

# Small molecules Polimeri

# Small molecules

La varietà di small molecules dalle proprietà semiconduttrici, come per tutte le tipologie di molecole organiche, è infinita

Per semplicità dividiamo la categoria delle small molecules in due macrofamiglie:

- **Acene derivatives**
- **Oligothiophenes and oligofluorenes**

La maggior parte delle small molecules **NON sono solubili**, per cui possono essere depositate SOLO da fase vapore

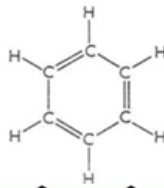
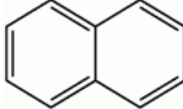
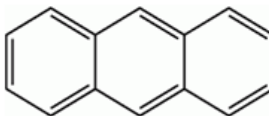
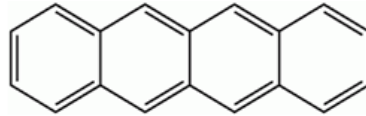
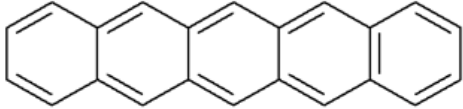
Alcune di queste sono state opportunamente modificate in modo da essere rese solubili e quindi depositabili da fase liquida

(spin coating, drop casting, inkjet, etc.)

# Small molecules: Acenes derivatives

## Derivati della molecola del benzene

Consistono in concatenazioni di una unità principale (monomero del benzene) un numero limitato di volte (inferiore a 10 unità)

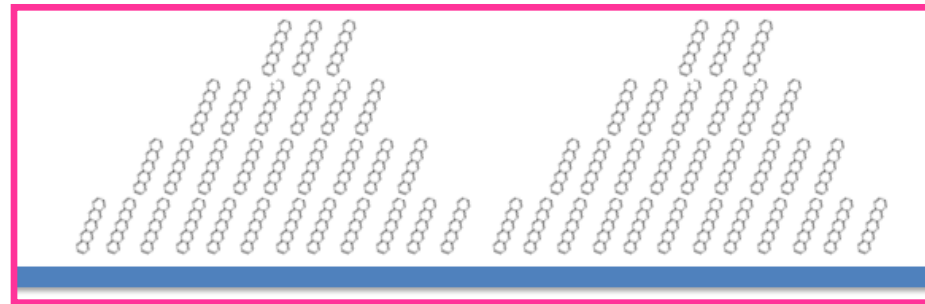
		Band Gap
Benzene		6.0 eV
Naphtalene		4.3 eV
Anthracene		3.3 eV
Tetracene		2.6 eV
Pentacene		2.1 eV

N.B. tutte le molecole sono coniugate, alternanza di legami singoli e doppi!!

# Small molecules: Acenes derivatives

Queste molecole vengono anche chiamate **rod-like molecules**, e tendono ad organizzarsi in maniera molto ordinata quando depositate su un substrato

*(l'ordine molecolare dipende anche dalle condizioni al contorno)*



Perché questo è importante?

Il trasferimento di carica avviene solo laddove sono presenti sovrapposizioni degli orbitali  $\pi$

Un buon impacchettamento, ordine molecolare, favorisce il trasferimento di carica da una molecola a quella adiacente!

# Small molecules: Acenes derivatives

Tra queste, le molecole più utilizzate nel settore dell'elettronica organica, sono il **tetracene e il pentacene** (hanno un band gap più piccolo!)

In particolare il Pentacene ha rappresentato per anni il materiale di riferimento

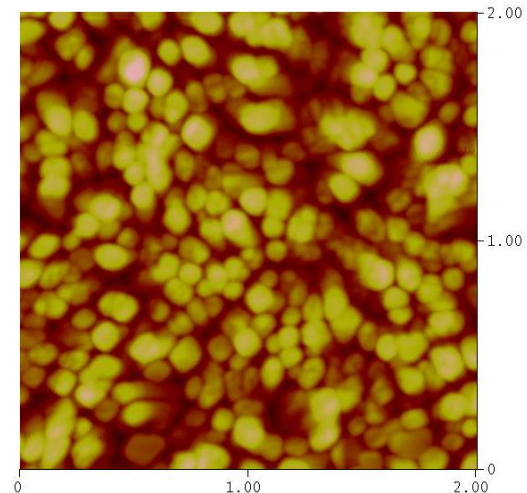
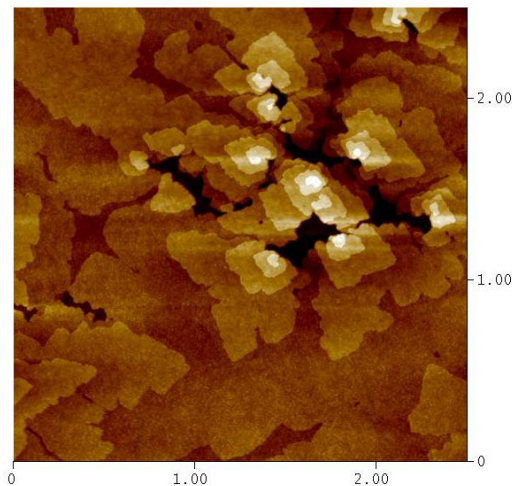
- Più stabile
- Più performante (mobilità maggiori)
- Modello ideale per studio di crescita sulle superfici

Negli ultimi anni tale materiale è stato sostituito da molecole leggermente modificate con il fine di renderlo più stabile e solubile

# Small molecules: Pentacene

Nelle molecole come il pentacene il trasporto di carica il trasporto di carica all'interno del film dipende non solo dalla sovrapposizione degli orbitali  $\pi$  nella direzione dell'asse maggiore della molecola (**intra-chain charge transport**), ma anche dall'interazione tra orbitali  $\pi$  di molecole adiacenti (**inter-chain charge transport**).

Per cui il trasporto di carica è fortemente influenzato dalle proprietà morfologiche e strutturali del film depositato



# Small molecules: Pentacene

È caratterizzato da un band gap (come la maggior parte dei semiconduttori organici) intorno 2,2 eV.

Pentacene ha un'energia di ionizzazione (che corrisponde al livello HOMO energy level) di circa 5.2 eV e affinità elettronica (LUMO level) intorno 3 eV.

Questo significa, ma lo vedremo meglio in seguito, che forma un buon contatto ohmico con l'oro, che ha una funzione lavoro di circa 5.1 eV

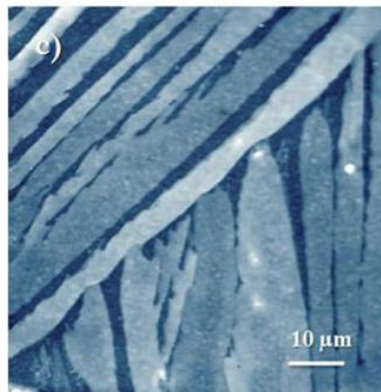
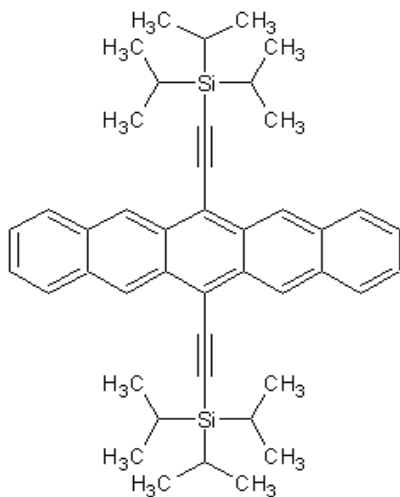
Ottima interfaccia con l'HOMO, elevata differenza con il LUMO

Inietto bene lacune, ma non elettroni!

**Generalmente il pentacene viene utilizzato come semiconduttore p-type**

# Small molecules: TIPS-Pentacene

Il 6,13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene (Pentacene TIPS) è un materiale formato da una catena di pentacene (un oligomero costituito da cinque anelli benzenici tra i più utilizzati in ambito dell'elettronica organica) e da due eteri sililici.



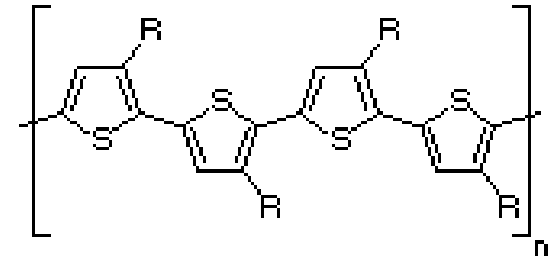
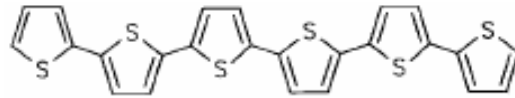
Questo semiconduttore ha un livello energetico HOMO di circa 5.3 eV e un livello LUMO di 3 eV, per cui presenta un band gap di circa 2.3 eV e tende a comportarsi come semiconduttore di tipo p



# Small molecules: oligothiophenes

Analogamente, sono concatenazioni di unità elementari (monomero del thiophene)

**Thiophene**



Le molecole più utilizzate risultano essere il **quater-thiophene** e il **sexi-thiophene**

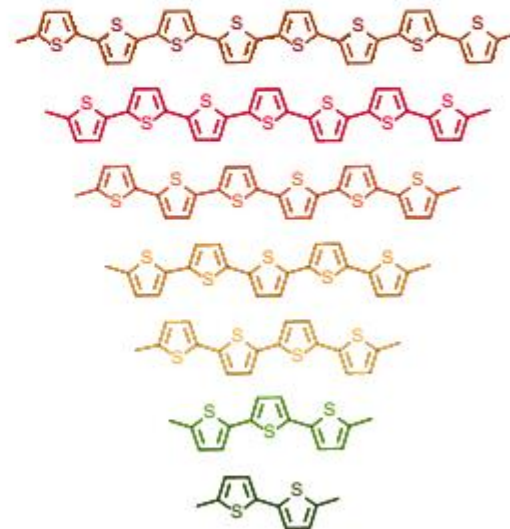
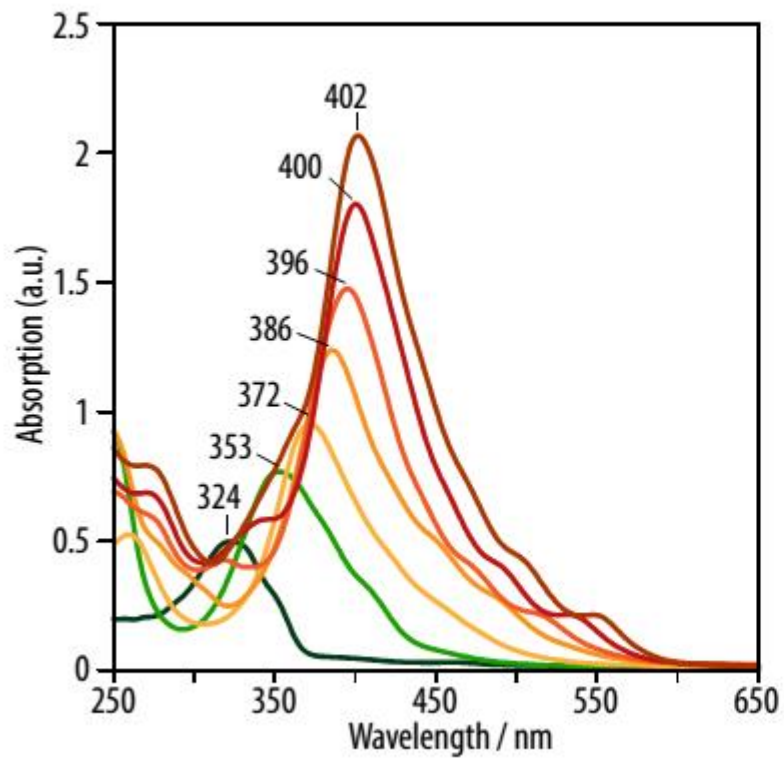
Entrambe le molecole hanno una struttura rod like

