cabo un estudio de transporte de carga bajo diferentes tratamientos térmicos, desde 110 °C a 210 °C. La Tabla 3.3.4 recoge los parámetros clave de transporte de carga obtenidos tras este estudio.

Es bien conocido que tanto el método de depósito, como los procesos posteriores llevados a cabo en la lámina delgada de material semiconductor afectan notablemente al comportamiento eléctrico de los dispositivos. Uno de los procedimientos posteriores al depósito más común es el tratamiento

térmico (o del inglés, *thermal annealing*). Someter a un tratamiento térmico a la lámina de semiconductor nos ayuda a conseguir una mayor cristalinidad del mismo o incluso una mejor orientación molecular sobre la superficie del sustrato lo que beneficia al transporte de carga, obteniendo mayores movilidades de efecto campo.<sup>20</sup>

Para este estudio se fabricaron OFETs con el semiconductor **PAz-I** sobre sustratos funcionalizados con HMDS y con diferentes tratamientos térmicos que variaban desde 110 °C hasta 210 °C. En la Tabla 3.3.4 podemos observar como al aumentar la temperatura hay un aumento gradual de la movilidad de efecto campo, obteniéndose un valor máximo de movilidad de huecos de  $7.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  tras un tratamiento térmico a 210 °C.

**Tabla 3.3.4** Valores de movilidad ( $\mu$ ), voltajes umbrales ( $V_T$ ) y relación de intensidades ON/OFF ( $I_{\text{ON/OFF}}$ ) de **PAz-I** a diferentes temperaturas y medidos en condiciones atmosféricas. Sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> tratados con HMDS.

	T (°C)	$\mu_h$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$V_T$ (V)	$I_{\text{ON/OFF}}$
<b>PAz-I</b>	110	$3.0 \times 10^{-5}$	-26	$3 \times 10^2$
	150	$3.2 \times 10^{-5}$	-33	$7 \times 10^2$
	180	$6.1 \times 10^{-5}$	-39	$4 \times 10^3$
	210	$7.0 \times 10^{-5}$	-33	$2 \times 10^2$

Podemos concluir que los diferentes isómeros estudiados presentan estructuras moleculares que difieren significativamente, siendo el anti, **PAz-I**, completamente plano. Estas diferencias en sus estructuras, sin embargo, afectan sólo ligeramente a sus propiedades electrónicas debido a que el isomerismo en el grupo azina, poco conjugado, tiene poco efecto en las propiedades electrónicas.

Aunque las características semiconductoras demostraron ser muy modestas para ambos sistemas, posiblemente debido al bajo nivel de conjugación proporcionado por el grupo azina, el confórmero *anti* presenta propiedades de transporte ligeramente superiores. Esta diferencia está en total concordancia con el leve aumento de la  $\pi$ -conjugación, de la

planaridad, de la cristalinidad y de las menores energías de reorganización del conformero *anti*, **PAz-I**, con respecto al *gauche*, **PAz-II**.

## 1.5 Bibliografía

1. Müllen, K.; Pisula, W., Donor–Acceptor Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (30), 9503-9505.
2. (a) Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A., A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature* **2009**, *457* (7230), 679-686; (b) Guo, X.; Ortiz, R. P.; Zheng, Y.; Kim, M.-G.; Zhang, S.; Hu, Y.; Lu, G.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-Based Polymer Semiconductors: Toward High-Performance, Air-Stable Organic Thin-Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (34), 13685-13697; (c) Guo, X.; Quinn, J.; Chen, Z.; Usta, H.; Zheng, Y.; Xia, Y.; Hennek, J. W.; Ortiz, R. P.; Marks, T. J.; Facchetti, A., Dialkoxypyridazine: A New Building Block for Head-to-Head Polymer Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (5), 1986-1996; (d) Sun, B.; Hong, W.; Yan, Z.; Aziz, H.; Li, Y., Record High Electron Mobility of 6.3 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> Achieved for Polymer Semiconductors Using a New Building Block. *Advanced Materials* **2014**, *26* (17), 2636-2642.
3. (a) Guo, X.; Baumgarten, M.; Müllen, K., Designing  $\pi$ -conjugated polymers for organic electronics. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38* (12), 1832-1908; (b) Yuen, J. D.; Wudl, F., Strong acceptors in donor-acceptor polymers for high performance thin film transistors. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (2), 392-406.
4. (a) Yoon, W. S.; Kim, D. W.; Park, J.-M.; Cho, I.; Kwon, O. K.; Whang, D. R.; Kim, J. H.; Park, J.-H.; Park, S. Y., A Novel Bis-Lactam Acceptor with Outstanding Molar Extinction Coefficient and Structural Planarity for Donor–Acceptor Type Conjugated Polymer. *Macromolecules* **2016**, *49* (22), 8489-8497; (b) Cao, Y.; Guo, Z.-H.; Chen, Z.-Y.; Yuan, J.-S.; Dou, J.-H.; Zheng, Y.-Q.; Wang, J.-Y.; Pei, J., Pentacyclic aromatic bislactam-based conjugated polymers: constructed by Beckmann rearrangement and application in organic field-effect transistor. *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (18), 5369-5374.
5. Li, Y.; Sonar, P.; Murphy, L.; Hong, W., High mobility diketopyrrolopyrrole (DPP)-based organic semiconductor materials for organic thin film transistors and photovoltaics. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (6), 1684-1710.
6. Rumer, J. W.; Rossbauer, S.; Planells, M.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T. D.; McCulloch, I., Reduced roughness for improved mobility in benzodipyrrolidone-based, n-type OFETs. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (41), 8822-8828.

7. Lei, T.; Cao, Y.; Fan, Y.; Liu, C.-J.; Yuan, S.-C.; Pei, J., High-Performance Air-Stable Organic Field-Effect Transistors: Isoindigo-Based Conjugated Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (16), 6099-6101.
8. Rumer, J. W.; Dai, S.-Y.; Levick, M.; Kim, Y.; Madec, M.-B.; Ashraf, R. S.; Huang, Z.; Rossbauer, S.; Schroeder, B.; Biniek, L.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T. D.; Janssen, R. A. J.; Durrant, J. R.; Procter, D. J.; McCulloch, I., Dihydropyrroloindole-dione-based copolymers for organic electronics. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1* (15), 2711-2716.
9. Wang, L.; Zhang, X.; Tian, H.; Lu, Y.; Geng, Y.; Wang, F., A cyano-terminated dithienyldiketopyrrolopyrrole dimer as a solution processable ambipolar semiconductor under ambient conditions. *Chemical Communications* **2013**, *49* (96), 11272-11274.
10. Fallon, K. J.; Wijeyasinghe, N.; Yaacobi-Gross, N.; Ashraf, R. S.; Freeman, D. M. E.; Palgrave, R. G.; Al-Hashimi, M.; Marks, T. J.; McCulloch, I.; Anthopoulos, T. D.; Bronstein, H., A Nature-Inspired Conjugated Polymer for High Performance Transistors and Solar Cells. *Macromolecules* **2015**, *48* (15), 5148-5154.
11. Poduval, M. K.; Burrezo, P. M.; Casado, J.; López Navarrete, J. T.; Ortiz, R. P.; Kim, T.-H., Novel Thiophene–Phenylene–Thiophene Fused Bis lactam-Based Donor–Acceptor Type Conjugate Polymers: Synthesis by Direct Arylation and Properties. *Macromolecules* **2013**, *46* (23), 9220-9230.
12. (a) Ramachandran, E.; Dhamodharan, R., Rational design of phenothiazine (PTz) and ethylenedioxythiophene (EDOT) based donor-acceptor compounds with a molecular aggregation breaker for solid state emission in red and NIR regions. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3* (33), 8642-8648; (b) Roncali, J.; Blanchard, P.; Frere, P., 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional [small pi]-conjugated systems. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (16), 1589-1610; (c) Imae, I.; Ogino, R.; Tsuboi, Y.; Goto, T.; Komaguchi, K.; Harima, Y., Synthesis of EDOT-containing polythiophenes and their properties in relation to the composition ratio of EDOT. *RSC Advances* **2015**, *5* (103), 84694-84702.
13. (a) Nalwa, H. S.; Hamada, T.; Kakuta, A.; Mukoh, A., Third-order nonlinear optical properties of polyazine derivatives. *Synthetic Metals* **1993**, *57* (1), 3901-3906; (b) Destri, S.; Pasini, M.; Pelizzi, C.; Porzio, W.; Predieri, G.; Vignali, C., Synthesis and Characterization of Conjugated Polyazines and Polyazomethines Containing the Thienylene Moiety and Flexible Hydrocarbon Side Chains. *Macromolecules* **1999**, *32* (2), 353-360; (c) Wojtkowski, P. W., Aromatic-aliphatic azomethine ether polymers and



fibers. *Macromolecules* **1987**, *20* (4), 740-748; (d) Jain, S. R.; Sridhara, K.; Thangamathesvaran, P. M., N□N bonded polymers. *Progress in Polymer Science* **1993**, *18* (5), 997-1039.

14. (a) Grigoras, M.; Antonoaia, N.-C., Synthesis and characterization of some carbazole-based imine polymers. *European Polymer Journal* **2005**, *41* (5), 1079-1089; (b) Glaser, R.; Chen, G. S., Asymmetrization effects on structures and populations of the ground state of dipolar donor–acceptor-substituted molecular organic NLO materials. *Journal of Computational Chemistry* **1998**, *19* (10), 1130-1140; (c) Faccinetto, A.; Mazzucato, S.; Pedron, D.; Bozio, R.; Destri, S.; Porzio, W., Non-Resonant z-Scan Characterization of the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Conjugated Poly(thiophene azines). *ChemPhysChem* **2008**, *9* (14), 2028-2034; (d) Nalwa, H. S., Organic Materials for Third-Order Nonlinear Optics. *Advanced Materials* **1993**, *5* (5), 341-358.

15. (a) Hagen, K.; Bondybey, V.; Hedberg, K., Conformational analysis. 5. Molecular structure, composition, trans-gauche energy and entropy differences, and potential hindering internal rotation of gaseous formalazine as determined by electron diffraction. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99* (5), 1365-1368; (b) Korber, G.; Rademacher, P.; Boese, R., Electronic structure and conformational properties of azines. Part 2. 2,5-Diacetyl-3,4-diazahexa-2,4-diene, a 2,3-diaza-1,3-diene with a synclinal conformation: an X-ray crystallographic, HeI photoelectron spectroscopic, and MNDO study. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1987**, (6), 761-765.

16. Liu, J.; Zhang, Y.; Phan, H.; Sharenko, A.; Moonsin, P.; Walker, B.; Promarak, V.; Nguyen, T.-Q., Effects of Stereoisomerism on the Crystallization Behavior and Optoelectrical Properties of Conjugated Molecules. *Advanced Materials* **2013**, *25* (27), 3645-3650.

17. Yamaguchi, Y.; Takubo, M.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-i.; Koganezawa, T.; Katagiri, H., Terazulene Isomers: Polarity Change of OFETs through Molecular Orbital Distribution Contrast. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (35), 11335-11343.

18. Lee, J.; Min, H.; Park, N.; Jeong, H.; Han, S.; Kim, S. H.; Lee, H. S., Gate-Bias Stability Behavior Tailored by Dielectric Polymer Stereostructure in Organic Transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7* (45), 25045-25052.

19. (a) Lewis, M.; Glaser, R., The Azine Bridge as a Conjugation Stopper: An NMR Spectroscopic Study of Electron Delocalization in Acetophenone Azines. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67* (5), 1441-1447; (b) Sauro,

V. A.; Workentin, M. S., Evaluation of the Extent of Conjugation in Symmetrical and Asymmetrical Aryl-Substituted Acetophenone Azines Using Electrochemical Methods. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66* (3), 831-838.

20. Kim, S.; Kim, A.; Jang, K.-S.; Yoo, S.; Ka, J.-W.; Kim, J.; Yi, M. H.; Won, J. C.; Hong, S.-K.; Kim, Y. H., The effect of thermal annealing on the layered structure of smectic liquid crystalline organic semiconductor on polyimide gate insulator and its OFET performance. *Synthetic Metals* **2016**, *220*, 311-317.

# Capítulo IV. Semiconductores orgánicos basados en perileno-tiofeno y bitiofeno imida: efecto de la elongación del esqueleto conjugado en las propiedades del transporte de carga

## Contenido

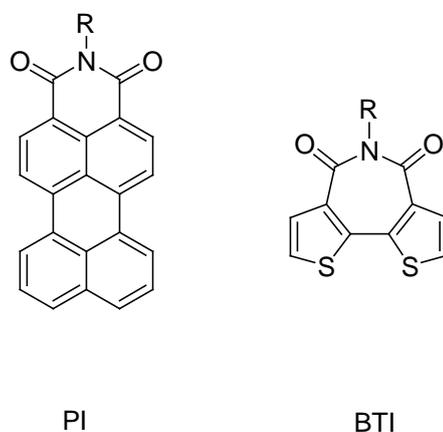
---

<b>Capítulo IV-A. Extensión del sistema <math>\pi</math>-conjugado mediante sustitución de naftalimida por perilenimida .....</b>	<b>194</b>
1.1 Introducción .....	194
1.2 Estructura electrónica .....	197
1.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT .....	197
1.2.2 Diagrama de niveles energéticos .....	199
1.2.3 Electroquímica .....	201
1.3 Estructura molecular .....	203
1.3.1 Cálculos DFT de geometrías moleculares .....	203
1.3.2 Cálculo de energías internas de reorganización ..	204
1.4 Caracterización morfológica y eléctrica de las láminas delgadas .....	205
1.4.1 Caracterización cristalográfica y morfológica de láminas delgadas.....	205
1.4.2 Caracterización eléctrica.....	208
<b>Capítulo IV-B. Aumento de la conjugación mediante la repetición de unidades de bitiofenoimida en sistemas tipo escalera (<i>ladder-type</i>) .....</b>	<b>211</b>
2.1 Introducción .....	211
2.2 Estructura electrónica .....	214
2.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT .....	214

2.2.2	Diagrama de niveles energéticos .....	216
2.2.3	Electroquímica.....	219
2.3	Estructura molecular .....	221
2.3.1	Cálculos DFT de geometrías moleculares .....	221
2.3.2	Espectroscopía vibracional Raman.....	223
2.3.3	Cálculo de energías internas de reorganización ..	226
2.4	Caracterización eléctrica .....	227
	<b>Bibliografía</b> .....	230

---

Dentro de las imidas funcionalizadas, en este Capítulo IV profundizaremos en el estudio de derivados de perilenimidias (PI) y de bitiofeno imidas (BTI) (Figura 3.4.1).

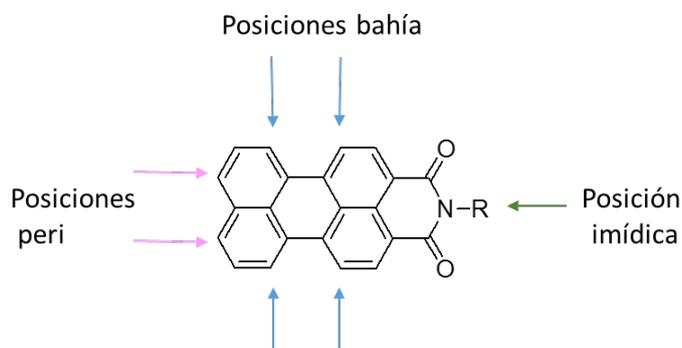


**Figura 3.4.1** Estructuras químicas de PI y BTI.

El primer cromóforo basado en una perileno imida fue publicado a principios de los 1910s<sup>1</sup> y desde entonces ha sido ampliamente estudiado tanto en la industria como en investigación.<sup>2</sup> Una de las principales ventajas de estos sistemas es que exhiben una fuerte absorción en la región visible del espectro, lo cual es muy interesante para células solares.<sup>3</sup> Además su

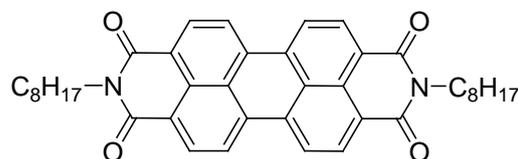
eficacia como semiconductor de tipo n, se demostró en 1996, describiendo una movilidad de electrones de  $\mu_e = 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>4</sup> Desde entonces, el uso de sistemas basados en PDI como semiconductores de tipo n ha crecido exponencialmente, alcanzando movilidades mayores a las del silicio policristalino.<sup>5</sup>

Una de las ventajas del grupo imida, es la posibilidad de funcionalizar el nitrógeno con cadenas alquílicas, adecuando la solubilidad o agregación de los derivados de perileno. Como ya hemos comentado con anterioridad, esta funcionalización en la posición imídica no supone un gran impacto en las propiedades optoelectrónicas del semiconductor debido a la presencia de nodos en el HOMO y en el LUMO del nitrógeno imídico. A su vez, el núcleo de perileno puede ser funcionalizado de diversas maneras (posiciones bahía y peri), abriendo un amplio abanico de semiconductores para electrónica orgánica (Figura 3.4.2).<sup>6</sup>



**Figura 3.4.2** Posiciones de posibles funcionalizaciones de perilenimidadas.

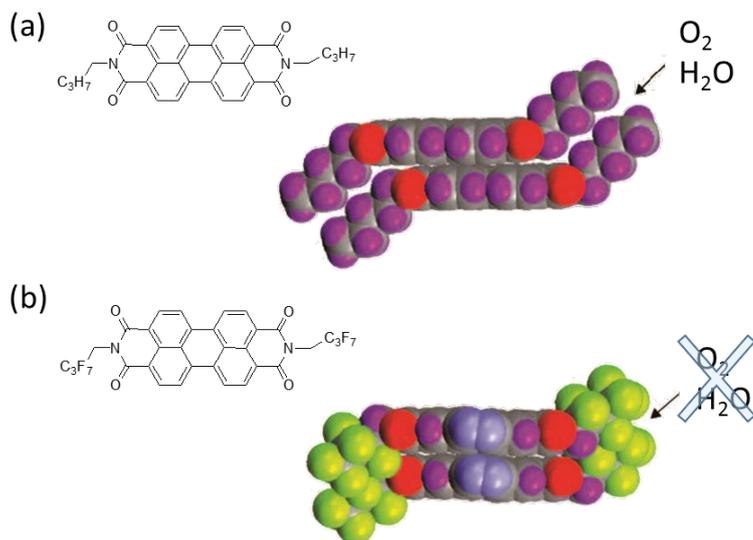
Con todas estas variables sintéticas, podemos encontrar numerosos semiconductores basados en perileno imidas o perileno diimidadas (PDI) para OFETs.<sup>7</sup> Tras el estudio de Horowitz y colaboradores en 1996, podemos citar numerosos ejemplos. En 2001, Melephant y colaboradores publicaron un semiconductor basado en PDI con una movilidad de electrones de  $0.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  medida en atmósfera de nitrógeno, pero con un voltaje umbral de 75 V, lo cual se atribuía a una alta densidad de zonas atrapamiento de cargas (Figura 3.4.3).<sup>8</sup>



**Figura 3.4.3** Estructura química del semiconductor estudiado por Melefant y col. en 2001.

Años más tarde, Chesterfield y colaboradores, describieron unos dispositivos con una movilidad máxima de electrones de  $1.7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , razones de intensidades on/off de  $10^7$ , y voltajes umbrales de 10-15 V, funcionalizando la superficie del dieléctrico de  $\text{SiO}_2$  con una capa de poli-( $\alpha$ -metilestireno).<sup>9</sup>

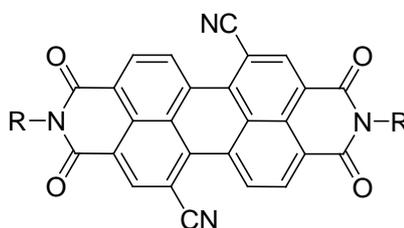
Posteriormente, en 2007, Bao, Würthner y colaboradores describieron una PDI parcialmente funcionalizada con fluor que presentaba movilidades de electrones de  $0.72 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  medidas en aire (Figura 3.4.4 b).<sup>10</sup>



**Figura 3.4.4** Esquema representativo de la barrera estérica a la entrada de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  ambiental que ofrece la funcionalización con flúor (imagen b, abajo), en comparación a la funcionalización con cadenas alquílicas (imagen a, arriba). Imagen parcialmente modificada de la imagen publicada en la Ref. [11].

