

MATERIALES MOLECULARES Y POLÍMEROS PARA ELECTRÓNICA ORGÁNICA: ¿QUÉ CARACTERÍSTICAS SON DESEABLES EN UN SEMICONDUCTOR ORGÁNICO?

Rocío Ponce Ortiz, UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



Escuela Nacional de Materiales Moleculares

Presentación

Tesis Doctoral realizada en “Grupo de Espectroscopía Molecular de Materiales Moleculares para Electrónica Orgánica”. Universidad de Málaga

Directores: **J. Teodomiro López Navarrete**
V. Hernández Jolín
J. Casado Cordón



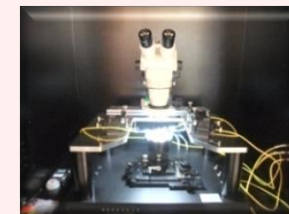
Postdoc (Marie Curie IOF) realizado en el grupo del Prof. **Tobin J. Marks**: Premio Príncipe de Asturias de Investigación Científica y Técnica 2008. **Northwestern University**.

- Línea investigación: Electrónica Orgánica.

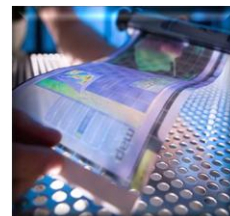


Año retorno IOF en “Grupo de Espectroscopía Molecular de Materiales Moleculares para Electrónica Orgánica”, UMA.
Ramón y Cajal (2013) en “Grupo de Espectroscopía Molecular de Materiales Moleculares para Electrónica Orgánica”, UMA.

**NUEVO
 LABORATORIO DE
 FABRICACIÓN DE
 DISPOSITIVOS**



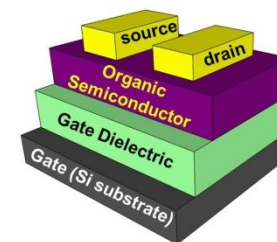
Guión Seminario



1. Introducción a Electrónica Orgánica

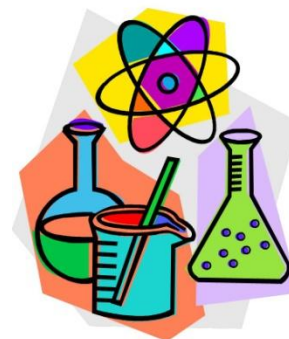
2. Introducción a Transistores de Efecto Campo

- a. Arquitectura de los OFETs
- b. Funcionamiento



3. Características deseables para los semiconductores orgánicos

- a. Ejemplos sacados de bibliografía
- b. Ejemplos de mi investigación



Introducción a Electrónica Orgánica

Electrónica Orgánica: Área de investigación dirigida al desarrollo de dispositivos electrónicos de nueva generación (OFETs, OLEDs, OPVs). Se basa en la utilización de moléculas orgánicas y polímeros.



Ventajas y Desventajas de los Materiales Moleculares:

VENTAJAS

Materiales ligeros
Flexibilidad mecánica
Fácil modificación química
Procesado económico (impresión)

DESVENTAJAS

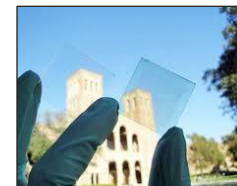
Baja cristalinidad
En general menor movilidad que los sistemas inorgánicos
Baja estabilidad: Degradación
Tiempos de vida cortos



Televisores comerciales basados en OLEDs

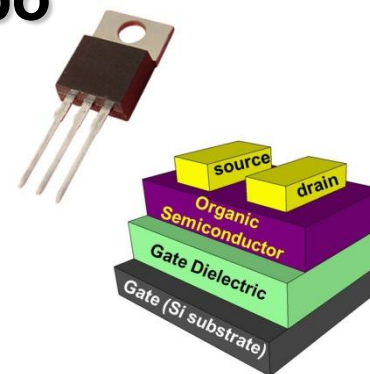
Aplicaciones:

Fuentes de energías renovables económicas
Electrónica flexible de baja energía
Aplicaciones militares
Electrónica y fotónica transparente
Nueva tecnología del futuro

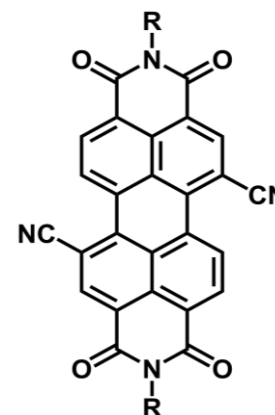
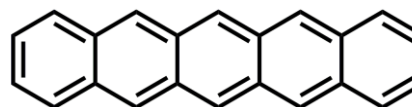
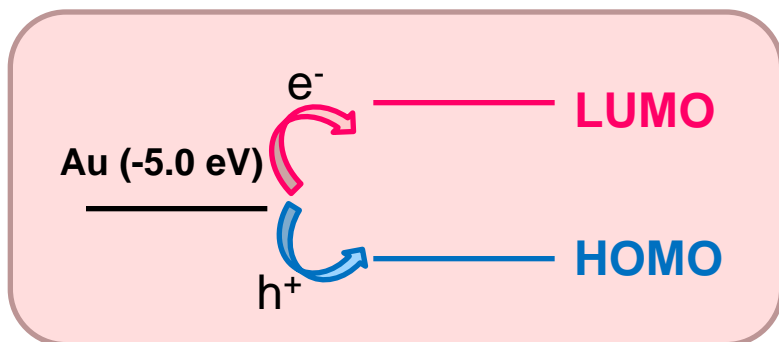
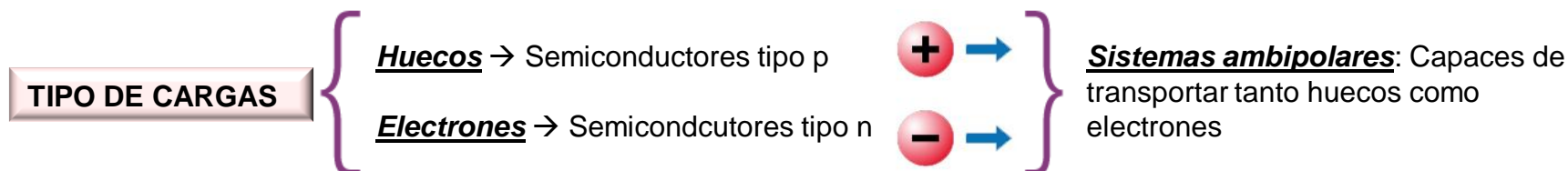


Introducción a Transistores de Efecto Campo

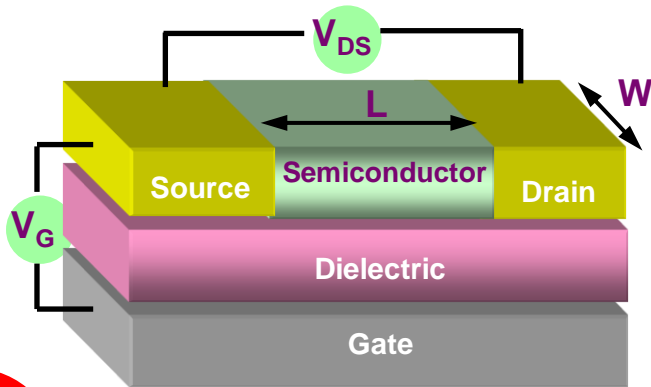
Transistor de efecto campo: Los FETs son las piezas básicas de los circuitos integrados. Estos dispositivos se basan en la inducción de un campo eléctrico que controla y modula la conductividad de un material semiconductor. Un OFET es un transistor de efecto campo en el que la lámina semiconductor es un material orgánico.



Está formado por tres electrodos: Puerta (Gate) y electrodos fuente y sumidero (Source/Drain).

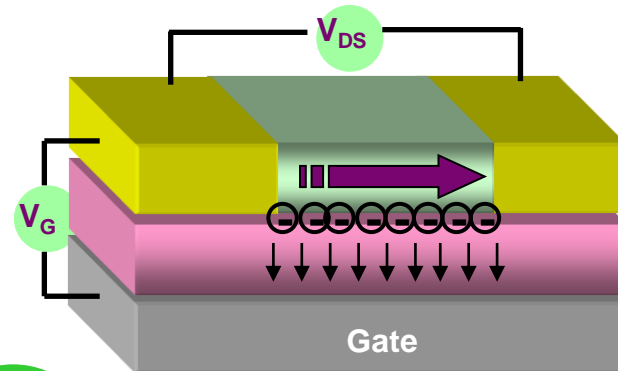


Introducción a Transistores de Efecto Campo



OFF
 $V_G = 0$

Hay muy poca densidad de carga en el canal semiconductor: $I_{DS} \approx 0$



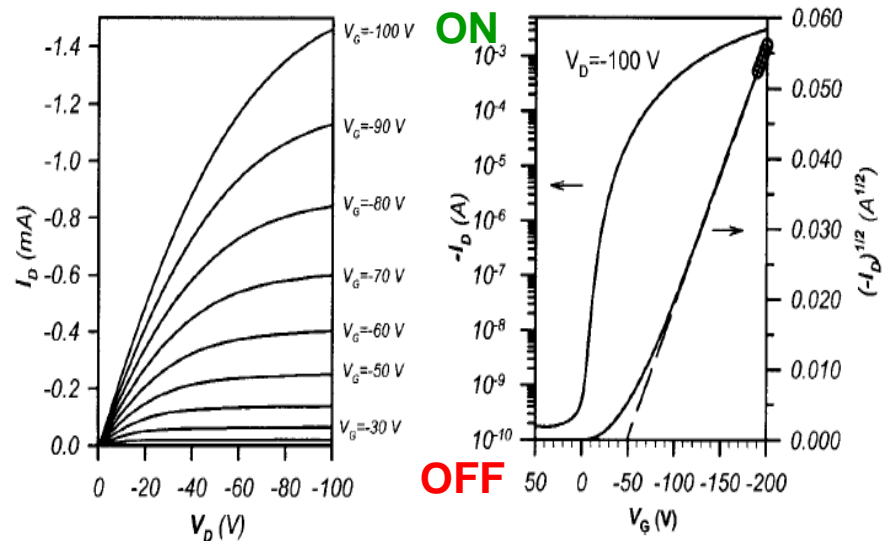
ON
 $V_G \neq 0$

Se induce una densidad de carga en el canal semiconductor: $I_{DS} \neq 0$

Parámetros importantes:

