

Modalità Esame

- Primo scrittino fa media con il secondo
- Voto tesina/presentazione, farà media con il voto finale degli scrittini
- Punti Bonus partecipazione attiva alle attività di laboratorio e alla presentazione finale

Divisione gruppi laboratorio (25 ore)

2 gruppi da 10 persone (da definire ora)

Gruppi per laboratorio AFM (4 ore)

3 gruppi da 6/7 persone (da definire ora)

4 tesine compilative:

- Ambipolar Organic Field Effect Transistors
- Biosensing with EGOFET
- OFET based artificial skin (Nieddu, Gioi, Raddadi, Falace)
- Argomenti di vostro interesse

3 tesine sperimentali

- Inkjet printed Transparent OFETs (Garufi, Pani, Abis Alessandro)
- Inkjet printed temperature/pressure sensors (Sonedda, Atzeni, Busia)
- Effect of deformation on inkjet printed OFETs (Meloni, Soccol, Murgia)

Tesine compilative:

Possono iniziare da ora!

- Elaborato scritto (in inglese)
- Presentazione (in inglese) 20 minuti più domande

Tesine sperimentali:

A fine corso, una settimana di laboratorio per tesina

- Presentazione (in inglese) 20 minuti più domande

Esame finale 21 o 24 Luglio 2017

- **Definizione dei gruppi di lavoro**
- **Assegnazione tesine (first in first out)**
- **Scadenza consegna elaborato scritto (fine giugno 2017)**

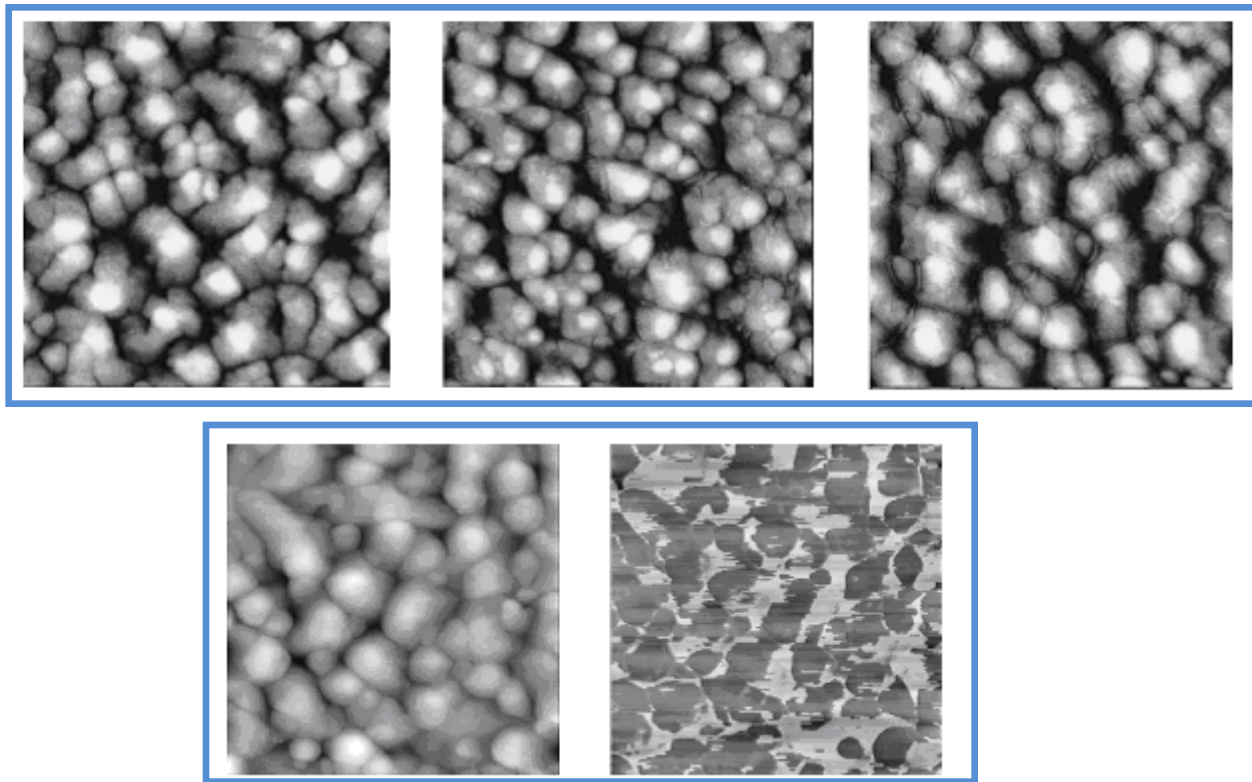
Esame finale 21 o 24 Luglio 2017

Organic Field Effect Transistors

Degradazione dello strato attivo

Degradazione dello strato attivo: H₂O

L'acqua (H₂O) 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: H₂O

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



Organic semiconductor



PEDOT:PSS



Au



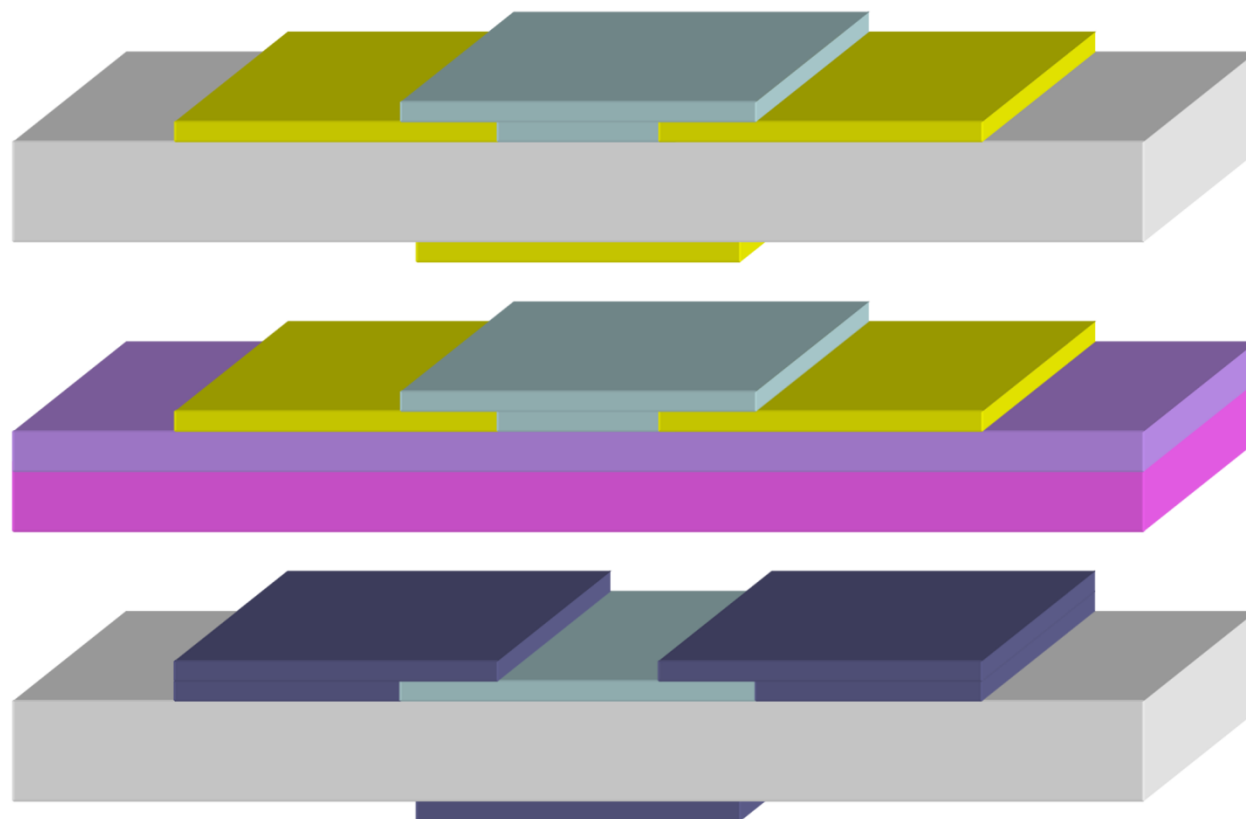
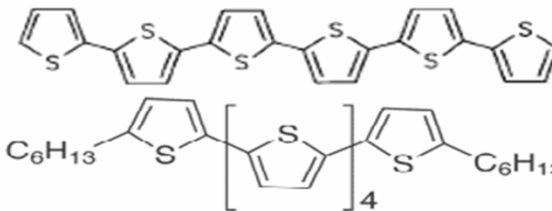
Mylar®



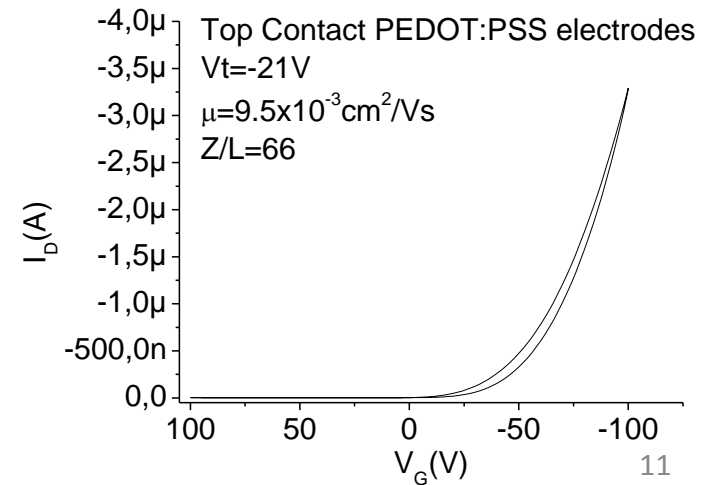
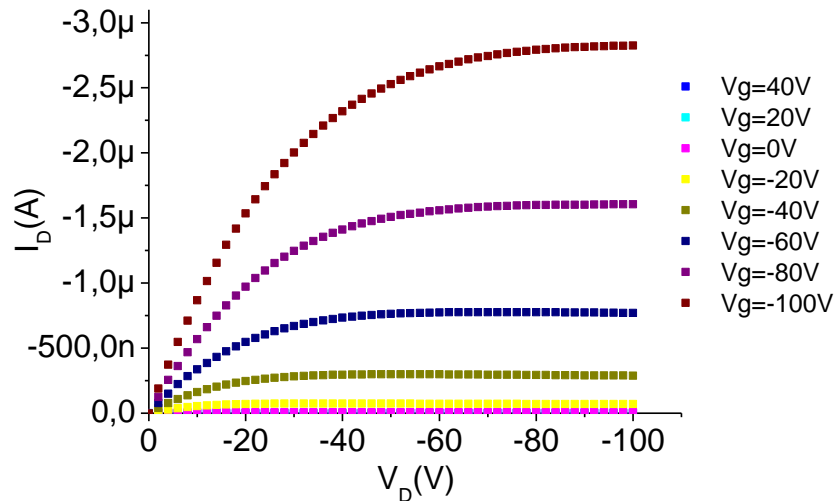
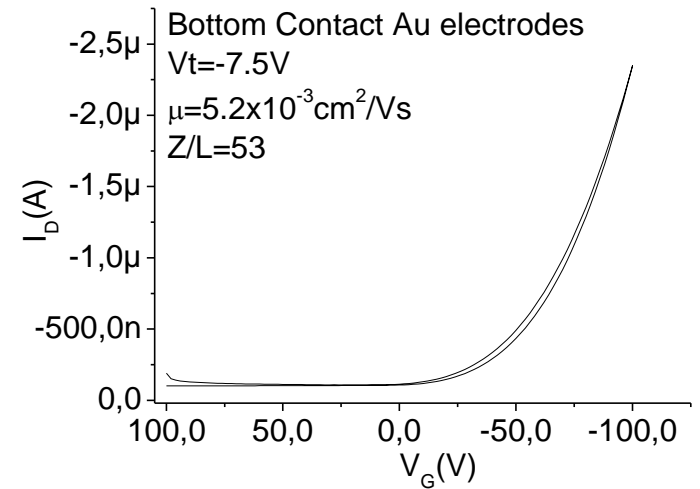
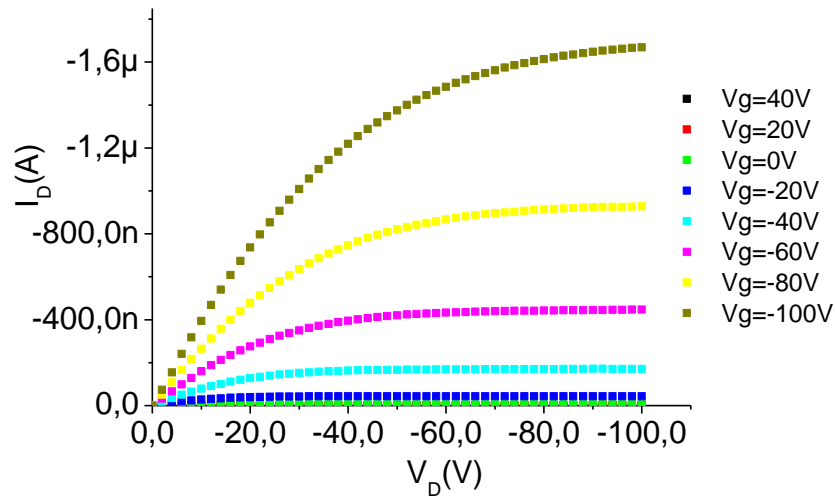
SiO₂