La estabilidad ambiental se atribuyó a la reducción de canales de entrada de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O debido a que el flúor actúa como una barrera impidiendo que se produzcan zonas de atrapamiento de cargas entre los núcleos de PDI de moléculas adyacentes (Figura 3.4.4).<sup>11</sup>

Otros estudios se centran en la funcionalización del núcleo de PDI. Uno de los casos más estudiados es la funcionalización con grupos ciano en las posiciones bahía (Figura 3.4.5), lo que mejora su estabilidad ambiental.<sup>12</sup>



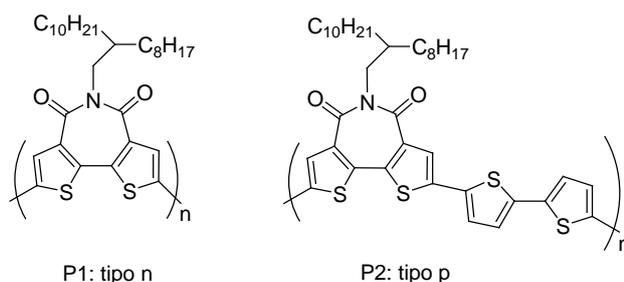
**Figura 3.4.5** Estructura de una PDI funcionalizada con grupos CN en las posiciones bahía.

También podemos encontrar numerosos estudios de PDI funcionalizadas en las posiciones bahía con flúor, bromo y /o cloro. Estas diferentes funcionalizaciones llevan a empaquetamientos con distancias intermoleculares diferentes, lo que influye fuertemente en el transporte de carga y en su estabilidad en aire.<sup>13</sup> En 2009, Bao y Würthner sintetizaron doce semiconductores basados en PDI, con un núcleo funcionalizado en sus posiciones bahía con cuatro sustituyentes halogenados y las posiciones imídicas con cadenas fluoradas, consiguiendo movilidades de electrones mayores a  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y estables al aire.<sup>13b</sup>

La mayoría de los estudios de OFETs basados en PDI se han llevado a cabo mediante sublimación. Sin embargo, el aumento de la solubilidad debido a la presencia de cadenas alquílicas los hace buenos candidatos para ser depositados desde disolución. Por ejemplo, Dodabalapur y colaboradores, publicaron el primer circuito orgánico complementario (del inglés, CMOS) fabricado sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> mediante depósito por disolución de un semiconductor de PDI para el canal de tipo n, y un poli-3-hexiltiofeno (PH3T) para el canal tipo p.<sup>14</sup>

Los procesos mediante disolución facilitaron el uso de polímeros basados en PDI. Los polímeros de estos derivados presentan una alta flexibilidad en cuanto a la técnica de depósito: *spin coating*, *inkjet* and *flexographic printing*, etc., además de prometedoras movilidades de electrones medidas a vacío. Sin embargo, presentan poca estabilidad al aire.<sup>15</sup>

En cuanto a los semiconductores basados en BTI, aunque también conocidos, son bastante más recientes y por lo general se han usado como monómeros en copolímeros dador-aceptor.<sup>16</sup> La primera BTI fue diseñada y sintetizada por Marks y colaboradores en 2008 para mitigar la torsión que sufre el esqueleto de los semiconductores basados en tieno[3,4-c]pirrol-4,6-diona (TDP).<sup>17</sup> Estudios computacionales muestran que los dímeros de TDP tienen un ángulo de torsión mayor a 20° lo cual debería ser perjudicial para el transporte de carga.<sup>18</sup> Moviendo la imida al centro de los bitiofenos se podría atenuar esta repulsión estérica y consecuentemente, aumentaría la planarización del esqueleto. Con esta premisa, Marks y colaboradores sintetizaron 10 polímeros basados en BTI,<sup>19</sup> de los cuales dos eran solubles en la mayoría de los disolventes comunes (Figura 3.4.6). El P1 exhibe movilidad tipo n y el P2 de tipo p estable en aire.



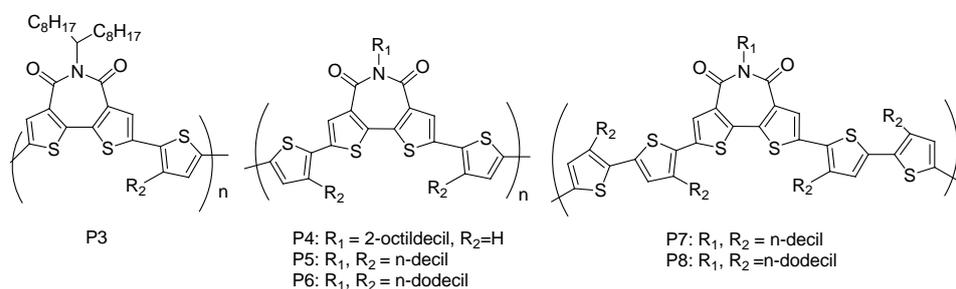
**Figura 3.4.6** Estructuras de los polímeros basados en BTI sintetizados por Marks y colaboradores. Izquierda: P1, derecha: P2.

Tras un tratamiento térmico, las películas de P1 mostraban un alto grado de cristalinidad y una movilidad mayor a  $0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  con relaciones de intensidades on/off de  $10^7$ , que era asombrosamente independiente de las condiciones de depósito de la película del semiconductor. Las películas del semiconductor exhibían terrazas en imágenes de AFM que coincidían en su

altura de escalón, con el espaciado  $d$  de los difractogramas de DRX, un fenómeno poco común en los semiconductores poliméricos. El P2 exhibía movilidad de tipo p estable al aire mayor de  $0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  con relaciones de intensidades on/off de  $10^7$ .

Aunque el homopolímero P1 no era estable al aire debido a su alto valor de energía del LUMO ( $\sim 3.50 \text{ eV}$ ),<sup>11</sup> la incorporación de BTI dentro de copolímeros D-A permite la obtención de sistemas tipo p estables debido a la disminución del nivel energético del HOMO.<sup>20</sup>

Los buenos resultados obtenidos para el copolímero P2 animaron al desarrollo de numerosos copolímeros de mayor peso molecular ( $M_w$ ) y mayor solubilidad (Figura 3.4.7).<sup>19</sup>



**Figura 3.4.7** Estructuras químicas de polímeros basados en BTI para OFETs.

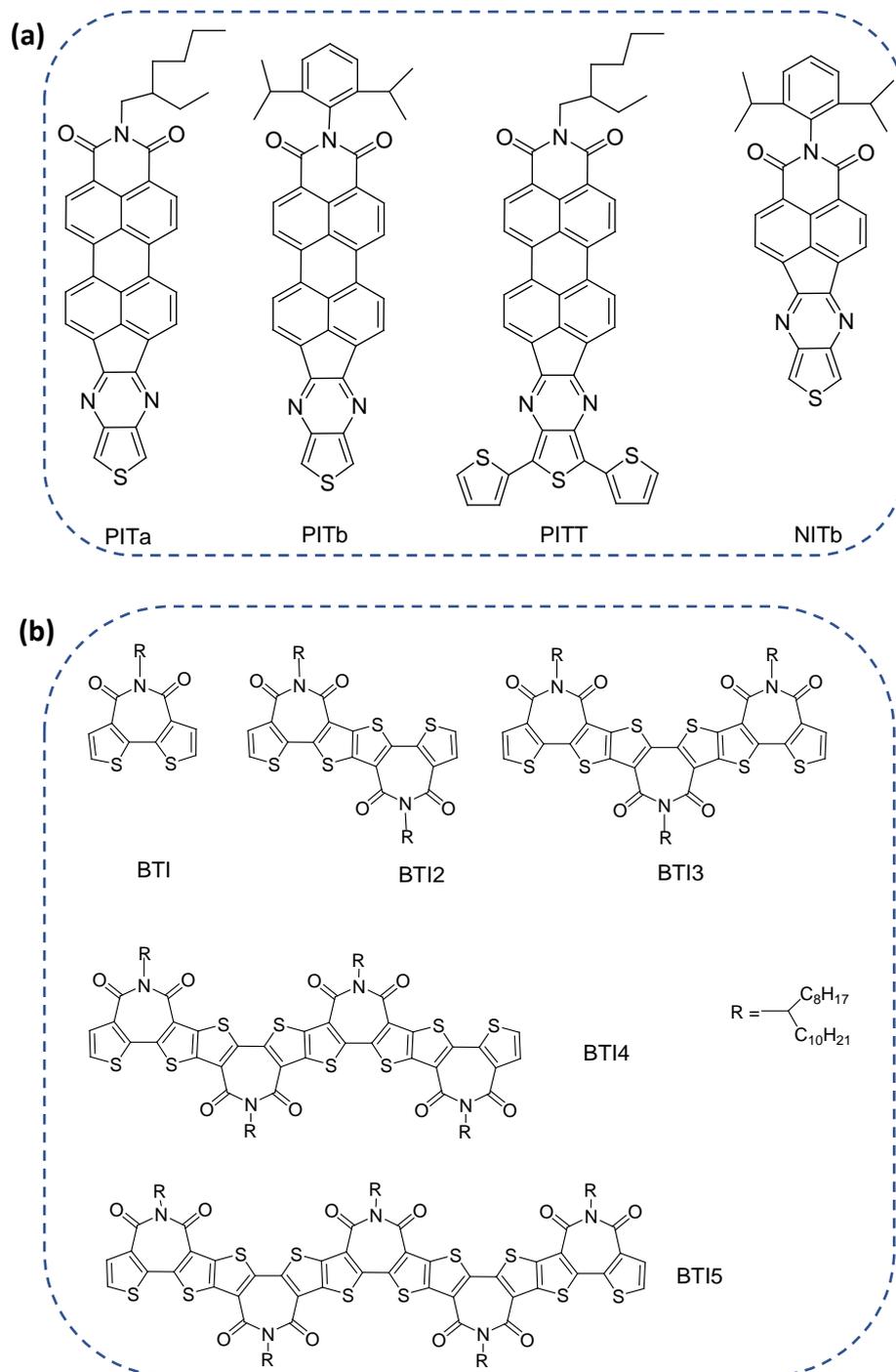
El P3 exhibía ambipolaridad con movilidades de electrones y de huecos comparables. P6 y P8 describían únicamente movilidades de huecos. Es decir, a medida que aumentaba la longitud de conjugación del tiofeno disminuían las movilidades de electrones, pero mejoraba la movilidad de huecos. Pasando del P1 con únicamente movilidad de electrones, al P3 que exhibía ambipolaridad, y finalmente al P6 y P8 con únicamente movilidad de huecos.

En cuanto a la estabilidad ambiental, los polímeros P5-P8 no mostraban cambios significativos de movilidades, relación intensidades on/off y voltajes umbrales tras 9 meses expuestos al aire, siendo esto debido a la

disminución energética del HOMO por la incorporación del BTI en el copolímero, lo que los hace muy estables al aire.<sup>19</sup> La optimización de los dispositivos empleando estructuras TGBC resulta en una mejora sustancial en las movilidades, obteniendo  $\mu_h = 0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  para el P8.

Por lo tanto, los semiconductores basados en PI y BTI se presentan como extraordinarios *building blocks* para sintetizar compuestos con excelentes propiedades de transporte. En este Capítulo IV, utilizaremos este tipo de semiconductores para el estudio del efecto de la elongación del esqueleto conjugado en las propiedades de transporte (Figura 3.4.8). La elongación del esqueleto conjugado, aumenta generalmente la  $\pi$ -conjugación del semiconductor en cuestión, lo que en general es beneficioso para el transporte de carga.

En la Capítulo IV-A estudiaremos cómo afecta la extensión del sistema  $\pi$ -conjugado mediante la sustitución de naftalimidias por perilenimidias (Figura 3.4.8 a). En la segunda parte del presente capítulo, Capítulo IV-B, estudiaremos una serie de semiconductores basados en BTI, de tipo escalera, con longitud de cadena creciente desde una unidad de BTI hasta 5 unidades fusionadas de BTI5. Veremos como este aumento de la cadena conjugada afecta al grado de  $\pi$  conjugación y a las propiedades del transporte de carga (Figura 3.4.8 b).



**Figura 3.4.8** Estructuras químicas a estudio en el Capítulo IV del Bloque III: (a) derivados **PI**, (b) derivados **BTI**.

## Capítulo IV-A. Extensión del sistema $\pi$ -conjugado mediante sustitución de naftalimida por perilenimida

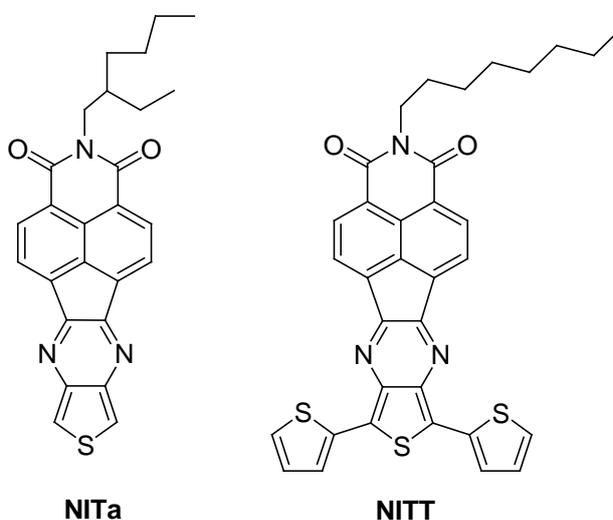
### 1.1 Introducción

Aunque el campo de investigación de materiales de tipo n, transportadores de electrones, ha evolucionado drásticamente en las últimas décadas, la búsqueda de semiconductores orgánicos tipo n, aún es clave debido sobre todo a su inestabilidad ambiental y a la falta de una total comprensión del transporte de carga.<sup>21</sup> Las perileneimidas y las naftalimidas (PI y NI) son dos de las familias más importantes de semiconductores de tipo n, con múltiples aplicaciones en OFETs,<sup>22</sup> OLEDs<sup>23</sup> y OPVs.<sup>16, 24</sup>

Estos sistemas han demostrado ser robustos, térmicamente estables y extremadamente versátiles, ya que sus propiedades electrónicas pueden ser moduladas por una química orgánica bien establecida, ya sea a través de modificaciones en el esqueleto del rileno o a través de la funcionalización en el átomo de nitrógeno del grupo imida. Además, suelen tener altas afinidades de electrones, lo que en la mayoría de los casos se traduce en excelentes propiedades de transporte de electrones siendo a su vez estables en condiciones atmosféricas.<sup>25</sup> Sin embargo, la funcionalización en las posiciones bahía en las PI ha sido menos eficiente que en las NI debido a la distorsión del esqueleto  $\pi$ -conjugado, permaneciendo plana únicamente en aquellos sistemas sustituidos con grupos ciano<sup>12c, 26</sup> y fluoruro.<sup>13b, 27</sup> Por esta razón, la extensión del esqueleto conjugado mediante sustitución de NI por PI, pero manteniendo plano dicho esqueleto, para no interrumpir esta  $\pi$  conjugación, es de un gran interés.

En este sentido, nuestro grupo de investigación junto con el grupo del Prof. Segura de la Universidad Complutense de Madrid ha estudiado sistemas D-A basados en uniones oligotiofeno-naftalimida y oligotiofeno-perilenimida

fusionados utilizando un espaciador de tipo imidazol. En ese primer estudio se demostró que las distorsiones del esqueleto conjugado del fragmento oligotiofénico, debido al impedimento estérico con el carbonilo, interrumpían la  $\pi$  conjugación, dificultaban el adecuado solapamiento de orbitales moleculares y empeoraban el transporte de carga en OFETs.<sup>28</sup> Para evitar este impedimento, en un segundo estudio se invirtió el grupo imida, obteniendo análogos planos (visto en el Bloque III: Capítulo I-A).<sup>29</sup> Otra nueva y prometedora alternativa que propusieron para evitar la falta de planaridad observada, es el empleo de un espaciador de tipo pirazina. Esta estrategia aumenta la planaridad y rigidez de la estructura y favorece, *a priori*, el comportamiento ambipolar de los semiconductores. Así, Segura, Ponce y colaboradores,<sup>28c</sup> describieron la síntesis y el estudio de derivados de naftalimida fusionados directamente a oligotiofenos de distinta longitud unidos a través de un conector de pirazina (Figura 3.4.9).

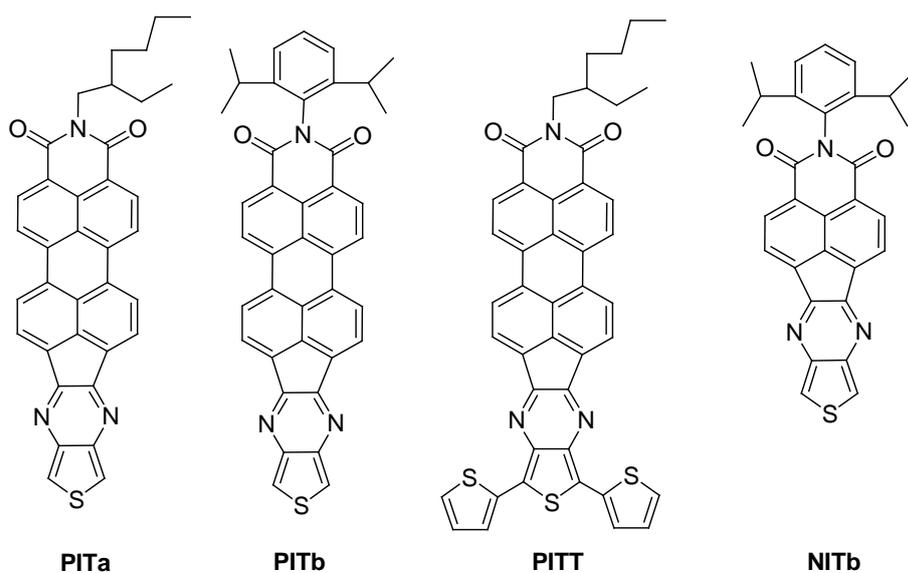


**Figura 3.4.9** Sistemas D-A basados en uniones NI-oligotiofeno conjugados a través de un grupo pirazina.

Los dos derivados estudiados eran totalmente planos, lo que permitía que el **NITT** exhibiese movilidad tanto de electrones como de huecos, es decir, presentaba propiedades de transporte ambipolares. El **NITa** únicamente presentaba transporte de electrones, esto se atribuyó a la baja energía del

HOMO de -6.36 eV, lo que imposibilitaba la inyección de cargas desde los electrodos.

