

Electrònica molecular. De la molècula al dispositiu Molecular electronics. From the molecule to the device

Concepció Rovira

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) i Centro de Investigación Biomédica en Red en Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina (CIBER-BBN)

Resum: En aquest article s'analitzen les característiques estructurals i electròniques de les molècules orgàniques que generen materials amb propietats electròniques amb un especial èmfasi en el disseny del material i la metodologia per a la seva preparació. Es presenta com des de la molècula es crea el material electrònic i com aquest s'utilitza per preparar dispositius posant com a exemple els transistors d'efecte camp i els sensors de pressió i temperatura.

Paraules clau: Electrònica molecular, conductors orgànics, transistors d'efecte camp, tetratriafulvalens, sensors de pressió i temperatura.

Abstract: The electronic and structural characteristics of organic molecules that generate materials with conducting properties will be analyzed, emphasizing especially the design of the material and the methodology for its preparation. We will review the way to create the material from the molecule and how the material can be used to prepare devices, particularly field effect transistors and pressure and temperature sensors.

Keywords: Molecular electronics, organic conductors, field effect transistors, tetrathiafulvalenes, pressure and temperature sensors.

Introducció

Quan es volen obtenir materials moleculars funcionals amb una propietat física determinada, és imprescindible elegir el component molecular que tingui les característiques electròniques i estructurals adients per tal d'aconseguir l'organització supramolecular idònia que doni lloc a la propietat desitjada.

Per aconseguir aquest objectiu, s'ha de saber primer per què es produeix la propietat d'elecció. En el cas dels materials moleculars electrònics, es necessita un moviment lliure dels electrons de valència dins del material quan s'aplica un camp elèctric. Per això es requereix la formació de bandes electròniques i la generació de transportadors de càrrega.

Per tal d'assolir aquests requeriments, les molècules han de tenir orbitals LUMO i HOMO que interactuïn fortament en l'estat sòlid per formar bandes d'energia i, al mateix temps, han de poder generar portadors de càrrega (radicals lliures) que siguin persistents i estables.

Hi ha moltes molècules que són donadors i acceptors d'electrons que tenen aquestes característiques [1], però aquí ens centrarem en una família tipus: la dels tetratriafulvalens (TTF).

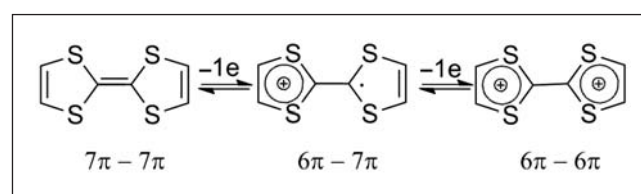
Correspondència: Concepció Rovira
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)
Campus de la UAB, Bellaterra. 08193 Cerdanyola del Vallès
Tel.: +34 935 801 853. Fax: +34 935 805 729
A/e: cun@icmab.es

TTF com a blocs moleculars

Els derivats de TTF són elements versàtils per formar agregats supramoleculars en l'estat sòlid amb propietats conductores interessants. Com s'ha indicat en la introducció, aquestes propietats s'associen a interaccions específiques entre molècules que tenen un o cap electró desaparellat i el control de les interaccions intermoleculars permet la modificació de les propietats massives del material. De fet, les sals de transferència de càrrega dels derivats de TTF presenten una àmplia gamma de propietats electròniques que van des de semiconductors fins a metalls i superconductors [2]. La raó per la qual els derivats de TTF han estat àmpliament utilitzats com a bloc per construir conductors moleculars rau en les seves característiques electròniques i estructurals.

D'una banda, són bons donadors d'electrons i formen espècies de cations radicals estables mitjançant la transferència d'un electró π de l'orbital HOMO, i també poden donar lloc al dicatió de forma reversible (esquema 1).

A més, aquestes molècules tenen generalment formes planes, cosa que facilita el seu apilament i, com a conseqüència, el



ESQUEMA 1. Processos redox en el TTF.

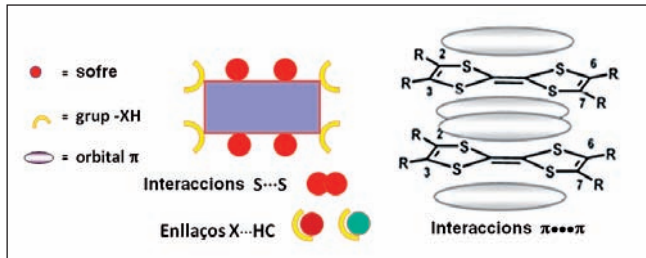


FIGURA 1. Representació esquemàtica de les característiques supramoleculares dels derivats de TTF, així com de les interaccions més comunes en les seves organitzacions supramoleculares.

solapament dels orbitals π i la formació de bandes d'energia. Les interaccions sofre-sofre també promouen l'acoblament electrònic resultant en la formació d'estructures electròniques 2D (figura 1). Depenent de l'empaquetament de les molècules en el sòlid, la interacció electrònica intermolecular, donada per les integrals de transferència, varia i, per tant, les propietats electròniques del sòlid molecular es poden modificar. També és important el fet que sintèticament es pot introduir un gran nombre de substituents en les posicions 2, 3, 6 i 7 del TTF, la qual cosa modifica no només les propietats electròniques (sintonització de l'HOMO), sinó també les característiques supramoleculares del derivat de TTF [3].

Conductors moleculars cristal·lins

Quan es formen sals de TTF per oxidació parcial, les molècules de TTF neutres i en forma de catió radical tenen una gran tendència a empaquetar-se en el cristall formant estructures en

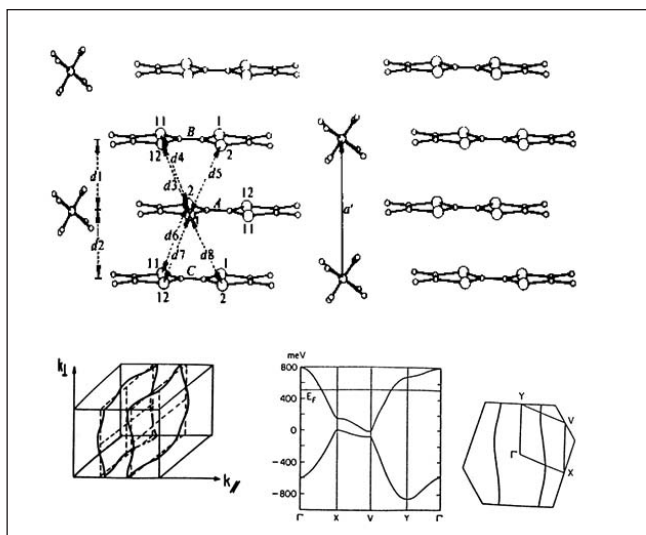


FIGURA 2. Estructura cristal·lina (dalt) i la seva estructura de les bandes i superfície de Fermi associades (baix) del $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

capas alternades dels donadors i els anions. El patró d'empaquetament a la capa de donadors és responsable de la formació de bandes d'energia que depenen de la superposició molecular (figura 2). Les propietats electròniques del material es determinen per la superposició molecular i la posició del nivell d'energia de Fermi (E_F), que depèn del grau d'oxidació (dopatge) (figura 3).

Una característica dels conductors moleculars cristal·lins, que deriva del seu empaquetament, és l'anisotropia en l'estructura electrònica i el fet que són materials tous. La seva constant de rigidesa elàstica és un ordre de magnitud més petita que les dels semiconductors i els metalls convencionals. Per tant, la distància intermolecular en els cristalls (i, en conseqüència, les integrals de transferència) es pot modificar de manera considerable aplicant pressions moderades, i això repercuteix, en molts casos, en canvis dramàtics en les propietats electròniques. Un exemple típic és la promoció de la superconductivitat mitjançant l'aplicació de pressió. El primer superconductor orgànic descobert, $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, mostra a pressió ambient una transició metall-aïllant a aproximadament 12 K a causa de la característica inestabilitat de Peierls dels sistemes electrònics d'una sola dimensió [2]. Aplicant una pressió hidrostàtica d'aproximadament 6 kbar, es pot suprimir l'estat aïllant i s'indueix la superconductivitat [4].