- 1) Movilidad (μ)
- 2) Razón on/off (I_{on}/I_{off})
- 3) Voltaje umbral (V_T)

$$I_{DS} = \frac{WC_i\mu}{2L} (V_G - V_T)^2$$



Funcionamiento de OFETs

$$I_{DS} = \frac{WC_i\mu}{2L} (V_G - V_T)^2$$



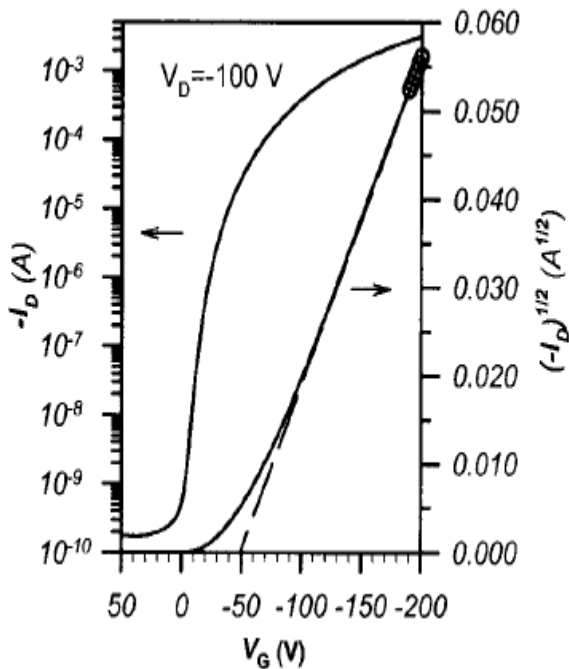
$$(I_{SD})^{1/2} = \left[\left(\frac{W}{2L} \right) \mu C_i \right]^{1/2} (V_G - V_T)$$

Parámetros importantes:

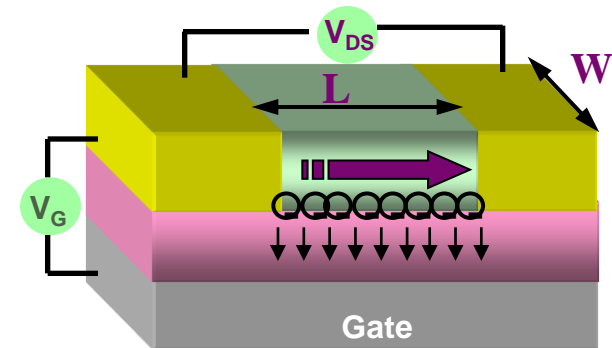
- 1) Movilidad (μ)
- 2) Razón on/off (I_{on}/I_{off})
- 3) Voltaje umbral (V_T)

Meta:

- Altas μ
- Alta I_{on} y altos valores I_{on}/I_{off}
- Bajos voltajes de operación



Dielectric
 $C_i = \epsilon_0(k/d)$



¿Qué características son deseables en un semiconductor orgánico?

¿Qué características son deseables en un semiconductor orgánico?

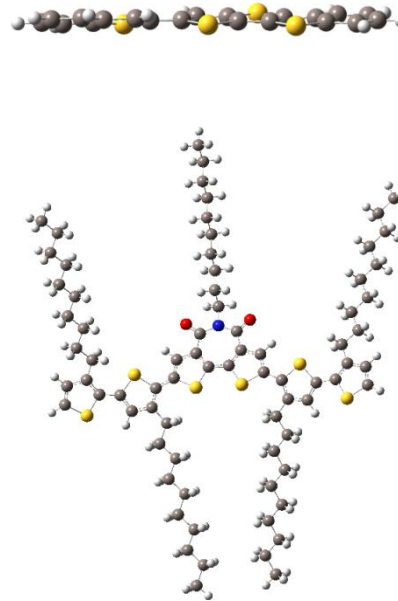
→ **ESTRUCTURAS PLANAS** → Mejorar la π -conjugación, mejorar empaquetamiento cristalino y reducir las energías de reorganización.



¿Qué características son deseables en un semiconductor orgánico?

➔ **ESTRUCTURAS PLANAS** → Mejorar la π -conjugación, mejorar empaquetamiento cristalino y reducir las energías de reorganización.

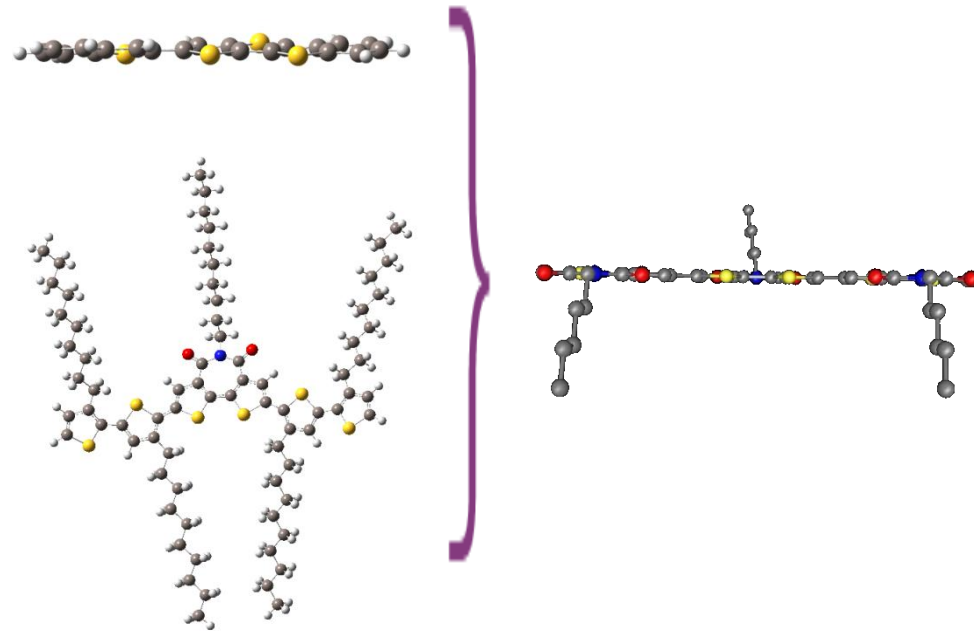
➔ **GRUPOS ALQUÍLICOS** → Mejorar la solubilidad y procesabilidad



¿Qué características son deseables en un semiconductor orgánico?

➔ **ESTRUCTURAS PLANAS** → Mejorar la π -conjugación, mejorar empaquetamiento cristalino y reducir las energías de reorganización.

➔ **GRUPOS ALQUÍLICOS** → Mejorar la solubilidad y procesabilidad

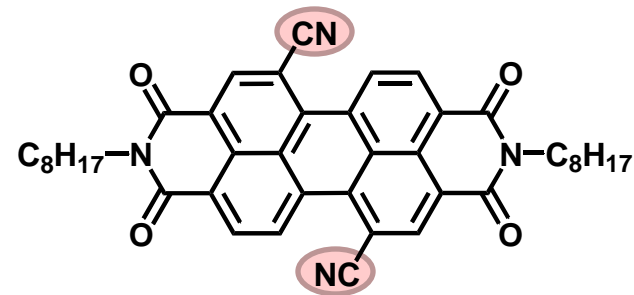
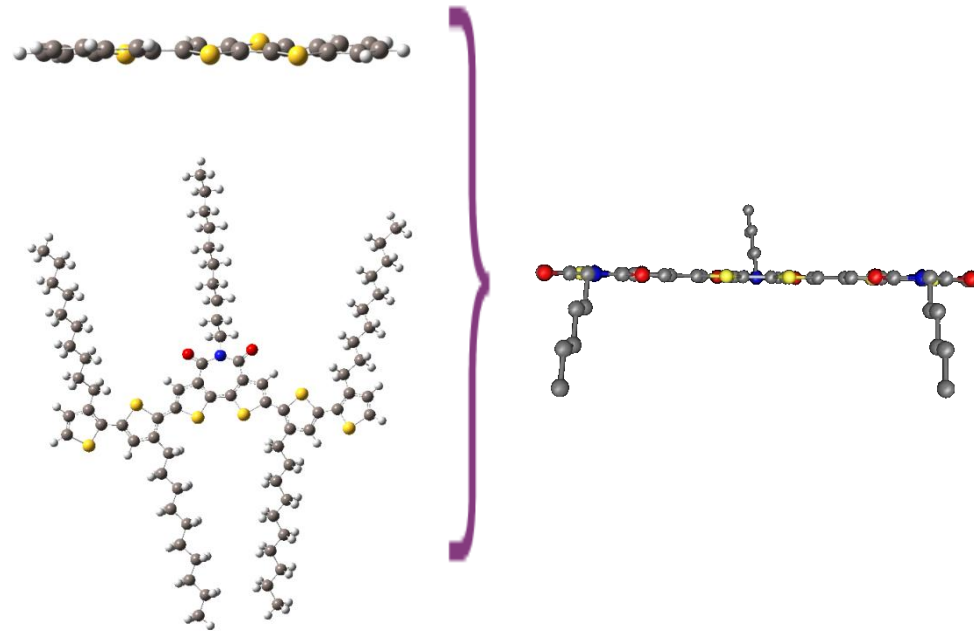


¿Qué características son deseables en un semiconductor orgánico?