A la vista de este resultado, en este capítulo estudiaremos la influencia de la extensión de la conjugación bien en el fragmento aceptor de rileno o en el grupo oligotiofénico (**PITa** vs **PITT**) en el transporte de carga de este tipo de semiconductores oligotiofeno-pirazina-naftalimida. Para ello, se sustituirán las unidades de naftalimida por unidades de perilenimida. Las moléculas a estudio se muestran en la Figura 3.4.10.

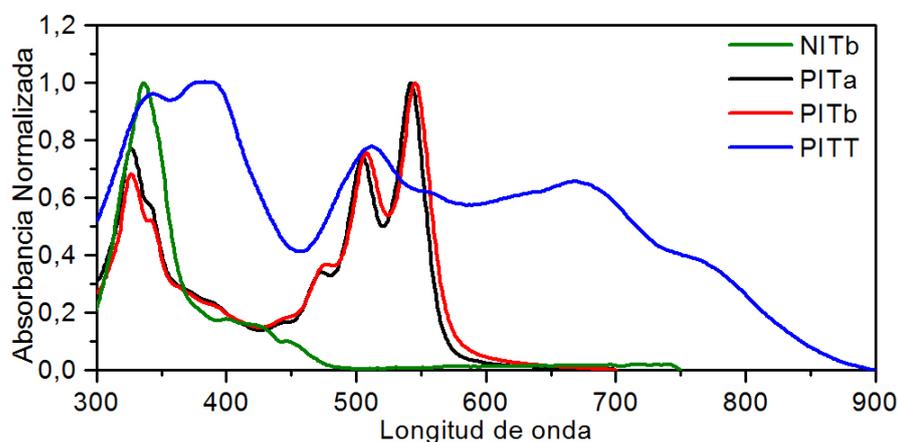


**Figura 3.4.10** Estructuras químicas de los semiconductores a estudio en el Capítulo IV-A de la presente Tesis Doctoral.

## 1.2 Estructura electrónica

### 1.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT

Los espectros electrónicos de absorción UV-Vis-NIR de los materiales a estudio en disolución diluida de diclorometano (DCM) se recogen en la Figura 3.4.11 y los datos en la Tabla 3.4.1.



**Figura 3.4.11** Espectros de absorción UV-Vis-NIR en DCM de: **NITb** (línea verde), **PITa** (línea negra), **PITb** (línea roja) y **PITT** (línea azul).

Como era de esperar, los espectros de absorción del **PITa** y del **PITb** son prácticamente iguales, lo que demuestra que la funcionalización con diferentes sustituyentes en la posición imídica no tiene grandes efectos en las propiedades electrónicas de los semiconductores. Ambos derivados PIT presentan espectros con estructura vibrónica típica de las unidades de perilenimida, con máximos de absorción en 507 nm y 545 nm que se asignan a las bandas vibrónicas 0-0 y 0-1 de las transiciones  $S_0-S_1$ , respectivamente. La banda de absorción observada a 476 nm se atribuye a la transición electrónica  $S_0-S_2$ .

Estas absorciones están significativamente desplazadas al rojo con respecto a sus análogos con naftalimida (**NITb**). Esto, es indicativo de la mayor conjugación debido a la extensión del esqueleto conjugado del grupo rileno.

Sin embargo, el perfil espectral de **PITT** cambia drásticamente, abarcando la absorción desde 300 hasta 900 nm. Podemos observar, que presenta dos máximos de absorción a 342 nm y 383 nm, junto con las bandas que se atribuyen a la perilenimida a 511 nm y 555 nm, y otra quinta banda más a 668 nm que se extiende hasta los 900 nm que puede atribuirse a una banda de transferencia de carga (ICT).

En la Tabla 3.4.1 se muestran los datos de las longitudes de onda máxima,  $\lambda_{\text{máx}}$  (nm), absorptividad molar  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), longitud de onda del *onset*,  $\lambda_{\text{onset}}$  (nm), y energía del gap óptico,  $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$  (eV), junto con los valores teóricos (TD-DFT) a nivel de cálculo B3LYP/6-31G (d,p). Obsérvese que para estimar estos valores de los gaps ópticos se han utilizado las longitudes de onda *onset* de los espectros de absorción.

**Tabla 3.4.1** Longitudes de onda máxima  $\lambda_{\text{máx}}$  (nm), absorptividad molar  $\epsilon$  ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), longitud de onda del *onset*  $\lambda_{\text{onset}}$  (nm) y energía del gap óptico  $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$  (eV), junto con los valores teóricos (TD-DFT) a nivel de cálculo B3LYP/6-31G (d,p).

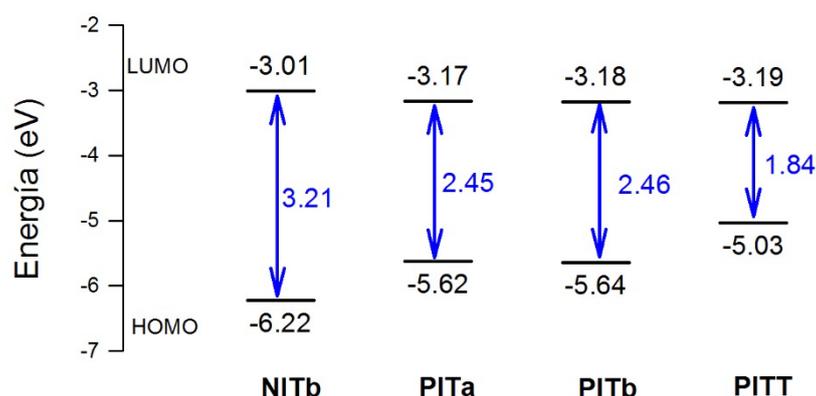
	Experimental				TD-DFT			Descripción
	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$\Delta E$ (eV)	f	
<b>NITb</b>	336	512000	494	2.51	433	2.86	0.21	H→L
<b>PITa</b>	541	1460000	617	2.01	536	2.31	0.80	H→L
<b>PITb</b>	545	12100	639	1.94	537	2.31	0.82	H→L
<b>PITT</b>	383	9100	867	1.43	763	1.62	0.39	H→L

En la tabla anterior observamos como los valores calculados del gap óptico HOMO-LUMO disminuyen drásticamente al pasar del **NITb** al **PITb**, desde 2.51 eV para el **NITb** hasta 1.94 eV para el **PITb**. Lo mismo ocurre al pasar del **PITb** al **PITT**, que tiene un valor de energía del gap óptico de 1.43 eV. Esto es lógico si pensamos que en el **PITT**, los tiofenos adicionales,

desestabilizaran el HOMO, lo que provocará esa disminución del gap. Esta disminución podrá influir positivamente en un transporte de carga ambipolar, ya que la energía de ambos orbitales HOMO y LUMO se aproximan a valores cercanos al nivel de Fermi del oro, facilitando la inyección de cargas.

### 1.2.2 Diagrama de niveles energéticos

Las energías de los orbitales HOMO-LUMO se han obtenido mediante cálculos teóricos DFT a nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p). Los resultados obtenidos nos permiten representar el siguiente diagrama de niveles energéticos (Figura 3.4.12).



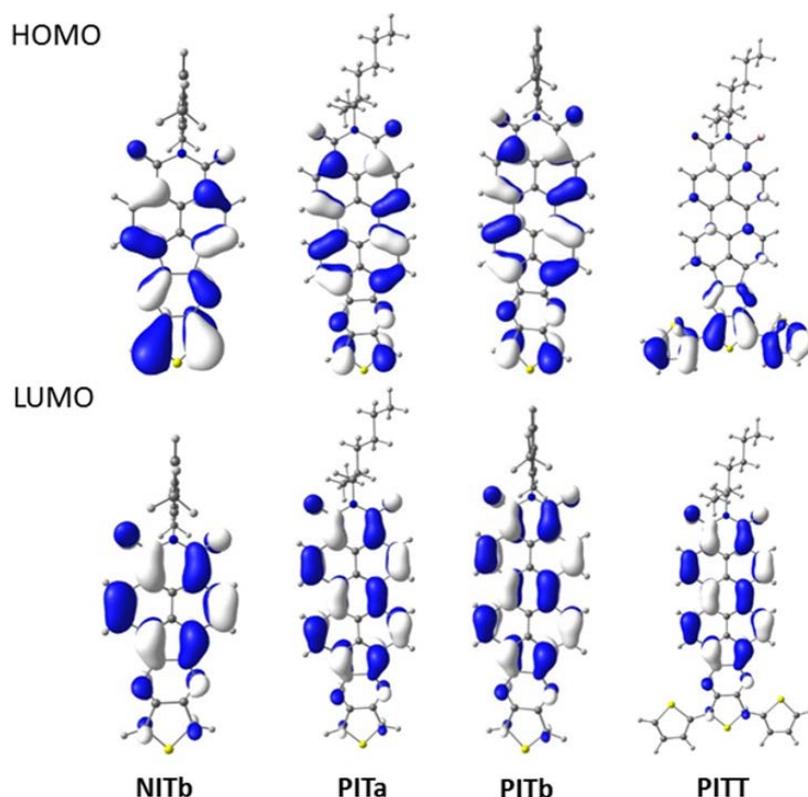
**Figura 3.4.12** Diagrama de niveles energéticos (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) de orbitales moleculares frontera de **NITb**, **PITa**, **PITb** y **PITT**.

En este diagrama, se puede observar como los niveles energéticos permanecen casi inalterados en los derivados **PITa** y **PITb**. Estos valores son los que cabían esperar, debido a que la funcionalización en el grupo imida no afecta a las características electrónicas, debido al nodo del nitrógeno imídico (Figura 3.4.13).

Si comparamos por otro lado, el derivado **PITb** con su análogo de naftalimida, el **NITb**, vemos como se produce una disminución significativa de los valores del gap HOMO-LUMO teórico en **PITb**, en buena sintonía con

los calculados experimentalmente (Tabla 3.4.1). Esta disminución se debe tanto a la desestabilización notoria del HOMO como a la estabilización del LUMO (aunque en menor medida) en el **PITb** con respecto al **NITb**. Esta desestabilización del HOMO en los derivados **PIT** en comparación el derivado **NIT** nos indica que la inyección de cargas al HOMO desde el nivel de Fermi del oro se verá favorecida en los derivados **PIT**. Además, la menor energía del gap HOMO-LUMO, de 1.84 eV, se obtiene para el derivado **PITT**, debido a una lógica desestabilización del HOMO por la extensión de la cadena oligotiofénica.

Para el cálculo de las topologías de los orbitales moleculares frontera (HOMO-LUMO) se ha utilizado el funcional B3LYP con la base de cálculo 6-31G(d,p) (Figura 3.4.13).



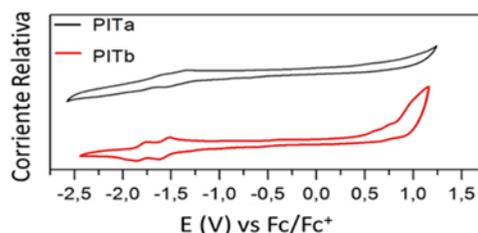
**Figura 3.4.13** Topología de los orbitales frontera HOMO (arriba) y LUMO (abajo) (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) de los semiconductores a estudio: **NITb**, **PITa**, **PITb** y **PITT**.

Las topologías de los orbitales moleculares frontera nos ayudan a entender los valores obtenidos previamente. En concreto, el orbital LUMO se centra en las unidades de perileimida, por ello su valor no se ve prácticamente alterado por modificaciones en el fragmento oligotiofénico. Por el contrario, el orbital HOMO se extiende por todo el esqueleto conjugado, incluyendo el fragmento oligotiofénico para los sistemas con un único anillo de tiofeno. Sin embargo, en el **PITT**, el HOMO no se encuentra deslocalizado en todo el esqueleto conjugado sino que se localiza en el fragmento tertiofénico. Esto conlleva que la excitación monoeléctrica desde el HOMO al LUMO implique una transferencia de carga desde la parte aceptora y a la parte dadora del semiconductor, y de ahí la aparición de la banda de transferencia de carga en el espectro de absorción experimental.

Además, aunque los valores del HOMO para el **PITT** son adecuados para la inyección de carga desde el nivel de Fermi del Au, la localización del HOMO en la cadena oligotiofénica podría dar como resultado una pérdida de transporte de carga de tipo p. Si recordamos lo estudiado en el Capítulo I, estos semiconductores empaquetan de modo antiparalelo. Esto imposibilita un buen solapamiento de orbitales HOMO entre moléculas adyacentes cuando dicho orbital se encuentra confinado o localizado en el fragmento oligotiofénico.

### 1.2.3 Electroquímica

Se realizó un estudio electroquímico mediante medidas de voltamperometría cíclica (CV). En la Figura 3.4.14 se muestran a modo de ejemplo las Cvs de **PITa** y **PITb**.



**Figura 3.4.14** CV de los semiconductores **PITa** y **PITb** en disolución de DCM/TBAPF<sub>6</sub> (0.1M). Potenciales referenciados al par Fc/Fc<sup>+</sup>.

Se puede observar como ambos PIT (**PITa** y **PITb**), que solo varían en la funcionalización del nitrógeno del grupo imida, exhiben dos procesos reversibles de reducción que podemos atribuir a dos procesos de reducción de la unidad de perilenimida.

Con los datos obtenidos mediante voltamperometría cíclica, CV, que se recogen en la Tabla 3.4.2, más los valores obtenidos en la caracterización electrónica mediante espectroscopía de absorción podemos calcular los valores de las energías de los orbitales frontera de los semiconductores a estudio del siguiente modo:

$$E_{LUMO} = -4.80 - E_{red}^{1/2} \quad E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_{GAP}^{OPT}$$

**Tabla 3.4.2** Potenciales de reducción medidos para los semiconductores **NITb**, **PITa**, **PITb** y **PITT**.

	$E_{red1}^{1/2}$ (V)	$E_{red2}^{1/2}$ (V)	$E_{gap}^{opt}$ (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
<b>NITb</b>	-1.47	-1.85	2.51	-3.33	-5.84
<b>PITa</b>	-1.24	-1.51	2.01	-3.56	-5.57
<b>PITb</b>	-1.56	-1.80	1.94	-3.24	-5.18
<b>PITT</b>	-1.63	-1.93	1.43	-3.17	-4.60

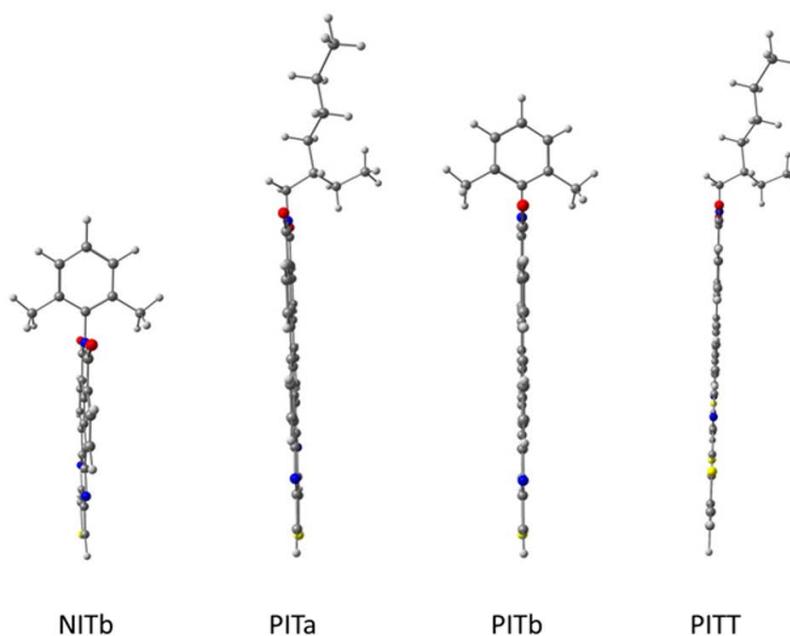
En la Tabla 2 vemos como se produce una desestabilización del HOMO de los derivados **PIT** con respecto al **NIT**, tal y como predecían los cálculos teóricos. Si comparamos el **NITb** con el **PITb**, esta desestabilización del HOMO se produce por la extensión del esqueleto conjugado, al pasar de una naftalimida en el **NITb** a una perilenimida en el **PITb**.

Tal como predecían los cálculos teóricos la mayor desestabilización del HOMO se produce en el **PITT**, esto es lógico, debido a que pasamos de semiconductores con un tiofeno a un semiconductor con tres tiofenos, lo que aumenta el carácter dador en el **PITT** con respecto al resto de semiconductores a estudio.

## 1.3 Estructura molecular

### 1.3.1 Cálculos DFT de geometrías moleculares

Se han llevado a cabo optimizaciones de las geometrías de mínima energía en el estado electrónico fundamental  $S_0$  con el fin de obtener información de las estructuras moleculares de los semiconductores a estudio. Los cálculos se hicieron utilizando metodología DFT, con nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p) (Figura 3.4.15).



**Figura 3.4.15** Geometrías optimizadas (B3LYP/6-31(d,p)) de los derivados **NITb**, **PITa**, **PITb** y **PITT**. Vistas laterales.

Vemos, tal y como era previsible, que las estructuras son completamente planas. Esta era nuestra principal hipótesis de partida, al unir los fragmentos de **NI** y **PI** con las unidades de oligotiofenos mediante un grupo conector de pirazina evitamos las interacciones estéricas en el esqueleto conjugado que se producían con el grupo conector de imidazol, resultando geometrías completamente planas incluso en el derivado tertiofénico.

### 1.3.2 Cálculo de energías internas de reorganización

Se llevaron a cabo cálculos de energías internas de reorganización ( $\lambda$ ). Las energías internas de reorganización son un parámetro vinculado con el supuesto coste energético necesario para cambiar la geometría desde el estado neutro al correspondiente estado catión o anión radical. Como normal general, los sistemas fusionados, al ser sistemas planos sin distorsiones en el esqueleto conjugado, tienen bajas energías de reorganización. Esto es indicativo de que los cambios de geometrías entre las especies neutras y las especies cargadas no serán muy grandes.