Les sals de transferència de càrrega cristal·lins es poden preparar per electrocristal·lització [5] o per oxidació química, i una de les seves característiques és la forta tendència al polimorfisme. Els polimorfs de la mateixa sal es poden obtenir canviant les condicions de preparació o simplement en el mateix experiment [6]. Atès que en cada polimorf l'empaqueta-

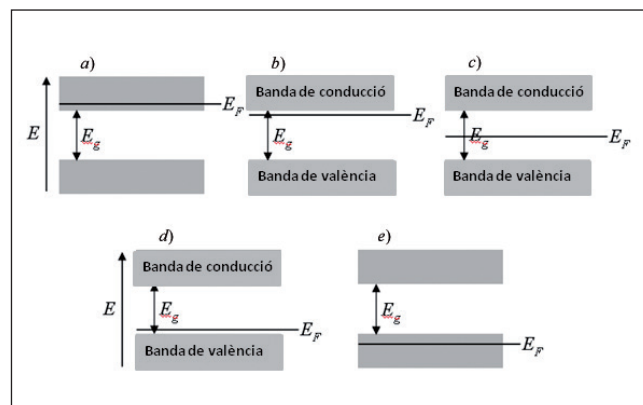


FIGURA 3. Diagrama d'energia de: a) un metall amb una funció de treball petita; b) un semiconductor de tipus n ; c) un aïllant; d) un semiconductor de tipus p ; e) un metall amb una funció de treball gran.

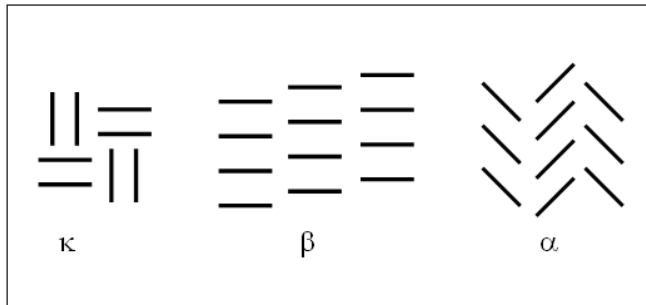


FIGURA 4. Esquemes de la disposició de les molècules de BEDT-TTF en tres polimorfis diferents de la sal $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$.

ment de les molècules és diferent, les bandes electròniques que es formen també són diferents, la qual cosa dona lloc a la variació de les propietats físiques. Per tant, és possible tenir propietats electròniques tan divergents com les d'aïllant o de superconductor en la mateixa sal. Aquest és el cas de la sal del bis(etilenditio)tetratriafulvàlè $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, on les fases κ i β són superconductores a baixa temperatura, mentre que la fase α és un aïllant per sota de 135 K (figura 4) [6].

De fet, les sals de BEDT-TTF que contenen ions trihalur formen una família molt interessant de sòlids moleculars que no només

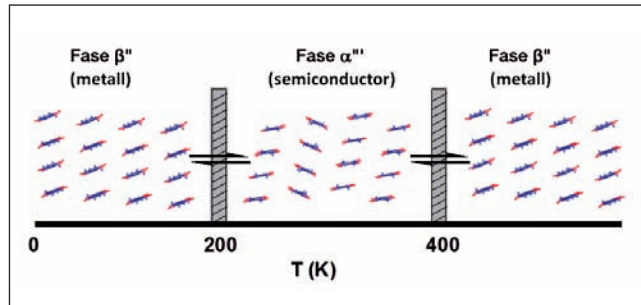


FIGURA 5. Representació esquemàtica de les transicions de fase de la sal $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Br}_{1,3}\text{I}_{1,1}\text{Cl}_{0,6}$ induïdes per la temperatura.

mostra un ric polimorfisme (almenys vuit modificacions cristal·lines), juntament amb una gran varietat de propietats físiques, sinó també moltes transicions de fase electrònica i estructuralment reversibles que poden ser induïdes per canvis de pressió i/o de temperatura.

Un exemple és la sal de fórmula $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Br}_{1,3}\text{I}_{1,1}\text{Cl}_{0,6}$, que presenta tres formes polimòrfiques cristal·lines (les fases α', α''' i β'') [7] i que, sorprenentment, és capaç d'adoptar la mateixa fase metàl·lica β'' tant a baixes ($T < 185$ K) com a altes ($T > 395$ K) temperatures [8]. Una representació esquemàtica

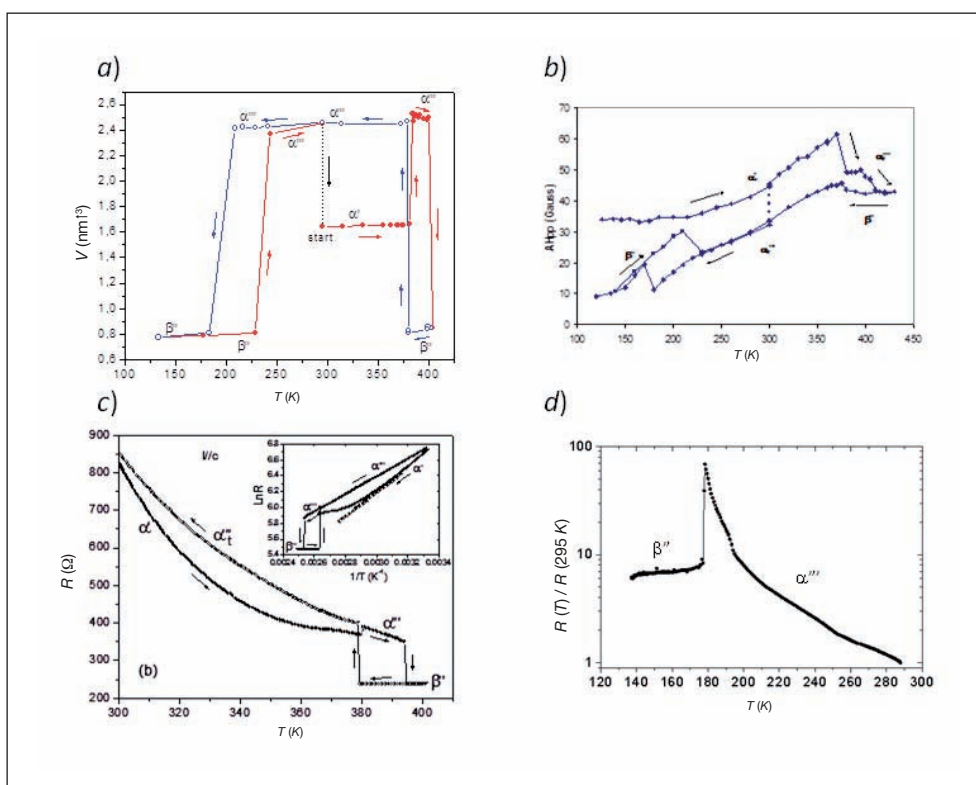


FIGURA 6. Dependència amb: a) la temperatura del volum de la cel·la unitat; b) la intensitat del senyal d'ESR; c) i d) la conductivitat de la sal $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Br}_{1,3}\text{I}_{1,1}\text{Cl}_{0,6}$.

del procés de canvi de polimorf, en què només una columna de molècules canvia la seva disposició respecte de les altres, es representa a la figura 5.

El polimorf α' es transforma en el polimorf α'' , que, al seu torn, es converteix en la fase metàl·lica β'' a baixa i a alta temperatura. Les transicions de fase es veuen clarament no només per la variació del volum de la cel·la cristal·logràfica amb la temperatura, sinó també en les propietats físiques, com la conductivitat i el magnetisme (figura 6).