➔ **ESTRUCTURAS PLANAS** → Mejorar la π -conjugación, mejorar empaquetamiento cristalino y reducir las energías de reorganización.

➔ **GRUPOS ALQUÍLICOS** → Mejorar la solubilidad y procesabilidad

➔ **GRUPOS FUNCIONALES O ALTERNANCIA DE GRUPOS DADORES Y ACEPTORES** → Ajuste de las energías de los orbitales moleculares para conseguir transporte tipo p y/o tipo n y estabilidad ambiental.

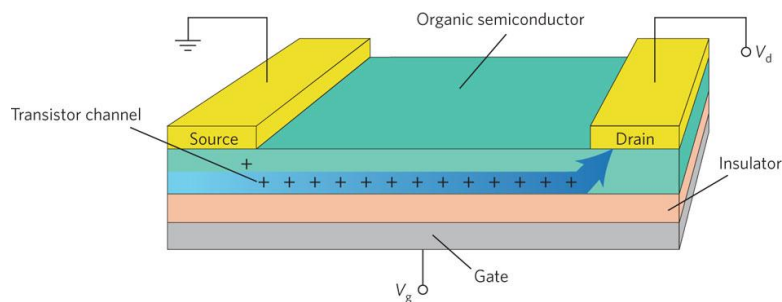


Muy importante la pureza del semiconductor!

Planaridad del esqueleto

➔ **Mejora la π -conjugación** → Disminución del gap electrónico. Niveles HOMO y LUMO más adecuados para la inyección de huecos y electrones desde los electrodos (Au: -5.0 eV).

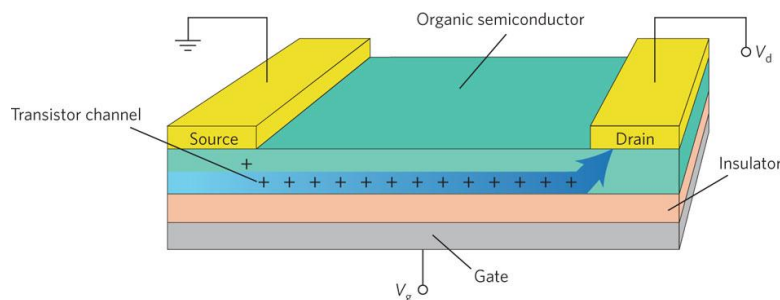
Mayor estabilidad de la especies cargadas.



Planaridad del esqueleto

➔ **Mejora la π -conjugación** ➔ Disminución del gap electrónico. Niveles HOMO y LUMO más adecuados para la inyección de huecos y electrones desde los electrodos (Au: -5.0 eV).

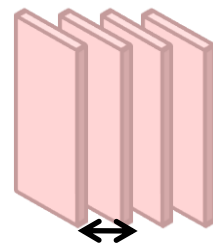
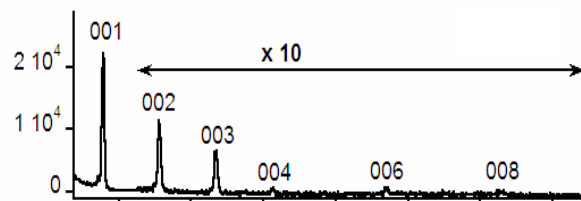
Mayor estabilidad de la especies cargadas.



➔ **Mejora el empaquetamiento cristalino** ➔

La disposición molecular más eficiente es aquella en la que el π - π stacking va en la dirección fuente-sumidero. Moléculas dispuestas perpendicularmente al sustrato.

Cualquier defecto en el empaquetamiento cristalino pueden ser zonas de atrapamiento de carga, que disminuyen la eficacia del dispositivo.



π - π stacking

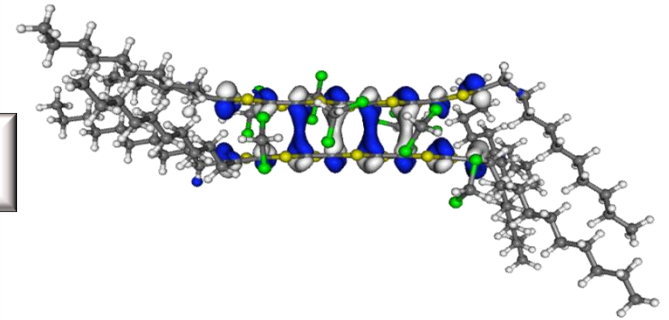


Defectos/Atrampamiento de carga

Planaridad del esqueleto

➤ Solapamiento de orbitales moleculares más eficaz

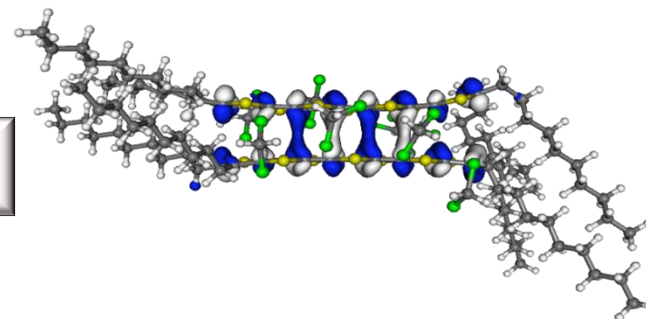
Solapamiento HOMO-HOMO más efectivo para el transporte de huecos.
Solapamiento LUMO-LUMO más efectivo para el transporte de electrones.



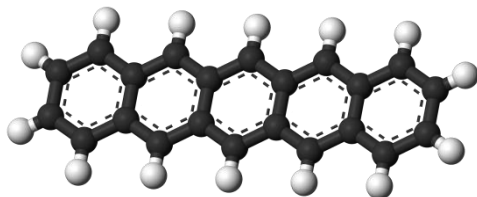
Planaridad del esqueleto

➤ Solapamiento de orbitales moleculares más eficaz

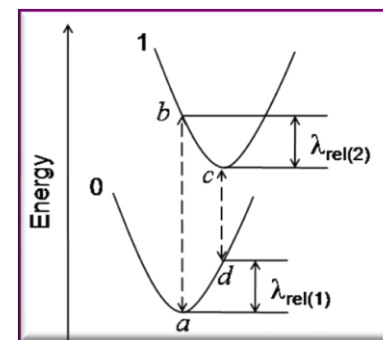
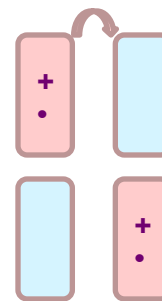
Solapamiento HOMO-HOMO más efectivo para el transporte de huecos.
Solapamiento LUMO-LUMO más efectivo para el transporte de electrones.



➤ **Disminución de las energías de reorganización** → Como norma general, los valores de energías de reorganización disminuyen en sistemas más planos y rígidos, porque las geometrías de las especies neutras y oxidadas son más parecidas.

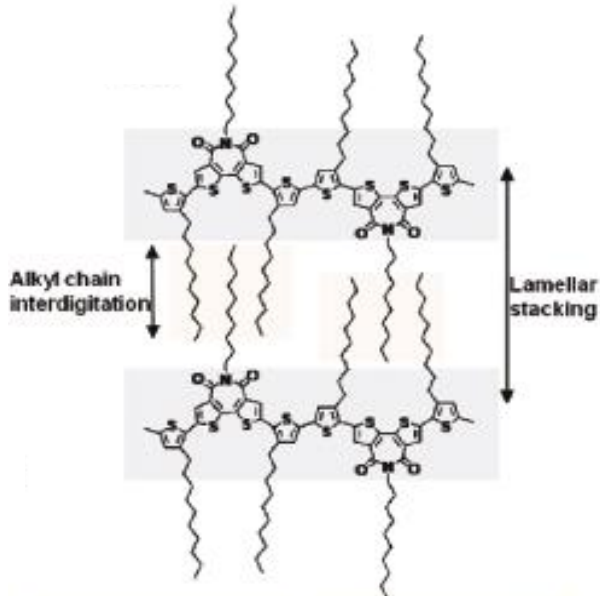


$$\lambda: 0.097 \text{ eV}$$



Sustitución con cadenas alquílicas

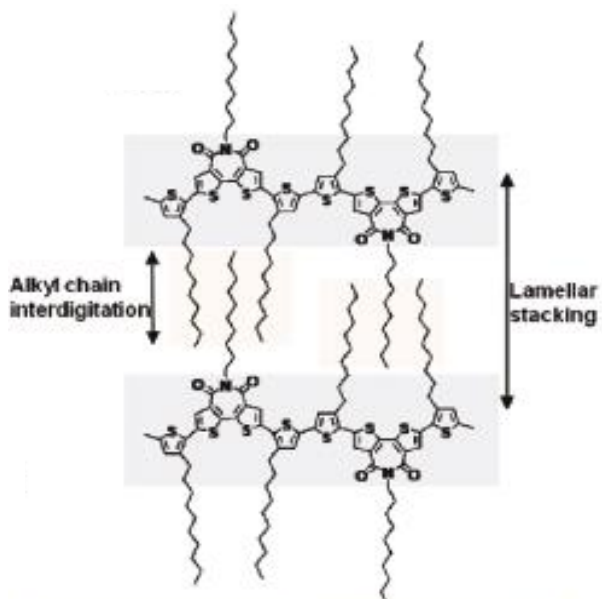
- **Introducción de grupos alquílicos** → Aumenta la solubilidad y por tanto la procesabilidad del material.