En la Tabla 3.4.3 se muestran los valores calculados teóricamente para los semiconductores estudiados.

**Tabla 3.4.3** Cálculos DFT (B3LYP/6-31(d,p)) de las energías internas de reorganización para el transporte de huecos ( $\lambda_h$ ) y de electrones ( $\lambda_e$ ).

	$\lambda_h$ (eV)	$\lambda_e$ (eV)
<b>NITb</b>	0.09	0.32
<b>PITa</b>	0.11	0.25
<b>PITb</b>	0.10	0.24
<b>PITT</b>	0.20	0.24

Podemos observar como los valores obtenidos para las energías internas de reorganización de huecos son análogos o incluso más pequeños que los valores que se consideran de referencia en el transporte de huecos, esto es de 0.095 eV para el pentaceno<sup>30</sup> y de 0.159 eV para el rubreno.<sup>31</sup> El único valor algo mayor de energía interna de reorganización de huecos es el obtenido para el **PITT**, de 0.20 eV, aunque sigue siendo un valor bajo. Esto puede ser debido a que el HOMO en el derivado **PITT** está completamente localizado en el fragmento tertiofénico, que es flexible y por tanto puede sufrir más modificaciones en el proceso de transporte de carga.

Recordemos, que valores bajos de energías de reorganización se asocian con un transporte de carga eficiente.

Si nos fijamos ahora en los valores obtenidos para el transporte de electrones, podemos comprobar como los valores para las perilenimidadas están en torno al 0.24-0.25 eV, tanto para los derivados con un tiofeno como para el derivado tertiofénico. Estos valores son lógicos considerando que el orbital LUMO, donde se inyecta la carga, está localizado en el fragmento **PI**, común a los tres semiconductores. Sin embargo, para el **NITb**, el valor de energía de reorganización de electrones aumenta ligeramente, lo que se asocia con una estabilización de carga más eficiente en sistemas más largos.

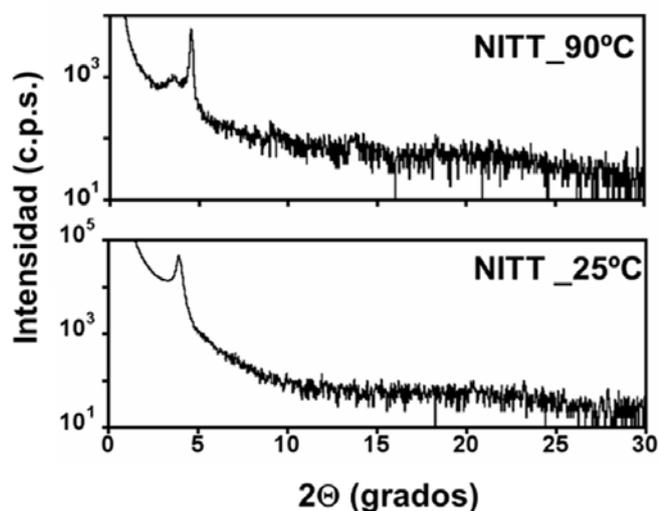
## 1.4 Caracterización morfológica y eléctrica de las láminas delgadas

En este último apartado estudiaremos las propiedades de transporte de los semiconductores a estudio. Para ello, se fabricaron dispositivos OFETs.

### 1.4.1 Caracterización cristalográfica y morfológica de láminas delgadas

La caracterización de las películas de los semiconductores se llevaron a cabo mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

En la Figura 3.4.16 se muestran los espectros de DRX del derivado **NITT** a diferentes temperaturas. Se puede observar, como presenta un único pico de reflexión.



**Figura 3.4.16** Espectros de DRX ( $\theta$ - $2\theta$ ) para las láminas de semiconductor sublimadas de **NITT**, con tratamiento térmico a las temperaturas indicadas.

Sin embargo, los espectros de DRX de los semiconductores derivados de **PIT** no mostraban ningún pico de reflexión, es decir, eran completamente amorfos. Esta diferencia, es un claro indicio de un mayor orden en las láminas delgadas de los derivados **NIT** con respecto a los **PIT**, lo que jugará un papel importante en el transporte de carga.

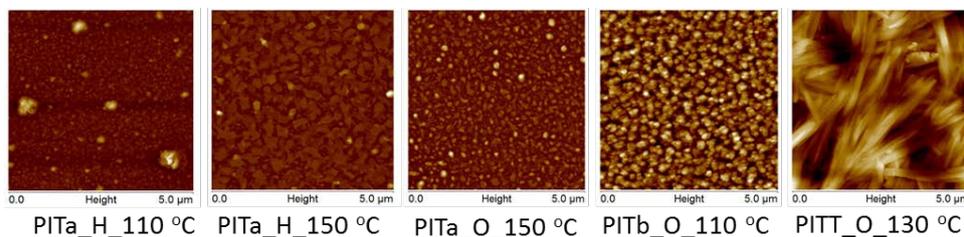
Para continuar con el estudio de las láminas delgadas de los semiconductores, la morfología de las mismas se analizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) (Figura 3.4.17 para los derivados **PIT** y Figura 3.4.18 para los derivados **NIT**)

En el caso del **PITa**, donde el nitrógeno del grupo imida está funcionalizado con una cadena alquílica, podemos observar la clara dependencia que existe entre el tamaño del grano y la temperatura del sustrato durante el depósito, de manera que, al aumentar la temperatura, aumenta el tamaño de grano. Si comparamos las imágenes a 150 °C con diferente funcionalización, vemos como cuando el sustrato está funcionalizado con HMDS los granos son una especie de islas, es decir los granos son algo menos redondeados que en sustratos tratados con OTS.

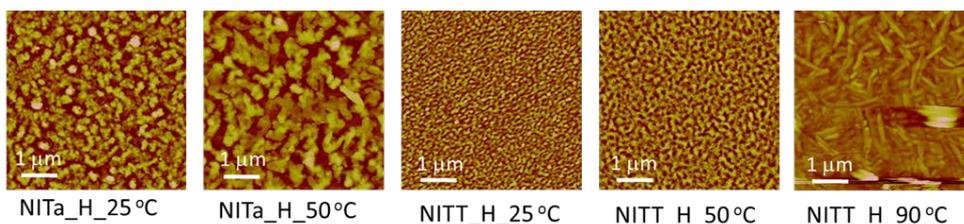
Si lo comparamos con su análogo, **NITa**, podemos observar de nuevo la dependencia del tamaño del grano con la temperatura, de modo que, al aumentar la temperatura, aumenta también el tamaño de grano. También vemos como estos granos tienen aspecto de islas.

Observando ahora la imagen del **PITb**, semiconductor análogo al **PITa**, donde la única variación radica en la diferente funcionalización del grupo imida, vemos unos granos mejor definidos y con mayor conectividad entre ellos que en el caso del **PITa**.

Sin embargo, el cambio más significativo de morfología lo obtenemos en la película de **PITT**, la del derivado tertiofénico, depositada por disolución. En este caso, observamos varillas de más de 1  $\mu\text{m}$  de tamaño. Estos cambios de morfología son análogos a los encontrados para sus homólogos de naftalimida, donde también aparece la formación de varillas para el derivado tertiofeno depositado a altas temperaturas, **NITT** a 90  $^{\circ}\text{C}$  (Figura 3.4.18).



**Figura 3.4.17** Imágenes de AFM (5 x 5  $\mu\text{m}$ ) de las películas de **PITa** y **PITb** depositados por sublimación y de **PITT** depositado por disolución. Las funcionalizaciones, las temperaturas durante el depósito o el posterior *annealing* (en el caso del **PITT**) de los sustratos se indican en cada imagen. Siendo: H, hexametildisilazano y O, octadeciltriclorosilano.



**Figura 3.4.18** Imágenes de AFM de las películas de **NITa** y **NITT** depositados por sublimación. Las funcionalizaciones y las temperaturas de los sustratos durante el depósito se indican en cada imagen. Siendo: H, hexametildisilazano y O, octadeciltriclorosilano.

## 1.4.2 Caracterización eléctrica

Por último, para analizar los parámetros claves de transporte de carga, se fabricaron OFETs mediante estructura BGTC sobre sustratos de Si/SiO<sub>2</sub> funcionalizado bien con HMDS o con OTS. Los semiconductores **PITa**, **PITb**, **NITa** y **NITT** se depositaron mediante sublimación precalentando los sustratos a diferentes temperaturas. El semiconductor **PITT** se depositó mediante *dropcasting*, realizando un *annealing* posterior al depósito a 130 °C. Para los electrodos fuente y sumidero se utilizó oro.

La Tabla 3.4.4 recoge los resultados obtenidos tras la caracterización de los dispositivos OFETs medidos en una estación de prueba a vacío, y en la Figura 3.4.18 se muestran a modo de ejemplo las curvas *output* de los semiconductores **PITa** y **PITb**.

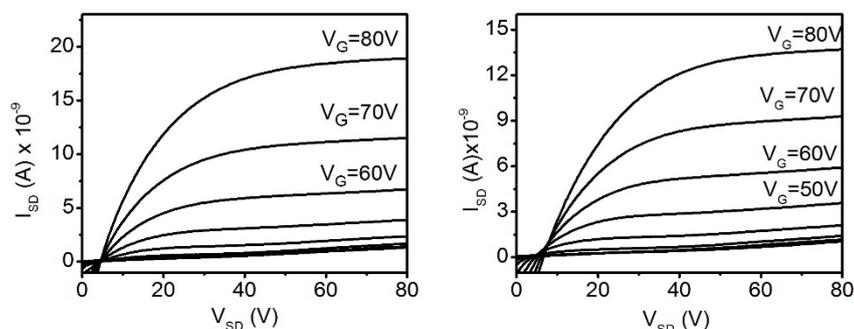
**Tabla 3.4.4** Valores de movilidad ( $\mu$ ), voltajes umbrales ( $V_T$ ) y relación de intensidades on/off ( $I_{on/off}$ ) medidos a vacío para los OFETs fabricados.

	Sustrato <sup>[a]</sup> / T (°C)	$\mu_e$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$V_T$ (V)	$I_{ON/OFF}$	$\mu_h$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$V_T$ (V)	$I_{ON/OFF}$
<b>PITa</b>	H/110	$5.8 \times 10^{-5}$	31	$7 \times 10^0$	N.A.		
	H/150	$1.1 \times 10^{-4}$	33	$2 \times 10^1$	N.A.		
	O/150	$1.5 \times 10^{-4}$	36	$1 \times 10^1$	N.A.		
<b>PITb</b>	O/110	$1.2 \times 10^{-4}$	25	$3 \times 10^1$	N.A.		
<b>PITT</b> <sup>[b]</sup>	O/130	$1.2 \times 10^{-4}$	8	$2 \times 10^1$	N.A.		
<b>NITa</b>	H/25	$1.3 \times 10^{-5}$	49	$3 \times 10^3$	N.A.		
	H/50	$2.8 \times 10^{-4}$	47	$3 \times 10^4$	N.A.		
<b>NITT</b>	H/25	$1.0 \times 10^{-4}$	71	$4 \times 10^4$	$1.2 \times 10^{-5}$	-65	$5 \times 10^2$
	H/90	$4.3 \times 10^{-5}$	47	$2 \times 10^4$	$4.1 \times 10^{-5}$	-47	$3 \times 10^3$

[a]: H, hexametildisilazano; O, octadeciltriclorosilano.

[b]: depósito mediante disolución.

N.A.: No activo.



**Figura 3.4.18** Curvas *output* de los semiconductores **PITa** (izquierda) y **PITb** (derecha) depositados en fase vapor. Izquierda: sustrato funcionalizado con HMDS precalentado a 150 °C. Derecha: sustrato funcionalizado con OTS y precalentado a 110 °C.

Todos los semiconductores derivados de **PIT** muestran comportamiento de tipo n, es decir, únicamente presentan movilidad de electrones, aunque con valores de movilidad modestos. Comparando **PITa** con **PITb**, a 110 °C, obtenemos una mayor movilidad de electrones (dos veces mayor) en el **PITb** ( $\mu_e = 1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) que en el **PITa** ( $\mu_e = 5.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Este resultado está en concordancia con la morfología de las películas vistas en AFM, donde los granos del **PITb** estaban mejor definidos y más interconectados.

Sin embargo, al aumentar la temperatura del sustrato durante el depósito del semiconductor, vemos como aumentan las movilidades de electrones registradas para **PITa** hasta alcanzar valores análogos al **PITb**. Como vemos en las imágenes de AFM, al precalentar el sustrato antes del depósito de **PITa**, favorecemos una mayor conexión entre los granos del semiconductor, lo que se traduce en un aumento de la movilidad.

Comparando estos valores de movilidad de electrones con el derivado de naftalimida, **NITa**, podemos observar que son valores análogos ( $10^{-5}$  y  $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), que están dentro del mismo orden de magnitud.

Por último, si nos fijamos ahora en el caso del **PITT**, éste presenta únicamente transporte de electrones ( $\mu_e = 1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). A pesar de la presencia de tres unidades de tiofeno, con valores adecuados de HOMO

para la inyección de cargas desde los electrodos de oro, no presenta movilidades de huecos como sí ocurre con su análogo **NITT**, que presenta carácter ambipolar. Esto podemos atribuirlo a la suma de dos variables principalmente:

- a) empaquetamiento antiparalelo que presentan este tipo de moléculas.
- b) confinamiento del HOMO en el fragmento de la cadena de oligotiofenos.

Como vimos en el Bloque III: Capítulo I de la presente Tesis Doctoral, estas dos variables unidas dificultan el transporte de huecos, principalmente por la ausencia de un adecuado solapamiento de los orbitales HOMO entre moléculas adyacentes.

Otros estudios previos realizados para comparar derivados de naftalimidias con derivados de perilenimidias, como los realizados por Facchetti<sup>32</sup> y colaboradores muestran valores de movilidad de electrones mayores para los **NDI** que para los **PDI** en derivados poliméricos y mayor estabilidad ambiental. Esta mejora en los **NDI** con respecto a los **PDI** se atribuía a una mayor planaridad del esqueleto, lo que se traducía en una morfología de *film* más compacta; unido a la mayor afinidad electrónica de los derivados **NDI** en comparación con los derivados **PDI** más  $\pi$  extendidos y a una mayor solubilidad lo que daba como resultado un transporte de carga más eficiente en los derivados **NDI**.

En nuestro estudio, por tanto, podemos atribuir el comportamiento análogo de los derivados **NIT** y **PIT** a una mayor procesabilidad de los primeros. Es decir, aun cuando los derivados **PIT** y **PITT** son más conjugados debido a la extensión del esqueleto, la menor procesabilidad de los mismos se traduce en láminas delgadas menos ordenadas (espectros de DRX totalmente amorfos para los **PIT**) que contrarrestan el efecto de la mayor  $\pi$  conjugación, dando como resultado valores análogos de movilidad.

## Capítulo IV-B. Aumento de la conjugación mediante la repetición de unidades de bitiofenoimida en sistemas tipo escalera (*ladder-type*)

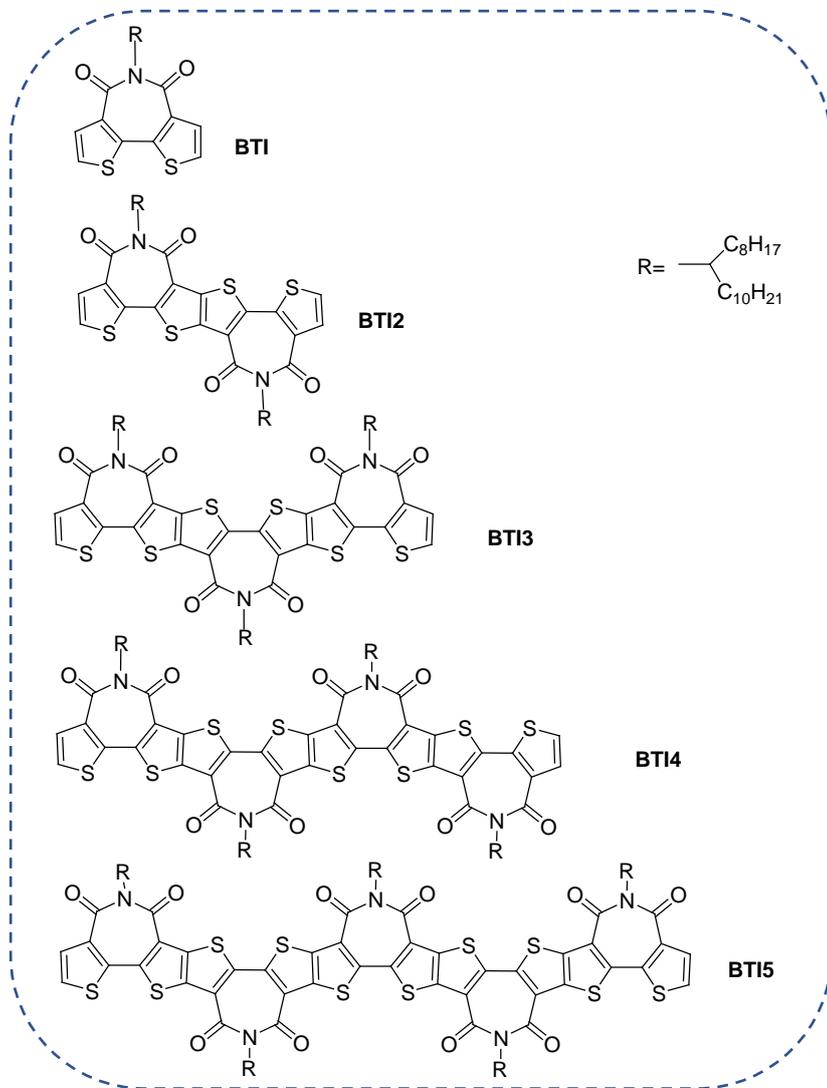
### 2.1 Introducción

Las moléculas tipo escalera (del inglés, *ladder-type*), con uniones fusionadas de sistemas  $\pi$  conjugados aportan diversas ventajas con respecto a sistemas con mayor libertad conformacional. Estas ventajas son: i) esqueleto conjugado con estructura totalmente plana, lo que se traduce en sistemas con una mayor  $\pi$  conjugación y una densidad electrónica bien deslocalizada a lo largo de todo el sistema, lo que conlleva a su vez una reducción del gap HOMO-LUMO; ii) bajos valores de energía de reorganización, lo que se traduce en un transporte de carga más efectivo y, iii) apilamiento  $\pi$  de moléculas adyacentes más cercano, lo que de nuevo facilitará el transporte de carga intermolecular. Por estos motivos, estas moléculas de tipo escalera están recibiendo un enorme interés como semiconductores moleculares o como unidades constituyentes de otro tipo de estructuras más grandes o polímeros para dispositivos electrónicos.<sup>33</sup> Entre ellos, los pentacenos exhiben una movilidad de huecos excelente<sup>34</sup> y el benzotienotiofeno una notable movilidad con una excelente estabilidad en OFETs.<sup>35</sup>

Sin embargo, la mayoría de las moléculas de tipo escalera normalmente exhiben características de tipo p,<sup>33a</sup> siendo un gran desafío conseguir análogos deficientes en electrones debido a su reducida reactividad química y al impedimento estérico creado por los típicos sustituyentes aceptores de electrones.<sup>6,36</sup> Por lo tanto, es muy interesante el desarrollo y el estudio de sistemas tipo escalera, deficientes de electrones, para construir diadas D-A<sup>37</sup> y obtener semiconductores orgánicos utilizando la estrategia D-A.<sup>38</sup>

Los arenos funcionalizados con imidas son materiales  $\pi$  conjugados altamente prometedores.<sup>7, 22a</sup> Entre ellos, la bitiofeno imida (**BTI**) fue inicialmente sintetizada como unidad deficiente de electrones por Marks y colaboradores,<sup>17</sup> y su incorporación en polímeros proporcionó una serie de semiconductores con buenos rendimientos en OFETs y en OPVs.<sup>19, 39</sup>

Interesados por las excelentes propiedades fisicoquímicas y electrónicas que presentan este tipo de materiales tipo escalera, en este Capítulo IV-B estudiaremos una serie de bitiofenos imidas (**BTI-BTIS**), sintetizados por el grupo del Profesor Xugang Guo. Estos semiconductores se han sintetizado con el fin de aumentar el grado de conjugación mediante la elongación de la cadena llegando a sintetizar el sistema fusionado tipo n más largo hasta este momento con 15 anillos y 5 imidas cíclicas (**BTIS**). En este Capítulo IV-B estudiaremos cómo afecta a las propiedades optoelectrónicas y de transporte de carga la elongación del sistema  $\pi$  conjugado en esta serie de semiconductores de tipo escalera (Figura 3.4.19).

