

## Fattori di non idealità

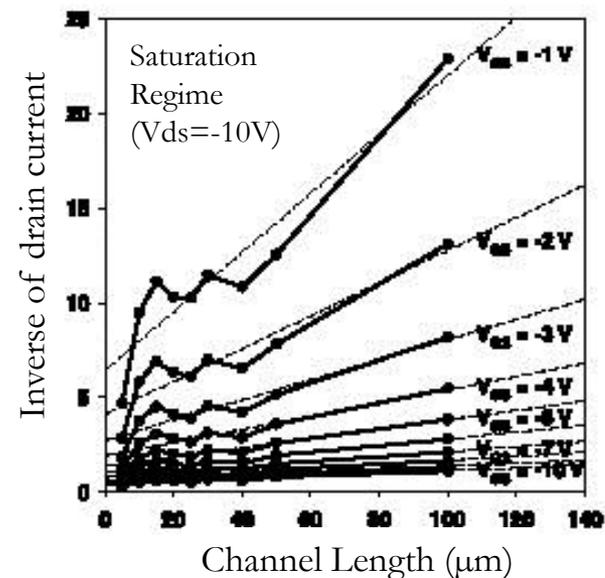
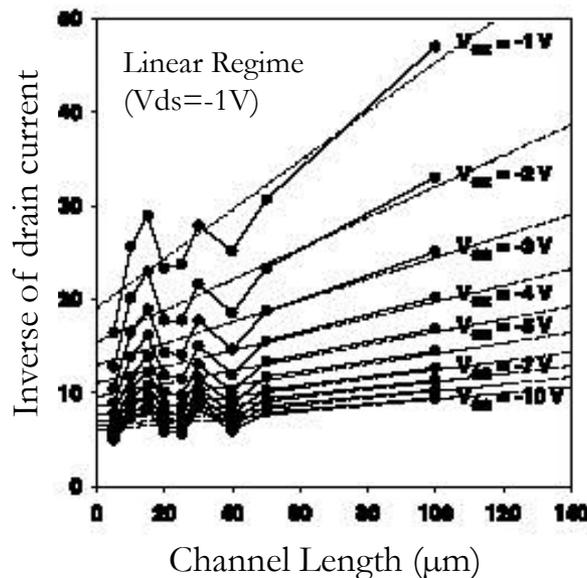
- **Interfaccia Metallo/Semiconduttore**

*Iniezione di carica → Resistenza serie*

## Resistenza serie – Transfer line method

$$R_T = R_S + R_{Ch} \quad (24)$$

È possibile calcolare in maniera precisa la  $R_c$  plottando l'inverso della corrente di drain vs. la lunghezza di canale, infine estrapolando per  $L=0$



## Resistenza serie

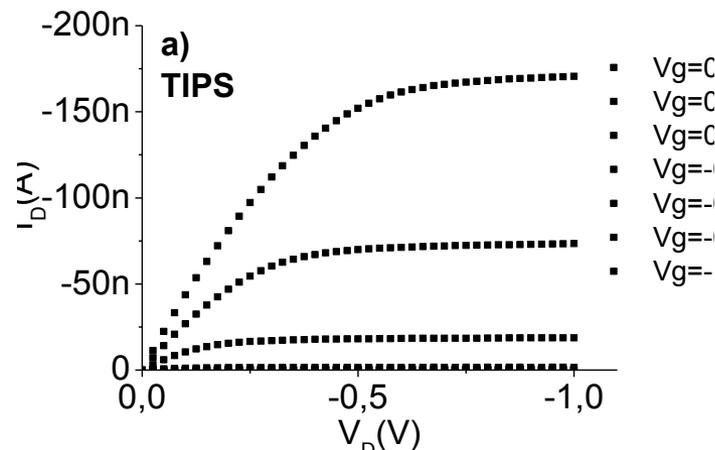
Supponiamo di avere una serie di OTFT con le seguenti lunghezze di canale

$L = 20 \text{ } \mu\text{m}$

$L = 50 \text{ } \mu\text{m}$

$L = 100 \text{ } \mu\text{m}$

Come Calcolo  $R_{\text{tot}}$ ?



## Resistenza serie

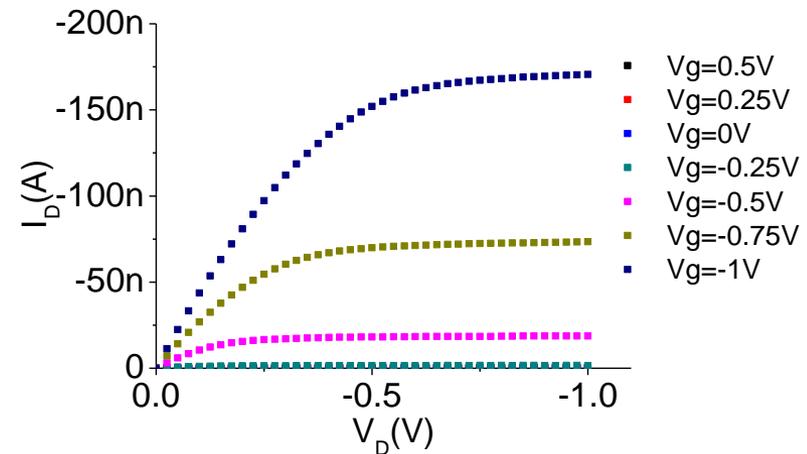
Supponiamo di avere una serie di OTFT con le seguenti lunghezze di canale

$L = 20 \text{ } \mu\text{m}$

$L = 50 \text{ } \mu\text{m}$

$L = 100 \text{ } \mu\text{m}$

Come Calcolo  $R_{tot}$ ?



	$V_g = -3V$	$V_g = -2V$	$V_g = -1V$	$V_g = 0V$
<b>20 <math>\mu\text{m}</math></b>	500 k $\Omega$	700 k $\Omega$	1 M $\Omega$	1,5 M $\Omega$
<b>50 <math>\mu\text{m}</math></b>	1 M $\Omega$	1,3 M $\Omega$	2 M $\Omega$	2,8 M $\Omega$
<b>100 <math>\mu\text{m}</math></b>	1,5 M $\Omega$	1,8 M $\Omega$	2,7 M $\Omega$	4,2 M $\Omega$

# Fattori di non idealità

- **Interfaccia Metallo/Semiconduttore**

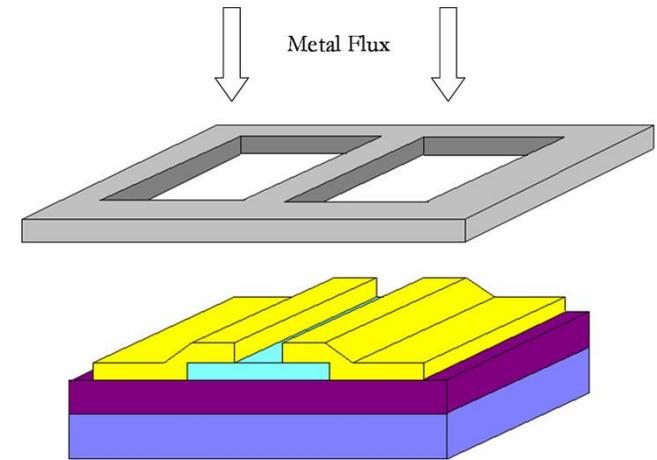
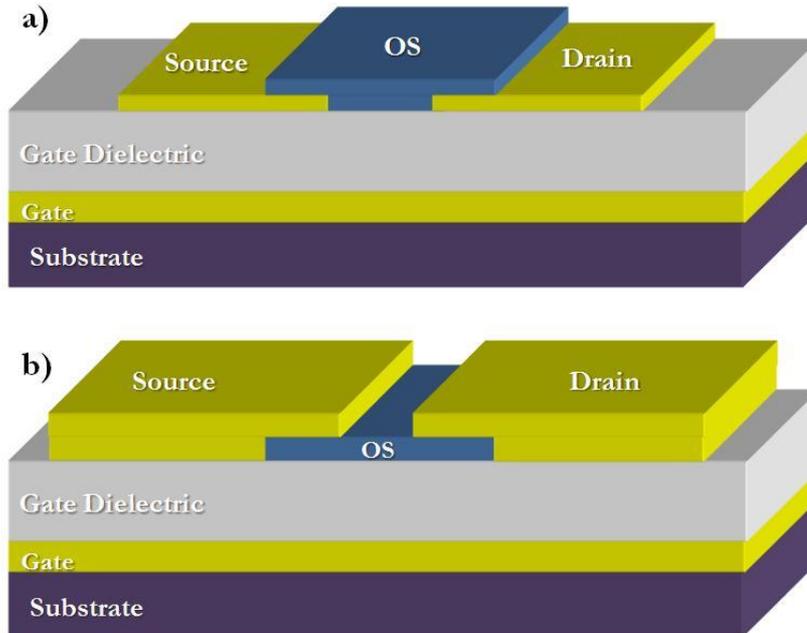
*Iniezione di carica → Resistenza serie*

**Cause:**

***Difetti strutturali dovuti al processing***

*Allineamento dei livelli energetici*

# Rs – Difetti strutturali



## Top Contact

I contatti di Source e Drain vengono realizzati su un film di semiconduttore organico precedentemente depositato → gli atomi del metallo possono diffondere dentro il film organico

## Bottom Contact

Il semiconduttore organico viene depositato su un substrato già patternato → disomogeneità nella crescita all'interfaccia metallo/semiconduttore

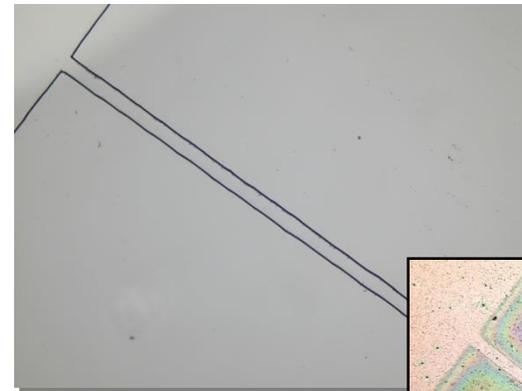
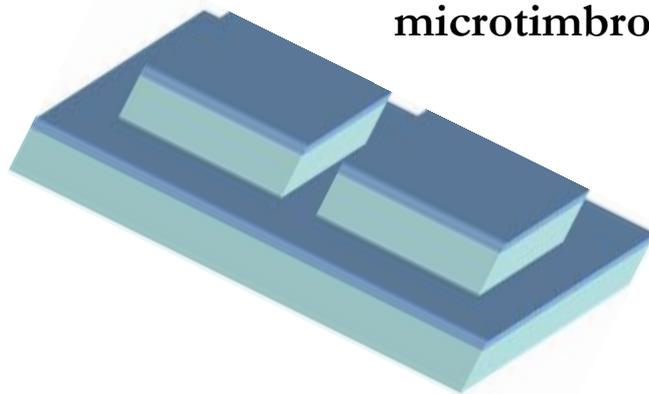
# Introduzione

## Soft Lithography:

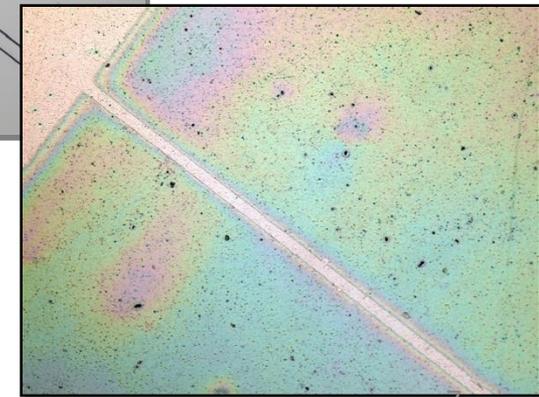
- I microtimbri dovranno riprodurre esattamente il disegno che si intende trasferire su una data superficie
- Inchiostro differente a seconda delle applicazioni



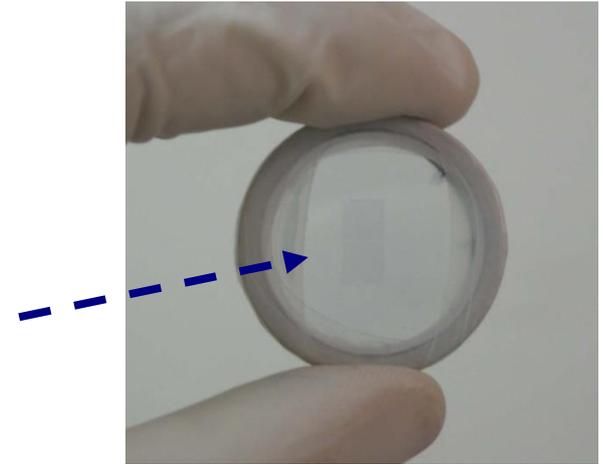
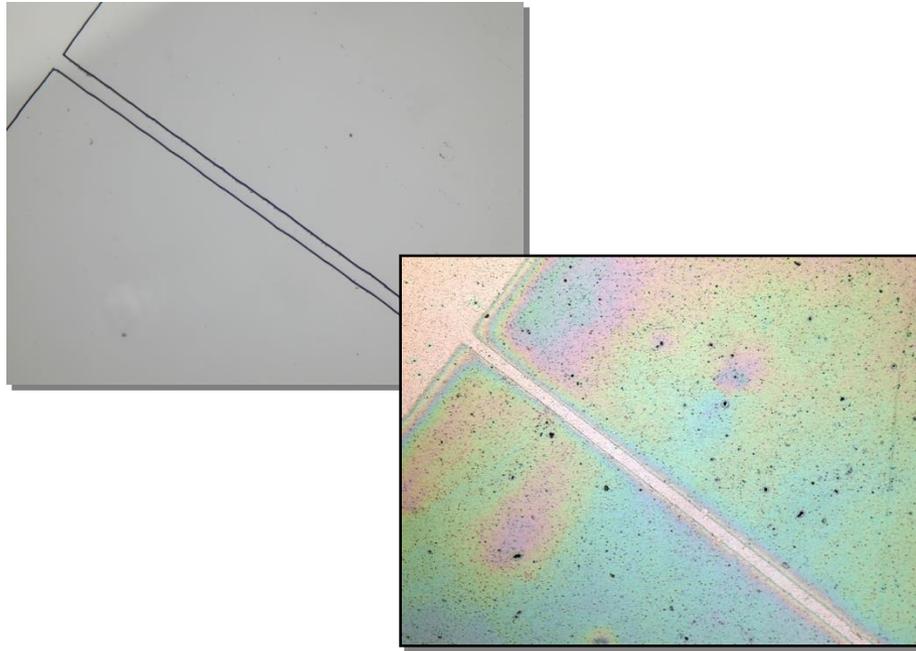
microtimbro



Disegno stampato



# Organic Field Effect Transistors (OFETs)



## Bottom Contact

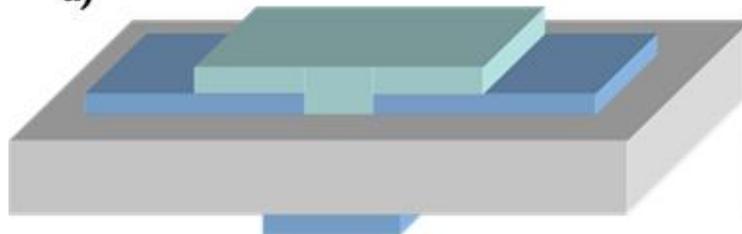


Pentacene



Mylar®

a)

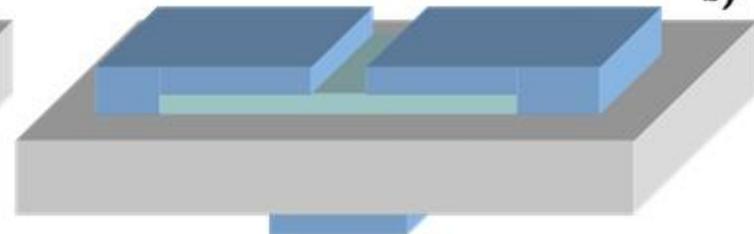


## Top Contact



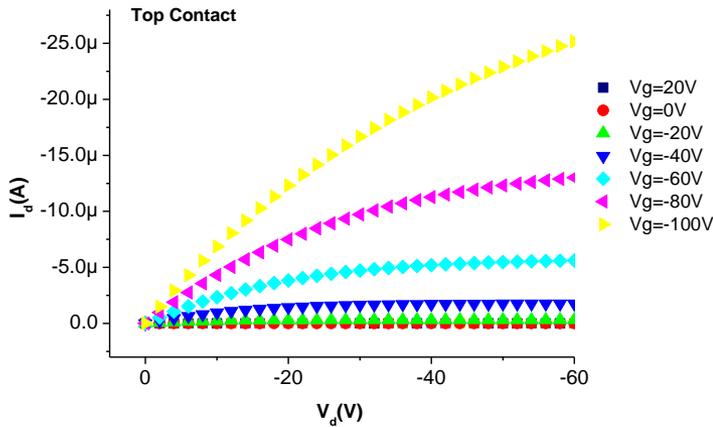
PEDOT:PSS

b)

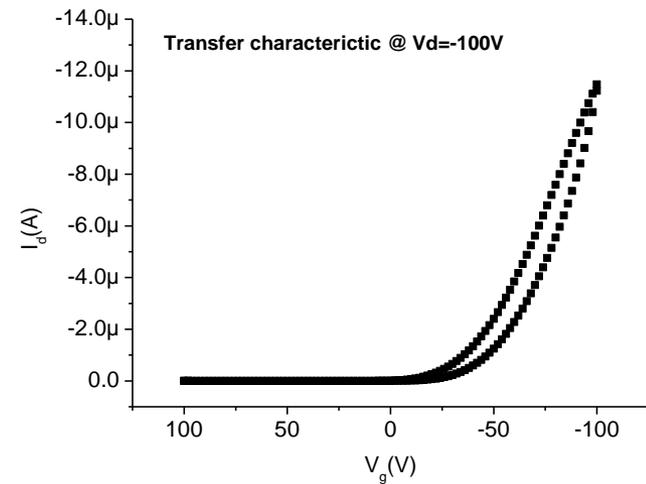
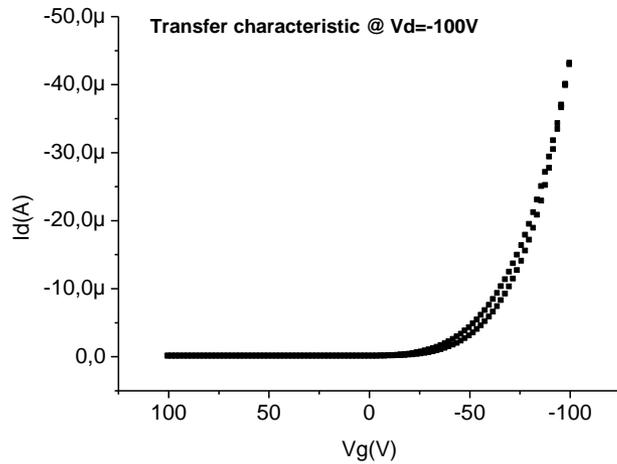
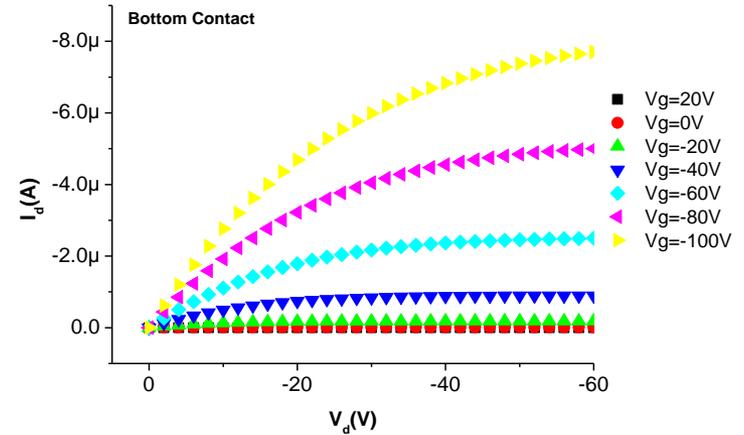


# OFETs: T-C vs B-C

## Top Contact



## Bottom Contact



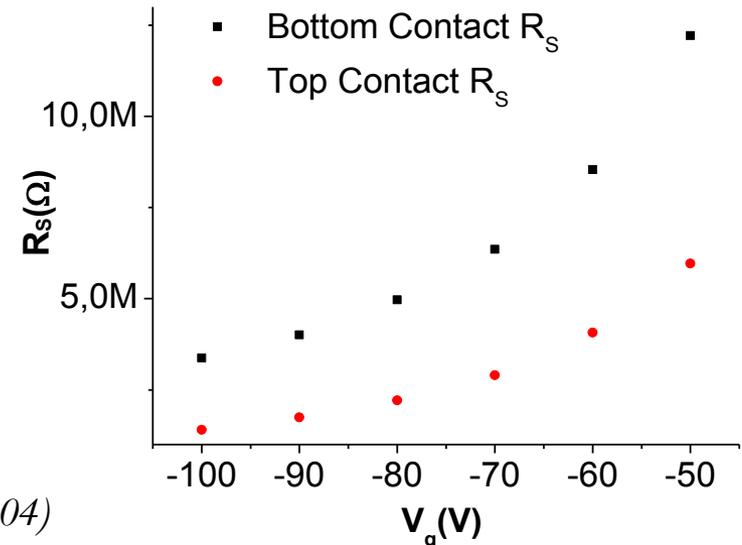
# Rs – Difetti strutturali

## Contact Resistance

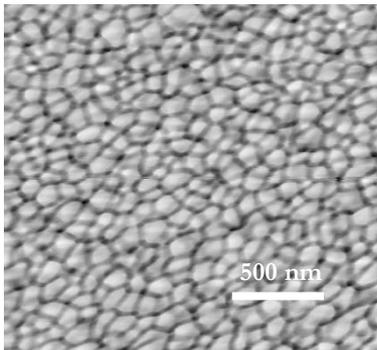
$$I_D = Z / L \mu C_{ins} (V_G - V_{th})(V_D - R_S I_D)$$

$$R_{total} = R_s + \frac{L}{W \mu C_{ins} | (V_G - V_{th}) |}$$

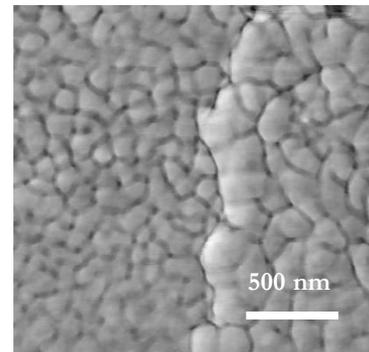
G. Horowitz *et al. Adv. Funct. Mater.* 14, 1069 (2004)



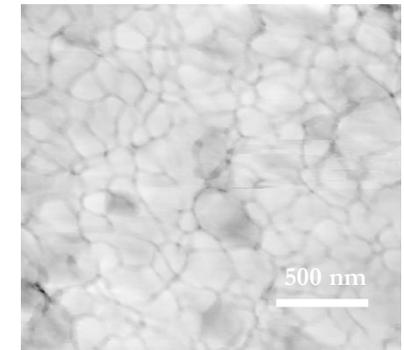
## Pentacene in the channel



## Pentacene at the channel/electrode interface



## Pentacene over the electrodes



- **Interfaccia Metallo/Semiconduttore**

*Iniezione di carica → Resistenza serie*

**Cause:**

*Difetti strutturali dovuti al processing*

***Allineamento dei livelli energetici***

# $R_s$ – Allineamento dei livelli energetici

La carica attratta dalla tensione applicata al gate é solo in minima parte carica presente nel semiconduttore organico:

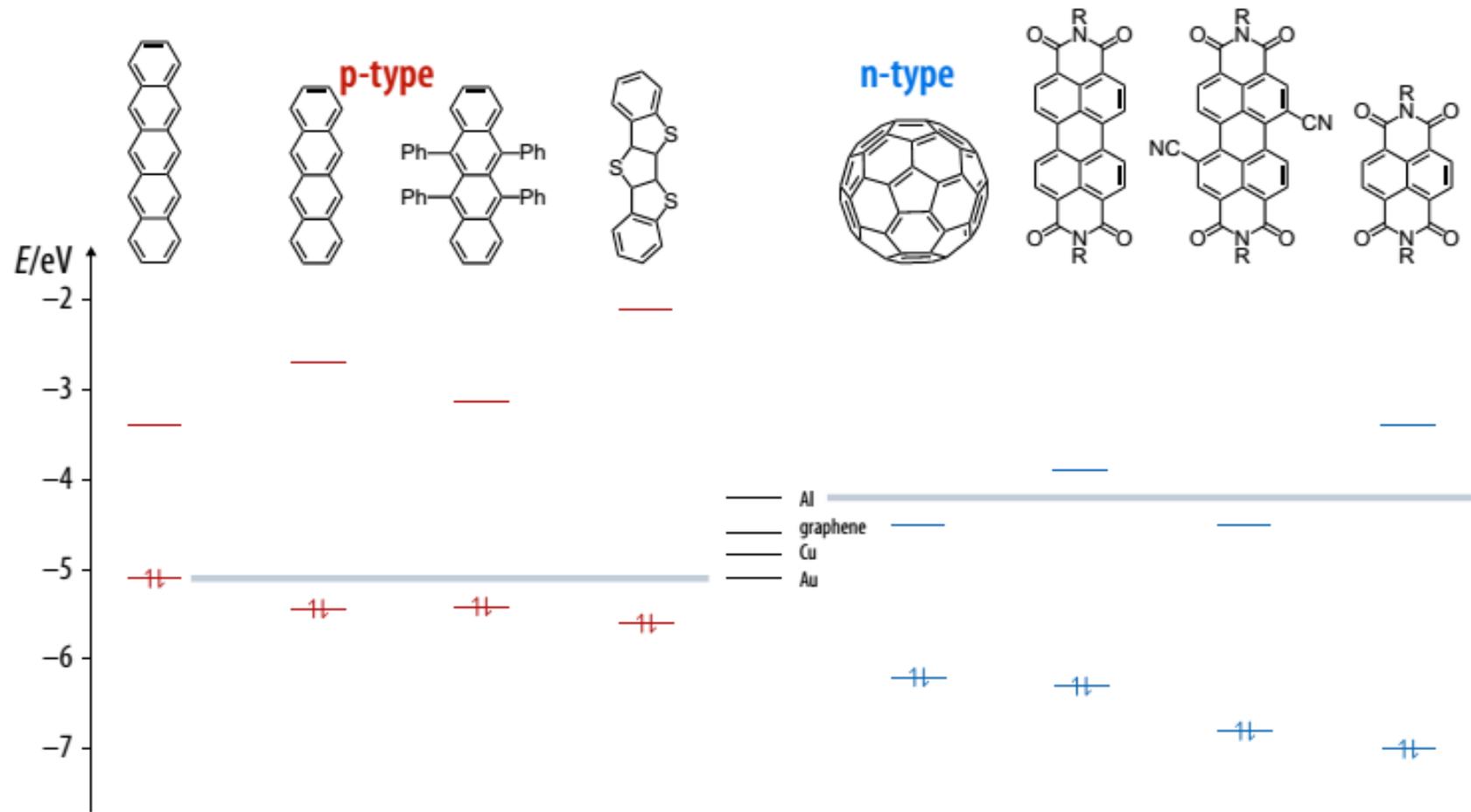
**la maggior parte é invece carica iniettata dalle metallizzazioni di source e di drain,** per cui le caratteristiche di conduzione dei semiconduttori devono essere studiate alla luce del **contatto metallo-semiconduttore**

Anche nel caso dei semiconduttori organici è possibile, in linea di principio, spiegare la formazione della barriera di iniezione di carica mediante la regola di allineamento dei livelli del vuoto (modello di Schottky-Mott)

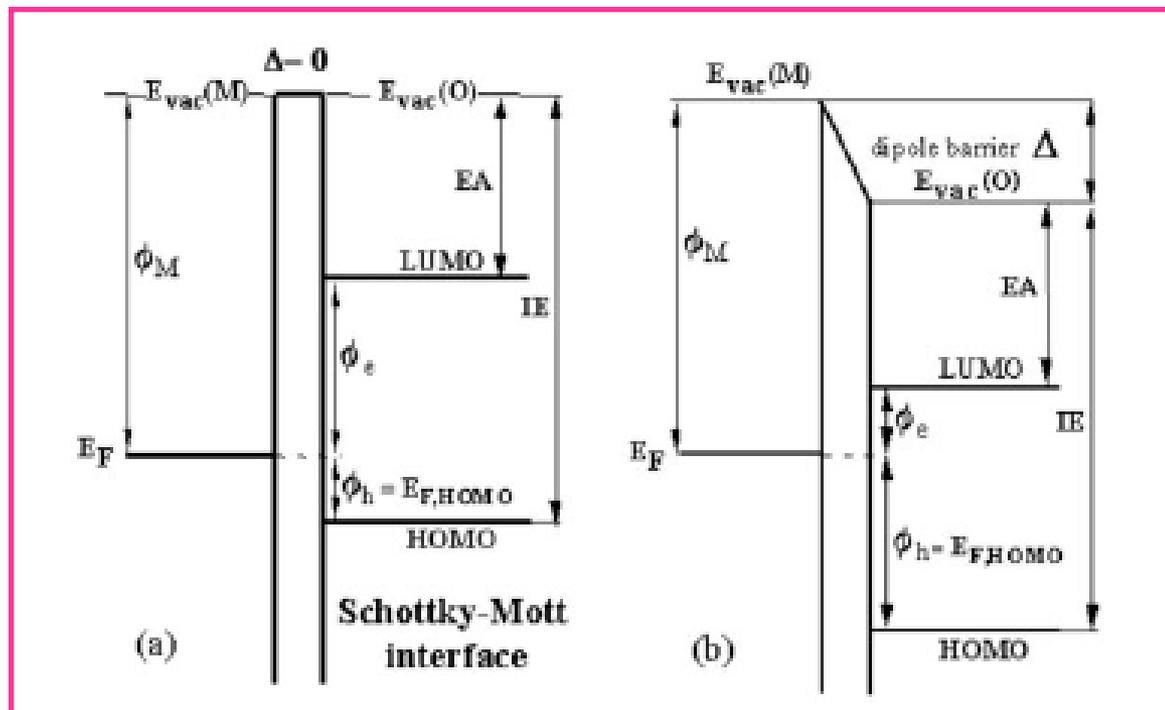
I livelli del vuoto di metallo e semiconduttore si allineano, e di conseguenza all'interfaccia la dimensione della barriera per lacune ed elettroni (HIB e EIB rispettivamente) dipenderà dalla posizione dei livelli HOMO e LUMO rispetto al livello di Fermi del metallo usato per i contatti.

**In teoria, HIB (Hole Injection Barrier) è ottenuto come differenza tra l'energia di ionizzazione del materiale organico e MFL (Metal Fermi Level).**

**Viceversa EIB sarà la differenza tra MFL e l'affinità elettronica.**



## Modello di Schottky-Mott



Quasi nella totalità dei casi, il modello Schottky – Mott non vale negli organici

Le altezze di barriera di iniezione (lacune ed elettroni) differiscono sostanzialmente dal valore teorico, a volte anche di 1eV!!!

Fenomeni fisico-chimici all'interfaccia

Se non si è in condizioni di Ultra Alto Vuoto la superficie del metallo non può più considerarsi “pulita” (adsorbimento di ossigeno, acqua, molecole organiche etc.) e la funzione lavoro può cambiare significativamente!

La funzione lavoro (o lavoro di estrazione) viene definita come il **minimo lavoro che è necessario compiere per estrarre un elettrone dal metallo**

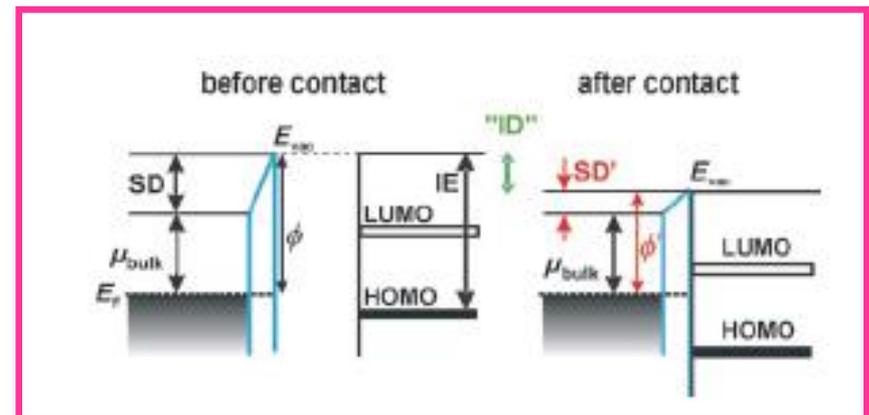
La funzione lavoro di un metallo, è tipicamente misurata in condizioni di Ultra Alto Vuoto (UHV,  $10^{-9}$  Torr)

Oltre al potenziale di bulk, esiste un momento di dipolo superficiale dovuto al fatto che gli elettroni in superficie sono più “liberi” di affacciarsi nel “vuoto”

- Lasciano dietro di se una carica positiva
- Si crea un dipolo superficiale

**La funzione lavoro di un metallo è caratterizzata da due contributi:**

- Potenziale di bulk
- Dipolo superficiale  
(*dipende dalla densità elettronica superficiale*)



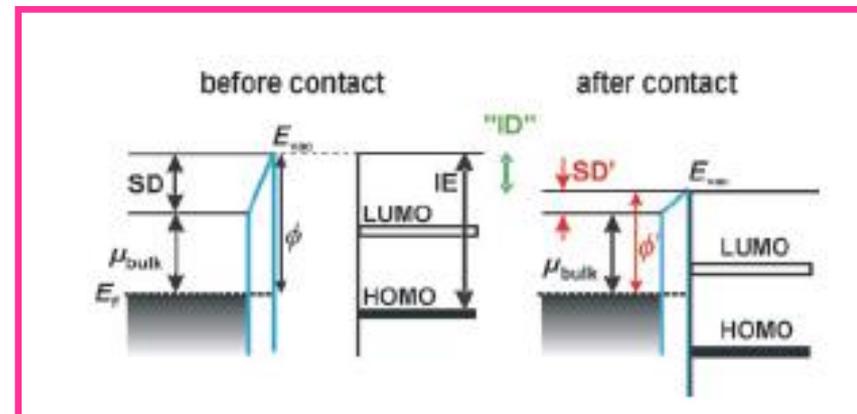
L'adsorbimento di un film di semiconduttore organico su un metallo porta quindi ad una modifica della densità di Dipoli Superficiali  $\rightarrow$  modifica della funzione lavoro del Metallo.

Le molecole organiche “schiacciano” i dipoli superficiali verso la superficie del metallo (*Push Back Effect*) inducendo una riduzione della funzione lavoro!

Il dipolo di interfaccia diminuisce

La densità elettronica superficiale si riorganizza

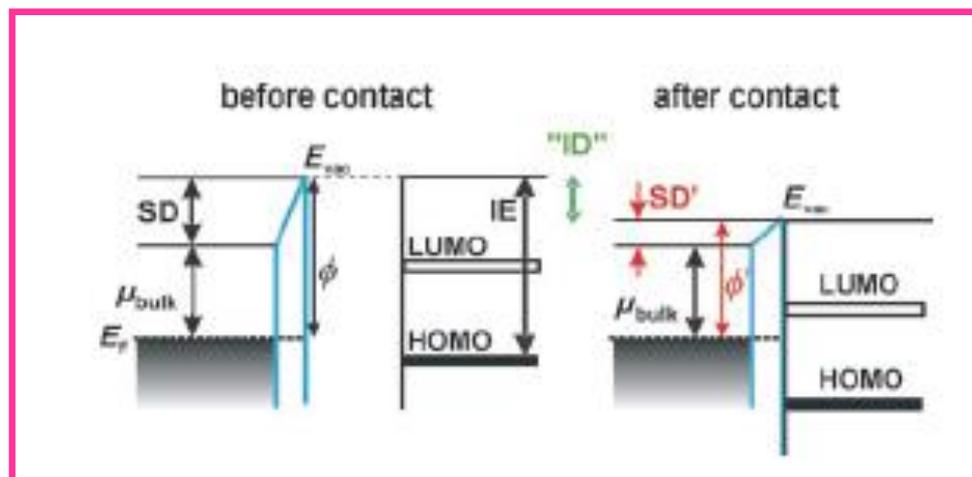
$$ID = SD - SD^I$$



Quali sono le conseguenze da un punto di vista dei livelli energetici?

Aumento della HIB

Riduzione della EIB



Il valore di  $\Delta SD$  dipende dal tipo di metallo, tipo di molecola, tipo di interazione (fisica, chimica, trasferimento di carica)

Già solo il passaggio da una pressione di  $10^{-9}$  Torr and una di  $10^{-6}$  Torr induce un significativo  $\Delta SD$  (Au: da 5.1-5.4 eV a 4.5-4.9 eV)

Inoltre, alcune molecole in particolare hanno esse stesse dei dipoli superficiali con un'orientazione preferenziale, che inducono un ulteriore shift della funzione lavoro

$$\Delta\phi = \frac{q \cdot N \cdot p}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}$$

Equazione di Helmholtz

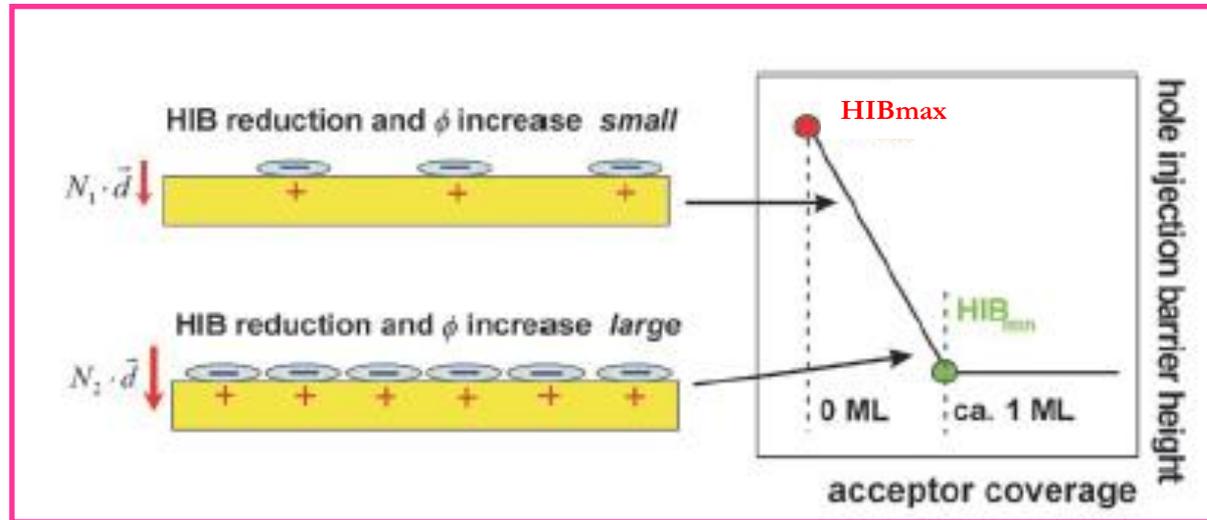
$q$  carica elementare,  $N$  densità dei dipoli superficiali,  $p$  momento di dipolo perpendicolare alla superficie,  $\epsilon_0$  permeabilità del vuoto,  $\epsilon_r$  costante dielettrica relativa

A seconda delle molecole utilizzate posso indurre degli shift più o meno pronunciati

## Strong electron acceptor

- trasferimento di elettroni dal metallo alla molecola
- inducono un dipolo superficiale con il polo negativo orientato lontano dalla superficie
- Shift opposto e aumento della funzione lavoro del metallo
- riduzione della HIB

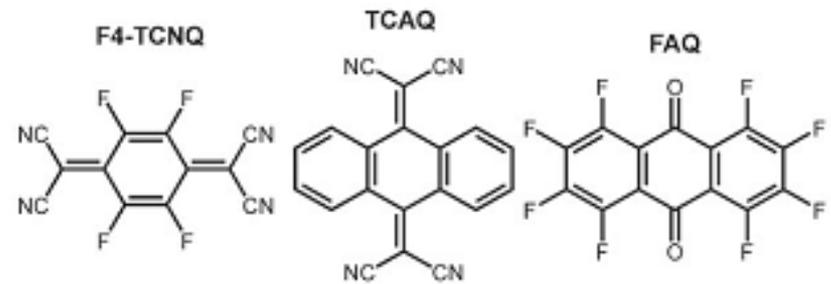
**È possibile controllare lo shift della funzione lavoro ad esempio modificando la densità di molecole adsorbite sulla superficie**



## Tuning della funzione lavoro tramite sottili strati molecolari:

- ✓ Small molecules
- ✓ Self Assembled

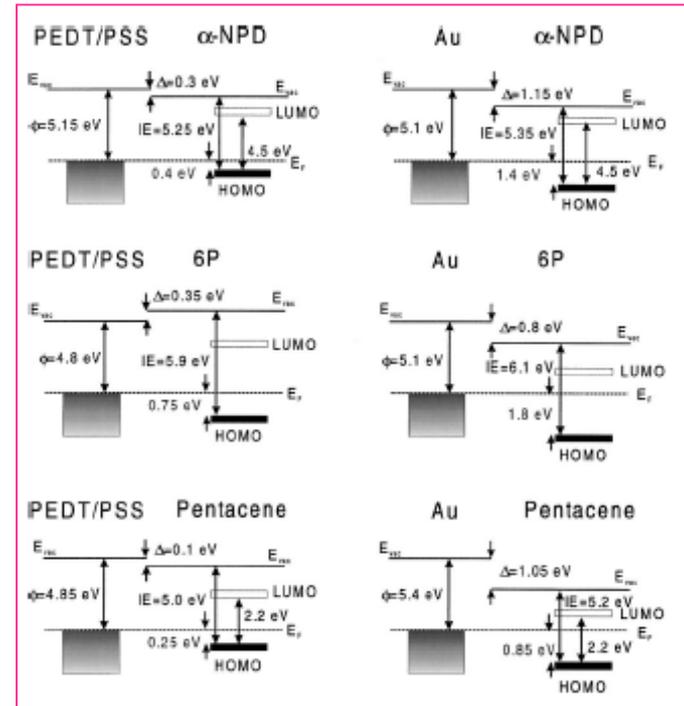
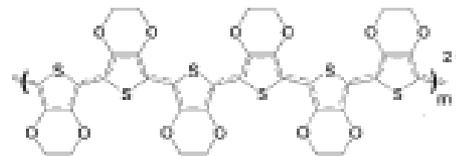
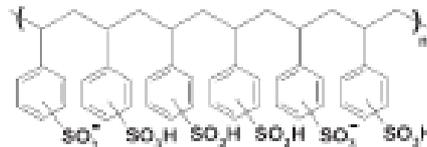
Monolayers (SAM)



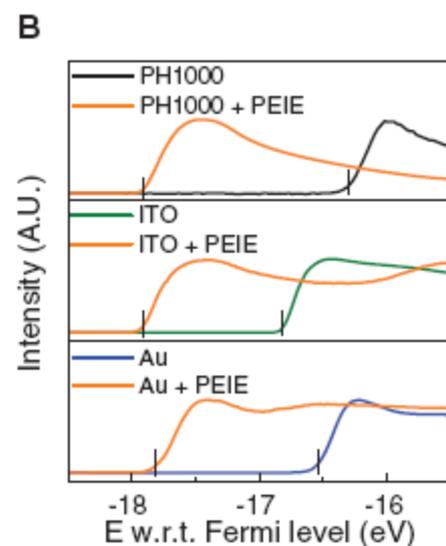
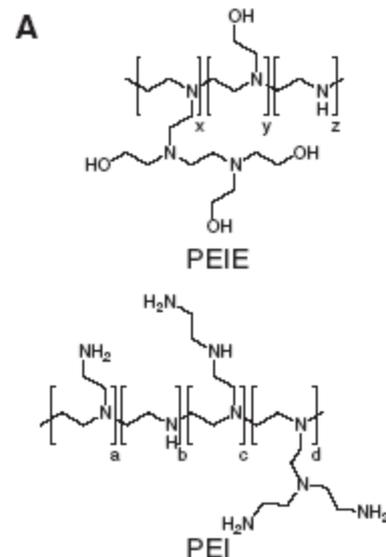
# Interfaccia Polimero Conduttore/Semiconduttore organico

In un polimero organico conduttore il contributo dei dipoli superficiali alla funzione lavoro del sistema è minimo

Push back effect trascurabile, in generale vale Schottky-Mott ( $S=1$ )



PEDOT:PSS vs AU  
FL simile ma HIB differente



Work function (eV)

Electrodes	Kelvin probe in air			UPS		
	Pristine	With PEIE	With PEI	Pristine	With PEIE	With PEI
<b>Metal oxides</b>						
ITO	4.62 ± 0.06	3.60 ± 0.06	3.50 ± 0.06	4.40	3.30	3.27
	5.16 ± 0.06*	3.60 ± 0.06*	—	5.00*	3.30*	—
ZnO	4.26 ± 0.06	3.28 ± 0.06	3.10 ± 0.06	3.96	3.55	3.17
FTO	4.68 ± 0.06	3.80 ± 0.06	3.60 ± 0.06	—	—	—
<b>Metals</b>						
Au	5.10 ± 0.10	3.90 ± 0.06	3.94 ± 0.06	4.70	3.40	—
Ag	4.60 ± 0.06	3.70 ± 0.06	3.60 ± 0.06	—	—	—
Al	3.40 ± 0.06	2.75 ± 0.06	—	—	—	—
PEDOT:PSS	4.90 ± 0.06	3.58 ± 0.06	3.88 ± 0.06	4.95	3.32	3.16
Graphene	4.60 ± 0.06	3.80 ± 0.10	—	—	—	—

\*Substrate was treated with an O<sub>2</sub> plasma for 2 min prior to measurements or polymer modifier deposition.

# Uso di small molecules per modificare intenzionalmente la funzione lavoro dei metalli

## Esempio il PEIE

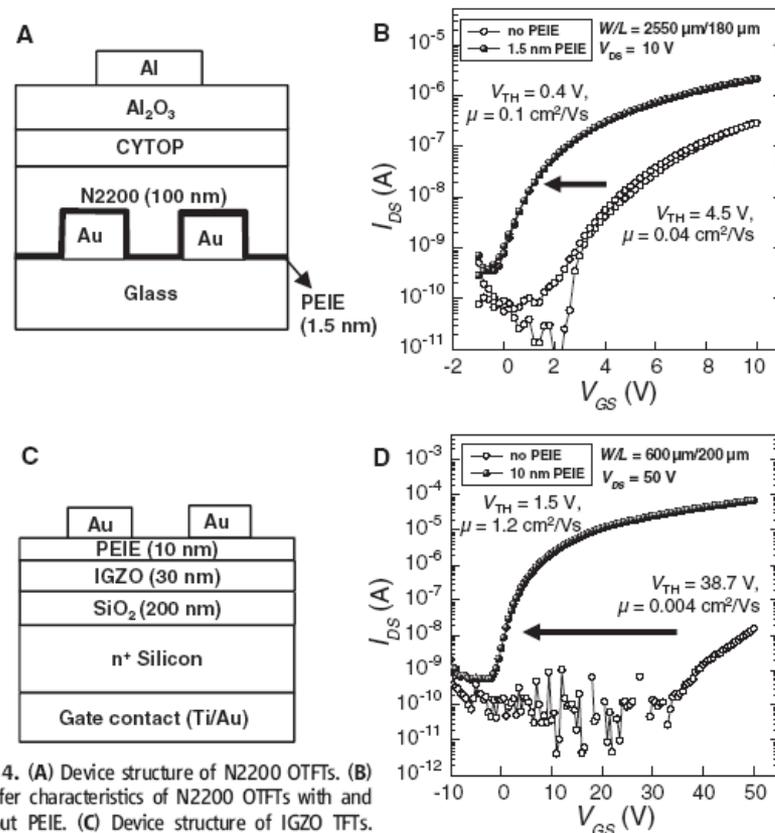
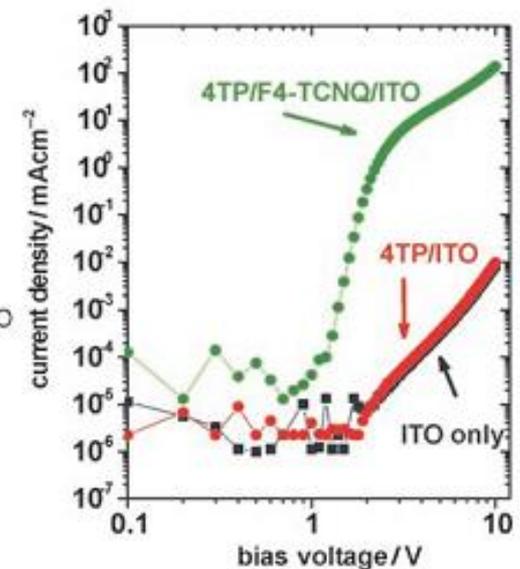
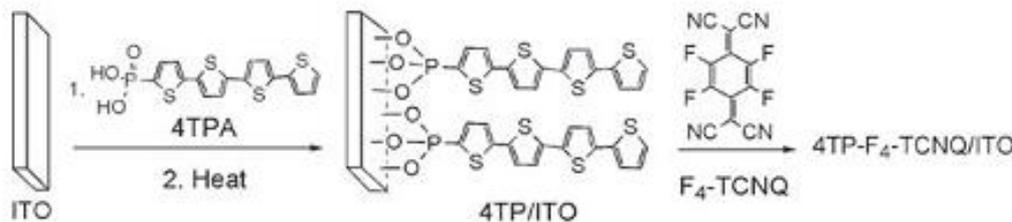


Fig. 4. (A) Device structure of N2200 OTFTs. (B) Transfer characteristics of N2200 OTFTs with and without PEIE. (C) Device structure of IGZO OTFTs. (D) Transfer characteristics of IGZO OTFTs with and without PEIE. CYTOP (CTL-809M) is a perfluorinated polymer purchased from Asahi Glass.