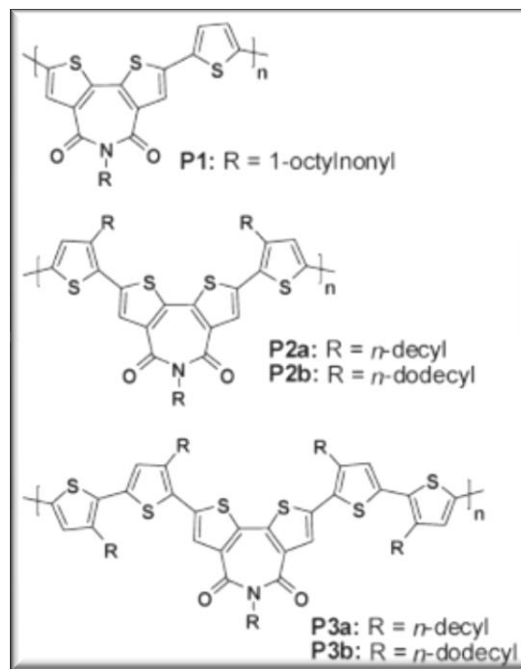
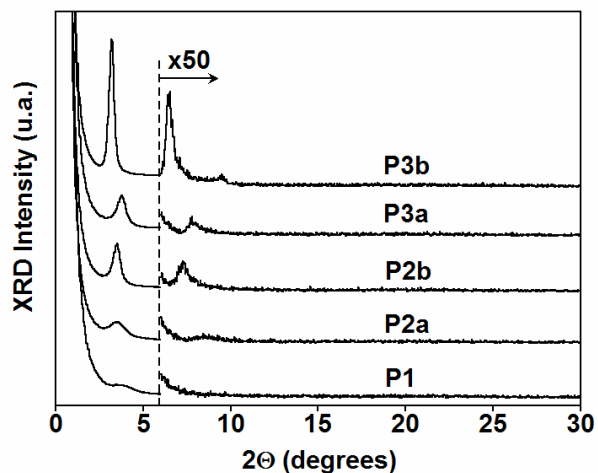
La introducción de grupos alquílicos puede en algunos casos (cadenas alquílicas voluminosas) perjudicar el empaquetamiento cristalino. Sin embargo la interdigitación de cadenas alquílicas en muchas ocasiones ayuda al empaquetamiento cristalino.

Sustitución con cadenas alquílicas

- ➔ **Introducción de grupos alquílicos** ➔ Aumenta la solubilidad y por tanto la procesabilidad del material.



La introducción de grupos alquílicos puede en algunos casos (cadenas alquílicas voluminosas) perjudicar el empaquetamiento cristalino. Sin embargo la interdigitación de cadenas alquílicas en muchas ocasiones ayuda al empaquetamiento cristalino.

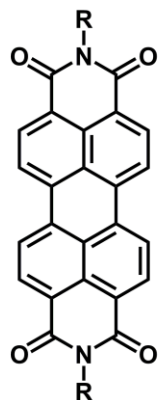


Funcionalización del esqueleto conjugado

➔ **Funcionalización con grupos electroactivos** ➔ Permite *modular las propiedades electrónicas* de los sistemas moleculares.

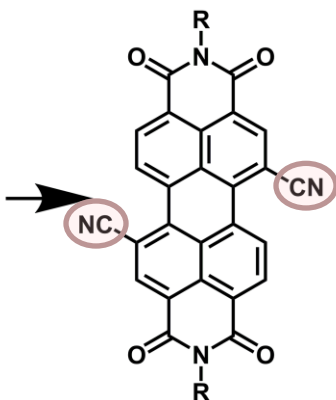
Las energías de los orbitales HOMO y LUMO pueden variarse sistemáticamente mediante la incorporación de grupos electroactivos ➔ **ESTABILIDAD DEL SEMICONDUCTOR**

Inestable



0.6 cm²/Vs

Estable!!

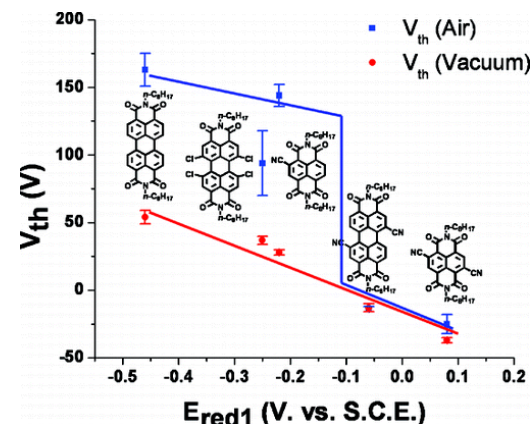


0.1-0.64 cm²/Vs

ESTABILIDAD:

LUMO ~ -4.0 eV

La estabilización de HOMO y LUMO mejora la resistencia ambiental.



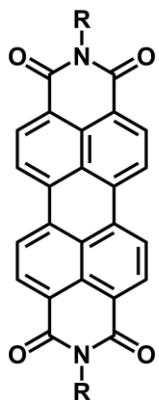
GRUPOS ACEPTORES ➔ Estabilizan tanto el HOMO como el LUMO

Funcionalización del esqueleto conjugado

➔ **Funcionalización con grupos electroactivos** ➔ Permite *modular las propiedades electrónicas* de los sistemas moleculares.

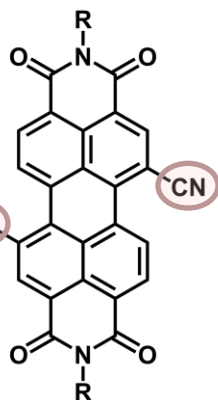
Las energías de los orbitales HOMO y LUMO pueden variarse sistemáticamente mediante la incorporación de grupos electroactivos ➔ **ESTABILIDAD DEL SEMICONDUCTOR**

Inestable



0.6 cm²/Vs

Estable!!

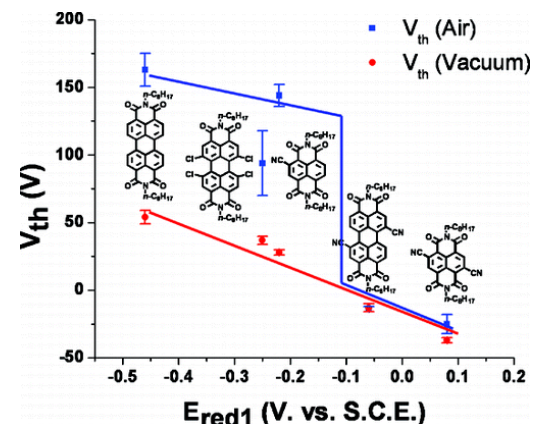


0.1-0.64 cm²/Vs

ESTABILIDAD:

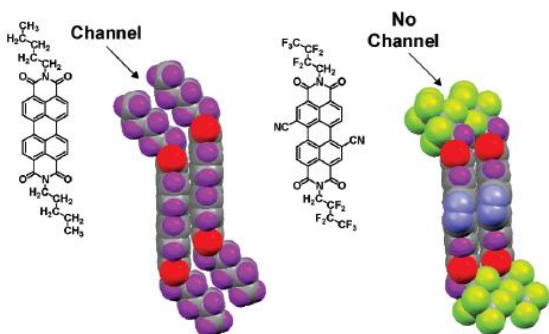
LUMO ~ -4.0 eV

La estabilización de HOMO y LUMO mejora la resistencia ambiental.



GRUPOS ACEPTORES ➔ Estabilizan tanto el HOMO como el LUMO

EMPAQUETAMIENTO COMPACTO ➔ Inhibe la penetración del oxígeno



Ejemplos de investigación: Efecto de la planaridad en la actividad del OFET



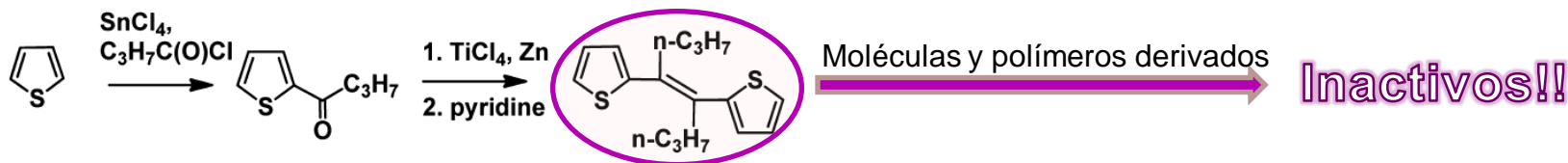
Combining Electron-Neutral Building Blocks with Intramolecular "Conformational Locks" Affords Stable, High-Mobility P- and N-Channel Polymer Semiconductors

Ejemplos de investigación: Efecto de la planaridad en la actividad del OFET

J|A|C|S
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETYArticle
pubs.acs.org/JACS

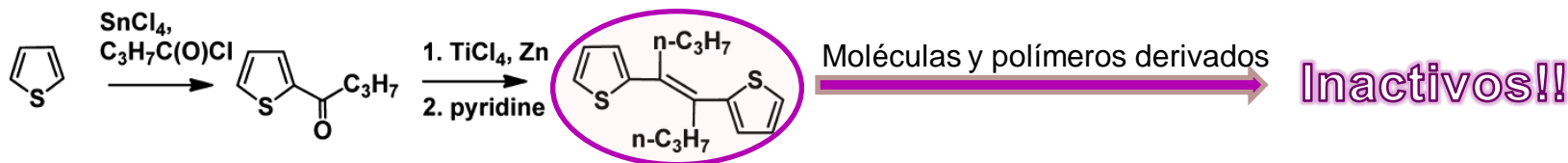
Combining Electron-Neutral Building Blocks with Intramolecular "Conformational Locks" Affords Stable, High-Mobility P- and N-Channel Polymer Semiconductors

1. Síntesis de un nuevo "building block"



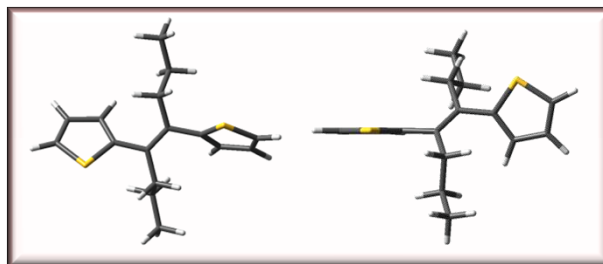
Ejemplos de investigación: Efecto de la planaridad en la actividad del OFET

1. Síntesis de un nuevo "building block"



2. ¿Por qué los materiales sintetizados no son activos en OFETs?