Canvis subtils en la molècula donadora, com ara la substitució de sofre per seleni, poden promoure grans diferències en les propietats de transport. Tal és el cas de les sals del tetramiltetrafulvalè (TMTTF) i del tetramiltetraselenafulvalè (TMTSF), en les quals, amb el mateix contraïó i amb la mateixa estructura, el primer és semiconductor, mentre que el segon és metàl·lic. També petits canvis en la grandària i la forma del contraïó utilitzat per formar la sal d'ió radical amb un derivat de TTF determinat promou variacions en les propietats físiques. Així, la sal de TMTSF amb el contraïó ClO_4^- dóna un superconductor a baixa temperatura, mentre que amb el PF_6^- dóna un aïllant a baixa temperatura [9]. Les interaccions donadors-anions a través d'enllaços d'hidrogen febles són també responsables dels canvis en les propietats. També és possible combinar diferents propietats a la mateixa xarxa cristal·lina mitjançant la utilització de donadors quirals, amb la qual cosa s'obtenen conductors quirals [10], o bé amb l'ús d'anions amb propietats específiques, com és ara el cas dels anions magnètics, que donen lloc a compostos que són superconductors paramagnètics i ferromagnets metàl·lics [11].

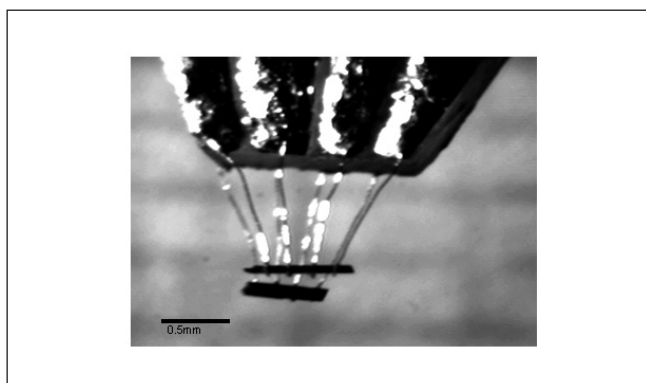


FIGURA 7. Fotografia d'un suport que permet mesurar $R(T)$ per a dues mostres simultàniament: dos cristalls en forma de placa estan units als elèctrodes de platí. Els cristalls tenen una longitud típica d'entre 0,5 i 1,5 mm.

Com que hi ha gairebé infinites possibilitats de canvi tant en la molècula orgànica com en el contraïó, podem dir que és possible preparar conductors moleculars amb propietats electròniques sintonitzades. Per tant, aquests materials electrònics moleculars són molt prometedors en el camp de l'electrònica, ja que es pot aconseguir el control sobre la propietat dels materials i el rendiment dels dispositius electrònics basats en ells.

No obstant això, els materials descrits anteriorment s'obtenen en petites quantitats en forma de cristalls petits i fràgils (figura 7), cosa que és un inconvenient per a les seves aplicacions tecnològiques.

Films conductors polimèrics bicapa

Per superar les limitacions tecnològiques dels cristalls individuals de conductors orgànics, és de gran importància la preparació de films compostos de dues capes (films BL), que consisteixen en una matriu polimèrica aïllant amb una capa conductora a la superfície formada per una xarxa nanocristalina de conductors orgànics. Aquests materials electrònics tenen un gran interès, ja que combinen les propietats electròniques dels metalls moleculars (conductivitat metàl·lica, superconductivitat, etc.) preservant, a la vegada, les favorables propietats de la matriu polimèrica (per exemple, flexibilitat, transparència i baixa densitat) [12].

La metodologia per preparar aquestes pel·lícules consisteix a preparar films d'uns 15 mm i homogenis d'un polímer (poli-carbonat, polietilè, etc.), amb un contingut al voltant d'un 2 % en massa del donador, i tractar la superfície amb vapors d'una solució de l'oxidant (I_2 , Br, IBr) en CH_2Cl_2 . D'aquesta forma, té

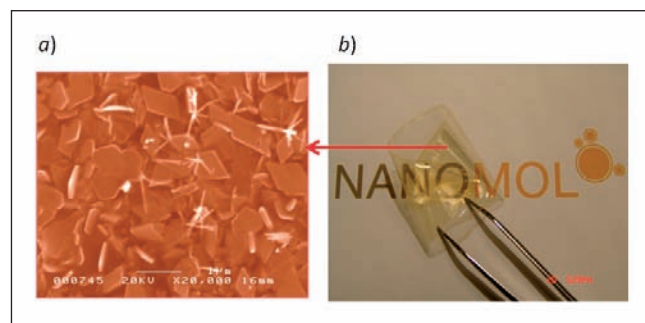


FIGURA 8. a) Imatge SEM de la capa superficial metàl·lica d'una pel·lícula que mostra la xarxa de nanocristalls de la sal $q\text{-(BET-TTF)}_2\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. b) Vista a través de la pel·lícula metàl·lica.

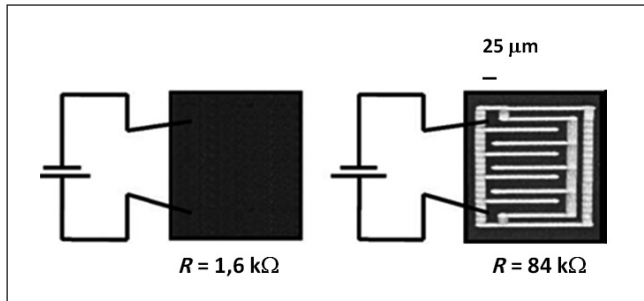


FIGURA 9. Imatge de circuits electrònics en què els films BL, abans de formar (esquerra) i després de formar (dreta) els patrons, s'utilitzen com a microresistències. Les zones clares a la figura de la dreta corresponen al dibuix fet amb el làser i són aïllants.

lloc una reacció química del donador amb l'oxidant en la superfície del polímer inflat pel dissolvent i es forma una capa de cristalls entrellaçats de la corresponent sal conductora. L'establiment de condicions òptimes pel pas de la preparació

del film BL que implica la reacció entre un derivat de TTF i l'halogen permet generar una pel·lícula molt transparent que conté una capa de nanocristalls altament orientats i ben connectats, com en l'exemple del material format amb policarbonat i la sal $q\text{-(BET-TTF)}_2\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (figura 8) [13].

En la majoria dels casos, les propietats de transport electrònic de les pel·lícules són les mateixes que les dels cristalls individuals i és possible, mitjançant l'elecció apropiada del donador i l'halogen, sintonitzar la conductivitat, podent anar des d'un comportament semiconductor fins a un de metàl·lic, i fins i tot s'han aconseguit pel·lícules superconductores [14].

La reacció d'oxidació de les sals del TTF amb halurs és un procés reversible amb la temperatura i s'ha aplicat en els films BL per tal de fer-hi patrons per escriptura directa amb una font de ca-