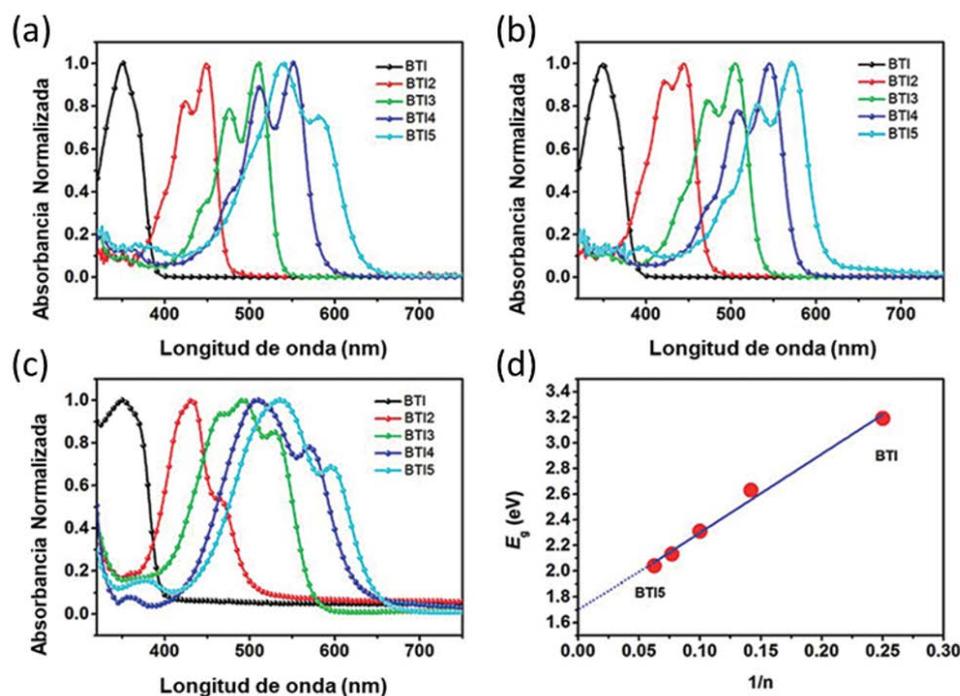


**Figura 3.4.19** Estructuras químicas de los semiconductores a estudio **BTI-BTI5**.

## 2.2 Estructura electrónica

### 2.2.1 Espectros de absorción y cálculos TD-DFT

Las propiedades ópticas de los semiconductores a estudio se han llevado a cabo mediante el registro de sus espectros de absorción, tanto en disolución como en *film* (Figura 3.4.20).



**Figura 3.4.20** Espectros de absorción de: (a) BTI-BT15 en clorobenceno a 278 K; (b) BTI-BT15 en clorobenceno a 373 K; (c) Láminas delgadas de BTI-BT15; (d) Representación del gap óptico de BTI-BT15 respecto a la inversa del número de enlaces dobles de cada semiconductor. El gap óptico se ha calculado utilizando los valores de los espectros de absorción a 373 K.

Como podemos observar en la Figura 3.4.20 (a), las  $\lambda_{\text{onset}}$  en disolución de clorobenceno muestran un desplazamiento batocrómico gradual desde  $\lambda = 390$  nm para el BTI a  $\lambda = 637$  nm para el BT15, obteniendo la misma tendencia de los gap ópticos para los espectros de absorción en *film* (Figura 3.4.20 (c)).

A temperatura ambiente, los semiconductores **BT12-BT14** muestran espectros de absorción con estructura vibrónica típica de este tipo de oligómeros en forma de escalera,<sup>33b, 40</sup> y eso es debido a la rigidez del esqueleto conjugado. Sin embargo, el perfil espectral de **BT15** se ensancha y pasa a ser comparable al espectro en estado sólido como lámina delgada. Esto puede indicar la presencia de agregados moleculares en disolución. Para comprobar este hecho, registramos los espectros de absorción en clorobenceno a alta temperatura (373 K). La Figura 3.4.20 (b) muestra como el perfil de **BT15** a alta temperatura presenta un espectro con estructura vibrónica análogo al de los semiconductores más cortos.

Para profundizar más en dicha comparación, calculamos el gap óptico de **BT1-BT15** mediante la estimación de  $\lambda_{\text{onset}}$  en los espectros registrados en clorobenceno a 373 K. Los gap ópticos, decrecen de 3.19 eV para BT1 a 2.04 eV para **BT15**, y se pueden ajustar mediante una regresión lineal con un coeficiente de correlación de 0.995 a la inversa del número de dobles enlaces de cada semiconductor, como se muestra en la Figura 3.4.20 (d). El límite de gap óptico calculado por extrapolación de esta regresión lineal lo podemos situar en  $\sim 1.7$  eV, mostrando por tanto estos semiconductores una buena modulación desde gap ópticos elevados hasta medios, por la extensión del sistema  $\pi$  conjugado.

En la Tabla 3.4.5 se recoge el resumen de las propiedades ópticas medidas de **BT1-BT15**.

**Tabla 3.4.5** Longitudes de onda del onset  $\lambda_{\text{onset}}$  (nm) y energía del gap óptico  $E_{\text{g}}^{\text{op}}$ (eV), junto con los valores teóricos (TD-DFT) a nivel de cálculo B3LYP/6-31G (d,p).

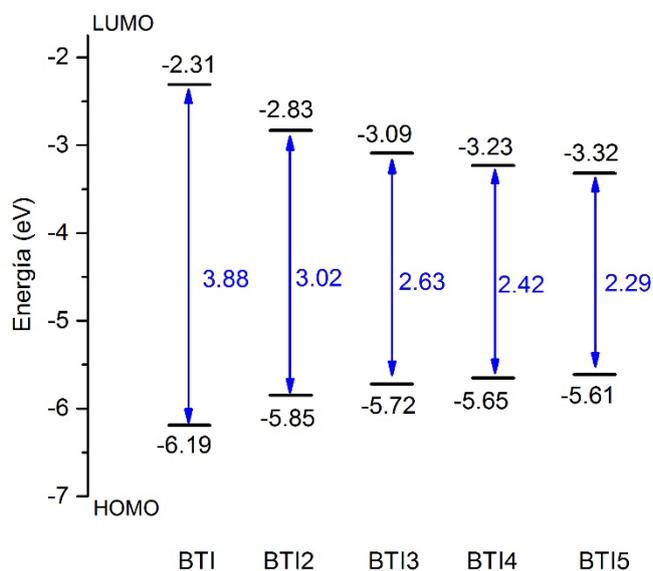
	Experimental				TD-DFT		
	$\lambda_{\text{onset}}^{[\text{a}]}$ (nm)	$E_{\text{g}}^{[\text{a}] \text{ opt}}$ (eV)	$\lambda_{\text{onset}}^{[\text{b}]}$ (nm)	$E_{\text{g}}^{[\text{b}] \text{ opt}}$ (eV)	$\lambda$ (nm)	f	Descripción
<b>BTI</b>	392	3.16	388	3.19	349	0.25	H→L
<b>BTI2</b>	499	2.48	472	2.63	446	0.78	H→L
<b>BTI3</b>	566	2.19	536	2.31	518	1.38	H→L
<b>BTI4</b>	619	2.00	580	2.13	574	1.99	H→L
<b>BTI5</b>	643	1.93	607	2.04	615	2.58	H→L

[a]: datos derivados del espectro en *film*

[b]: datos derivados del espectro en clorobenceno a 373K

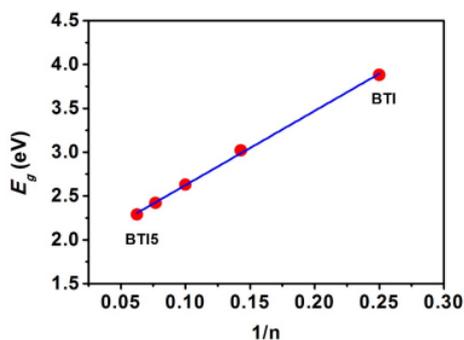
## 2.2.2 Diagrama de niveles energéticos

Los valores de energía de los orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO) se han obtenido también mediante cálculos teóricos DFT, con nivel de cálculo B3LYP y funcional de base 6-31G(d,p). Los resultados se representan en la Figura 3.4.21. En ella, podemos observar como a medida que aumenta la extensión del sistema  $\pi$  conjugado, el LUMO de los semiconductores se estabiliza y el HOMO se desestabiliza, lo que se traduce en una significativa reducción del gap HOMO-LUMO. Estos datos están en total concordancia con los observados en el anterior apartado, pasando de  $E_{\text{HOMO}}$  de -6.19 eV y  $E_{\text{LUMO}}$  de -2.31 eV para el derivado más corto, **BTI**, a  $E_{\text{HOMO}}$  de -5.61 eV y  $E_{\text{LUMO}}$  de -3.32 eV para el derivado más largo, **BTI5**.



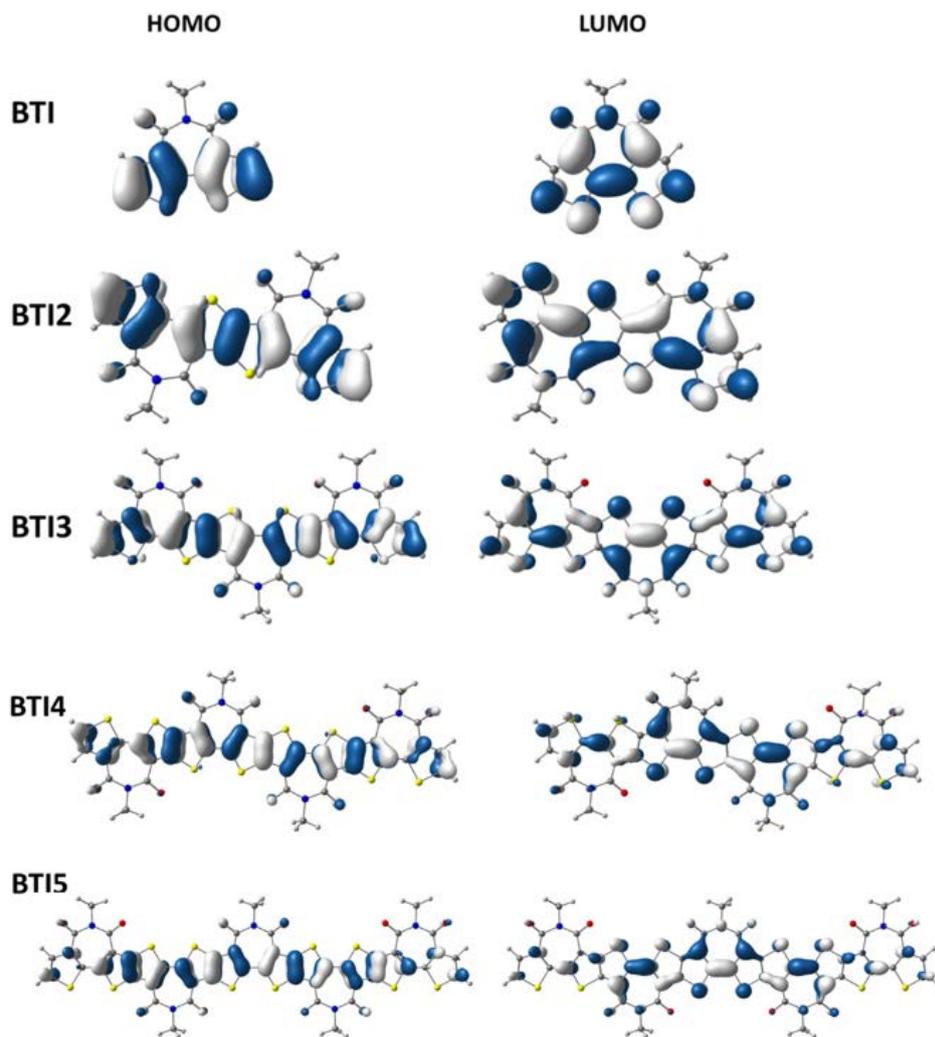
**Figura 3.4.21** Diagrama de niveles energéticos (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)) de orbitales moleculares frontera (HOMO y LUMO) para **BTI-BT15**.

Si representamos los valores de energía del gap HOMO-LUMO calculado teóricamente frente a la inversa del número de dobles enlaces, obtenemos una regresión lineal con un coeficiente de correlación de 0.999, tal y como ocurría con los valores experimentales del gap óptico.



**Figura 3.4.22** Energías gap HOMO-LUMO calculadas teóricamente B3LYP/6-3(d,p) para **BTI-BT15** frente a la inversa del número de enlaces dobles.

En la Figura 3.4.23 se representan las topologías de los orbitales moleculares de **BTI-BT15**.



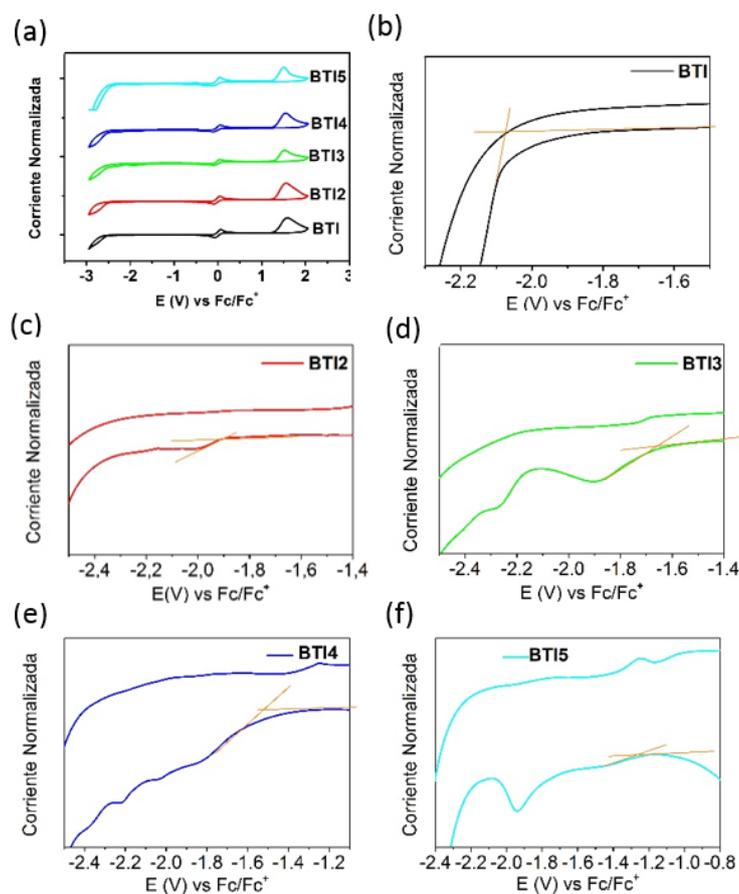
**Figura 3.4.23** Topología de los orbitales frontera (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)), HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de los semiconductores **BTI-BT15**.

En ella observamos como para los semiconductores más pequeños, **BTI**, **BT12**, **BT13**, tanto el HOMO como el LUMO se encuentran totalmente deslocalizados por toda la molécula, con igual contribución de las partes centrales y laterales de la misma. Sin embargo, para los semiconductores

más extensos, **BTI4** y **BTI5**, aunque los orbitales tienen aún contribución en toda la molécula, la densidad electrónica empieza a localizarse en la parte central de la molécula.

### 2.2.3 Electroquímica

Las propiedades redox de los semiconductores fueron estudiadas mediante medidas de voltamperometría cíclica en acetonitrilo usando como electrolito de fondo  $\text{TBAPF}_6$ , y un electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  como electrodo de pseudoreferencia. Los potenciales mostrados están referenciados al par  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .



**Figura 3.4.24** (a) CVs de los semiconductores **BTI-BTI5** registradas en acetonitrilo (electrolito de fondo:  $\text{TBAPF}_6$  0.1M) (b-f) detalles de los onset de los potenciales de reducción del **BTI** al **BTI5**.

Estas medidas nos permiten la determinación de los niveles energéticos del HOMO y LUMO de los dos derivados **BTI** a estudio. De las CV, podemos extraer los siguientes valores de los potenciales de reducción: -2.51, -1.90, -1.65, -1.54 y -1.25 V para **BTI**, **BTI2**, **BTI3**, **BTI4** y **BTI5**, respectivamente. Vemos como a medida que se extiende la longitud del sistema  $\pi$  conjugado, los *onset* de los potenciales de reducción disminuyen, siendo esto una evidencia de que para sistemas más largos, alojar una carga negativa es más fácil. Sin embargo, los potenciales de oxidación se mantienen prácticamente inalterados. Es decir, en estos sistemas el HOMO se verá menos afectado que el LUMO con la extensión del esqueleto conjugado.