DFT//B3LYP/6-31G**

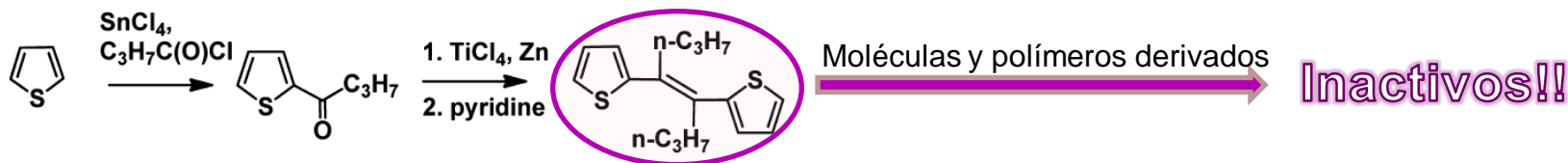


Esqueleto molecular severamente distorsionado ~ 90° debido a impedimento estérico con los α -CH₂ de los grupos alquílicos:

- Menor π -conjugación
- Empaquetamiento cristalino menos eficiente

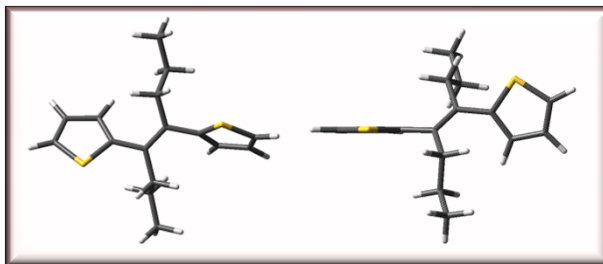
Ejemplos de investigación: Efecto de la planaridad en la actividad del OFET

1. Síntesis de un nuevo "building block"



2. ¿Por qué los materiales sintetizados no son activos en OFETs?

DFT//B3LYP/6-31G**



Esqueleto molecular *severamente distorsionado* ~ 90° debido a impedimento estérico con los α -CH₂ de los grupos alquílicos:

- Menor π -conjugación
- Empaquetamiento cristalino menos eficiente

3. Posible solución: Pros y Contras

Introducción de un **GRUPO FUNCIONAL** que pueda crear interacciones intramoleculares → Planarización del esqueleto conjugado

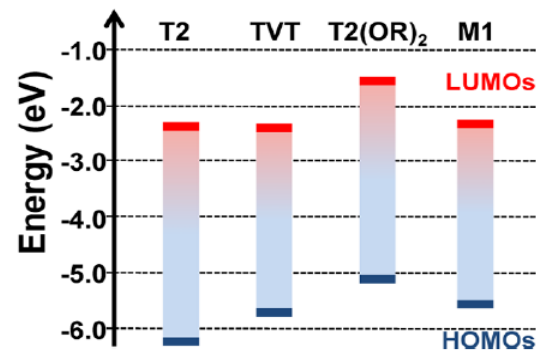
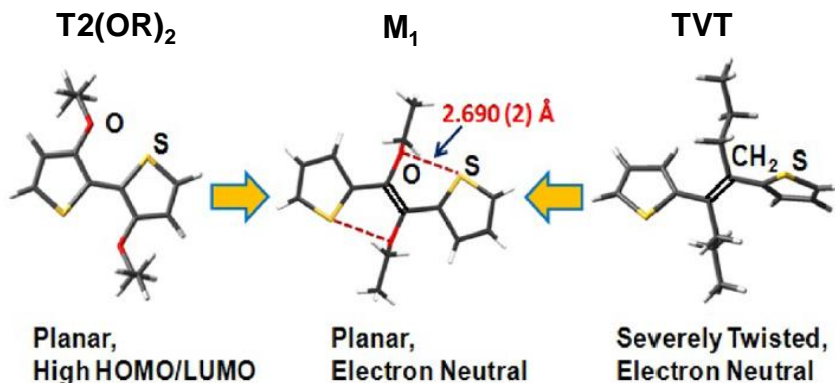
**GRUPO ALCOXI
-OR**

PRO → Creación de interacciones S...O → Planarización molecular

CONTRA → Normalmente la introducción de grupos alcoxi en tiofenos desestabilizan HOMO y LUMO → Peligra la estabilidad ambiental

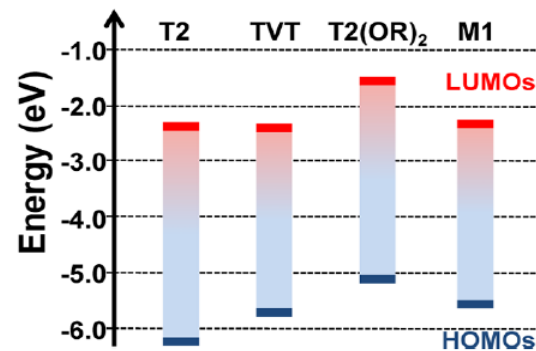
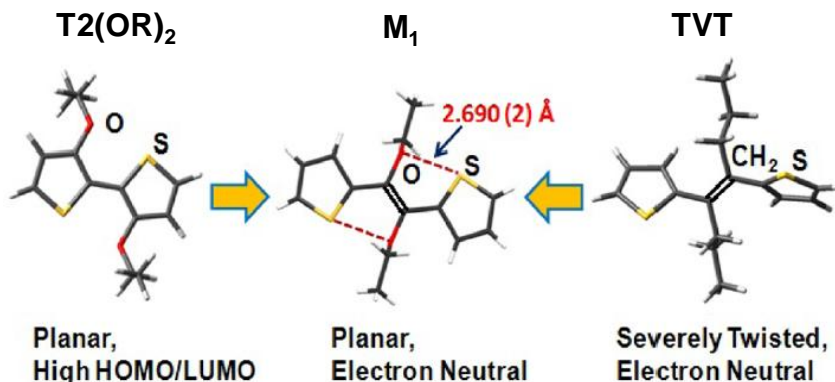
Ejemplos de investigación: Efecto de la planaridad en la actividad del OFET

4. Nuestra solución: Combinación planaridad/OMs energéticamente adecuados

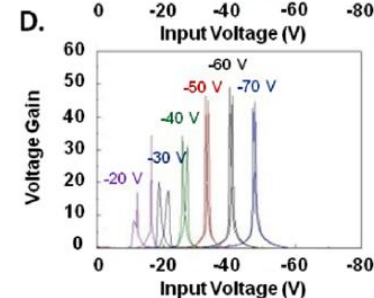
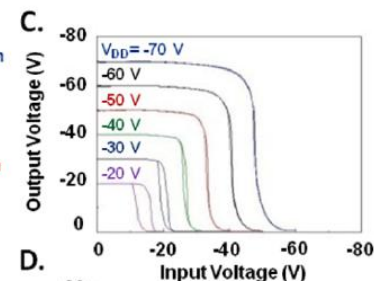
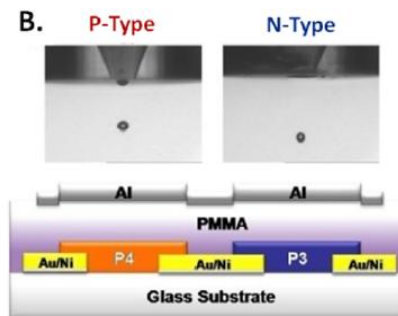
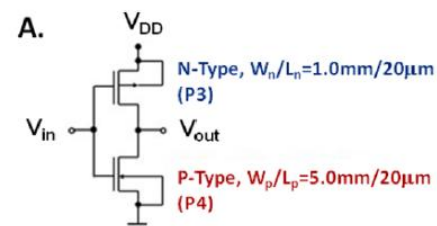
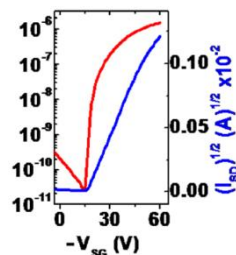
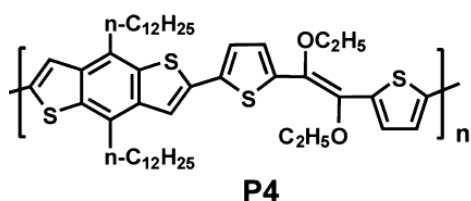
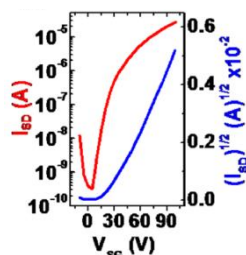
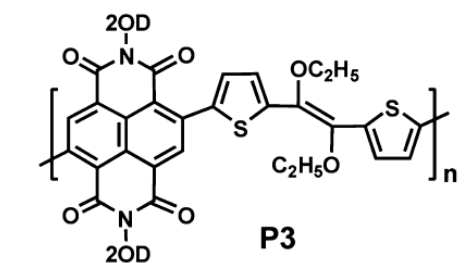