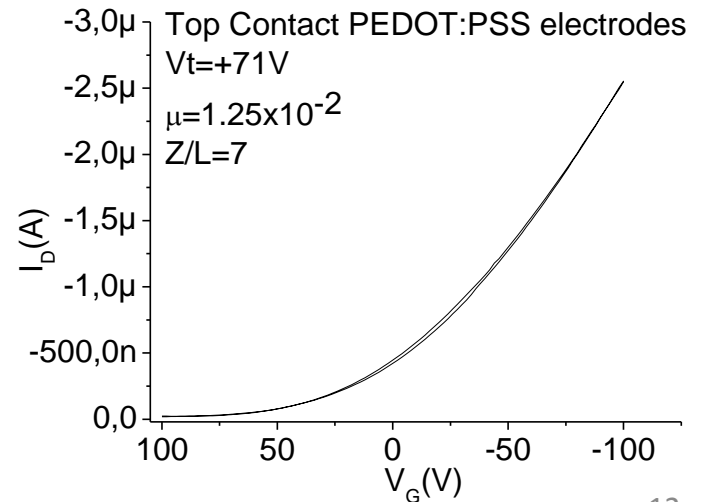
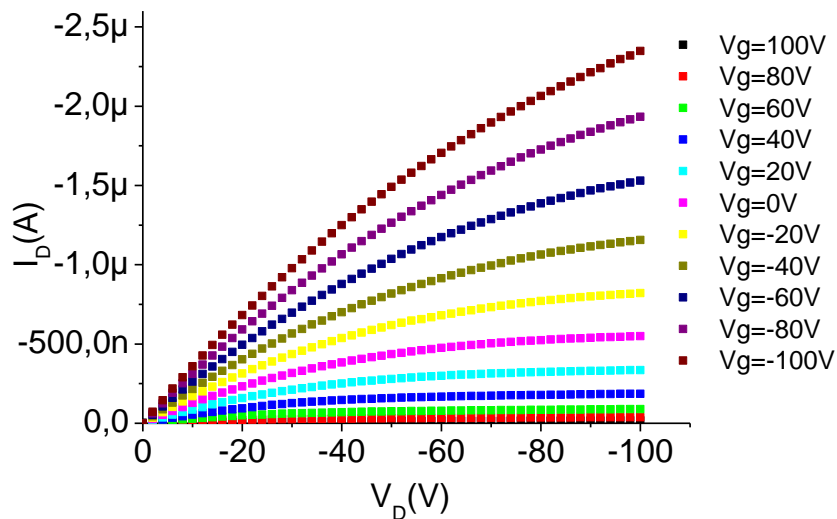
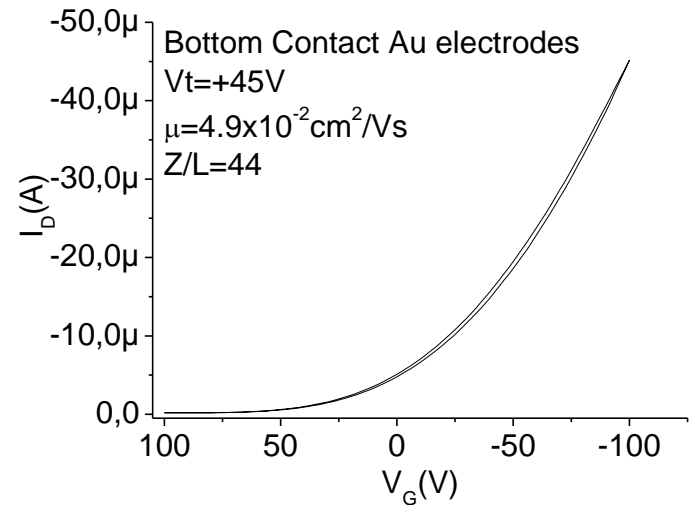
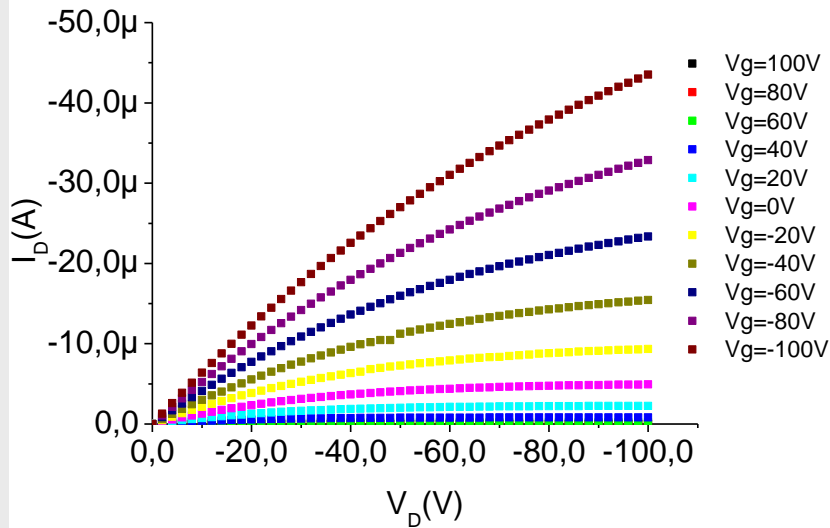
Silicon (Highly doped)



6T OFETs on Mylar

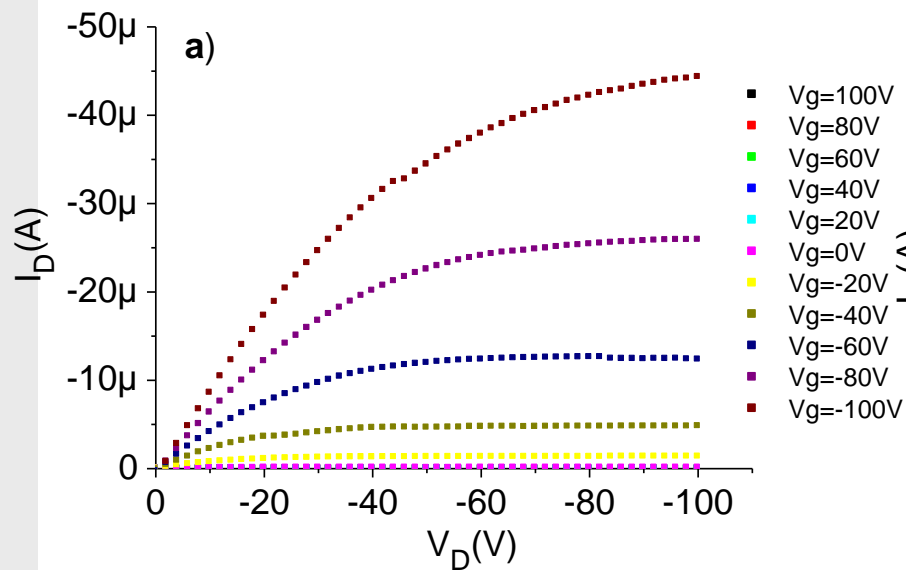


DH6T OFETs on Mylar

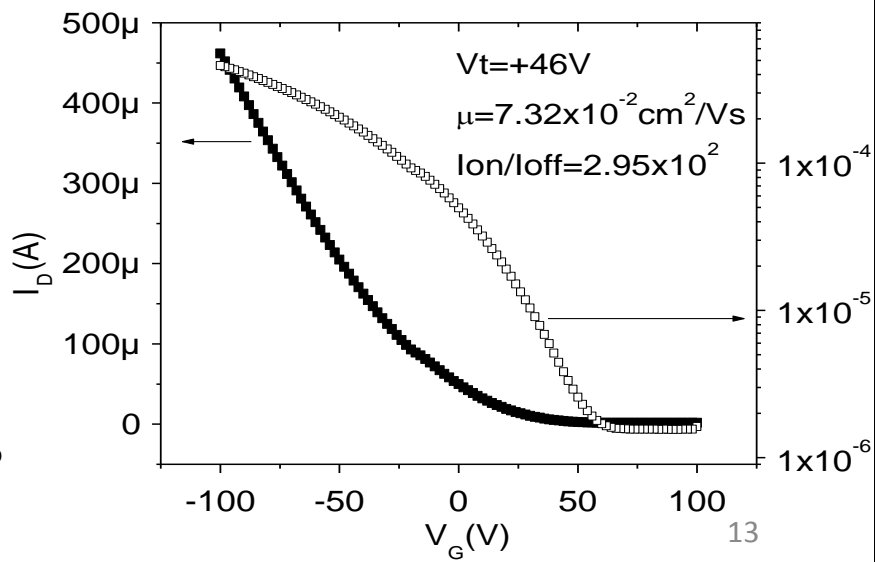
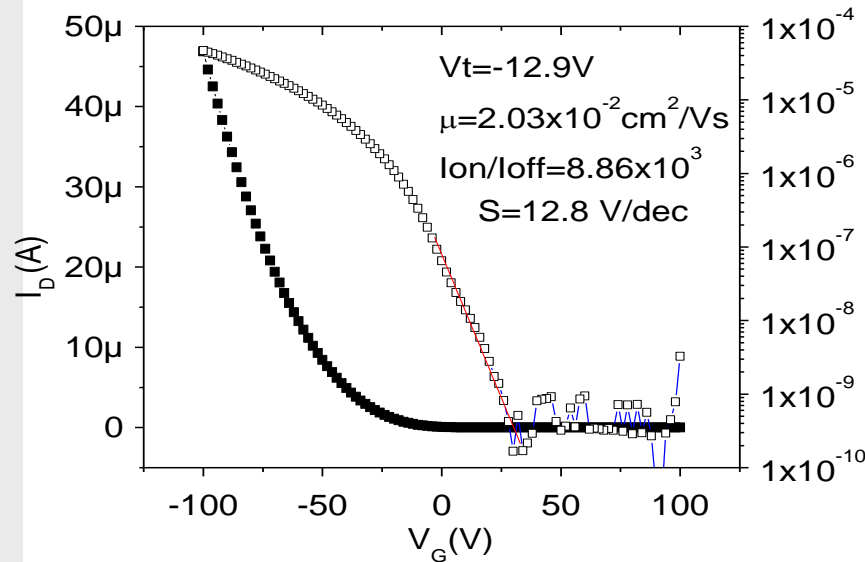
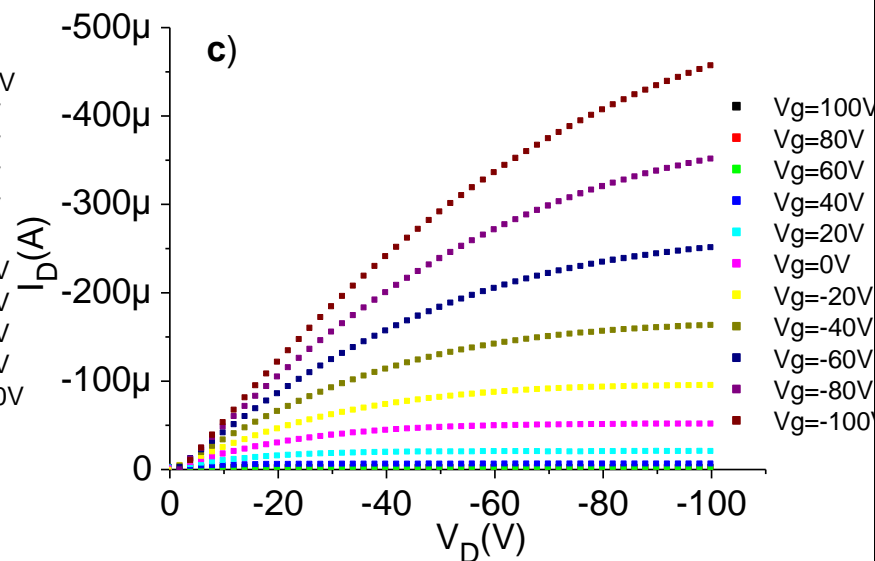


6T-DH6T OFETs on Silicon

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

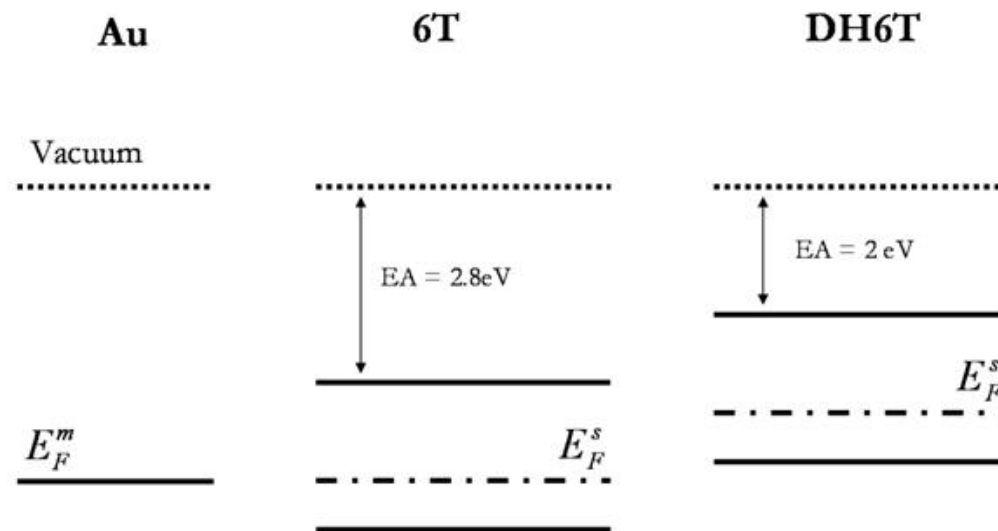
The presence of the alkyl chain as terminal substituents is the only difference between the two materials and has to be responsible for this behaviour.

Alkyl chain substituents effects

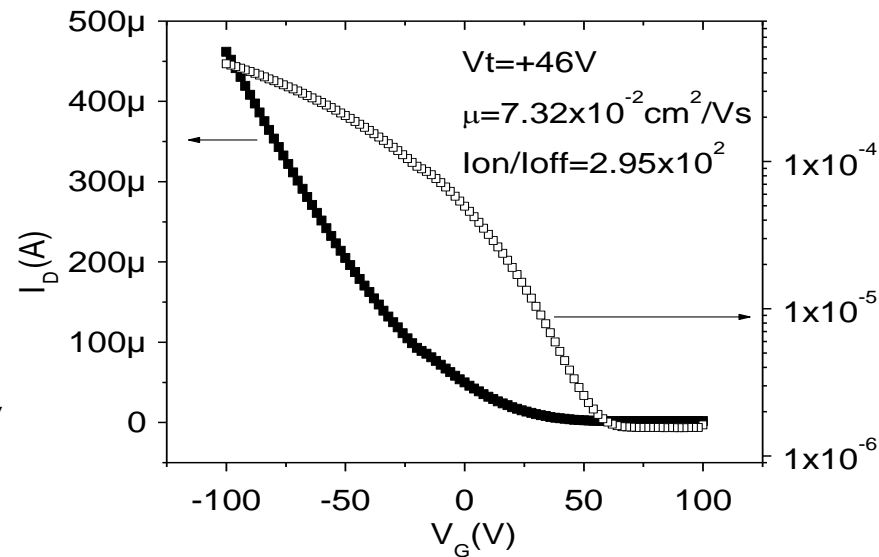
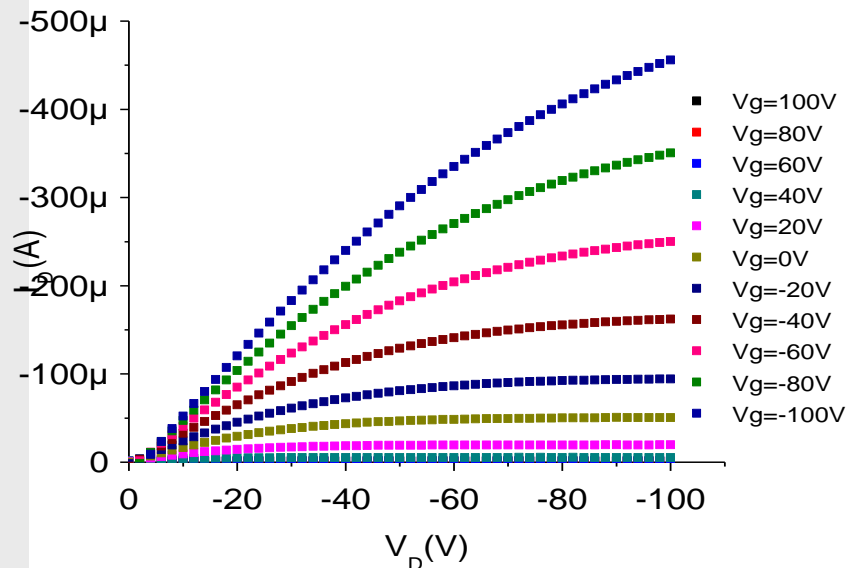
The 0.15 eV lower IE of DH6T results in a **lower hole injection barrier** at the DH6T/electrode interface compared to the 6T/electrode interface.

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.