- Confronto tra due diodi ITO/4TPA/ITO con e senza F4-TCNQ
- Nel secondo caso è osservabile un aumento considerevole della corrente di uscita dovuta all'abbassamento della barriera di iniezione delle lacune



L'argento non viene generalmente considerato come metallo per la fabbricazione di elettrodi source e drain, perché ha una funzione lavoro di circa 4.7 eV

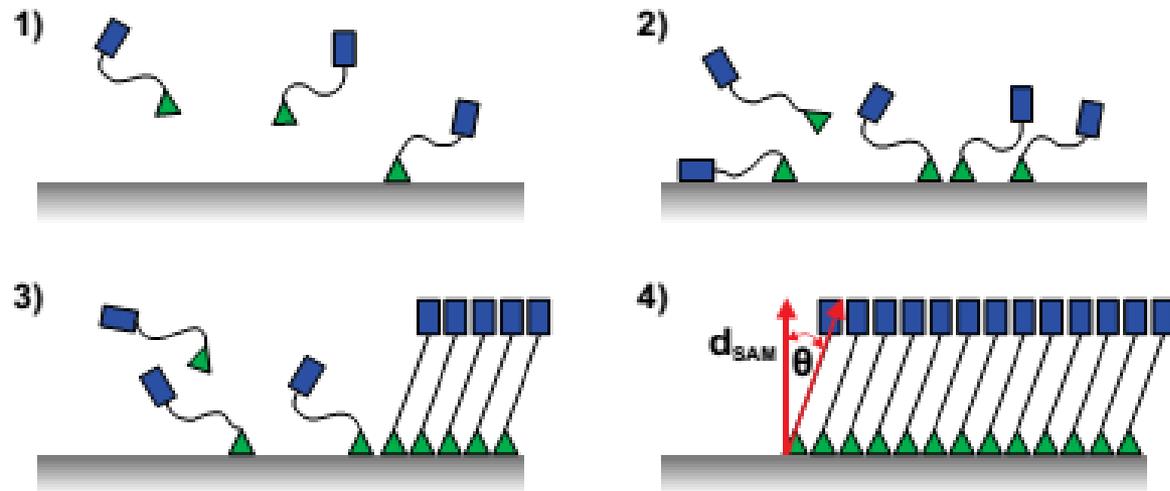
Non si interfaccia bene con la maggior parte dei semiconduttori di tipo p, e neanche con quelli di tipo n

È facile però fare degli inchiostri conduttivi con nanoparticelle d'argento

È possibile modificare la sua funzione lavoro?

**Uso di Self Assembled Monolayers (SAMs)**

## Formation and growth of SAMs



Il gruppo SH del tiolo fa sì che si leghi covalentemente al metallo

L'anello aromatico ne modifica la funzione lavoro!

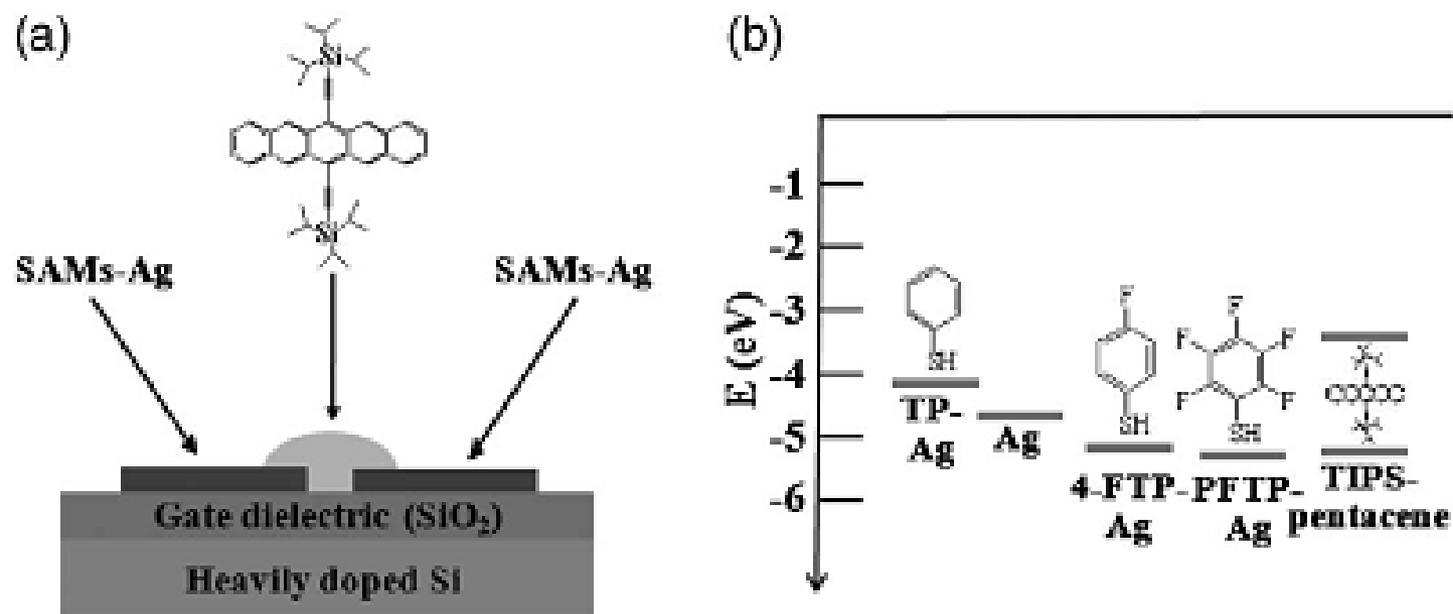
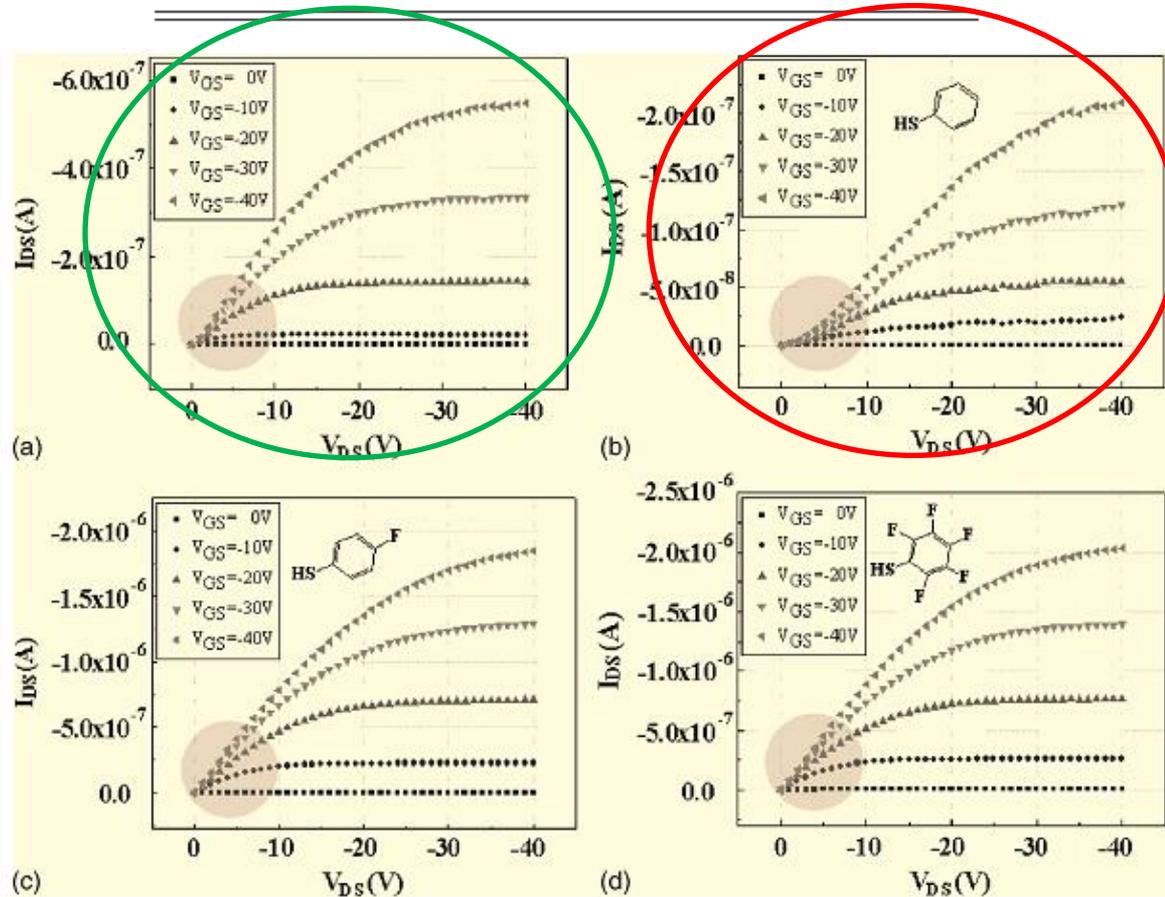


FIG. 1. (a) Bottom contact OTFT with TIPS-pentacene active layer. (b) Energy level diagrams of TP-Ag, pristine Ag, 4-FTP-Ag, PFTP-Ag electrode, and TIPS-pentacene.

TABLE I. Overview of the electrical properties of the bottom contact TIPS-pentacene OTFT devices ( $L=30\ \mu\text{m}$ ,  $W=60\ \mu\text{m}$ ) with various electrodes: TP-Ag, Ag, 4-FTP-Ag, PFTP-Ag electrode.

Sample	$\Phi_{\text{meas}}$ (eV)	Mobility ( $\text{cm}^2\ \text{V s}$ )	on off ratio	$V_T$ (V)	$S$ (V decades)
TP-Ag	4.14	0.02	$10^4$	1.0	2.4
Ag	4.70	0.045	$10^4$	1.7	1.3
4-FTP-Ag	5.21	0.15	$10^5$	3.3	1.1
PFTP-Ag	5.35	0.17	$10^5$	3.1	1.1



TP  
Rs elevata

4-FTP  
Iniezione migliore

PFTP  
Iniezione migliore

## Fattori di non idealità

- **Interfaccia Isolante/semiconduttore**

Intrappolamento di carica

Bias stress  $\rightarrow$   $V_t$  shift

Isteresi

La conduzione avviene nei primi layer a contatto con il dielettrico di gate, tutte le caratteristiche elettriche degli OTFT dipendono dall'interfaccia fra strato attivo e isolante:

- **Fisiche:**

**difetti superficiali → scattering dei portatori di carica**

**morfologia del film di semiconduttore → mobilità e intrappolamento di carica**

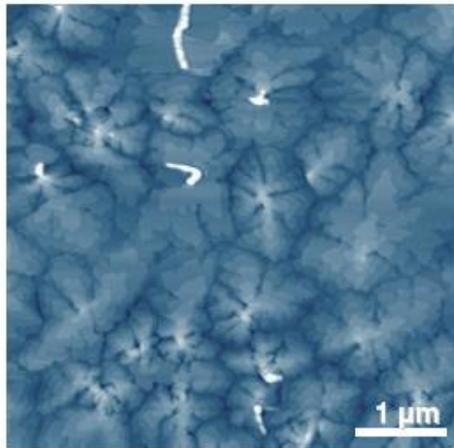
- **Chimiche:**

Intrappolamento di carica

Shift della tensione di soglia (potenziale superficiale indotto da gruppi funzionali dell'isolante)

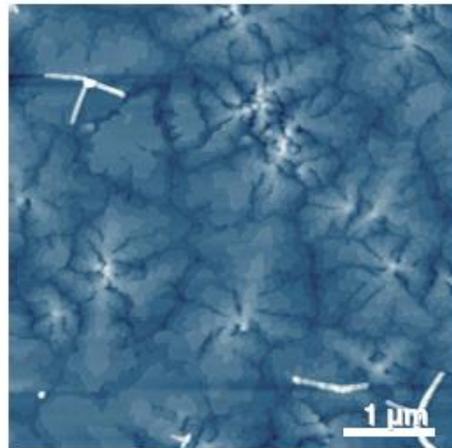
Nelle strutture bottom gate l'isolante è anche il substrato su cui il semiconduttore organico viene depositato → determina la crescita del film:

- Energia superficiale
- Idrofobicità – Idrofilicità
- Rugosità superficiale



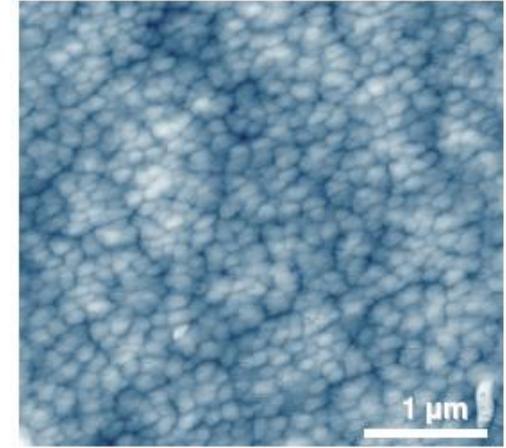
Pentacene su Mica

RMSR=0.2 nm



Pentacene su SiO<sub>2</sub>

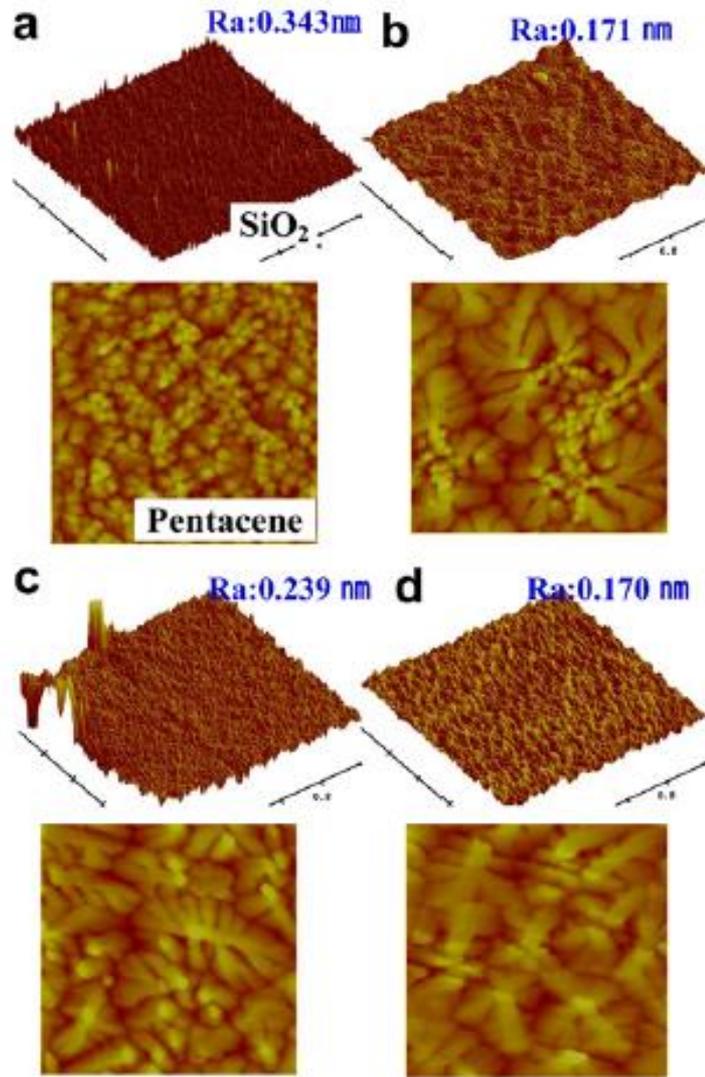
RMSR=0.2 nm



Pentacene su Mylar

RMSR=2 nm

# Modifica della superficie del dielettrico



Surface treatment	Mobility (cm <sup>2</sup> /V s)	$I_{on}/I_{off}$	$I_{off}$ (A)	$V_t$ (V)	SS (V/dec)
O <sub>2</sub> plasma	0.353	$\sim 10^4$	$\sim 10^{-8}$	4.1	3.1
Ar beam	0.126	$\sim 10^8$	$\sim 10^{-11}$	-7.6	0.6
Reference	0.05	$\sim 10^6$	$\sim 10^{-10}$	-8.1	1.3

- **Argon ion treated**

Aumento della mobilità e miglioramento della Ion/Ioff

- **O2 plasma treatment**

Incremento della mobilità

Degradazione della Ion/Ioff → la Ioff aumenta per l'elevata concentrazione di dangling bonds dovuta al processo

Fig. 4. (a) AFM images of SiO<sub>2</sub> (1 μm × 1 μm) and pentacene (5 μm × 5 μm) of non-treated substrate as reference. (b) After O<sub>2</sub> plasma (RF 100 W, ICP 50 W, 30 s) treatment. (c) After Ar ion beam (25 eV, 60 s) treatment. (d) After Ar ion beam (300 eV, 60 s) treatment.

# Intrappolamento di carica nel bulk

Da luogo a fenomeni di Charge Trapped Limited Current

Le trappole devono prima essere completamente riempite per poter dare luogo alla conduzione

La mobilità è determinata dal rapporto tra portatori liberi  $n_f$  e il numero totale di portatori  $n_{tot}$

$$\theta = \frac{n_f}{n_{tot}}$$

La mobilità intrinseca del materiale  $\mu_0$  è data da:

$$\mu_{FET} = \mu_0 \cdot \theta$$

# Interfaccia isolante/semiconduttore

Stati trappola superficiali possono creare intrappolamenti di carica.

Possono essere dovuti a:

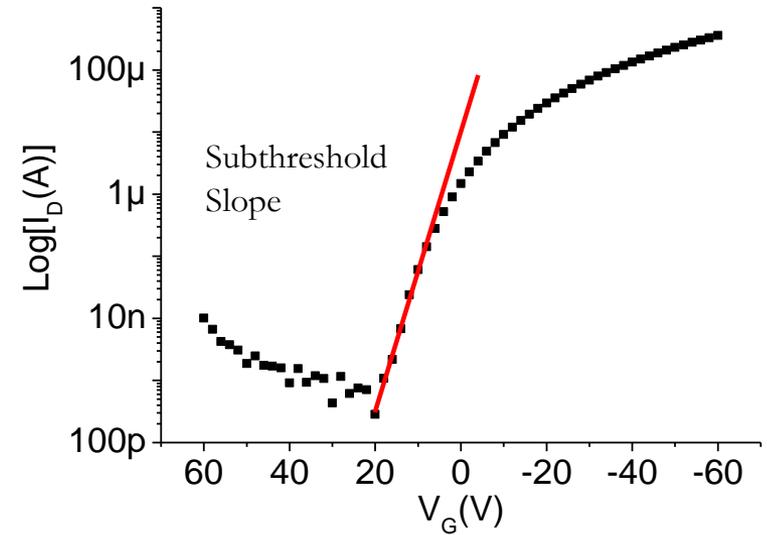
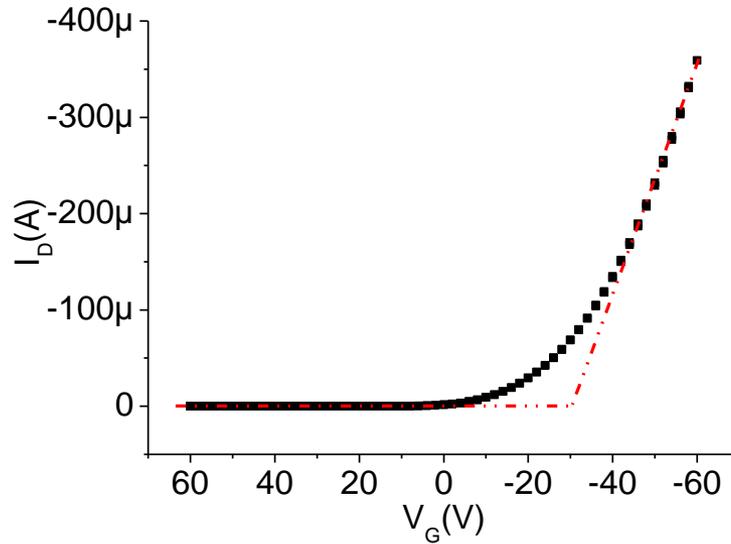
- Crescita del film di semiconduttore organico
- Interazioni chimiche

Il numero di trappole di interfaccia può essere stimato utilizzando la seguente formula, ipotizzando che le trappole di bulk e quelle superficiali siano indipendenti:

$$N_{SS}^{\max} = \left[ \frac{S \cdot \log(e)}{kT/q} - 1 \right] \frac{C_i}{q}$$

$$S = \left[ \frac{d \log(I_d)}{dV_g} \right]^{-1}$$

# Subthreshold slope



$$N_{SS}^{\max} = \left[ \frac{S \cdot \log(e)}{kT/q} - 1 \right] \frac{C_i}{q}$$

# Fattori di non idealità

## Interfaccia Isolante/semiconduttore

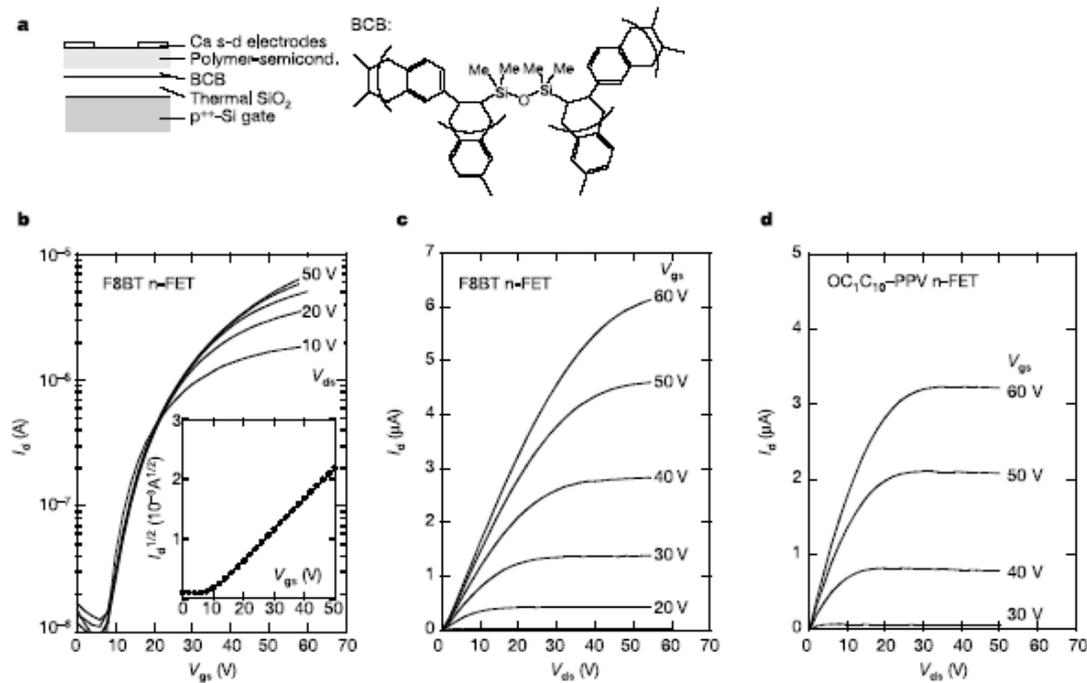
- **Chimiche:**

**Intrappolamento di carica**

**Shift della tensione di soglia (potenziale superficiale indotto da gruppi funzionali dell'isolante)**

# Il ruolo dei gruppi terminali OH

I gruppi OH attraggono elettroni e li intrappolano →  
 $V_{tn}$  cresce e la conduzione di tipo n è inibita