Los valores del estudio electroquímico se resumen en la Tabla 3.4.6. Para calcular las energías de los orbitales HOMO y LUMO se han utilizado las siguientes aproximaciones:

$$E_{LUMO} = -((E_{red}^{onset}) + 4.8) \quad E_{HOMO} = E_{LUMO} - E_{gap}^{opt}$$

**Tabla 3.4.6** Valores de potenciales del primer proceso de reducción de **BTI-BTI5** medidos en acetonitrilo,  $E_{red}^{onset}$ , energía del gap óptico derivados del espectro de absorción en film,  $E_{gap}^{opt}$  energía del LUMO y energía del HOMO.

	$E_{red}^{onset}$ (V)	$E_{gap}^{opt}$ (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
<b>BTI</b>	-2.51	3.16	-2.29	-5.45
<b>BTI2</b>	-1.90	2.48	-2.90	-5.38
<b>BTI3</b>	-1.65	2.19	-3.15	-5.34
<b>BTI4</b>	-1.54	2.00	-3.26	-5.26
<b>BTI5</b>	-1.25	1.93	-3.55	-5.48

Podemos observar como los valores del LUMO disminuyen gradualmente con la extensión del sistema  $\pi$  conjugado, desde -2.29 eV para el **BTI** hasta -3.55 eV para el **BTI5**, indicando un aumento de la afinidad electrónica en

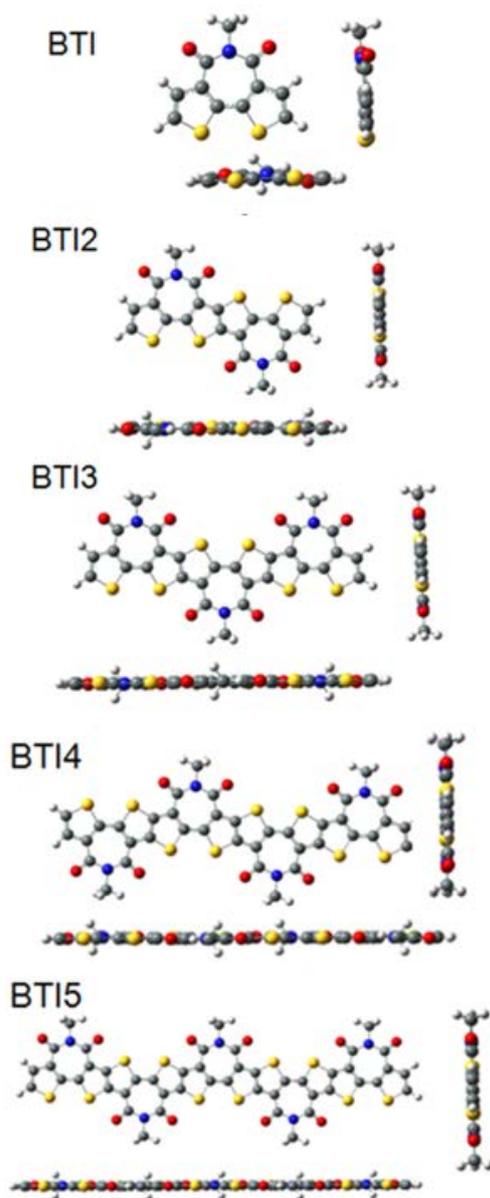
este último. Estos datos están en buena sintonía con los obtenidos teóricamente, donde se produce una estabilización de los LUMOs de  $\sim 1$  eV al pasar del **BTI** al **BTIS**. Por el contrario, los HOMO derivados de los datos experimentales difieren parcialmente de los obtenidos teóricamente, probablemente debido al uso de funcionales híbridos dentro del marco de DFT, que tienden a sobreestimar la conjugación.<sup>41</sup> Los datos electroquímicos arrojan datos similares de HOMOs para todos los semiconductores, mientras que los teóricos estiman una desestabilización de los HOMOs de  $\sim 0.6$  eV desde el **BTI-BTIS**. Sin embargo, sí que se ve claramente que el HOMO se ve menos afectado por la extensión de la conjugación.

Estos resultados además nos indican que la reducción observada en el gap HOMO-LUMO tras la extensión de la conjugación, podemos atribuirla principalmente a una estabilización del LUMO. Esto contrasta con estudios previos, donde la disminución del gap era atribuida principalmente a una desestabilización del HOMO o de ambos HOMO y LUMO en este tipo de semiconductores de tipo escalera.<sup>42</sup>

## 2.3 Estructura molecular

### 2.3.1 Cálculos DFT de geometrías moleculares

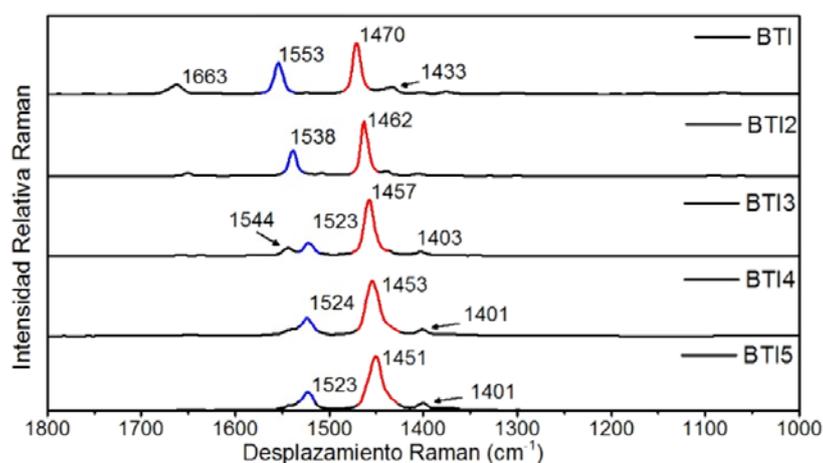
Los cálculos DFT estiman geometrías completamente planas para todos los semiconductores, con ángulos diedros menores a  $1^\circ$  (Figura 3.4.25), en buena sintonía con los datos cristalográficos del monocristal de **BTI**.<sup>17</sup> Esta planaridad típica de sistemas de tipo escalera debido a su rigidez molecular, es por lo general beneficiosa para el transporte de carga, debido a diversos factores: i) la rigidez y planaridad facilita la conjugación electrónica, ii) mejora, en muchas ocasiones, el empaquetamiento cristalino y iii) fomenta bajas energías de reorganización.



**Figura 3.4.25** Geometrías optimizadas (B3LYP/6-31G(d,p)) de **BTI-BT15**. Vistas frontales y laterales. Las cadenas alquílicas se han sustituido por metilos para ahorrar en coste computacional.

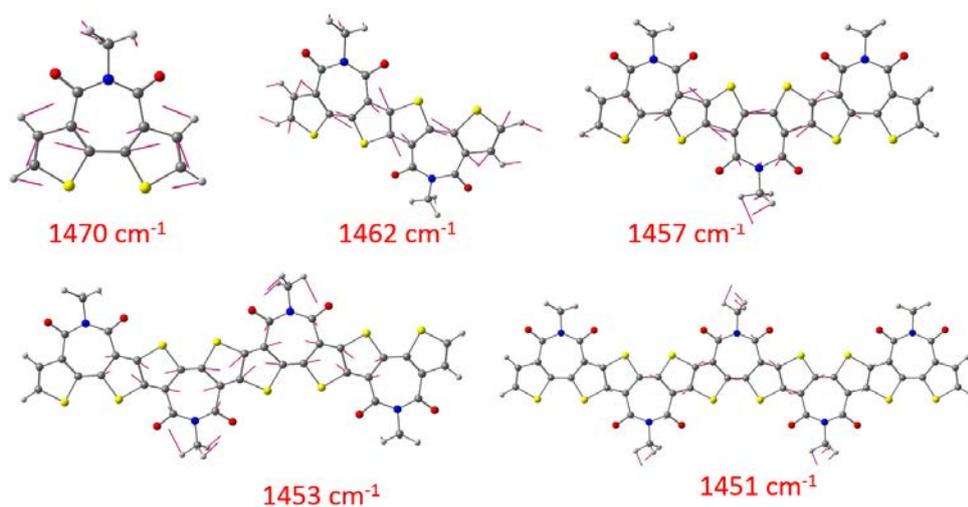
### 2.3.2 Espectroscopía vibracional Raman

Los espectros FT-Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ) de los compuestos a estudio registrados en estado sólido, BTI-BT15, se muestran en la Figura 3.4.26.



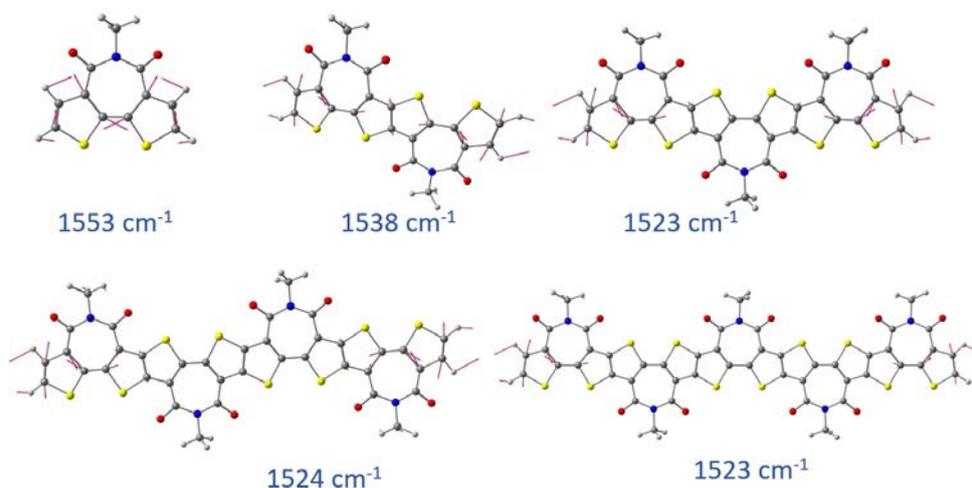
**Figura 3.4.26** Espectro FT Raman ( $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ nm}$ ) registrado para los semiconductores **BTI-BT15** en estado sólido. Bandas a discusión señaladas en rojo y azul.

La espectroscopía Raman es una herramienta muy útil en la evaluación del grado de conjugación efectiva, y se usará aquí como venimos haciendo a lo largo de la presente Tesis Doctoral, para el estudio de **BTI-BT15**. En la Figura 3.4.31, la banda Raman más intensa para todos los semiconductores a estudio, corresponde a un modo de vibración total simétrico en fase  $\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C})$  (Figura 3.4.27) y puede ser relacionada con la conocida Línea B para oligotiofenos, la cual provee valiosa información sobre la extensión de la  $\pi$  conjugación. Esta banda se desplaza hacia menores frecuencias desde  $1470 \text{ cm}^{-1}$  para **BTI** a  $1451 \text{ cm}^{-1}$  para **BT15**. Este desplazamiento es similar al que se produce en oligotiofenos lineales con el aumento de la longitud de cadena.<sup>43</sup>



**Figura 3.4.27** Autovectores (DFT/B3LYP/6-31 (d,p)) de los modos normales de vibración Raman correspondientes a la banda más intensa estimados para **BTI-BTIS**.

Centrándonos ahora en la segunda banda más intensa, que corresponde a un modo de vibración en fase antisimétrico  $\nu(\text{C}=\text{C})$  (Figura 3.4.28) principalmente localizado en los anillos exteriores, observamos un desplazamiento significativo de  $30 \text{ cm}^{-1}$  al pasar de **BTI** ( $1553 \text{ cm}^{-1}$ ) a **BTI3** ( $1523 \text{ cm}^{-1}$ ); sin embargo, esta banda permanece inalterada para los derivados más largos. Este modo de vibración Raman, puede relacionarse con la denominada Línea A para oligotiofenos lineales, la cual se ha demostrado que es muy sensible a la longitud de conjugación efectiva.



**Figura 3.4.28** Autovectores (DFT/B3LYP/6-31 (d,p)) de los modos normales de vibración Raman correspondientes a la segunda banda más intensa estimados para **BTI-BT15**.

Estos resultados indican que, aunque la banda más intensa todavía sufre un pequeño desplazamiento hacia menores frecuencias para **BT15**, estamos llegando a una saturación en la conjugación al pasar del **BT13** al **BT15** que se ve reflejada por la posición de la vibración antisimétrica  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . Esto está en buena consonancia con lo visto en apartados anteriores. Veámos como la topología de los orbitales LUMOs, aunque se extendían por toda la molécula, una vez que pasábamos del **BT13**, en el **BT14** y **BT15**, la mayor parte de la densidad de carga se localizaba en la parte central de la molécula, siendo esto un indicativo de que estamos alcanzando el límite de la extensión de conjugación efectiva para **BT13**. Con respecto a los espectros de absorción electrónica, aunque la banda de absorción se desplaza hacia el rojo al aumentar la cadena, este desplazamiento se hace menos acusado al pasar de **BT13** a **BT15**. Estas evidencias indican que la deslocalización electrónica, un parámetro clave para el transporte de carga, es bastante similar para el **BT13-BT15**, por lo que sintetizar sistemas fusionados más largos no resulta necesario en términos de  $\pi$  conjugación.

### 2.3.3 Cálculo de energías internas de reorganización

Las energías internas de reorganización calculadas a nivel de cálculo B3LYP/6-31 (d,p) se recogen en la Tabla 3.4.7.

**Tabla 3.4.7** Cálculos DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) de las energías internas de reorganización de huecos ( $\lambda_h$ ) y de electrones ( $\lambda_e$ ).

	$\lambda_h$ (eV)	$\lambda_e$ (eV)
<b>BT1</b>	0.37	0.40
<b>BT12</b>	0.30	0.26
<b>BT13</b>	0.26	0.22
<b>BT14</b>	0.23	0.20
<b>BT15</b>	0.20	0.18

Como era de esperar, las energías internas de reorganización, tanto de huecos como de electrones disminuyen sustancialmente a medida que aumentamos la longitud de cadena. Esto es lógico, si consideramos que es más fácil deslocalizar la carga en sistemas con mayor número de enlaces alternados C-C/C=C. Es importante resaltar como la energía de reorganización de electrones decrece significativamente al pasar del **BT1** (0.40 eV) a **BT12** (0.26 eV) y **BT13** (0.22 eV), y sin embargo esta disminución es menos drástica en los sistemas más largos, **BT14** (0.20 eV) y **BT15** (0.18 eV). Estos resultados están en concordancia con los obtenidos anteriormente, donde la topología de los orbitales moleculares frontera, nos indica que para **BT14** y **BT15** el defecto de carga se localiza en la parte central de la molécula, con extensión similar a **BT13**.

## 2.4 Caracterización eléctrica

Con el fin de estudiar el comportamiento eléctrico de los semiconductores **BTI-BTI5** se fabricaron dispositivos OFETs con estructura *top gate/bottom-contact*. Los electrodos fuente y sumidero (3 nm de Cr y 30 nm de Au) se modelaron por fotolitografía sobre sustratos de vidrio de borosilicato. Posteriormente los sustratos se sometieron a un proceso de limpieza mediante sonicación en acetona, seguido por isopropanol y un posterior tratamiento de UV-ozono y plasma de oxígeno. Las láminas de semiconductor se depositaron desde disolución, por *spin-coating*, utilizando disoluciones con concentraciones de 3 mg/ml en cloroformo o tetrahidrofurano (TFH), y realizando un tratamiento térmico posterior a 80 °C durante 30 min. Las láminas de dieléctrico fueron depositadas por *spin-coating* utilizando disoluciones diluidas de CYTOP (CTL-808M: CT-SOLV180 = 2:1 (v:v), Asahi Glass Co, Ltd). Tras un tratamiento térmico a 80 °C durante 1 hora, se depositó por sublimación una capa de 50 nm de Al que forma el electrodo puerta y finaliza el OFET. Los dispositivos fueron fabricados y caracterizados en atmósfera de nitrógeno, los datos obtenidos se recogen en la Tabla 3.4.7.

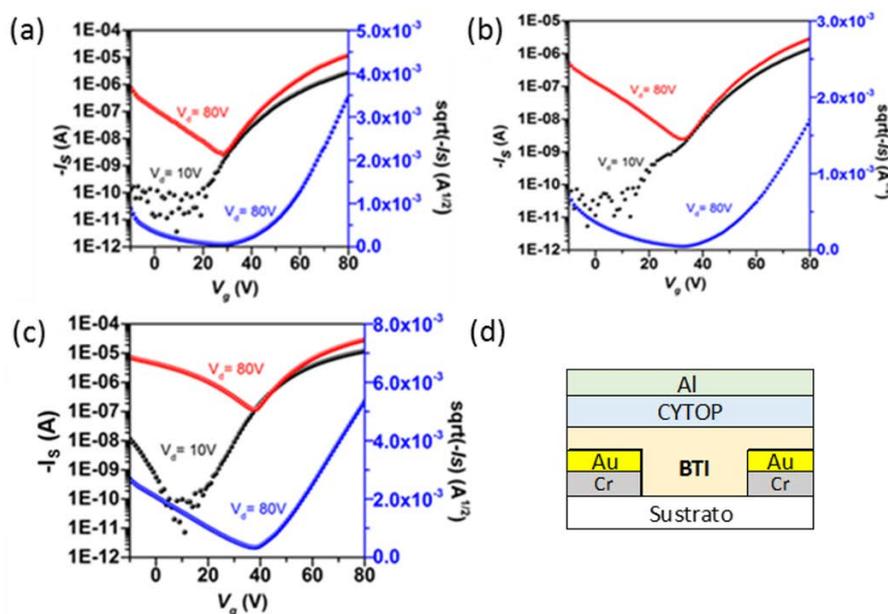
**Tabla 3.4.7** Valores obtenidos en atmósfera de N<sub>2</sub> de movilidad en régimen de saturación para electrones ( $\mu_e$ ) y huecos ( $\mu_h$ ), de voltajes umbrales ( $V_T$ ), y de relaciones de intensidades ( $I_{ON/OFF}$ ). N.A.: transistores sin actividad eléctrica.

	T (°C)	$\mu_e$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$V_T$ (V)	$I_{ON/OFF}$	$\mu_h$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$V_T$ (V)	$I_{ON/OFF}$
<b>BTI</b>	80	N.A.			N.A.		
<b>BTI2</b>	80	$4.5 \times 10^{-2}$	53	$1 \times 10^5$	N.A.		
<b>BTI3</b>	80	$1.3 \times 10^{-2}$	49	$1 \times 10^4$	N.A.		
<b>BTI4</b>	80	$2.6 \times 10^{-2}$	41	$1 \times 10^5$	N.A.		
<b>BTI5</b>	80	$1.3 \times 10^{-2}$	28	$1 \times 10^6$	$1.8 \times 10^{-3}$	-30	$1 \times 10^4$

N.A.: No Activos. Transistores sin actividad eléctrica.

Como podemos observar en la tabla anterior, los dispositivos fabricados para el semiconductor **BTI** no eran activos, probablemente debido a la mala calidad de las láminas delgadas fabricadas y a la significativa barrera de inyección de carga.