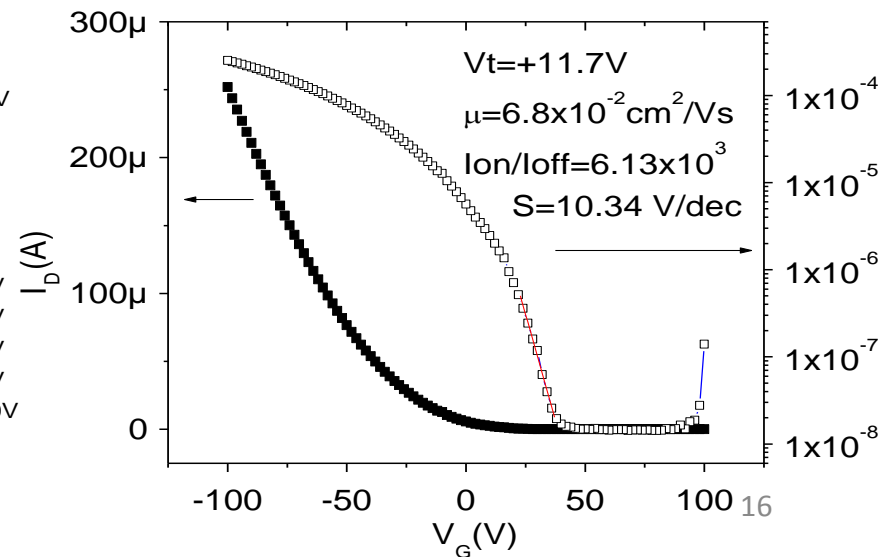
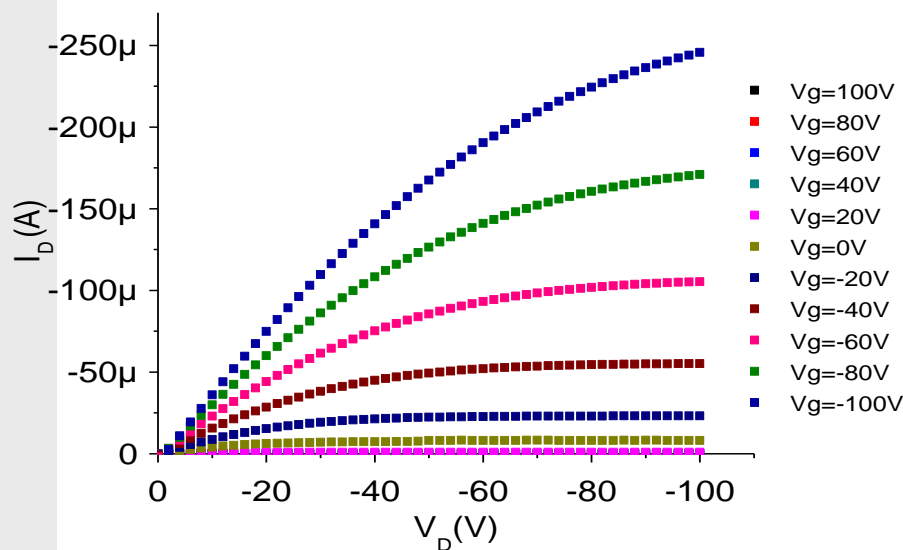
In addition, the lower IE of DH6T implies that **p-type doping by oxygen is more efficient** than for 6T.



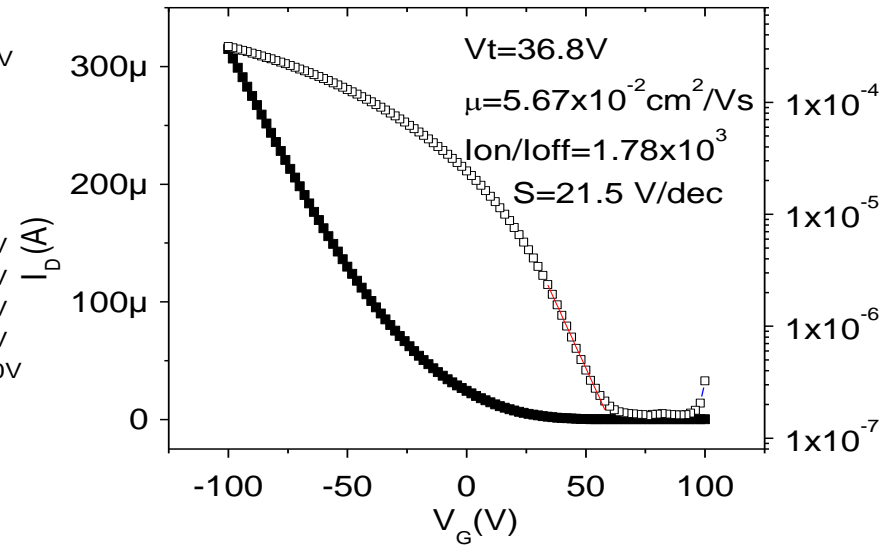
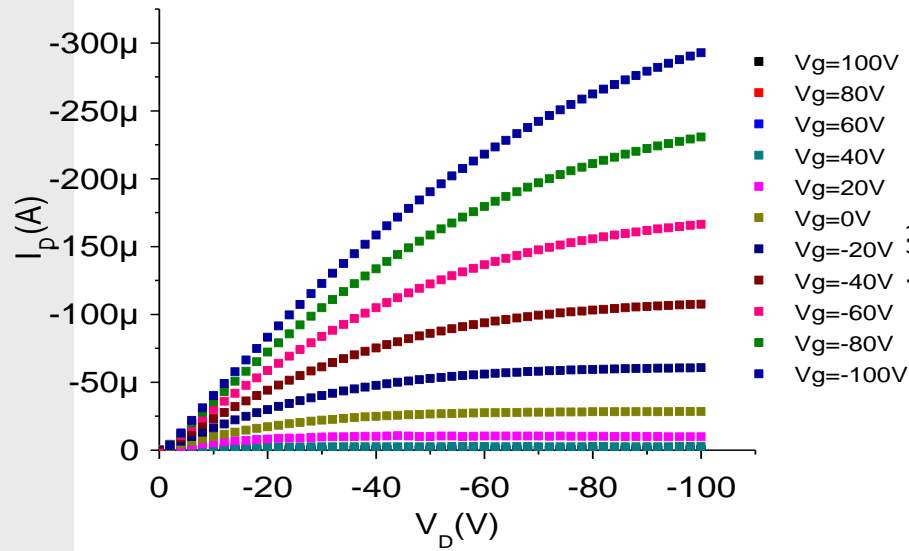
Oxygen doping process



Dedoping effect after thermal annealing

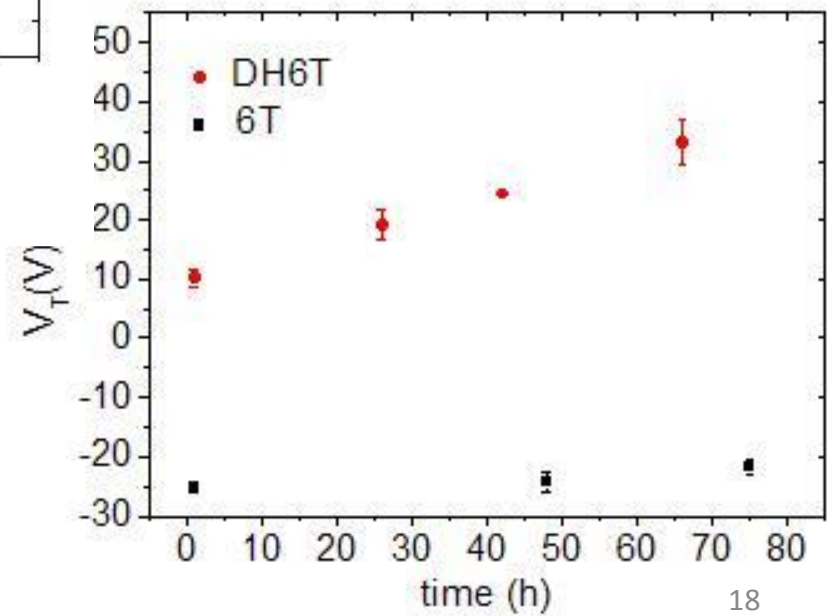
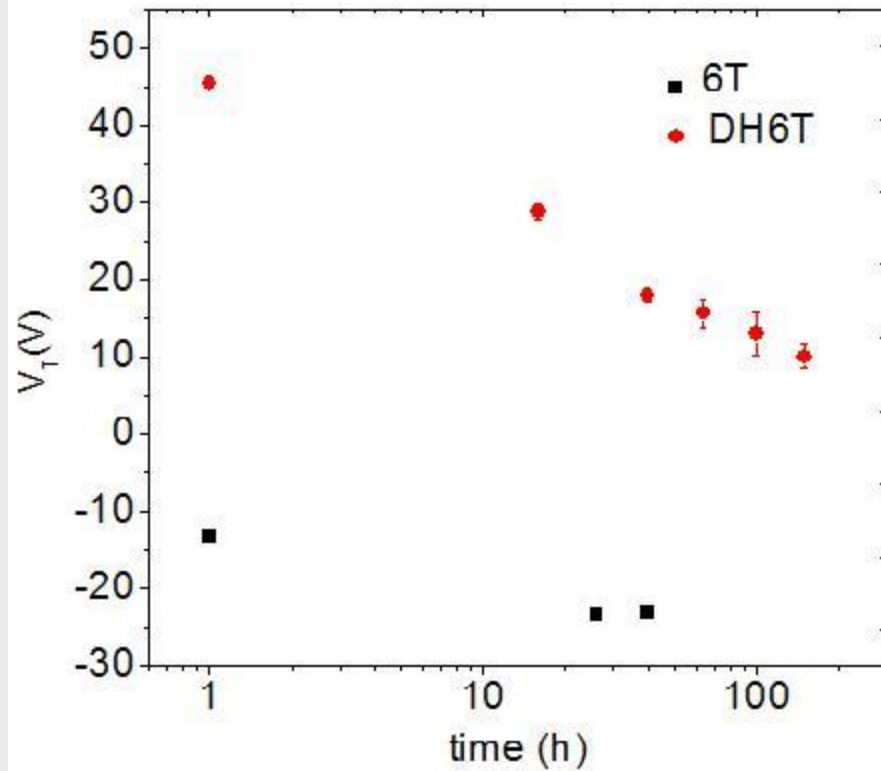


Oxygen doping process



Redoping effect upon exposure to Air

Oxygen doping process



Effects on threshold voltage and mobility

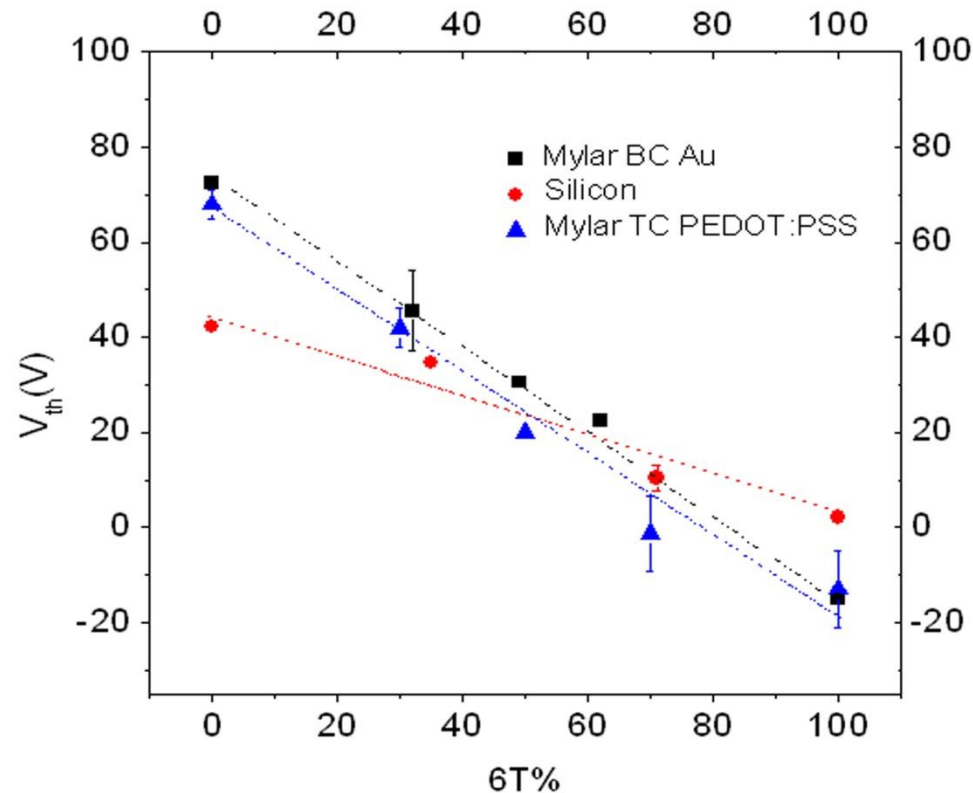
The indirect doping effect is clearly confirmed the experiments reported in the previous slides.

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/m² day
- Il rate di permeazione dell'ossigeno (Oxygen Transmission Rate, OTR) tra 10^{-5} e 10^{-3} cm³/m² day per essere considerato un buon package
- La barriera deve essere stabile nel tempo.