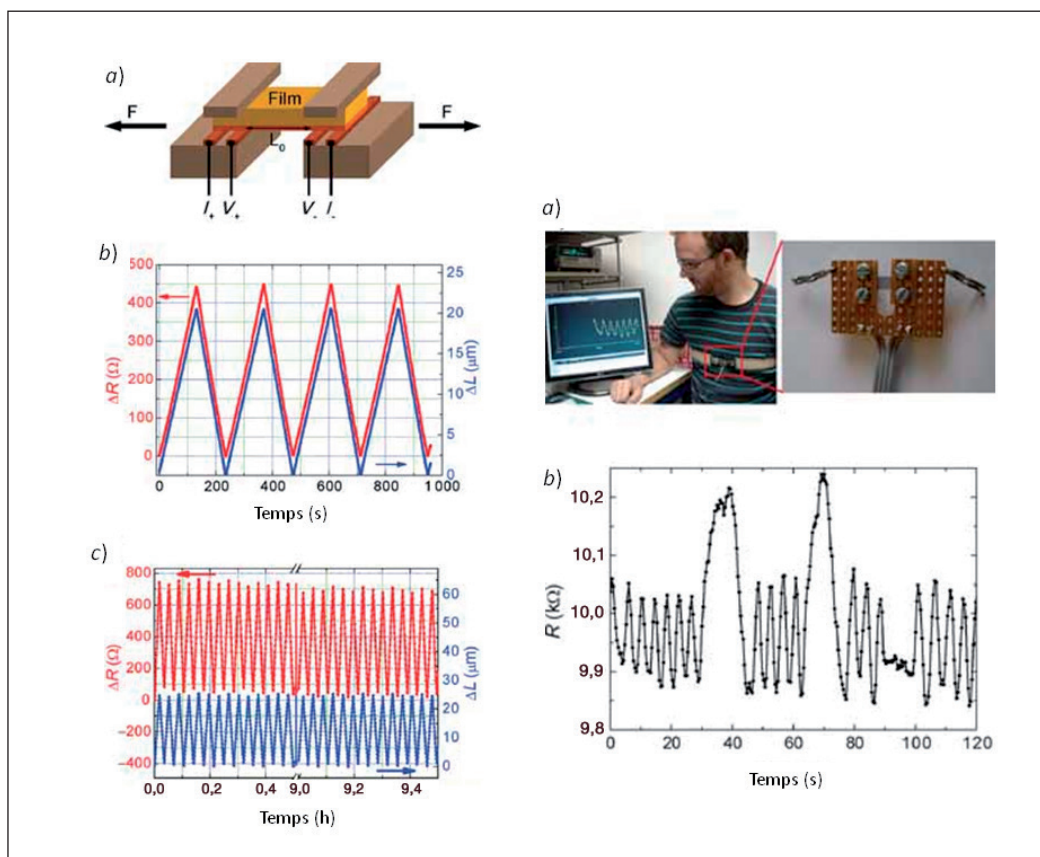


FIGURA 10. Esquerra: canvis en la resistència per al film BL format per policarbonat i la sal $b\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ en aplicar una tensió monoaxial. a) Representació esquemàtica de la configuració emprada per dur a terme els estudis de la influència de la tensió monoaxial en la resistència de les pel·lícules. b) Canvis de la resistència amb l'aplicació de quatre cicles d'elongacions monoaxials de 20 m realitzades a una velocitat de deformació de $0,15 \text{ ms}^{-1}$. c) Canvis de la resistència amb el temps per als primers i últims cicles d'una sèrie de dos-cents setanta cicles d'estiraments i arrossaments mostrant l'estabilitat i la reversibilitat de la resposta de resistència. Dreta: prototip de dispositiu per al monitoratge del ritme de respiració d'una persona. a) El dispositiu consta d'un tros de film amb una longitud de 5,5 mm i quatre contactes elèctrics que es connecta a un cinturó elàstic. Aquest cinturó elàstic es col·loca sobre el tòrax d'una persona i es mesura la resposta de resistència del sensor a la tensió provocada pel moviment de la respiració. b) Resposta de la resistència amb el temps obtinguda pel dispositiu dissenyat per monitorar el ritme de respiració d'una persona. Els dos valors de resistència cada vegada més grans i el període de temps en què la línia és plana entre dues oscil·lacions corresponen a períodes d'inspiracions profundes i d'aguantar la respiració, respectivament.

lor, com un raig làser, cosa que permet eliminar l'halogen de la sal. Així, les àrees tractades amb el làser són no conductores i es poden dibuixar circuits electrònics (figura 9) [15].

Els films BL, a diferència dels monocristalls, són aptes per fer dispositius, i hem desenvolupat fins ara sensors de pressió i tensió aprofitant la característica de cristalls tous que tenen els conductors orgànics. S'ha demostrat que és possible traduir els allargaments elàstics reversibles de la pel·lícula a les deformacions en la nanoescala dels components orgànics, la qual cosa dóna lloc a films amb una extrema sensibilitat als canvis de tensió amb respostes duradores, ràpides i completament reversibles (figura 10, esquerra) [16]. Amb prototips simples (figura 10, dreta) es demostra que aquests sensors són molt prometedors per a una àmplia gamma d'aplicacions. A més, es poden integrar en diferents substrats, com tèxtils i lentilles [17].

Transistors orgànics d'efecte de camp (OFET)

En el camp de l'electrònica orgànica [1,18], els transistors d'efecte camp orgànics (OFET) són tecnològicament molt interessants, ja que es fan servir com el principal component de circuits electrònics molt flexibles, lleugers i de baix cost. Les principals aplicacions possibles que s'estan a punt d'introduir al mercat són les etiquetes RFID, els sensors i les pantalles flexibles.

Un transistor d'efecte de camp es pot descriure com un dispositiu de tres terminals on el corrent que flueix a través d'un semiconductor unit a dos terminals (la font i el drenatge) es controla aplicant un voltatge a través d'un tercer terminal (la porta) (figura 11). Quan s'aplica un voltatge a la porta (V_G),

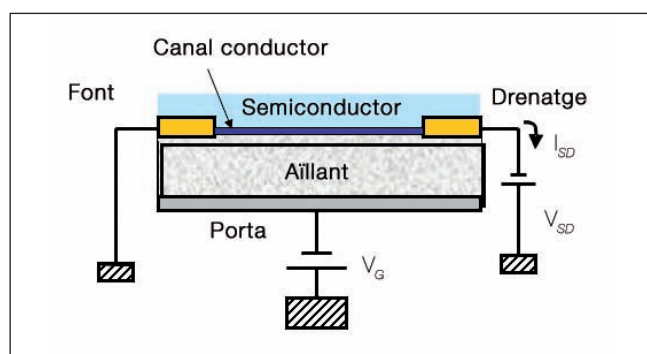


FIGURA 11. Configuració esquemàtica d'un dispositiu OFET.

aquest indueix un camp elèctric a través del dielèctric que fa que una capa de càrregues mòbils es pugui acumular a la interfície amb el semiconductor que ha estat dipositat a sobre. Amb l'aplicació d'un voltatge entre la font i el drenatge (V_{SD}), és possible mesurar el corrent entre aquests dos contactes (I_{SD}). En termes d'energia, el voltatge aplicat a la porta modificarà els nivells d'energia HOMO i LUMO del semiconductor orgànic. Depenent de la funció de treball dels elèctrodes en relació amb els nivells HOMO/LUMO, els electrons poden fluir a través dels orbitals que interaccionen i es forma un canal conductor entre la font i el drenatge.

En un dispositiu OFET, el semiconductor orgànic es dopa amb l'aplicació de voltatge a través de l'elèctrode de porta i, a mesura que augmenta el voltatge, es creen més portadors de càrrega. En treure el voltatge, el material es descarrega i no passa corrent. El material utilitzat com a semiconductor no només ha de permetre una gran mobilitat dels portadors de càrrega, sinó que també ha de tenir estabilitat en condicions ambientals i ha de ser fàcil de processar. Aquestes característiques es poden aconseguir amb els mateixos blocs moleculars de les sals de transferència de càrrega que s'han descrit abans i en les quals el dopatge és promogut per processos redox químics o electroquímics. L'exemple dels derivats de TTF s'aplica també per als OFET.

Com s'ha esmentat abans, la cristallització dels derivats de TTF es regeix per l'apilament π - π , que permet, juntament amb les interaccions S...S, una transferència electrònica intermolecular responsable de les seves propietats de transport. D'altra banda, els derivats de TTF són generalment solubles en diversos dissolvents, són fàcils de modificar químicament i són bons donadors d'electrons donant lloc per oxidació a cations radicals estables a l'aire. Com a conseqüència, aquestes molècules també són bones per a la preparació d'OFET, i s'han preparat dispositius OFET basats en TTF amb molt bones característiques de mobilitat i d'estabilitat [19]. Els dispositius OFET s'han preparat tant per evaporació del semiconductor com partint de dissolucions fent films per recobriment per rotació (*spin-coating*) o cristallització sobre els elèctrodes ja preparats.