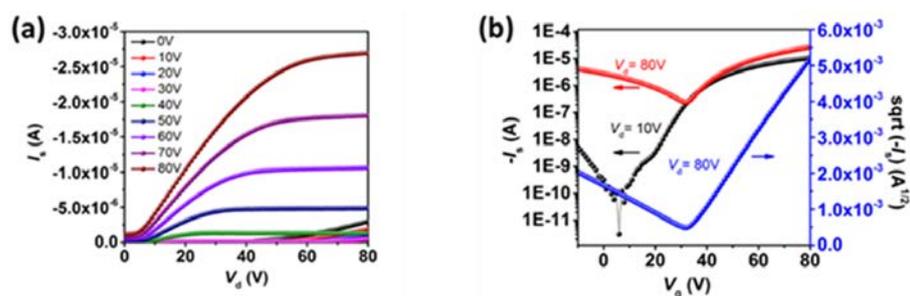
Por el contrario, los dispositivos fabricados con los semiconductores **BTI2-BTI4** exhiben movilidad de tipo n, obteniendo la mayor movilidad con el semiconductor **BTI2**,  $\mu_e = 4.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . En la Figura 3.4.34 se representan a modo de ejemplo curvas de transferencia de carga de estos semiconductores (**BTI2**, **BTI3** y **BTI4**). Los voltajes umbrales obtenidos con estos semiconductores van disminuyendo gradualmente, desde 53 V para **BTI2** hasta 41 V para **BTI4**, coincidiendo con la evolución de los LUMOs vistos anteriormente, que iban desde -2.90 eV para el **BTI2** hasta -3.26 eV para el **BTI4**. Esta estabilización de los LUMOs favorece la inyección de carga desde el electrodo, viéndose reflejado en una disminución en los voltajes umbrales.



**Figura 3.4.29** Curvas de transferencia de los OFETs fabricados en régimen de saturación (línea roja) y raíz cuadrada de la intensidad obtenida (línea azul) con: (a) **BTI2**, (b) **BTI3** y (c) **BTI4**. (d) Arquitectura *top gate/bottom contact* de los OFETs.

Por otro lado, la extensión del sistema conjugado en **BT15** facilita el transporte tanto de huecos como de electrones. Por ello, **BT15** tiene un comportamiento eléctrico ambipolar, con movilidades de electrones de  $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y de huecos de  $1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Tabla 3.4.7). Esto se puede atribuir a la desestabilización del HOMO, que hace efectiva la inyección de carga desde el electrodo.

A modo de ejemplo se representa las curvas de salida y de transferencia obtenidas en la caracterización eléctrica de **BT15** (Figura 3.4.30)



**Figura 3.4.30** Curvas de los OFETs fabricados con el semiconductor **BT15**: a) curvas de salida y b) curvas de transferencia.

Como podemos observar tras los resultados obtenidos en este Capítulo IV-B, la elongación del esqueleto conjugado en sistemas de tipo escalera es una buena estrategia sintética para modular las propiedades ópticas y eléctricas de semiconductores. En nuestros sistemas, al aumentar la longitud de la cadena, conseguimos una estabilización del LUMO, disminuyendo el gap HOMO-LUMO y facilitando la inyección de carga desde el electrodo puerta.

Sin embargo, gracias al estudio espectroscópico Raman, vemos que con el derivado **BT13** estamos alcanzando el límite de la extensión de la conjugación efectiva, lo que se traduce en movilidades de efecto campo similares para **BT12**, **BT13** y **BT14**. Por lo tanto, sintetizar sistemas fusionados más largos no resulta necesario en términos de  $\pi$  conjugación.

## Bibliografía

1. Kardos, M.; Dye, V. German Patent 276357. June 14, 1913.
2. Wurthner, F., Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chemical Communications* **2004**, (14), 1564-1579.
3. Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R., Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76* (8), 2386-2407.
4. Horowitz, G.; Kouki, F.; Spearman, P.; Fichou, D.; Nogues, C.; Pan, X.; Garnier, F., Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Advanced Materials* **1996**, *8* (3), 242-245.
5. (a) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L., Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Advanced Materials* **2002**, *14* (2), 99-117; (b) Struijk, C. W.; Sieval, A. B.; Dakhorst, J. E. J.; van Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R. B. M.; Donker, H.; Schaafsma, T. J.; Picken, S. J.; van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R., Liquid Crystalline Perylene Diimides: Architecture and Charge Carrier Mobilities. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (45), 11057-11066.
6. Würthner, F.; Stepanenko, V.; Chen, Z.; Saha-Möller, C. R.; Kocher, N.; Stalke, D., Preparation and Characterization of Regioisomerically Pure 1,7-Disubstituted Perylene Bisimide Dyes. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69* (23), 7933-7939.
7. Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R., Rylene and Related Diimides for Organic Electronics. *Advanced Materials* **2011**, *23* (2), 268-284.
8. Malenfant, P. R. L.; Dimitrakopoulos, C. D.; Gelorme, J. D.; Kosbar, L. L.; Graham, T. O.; Curioni, A.; Andreoni, W., N-type organic thin-film transistor with high field-effect mobility based on a N,N'-dialkyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic diimide derivative. *Applied Physics Letters* **2002**, *80* (14), 2517-2519.
9. Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Ewbank, P. C.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D., Organic Thin Film Transistors Based on N-Alkyl Perylene Diimides: Charge Transport Kinetics as a Function of Gate Voltage and Temperature. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (50), 19281-19292.



10. Oh, J. H.; Liu, S.; Bao, Z.; Schmidt, R.; Würthner, F., Air-stable n-channel organic thin-film transistors with high field-effect mobility based on N,N'-bis(heptafluorobutyl)-3,4:9,10-perylene diimide. *Applied Physics Letters* **2007**, *91* (21), 212107.
11. Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J., Tuning Orbital Energetics in Arylene Diimide Semiconductors. Materials Design for Ambient Stability of n-Type Charge Transport. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (49), 15259-15278.
12. (a) Ono, S.; Minder, N.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Morpurgo, A. F., High-performance n-type organic field-effect transistors with ionic liquid gates. *Applied Physics Letters* **2010**, *97* (14), 143307; (b) Jung, T.; Yoo, B.; Wang, L.; Dodabalapur, A.; Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J., Nanoscale n-channel and ambipolar organic field-effect transistors. *Applied Physics Letters* **2006**, *88* (18), 183102; (c) Jones, B. A.; Ahrens, M. J.; Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R., High-Mobility Air-Stable n-Type Semiconductors with Processing Versatility: Dicyanoperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximides). *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (46), 6363-6366; (d) Yoo, B.; Jung, T.; Basu, D.; Dodabalapur, A.; Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J., High-mobility bottom-contact n-channel organic transistors and their use in complementary ring oscillators. *Applied Physics Letters* **2006**, *88* (8), 082104.
13. (a) Weitz, R. T.; Amsharov, K.; Zschieschang, U.; Villas, E. B.; Goswami, D. K.; Burghard, M.; Dosch, H.; Jansen, M.; Kern, K.; Klauk, H., Organic n-Channel Transistors Based on Core-Cyanated Perylene Carboxylic Diimide Derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (14), 4637-4645; (b) Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F., High-Performance Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors Based on Halogenated Perylene Bisimide Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (17), 6215-6228; (c) Piliago, C.; Jarzab, D.; Gigli, G.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Loi, M. A., High Electron Mobility and Ambient Stability in Solution-Processed Perylene-Based Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **2009**, *21* (16), 1573-1576.
14. Yoo, B.; Jones, B. A.; Basu, D.; Fine, D.; Jung, T.; Mohapatra, S.; Facchetti, A.; Dimmler, K.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J.; Dodabalapur, A., High-Performance Solution-Deposited n-Channel Organic Transistors and their Complementary Circuits. *Advanced Materials* **2007**, *19* (22), 4028-4032.

15. (a) Zhan, X.; Tan, Z. a.; Domercq, B.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Li, Y.; Zhu, D.; Kippelen, B.; Marder, S. R., A High-Mobility Electron-Transport Polymer with Broad Absorption and Its Use in Field-Effect Transistors and All-Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (23), 7246-7247; (b) Hüttner, S.; Sommer, M.; Thelakkat, M., n-type organic field effect transistors from perylene bisimide block copolymers and homopolymers. *Applied Physics Letters* **2008**, *92* (9), 093302.
16. Guo, X.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Imide- and Amide-Functionalized Polymer Semiconductors. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (18), 8943-9021.
17. Letizia, J. A.; Salata, M. R.; Tribout, C. M.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., n-Channel Polymers by Design: Optimizing the Interplay of Solubilizing Substituents, Crystal Packing, and Field-Effect Transistor Characteristics in Polymeric Bithiophene-Imide Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (30), 9679-9694.
18. Pomerantz, M., *Tetrahedron Lett* **2003**, *44*, 1563.
19. Guo, X.; Ortiz, R. P.; Zheng, Y.; Hu, Y.; Noh, Y.-Y.; Baeg, K.-J.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Bithiophene-Imide-Based Polymeric Semiconductors for Field-Effect Transistors: Synthesis, Structure–Property Correlations, Charge Carrier Polarity, and Device Stability. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (5), 1405-1418.
20. Sirringhaus, H., Reliability of Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **2009**, *21* (38-39), 3859-3873.
21. (a) Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dötz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A., A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature* **2009**, *457*, 679; (b) Anthony, J. E.; Facchetti, A.; Heeney, M.; Marder, S. R.; Zhan, X., n-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics. *Advanced Materials* **2010**, *22* (34), 3876-3892; (c) Wen, Y.; Liu, Y., Recent Progress in n-Channel Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* **2010**, *22* (12), 1331-1345.
22. (a) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H., Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (4), 1296-1323; (b) Delgado, M. C. R.; Kim, E.-G.; Filho, D. A. d. S.; Bredas, J.-L., Tuning the Charge-Transport Parameters of Perylene Diimide Single Crystals via End and/or Core Functionalization: A Density Functional Theory Investigation. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (10), 3375-3387; (c) Dong, H.; Fu, X.; Liu, J.; Wang, Z.; Hu, W., 25th Anniversary Article: Key Points for High-Mobility Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **2013**, *25* (43), 6158-6183.
23. (a) Ventura, B.; Langhals, H.; Bock, B.; Flamigni, L., Phosphorescent perylene imides. *Chemical Communications* **2012**, *48* (35), 4226-4228; (b)



Bardajee, G. R., Microwave-assisted solvent-free synthesis of fluorescent naphthalimide dyes. *Dyes and Pigments* **2013**, *99* (1), 52-58.

24. (a) Kozma, E.; Kotowski, D.; Catellani, M.; Luzzati, S.; Famulari, A.; Bertini, F., Synthesis and characterization of new electron acceptor perylene diimide molecules for photovoltaic applications. *Dyes and Pigments* **2013**, *99* (2), 329-338; (b) Choi, H.; Paek, S.; Song, J.; Kim, C.; Cho, N.; Ko, J., Synthesis of annulated thiophene perylene bisimide analogues: their applications to bulk heterojunction organic solar cells. *Chemical Communications* **2011**, *47* (19), 5509-5511; (c) Hwang, Y.-J.; Earmme, T.; Courtright, B. A. E.; Eberle, F. N.; Jenekhe, S. A., n-Type Semiconducting Naphthalene Diimide-Perylene Diimide Copolymers: Controlling Crystallinity, Blend Morphology, and Compatibility Toward High-Performance All-Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (13), 4424-4434.

25. Gsänger, M.; Bialas, D.; Huang, L.; Stolte, M.; Würthner, F., Organic Semiconductors based on Dyes and Color Pigments. *Advanced Materials* **2016**, *28* (19), 3615-3645.

26. Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J., Effects of Arylene Diimide Thin Film Growth Conditions on n-Channel OFET Performance. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18* (8), 1329-1339.

27. Schmidt, R.; Ling, M. M.; Oh, J. H.; Winkler, M.; Könemann, M.; Bao, Z.; Würthner, F., Core-Fluorinated Perylene Bisimide Dyes: Air Stable n-Channel Organic Semiconductors for Thin Film Transistors with Exceptionally High On-to-Off Current Ratios. *Advanced Materials* **2007**, *19* (21), 3692-3695.

28. (a) Ortiz, R. P.; Herrera, H.; Blanco, R.; Huang, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Zheng, Y.; Segura, J. L., Organic n-Channel Field-Effect Transistors Based on Arylenediimide-Thiophene Derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (24), 8440-8452; (b) Ortiz, R. P.; Herrera, H.; Seoane, C.; Segura, J. L.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Rational Design of Ambipolar Organic Semiconductors: Is Core Planarity Central to Ambipolarity in Thiophene-Naphthalene Semiconductors? *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18* (2), 532-543; (c) Ponce Ortiz, R.; Herrera, H.; Mancheño, M. J.; Seoane, C.; Segura, J. L.; Mayorga Burrezo, P.; Casado, J.; López Navarrete, J. T.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Molecular and Electronic-Structure Basis of the Ambipolar Behavior of Naphthalimide-Terthiophene Derivatives: Implementation in Organic Field-Effect Transistors. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (37), 12458-12467.

29. de la Peña, A.; Arrechea-Marcos, I.; Mancheño, M. J.; Ruiz Delgado, M. C.; López Navarrete, J. T.; Segura, J. L.; Ponce Ortiz, R., Tuning of the

Electronic Levels of Oligothiophene–Naphthalimide Assemblies by Chemical Modification. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (38), 13643-13652.

30. Malagoli, M.; Coropceanu, V.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J. L., A multimode analysis of the gas-phase photoelectron spectra in oligoacenes. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120* (16), 7490-7496.

31. da Silva Filho, D. A.; Kim, E.-G.; Brédas, J.-L., Transport Properties in the Rubrene Crystal: Electronic Coupling and Vibrational Reorganization Energy. *Advanced Materials* **2005**, *17* (8), 1072-1076.

32. Chen, Z.; Zheng, Y.; Yan, H.; Facchetti, A., Naphthalenedicarboximide- vs Perylenedicarboximide-Based Copolymers. Synthesis and Semiconducting Properties in Bottom-Gate N-Channel Organic Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (1), 8-9.

33. (a) Tsuji, H.; Nakamura, E., Design and Functions of Semiconducting Fused Polycyclic Furans for Optoelectronic Applications. *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50* (2), 396-406; (b) Grimme, J.; Kreyenschmidt, M.; Uckert, F.; Müllen, K.; Scherf, U., On the conjugation length in poly(para-phenylene)-type polymers. *Advanced Materials* **1995**, *7* (3), 292-295; (c) Wu, J.-S.; Cheng, S.-W.; Cheng, Y.-J.; Hsu, C.-S., Donor-acceptor conjugated polymers based on multifused ladder-type arenes for organic solar cells. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (5), 1113-1154; (d) Rudebusch, G. E.; Zafra, J. L.; Jorner, K.; Fukuda, K.; Marshall, J. L.; Arrechea-Marcos, I.; Espejo, G. L.; Ponce Ortiz, R.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Ottosson, H.; Casado, J.; Haley, M. M., Diindeno-fusion of an anthracene as a design strategy for stable organic biradicals. *Nat Chem* **2016**, *8* (8), 753-759; (e) Chen, J.; Yang, K.; Zhou, X.; Guo, X., Ladder-Type Heteroarene-Based Organic Semiconductors. *Chemistry – An Asian Journal* **2018**, *13* (18), 2587-2600.

34. Anthony, J. E., Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (12), 5028-5048.

35. Mori, T.; Nishimura, T.; Yamamoto, T.; Doi, I.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Takimiya, K., Consecutive Thiophene-Annulation Approach to  $\pi$ -Extended Thienoacene-Based Organic Semiconductors with [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT) Substructure. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (37), 13900-13913.

36. (a) Gao, X.; Di, C.-a.; Hu, Y.; Yang, X.; Fan, H.; Zhang, F.; Liu, Y.; Li, H.; Zhu, D., Core-Expanded Naphthalene Diimides Fused with 2-(1,3-Dithiol-2-Ylidene)Malonitrile Groups for High-Performance, Ambient-Stable, Solution-Processed n-Channel Organic Thin Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (11), 3697-3699; (b) Endres, A. H.;

- Schaffroth, M.; Paulus, F.; Reiss, H.; Wadepohl, H.; Rominger, F.; Krämer, R.; Bunz, U. H. F., Coronene-Containing N-Heteroarenes: 13 Rings in a Row. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (6), 1792-1795.
37. Hartnett, P. E.; Mauck, C. M.; Harris, M. A.; Young, R. M.; Wu, Y.-L.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R., Influence of Anion Delocalization on Electron Transfer in a Covalent Porphyrin Donor–Perylenediimide Dimer Acceptor System. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (2), 749-756.
38. Roncali, J., Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems. *Chemical Reviews* **1997**, *97* (1), 173-206.
39. Guo, X.; Zhou, N.; Lou, S. J.; Smith, J.; Tice, D. B.; Hennek, J. W.; Ortiz, R. P.; Navarrete, J. T. L.; Li, S.; Strzalka, J.; Chen, L. X.; Chang, R. P. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J., Polymer solar cells with enhanced fill factors. *Nature Photonics* **2013**, *7*, 825.
40. (a) Schindler, F.; Jacob, J.; Grimsdale, A. C.; Scherf, U.; Müllen, K.; Lupton, J. M.; Feldmann, J., Counting Chromophores in Conjugated Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (10), 1520-1525; (b) Grimme, J.; Scherf, U., Planar para-phenylene oligomers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, *197* (7), 2297-2304.
41. Körzdörfer, T.; Brédas, J.-L., Organic Electronic Materials: Recent Advances in the DFT Description of the Ground and Excited States Using Tuned Range-Separated Hybrid Functionals. *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47* (11), 3284-3291.
42. (a) Wetzal, C.; Brier, E.; Vogt, A.; Mishra, A.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P., Fused Thiophene-Pyrrole-Containing Ring Systems up to a Heterodecacene. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (42), 12334-12338; (b) Wetzal, C.; Brier, E.; Vogt, A.; Mishra, A.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P., Anellierte Thiophen-Pyrrol-haltige Ringsysteme bis zu einem Heterodecacen. *Angewandte Chemie* **2015**, *127* (42), 12511-12515; (c) Zheng, T.; Cai, Z.; Ho-Wu, R.; Yau, S. H.; Shaparov, V.; Goodson, T.; Yu, L., Synthesis of Ladder-Type Thienoacenes and Their Electronic and Optical Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (3), 868-875.
43. Casado, J.; Hotta, S.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T., Vibrational Spectroscopic Study of a Series of  $\alpha,\alpha'$ -Diethyl End-Capped Oligothiophenes with Different Chain Lengths in the Neutral State. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103* (7), 816-822.



## Resumen y Conclusiones

En un mundo cada vez más dominado por la tecnología se hace necesario invertir en una electrónica con propiedades mejoradas, más sostenible, inagotable y biocompatible que la electrónica actual basada en el silicio. En este sentido, la Electrónica Orgánica abre un campo muy prometedor a la fabricación de dispositivos electrónicos con propiedades mejoradas: depósito mediante disolución, flexibilidad, deformabilidad, ligereza, etc.