Isteresi negli OFET

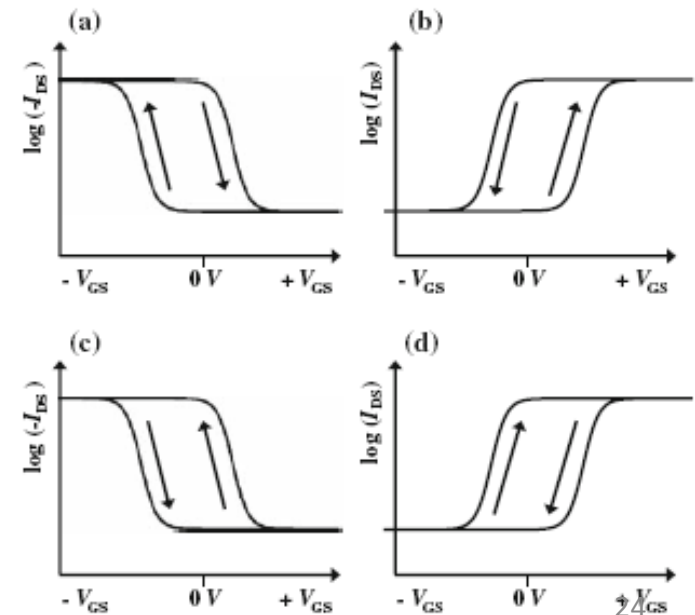
Fenomeni isteretici

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

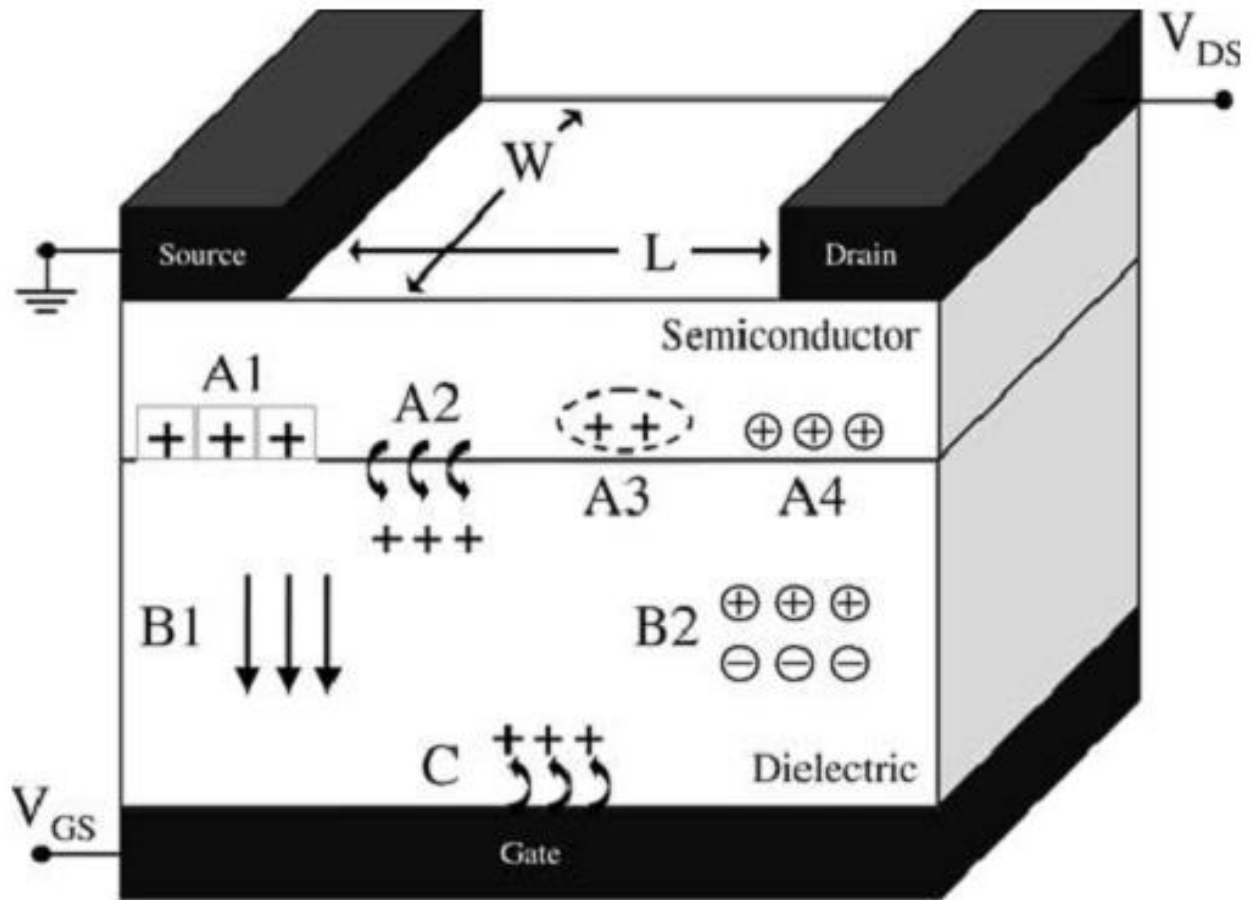
Possono ovviamente succedere differenti casi:

- 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

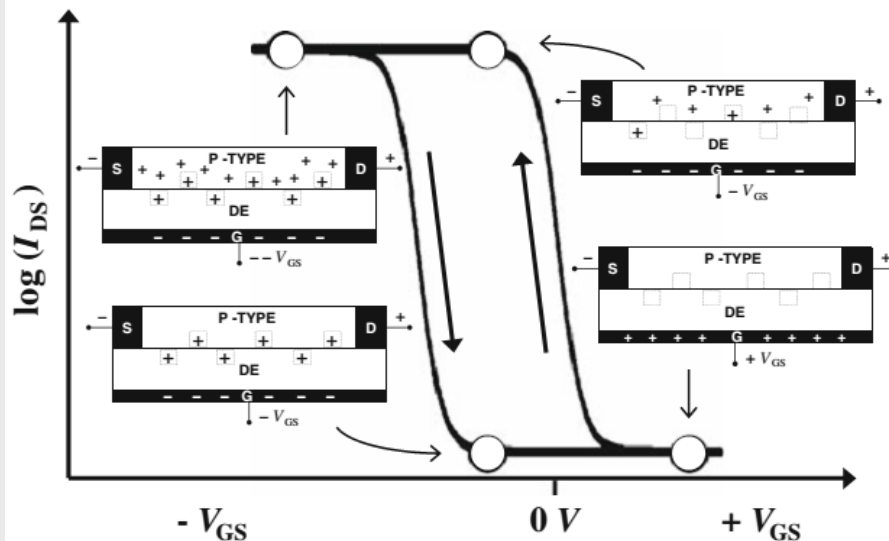
(C) Iniezione di carica dal dielettrico al semiconduttore

(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 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

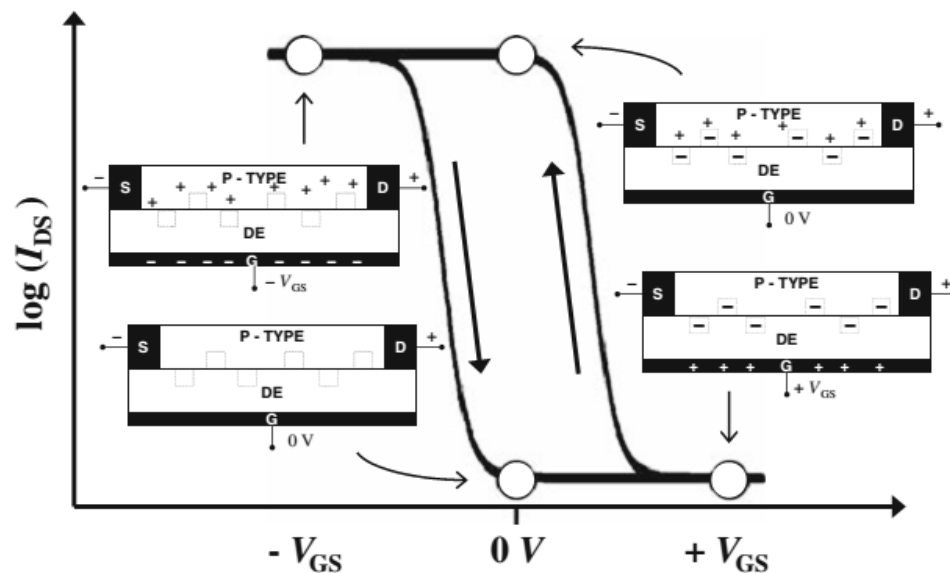
ON Le trappole sono piene, concentrazione di lacune minore, minore corrente

(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

(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

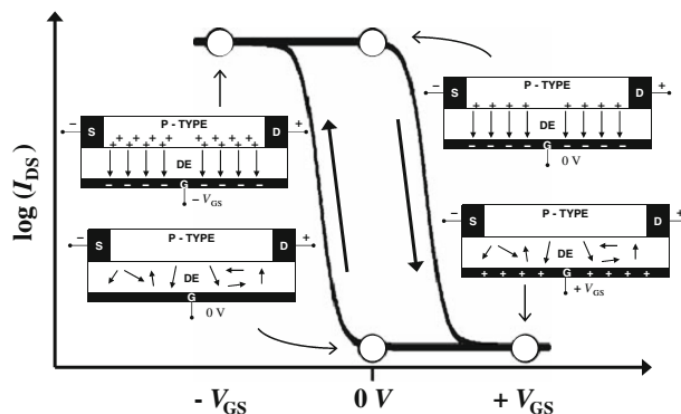
L'isteresi aumenta per basse velocità di misura (sweep rate)

(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, tenderanno 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

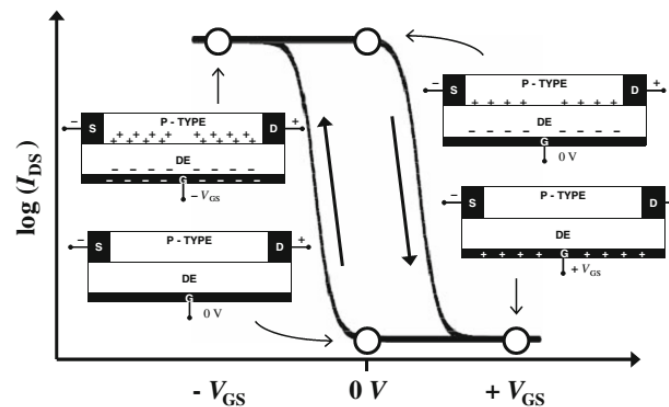
L'isteresi aumenta con l'aumentare dello sweep rate!!

(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



Low Voltage OFETs

Piero Cosseddu Ph. D.

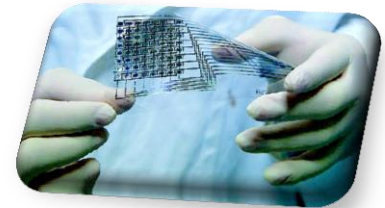
Dept. Of Electrical and Electronic Engineering
University of Cagliari (Italy)

Why Organic Materials?

- Low temperatures
- Large areas
- Easy and low cost processes

Inkjet Printing

- Plastic materials are flexible
- **Wide range of applications: wearable electronics and/or robotics (e-skin)**



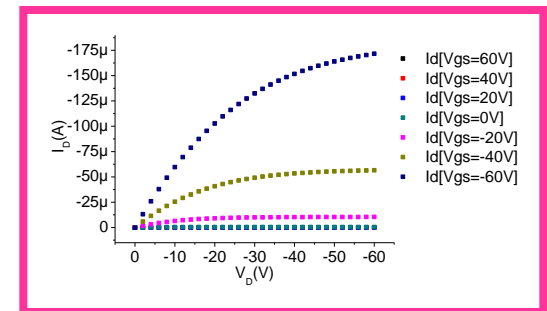
Drawbacks

- High operating voltages

very low portability, step-up conversion needed for battery-operating devices, high power consumption

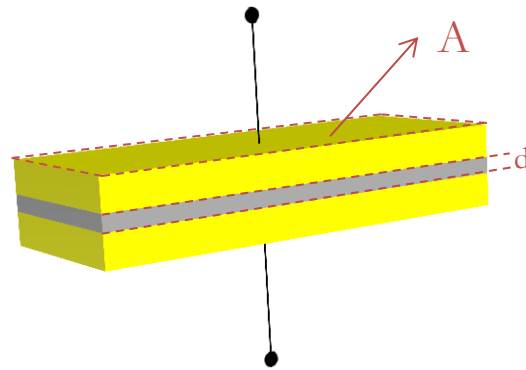
- Flexible structure doesn't mean flexible electronics

Electrical behavior is severely affected by mechanical deformation



Towards low voltage OTFTs

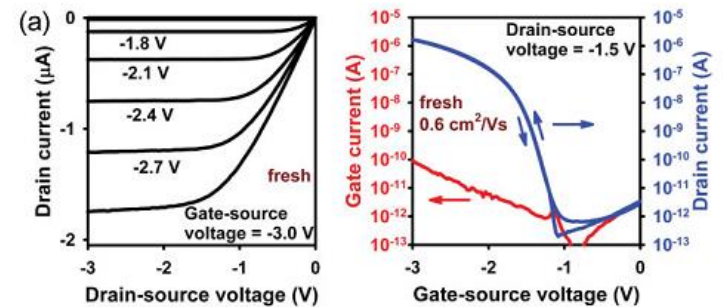
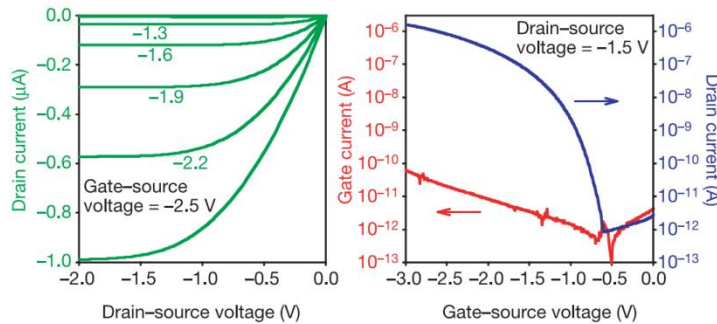
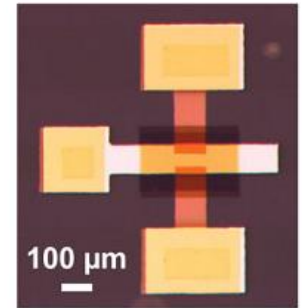
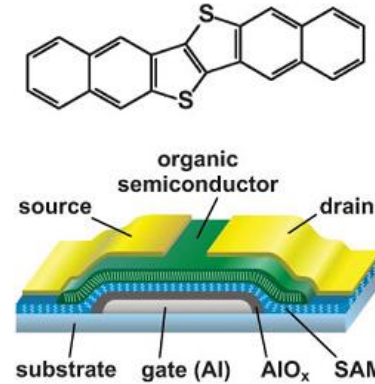
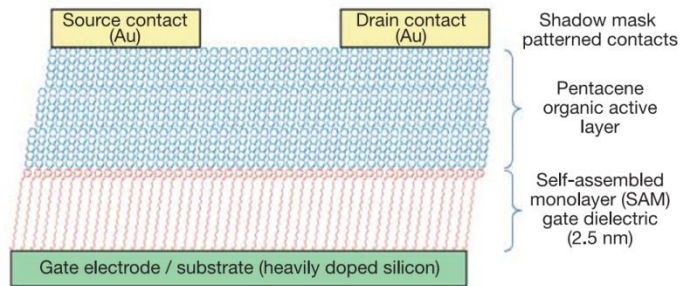
Is it possible to scale down the operational voltages in OTFTs?



$$C_{ins} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \uparrow}{d \downarrow} A$$

Increasing gate capacitance is the key factor for realizing low-voltage OFETs

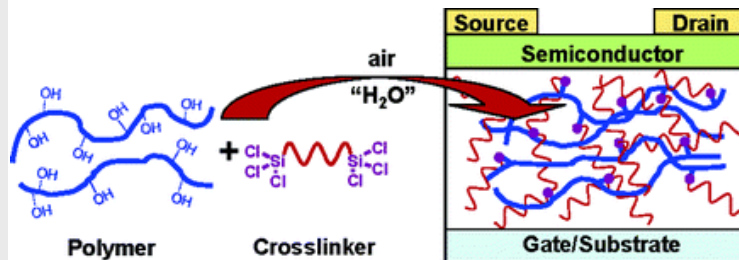
State of the art – SAMs and Polymers



Halik et al., *Nature*, 2004, 431

H. Klauk, et al. *Nature* 445, 745 2007

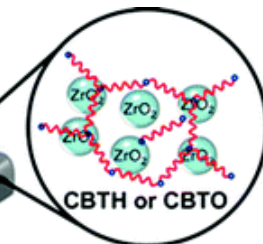
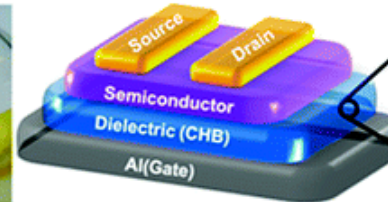
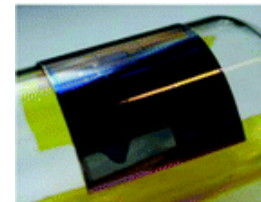
(2007) Zschieschang et al., *Adv. Mater.* 2010, 22