Hanno un energy gap intorno ai 2.0-2.2 eV

Hanno un HOMO intorno ai 5 eV (p-type)

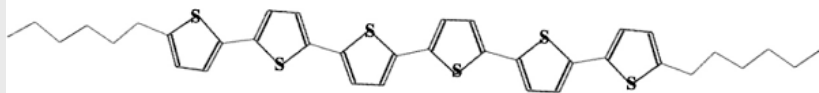
Anch'esse possono essere modificate al fine di essere rese solubili

# Small molecules: oligothiopenes

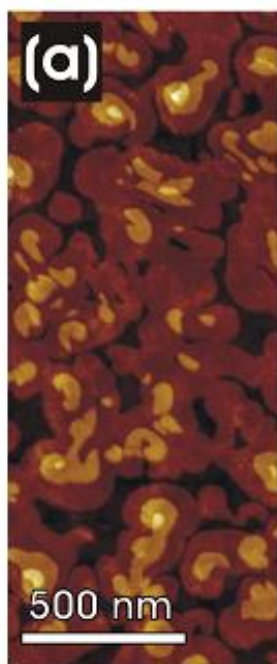
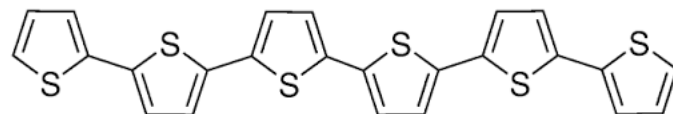


# Small molecules: oligothiophenes

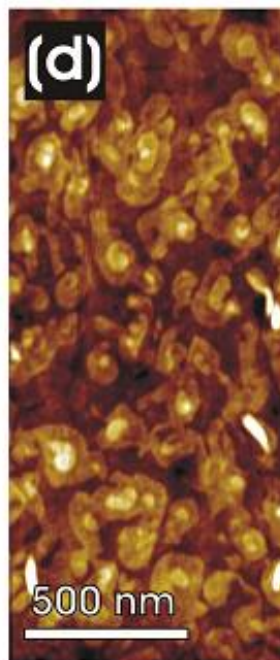
Dihexyl sexithiophene



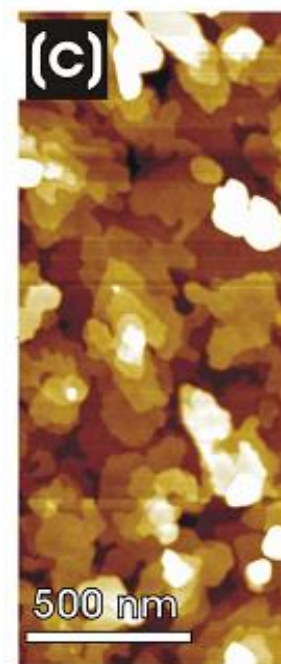
Sexithiophene



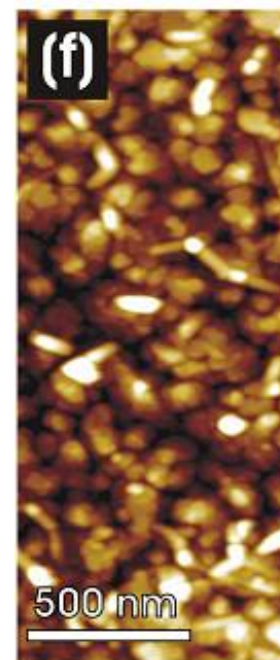
On SiO<sub>2</sub>



On PET



On SiO<sub>2</sub>



On PET

# Polimeri: politiofeni

Come già detto esistono una infinità di possibili polimeri

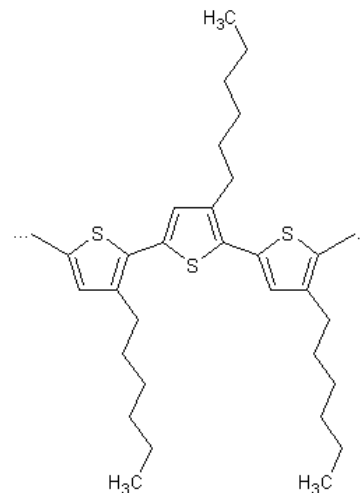
Ci concentriamo sui polythiophenes, ovvero ripetizioni molto lunghe di monomeri di anelli tiofenici

Al fine di migliorare le loro proprietà di solubilità, sono generalmente sintetizzati con la presenza di catene alchiliche

Tali catene aumentano la solubilità, senza intaccare la lunghezza di coniugazione, e quindi, il trasporto di carica

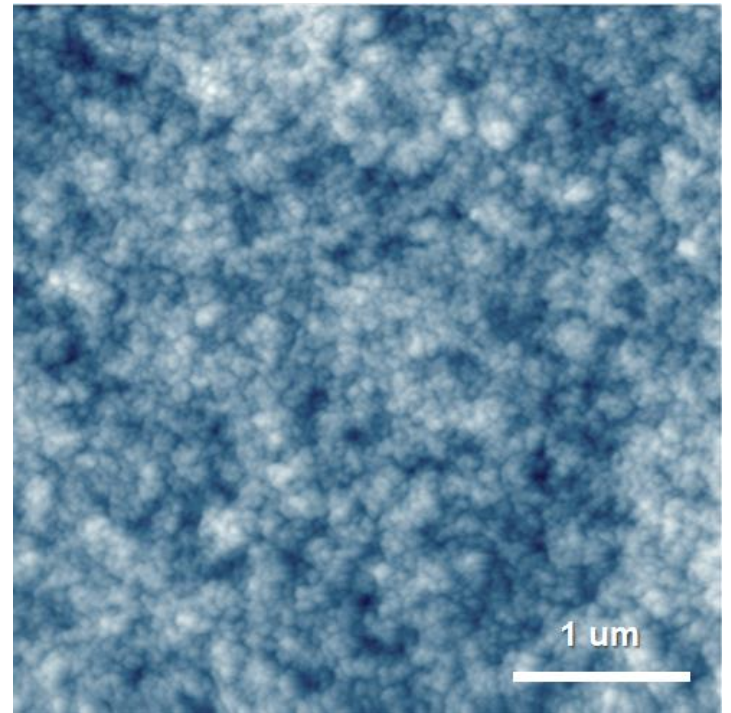
La molecola meglio conosciuta è il poly (3-hexylthiophene)

**P3HT**



# Polimeri: politiofeni

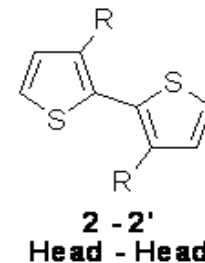
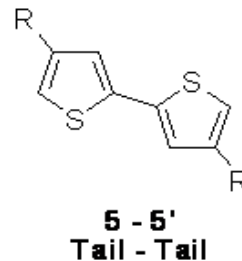
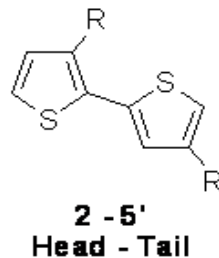
- È un polimero molto utilizzato in elettronica organica
- È solubile in un'ampia gamma di solventi, tra i quali il clorobenzene, il toluene e lo xilene.
- Ha il livello HOMO a 4.8 eV, quindi molto vicino al valore della funzione lavoro dell'oro, che vale, come detto precedentemente, tra i 4.8 e i 5.1 eV
- Buona iniezione di lacune, p-type
- Early Aging



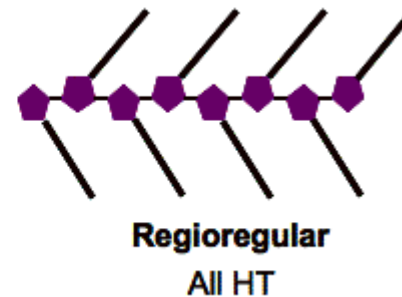
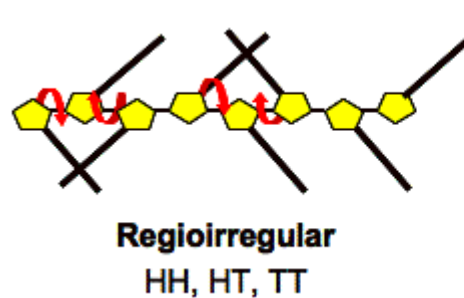
# Regio-regolarità

Il P3HT non è un polimero simmetrico.