Utilizzo di isolanti non polari, privi di gruppi ossidrilici in superficie

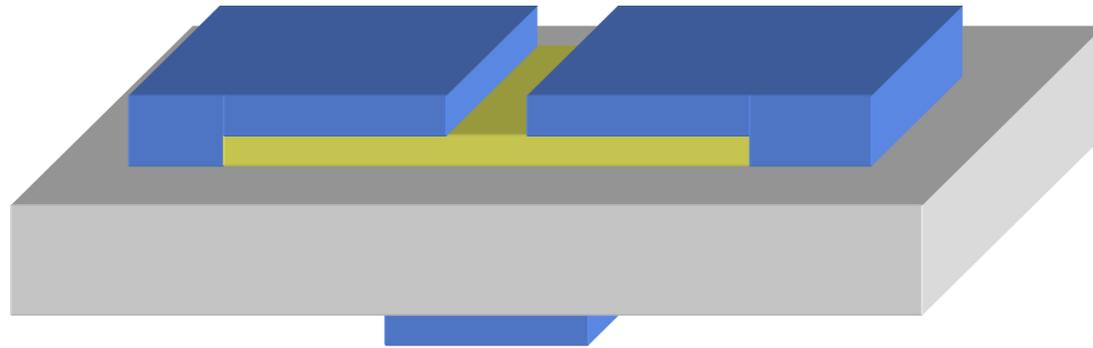
# Il ruolo dei gruppi terminali OH

## Possibili soluzioni:

- Utilizzo di isolanti non polari, privi di gruppi ossidrilici in superficie
- Passivazione del film isolante:
  - ✓ Deposizione di un sottile strato di SAMs (HDMS)
  - ✓ Deposizione di un sottile strato di semiconduttore di tipo p

# C60 Single Layer

A) C<sub>60</sub> 20 nm



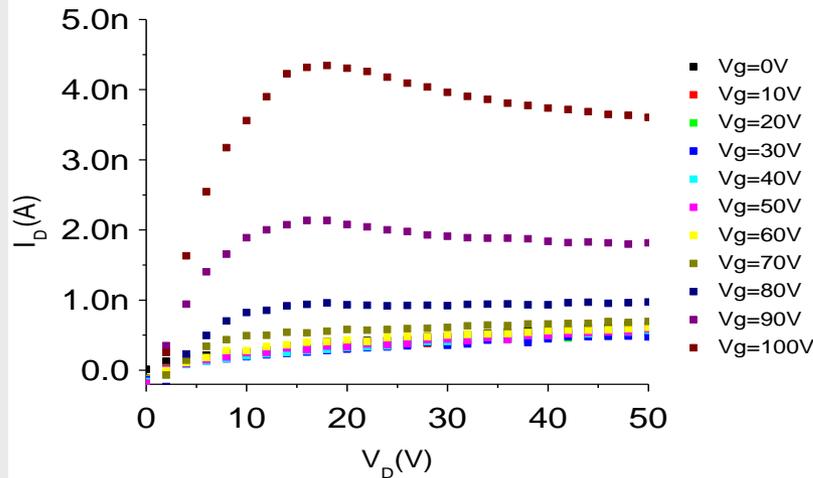
**At first**, all-organic top-contact OFETs were fabricated by employing a single C60 layer as semiconductor. However, no n-type behavior was obtained in such configuration.

## **Explanations :**

- Rather large electron injection barrier at the PEDOT:PSS/C60 interface, which was estimated to be ca. 1.5 eV under ultrahigh-vacuum conditions
- Poor structural and morphological quality of the C60 layer on bare Mylar®

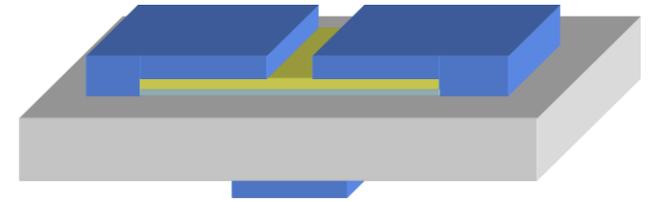
# Pentacene/C60 double layer: n-type

## B) C60 20nm on 3 nm pentacene buffer layer

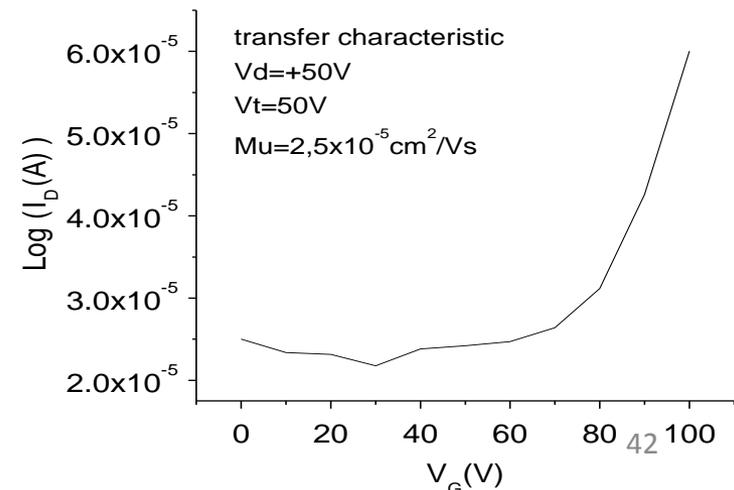


Nevertheless, despite the presence of the 3 nm pentacene layer, **no p-type conduction** was observed.

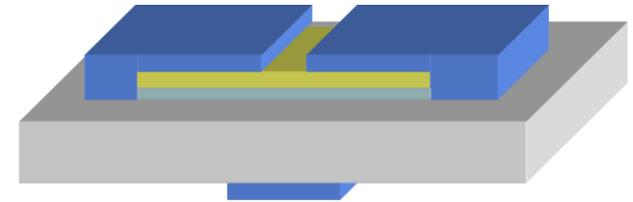
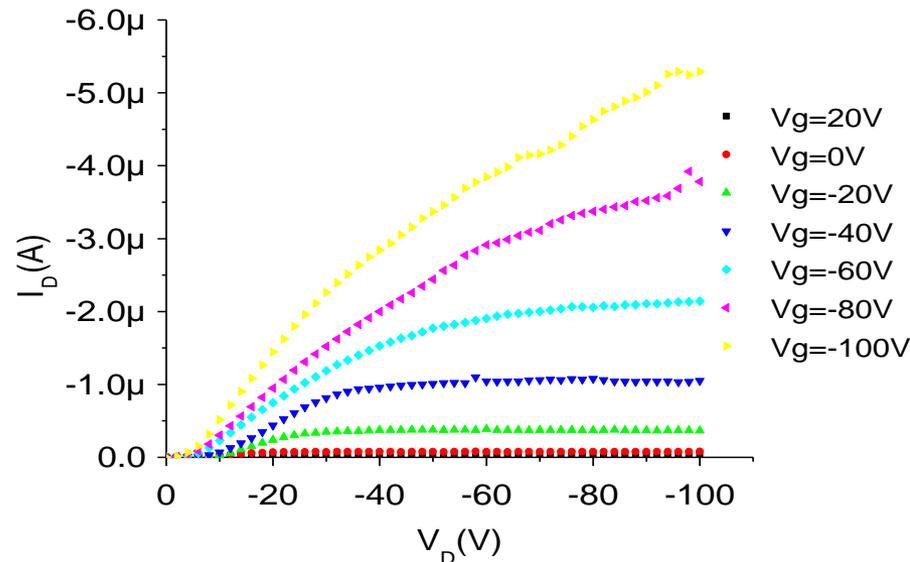
Island growth on rough substrates such as Mylar® → no closed layer over the entire gate dielectric surface to be formed at this low nominal thickness.



Using a pentacene buffer layer of **3 nm** nominal thickness, despite the possibly high electron injection barrier (estimated to be ca. 1.9 eV), we found evidence for a n-type conduction, and the electron mobility was *ca.*  $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

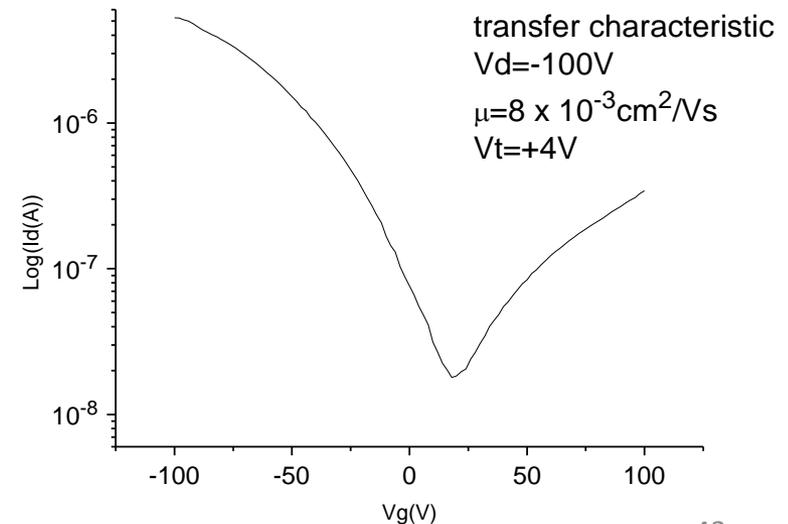


# Ambipolar top contact: p-type

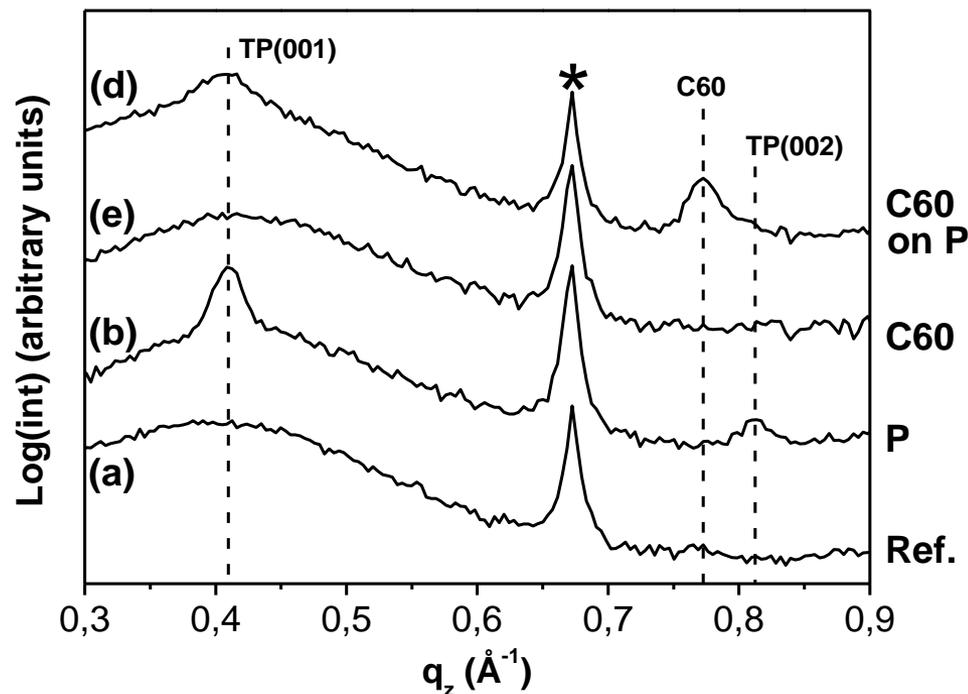


Increasing the **pentacene buffer layer thickness to 10nm** we obtained ambipolar behaviour.

The pentacene layer is thick enough to form a complete monolayer at the interface with the gate dielectric and also p-type conduction can be measured.

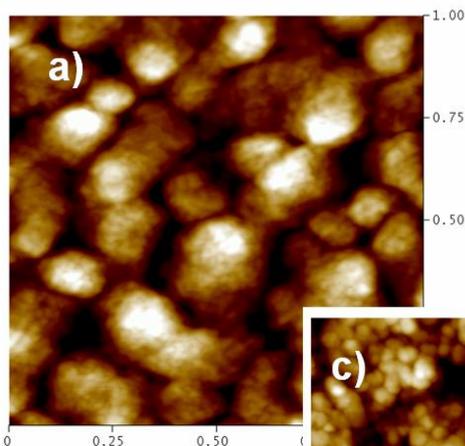


# XRD Analysis

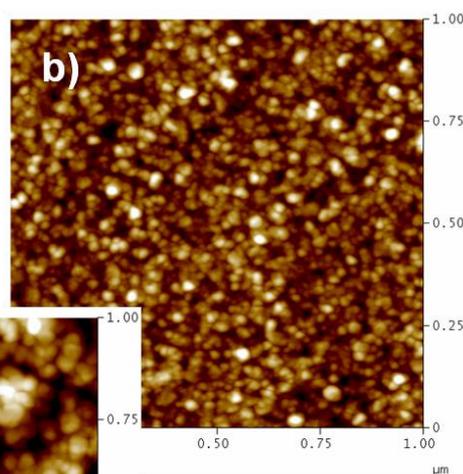


**XRD:** 60 nm thick film of C60 deposited directly on Mylar® does not show any Bragg peaks, in contrast to the film of equal nominal thickness deposited on a 10 nm thick pentacene pre-coating. We find a peak at  $q_z = 0.7720 \text{ \AA}^{-1}$  (lattice spacing  $d = 0.814 \text{ nm}$ ) that can be assigned to the (111) reflection of cubic C60 polymorphs as well as to the (002) reflection of hexagonally grown C60.

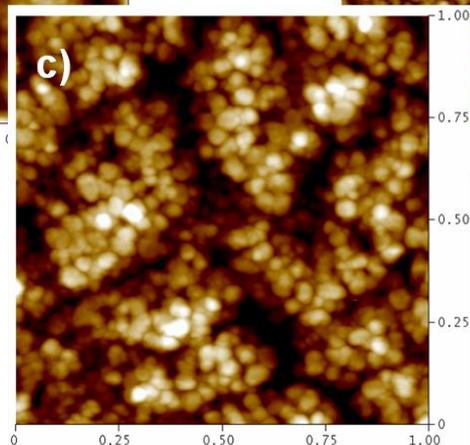
# Morphological characterization



Pent. on bare Mylar®



C<sub>60</sub> on bare Mylar®



C<sub>60</sub> on 10 nm pent. buffer layer on Mylar®

**AFM:** The C<sub>60</sub> morphology on bare Mylar® is characterized by a granular structure with grain diameters  $< 30\text{nm}$ . We can clearly notice that the nucleation of C<sub>60</sub> grains on top of the underlying pentacene islands leads to significant increase in the average grain size. Together with our finding of crystalline C<sub>60</sub> growth from XRD, this explains the increase of the electron mobility we observed in the OFETs characteristics.



# La tavola periodica degli elementi

1 IA																												18 VIIIA	
1	H																2	He											
1		2										17 VIIA		18 VIIIA															
3	4															9	10												
Li	Be															F	Ne												
2		3										16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA													
11	12															8	9	10											
Li	Be															O	F	Ne											
3		4										15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA											
19	20															7	8	9	10										
Na	Mg															N	O	F	Ne										
4		5										14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA									
37	38															6	7	8	9	10									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr												
5		6										13 IIIA		14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA							
55	56															5	6	7	8	9	10								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe												
6		7										12 IIB		13 IIIA		14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA					
87	88															4	5	6	7	8	9	10							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn												
7		8										11 IB		12 IIB		13 IIIA		14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA			
111	112															3	4	5	6	7	8	9	10						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg																			

- Metalli Alcalini
- Metalli Alcalino-Terrosi
- Lantanidi
- Attinidi
- Elementi di Transizione
- Metalloidi / Non Metalli
- Alogeni
- Gas Nobili

- STATI di AGGREGAZIONE a 20 °C
- SOLIDI
  - LIQUIDI
  - GASSOSI
  - ARTIFICIALI

Periodo

Gruppo

Numero Atomico: 1

Peso Atomico: 1,0079

Valenza: -1

Densità (g/cm<sup>3</sup>): 0,00008989

Temp. Fusione (°C): -253

Temp. Ebollizione (°C): -253

Simbolo: H

Nome: Idrogeno

Numero di Ossidazione: 1, -1

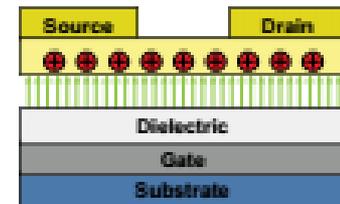
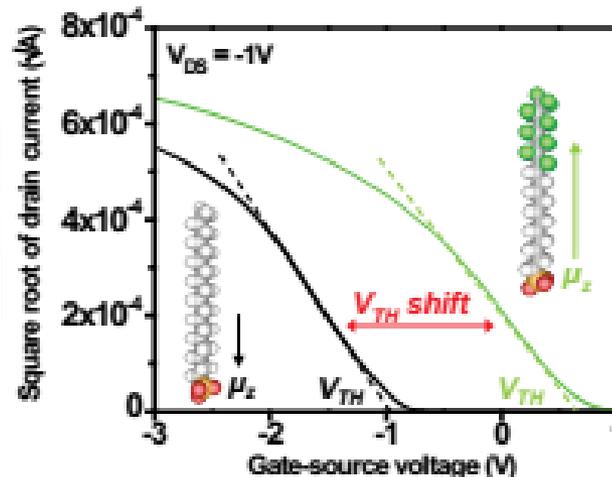
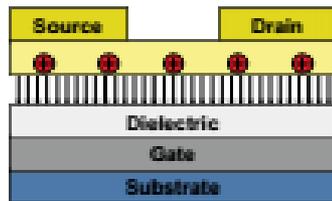
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Serie dei Lantanidi													
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Serie degli Attinidi													

# Dipoli all'interfaccia isolante/semiconduttore

Se il film di SAM è uniforme e ben impacchettato, I gruppi funzionali del SAM possono indurre un potenziale elettrostatico

Secondo la legge di Helmholtz possiamo definire la seguente relazione del potenziale elettrostatico indotto da un SAM

$$V_{SAM} \propto \frac{N\mu_z \cos \theta}{\epsilon_{SAM} \epsilon_0}$$



# Dipoli all'interfaccia isolante/semiconduttore

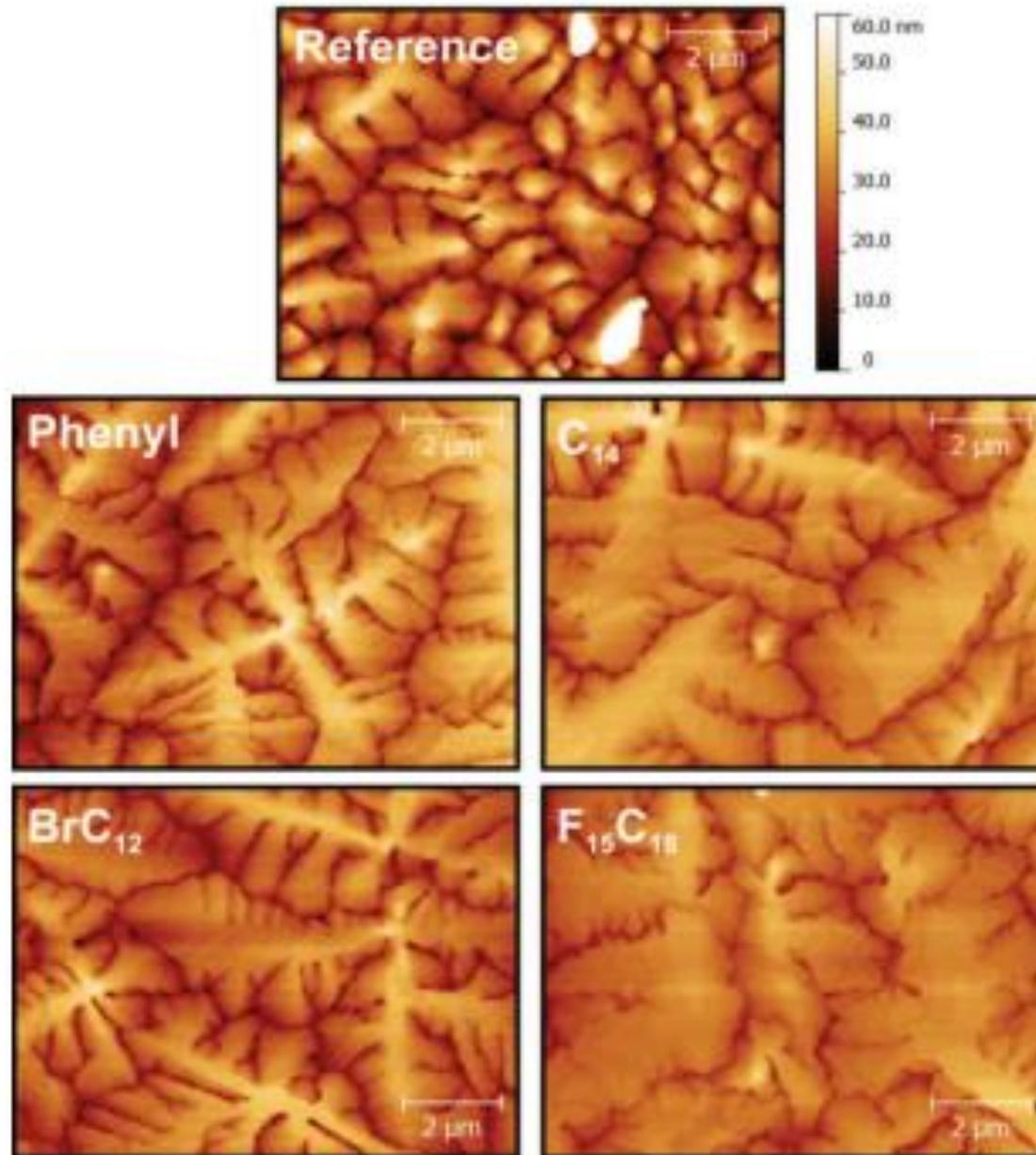
**Table 1: Total dipole moments  $\mu$  and their z-components  $\mu_z$ .**

Molecule	Dipole moment $\mu$ (D)	$\mu_z$ (D)
<b>Phenyl</b>	1.234	0.721
<b>C<sub>14</sub></b>	1.069	0.274
<b>BrC<sub>12</sub></b>	2.106	-0.852
<b>F<sub>15</sub>C<sub>18</sub></b>	2.792	-2.270

**Table 5: Electrostatic potentials calculated according to Equation (13).**

SAM	Phenyl	C <sub>14</sub>	BrC <sub>12</sub>	F <sub>15</sub> C <sub>18</sub>
$\mu_z$ (D)	0.721	0.274	-0.852	-2.270
$V_{SAM, 10\text{ nm}}$ (V)	0.67	0.24	-0.82	-2.30
$V_{SAM, 20\text{ nm}}$ (V)	0.52	0.22	-0.71	-2.33
$V_{SAM, 40\text{ nm}}$ (V)	0.33	0.19	-0.66	-2.44
$V_{SAM, 80\text{ nm}}$ (V)	0.44	0.14	-0.47	-2.25

# Dipoli all'interfaccia isolante/semiconduttore



# Dipoli all'interfaccia isolante/semiconduttore

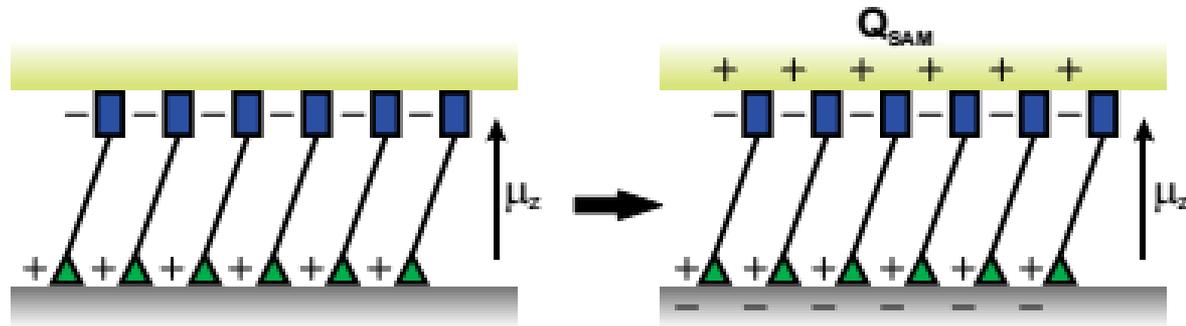


Figure 38: Schematic of charge rearrangement in the proximity of the SAM. The negative dipole moment perpendicular to the surface of the SAM induces mobile holes in semiconductor ( $Q_{SAM}$ ).