CPB Dielectric

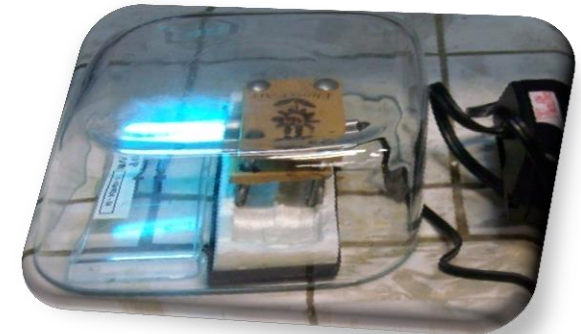
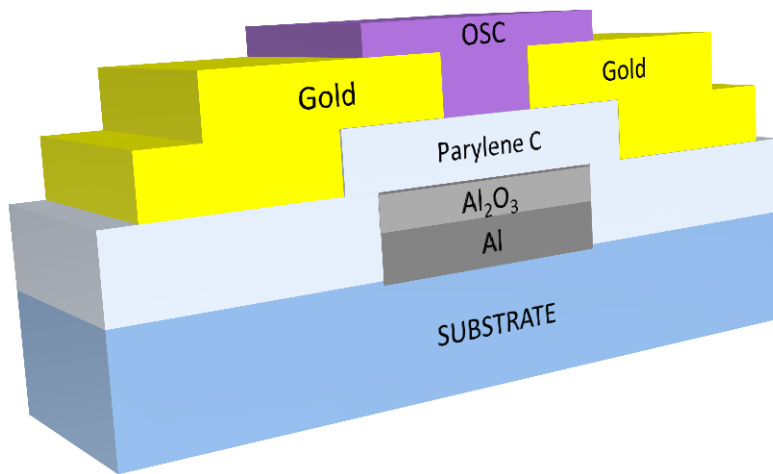
Young-geun Ha, et al. *JACS*, 2010, 132, 17426

Myung-Han Yoon, H. Yan, A. Facchetti, and T. J. Marks, *JACS*, 2005, 127, 10388



Low voltage OTFTs

Bottom gate, bottom contact structure on flexible PET substrate



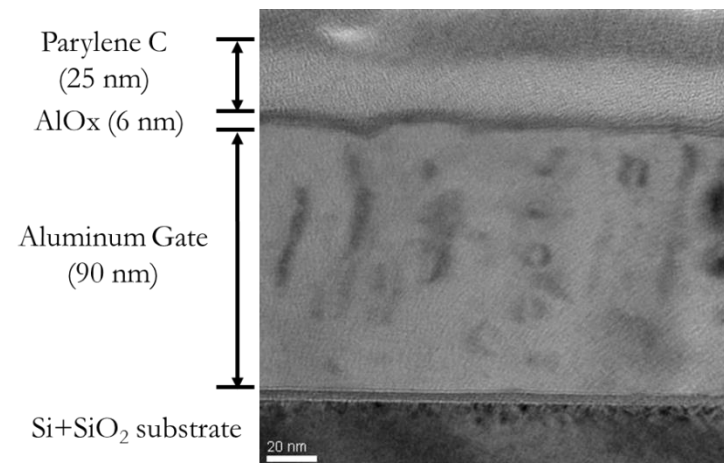
- Gate: Aluminum

- Gate Dielectric:

AlO_x [UV-Ozone treatment at room temperature]

Parylene C [deposited by CVD]

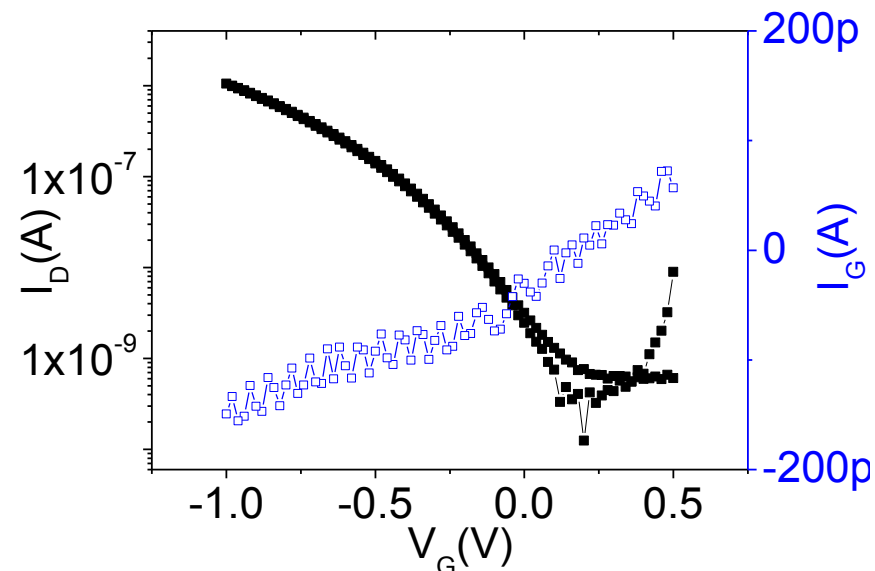
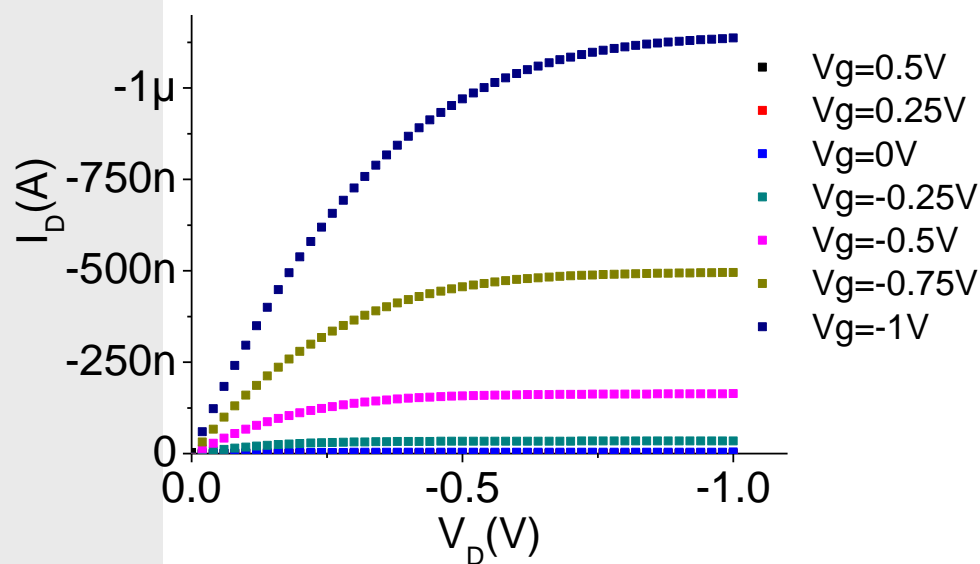
[air-stable, robust, biocompatible and resistant to solvents; can be deposited in very thin films]



AlO_x/Parylene C Double-Layer

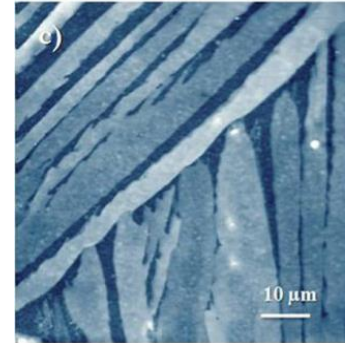
Thermally evaporated pentacene as OS

Insulating Structure	Capacitance [F/cm ²]	I _G [A] J _G [A/cm ²]	V _t [V]	μ [cm ² /Vs]	S [mV/dec]	N _t [cm ⁻² eV ⁻¹]	OTFTs Yield [%]
AlO _x	3.5 E-6	6 E-6 2.9 E-5	-1.2	3.3 E-3	360	1.1 E14	15%
AlO _x + 25nm Parylene	1.3 E-7	4 E-10 1.9 E-9	-0.5	6 E-2	350	4 E12	95%



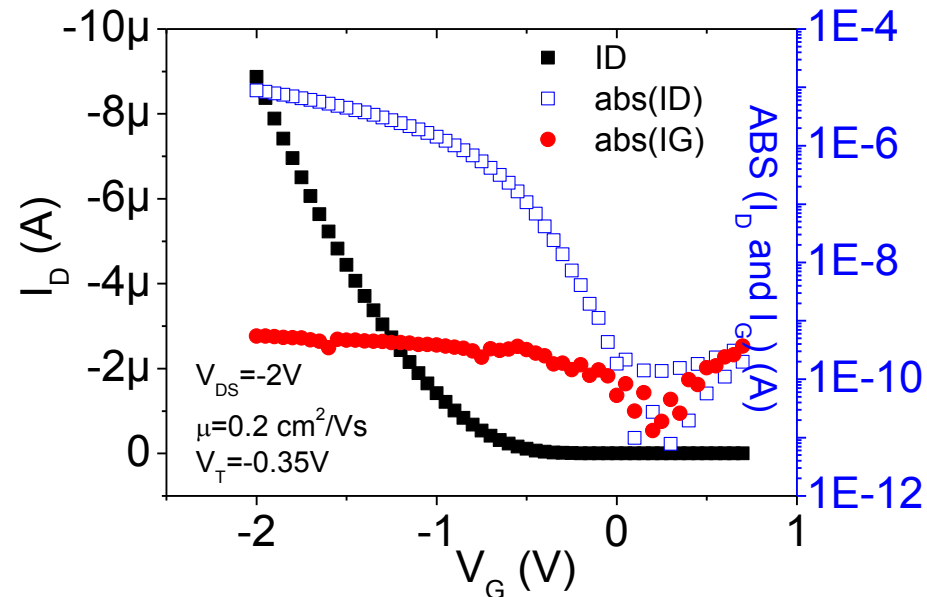
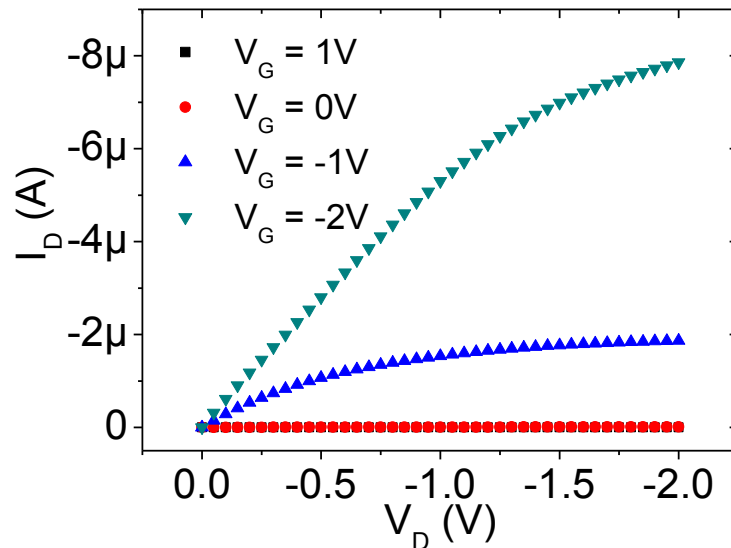
AlO_x/Parylene C Double-Layer

- *High yield*
- *Negligible hysteresis*
- *Very small leakage current*

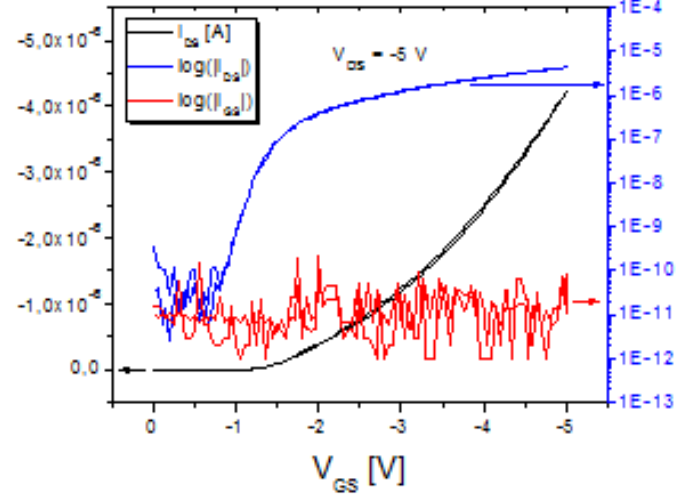
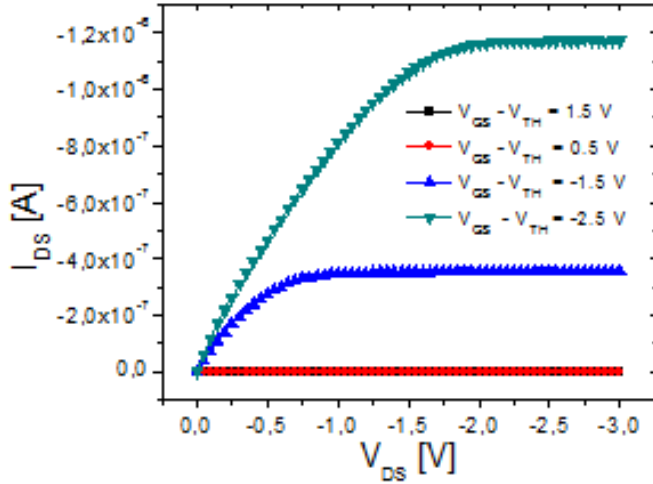
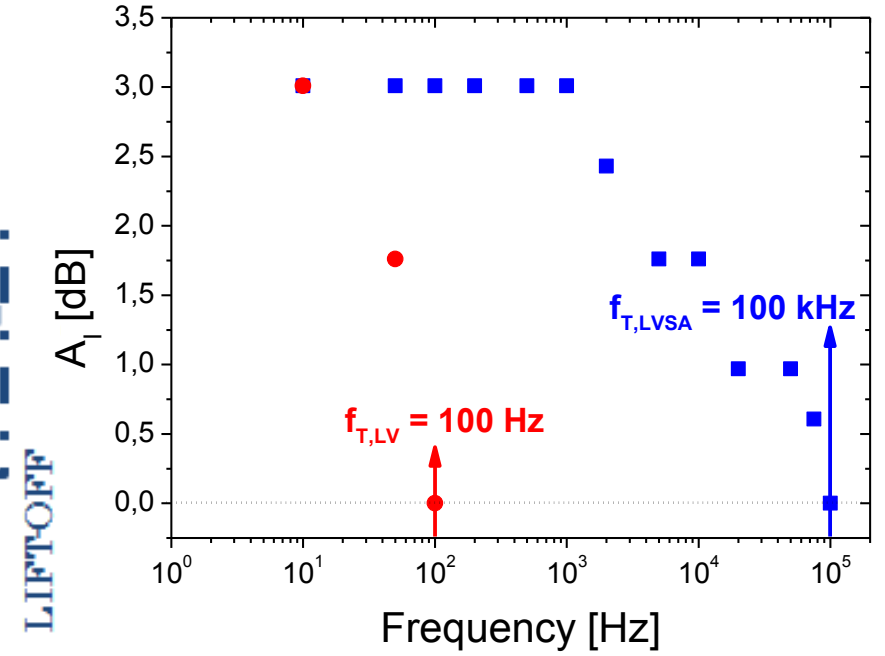
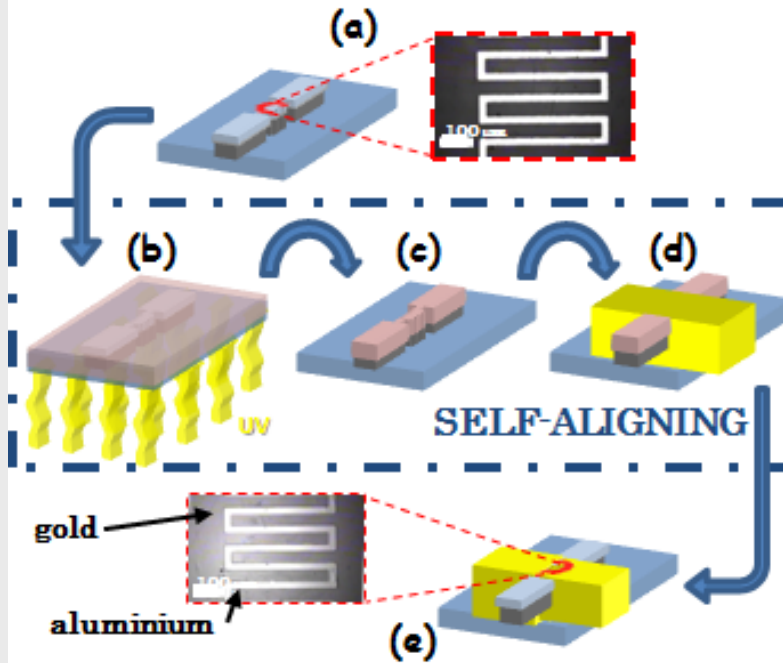