Ci sono tre differenti possibili orientazioni della molecola a seconda della posizione in cui viene inserita la catena alchilica e del legame che si forma tra i due monomeri adiacenti



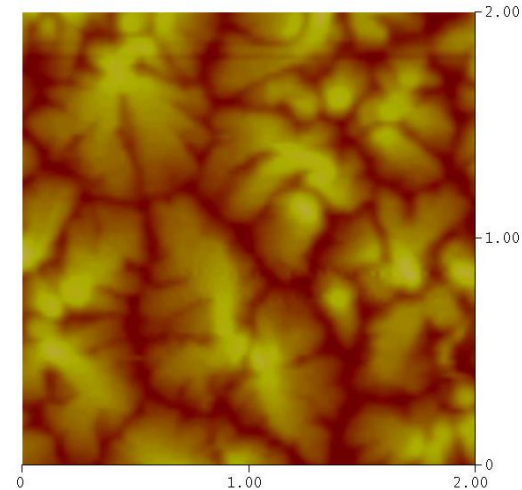
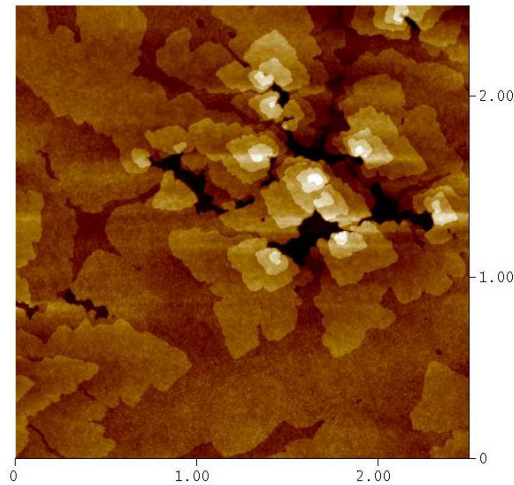
I polimeri che presentano un misto delle possibili configurazioni vengono chiamati regio-irregolari, mentre quelli in cui si presenta solo una delle configurazioni vengono definiti regio-regolari



**Al fine di ottenere un film dalle proprietà elettriche migliori è necessario avere la regio-regolarità più elevata possibile**

# Differenti tipologie di morfologia

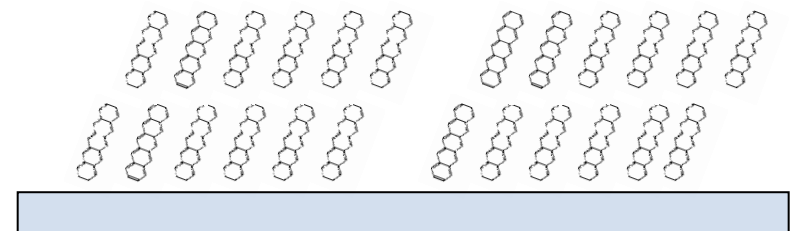
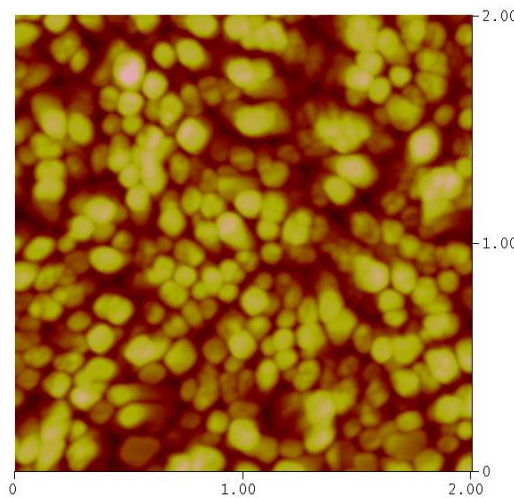
Il trasporto di carica negli organici dipende fortemente dalle caratteristiche morfologico/strutturali del film organico



Macrodomini (grani) all'interno dei quali le molecole sono più o meno ordinate

Morfologia ordinata, terrazze

Morfologia a grani



# Organic Field Effect Transistors

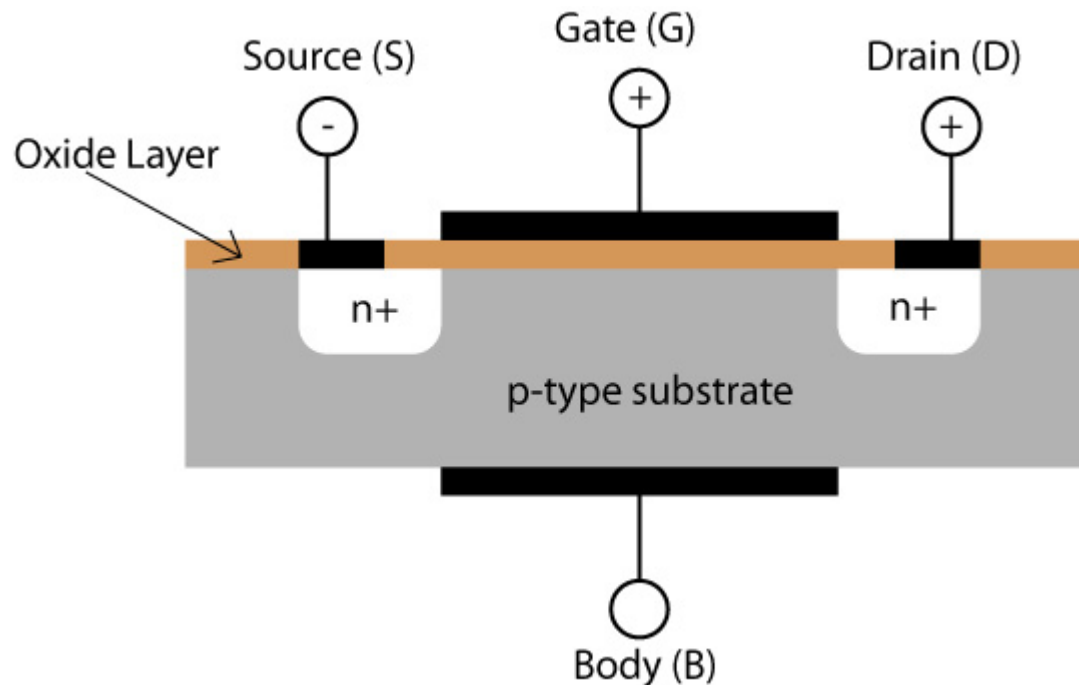


# MOSFET

Il MOSFET è un FET che utilizza come canale la regione di inversione che si crea in una struttura MOS opportunamente polarizzata

Il contatto di gate del transistor coincide con il Metallo della struttura MOS. Esso è elettricamente isolato dal resto della struttura attraverso l'ossido della struttura MOS

Rispetto al MOS, perciò, la struttura ha due ulteriori contatti, SOURCE e DRAIN, mentre il contatto del bulk di solito (ma non obbligatoriamente) viene eliminato



# Organic Field Effect Transistor

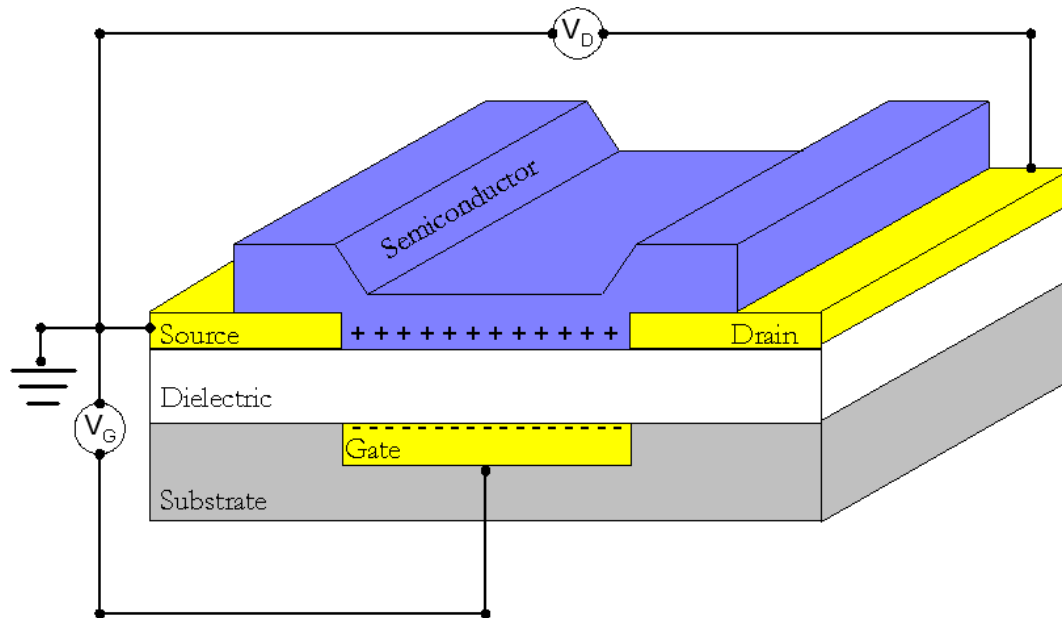
Primi esempi di Transistor Organico ad Effetto di Campo  
Configurazione a **Transistor a film sottile (TFT)**

Substrato Silicio fortemente dopato  $\rightarrow$  Gate

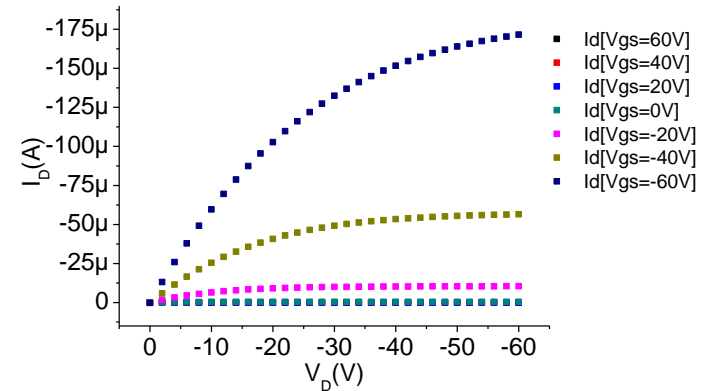
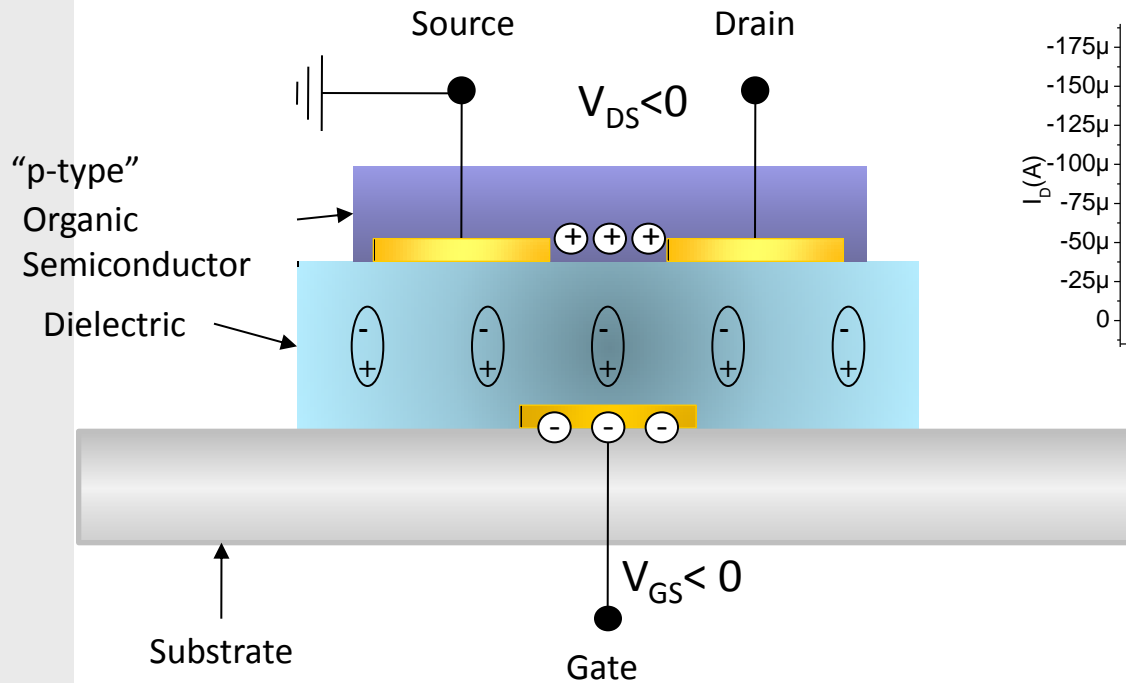
$\text{SiO}_2 \rightarrow$  Ossido di Gate