Se viene applicato un campo verticale,  $V_{gs}$ , la concentrazione effettiva di cariche  $Q_{eff}$  accumulate nel semiconduttore all'interfaccia con il dielettrico è proporzionale alla tensione applicata e alla capacità dell'isolante  $C_{tot}$ :

$$Q_{eff} = V_{GS} C_{tot}$$

# Dipoli all'interfaccia isolante/semiconduttore

$$C_{tot} = \left( \frac{1}{C_{ins}} + \frac{1}{C_{SAM}} \right)^{-1} \quad (23)$$

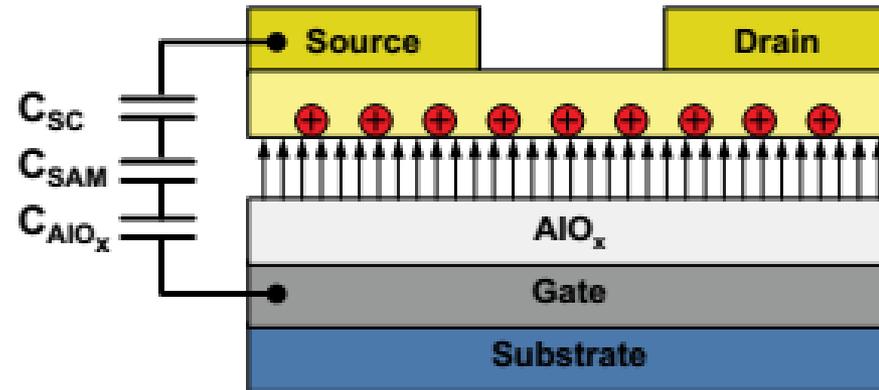


Figure 39: Effect of the electrostatic potential in the OTFT device. Additional mobile holes are induced in the semiconductor.

$$\Delta V_{GS} = V_{SAM} \frac{C_{SAM}}{C_{tot}} = -\Delta V_{th}$$

Il segno della variazione di  $V_t$  dipende dal momento di dipolo indotto dai SAM (un momento di dipolo negativo, elementi elettronegativi, induce accumulo di lacune e shift verso valori positivi di  $V_{th}$ , e viceversa) <sup>52</sup>

# Dipoli all'interfaccia isolante/semiconduttore

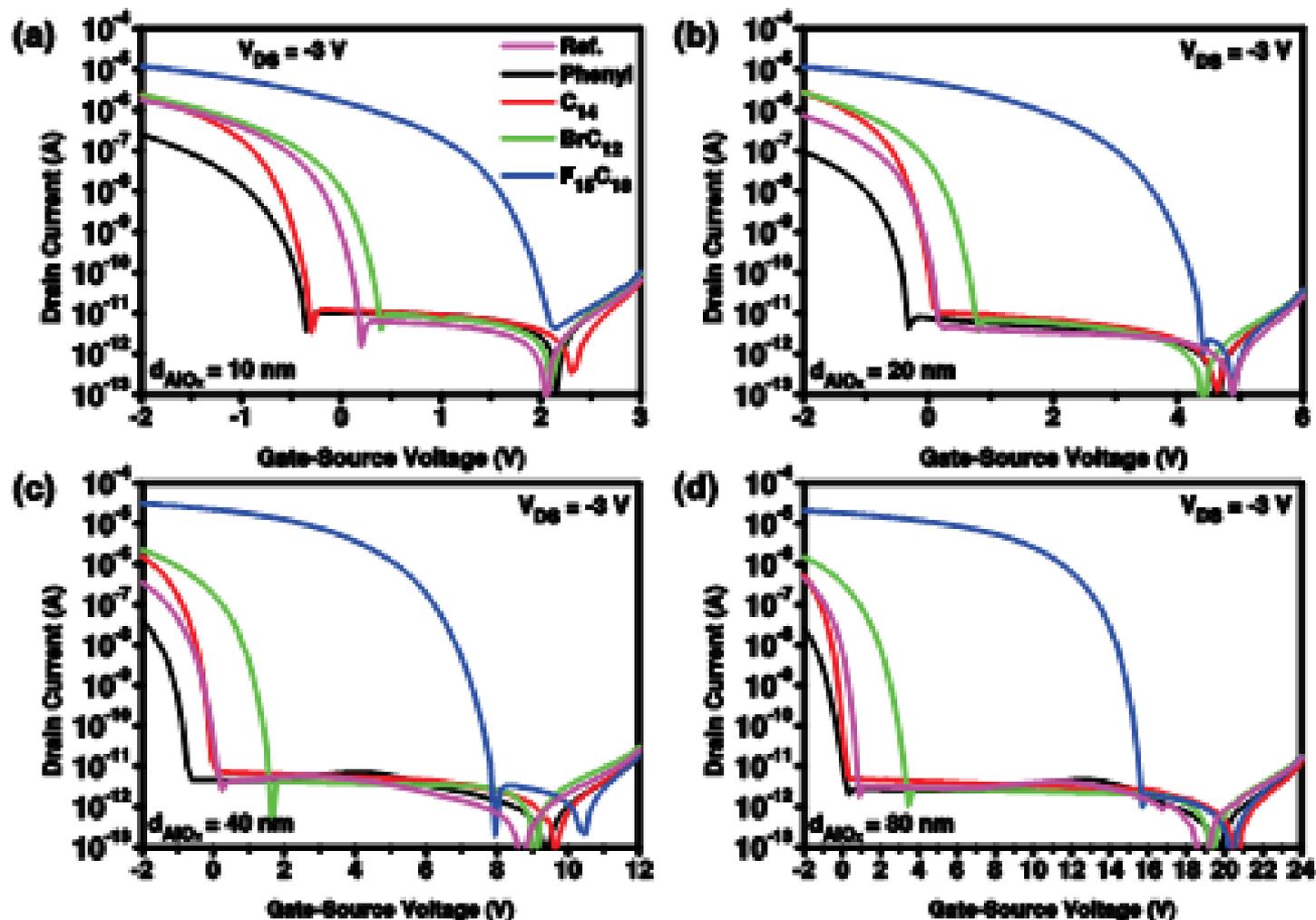
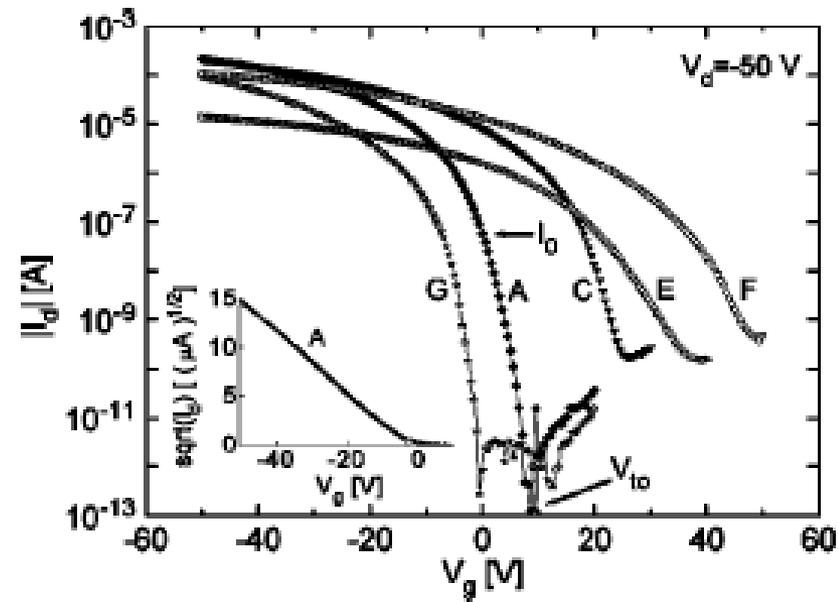
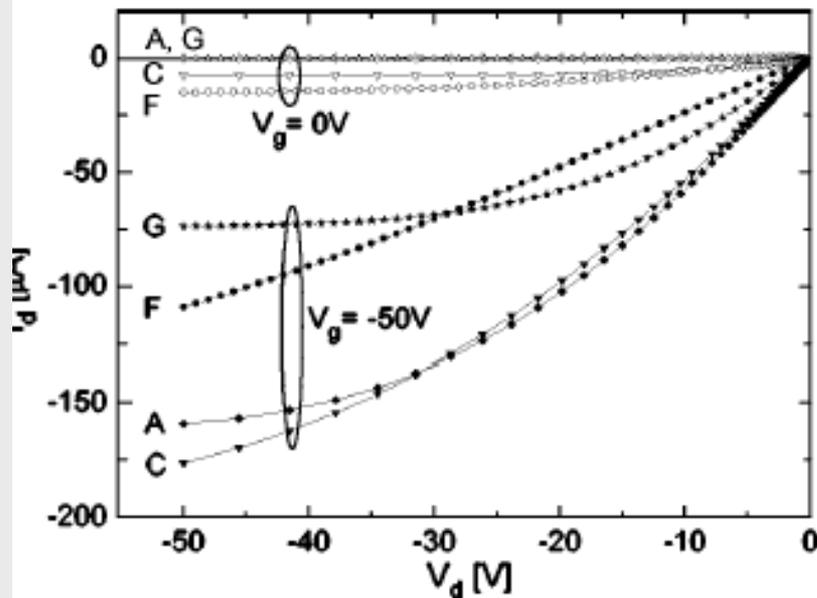
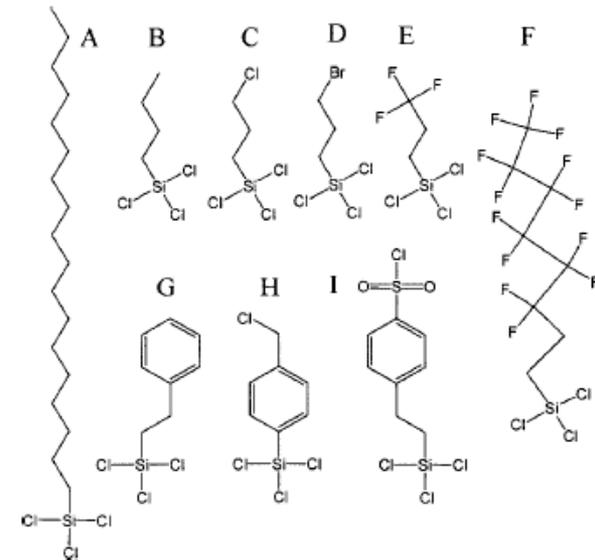
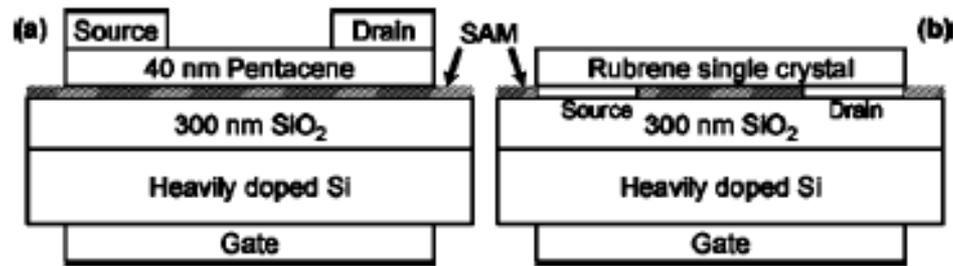


Figure 36: Transfer characteristics for different SAMs and for different ALD- $\text{AlO}_x$  thicknesses: 10 nm (a), 20 nm (b), 40 nm (c) and 80 nm (d).

# Dipoli all'interfaccia isolante/semiconduttore



# Dipoli all'interfaccia isolante/semiconduttore

	$\Theta$ (deg)	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V s)	$V_i$ (V)	$V_{fo}$ (V)	$S$ (V/dec.)	$ I_0 $ (A)
(A) Octadecyltrichlorosilane	95	0.96(16)	-3.7(1.0)	4.7	0.9	10 <sup>-8</sup>
(B) Butyltrichlorosilane	93	0.61(11)	-4.3(0.5)	4.7	1.1	10 <sup>-8</sup>
(C) 3-Chloropropyltrichlorosilane	75	0.71(09)	1.5(1.8)	16	1.8	10 <sup>-6</sup>
(D) 3-Bromopropyltrichlorosilane	80	0.74(13)	2.8(2.8)	17	2	10 <sup>-6</sup>
(E) Trichloro(3,3,3-trifluoropropyl)silane	91	0.03(0.1)	22.7(5.2)	33	4.9	10 <sup>-7</sup>
(F) 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl-trichlorosilane	105	0.15(0.2)	26(2.0)	44	4.9	10 <sup>-6</sup>
(G) Phenethyltrichlorosilane	92	0.71(11)	-12.7(1.2)	-1.5	0.9	10 <sup>-12</sup>
(H) 4-(Chloromethyl)phenyltrichlorosilane	88	0.56(12)	-7(1)	4	1.2	10 <sup>-8</sup>
(I) 2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrichlorosilane	90	0.36(05)	25(3)	49	4.4	10 <sup>-5</sup>

**Gruppi funzionali elettronegativi creano un potenziale interno che fa variare la  $V_T$  verso valori più positivi**

Processo di fabbricazione poco efficace nei substrati plastici

*Pernstich et al. J. Appl. Phys. 96, 11, 2004*

*Jang et al. Appl. Phys. Lett. 90, 132104, 2007*

# Bias stress

# Bias Stress

Se il dispositivo viene sottoposto ad una polarizzazione continua le sue caratteristiche elettriche possono variare nel tempo

Diminuzione della corrente di uscita, indotta da uno shift della tensione di soglia

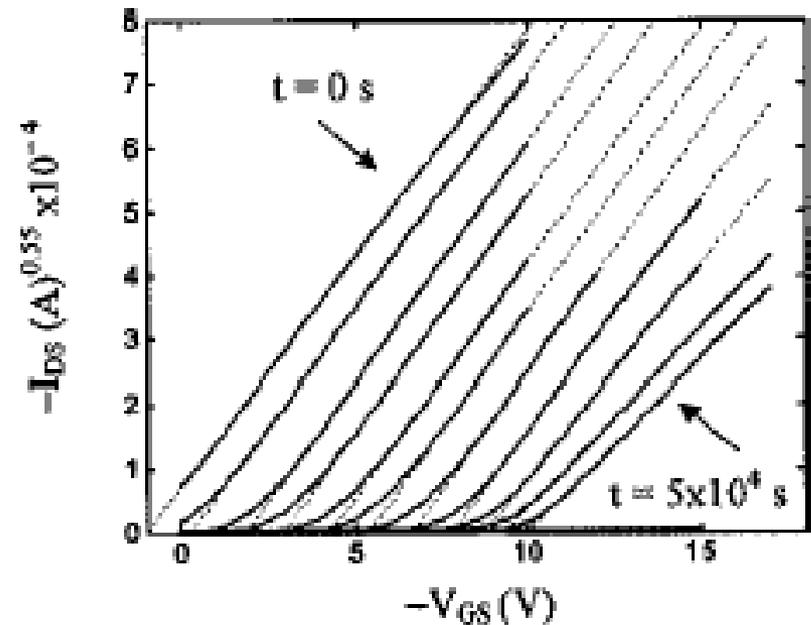
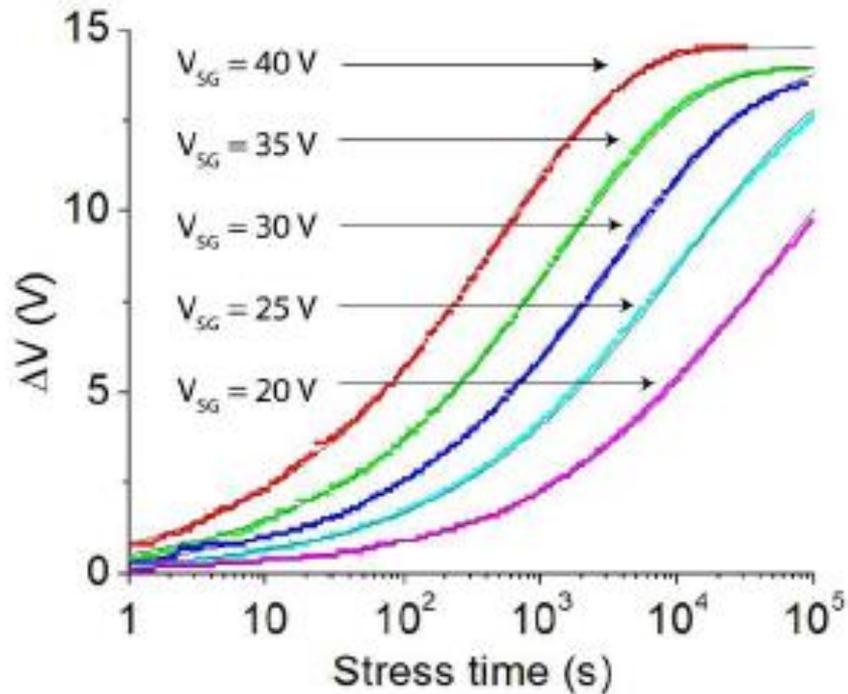
L'elevata concentrazione di stati trappola fa sì che i portatori di carica vengano via via intrappolati e sottratti alla conduzione!

$V_t$  tende a traslare verso valori più elevati in modulo

# Bias Stress

Il fenomeno dipende prevalentemente dalla  $V_{GS}$

Il fenomeno tende a saturare



# Bias Stress

La variazione di  $V_t$  dovuta alla polarizzazione continua è dovuta all'intrappolamento di lacune

Considerando  $p$  la concentrazione di lacune iniziale e  $p_t$  quella di lacune intrappolate

$$\Delta V_{th} = \frac{qp_t}{C_{ins}}$$

Affinchè avvenga intrappolamento deve esserci una lacuna libera, ma anche una trappola vuota, da cui il rate di intrappolamento diventa:

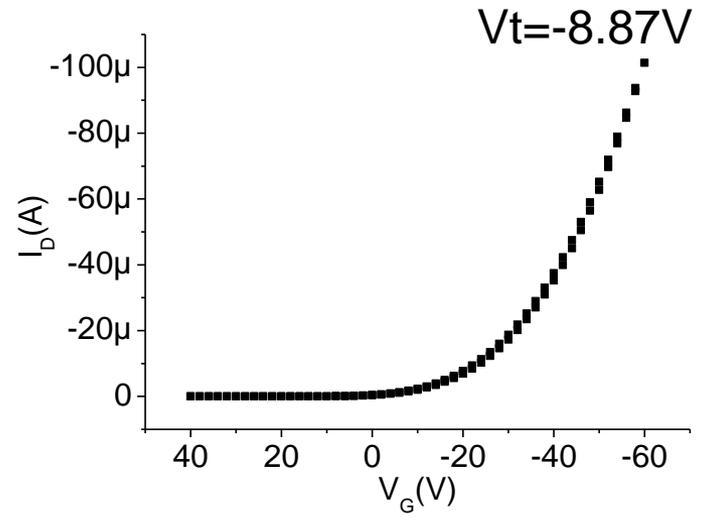
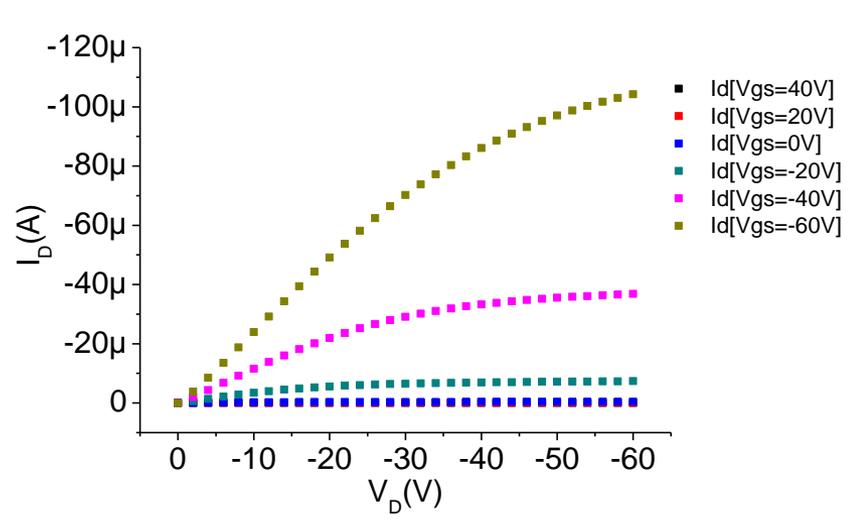
$$\frac{dp_t}{dt} = k(p - p_t)(N_t - p_t) \quad \Delta V_{th}(t) \propto \left( 1 - e^{\left( -\frac{t}{\tau} \right)^\beta} \right)$$

# Bias Stress

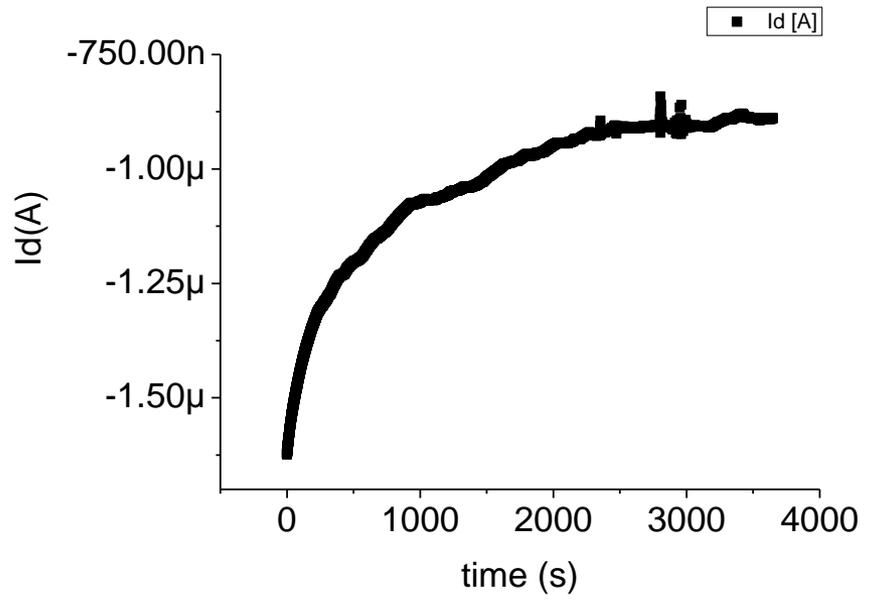
Se nel frattempo non subentrano altri fenomeni parassiti (es.: modifica permanente dello stato attivo → ossidazione del semiconduttore), il fenomeno è reversibile!