TIPS-Pentacene

Insulating Structure	Capacitance [F/cm ²]	I _G [A] J _G [A/cm ²]	V _t [V]	μ [cm ² /Vs]	S [mV/dec]	OTFTs Yield [%]
AlO _x + Parylene	1.3 E-7	4 E-10 1.9 E-9	-0.2/-0.4	0.3	150	99%

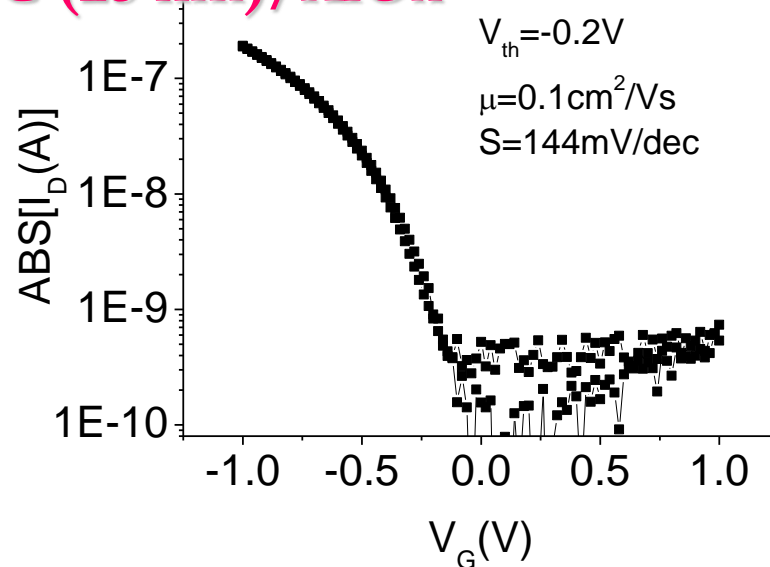
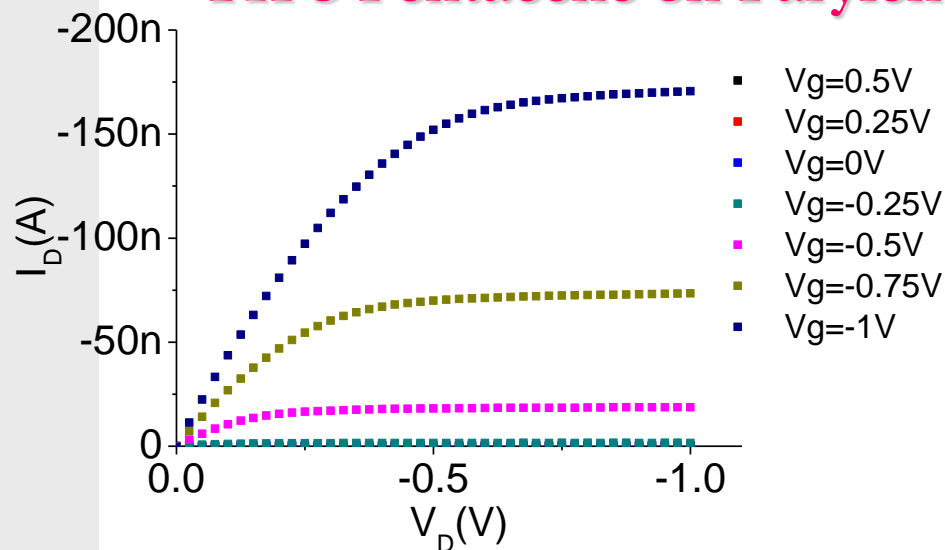


Towards high frequency: self-alignment

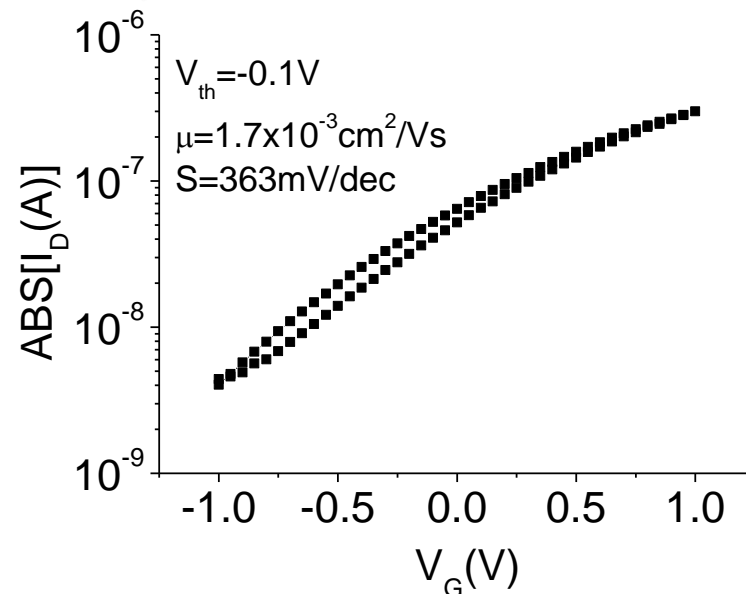
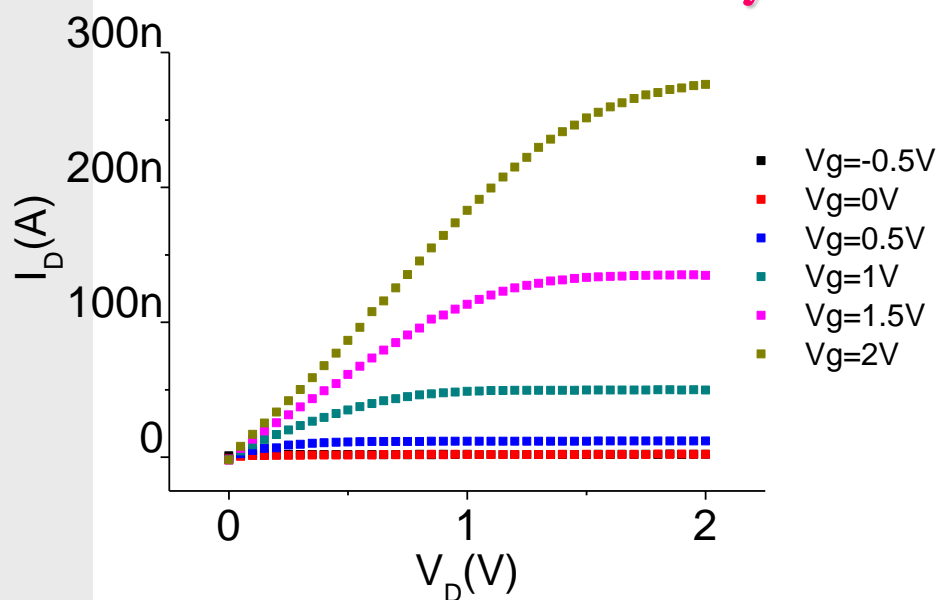


Low Voltage OFETs: Solution-Processable OSC

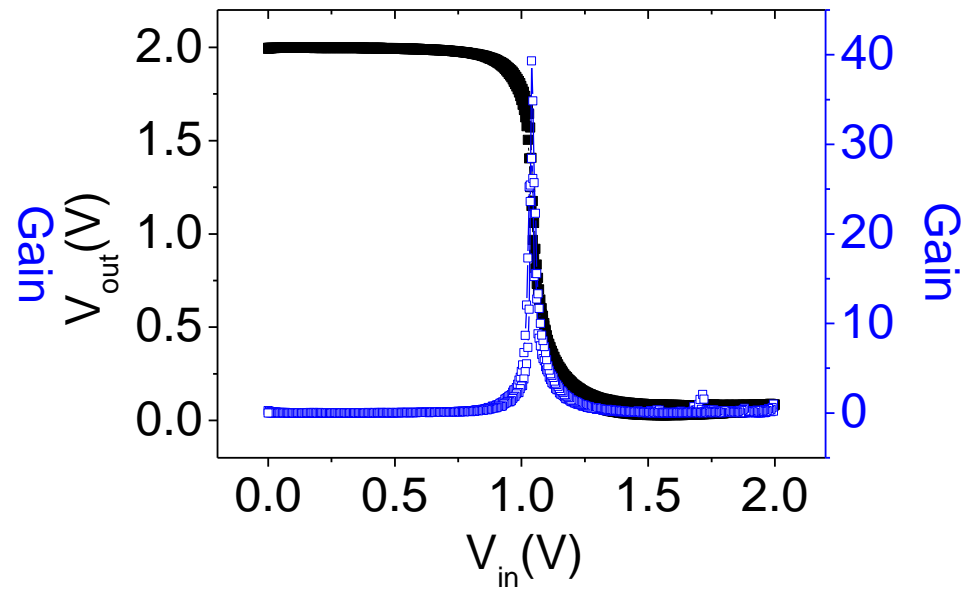
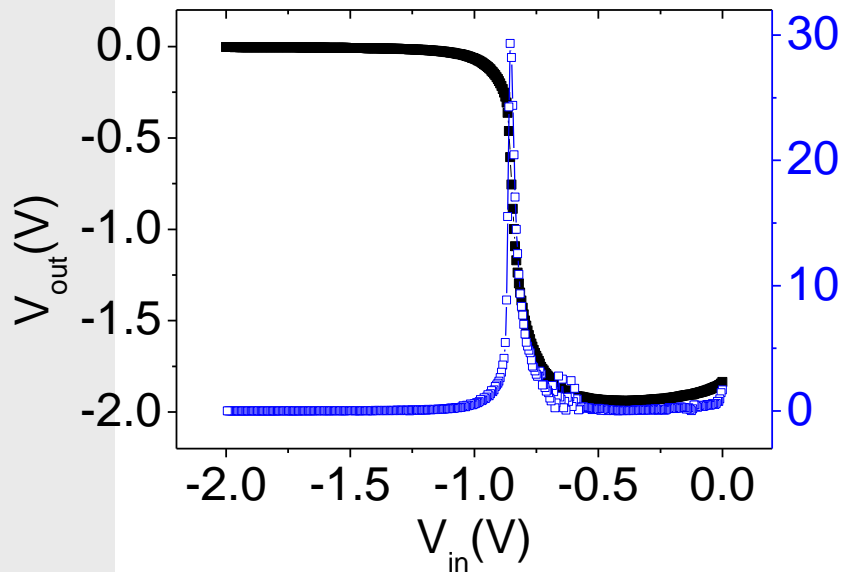
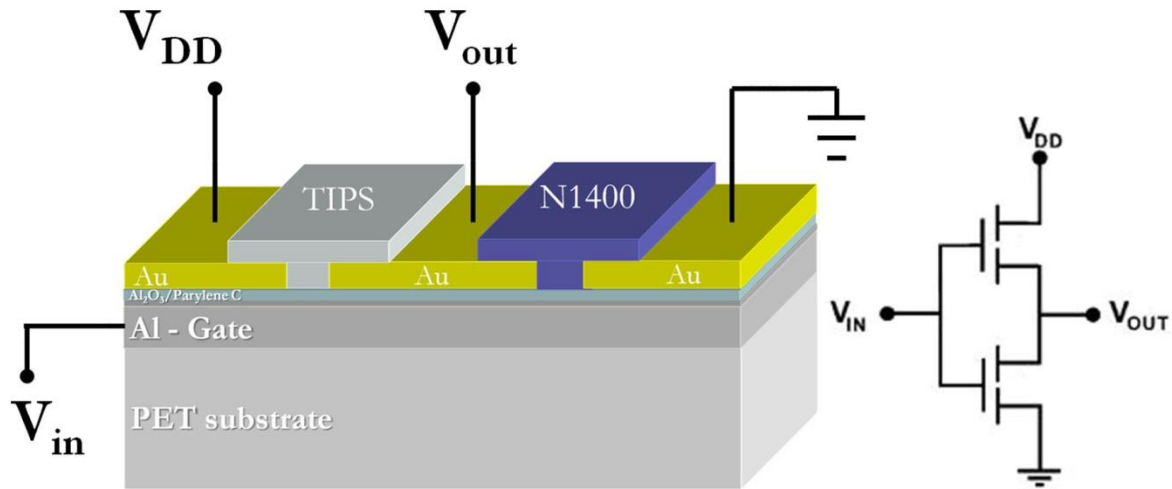
TIPS Pentacene on Parylene C (25 nm)/AlO_x



N1400 on Parylene C (25 nm)/AlO_x



Low Voltage Complementary inverters



paper to be submitted

Electrolyte Gated Organic Field Effect Transistor EGOFET

Piero Cosseddu Ph. D.

Dept. Of Electrical and Electronic Engineering
University of Cagliari (Italy)

Elettrolita

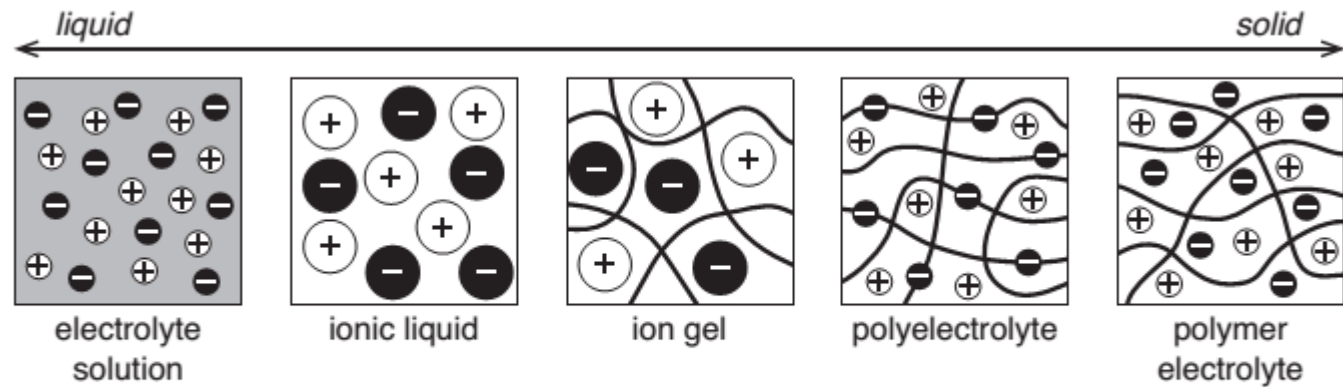


Figure 3.1 Schematic illustrations of different types of electrolytes, ordered from left to right by their physical appearance.