Ejemplos de investigación: Efecto de la planaridad en la actividad del OFET

4. Nuestra solución: Combinación planaridad/OMs energéticamente adecuados



5. Fabricación de OFETs activos y estables!!



Huang, Ponce Ortiz et al. *JACS* 2012, 134, 10966

Huang, Ponce Ortiz et al. *Adv. Mater* DOI: 10.1002/adfm.201303219

Ejemplos de investigación: Efecto de la planaridad del esqueleto y solapamiento de OMs en el comportamiento eléctrico ambipolar

JACS
ARTICLES

Published on Web 06/02/2010

Organic n-Channel Field-Effect Transistors Based on Arylenedimide-Thiophene Derivatives

CHEMISTRY
A EUROPEAN JOURNAL

DOI: 10.1002/chem.201101715

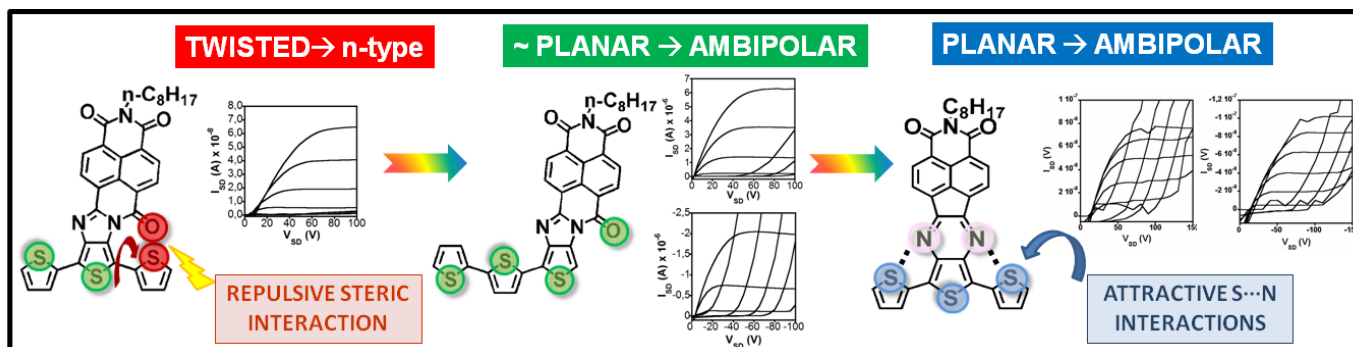
Rational Design of Ambipolar Organic Semiconductors: Is Core Planarity Central to Ambipolarity in Thiophene-Naphthalene Semiconductors?

CHEMISTRY
A EUROPEAN JOURNAL

DOI: 10.1002/chem.201301489

ChemPubSoc
Europe

Molecular and Electronic-Structure Basis of the Ambipolar Behavior of Naphthalimide-Terthiophene Derivatives: Implementation in Organic Field-Effect Transistors



Tipo n
 $\mu_e: 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Ambipolar
 $\mu_e: 2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
 $\mu_h: 7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Ambipolar
Menor movilidad → $\mu_e: 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
LUMO menos accesible $\mu_h: 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Ejemplos de investigación: Efecto de la planaridad del esqueleto y solapamiento de OMs en el comportamiento eléctrico ambipolar

JACS
ARTICLES

Published on Web 06/02/2010

Organic n-Channel Field-Effect Transistors Based on Arylenedimide-Thiophene Derivatives

CHEMISTRY
A EUROPEAN JOURNAL

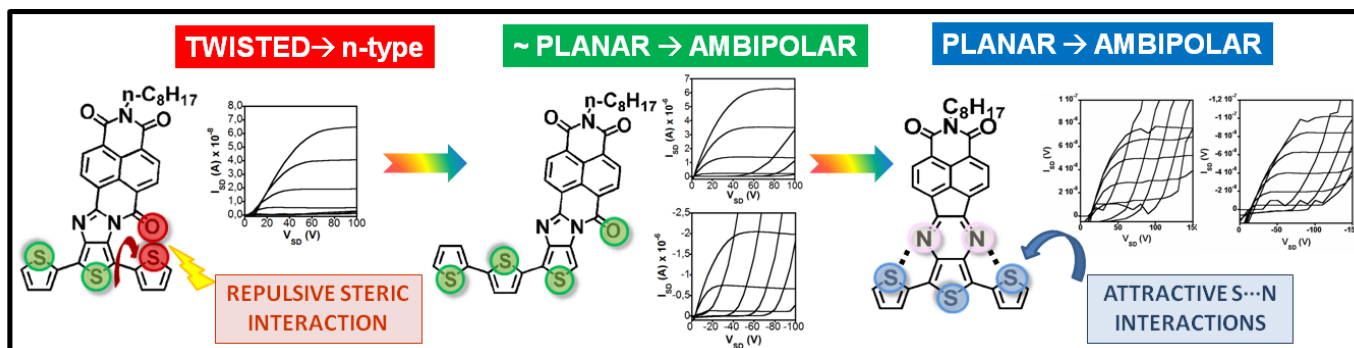
DOI: 10.1002/chem.201101715

Rational Design of Ambipolar Organic Semiconductors: Is Core Planarity Central to Ambipolarity in Thiophene-Naphthalene Semiconductors?

CHEMISTRY
A EUROPEAN JOURNAL

DOI: 10.1002/chem.201301489

Molecular and Electronic-Structure Basis of the Ambipolar Behavior of Naphthalimide-Terthiophene Derivatives: Implementation in Organic Field-Effect Transistors



Tipo n
 $\mu_e: 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Ambipolar
 $\mu_e: 2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
 $\mu_h: 7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Ambipolar
Menor movilidad \rightarrow LUMO menos accesible
 $\mu_e: 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
 $\mu_h: 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

ϵ (eV)

LUMO

-3.87 -3.89

-3.61

1.68 eV

1.61 eV

1.82 eV

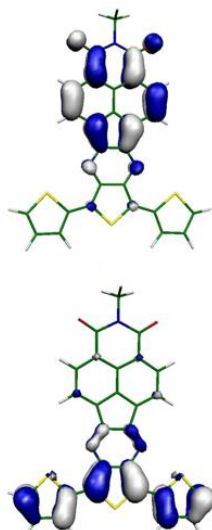
HOMO

-5.55

-5.50

-5.43

NDI-3T NDI-3Tp NIP-3T



ENERGÍA DE REORGANIZACIÓN

Semicond.	λ_e (radical anion) [eV]	λ_h (radical cation) [eV]
NDI-3T	0.30	0.43
NDI-3Tp	0.25	0.31
NIP-3T	0.30	0.26

+ PLANO

Ponce Ortiz et al. *JACS* 2010, 132, 8440

Ponce Ortiz et al. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 532

Ponce Ortiz et al. *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 12458

Ejemplos de investigación: Efecto de la planaridad del esqueleto en el comportamiento eléctrico ambipolar



Tipo n
 $\mu_e: 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$



Ambipolar
 $\mu_e: 2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
 $\mu_h: 7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

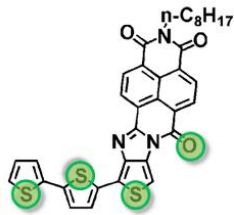


Ambipolar
 Menor movilidad \rightarrow $\mu_e: 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
 LUMO menos accesible $\mu_h: 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

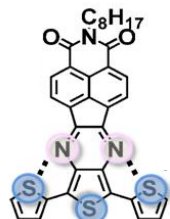
Ejemplos de investigación: Efecto de la planaridad del esqueleto en el comportamiento eléctrico ambipolar



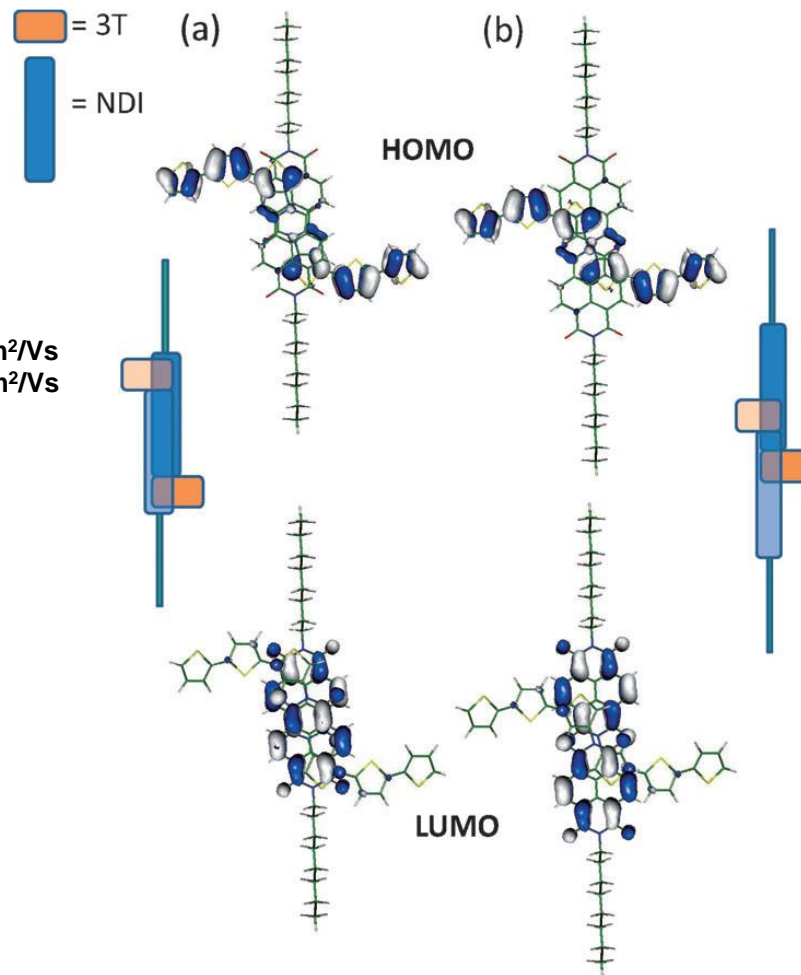
Tipo n
 $\mu_e: 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$