El millor rendiment s'ha aconseguit per als dispositius basats en un cristall de ditiofè-tetratriafulvalè (DT-TTF) obtingut de forma molt senzilla. La tècnica de preparació del dispositiu es basa a deixar evaporar lentament a temperatura ambient una gota de la solució de TTF dipositada sobre els elèctrodes que

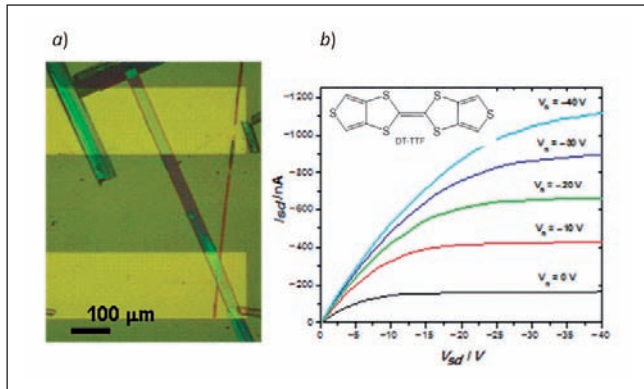


FIGURA 12. a) Cristall de DT-TTF format sobre elèctrodes d'or. b) Característiques I_{sd} versus V_{sd} a diferents V_g per a un cristall de DT-TTF.

formen part del dispositiu fent possible la cristal·lització del compost. Aquesta tècnica es coneix com a *drop-casting*.

Les mesures elèctriques realitzades en els cristalls de DT-TTF són típiques d'un semiconductor de tipus p , és a dir, a mesura que s'aplica un V_g més negatiu, més forats (càrregues positives) són induïts en el semiconductor i la conductivitat augmenta (figura 12b) [20]. La mobilitat és de l'ordre d' $1\text{--}3\text{ cm}^2/\text{Vs}$, amb una relació $on/off > 10^6$; aquesta mobilitat és de l'ordre de la del silici amorf, que s'utilitza àmpliament en les cel·les solars i pantalles planes. Quan s'utilitza com a elèctrode un

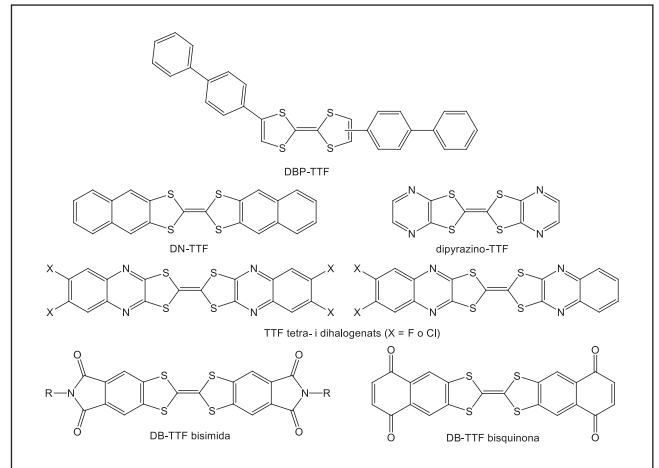


FIGURA 13. Diverses molècules de la família del TTF emprades com a semiconductors en OFET.

metall orgànic, el TTF-TCNQ, s'arriba a una mobilitat mitjana de $6,2\text{ cm}^2/\text{Vs}$, que és una de les mobilitats més altes descrites per a un semiconductor orgànic que no es basi en derivats de pentacè [21].

A la figura 13 es mostren alguns dels TTF que s'han emprat per a la preparació d'OFET utilitzant tècniques d'evaporació. S'han preparat OFET basats en pel·lícules primes del DBP-TTF, dipirazino-TTF i DN-TTF, que presenta un comportament tipus p ,

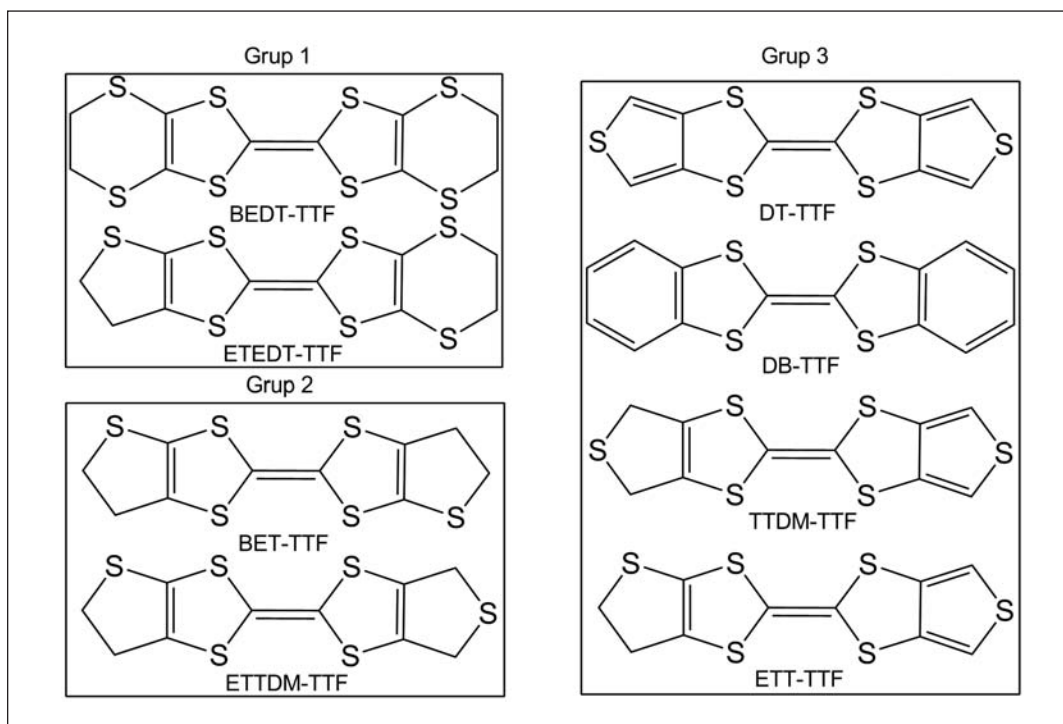


FIGURA 14. Estructura molecular dels TTF utilitzats per a la preparació d'OFET basats en monocristalls obtinguts a partir de solució.

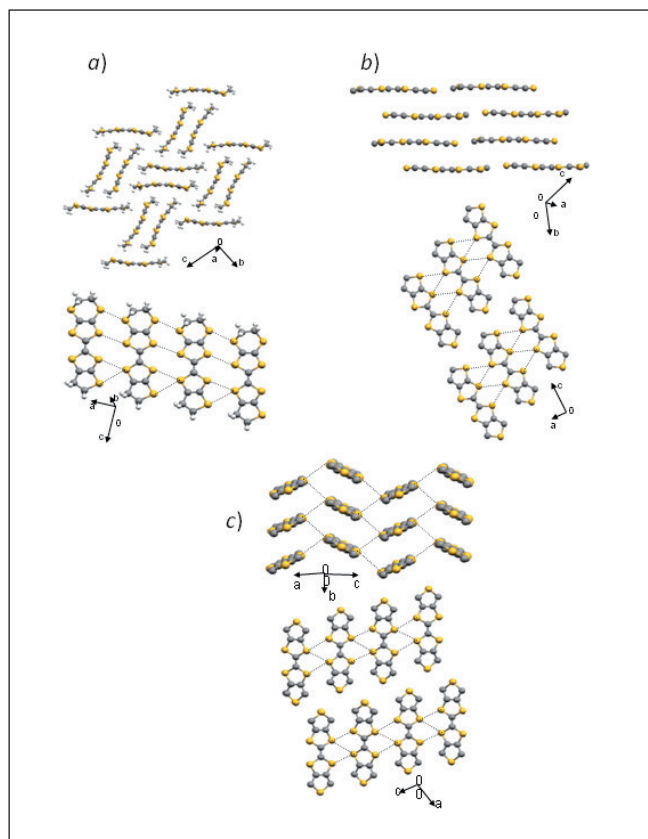


FIGURA 15. Estructures cristal·lines dels donadors dissimètrics: a) ETEDT-TTF, característic del grup 1; b) ETTDM-TTF, característic del grup 2, i c) TTDM-TTF, característic del grup 3.

l'esperat per a una molècula donadora, amb bones mobilitats de l'ordre de $0,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Les preparades amb els derivats dibenzotetratriafulvalens bisimides han donat mobilitats de $0,22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [22]. La incorporació dels grups imides a l'esquelet de TTF implica una disminució de l'energia de l'orbital HOMO, que es tradueix en una major estabilitat d'aquests dispositius enfront de l'oxigen [23]. També s'ha estudiat l'efecte de la introducció de grups (electroattractants) en derivats de TTF, cosa que fa que l'orbital LUMO tingui una energia més alta, i s'ha observat que les pel·lícules preparades a partir de derivats de TTF tetrahalogenats presenten un comportament tipus *n*, amb mobilitats de l'ordre de $0,11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [22b]. Amb la funcionalització dels TTF amb ftalimides fluorades [23b] i quinones [24], s'ha aconseguit modificar els orbitals HOMO i LUMO, de manera que s'ha aconseguit tenir un comportament ambipolar amb mobilitats de l'ordre de $2,0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ tant per als electrons com per als forats.