- **Electrolytic solutions**
- **Ionic liquids**
- **Ion gels**
- **Polyelettroliti**
- **Polymer electrolytes**

Elettrolita

Formazione del doppio strato

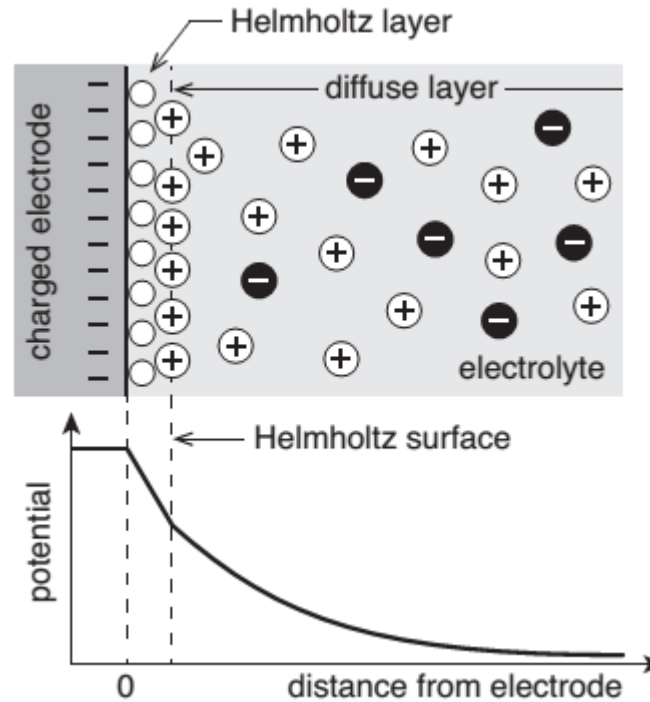
La differenza di potenziale tra un elettrodo e l'elettrolita porta alla formazione di un layer di interfaccia carico

Un layer carico di segno opposto si andrà a formare all'interfaccia nell'elettrolita (Electric Double Layer EDL)

Il layer più vicino all'interfaccia viene chiamato Helmholtz layer

L'Helmholtz layer e le cariche superficiali nell'elettrodo formano una sorta di condensatore

Elettrolita



Proprio per questo motivo questi materiali vengono generalmente utilizzati per fare dei condensatori

Elettrolita

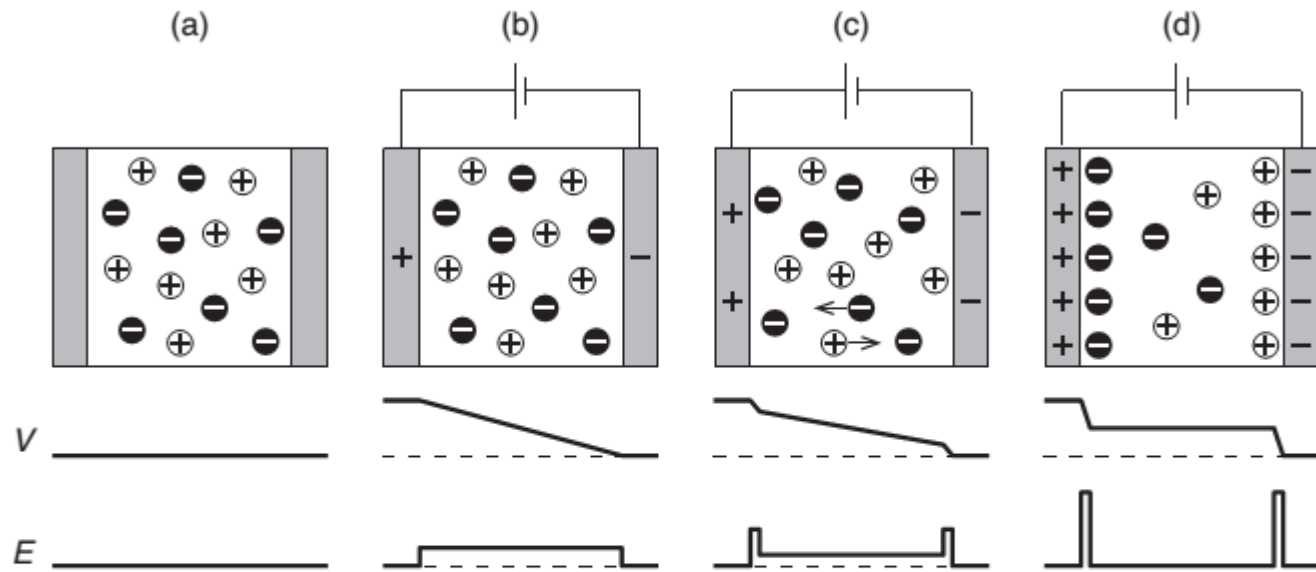


Figure 3.4 Schematic illustrations of the charge distribution, electric potential (V) and electric field (E) in the electrolyte layer of an electrolytic capacitor during charging. (a) The ions are evenly distributed when no voltage is applied. An applied voltage will induce a redistribution of the charges in the electrolyte. The situation in the electrolyte (b) before, (c) during and (d) after ionic relaxation is shown.

L'EGOFET

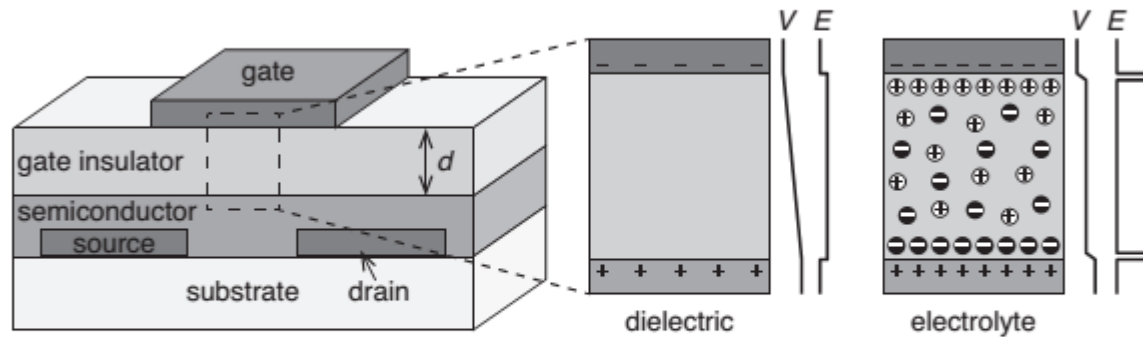


Figure 4.6 Schematic cross section of an organic thin-film transistor and illustrations of the voltage (V) and electric field (E) distributions in a dielectric and an electrolytic gate insulator when a negative gate voltage is applied.

Nel caso di un dielettrico normale, il campo varia linearmente all'interno del dielettrico.

Nel caso di un elettrolita, la redistribuzione e il rilassamento fa sì che il campo all'interfaccia sia molto più intenso

L'EGOFET

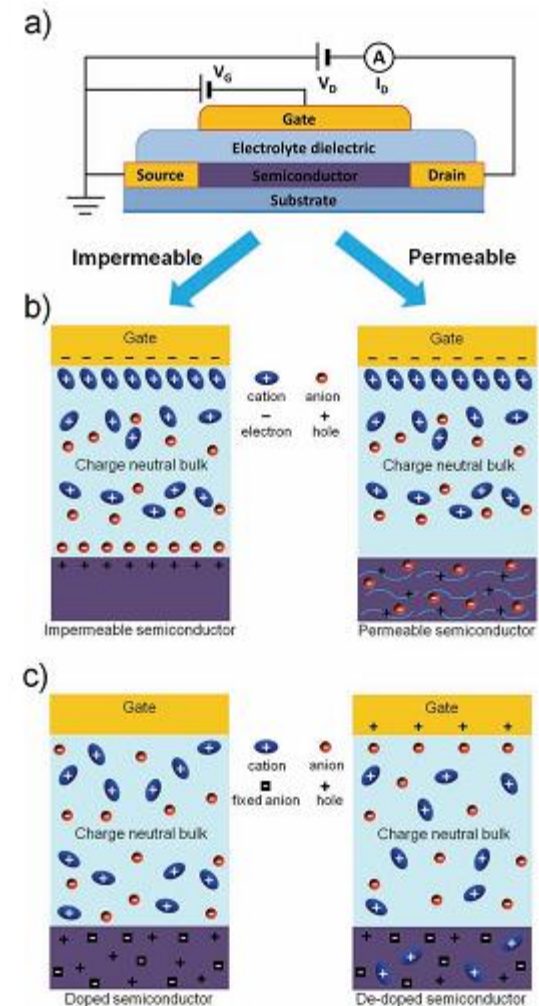
L'applicazione di un potenziale di gate fa sì che gli ioni mobili migrino all'interno dell'elettrolita per formare il doppio layer alle due interfacce

Non ho caduta nel dielettrico, tutta la tensione viene applicata al semiconduttore

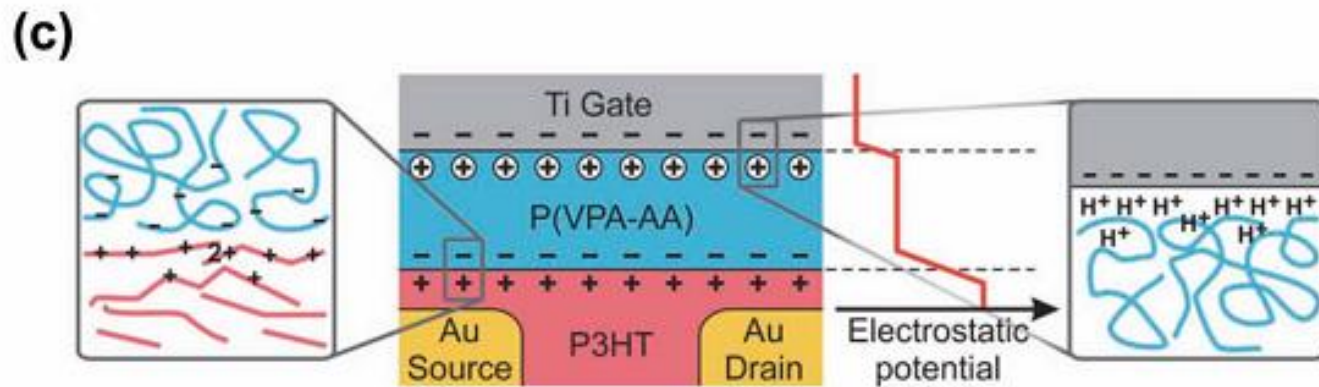
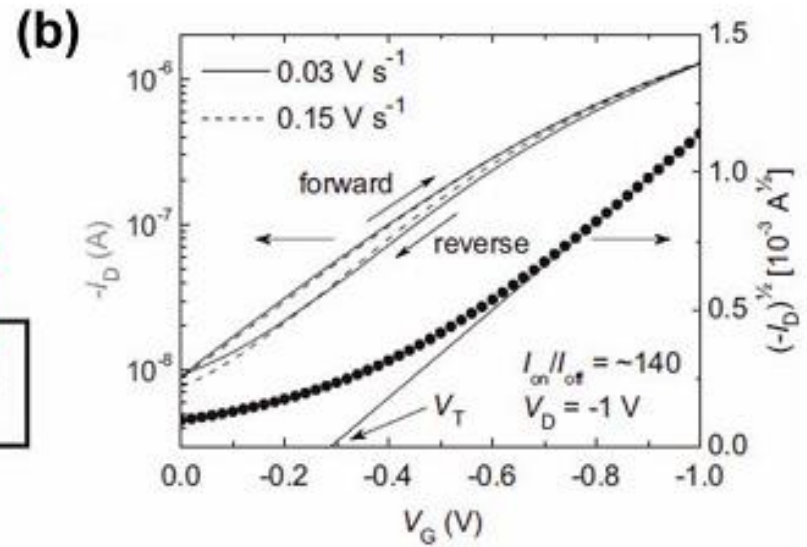
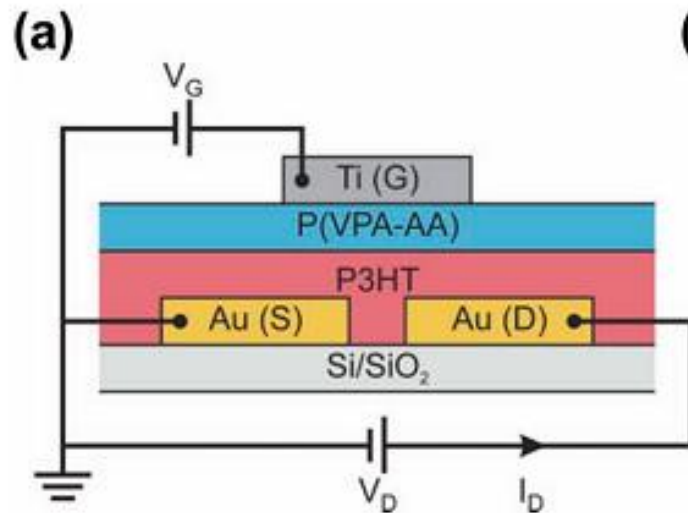
Accoppiamento capacitivo molto pronunciato

Formazione del canale

Basse tensioni operative



L'EGOFET



Organic Electro-Chemical Transistors (OECTs)

Prof. Piero Cosseddu Ph. D.

Dept. Of Electrical and Electronic Engineering
University of Cagliari (Italy)

OEET: Introduzione

È possibile modificare la conduttività di alcuni polimeri conduttori semplicemente utilizzando una cella elettrochimica.

Tramite un processo di ossido-riduzione (reversibile) è possibile passare da uno stato ad elevata resistività ad uno a bassa resistività

Tale approccio è stato utilizzato per la fabbricazione di veri e propri transistor, chiamati:

Organic Electro-Chemical Transistors

OECT: Introduzione

- Possono essere fabbricati su larga area
- Da fase liquida
- Tecniche a basso costo → Printing
- Materiali a basso costo → all plastic
- Basse tensioni di pilotaggio
- Basse Temperature di processing → substrati plastici
- Effetto elettrocromico → Display
- Se opportunamente modificati → sensing

OEET: Introduzione

L'OEET è basato sull'utilizzo di polimeri conduttori in cui il trasporto di carica è dovuto sia ad elettroni che a ioni.

Tra i vari materiali ricordiamo il PEDOT:PSS

Questi materiali possono subire, in maniera reversibile, un processo di ossido-riduzione

Tale processo favorisce un doping o dedoping del materiale, introducendo nuovi livelli elettronici e di conseguenza un numero maggiore di portatori di carica liberi, nel polimero

OECT: Introduzione

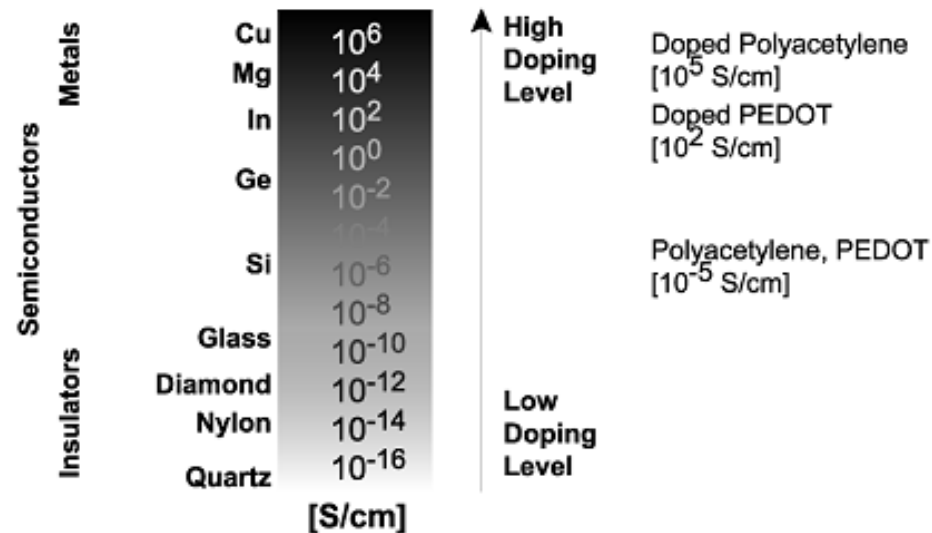


Figure 2. Conductivity levels of polyacetylene and PEDOT. In comparison, conductivity of some other materials is given, from very good insulators to metallic conductors.