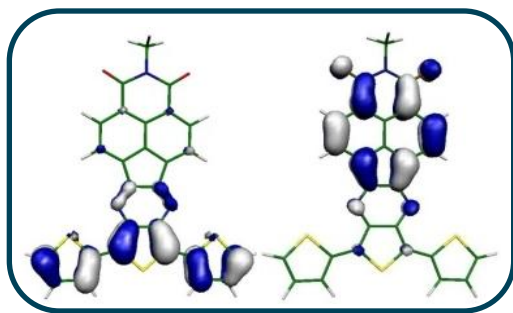
Ambipolar
 $\mu_e: 2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
 $\mu_h: 7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$



Ambipolar
 Menor movilidad \rightarrow $\mu_e: 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
 LUMO menos accesible $\mu_h: 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$



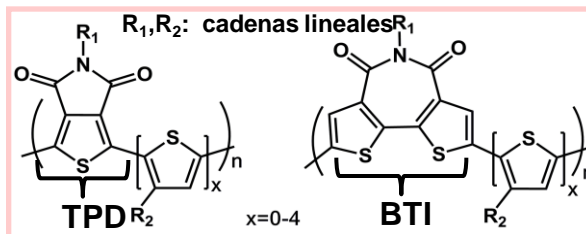
Problema \rightarrow Poco solapamiento entre HOMOs



Ejemplos de investigación: Polímeros dador-aceptor: Estabilidad ambiental

SISTEMAS DADOR-ACEPTOR

- Estabilidad ambiental. Estabilización HOMO y LUMO con la introducción del grupo aceptor.
- Más resistentes al estrés (ciclos de trabajo).
- Modulación de las propiedades eléctricas mediante ratio dador/aceptor: p, n y ambipolares.
- Cadenas lineales → Procesabilidad



J|A|C|S

JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

ARTICLE

pubs.acs.org/JACS

Bithiophene-Imide-Based Polymeric Semiconductors for Field-Effect Transistors: Synthesis, Structure–Property Correlations, Charge Carrier Polarity, and Device Stability

J|A|C|S

JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

ARTICLE

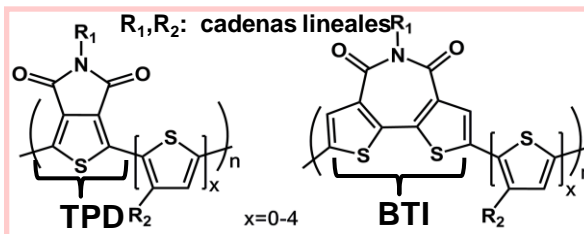
pubs.acs.org/JACS

Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-Based Polymer Semiconductors: Toward High-Performance, Air-Stable Organic Thin-Film Transistors

Ejemplos de investigación: Polímeros dador-aceptor: Estabilidad ambiental

SISTEMAS DADOR-ACEPTOR

- Estabilidad ambiental. Estabilización HOMO y LUMO con la introducción del grupo aceptor.
- Más resistentes al estrés (ciclos de trabajo).
- Modulación de las propiedades eléctricas mediante ratio dador/aceptor: p, n y ambipolares.
- Cadenas lineales → Procesabilidad



J|A|C|S
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

ARTICLE
pubs.acs.org/JACS

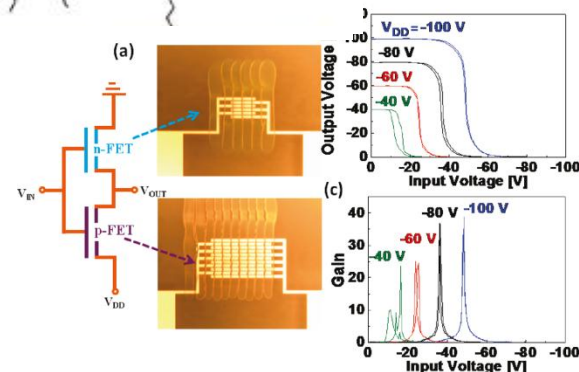
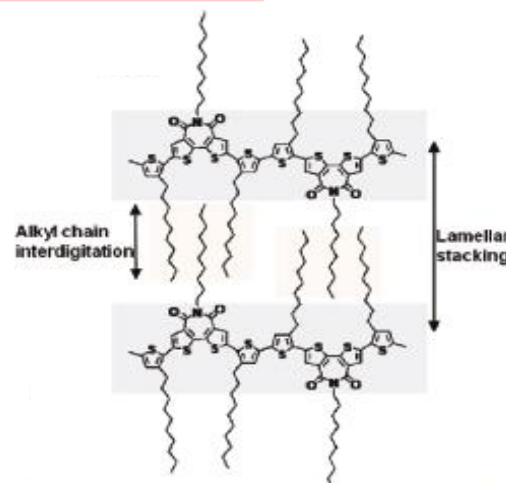
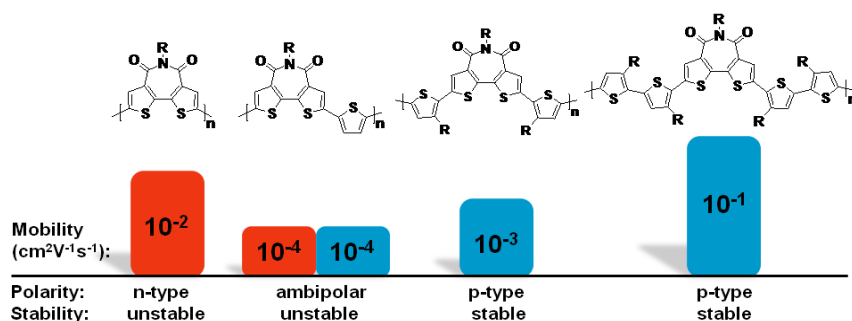
Bithiophene-Imide-Based Polymeric Semiconductors for Field-Effect Transistors: Synthesis, Structure–Property Correlations, Charge Carrier Polarity, and Device Stability

J|A|C|S
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

ARTICLE
pubs.acs.org/JACS

Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-Based Polymer Semiconductors: Toward High-Performance, Air-Stable Organic Thin-Film Transistors

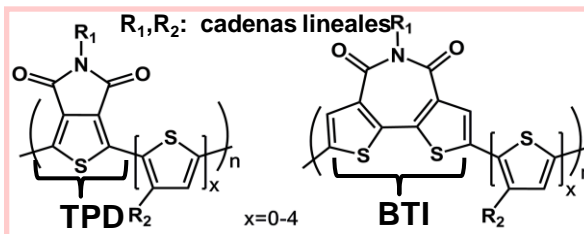
BTI



Ejemplos de investigación: Polímeros dador-aceptor: Estabilidad ambiental

SISTEMAS DADOR-ACEPTOR

- Estabilidad ambiental. Estabilización HOMO y LUMO con la introducción del grupo aceptor.
- Más resistentes al estrés (ciclos de trabajo).
- Modulación de las propiedades eléctricas mediante ratio dador/aceptor: p, n y ambipolares.
- Cadenas lineales → Procesabilidad



JACS
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

ARTICLE
pubs.acs.org/JACS

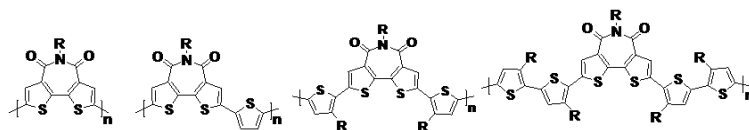
Bithiophene-Imide-Based Polymeric Semiconductors for Field-Effect Transistors: Synthesis, Structure–Property Correlations, Charge Carrier Polarity, and Device Stability

JACS
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

ARTICLE
pubs.acs.org/JACS

Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-Based Polymer Semiconductors: Toward High-Performance, Air-Stable Organic Thin-Film Transistors

BTI



Mobility ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$):