Oro  $\rightarrow$  Source e Drain

Semiconduttore Organico  $\rightarrow$  Strato Attivo

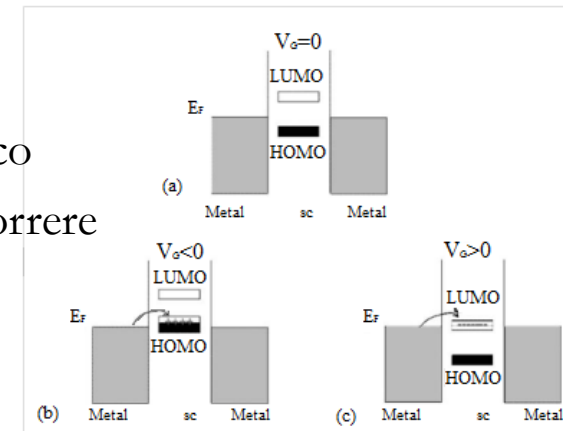


# Organic Thin Film Transistor (OTFT)

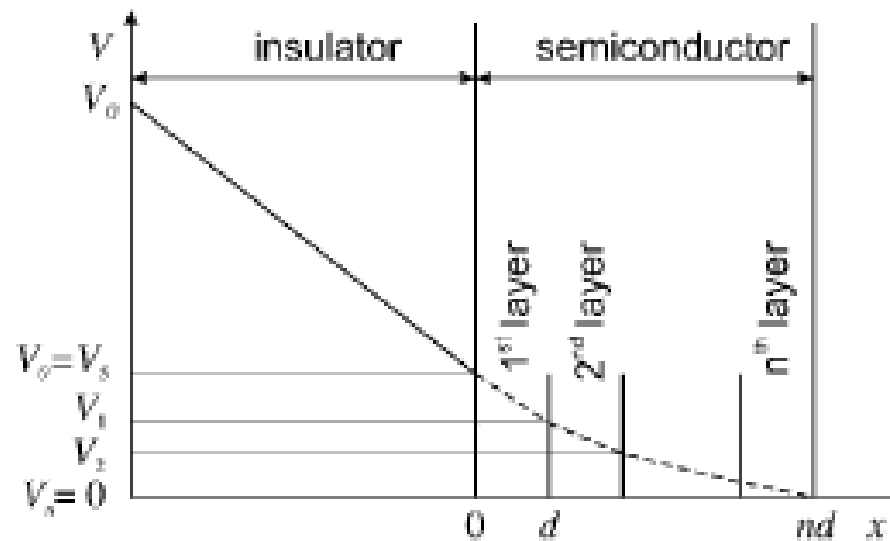


- Il canale è già presente nel dispositivo, ma essendo la conducibilità intrinseca molto bassa, se non applico una tensione di gate, scorre una corrente molto piccola
- Semiconduttore di tipo p
- $V_{GS} < 0$ : accumulo lacune all'interfaccia con il dielettrico
- $V_{DS} < 0$ : quando il canale è formato, inizia a scorrere corrente

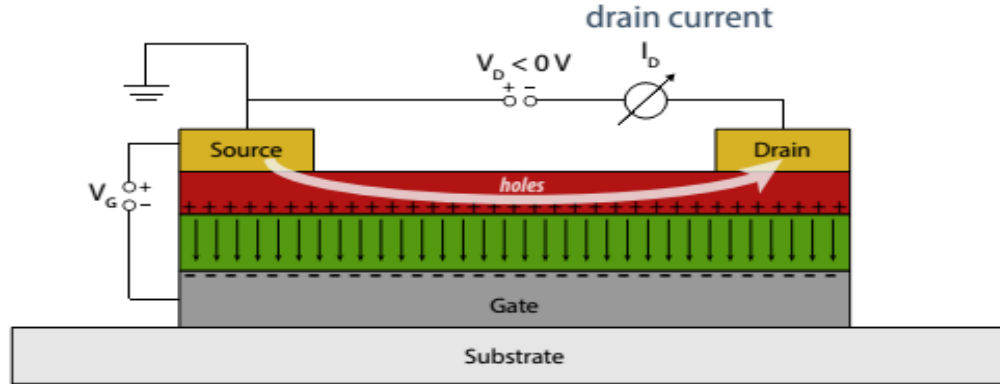
**Il dispositivo funziona in ACCUMULAZIONE**  
**N.B. MOSFET funzionano in INVERSIONE**



- Il canale si forma all'interfaccia, solo i primi layer sono coinvolti nella conduzione!!



# Regione Lineare



Si consideri un segmento infinitesimo di canale di lunghezza  $dx$ . La resistenza  $dR$  associata a tale segmento è fornita dall'equazione:

$$dR = \frac{dx}{Z\mu|Q(x)|} \quad (1)$$

in cui  $Q(x)$  è la carica superficiale lungo l'asse  $x$

# Regione Lineare

In un OFET i contributi di carica di cui si deve tenere conto sono la carica dello strato di accumulazione  $Q_s$  e la carica nella regione di bulk  $Q_0$

Questo ultimo contributo di carica ha la seguente forma

$$Q_0 = \pm q n_0 d_s \quad (2)$$

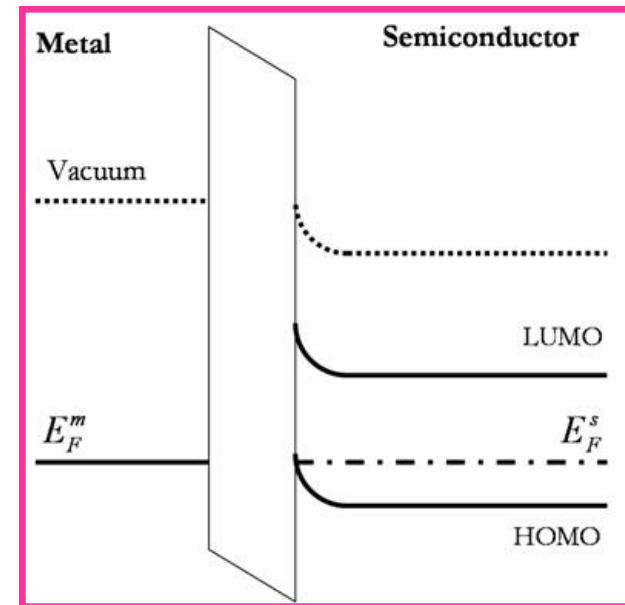
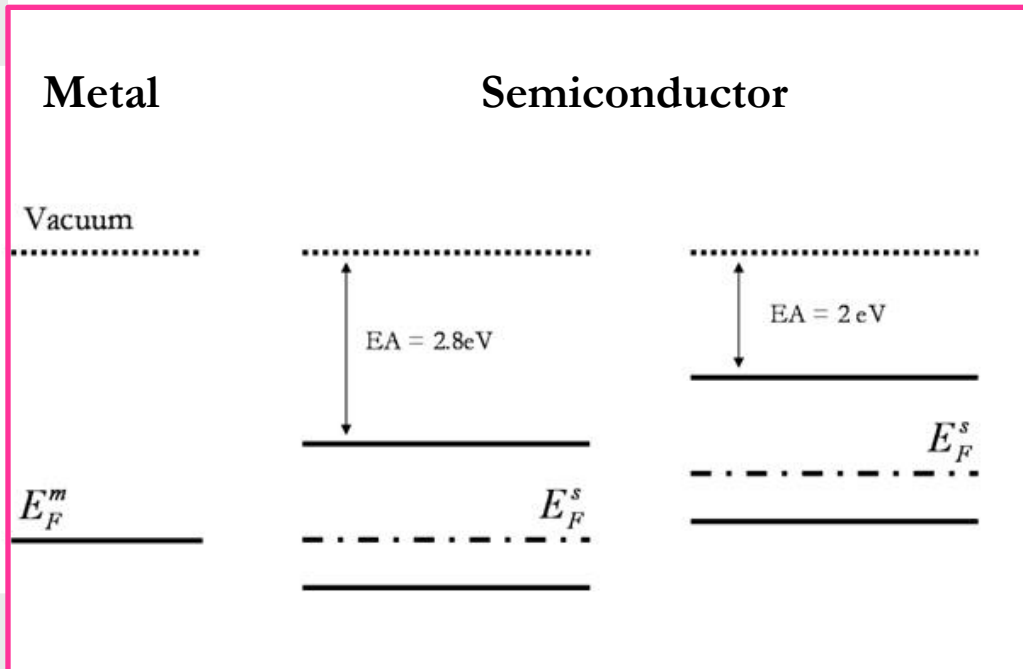
in cui  $q$  rappresenta la carica dell'elettrone,  $d_s$  lo spessore dello strato semiconduttivo e  $n_0$  la densità all'equilibrio dei portatori liberi

$$Q_s(x) = -C_i [V_g - V_{fb} - V_s(x) - V(x)] \quad (3)$$

$V_s(x)$  è la caduta ohmica nel semiconduttore, contributo trascurabile per tensioni di gate superiori al volt

$V(x)$  tensione nel canale nel punto di ascissa  $x$

La tensione  $V_{fb}$  è detta tensione di banda piatta (flat band)  
 Tiene in considerazione qualsiasi differenza di funzione lavoro  
 tra metallo e semiconduttore



## $V(x)$

*Gradual channel approximation  $L \gg d_s$*

Si ha quando il campo elettrico trasversale ( $\mathbf{E}_y$  nella direzione  $y$  perpendicolare al flusso di corrente) nel canale è **molto più intenso** del campo elettrico longitudinale ( $\mathbf{E}_x$  nella direzione  $x$  parallela al flusso di corrente)

Il contributo di tensione  $V(x)$  dipende solamente dalla tensione di drain applicata e aumenta gradualmente da 0 a  $V_d$  muovendosi dal source verso il drain

$$dV = I_d dR = \frac{I_d dx}{Z\mu|Q_s(x) + Q_0|} \quad (4)$$



Sostituendo ora nella (4) le espressioni dei contributi di carica e integrando dal source ( $x=0$ ,  $V=0$ ) al drain ( $x=L$ ,  $V=V_d$ ) otteniamo per la corrente di drain l'espressione

$$I_d \int_0^L dx = \int_0^{V_d} Z \mu [C_i (V_g - V_{fb} - V) + qn_0 d_s] dV \quad (5)$$

risolvendo (considerando la mobilità costante) si ottiene:

$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \left[ (V_g - V_0) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right] \quad (6)$$

Dove:

$$V_0 = \pm \frac{qn_0 d_s}{C_i} + V_{FB} \quad (7)$$

Tiene conto del fatto che in questi dispositivi una corrente diversa da zero può scorrere anche per tensioni  $V_{gs}=0$  V

Quando viene applicata una tensione di gate maggiore della tensione di soglia, con una tensione applicata tra source e drain ( $V_{DS}$ ) (tale che  $V_G < V_{DS} < (V_G - V_T)$ ), il campo indotto dal gate è uniformemente distribuito su tutto il canale, nel quale è quindi presente uno strato di accumulazione esteso tra source e drain.