- a) Rimuovere la polarizzazione e aspettare che gli stati trappola si svuotino
- b) Applicare una polarizzazione opposta

# Bias Stress – caso 1



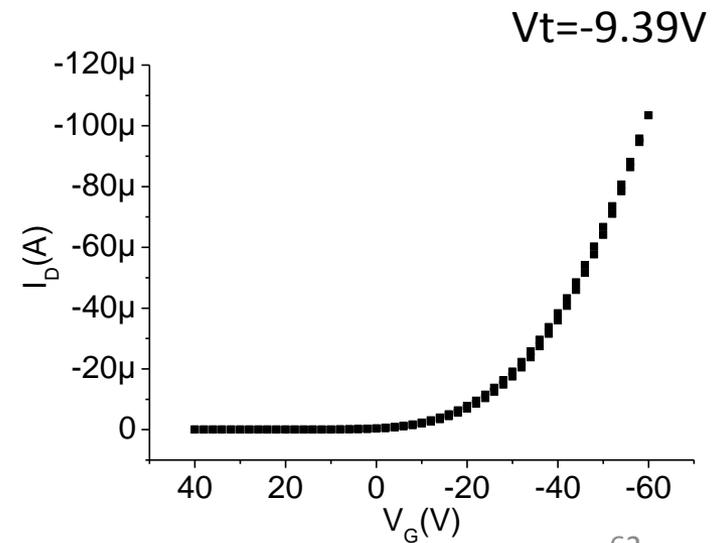
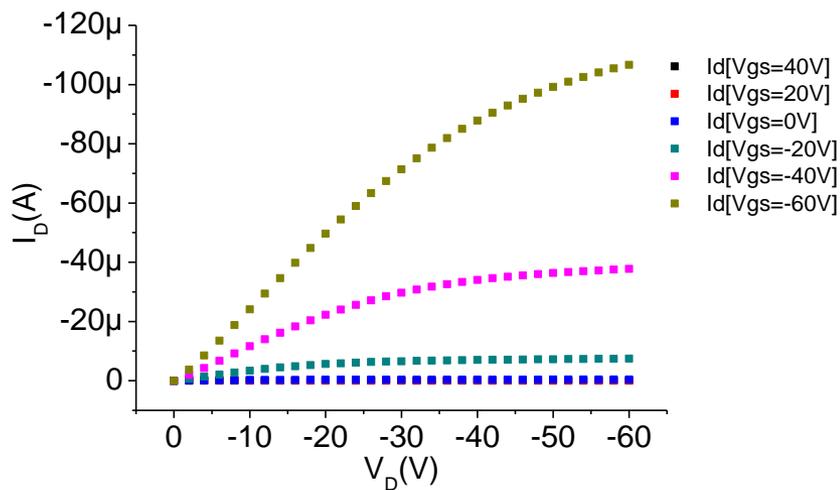
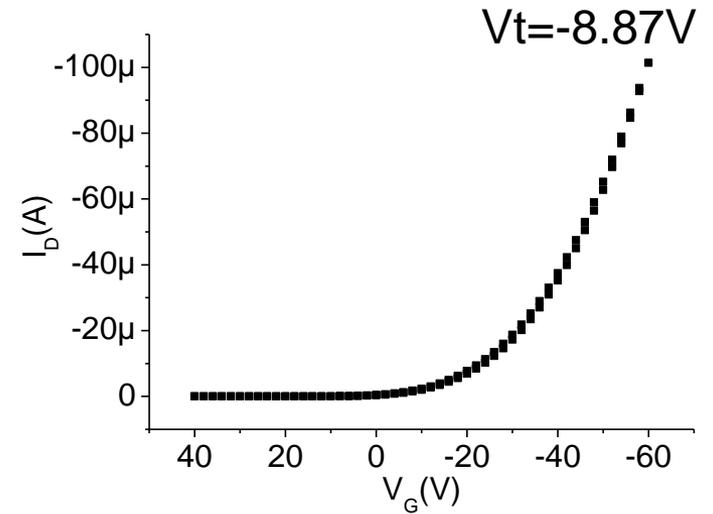
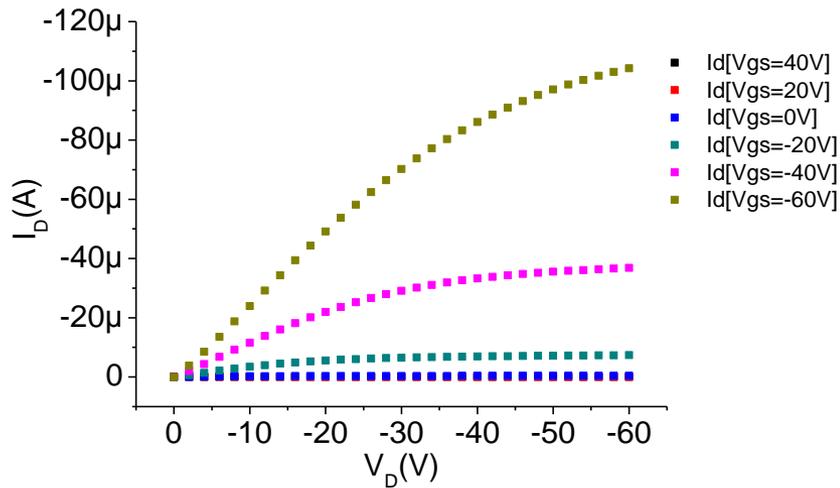
$V_d = -20$   
 $V_g = -10$   
60 min



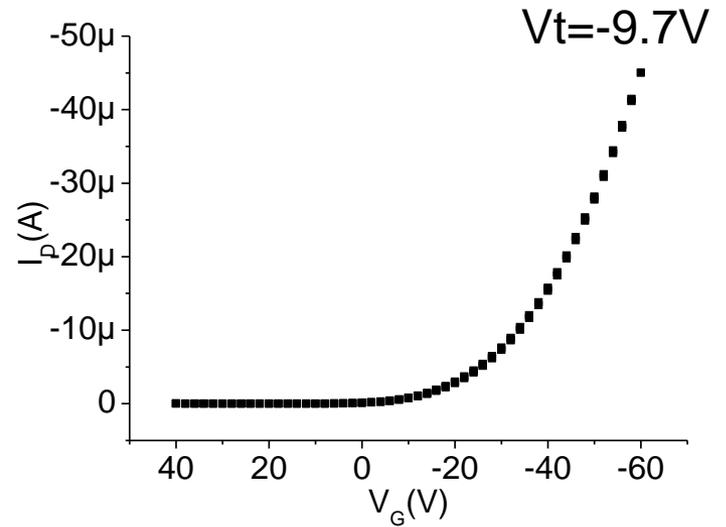
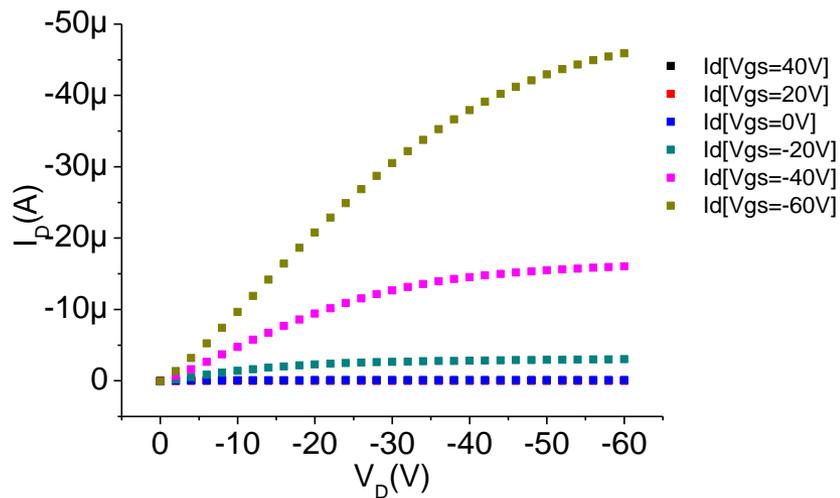
La corrente  
decesce

$V_t$  shift

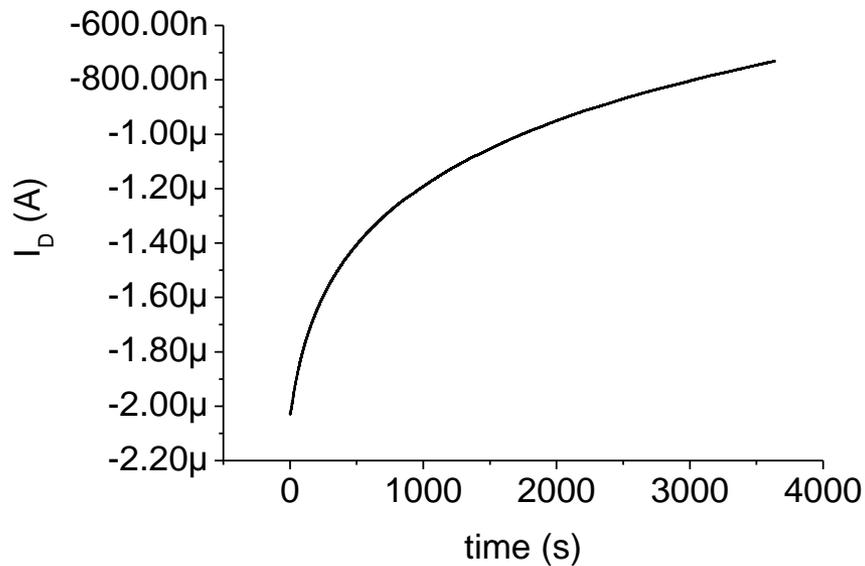
# Bias Stress – caso 1



# Bias Stress – caso 2



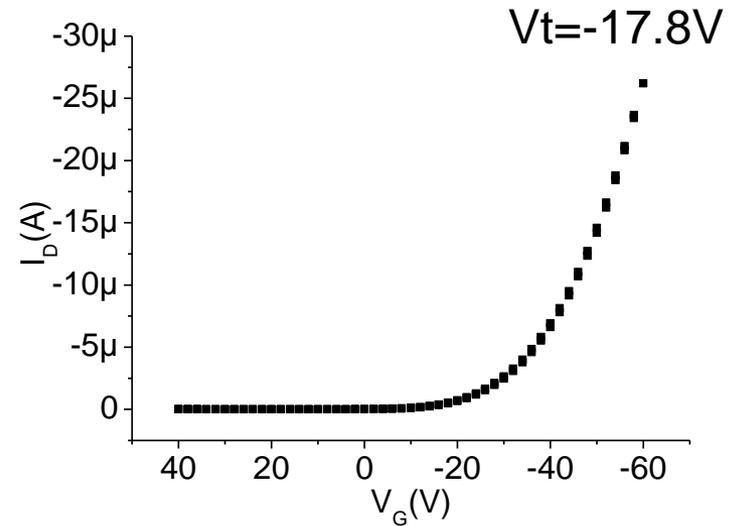
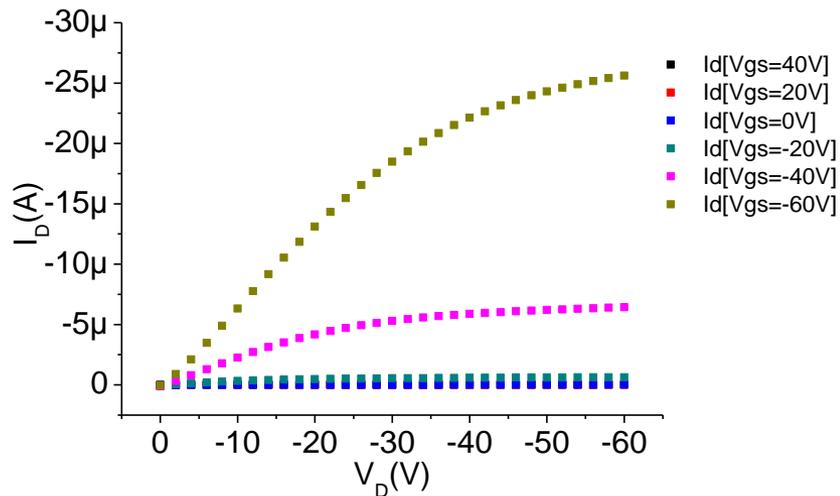
$V_D = -5$   
 $V_G = -40$   
60 min



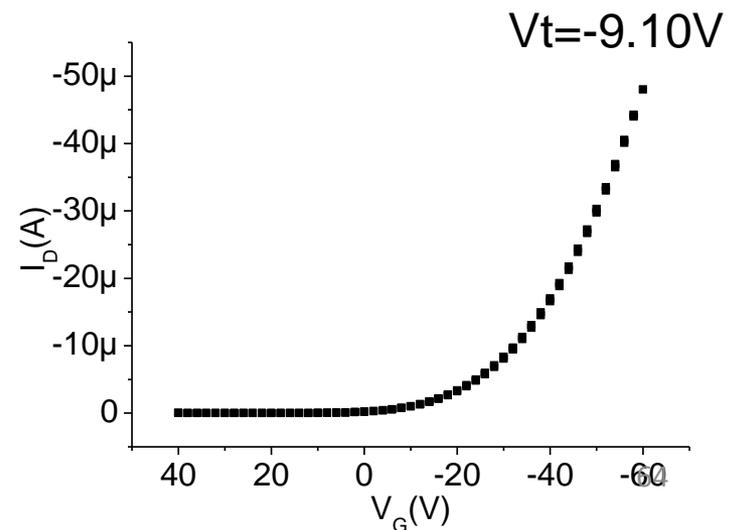
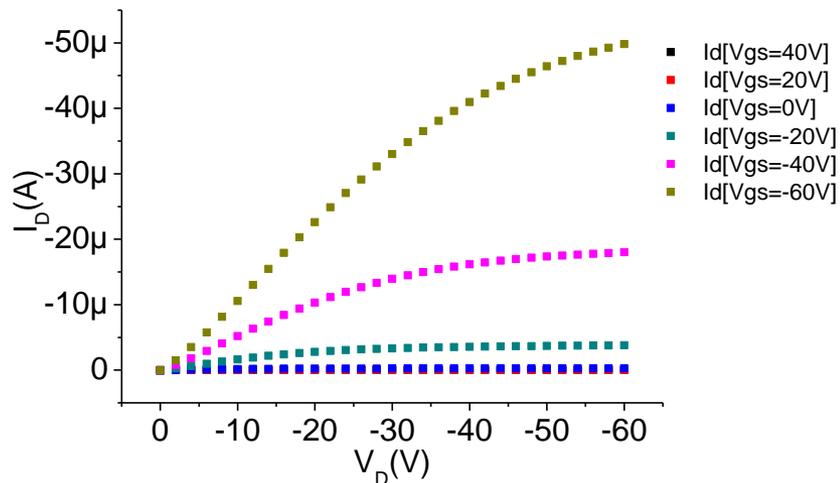
La corrente  
decesce

$V_t$  shift

# Bias Stress

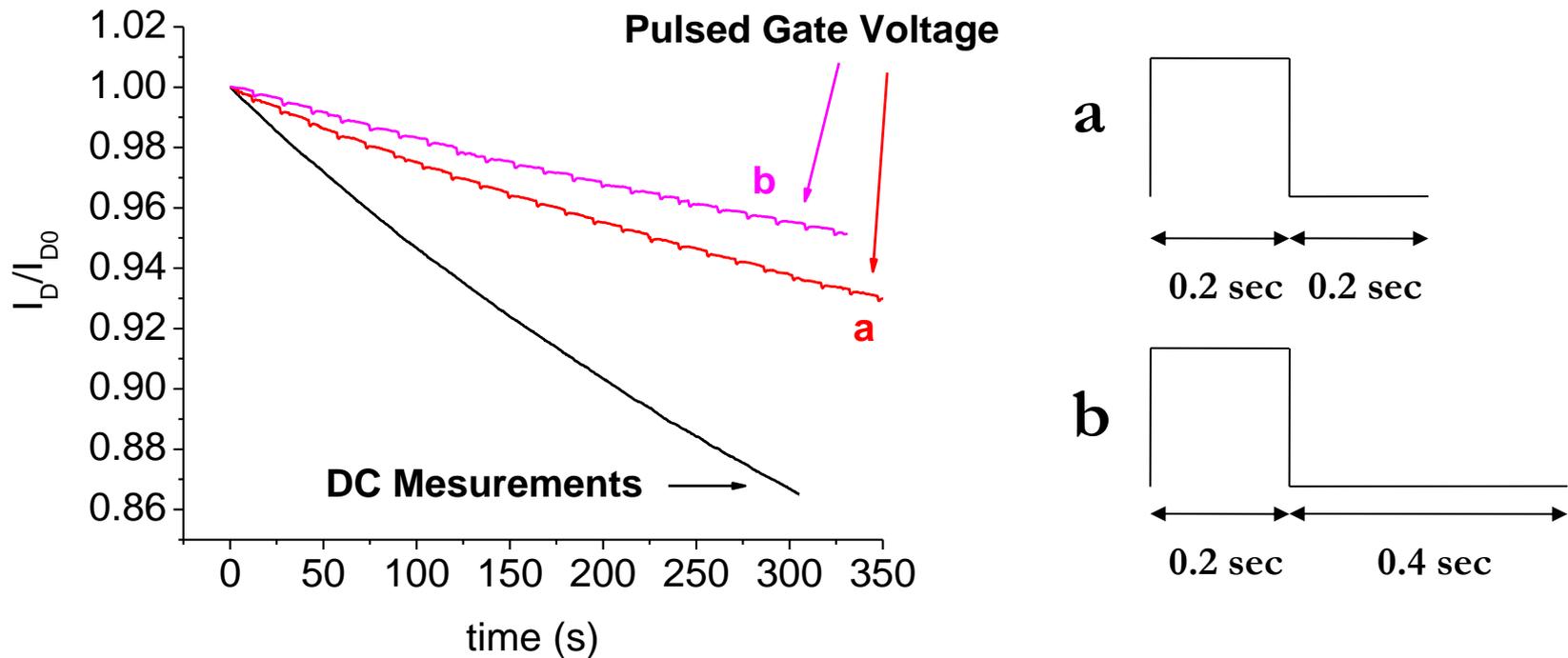


Se applico una polarizzazione positiva al gate ( $V_{GS}=+40V$  per 60 secondi)  $\rightarrow$  detrappolamento!  $V_t$  ritorna al valore iniziale



# Bias Stress

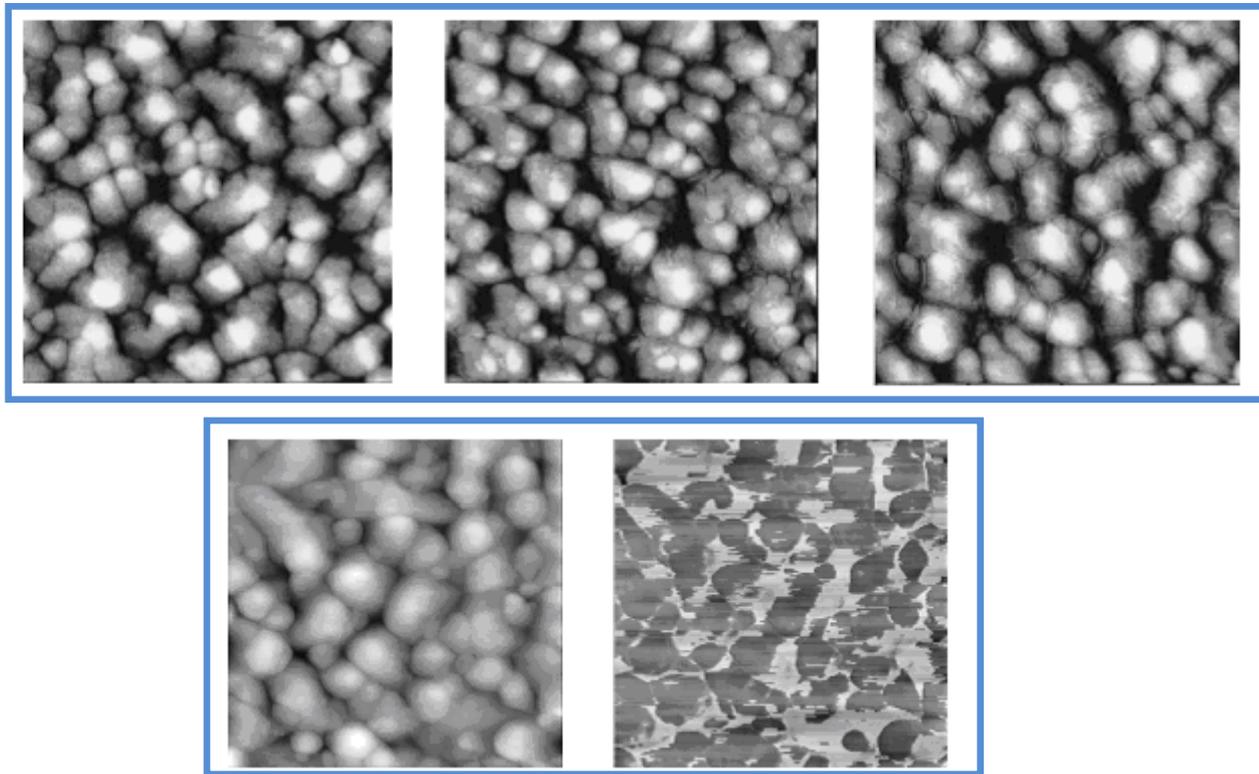
Il fenomeno di bias stress può essere fortemente ridotto applicando una polarizzazione impulsata al gate e settando opportunamente il duty cycle



# Degradazione dello strato attivo

# Degradazione dello strato attivo: H<sub>2</sub>O

L'acqua (H<sub>2</sub>O) penetra all'interno dello strato attivo del semiconduttore organico raggiungendo l'interfaccia isolante-semiconduttore, modificando la morfologia del film stesso



**Incremento della densità di trappole ai bordi di grano**

# Degradazione dello strato attivo: H<sub>2</sub>O

Quando il dispositivo si trova nello **stato di “on”**

La maggiore concentrazione di stati trappola vicino al canale porta ad una marcata riduzione della mobilità, e, di conseguenza, della corrente di uscita

Quando il dispositivo si trova nello **stato di “off”**

(il che significa tensione di gate è inferiore alla tensione di soglia), la presenza di un sottile film polare incrementa la conduttività tra source e drain, questo comporta un aumento della corrente di off e un decremento del rapporto  $|I_{on}| / |I_{off}|$

# Degradazione dello strato attivo: $O_2$

A causa della sua elettronegatività l'ossigeno attrae elettroni dalle molecole del semiconduttore → accumulo di lacune nel canale!