10^{-2}

10^{-4}

10^{-4}

10^{-3}

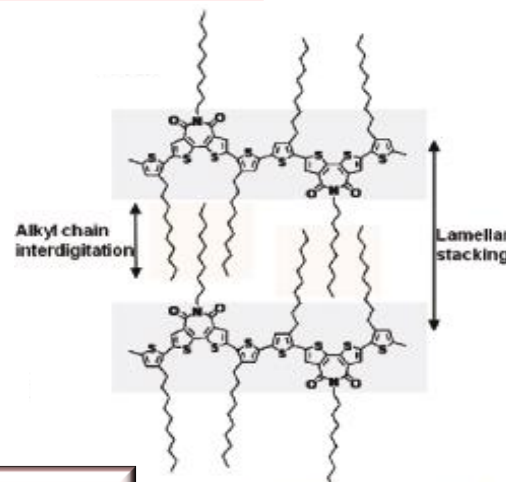
10^{-1}

Polarity: n-type
Stability: unstable

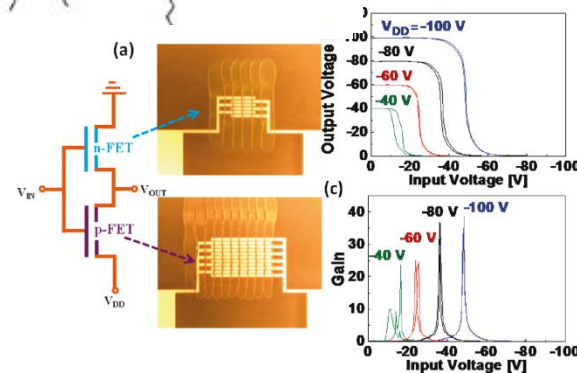
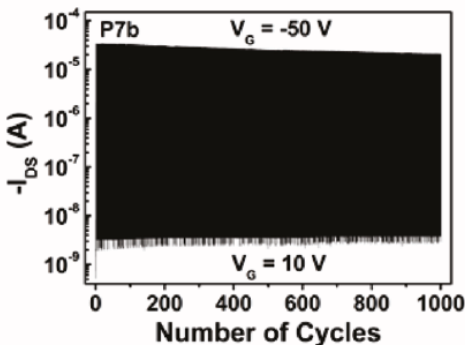
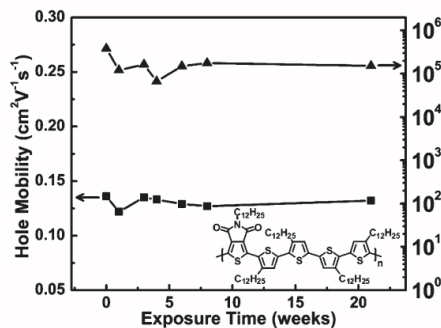
ambipolar
unstable

p-type
stable

p-type
stable



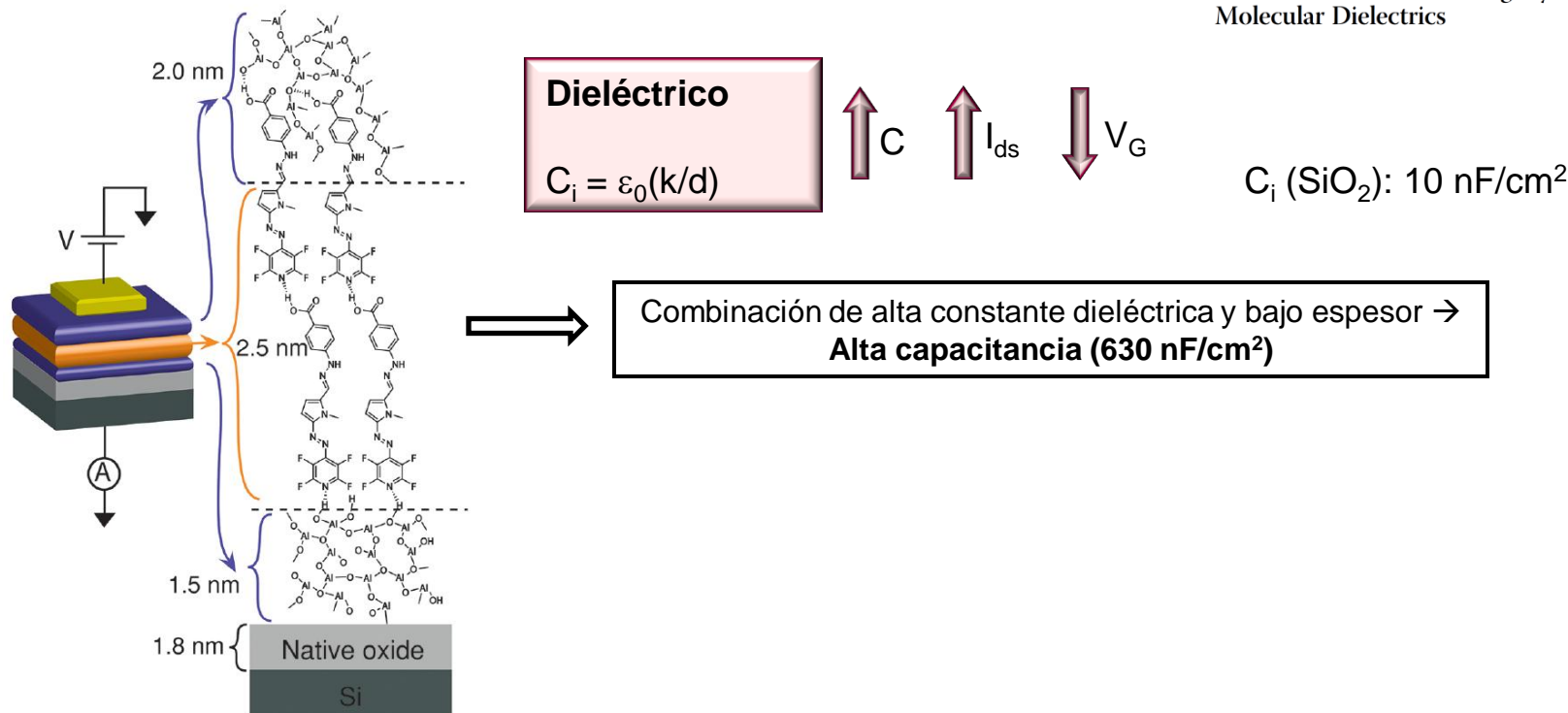
TPD



Guo, Ponce Ortiz et al. *JACS* 2011, 133, 1405
Guo, Ponce Ortiz et al. *JACS* 2011, 133, 13685

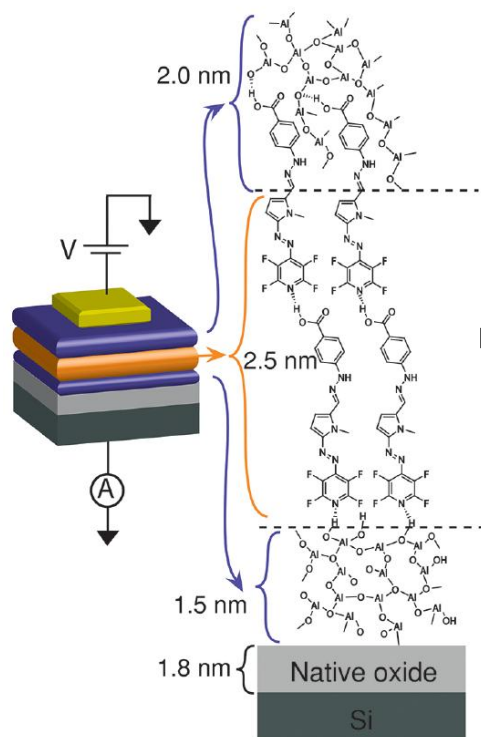
Ejemplos de investigación: Nanodieléctricos para mejorar las propiedades electrónicas de OFETs.

Fundamental Performance Limits of Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Achieved Using Hybrid Molecular Dielectrics

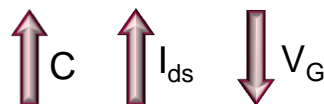


Ejemplos de investigación: Nanodieléctricos para mejorar las propiedades electrónicas de OFETs.

Fundamental Performance Limits of Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Achieved Using Hybrid Molecular Dielectrics

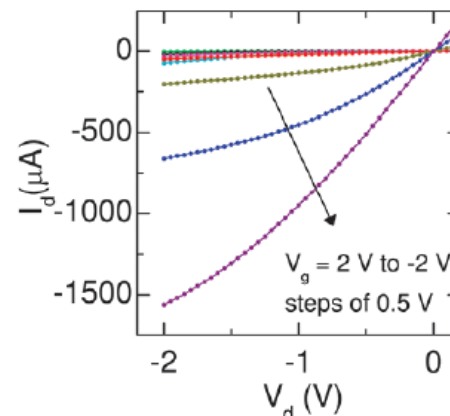
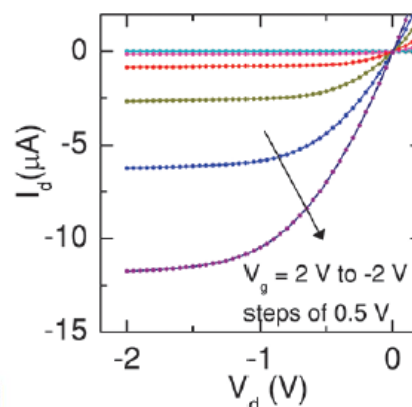


Dieléctrico
 $C_i = \epsilon_0(k/d)$

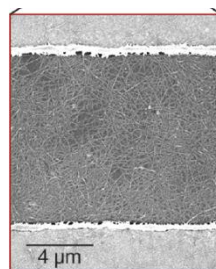
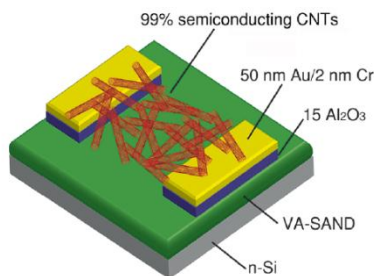


C_i (SiO₂): 10 nF/cm²

Combinación de alta constante dieléctrica y bajo espesor →
Alta capacitancia (630 nF/cm²)



μ : 147 cm²/Vs I_{ON}/I_{OFF} : 5x10⁵



Conclusiones

Aunque no es una receta mágica...estos ingredientes ayudan



Planaridad



Pureza



*Cadenas
alquílicas*



*Grupos
funcionales*

Agradecimientos



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Grupo Prof. J. T. López Navarrete, UMA

Grupo Prof. Tobin J. Marks, Northwestern University



Gracias por vuestra atención