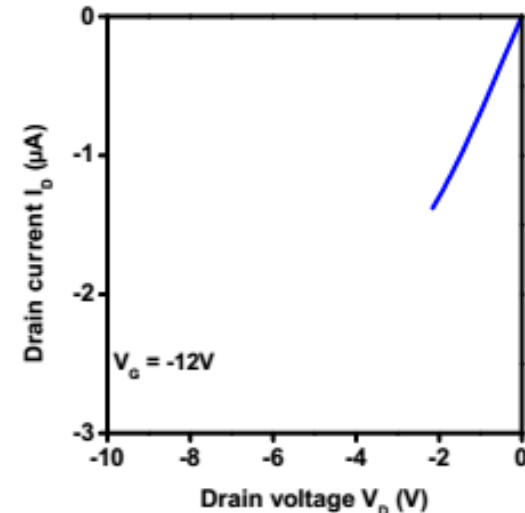
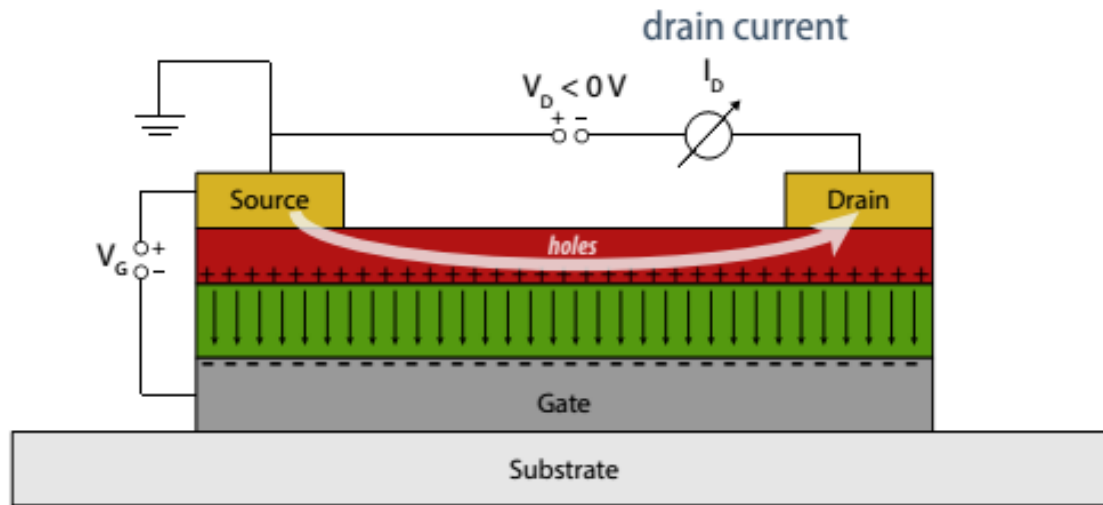
$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \left[ (V_g - V_t) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right]$$

Dove  $Z$  è la larghezza del canale,  $L$  è la lunghezza di canale,  $C_i$  la capacità dell'isolante utilizzato e  $\mu$  è la mobilità dei portatori

Per piccole  $V_{DS}$ , ( $V_{DS} \ll V_{GS} - V_T$ ) le cariche sono uniformemente distribuite nel canale

Il canale si comporta come un resistore

### REGIONE LINEARE

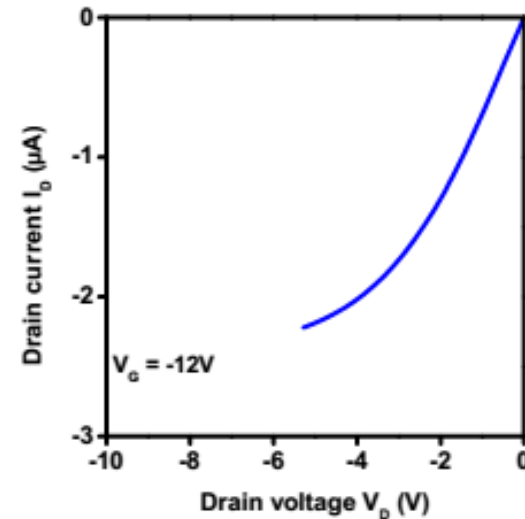
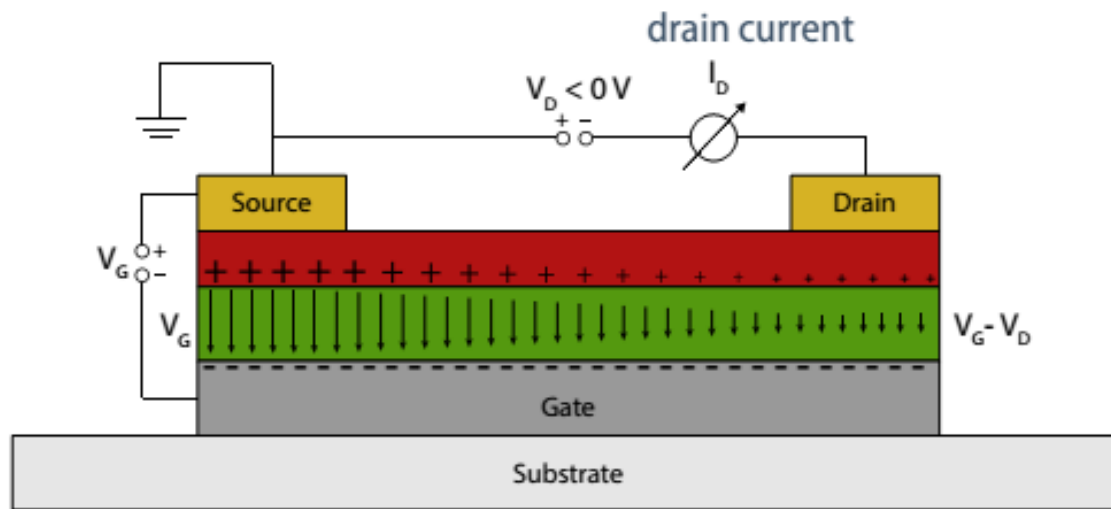


$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \left[ (V_g - V_t) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right]$$

$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \cdot (V_g - V_t) V_d$$

Per valori leggermente maggiori di  $V_{DS}$ , ( $V_{DS} \leq V_{GS} - V_T$ ) la distribuzione di cariche non è più uniforme

La corrente di uscita non aumenta più linearmente

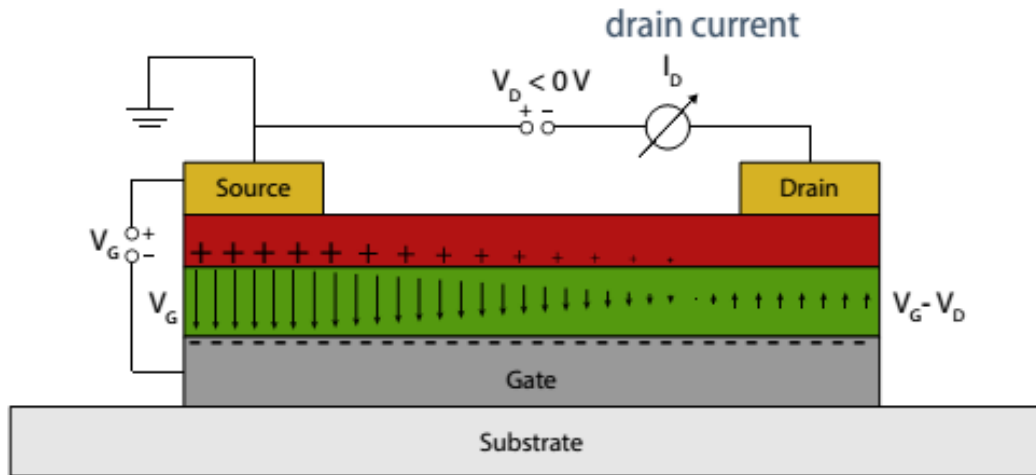


$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \left[ (V_g - V_t) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right]$$

# Regione di Saturazione

Se però aumento ancora  $V_{DS}$  le cose cambiano.

Man mano che  $V_{DS}$  aumenta, il canale diventa sempre meno simmetrico e si restringe verso il drain.



$V_{GD} = V_{GS} - V_{DS}$ , se aumenta  $V_{DS}$ ,  $V_{GD}$  diminuisce

Il potenziale diminuisce in prossimità del drain (inversa,  $V_{DS} > 0$ )

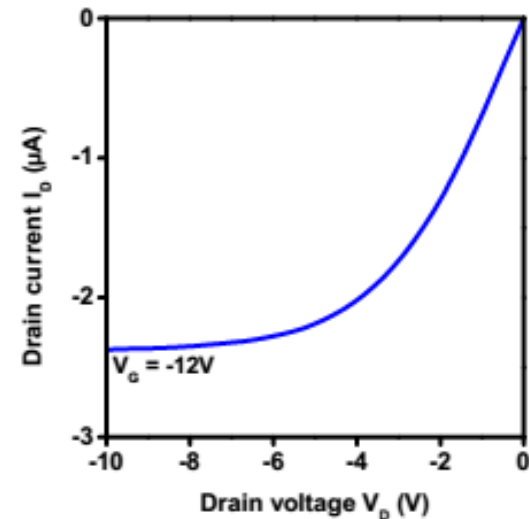
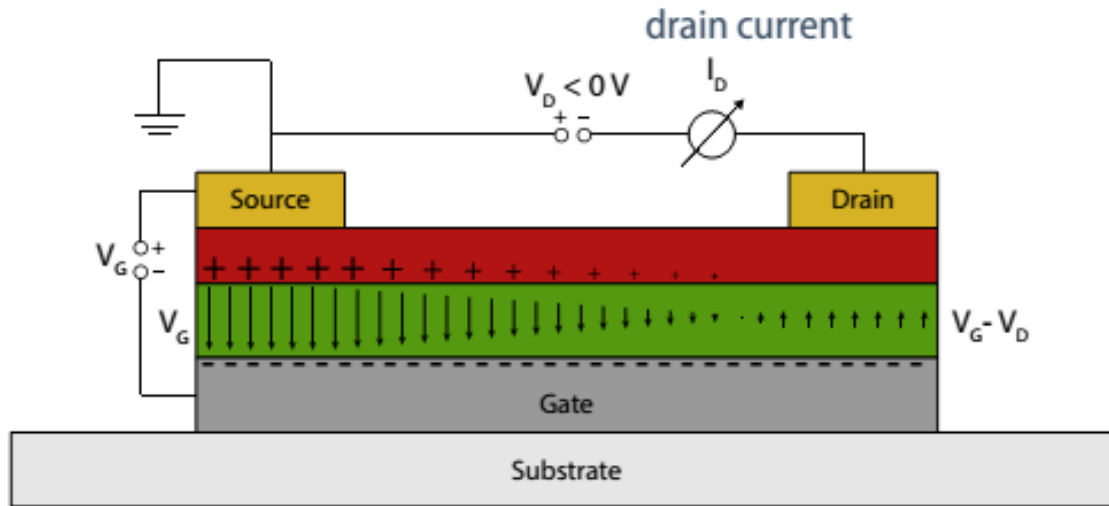
Di conseguenza diminuisce la concentrazione di portatori

Per  $V_{GD} = V_T$  il canale si strozza, pinch-off ( $V_T$  è il valore limite oltre il quale ho svuotato di portatori!)