Aunque este tipo de electrónica está cada vez más presente en nuestras vidas aún queda camino por recorrer para que la Electrónica Orgánica sea una realidad comercial. El entendimiento de los semiconductores orgánicos junto con la ingeniería de los dispositivos son dos aspectos básicos a mejorar para que esto ocurra.

En la presente Tesis Doctoral se ha realizado un estudio químico-físico de diferentes propiedades moleculares que afectan al transporte de carga en transistores orgánicos de efecto campo (OFETs) para intentar optimizar y guiar el diseño de nuevos materiales para su uso en dispositivos con propiedades mejoradas. En el Bloque 4 se discuten los resultados obtenidos, divididos en cuatro capítulos:

- Capítulo I: solapamiento de los orbitales moleculares frontera.
- Capítulo II: perfil de conjugación.
- Capítulo III: isomería de polímeros D-A.
- Capítulo IV: elongación del esqueleto conjugado.

En ellos, se estudia cómo afectan estas propiedades moleculares al transporte de carga en dispositivos electrónicos. Para ello, se hace uso de técnicas espectroscópicas (UV-Vis, Raman, ...), electroquímicas, cálculos teóricos DFT y fabricación y caracterización eléctrica de OFETs.

Del análisis y estudio resultante de estos cuatro capítulos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

## Capítulo I

Este capítulo está dividido en dos partes, Capítulo I-A y Capítulo I-B.

En el Capítulo I-A estudiamos cómo afecta el solapamiento de orbitales moleculares al transporte de carga en una familia de naftalimidias-tiofenos, unidos por un grupo imidazol, **NAI-3T** y **NAI-5T**.

Esta familia se compara con otra familia de naftalimidias-tiofenos (**NDI-3T** y **NDI-5T**), previamente estudiada en nuestro grupo de investigación, donde el grupo carbonilo distorsionaba el fragmento oligotiofénico resultando en una pérdida de la planaridad del esqueleto conjugado. Además, en esta familia el HOMO estaba totalmente localizado en el fragmento oligotiofénico, y esto unido al empaquetamiento antiparalelo que presentan este tipo de sistemas, daba como resultado una pérdida en el transporte de carga positivas por escaso solapamiento entre orbitales HOMO de moléculas vecinas, obteniendo únicamente transporte de electrones para esta familia.

En esta nueva familia estudiada la unión entre la naftalimida y el fragmento tiofénico se realiza mediante un grupo imidazol que evita el impedimento estérico del oxígeno del grupo carbonilo y el azufre del tiofeno más próximo, dando como resultado sistemas completamente planos. Además, el orbital frontera HOMO está totalmente deslocalizado por toda la molécula. Esto hace que, aunque el empaquetamiento sea antiparalelo, el solapamiento de orbitales HOMO de moléculas adyacentes siga siendo efectivo, obteniendo tanto transporte de huecos como de electrones para el derivado tertiofénico.

Para que se produzca transporte de carga, es imprescindible que haya un buen solapamiento de orbitales moleculares HOMO-HOMO y LUMO-LUMO entre moléculas adyacentes. Este solapamiento efectivo se verá favorecido por:

- Sistemas planos, lo que beneficia un esqueleto molecular con mayor  $\pi$  conjugación, permitiendo una deslocalización de la carga más rápida y un transporte de carga más efectivo. Además, la planaridad del esqueleto beneficia también las interacciones intermoleculares, permitiendo empaquetamientos más ordenados.
- Orbitales frontera deslocalizados por todo el esqueleto conjugado, facilitan el solapamiento de orbitales incluso en interacciones antiparalelas entre las moléculas.

En el Capítulo I-B, seguimos con el estudio de cómo afecta el solapamiento de orbitales moleculares en el transporte de carga en sistemas tipo naftaleimidias-tiofenos. En la primera parte del capítulo cambiábamos el grupo conector para resolver el problema del impedimento estérico, consiguiendo la planaridad del esqueleto conjugado y la deslocalización de los orbitales frontera. En esta parte B nos preguntamos qué pasaría si forzamos un empaquetamiento molecular paralelo. Para ello, estudiamos dos semiconductores D-A, que comparten el mismo esqueleto conjugado, donde la parte dadora consiste en una unidad tertiofénica unida por un conector de pirazina a un grupo naftalenimida, **NIP-3T**, pero se distinguen por su funcionalización con diferentes cadenas laterales. En el **NIP-3T<sub>LIP</sub>** todas las cadenas alquílicas son lipofílicas, mientras que en el **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**, en uno de los lados, reemplazamos las cadenas alquílicas lipofílicas por otras hidrofílicas intentando así forzar un cambio en la agregación molecular desde una configuración antiparalela a una configuración paralela. Es decir, controlamos la agregación molecular por interacciones anfifílicas o lipofílicas.

Las conclusiones más relevantes en esta parte B del Capítulo I son:

- Las propiedades electrónicas (HOMO, LUMO, gap electrónico) no se ven prácticamente modificadas por la introducción de diferentes cadenas laterales.
- Sin embargo, sí que poseen un comportamiento diferente en la agregación, lo que jugará un papel muy importante en sus propiedades de transporte de carga.

- El empaquetamiento paralelo del derivado **NIP-3T<sub>ANFI</sub>**, forzado por las cadenas hidrofílicas favorece el solapamiento de los orbitales HOMO de moléculas adyacentes, siendo esto beneficioso para el transporte de huecos.

## Capítulo II

En este capítulo se estudia cómo afecta el perfil de conjugación a las propiedades eléctricas y ópticas del material. Para ello, se comparan estructuras análogas basadas en derivados de uniones dicetopirrolopirrol y tiofenos, **DPP-2T**, pero con diferente perfil de conjugación, desde una estructura lineal en **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** y **BDT(TDPP)<sub>2</sub>**, a una estructura trigonal en **BTT-3DPP-6T**.

Tras los resultados obtenidos, podemos concluir que:

- La estructura trigonal del **BTT-3DPP-6T** mejora el empaquetamiento intermolecular obteniendo en estado sólido estructuras con alto grado de ordenamiento.
- En **BTT-3DPP-6T**, la  $\pi$  conjugación se interrumpe en el núcleo central de BTT, teniendo los sistemas lineales una  $\pi$  conjugación más efectiva. El perfil trigonal por tanto, no favorece al transporte de carga, obteniendo peores prestaciones en OFETs que con los derivados lineales análogos.
- A su vez, la presencia de estados excitados tripletes con tiempo de vida largos en los derivados lineales, los cuales no se detectan en el derivado trigonal, hace de los sistemas lineales, **NDT(TDPP)<sub>2</sub>** y **BDT(TDPP)<sub>2</sub>**, más eficientes en células solares.

## Capítulo III

En esta parte de la Tesis queríamos analizar cómo afecta el isomerismo de dos polímeros conjugados D-A a las propiedades del transporte de carga. Para ello, se estudian dos polímeros conjugados D-A isoméricos, uno con conformación *anti*, **PAz-I**, y otro con conformación *gauche*, **PAz-II**, unidos por un grupo azina.

Tras la caracterización químico-física observamos como las propiedades electrónicas no varían significativamente con el isomerismo, aunque sus estructuras moleculares difieran notablemente. Esto puede asociarse a que el isomerismo se da en el grupo azina, grupo que es por naturaleza poco conjugado. Una modificación estructural en este grupo no conlleva, por tanto, grandes modificaciones en las propiedades ópticas y electrónicas que dependen de la conjugación del sistema.

Por su parte, la caracterización eléctrica de OFETs da como resultado mejores movilidades para el conformero con estructura molecular más plana, tal y como era de esperar. Esto se debe a que, como hemos comentado con anterioridad, las estructuras planas favorecen al transporte de carga ya que conseguimos empaquetamientos intermoleculares más ordenados y efectivos.

#### Capítulo IV

Este capítulo está dividido en dos partes, Capítulo IV-A y Capítulo IV-B. En él se estudia cómo afecta la elongación del esqueleto conjugado al transporte de carga.

En la primera parte estudiaremos cómo afecta la extensión del esqueleto  $\pi$  conjugado al pasar de un semiconductor naftalimida (**NI**) a un perilenimida (**PI**). Para ello, estudiaremos una familia de naftalimida-oligotiofeno y perilenimida-oligotiofeno donde ambos grupos se encuentran enlazados por grupos pirazina, que evitan distorsiones en el esqueleto conjugado.

Las conclusiones más relevantes en este capítulo son:

- Las funcionalizaciones de las **NI** y **PI** en la posición imídica no afectan de manera notoria a las propiedades electrónicas del material semiconductor. Consecuentemente, la elongación del esqueleto conjugado en esa dirección para conseguir un aumento de la  $\pi$  conjugación no es una buena estrategia sintética, ya que el nitrógeno del grupo imida forma un nodo que interrumpe la conjugación en esa dirección.

- La elongación del esqueleto conjugado por sustitución de **NI** por **PI** es una buena estrategia sintética para modular el orbital HOMO. Con dicha elongación se produce una desestabilización del HOMO, obteniendo valores más próximos al nivel de Fermi del oro y facilitando así la inyección de cargas en este orbital.
- A pesar del aumento de  $\pi$  conjugación, los valores obtenidos en la caracterización eléctrica de los OFETs son análogos a los obtenidos con naftalimidias. Esto lo atribuimos a parámetros supramoleculares, como la formación de películas menos homogéneas, debido a una menor solubilidad de las **PI** con respecto a la **NI**.
- El derivado perilenimida-tertiofeno no es un semiconductor ambipolar, únicamente presenta movilidad de electrones, aún cuando la presencia de tres unidades de tiofeno, con valores adecuados de energía del orbital HOMO es adecuada para la inyección de cargas desde los electrodos de oro. Esto de nuevo se atribuye a la localización del HOMO en la cadena oligotiofénica y al empaquetamiento antiparalelo que presentan este tipo de moléculas.

En la segunda parte del capítulo se ha realizado un estudio de la influencia de la elongación del esqueleto conjugado en sistemas bitiofeno-imidas (**BTI**) tipo escalera, desde el **BTI** con una única unidad de **BTI** hasta el **BTI5** con cinco unidades de **BTI** y un total de 15 anillos fusionados.

Tras el estudio podemos concluir que:

- La elongación del esqueleto conjugado en sistemas de tipo escalera es una buena estrategia sintética para modular las propiedades ópticas y eléctricas de los semiconductores. En nuestros sistemas en concreto conseguimos una estabilización del LUMO con el aumento de la cadena conjugada, con la consecuente disminución del gap HOMO-LUMO, lo que facilita la inyección de cargas y, por consiguiente, el transporte de las mismas.
- Sin embargo, este efecto se atenúa de forma rápida. De hecho, la dependencia del espectro FT-Raman con la longitud de la cadena

muestra que con el derivado **BT13** estamos alcanzando el límite de la extensión de la conjugación efectiva, por lo que fusionar sistemas más largos no resulta necesario en términos de  $\pi$  conjugación.

- Los resultados obtenidos en la caracterización eléctrica en OFETs nos da los mayores valores de movilidad para el **BT12**. Esto se atribuye a una mayor solubilidad, mejor formación de películas delgadas y mejoras en el empaquetamiento intermolecular.



## ANEXO A: Abreviaturas, acrónimos y anglicismos

---

**AFM:** Microscopía de Fuerza Atómica

**BC/BG:** Contacto inferior / puerta inferior (*bottom contact / bottom gate*)

**BC/TG:** Contacto inferior / puerta superior (*bottom contact / top gate*)

**BTI:** Bitiofeno imida

**CV:** Voltametría Cíclica (*Cyclic Voltammetry*)

**D-A:** Dador-Aceptor

**DFT:** Teoría Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*)

**DPP:** Dicotopirrolopirrol

**DRX:** Difracción de Rayos X

**Drop-coating:** Depósito gota a gota

**ECC:** Coordenada de Conjugación Efectiva (*Effective Conjugation Coordinate*)

**EDOT:** 3,4-etilendioxitiofeno

**Fc/Fc<sup>+</sup>:** Par ferroceno/ferrocinio

**FET:** Transistor de Efecto Campo (*Field Effect Transistor*)

**FT:** Transformada de Fourier

**Gate:** Electrodo Puerta

**HF:** Hartree-Fock

**HMDS:** Hexametildisilazano

**HOMO:** Orbital ocupado más alto en energía (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

**Hopping:** Mecanismo de saltos

**Ladder-type:** Tipo escalera

**LUMO:** Orbital desocupado más bajo en energía (*Lowest Occupied Molecular Orbital*)

**NDI:** Naftaleno diimida

**NIR:** Infrarrojo Cercano (*Near Infrared*)

**OFET:** Transistor Orgánico de Efecto Campo (*Organic Field Effect Transistor*)

**OLED:** Diodo Orgánico Emisor de Luz (*Organic Light Emitting Diode*)

**OPV:** Célula Solar Orgánica (*Organic Photovoltaic*)

**OTS:** Octadeciltriclorosilano

**PDI:** Perileno diimida

**PEDOT:** Polietilendioxitiofeno

**PMMA:** Polimetilmetacrilato

**PSS:** Poliestireno de ácido sulfónico

**SAMs:** Monocapas autoensambladas (*Self-Assembled Monolayers*)

**SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*)

**SCE:** Electrodo Saturado de Calomelano (*Saturated Calomel Electrode*)

**Spin coating:** Depósito por centrifugación

**TBAPF<sub>6</sub>:** Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio

**TEG:** Trietilenglicol

**Thermal annealing:** Tratamiento térmico

**ITC:** Transferencia de Carga Intramolecular (*Intramolecular Charge Transfer*)

**TD-DFT:** Teoría Funcional de la Densidad - Dependiente del Tiempo (*Time Dependent Density Functional Theory*)

**TC/BG:** contacto superior / puerta inferior (*top contact / bottom gate*)

**UV-Vis:** Ultravioleta-Visible

---



## ANEXO B: Publicaciones

El trabajo de investigación desarrollado en la presente Tesis Doctoral ha dado lugar a un total de once publicaciones, seis relacionadas directamente con la Tesis y otras cinco relacionadas con trabajos paralelos.

▪ Publicaciones relacionadas directamente con la Tesis:

Los resultados y la discusión del Capítulo I se encuentran recogidos en los artículos 1 y 2, los del Capítulo II en el artículo 3, los del Capítulo III en el artículo 4, y los correspondientes al Capítulo IV se recogen en los artículos 5 y 6.

1. “Tuning of the Electronic Levels of Oligothiophene-Naphtalimide Assemblies by Chemical Modification”. A. de la Peña<sup>†</sup>, I. Arrechea-Marcos<sup>†</sup>, M. J. Mancheño, M. C. Ruíz Delgado, J. T. López Navarrete, J. L. Segura y R. Ponce Ortiz. *Chem. Eur.J.* **2016**, *22*, 13643-13652.
2. “Molecular aggregation of naphthalimide organic semiconductors assisted by amphiphilic and lipophilic interactions: a joint theoretical and experimental study”. I. Arrechea-Marcos, P. de Echegaray, M.J. Mancheño, M.C. Ruiz Delgado, M.M. Ramos, J.A. Quintana, J.M. Villalvilla, M.A. Díaz-García, J.T. López Navarrete, R. Ponce Ortiz y J. L. Segura. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6205-6215.
3. “Benzotrithiophene versus Benzo/Naphthodithiophene Building Blocks: The Effect of Star-Shaped versus Linear Conjugation on Their Electronic Structures”. A. Riaño, I. Arrechea-Marcos, M.J. Mancheño, P. Mayorga Burrezo, A. de la Peña, S. Loser, A. Timalsina, A. Facchetti, T.J. Marks, J. Casado, J. T. López Navarrete, R. Ponce Ortiz y J.L. Segura. *Chem. Eur.J.* **2016**, *22*, 6374-6381.

4. "Stereoisomers of an azine-linked donor–acceptor conjugated polymer: the impact of molecular conformation on electrical performance". M. K. Poduval<sup>†</sup>, I. Arrechea-Marcos<sup>†</sup>, M. C. Ruiz Delgado, T. Park, J. T. López Navarrete, R. Ponce Ortiz y T.-H. Kim. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 44272-44278.
5. "Synthesis of Perylene Imide Diones as Platforms for the Development of Pyrazine Based Organic Semiconductors". P. de Echegaray, M. J. Mancheño, I. Arrechea-Marcos, R. Juárez, G. López-Espejo, J. T. López Navarrete, M. M. Ramos, C. Seoane, R. Ponce Ortiz y J. L. Segura. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11256-11267.
6. "Ladder-type Heteroarenes: Up to 15 Rings with Five Imide Groups". Y. Wang, H. Guo, S. Ling, I. Arrechea-Marcos, Y. Wang, J. T. López Navarrete, R. Ponce Ortiz and X. Guo. *Angew.Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9924-9929.

NOTA: <sup>[†]</sup> Autores con igual contribución.

▪ Otras publicaciones:

7. "Diindeno-fusion of an anthracene as a design strategy for stable organic biradicals". G. E. Rudebusch, J. L. Zafra, K. Jorner, K. Fukuda, J. L. Marshall, I. Arrechea-Marcos, G. López Espejo, R. Ponce Ortiz, C. J. Gómez García, L. N. Zakharov, M. Nakano, H. Ottosson, J. Casado y M. M. Haley. *Nature Chem.* **2016**, *8*, 753–759.
8. "Extending Hexaazatriphenylene with Mono/Bi-Thiophenes in Acceptor-Donor Diads and Acceptor-Donor Acceptor Triads". M. Oliva; A. Riaño, I. Arrechea-Marcos, M. Ramos, R. Gómez, M. Algarra, R. Ponce Ortiz, J. T. López Navarrete, J. L. Segura y Juan Casado. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23276-23285.

9. "D-A-D 2H-benzo[d][1,2,3]triazole derivatives as p-type semiconductors in organic field-effect transistors". I. Torres Moya, I. Arrechea-Marcos, C. Tardio, J.R. Carrillo, A. Díaz Ortiz, J. T. López Navarrete, M.C. Ruiz Delgado, P. Prieto y R. Ponce Ortiz. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 21879-21888.
10. "Solution-processed N-trialkylated triindoles for organic field effect transistors". C Ruiz, I. Arrechea Marcos, A. Benito Hernandez, E. Gutierrez Puebla, M.A. Monge, J. T. López Navarrete, M.C. Ruiz Delgado, R. Ponce Ortiz, y Berta Gómez Lor. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 50-56.
11. "(Semi)ladder-Type Bithiophene Imide-Based All-Acceptor Semiconductors: Synthesis, Structure-Property Correlations, and Unipolar n-Type Transistor Performance". Y. Wang, H. Guo, A. Harbuzaru, M. Afsar Uddin, I. Arrechea-Marcos, S. Ling, J. Yu, Y. Tang, H. Sun, J. T. López Navarrete, R. Ponce Ortiz, H. Young Woo, X. Guo. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6095-6108.