Amb l'objectiu d'establir una correlació estructura-mobilitat, es van preparar dispositius basats en cristalls de vuit TTF dife-

rents [25]. Els diferents compostos es van agrupar segons les seves característiques estructurals. A la figura 14 es presenten els tres grups diferenciats: grup 1) bis(etilendio)tetratriafulvalè (BEDT-TTF) i (etilendio)(etilendio)tetratriafulvalè (ETEDT-TTF); grup 2) bis(etilendio)tetratriafulvalè (BET-TTF) i (etilendio)(tiodimetilen)tetratriafulvalè (ETDM-TTF), i grup 3) ditiòfetetratriafulvalè (DT-TTF), (tiofè)(tiodimetilen)tetratriafulvalè (TTDM-TTF), (dibenzo)tetratriafulvalè (DB-TTF) i (etilendio)(tiofè)tetratriafulvalè (ETT-TTF).

Com podem veure a la figura 15, les molècules que formen el grup 1 no són planes i s'organitzen formant dímers, que presenten contactes S...S laterals al llarg de l'eix *a* formant cadenes, les quals es troben perpendiculars les unes amb les altres. Les molècules del grup 2 formen cadenes de molècules quasi planes i s'empaqueten en capes desplaçades les unes respecte de les altres. Finalment, les molècules del grup 3 cristal·litzen formant apilaments de molècules quasi planes al llarg de l'eix *b*, amb una distància curta entre molècules ($3,56 \text{ \AA}$ en el cas del DT-TTF), que presenten un bon solapament dels orbitals π .

Els millors resultats es varen obtenir amb els compostos del grup 3. Es va obtenir una mobilitat màxima d' $1,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ i una relació *on/off* de 7×10^5 per a un cristall de DT-TTF i d' $1,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ per a un cristall de DB-TTF.

Les diferències en la mobilitat dins de cada grup cristal·logràfic podrien estar influenciades per les respectives diferències lleus en les distàncies S...S. No obstant això, hem d'assenyalar que els dispositius basats en les molècules que presenten més desordre en la seva estructura a causa de la menor simetria de les molècules exhibeixen mobilitats més pobres. De fet, dins del grup 3, l'augment del desordre (DT-TTF = DB-TTF < TTDM-TTF < ETT-TTF) concorda amb la disminució dels valors de mobilitat trobats. Una tendència similar s'observa per a les molècules dins dels grups 1 i 2 [25].

A temperatura ambient, la mobilitat de càrrega dels materials semiconductors es descriu sovint per un procés de transport per salt, que està determinat per dos paràmetres principals: 1) l'acoblament electrònic entre molècules adjacents (integral de transferència), que necessita ser maximitzat, i 2) l'energia de reorganització, que ha de ser petita per a un transport de càrrega eficient. Es varen realitzar càlculs d'aquests dos paràmetres en totes les molècules dels tres grups estudiats i es va trobar que els resultats experimentals correlacionaven bé amb

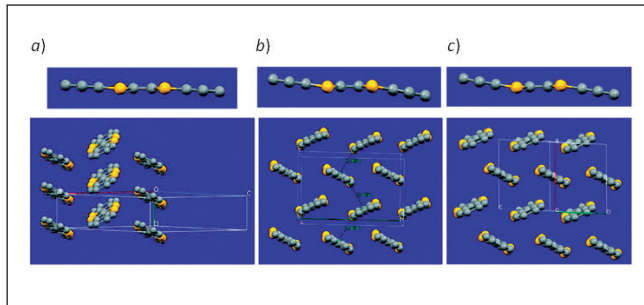


FIGURA 16. Vista d'una molècula de DB-TTF al llarg de la dimensió més curta i de l'estructura cristal·lina de: a) la fase α ; b) la fase β , i c) la fase δ .

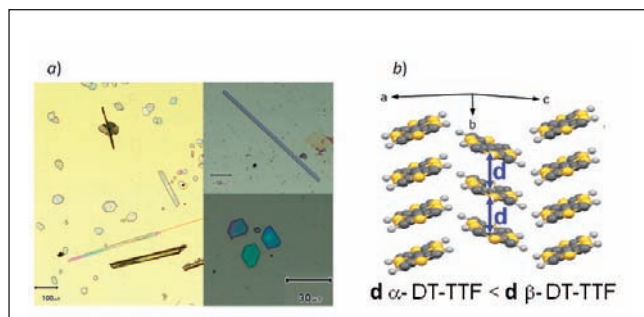


FIGURA 17. a) Imatge dels cristalls de la fase α i β del DT-TTF. b) Estructura cristal·lina del DT-TTF.

els càlculs, és a dir, els materials que mostren una mobilitat major tenen una energia de reorganització menor i la integral de transferència més gran [20b, 25]. Aquest resultat és de gran importància per al futur disseny de nous materials. A més, els càlculs posteriors van demostrar que els valors d'energia de reorganització depenen en gran mesura de l'estructura cristal·lina i, per tant, el fet d'investigar el paper de les interaccions intermoleculars en cristalls de semiconductors és crucial per entendre les seves propietats de transport [26].

D'acord amb això, s'està estudiant cada vegada més l'efecte del polimorfisme dels semiconductors en les propietats dels corresponents OFET [27]. Per exemple, l'estudi de diferents polimorfos de DB-TTF i DT-TTF indica que les seves propietats com a OFET varien considerablement amb el tipus de polimorf [28]. Així, en el cas del DB-TTF, els transistors basats en cristalls de la fase α tenen una mobilitat de càrrega molt alta, d'1 cm^2/Vs , mentre que els basats en la fase β tenen una mobilitat de 0,06 cm^2/Vs .

El DT-TTF també dona lloc a dos polimorfos que, en aquest cas, es diferencien per la seva morfologia. Així, quan el DT-TTF cristal·litza en una superfície a partir d'una solució de toluè o diclorobenzè, es formen plaquetes de forma hexagonal, fase β , i agulles de la fase α (figura 17a). Curiosament, l'estructura

cristal·lina de les dues fases és molt similar. Les molècules formen apilaments π al llarg de l'eix b seguint una estructura d'espina de peix amb l'eix llarg inclinat gairebé 20° respecte a l'eix c , on es maximitzen les interaccions π - π (figura 17b). L'única diferència és que la distància entre molècules adjacents al llarg de la direcció d'apilament és més gran per a β -DT-TTF i, per tant, l'acoblament electrònic serà més petit. Aquesta petita diferència té una gran influència en les propietats del semiconductor, ja que els dispositius basats en la fase α tenen una mobilitat un ordre de magnitud superior als que estan basats en la fase β [29].

Conclusions

Com a conclusió general, podem dir que escollint molècules amb les característiques electròniques i estructurals apropiades es poden obtenir materials amb un ampli ventall de propietats electròniques. Concretament, en aquest article, hem vist que la família dels tetratriafulvalens és molt adequada per obtenir aquests materials. D'altra banda, és també molt important el processament d'aquests materials per tal d'assolir dispositius amb diferents funcions d'una forma senzilla i que pugui ser traslladada al sector productiu.