# Il sistema MOSFET

Chiamiamo  $V_{Dsat}$  il valore di  $V_{DS}$  per il quale  $V_{GD} = V_T$

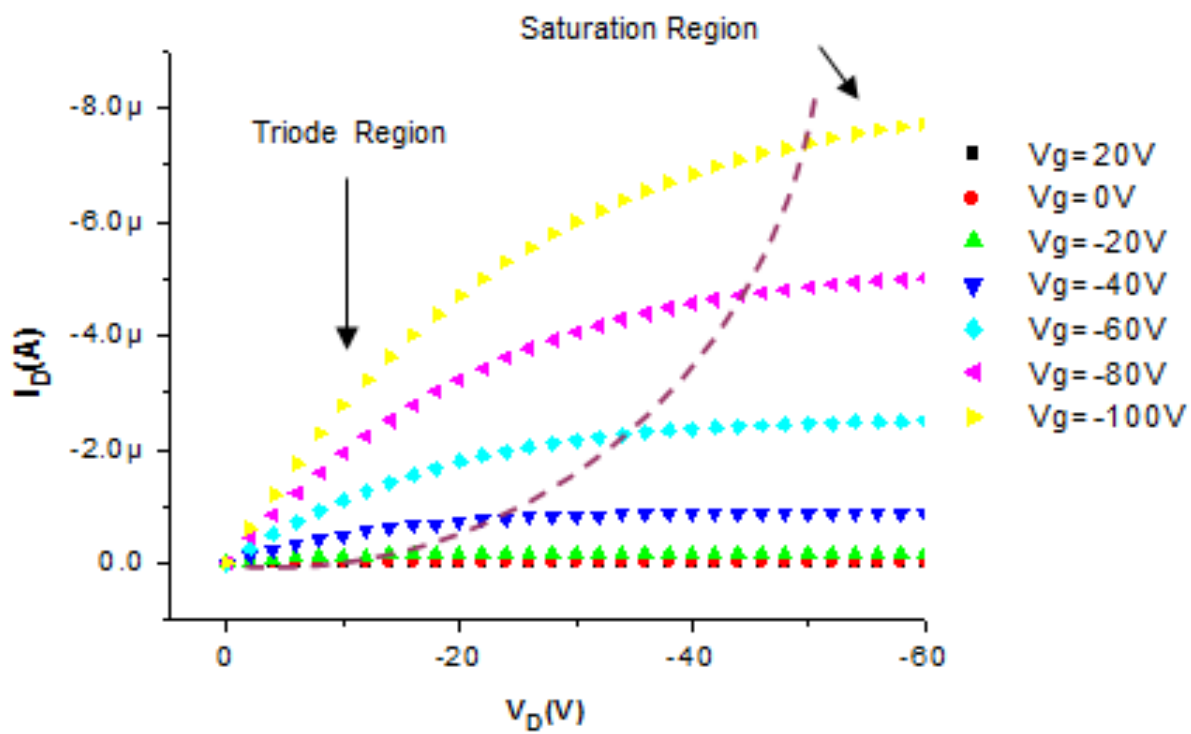
$$V_{GD} = V_T \rightarrow V_{GS} - V_{DS} = V_T \rightarrow V_{Dsat} = V_{GS} - V_T$$



$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i \left[ (V_g - V_t) V_d - \frac{V_d^2}{2} \right]$$

$$V_{dsat} = (V_g - V_t)$$

$$I_{dsat} = \frac{Z}{2L} \mu C_i (V_g - V_t)^2$$



# Parametri caratteristici degli OFETs

## Mobilità

Valori tipici [ $10^{-1} - 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ ]

## Corrente di Off e rapporto $I_{on}/I_{off}$

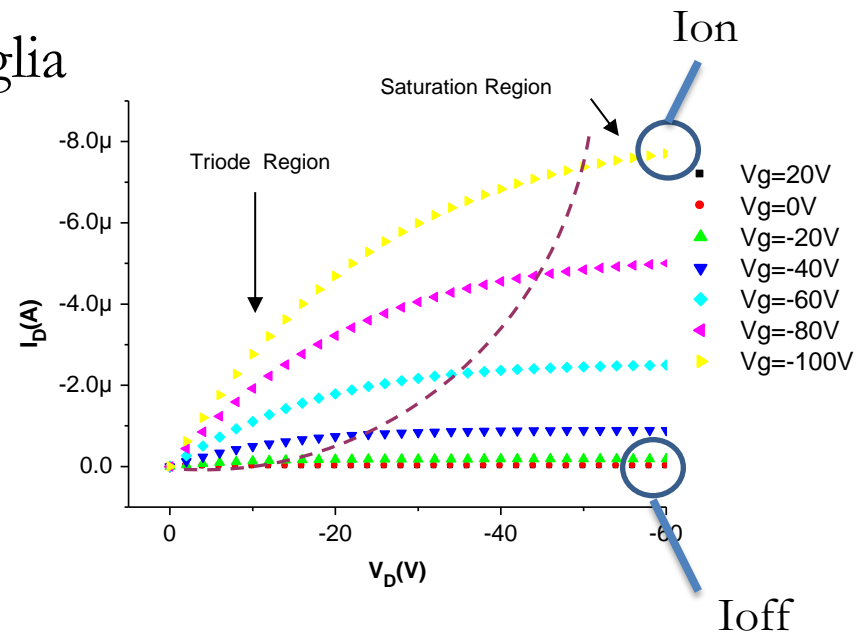
Per corrente di off si intende il valore della corrente quando il dispositivo è spento, sottosoglia

Valori tipici  $10^5 - 10^6$

## Tensione di soglia

Valori tipici [ $+10\text{V} ; -10\text{V}$ ]

*N.B. idealmente  $V_t=0\text{V}$*





## Come si estraggono i parametri dalle curve?

Vengono calcolati dall'analisi delle caratteristiche elettriche

- Curve di uscita [ $I_d V_d$ ]
- Transcaratteristiche

*In regione lineare e in saturazione*

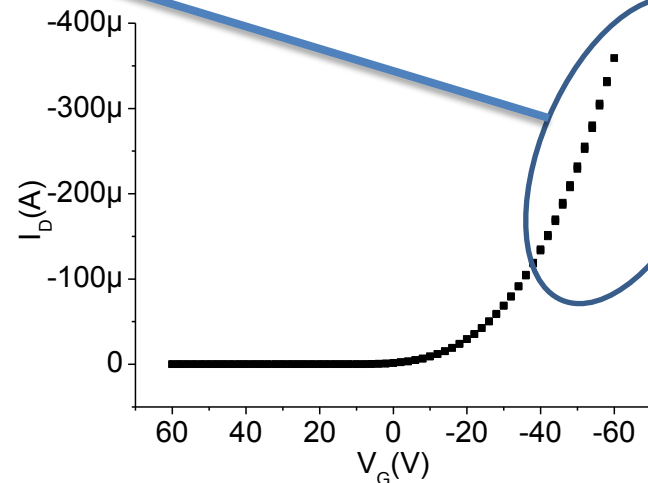
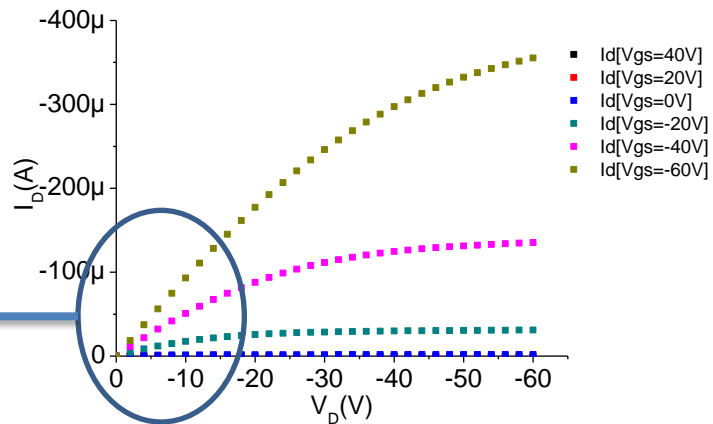
# Conduzzanza e transconduzzanza in regione lineare

$$I_d = \frac{Z}{L} \mu C_i [(V_g - V_t) V_d]$$

$$g_d = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right|_{V_G = \text{cost}} = \frac{Z}{L} \mu C_i (V_G - V_T) \quad (15)$$

$$g_m = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right|_{V_D = \text{cost}} = \frac{Z}{L} \mu C_i V_D \quad (16)$$

Con  $V_D$  tale da essere in regione lineare!