- *Aumento corrente di off*
- *Shift della tensione di soglia*

## Processo reversibile

Inoltre, può portare ad un processo di ossidazione della molecola

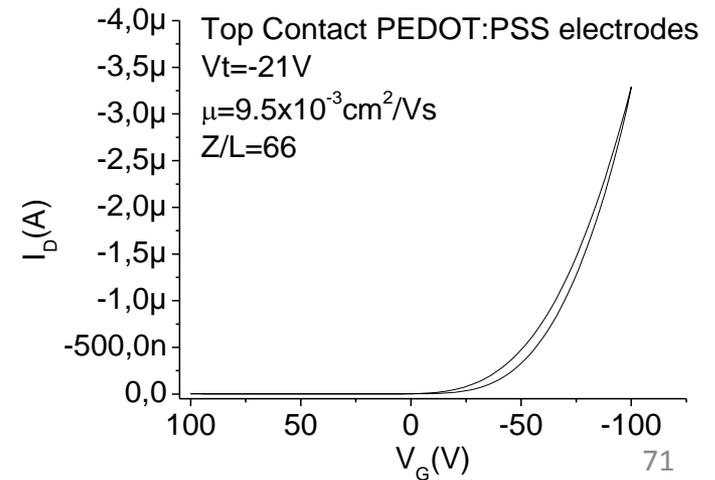
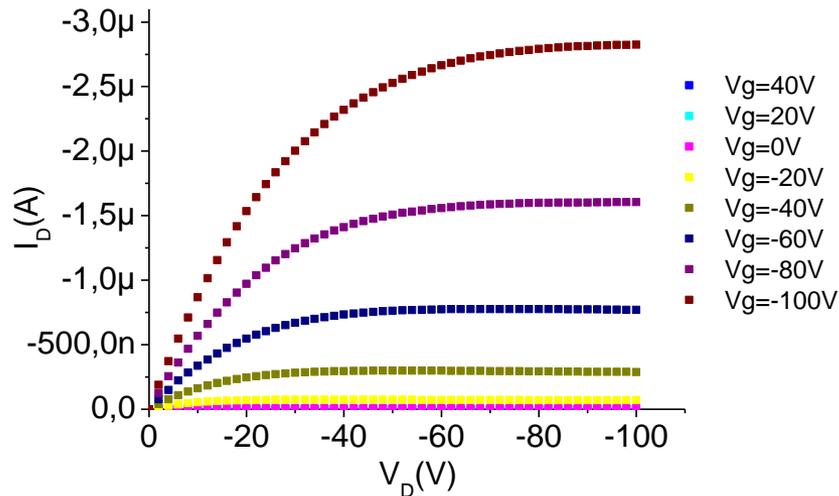
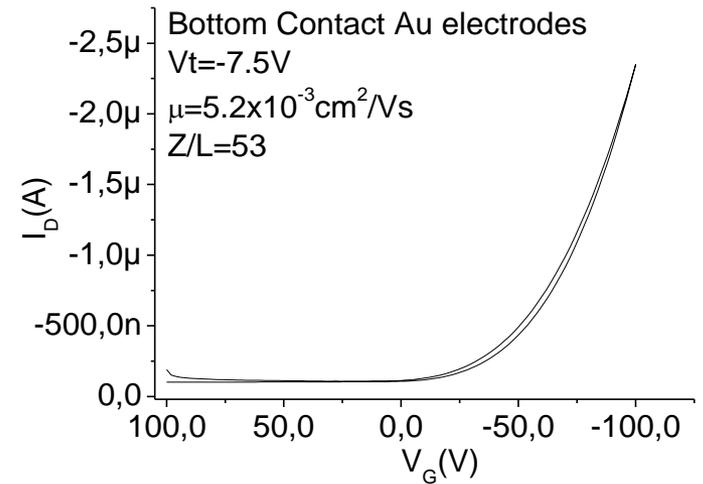
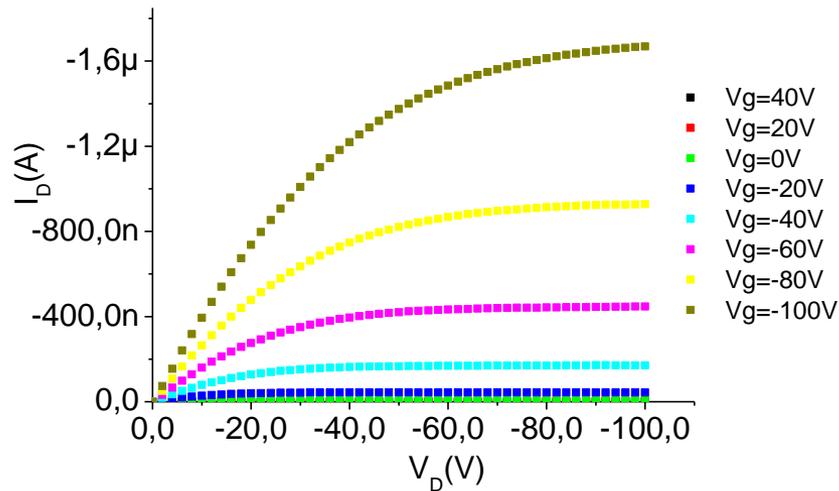
incrementando l'altezza di barriera nel processo di hopping

- *Diminuzione della mobilità*

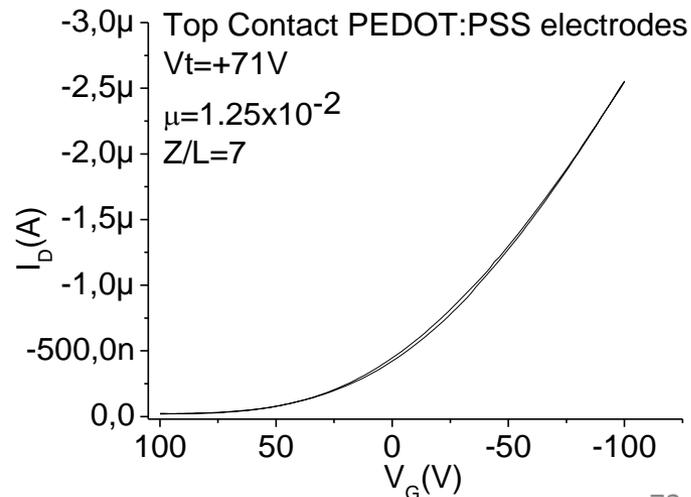
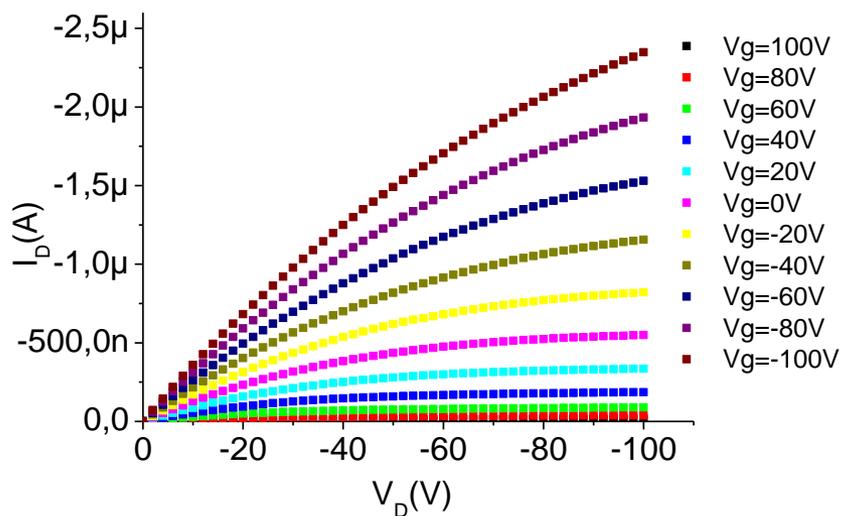
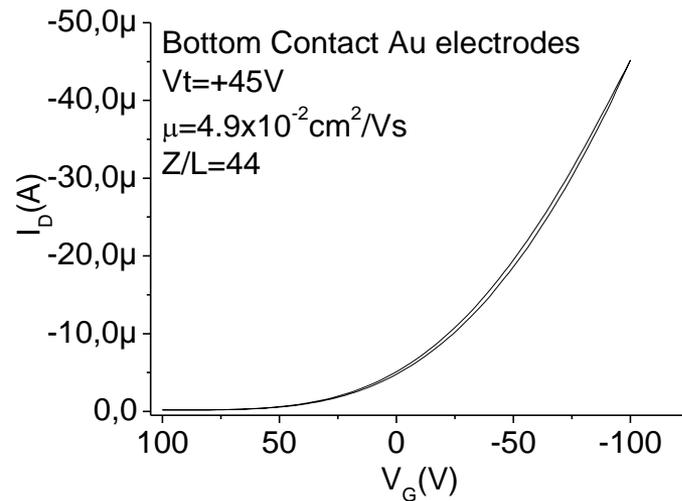
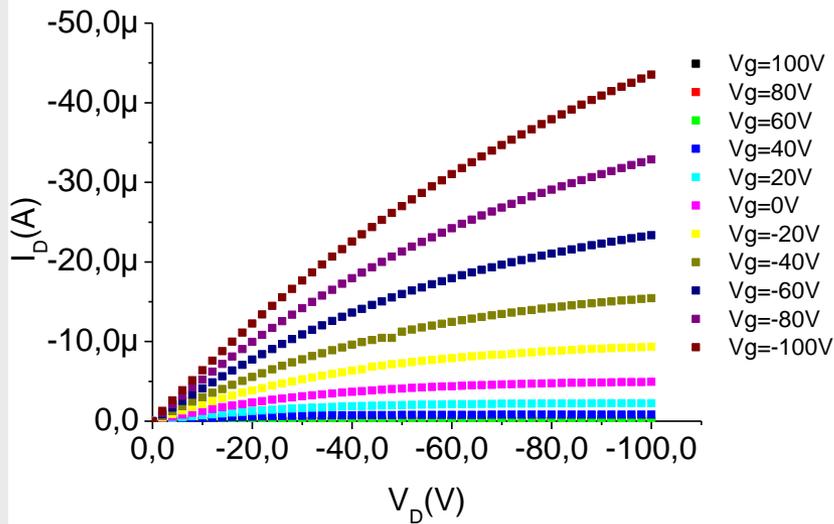
## Processo irreversibile



# 6T OFETs on Mylar

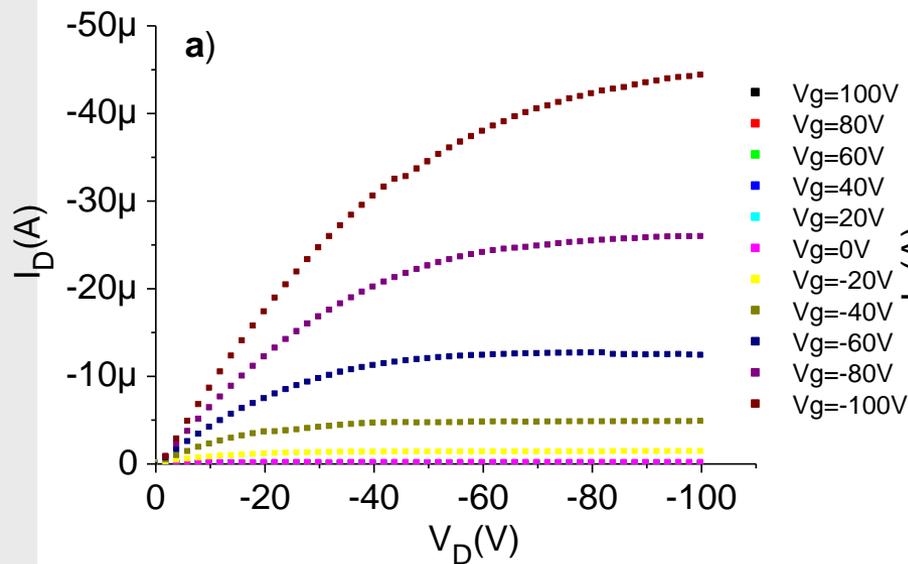


# DH6T OFETs on Mylar

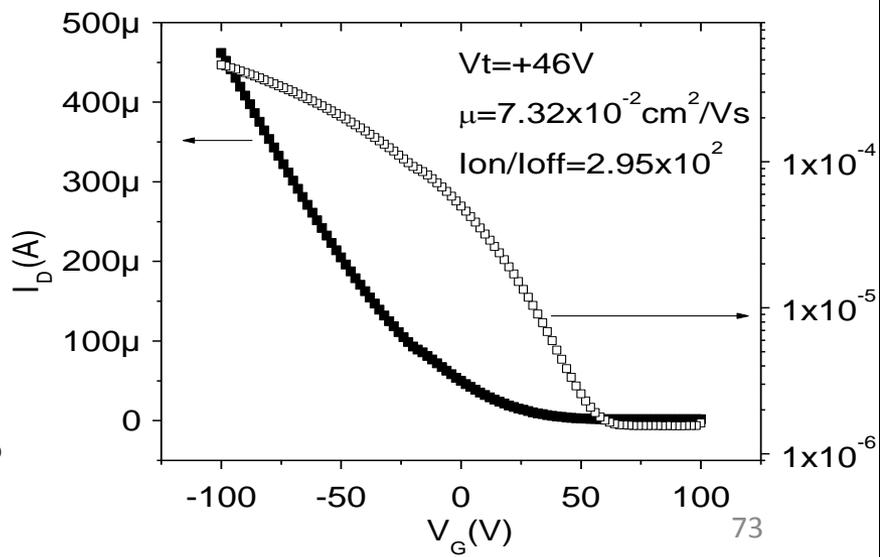
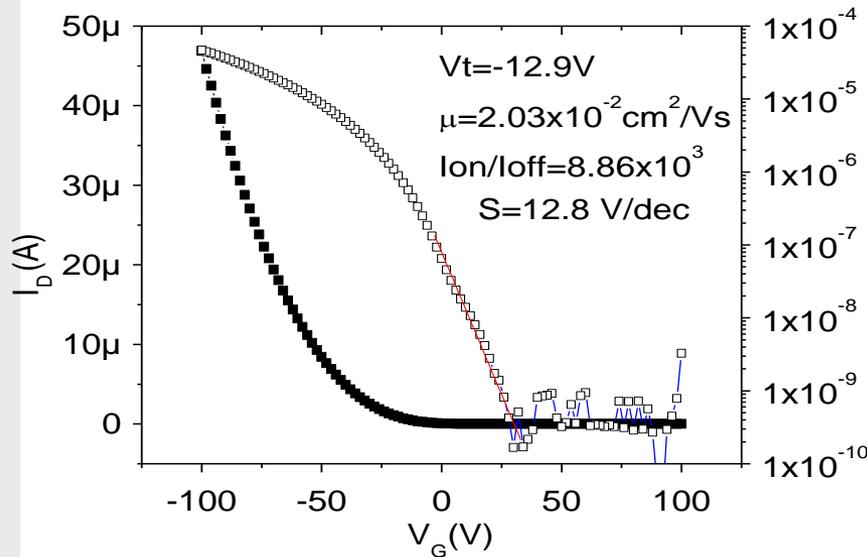
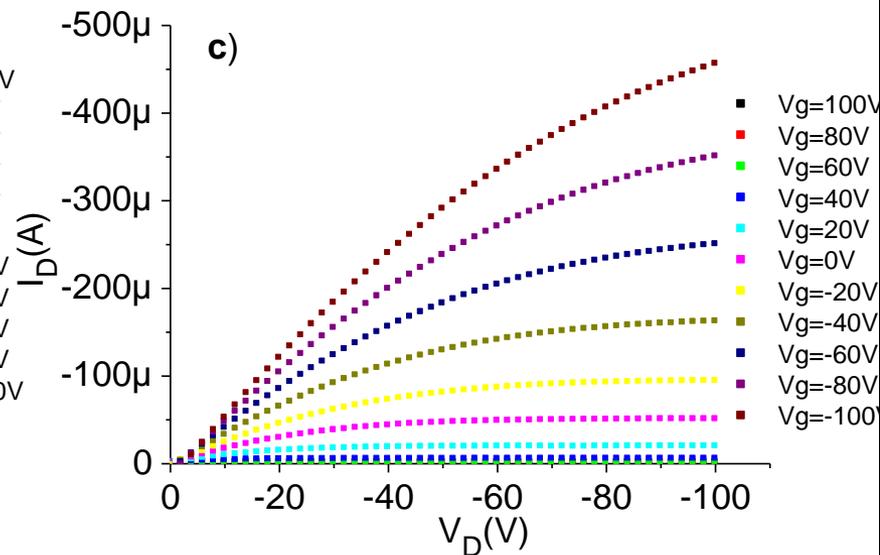


# 6T-DH6T OFETs on Silicon

6T



DH6T



## 6T vs. DH6T: results

Despite their very similar chemical structure, 6T and DH6T semiconductors lead to a very different electrical behaviour.

- Negative threshold voltages for 6T (accumulation device)
- High positive threshold voltages for DH6T (depletion device)
- DH6T devices: higher channel mobility

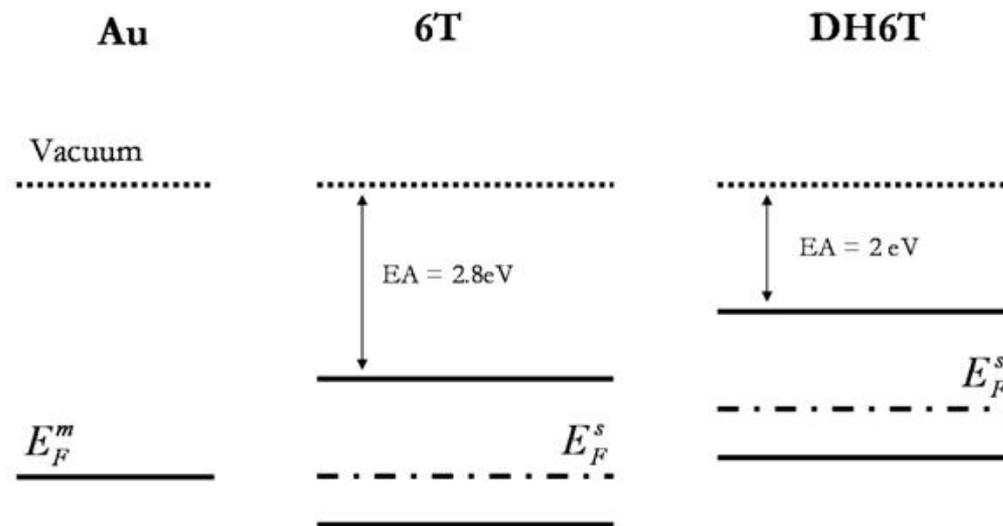
The presence of the alkyl chain as terminal substituents is the only difference between the two materials and has to be responsible for this behaviour.

# Alkyl chain substituents effects

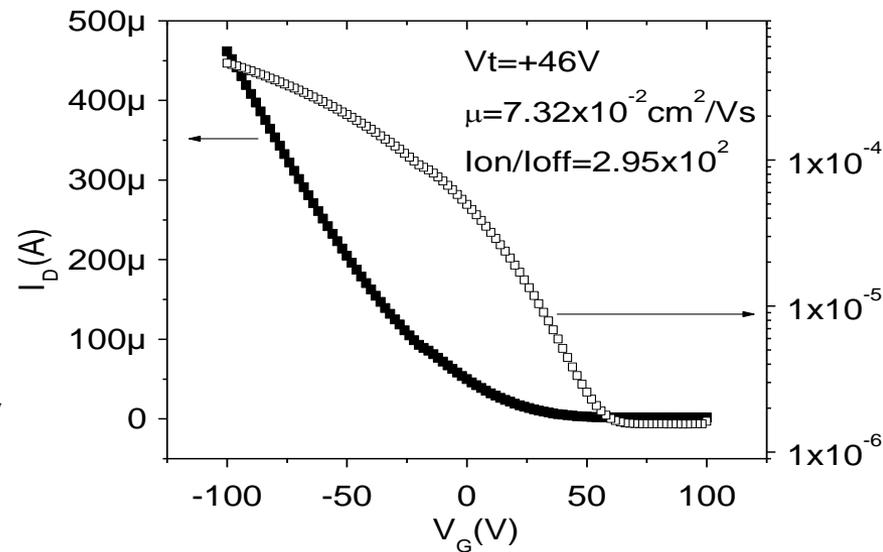
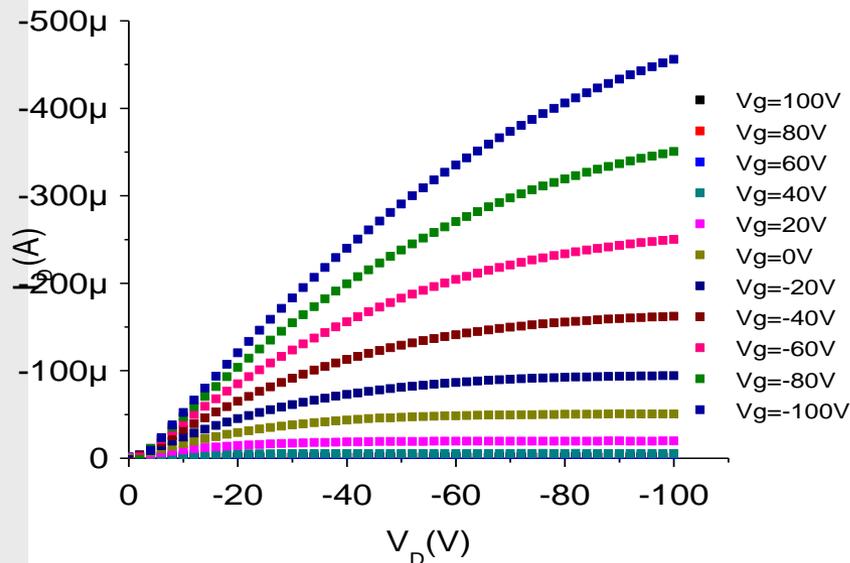
The 0.15 eV lower IE of DH6T results in a **lower hole injection barrier** at the DH6T/electrode interface compared to the 6T/electrode interface.

Consequently, hole injection into the DH6T film is more efficient than for 6T films, enabling a higher hole concentration in the DH6T channel at a certain gate voltage.

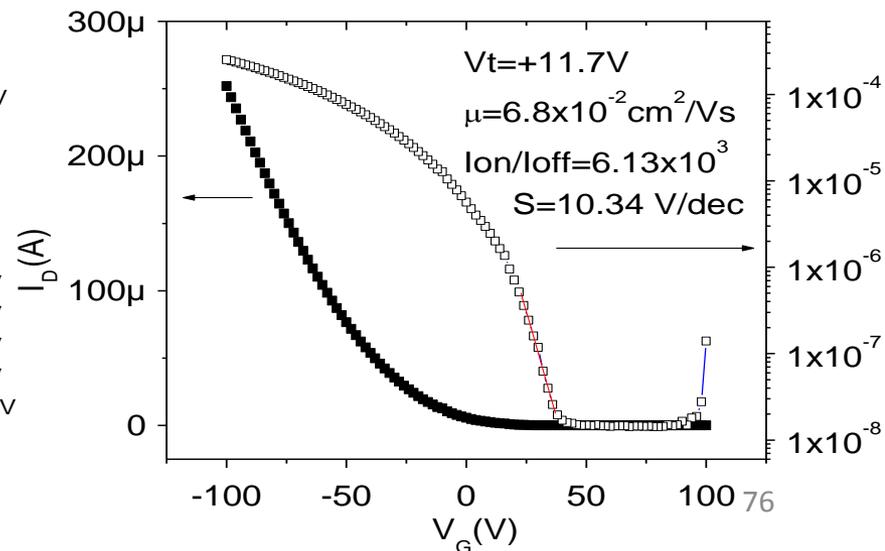
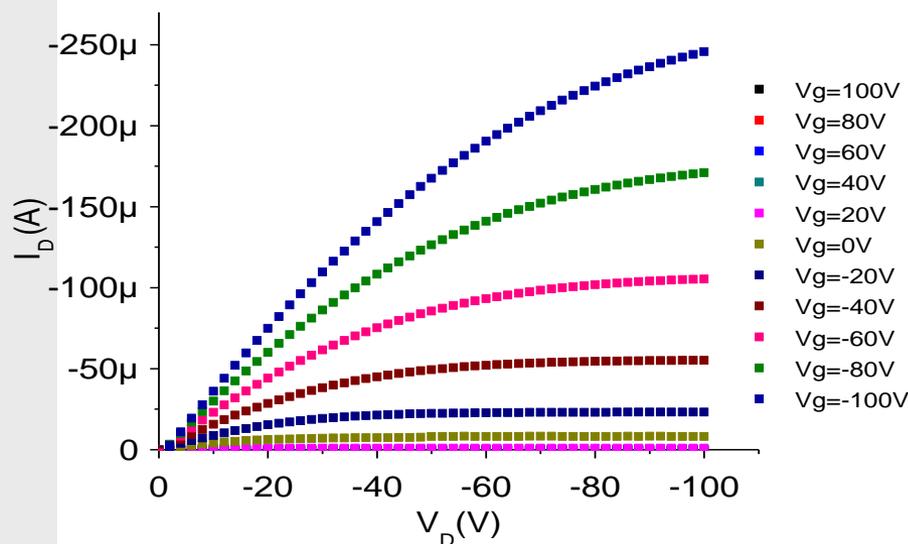
In addition, the lower IE of DH6T implies that **p-type doping by oxygen is more efficient** than for 6T.