OEET: Introduzione

Il doping in realtà può essere fatto in differenti maniere:

- Chemical doping
- Electrochemical doping
- Photo-induced doping
- Charge injection doping

I primi due metodi sono di gran lunga quelli più utilizzati

I polimeri possono essere dopati sia p che n

L'ossidazione induce un doping di tipo p

OEET: Introduzione

Il processo di doping di tipo p è dovuto alla **«rimozione» di un elettrone** dalla sistema π lungo la catena polimerica

Se questo avviene, si crea uno **sbilanciamento di carica** che porta alla creazione di una **lacuna libera** che può muoversi lungo la catena coniugata

Il polimero, depositato sotto forma di film sottile, viene interfacciato con **una soluzione elettrolitica**

La neutralità di carica è garantita dagli ioni e contro-ioni dell'elettrolita, che penetrano o escono dal film polimerico

In alcuni casi gli ioni possono essere mobili, in altri immobili

Riconsideriamo il caso del PEDOT:PSS

PEDOT:PSS doping

Il PEDOT è un polimero semiconduttore!

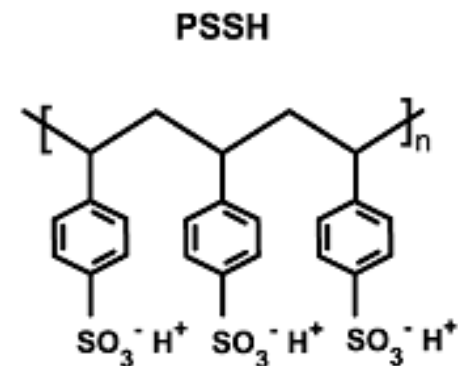
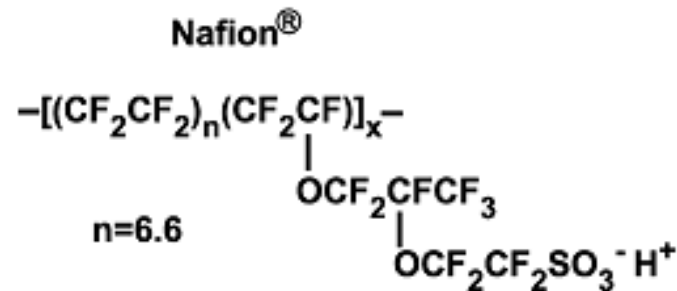
Se dopato con il PSS diventa un ottimo conduttore

Il PEDOT:PSS può essere ossidato o ridotto tramite un processo elettro-chimico, e può passare da uno stato conduttivo \rightarrow PEDOT⁺ ad uno stato semiconduttivo \rightarrow PEDOT⁰

L'elettrolita

Per realizzare un transistor elettrochimico è però necessario utilizzare degli elettroliti, che possono essere solidi o liquidi

- Nafion
- Polys(tyrene sulfonic)acid (PSSH)
- Poly(ethylene oxide) (PEO)
- Poly(vinyl alcohol) (PVA)



Il transistor elettrochimico

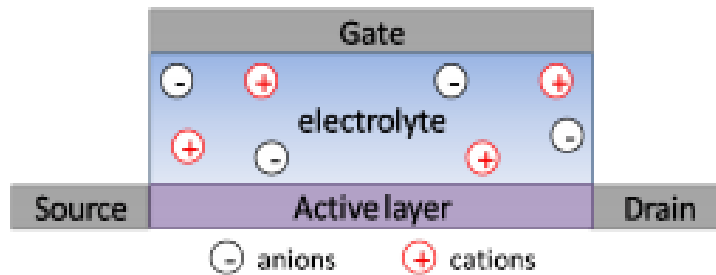
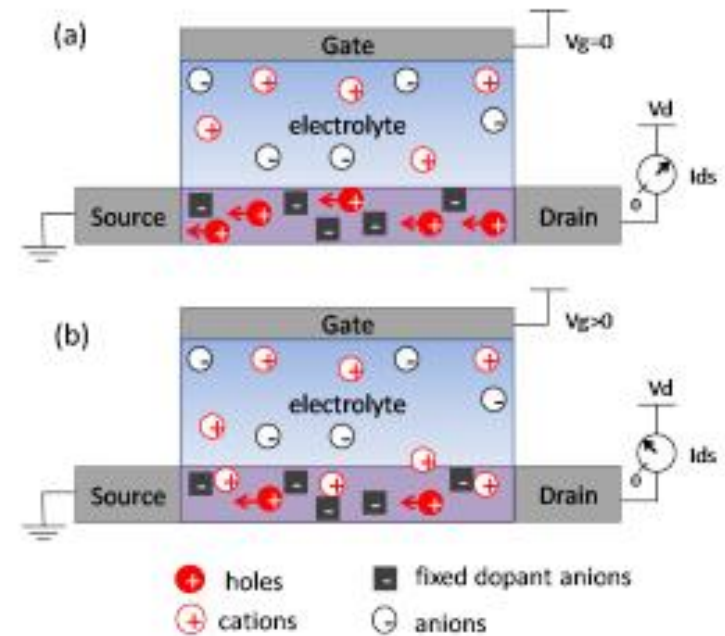


Figure 3.1: Schematic view of an OEET.



Il PEDOT:PSS è, come già detto drogato di tipo p, (lacune mobili e ioni fissi negativi). Per convenzione mettiamo il source a massa e applichiamo una tensione al drain (V_d).

Se non applico tensione con il gate, misuro la conducibilità intrinseca del PEDOT:PSS

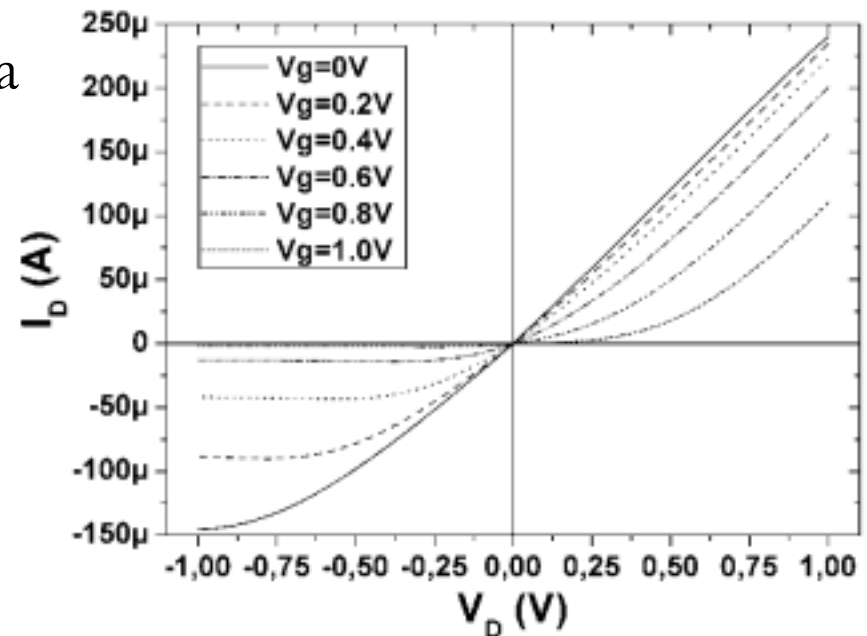
La corrente che scorre nel semiconduttore può essere modulata tramite la tensione applicata con il gate.

Il transistor elettrochimico

Se applico una V_{gs} positiva, i cationi M^+ dell'elettrolita vengono iniettati nel semiconduttore

Tali ioni inducono un **de-doping (riduzione)** dello stesso, e di conseguenza, una **diminuzione della corrente di uscita**.

- Effetto di campo dovuto alla modulazione della conducibilità di canale
- OECT funziona in spegnimento!
- Basse tensioni operative

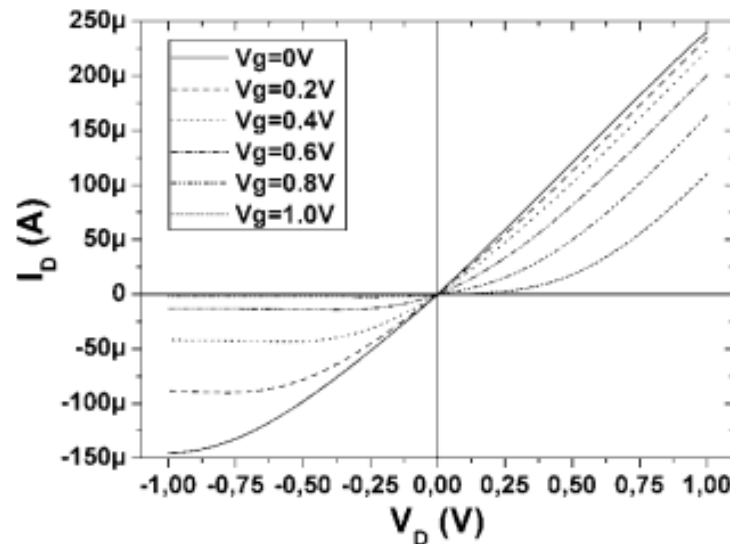


Il transistor elettrochimico

Quando $V_d < 0$ una porzione del canale può essere interamente dedopata quando la concentrazione intrinseca di dopanti è uguale alla concentrazione dei cationi iniettati

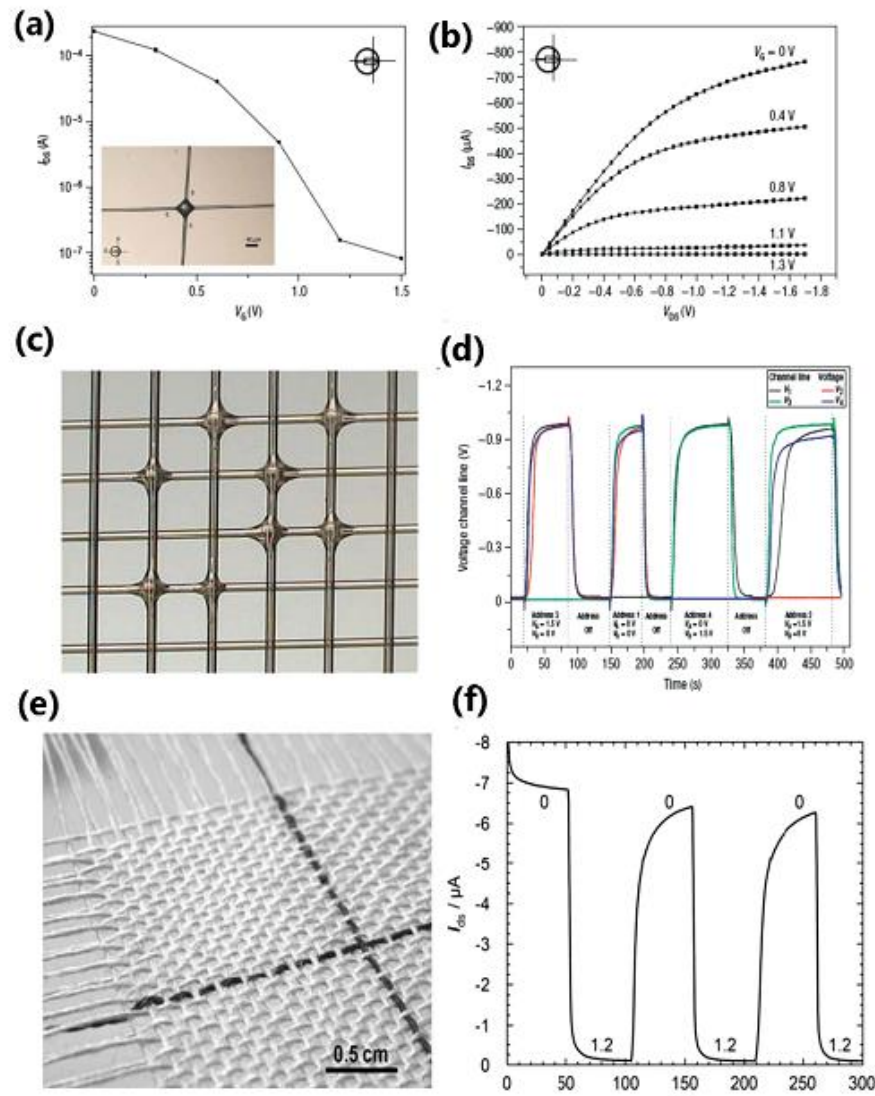
Per cui, se si aumenta ulteriormente la tensione di drain, **la corrente tende a saturare perchè il canale raggiunge il pinch-off**

Se l'elettrodo di gate è a massa o polarizzato negativamente, il canale di PEDOT:PSS viene ossidato di nuovo, e la corrente aumenta



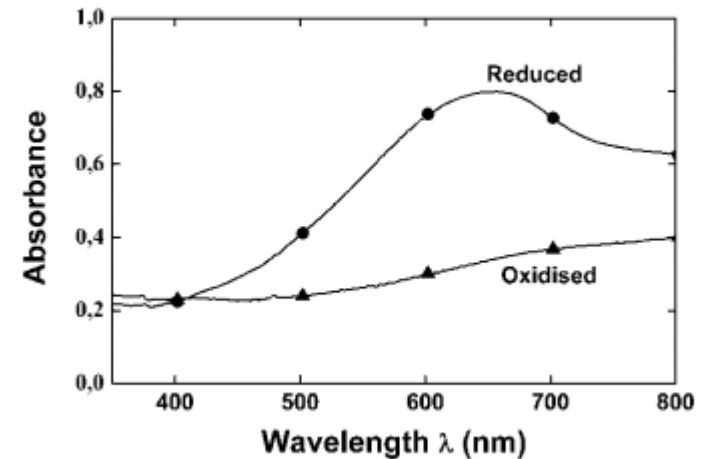
Il transistor elettrochimico

Transistor elettrochimici su fili

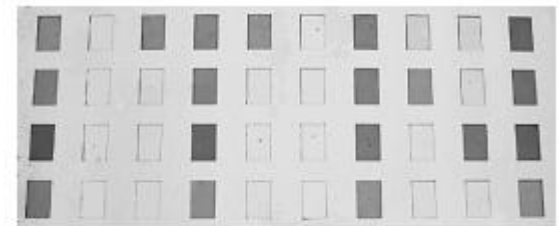


Il transistor elettrochimico: effetto elettrocromico

- Dopare un polimero significa creare polaroni all'interno della catena
- Stati localizzati dentro il band gap che modificano l'assorbimento ed emissione ottica del materiale
- Saranno possibili assorbimenti ad energie minori
- Il picco nello spettro di assorbimento si sposta verso lunghezze d'onda maggiori
- Il film diventa semitrasparente
- Cambiamento di colore!



a)



b)