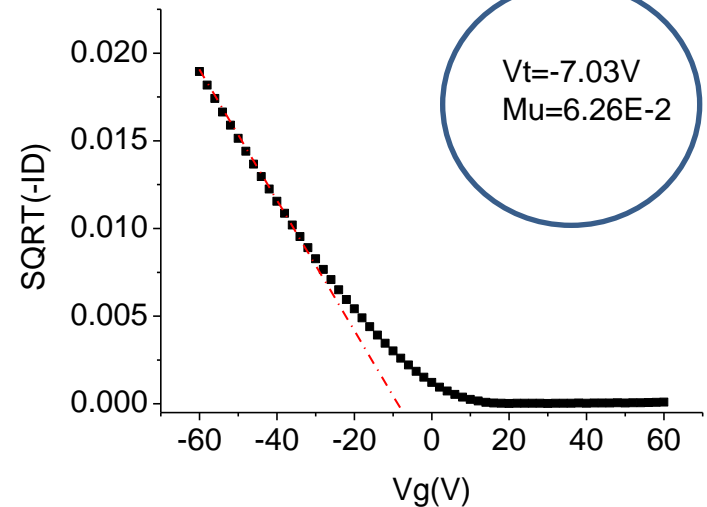
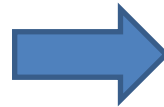
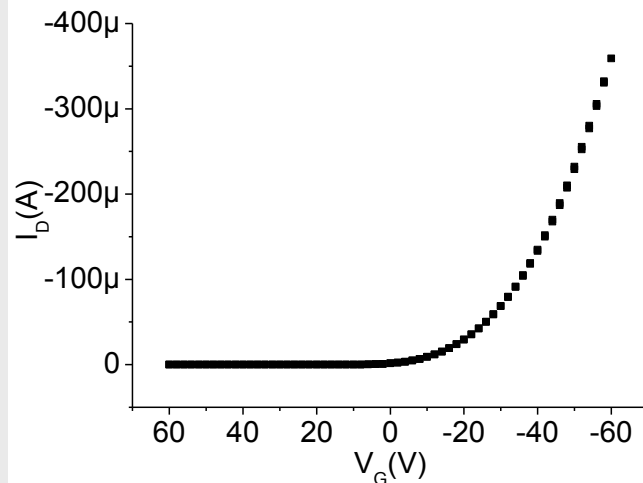


# Transconduttanza in regione di saturazione

$$I_{dsat} = \frac{Z}{2L} \mu C_i (V_g - V_t)^2$$

$$g_m = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right|_{V_D = \text{cost}} = \frac{Z}{L} \mu C_i (V_G - V_T) \quad (17)$$

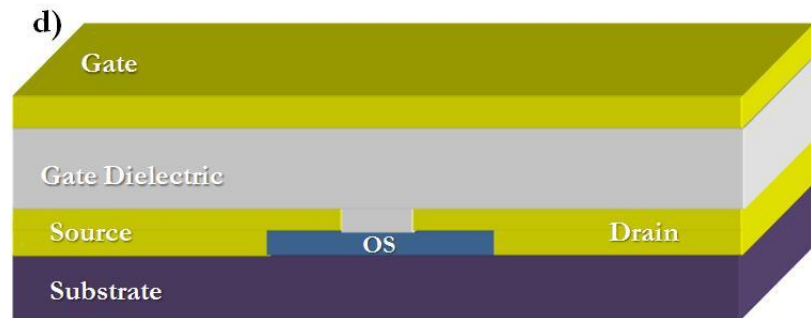
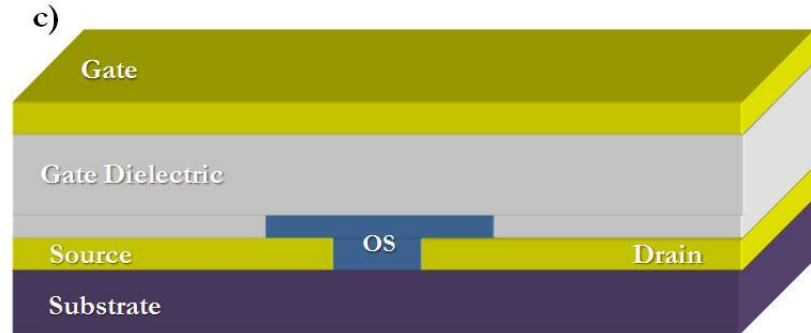
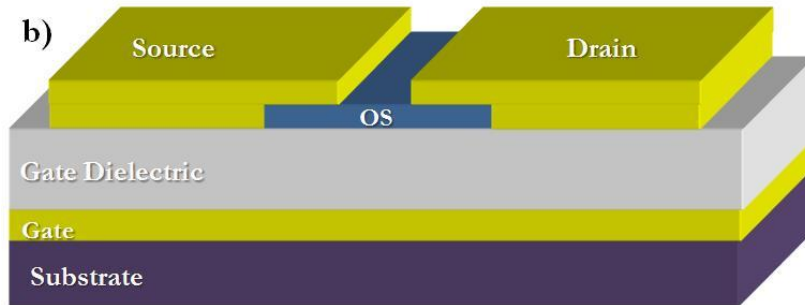
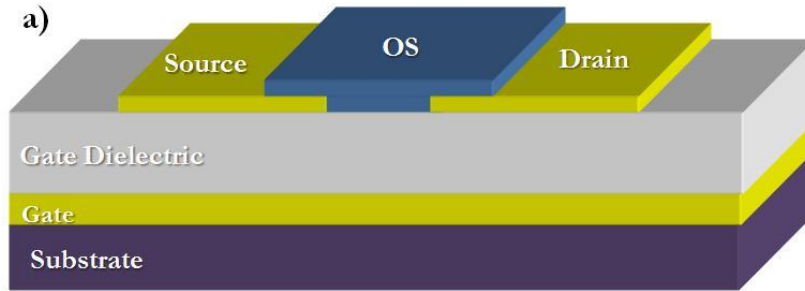
Con  $V_D$  tale da essere in regione di saturazione!



Come li calcolo?

$V_t = -7.03$  V  
 $\mu = 6.26 \times 10^{-2}$

# Strutture per OFETs



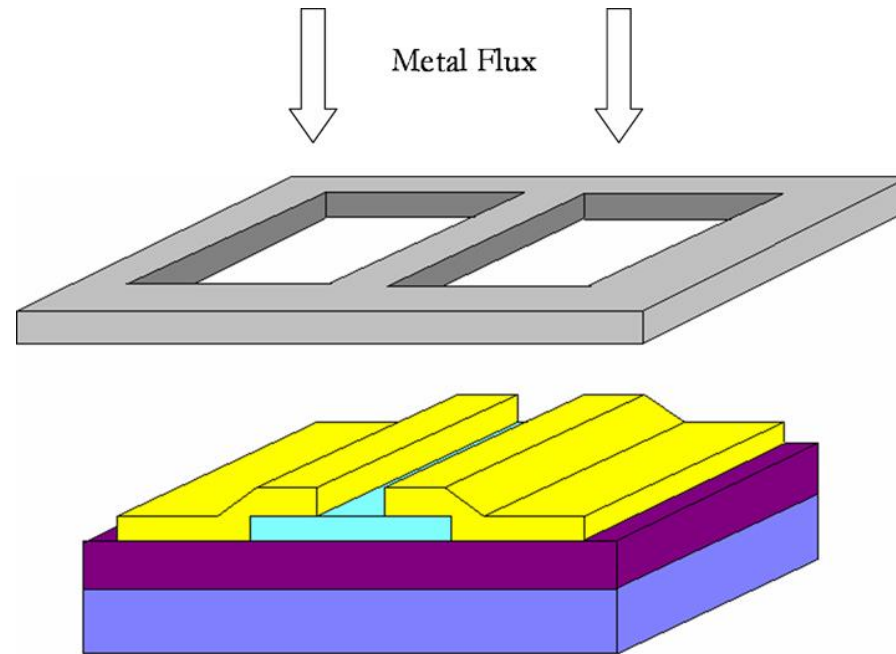
**a) Bottom gate, Bottom Contact**

**b) Bottom gate, Top Contact**

**c) Top Gate, Bottom Contact**

**d) Top Gate, Top Contact**

# Patterning degli elettrodi: Shadow Mask

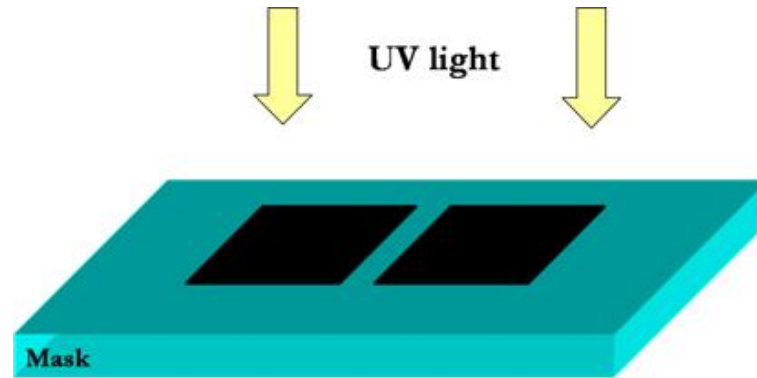


**Elettrodo di gate**

**Elettrodi di source e drain**

- Bassa risoluzione ( $100\ \mu\text{m}$ )
- No per deposizioni su larga area
- Top Contact  $\rightarrow$  possibili difetti nel semiconduttore