Agraïments

Aquest treball ha estat possible gràcies a la valuosa col·laboració de molts estudiants i companys de treball del grup NANOMOL i d'altres institucions. La majoria d'ells apareixen en les referències, però vull expressar un reconeixement especial a M. Mas-Torrent, E. Ribera, J. Tarrés, E. Laukhina, V. Laukhin, R. Pfatner, S. Bromley, P. Hadley i J. Veciana. També vull agrair el suport financer de diverses agències: DGI Espanya CTQ2006-06333/BQU i 2010-19501/BQU, EU 6PM NAIMO i 7PM ONE-P i Fumassec, DGR Catalunya, 2005SGR00362 i 2009SGR00516.

Referències

- [1] BENDIKOV, M.; WUDL, F.; PEREPICHKA, F. «Tetratriafulvalenes, oligoacenes, and their buckminsterfullerene derivatives: the brick and mortar of organic electronics». *Chem. Rev.*, núm. 104 (2004), p. 4891-4947.

- [2] a) WILLIAMS, J. M.; FERRARO, J. R.; THORN, R. J.; CARLSON, K. D.; GEISER, U.; WANG, H. H.; KINI, A. M.; WHANGBO, M.-H. (ed.). *Organic superconductors (including fullerenes) synthesis, structure, properties, and theory*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1992. b) ISHIGURO, T.; YAMAJI, K.; SAITO, G. (ed.). *Organic superconductors*. Nova York: Springer-Verlag, 1998. c) VECIANA, J.; ROVIRA, C.; AMABILINO, D. B. (ed.). *Supramolecular engineering of synthetic metallic materials: conductors and magnets*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. d) *Chem. Rev.*, vol. 104, núm. 11 (2004): *Molecular conductors*.
- [3] YAMADA, J.-I.; SUGIMOTO, T. (ed.). *TTF chemistry, fundamentals and applications of tetrathiafulvalene*. Tôquio: Kodansha & Springer, 2004.
- [4] JEROME, D.; MAZAUD, A.; RIBAUT, M.; BECHGAARD, K. «Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)₂PF₆». *J. Phys. Lett.*, núm. 41 (1980), p. L96-L98.
- [5] BATALI, P.; BOUBEKEUR, K.; FOURMIGUÉ, M.; GABRIEL, J.-C. «Electrocrystallization, an invaluable tool for the construction of ordered electroactive molecular solids». *Chem. Mater.*, núm. 10 (1998), p. 3005-3015.
- [6] SHIBAEVA, R. P.; YAGUBSKII, E. B. «Molecular conductors and superconductors based on trihalides of BEDT-TTF and some of its analogues». *Chem. Rev.*, núm. 104 (2004), p. 5347-5378.
- [7] LAUKHINA, E.; VIDAL-GANCEDO, J.; KHASANOV, S.; TKACHEVA, V.; ZORINA, L.; SHIBAEVA, R.; SINGLETON, J.; WOJCIECHOWSKI, R.; ULANSKI, J.; LAUKHIN, V.; VECIANA, J.; ROVIRA, C. «A new organic conductor and a novel structural phase transition in the BEDT-TTF trihalide family». *Adv. Mater.*, núm. 12 (2000), p. 1205-1210.
- [8] LAUKHINA, E.; VIDAL-GANCEDO, J.; LAUKHIN, V.; VECIANA, J.; CHUEV, I.; TKACHEVA, V.; WURST, K.; ROVIRA, C. «Multistability in a BEDT-TTF based molecular conductor». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 125 (2003), p. 3948-3953.
- [9] JEROME, D. «The physics of organic superconductors». *Science*, núm. 252 (1991), p. 1509-1514.
- [10] POP, F.; AUBAN-SENZIER, P.; CANADELL, E.; RIKKEN, G. L. J. A.; AVARVARI, N. «Electrical magnetochiral anisotropy in a bulk chiral molecular conductor». *Nature Commun.*, núm. 5 (2014). DOI: 10.1038/ncomms4757.
- [11] CORONADO, E.; DAY, P. «Magnetic molecular conductors». *Chem. Rev.*, núm. 104 (2004), p. 5419-5448.
- [12] a) JESZKA, J. K.; TRACZ, A. «A new method of growing crystalline networks in polymer matrices by simultaneous CT complex formation and *in situ* crystallization». *Polym. Adv. Technol.*, núm. 3 (1992), p. 139-142. b) LAUKHINA, E.; ROVIRA, C.; ULANSKI, J. «Organic metals as active components in surface conducting semi-transparent films». *Synthetic Metals*, núm. 121 (2001), p. 1407-1408. c) HANEDA, A.; TRACZ, A.; SAITO, G.; YAMOCHI, H. «Continuous and discontinuous water release/intake of (BEDO-TTF)₂Br(H₂O)₃ micro-crystals embedded in polymer film». *J. Mater. Chem.*, núm. 21 (2011), p. 1621-1626. d) LEBEDEV, V.; LAUKHINA, E.; MORENO-CALVO, E.; ROVIRA, C.; LAUKHIN, V.; IVANOV, I.; DOLOTOV, S. M.; TRAVEN, V. F.; CHERNYSHEV, V. V.; VECIANA, J. «A new (TTF)₁₁I₈ organic molecular conductor: from single crystals to flexible all-organic piezoresistive films». *J. Mater. Chem.*, núm. C2 (2014), p. 139-146.
- [13] MAS-TORRENT, M.; LAUKHINA, E.; ROVIRA, C.; VECIANA, J.; TKACHEVA, V.; ZORINA, L.; KHASANOV, S. «New transparent metal-like bilayer composite films with high conducting layers of the θ -(BET-TTF)₂Br · 3H₂O nanocrystals». *Adv. Funct. Mater.*, núm. 4 (2001), p. 299-303.
- [14] a) LAUKHINA, E.; MERZHANOV, V. A.; PESOTSKII, S. I.; KHOMENKO, A. G.; YAGUBSKII, E. B.; ULANSKI, J.; KRYSZEWSKI, M.; JESZKA, J. K. «Superconductivity in reticulate doped polycarbonate films, containing (BEDT-TTF)₂I₃». *Synth. Met.*, núm. 70 (1995), p. 797-800. b) LAUKHINA, E.; ULANSKI, J.; KHOMENKO, A. G.; PESOTSKII, S. I.; TKACHEV, V.; ATOVMYAN, L.; YAGUBSKII, E. B.; ROVIRA, C.; VECIANA, J.; VIDAL-GANCEDO, J.; LAUKHIN, V. «Systematic study of the (ET)₂I₃ reticulate doped polycarbonate film: structure, ESR, transport properties and superconductivity». *J. Phys. I France*, núm. 7 (1997), p. 1665-1675.
- [15] MAS-TORRENT, M.; LAUKHINA, E.; LAUKHIN, V.; CREELY, C. M.; PETROV, D.; ROVIRA, C.; VECIANA, J. «Direct micro-patterning of TTF-based organic conductors on flexible substrates». *J. Mater. Chem.*, núm. 16 (2006), p. 543-545.
- [16] LAUKHINA, E.; PFATTNER, R.; FERRERAS, L.; GALLI, S.; MAS-TORRENT, M.; MASCIOCCHI, N.; LAUKHIN, V.; ROVIRA, C.; VECIANA, J. «Ultrasensitive piezoresistive all-organic flexible thin films». *Adv. Mater.*, núm. 22 (2010), p. 977-981.
- [17] a) FERRERAS, L.; PFATTNER, R.; MAS-TORRENT, M.; LAUKHINA, E.; LÓPEZ, L.; LAUKHIN, V.; ROVIRA, C.; VECIANA, J. «Highly piezoresistive textiles based on a soft conducting charge transfer salt». *J. Mater. Chem.*, núm. 21 (2011), p. 637-640. b) LAUKHIN, V.; SÁNCHEZ, I.; MOYA, A.; LAUKHINA, E.; MARTIN, R.; USSA, F.; ROVIRA, C.; GUIMERA, A.; VILLA, R.; AGUILÓ, J.; PASTOR, J.-C.; VECIANA, J. «Non-invasive intraocular pressure monitoring with a contact lens engineered with a nanostructured polymeric sensing film». *Sensors & Actuators: A*, núm. 170 (2011), p. 36-43.
- [18] a) KLAUK, H. (ed.). *Organic electronics, materials, manufacturing and applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006. b) *Chem. Rev.*, vol. 107, núm. 4 (2007): *Organic electronics and optoelectronics*. c) KLAUK, H. «Organic thin-film transistors». *Chem. Soc. Rev.*, núm. 39 (2010),