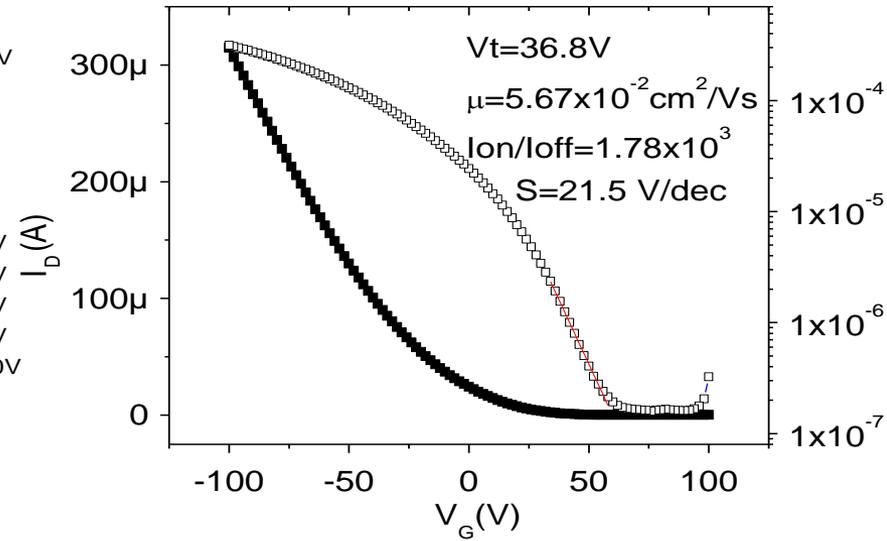
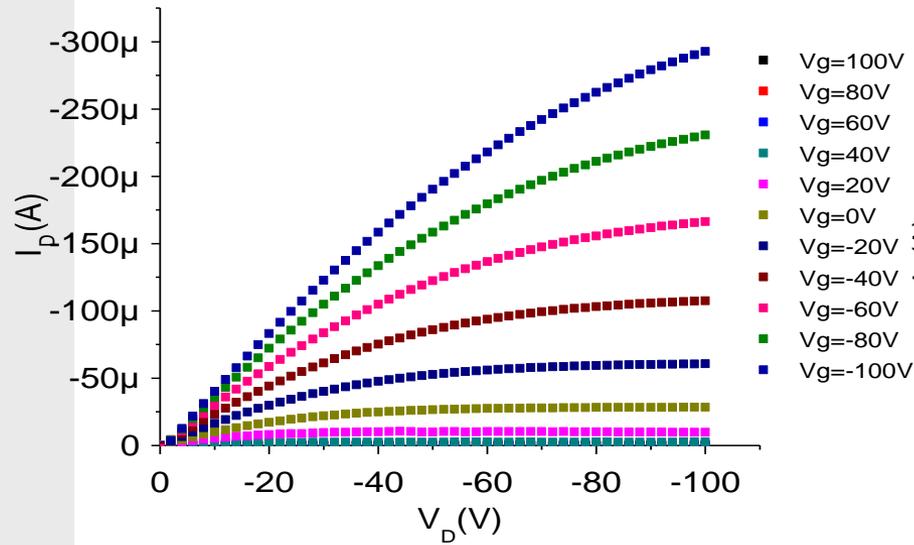
# Oxygen doping process



## Dedoping effect after thermal annealing

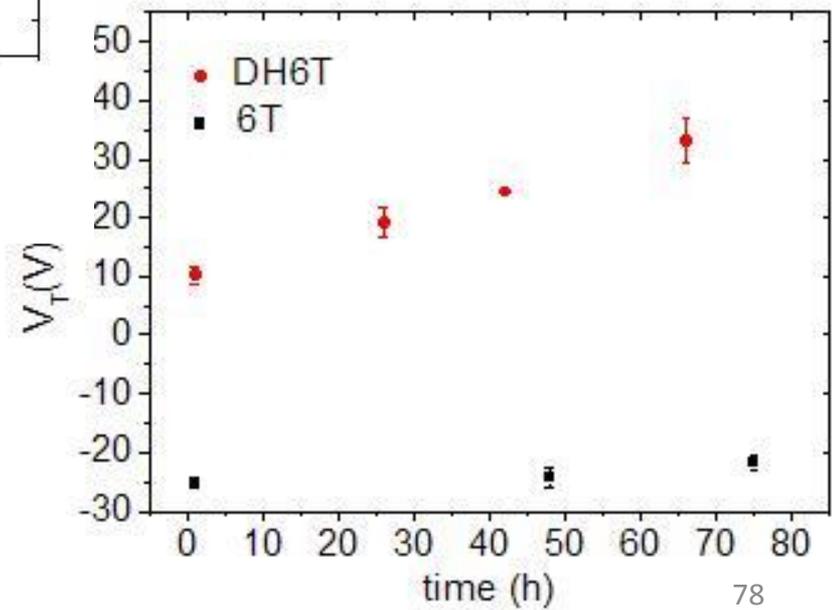
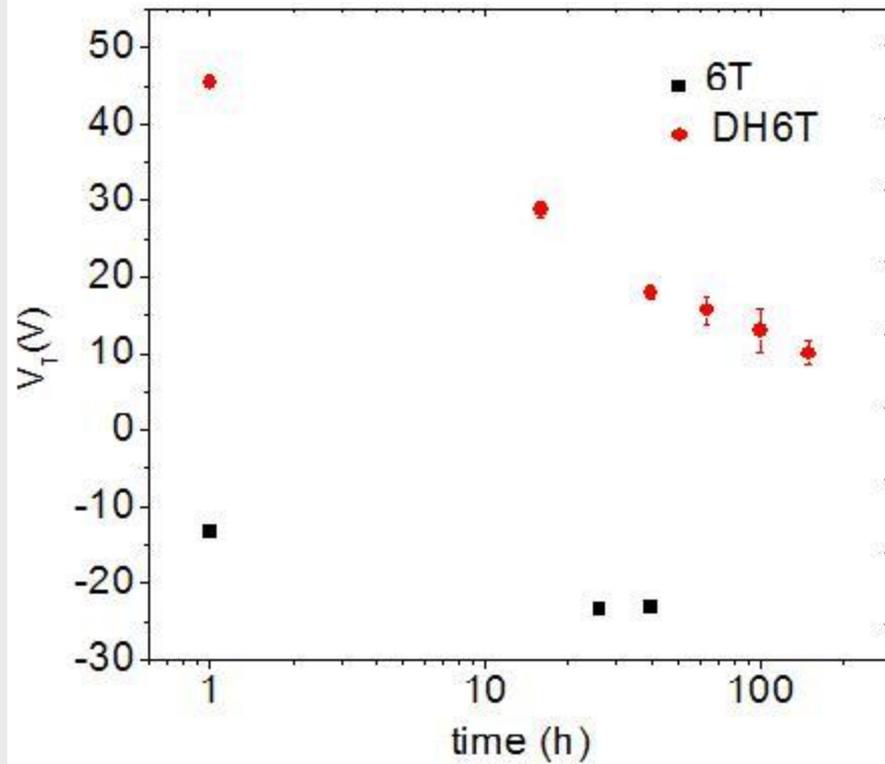


# Oxygen doping process



Redoping effect upon exposure to Air

# Oxygen doping process



# Effects on threshold voltage and mobility

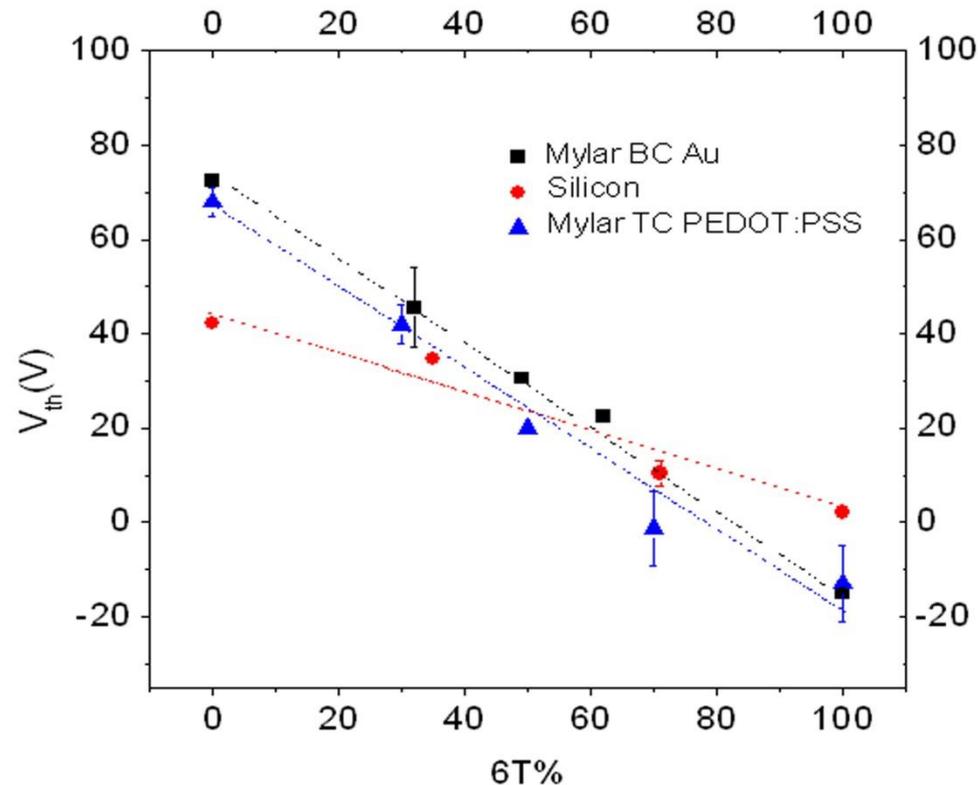
The indirect doping effect is clearly confirmed the experiments reported in the previous slides.

A huge Threshold Voltage shift is visible upon sample annealing in inert gas for both DH6T; moreover, mobility is not significantly affected (within the error bar) and  $I_{off}$  decreases of more of one order of magnitude, again confirming that dedoping is taking place.

Such a Threshold voltage shift was recorded both for 6T and DH6T samples, however, for the latter the voltage shift (as well as the  $I_{off}$  decrease) is much more pronounced and faster, as could be predictable from the lower Ionization Energy of this material.

**What if we co-deposit the two materials?**

# Tuning threshold voltage



$V_T$  varies linearly as function of 6T content within the mixed film

# Degradazione dello strato attivo

In entrambi i casi il processo di diffusione dei contaminanti dipende fortemente dalle caratteristiche morfologiche del film

Le molecole devono poter diffondere attraverso i bordi di grano e raggiungere il canale

Ottimizzazione della morfologia la fine di avere il minor numero possibile di bordi di grano

Alternativa → incapsulamento

# Incapsulamento

- La barriera deve essere sufficientemente robusta da permettere di maneggiare l'OTFT senza provocare danni, nonché proteggerlo da possibili urti, vibrazioni, etc.
- Il processo di deposizione deve essere compatibile con i materiali utilizzati per la realizzazione del dispositivo e in particolare non deve danneggiare lo strato attivo;
- La barriera deve essere flessibile
- Il rate di permeazione dell'acqua (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) inferiore a  $10^{-6}$ g/m<sup>2</sup> day
- Il rate di permeazione dell'ossigeno (Oxygen Transmission Rate, OTR) tra  $10^{-5}$  e  $10^{-3}$ cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> day per essere considerato un buon package
- La barriera deve essere stabile nel tempo.

# Isteresi negli OFET

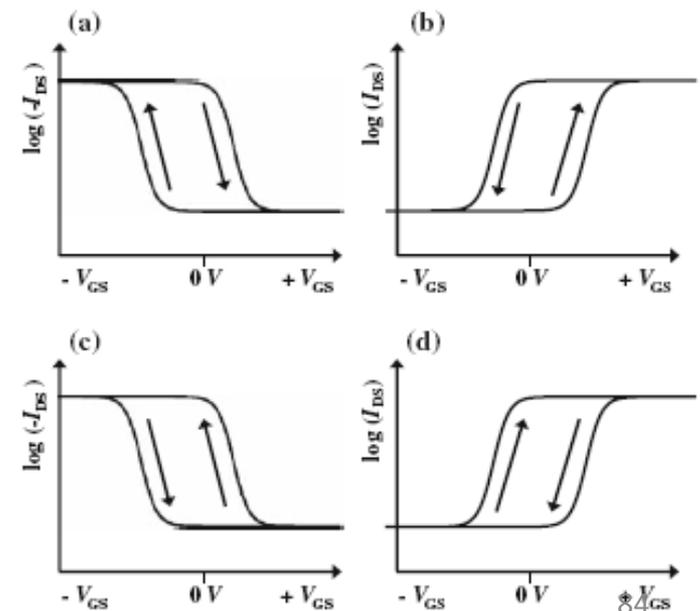
# Fenomeni isteretici

Se durante la caratterizzazione elettrica le curve di andata e di ritorno non si sovrappongono, si dice che è presente una isteresi nella misura.

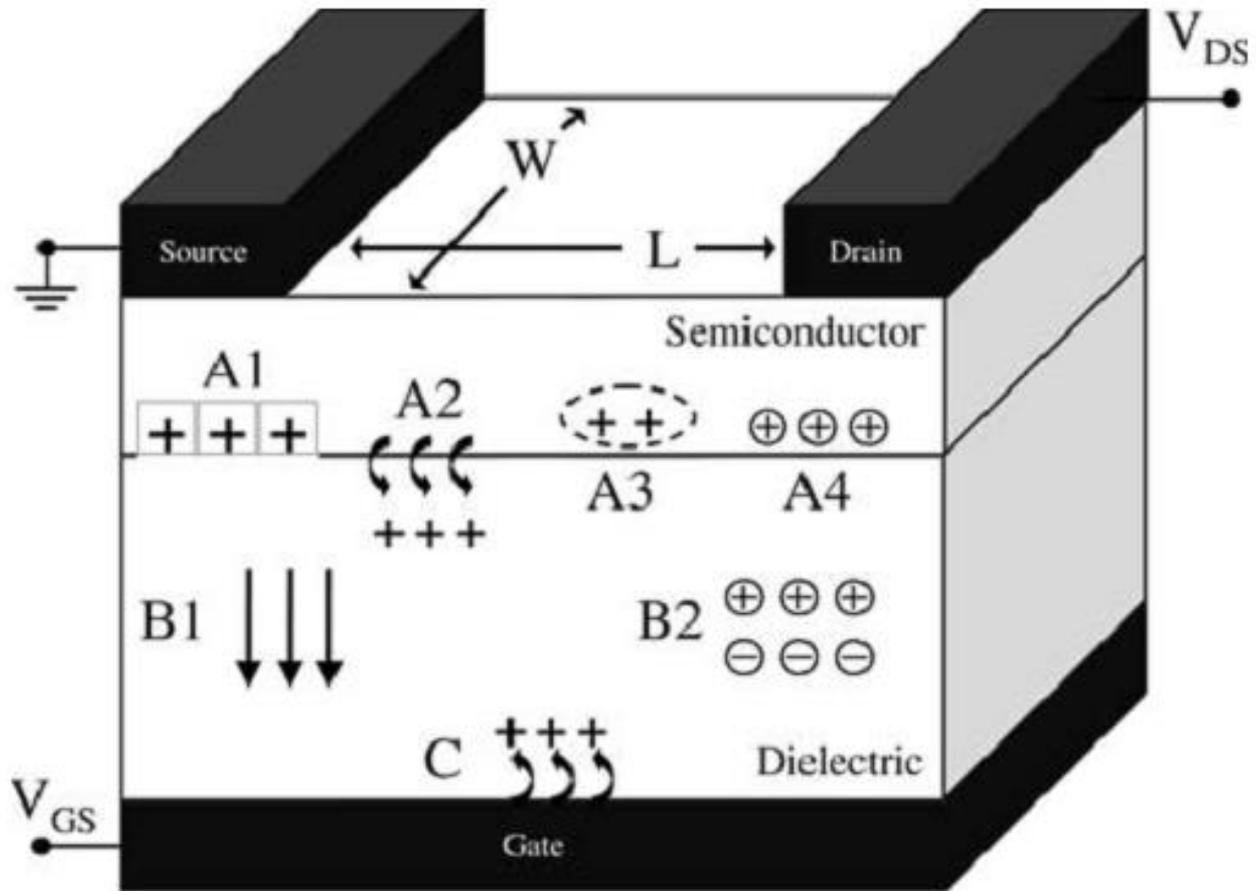
Possono ovviamente succedere differenti casi:

- La corrente di ritorno è maggiore di quella di andata
- La corrente di ritorno è minore di quella di andata

In genere si parla di isteresi in senso orario o antiorario (“clockwise” o “anticlockwise”)



# Fenomeni isteretici



## **(A) Effetti in prossimità o dentro il semiconduttore organico (vicino all'interfaccia) :**

- (A1) portatori intrappolati in prossimità dell'interfaccia isolante/semiconduttore
- (A2) cariche iniettate dal semiconduttore nel dielettrico
- (A3) reazioni lente di cariche mobili/ioni mobili nel semiconduttore

## **(B) Effetti di bulk nel dielettrico:**

- (B1) polarizzazione del dielettrico (ferroelectric or “quasi-ferroelectric” polarization)
- (B2) ioni mobili nel dielettrico

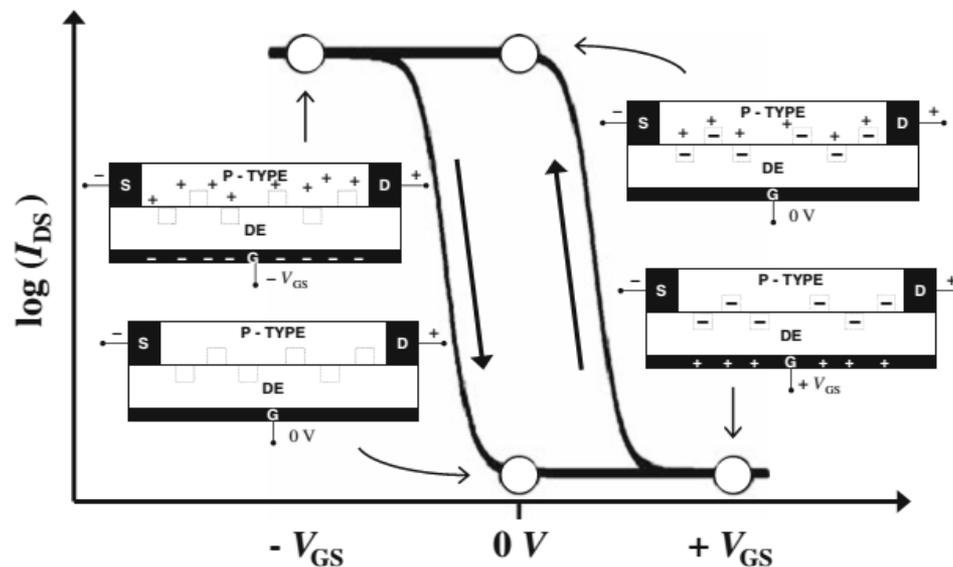
## **(C) Iniezione di carica dal dielettrico al semiconduttore**

# (A1) portatori intrappolati in prossimità dell'interfaccia isolante/semiconduttore

Le cause possono essere molteplici, difetti strutturali all'interfaccia o nel semiconduttore, impurità etc.

Se la velocità di rilascio da parte di uno stato trappola è molto lenta, generalmente la corrente nello sweep di ritorno è più bassa

**Trappole per minoritari (elettroni nel pentacene) che si riempiono in fretta e si svuotano lentamente**



OFF trappole per elettroni piene, maggiore concentrazione di lacune nel canale

ON Le trappole hanno il tempo di svuotarsi, non ho più carica negativa intrappolata, minore concentrazione di lacune, minore corrente

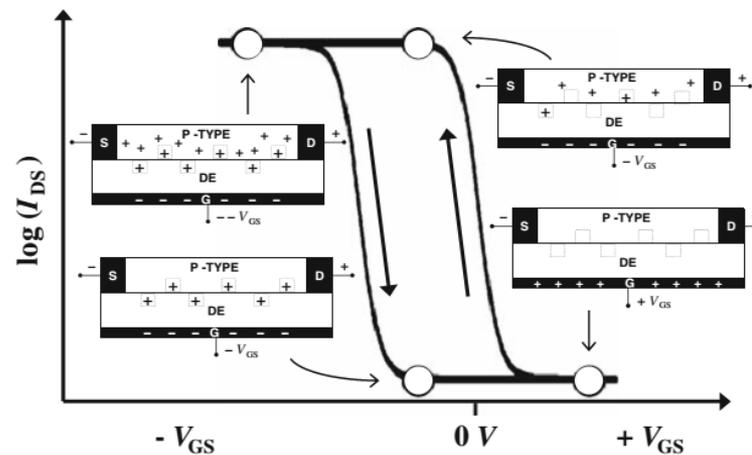
# (A1) portatori intrappolati in prossimità dell'interfaccia isolante/semiconduttore

Trappole per maggioritari (lacune nel pentacene) che si riempiono in fretta e si svuotano lentamente

OFF trappole vuote

Durante lo sweep le trappole si riempiono di lacune, sottraendole al canale

ON Le trappole sono piene, concentrazione di lacune minore, minore corrente



## (A2) cariche iniettate dal semiconduttore nel dielettrico

Il comportamento è simile al caso precedente, solo che **i portatori maggioritari**, in questo caso, vengono **intrappolati dentro il dielettrico** (effetto simile a quello visto nei MOSFET) che porta ad uno shift della tensione di soglia

Alcuni dielettrici mostrano una particolare propensione a “caricarsi”, vengono chiamati elettretici e vengono utilizzati per la realizzazione di memorie non volatili simili a quelle a gate flottante

Sto intrappolando maggioritari, per cui la corrente nel ramo di ritorno tende ad essere minore, come nei due casi precedenti

### **(A3) reazioni lente di cariche mobili /ioni mobili nel semiconduttore**

Anche in questo caso la corrente nel ramo di ritorno è inferiore

Esempio tipico, ioni mobili di polarità uguale a quella dei maggioritari.

La presenza degli ioni diminuisce la concentrazione di portatori mobili

Gli ioni si muovono molto lentamente

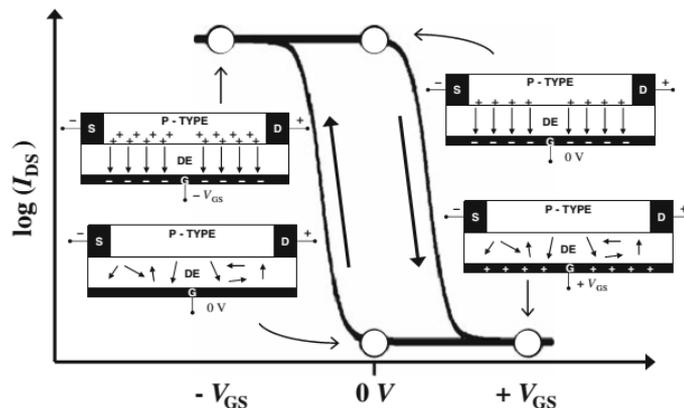
L'isteresi aumenta per basse velocità di misura (sweep rate)

## (B1) polarizzazione del dielettrico (materiali ferroelectrici)

È risaputo che un materiale ferroelectrico è caratterizzato da una polarizzazione permanente dovuta al campo esterno applicato

Tale polarizzazione residua, crea un campo verticale che si sovrappone a quello indotto dall'elettrodo di gate

Essendo in verso opposto, tende a provocare aumento della corrente di uscita durante la curva di ritorno (*memorie non volatili*)



## **(B2) ioni mobili nel dielettrico**

Supponimo di avere un semiconduttore di tipo n

Se applico una tensione di ON, ovvero positiva, i cationi nel dielettrico tenderanno a muoversi verso il semiconduttore.

Essendo molto lenti, tendereanno a rimanere in prossimità del semiconduttore anche durante lo sweep di ritorno, creando un campo verticale aggiuntivo che si somma a quello indotto dal gate

Corrente di ritorno maggiore di quella di andata

L'isteresi aumenta con l'aumentare dello sweep rate!!

## (C) Iniezione di carica dal gate

Supponiamo di avere un transistor di tipo p

Durante il ramo di andata è possibile che elettroni vengano iniettati nel dielettrico, creando un campo verticale che si somma a quello indotto dal gate, per cui la corrente nel ramo di ritorno è maggiore

Generalmente se lo sweep è fatto in maniera sufficientemente veloce, tale fenomeno tende a diminuire