# Patterning degli elettrodi: Fotolitografia



- Risoluzione elevata
- Bottom Contact
- No low cost

Photoresist development



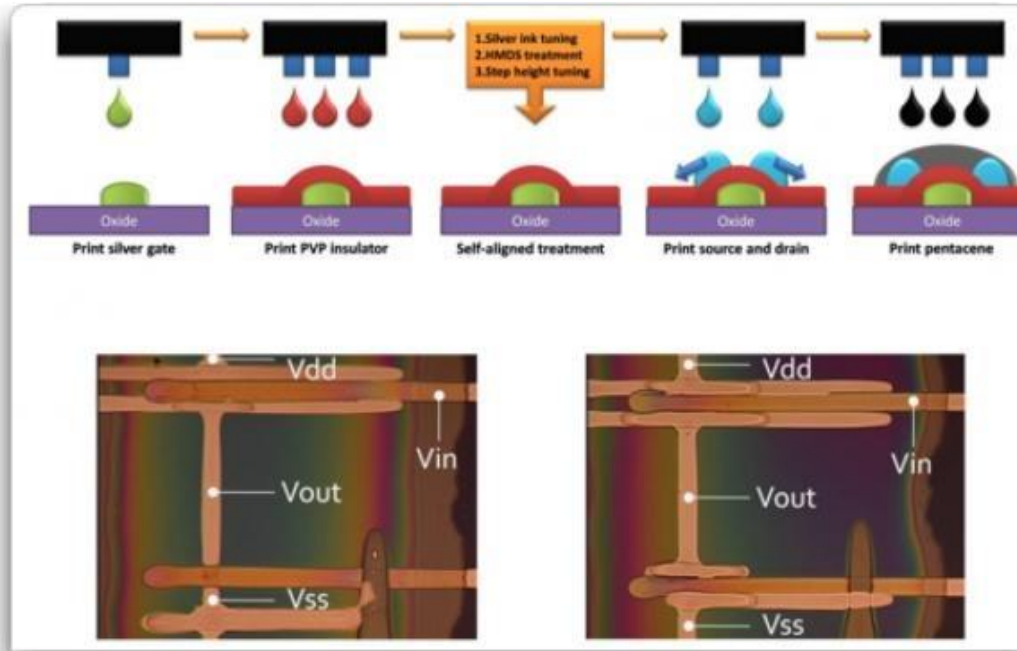
Metal etching



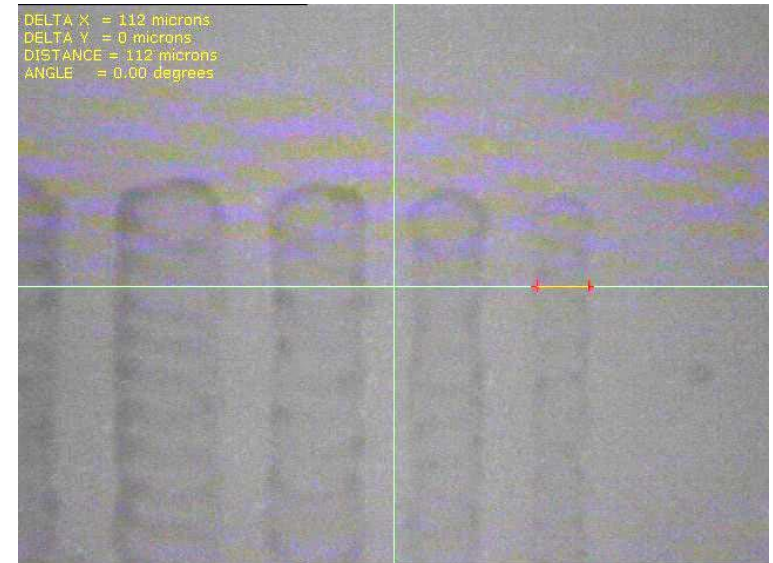
Photoresist Remotion



# Patterning degli elettrodi: inkjet printing



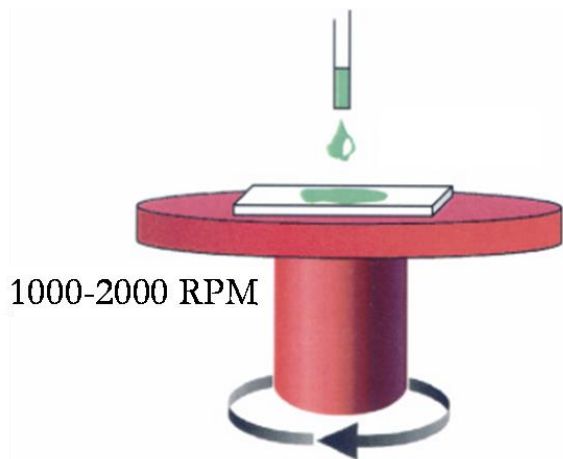
- Bassa risoluzione (anche se in aumento col passare degli anni)
- Bottom Contact
- Deposizioni su larga area
- Low cost



# Deposizione Semiconduttore e Isolante

**Polimero in soluzione**

*Spin coating o drop casting*



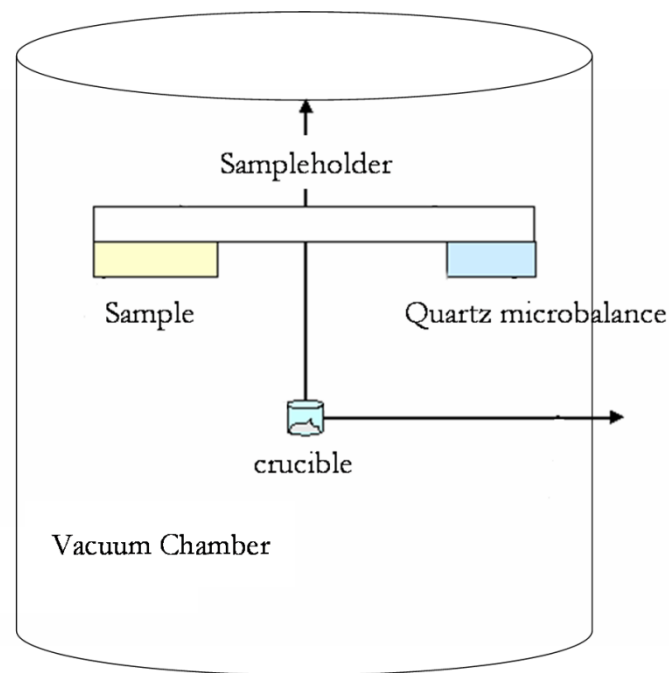
**Inkjet printing**

*Spin coating o drop casting*



**Small molecule non solubile**

*Deposizione da fase vapore*





## Fattori di non idealità

- **Interfaccia Metallo/Semiconduttore**

*Iniezione di carica* → *Resistenza serie*

- **Interfaccia Isolante/semiconduttore**

Intrappolamento di carica

$V_t$  shift

Isteresi

Dipendenza della mobilità dalla tensione di gate

## Fattori di non idealità

- **Interfaccia Metallo/Semiconduttore**

*Iniezione di carica → Resistenza serie*

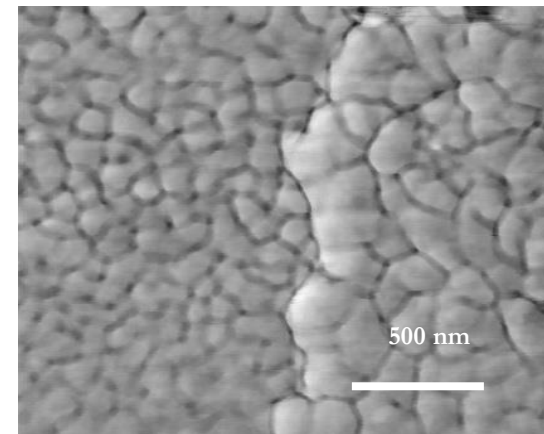
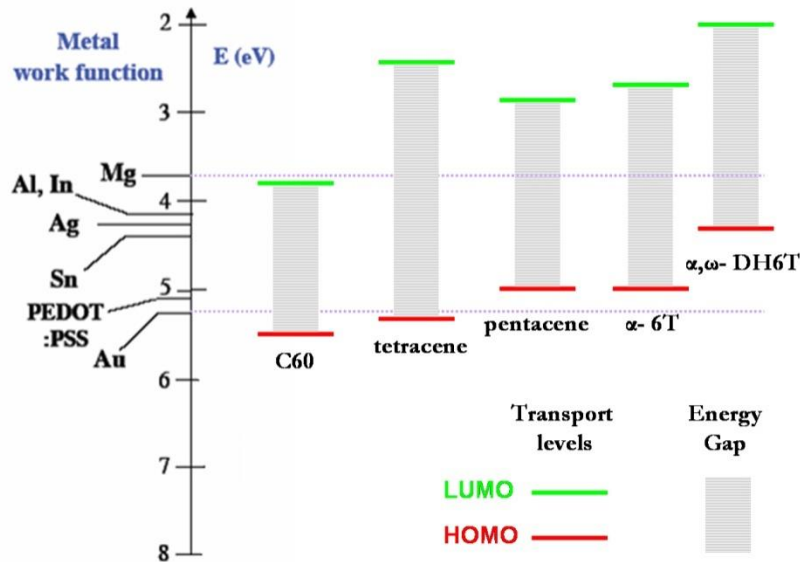
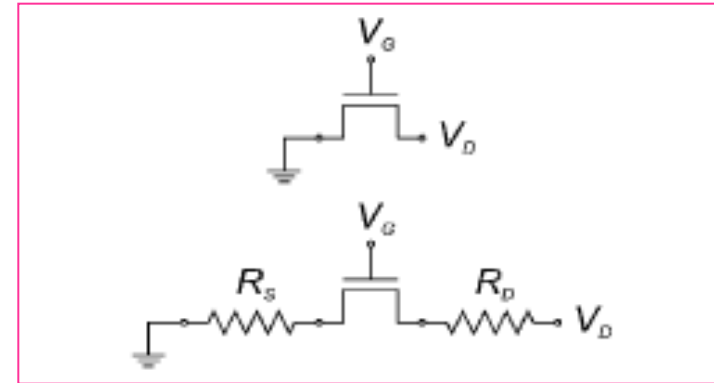
# • Interfaccia Metallo/Semiconduttore

*Iniezione di carica → Resistenza serie*

**Cause:**

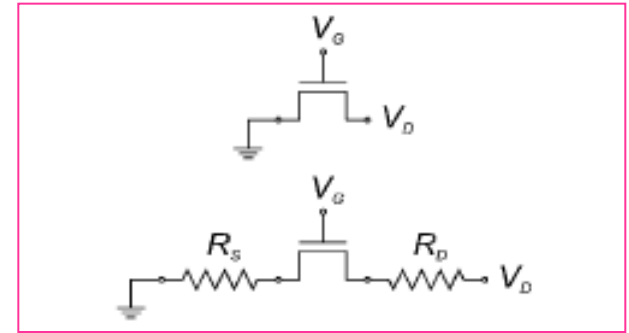
*Difetti strutturali dovuti al processing*

*Allineamento dei livelli energetici*



## Resistenza serie

Tutti i fenomeni resistivi che non scalano con la lunghezza di canale possono essere assimilati a resistenza di contatto



$$I_D = Z / L \mu C_{ins} (V_G - V_{th}) V_D$$

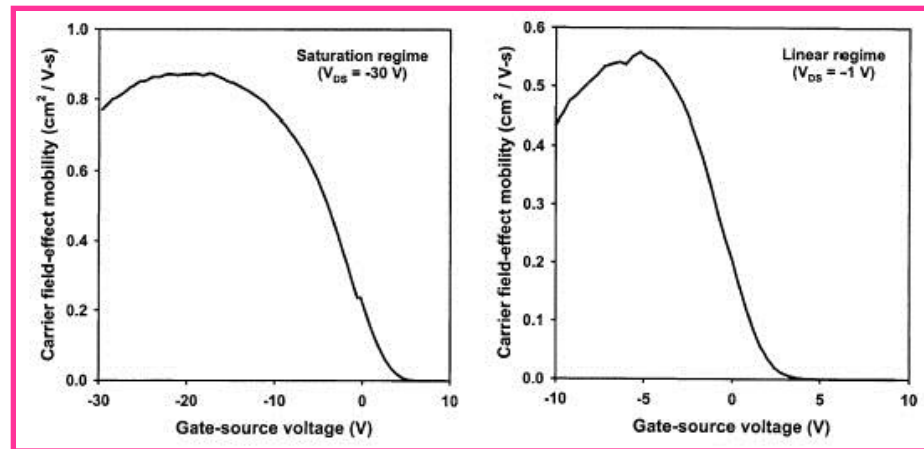
$$I_D = Z / L \mu C_{ins} (V_G - V_{th}) (V_D - R_S I_D) \quad (18)$$

$$g_D = \left( \frac{1}{\mu(Z/L)C_{ins}(V_{GS} - V_T)} + R_S \right)^{-1} \quad (19)$$

$$R_S = R_{Total} - \frac{L}{Z \mu C_{ins} | (V_{GS} - V_T) |} \quad (20)$$

Utilizzando questo modello posso determinare  $R_s$   
 $R_{tot}$  la ricavo dalle curve sperimentali, il secondo termine è noto

# Resistenza serie – dipendenza della mobilità dalla tensione di gate



$$\mu = \mu_0 (V_G - V_T)^\gamma \quad (21)$$

$$g_D = \left( \frac{1}{\mu(Z/L)C_G(V_{GS} - V_T)^{1+\gamma}} + R_S \right)^{-1} \quad (22)$$

$$\frac{1}{g_D} = R_{Total} = \frac{L}{Z\mu_0 C_{ins} (V_{GS} - V_T)^{1+\gamma}} + R_S \quad (23)$$

$\gamma$  è un parametro sperimentale  
Va determinato!