- p. 2643–2666. d) TORSI, L.; MAGLIULO, M.; MANOLI, K.; PALAZZO, G. «Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review». *Chem. Soc. Rev.*, núm. 42 (2013), p. 8612–8628.
- [19] MAS-TORRENT, M.; ROVIRA, C. «Tetrathiafulvalene derivatives for organic field effect transistors». *J. Mater. Chem.*, núm. 16 (2006), p. 433–437.
- [20] a) MAS-TORRENT, M.; DURKUT, M.; HADLEY, P.; RIBAS, X.; ROVIRA, C. «High mobility of dithiophene-tetrathiafulvalene single-crystal organic field effect transistors». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 126 (2004), p. 984–985. b) BROMLEY, S. T.; MAS-TORRENT, M.; HADLEY, P.; ROVIRA, C. «Importance of intermolecular interactions in assessing hopping mobilities in organic field effect transistors: pentacene versus dithiophene-tetrathiafulvalene». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 126 (2004), p. 6544–6545.
- [21] PFATTNER, R.; MAS-TORRENT, M.; MORENO, C.; PUIGDOLLERS, J.; ALCUBILLA, R.; BILOTTI, I.; VENUTI, E.; BRILLANTE, A.; LAUKHIN, V.; VECIANA, J.; ROVIRA, C. «Organic metal – organic semiconductor blended contacts in single crystal field-effect transistors for a significant improvement of the device performance». *J. Mater. Chem.*, núm. 22 (2012), p. 16011–16016.
- [22] a) NARASO; NISHIDA, J.-I.; ANDO, S.; YAMAGUCHI, J.; ITAKA, K.; KOINUMA, H.; TADA, H.; TOKITO, S.; YAMASHITA, Y. «High-performance organic field-effect transistors based on π -extended tetrathiafulvalene derivatives». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 127 (2005), p. 10142–10143. b) NARASO; NISHIDA, J.-I.; KUMAKI, D.; TOKITO, S.; YAMASHITA, Y. «High performance *n*- and *p*-type field-effect transistors based on tetrathiafulvalene derivatives». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 128 (2006), p. 9598–9599.
- [23] a) GAO, X.; WANG, Y.; YANG, X.; LIU, Y.; QIU, W.; WU, W.; ZHANG, H.; QI, T.; LIU, Y.; LU, K.; DU, C.; SHUAI, G.; YU, G.; ZHU, D. «Dibenzotetrathiafulvalene bisimides: new building blocks for organic electronic materials». *Adv. Mater.*, núm. 19 (2007), p. 3037–3039. b) OTÓN, F.; PFATTNER, R.; PAVLICA, E.; OLIVIER, Y.; MORENO, C.; PUIGDOLLERS, J.; BRATINA, G.; CORNIL, J.; FONTRDONA, X.; MAS-TORRENT, M.; VECIANA, J.; ROVIRA, C. «Electron-withdrawing substituted tetrathiafulvalenes as ambipolar semiconductors». *Chem. Mater.*, núm. 23 (2011), p. 851–861.
- [24] OTÓN, F.; PFATTNER, R.; PAVLICA, E.; OLIVIER, Y.; BRATINA, G.; CORNIL, J.; PUIGDOLLERS, J.; ALCUBILLA, R.; FONTRDONA, X.; MAS-TORRENT, M.; VECIANA, J.; ROVIRA, C. «Electronic and structural characterisation of a tetrathiafulvalene compound as potential candidate for ambipolar transport properties». *CrystEngComm.*, núm. 13 (2011), p. 6597–6600.
- [25] a) MAS-TORRENT, M.; HADLEY, P.; BROMLEY, S. T.; RIBAS, X.; TARRÉS, J.; MAS, M.; MOLINS, E.; VECIANA, J.; ROVIRA, C. «Correlation between crystal structure and mobility in organic field-effect transistors based on single crystals of tetrathiafulvalene derivatives». *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 126 (2004), p. 8546–8553. b) MAS-TORRENT, M.; HADLEY, P.; BROMLEY, S. T.; CRIVILLERS, N.; VECIANA, J.; ROVIRA, C. «Single-crystal organic field-effect transistors based on dibenzo-tetrathiafulvalene (DB-TTF)». *Appl. Phys. Lett.*, núm. 86 (2005), p. 012110.
- [26] MAS-TORRENT, M.; ROVIRA, C. «The role of molecular order and solid-state structure in organic field-effect transistors (OFETs)». *Chem. Rev.*, núm. 111 (2011), p. 4833–4856.
- [27] GIRI, G.; LI, R.; SMILGIES, D.-M.; LI, E. Q.; DIAO, Y.; LENN, K. M.; CHIU, M.; LIN, D. W.; ALLEN, R.; REINSPACH, J.; MANNSFELD, S. C. B.; THORODDSEN, S. T.; CLANCY, P.; BAO, Z.; AMASSIAN, A. «One-dimensional self-confinement promotes polymorph selection in large-area organic semiconductor thin films». *Nature Commun.*, núm. 5 (2014). DOI: 10.1038/ncomms4573.
- [28] a) BRILLANTE, A.; BILOTTI, I.; VALLE, R. G. D.; VENUTI, E.; MILITA, S.; DIONIGI, C.; BORGATTI, F.; LAZAR, A. N.; BISCARINI, F.; MAS-TORRENT, M.; OXTOBY, N. S.; CRIVILLERS, N.; VECIANA, J.; ROVIRA, C.; LEUFGEN, M.; SCHMIDT, G.; MOLENKAMP, L. W. «The four polymorphic modifications of the semiconductor dibenzo-tetrathiafulvalene». *CrystEngComm.*, núm. 10 (2008), p. 1899–1909. b) BRILLANTE, A.; BILOTTI, I.; VALLE, R. G. D.; VENUTI, E.; MAS-TORRENT, M.; ROVIRA, C.; YAMASHITA, Y. «Phase recognition by lattice phonon Raman spectra: the triclinic structure of the organic semiconductor dibenzo-tetrathiafulvalene». *Chem. Phys. Lett.*, núm. 523 (2012), p. 74–77.
- [29] PFATTNER, R.; MAS-TORRENT, M.; BILOTTI, I.; BRILLANTE, A.; MILITA, S.; LISCIÒ, F.; BISCARINI, F.; MARSZALEK, T.; ULANSKI, J.; NOSAL, A.; GAZICKI-LIPMAN, M.; LEUFGEN, M.; SCHMIDT, G.; MOLENKAMP, L. W.; LAUKHIN, V.; VECIANA, J.; ROVIRA, C. «High-performance single crystal organic field-effect transistors based on two dithiophene-tetrathiafulvalene (DT-TTF) polymorphs». *Adv. Mater.*, núm. 22 (2010), p. 4198–4203.



C. Rovira

Concepció Rovira és doctora en química per la Universitat de Barcelona i professora d'investigació del CSIC a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona. Les seves àrees d'interès són els materials moleculars funcionals i la nanociència molecular, en particular, en el camp de l'electrònica molecular, l'enginyeria cristal·lina, la química supramolecular, els processos de transferència electrònica i el magnetisme molecular. És membre de diferents comitès científics de revistes i congressos internacionals i té quatre premis nacionals i internacionals, entre els quals destaquen el Premi Ciamician-González de la Societat Chimica Italiana (2009) i el premi 2013 IUPAC Distinguished Women in Chemistry and Chemical Engineering.