

mercoledì 28 Ottobre 14:30 - Lab 2 Fabbricazione OTFTs (gruppo 1)

giovedì 29 Ottobre 15:00 – Lezione Ing. Stefano Lai

martedì 3 Novembre 17:00 – Lezione

mercoledì 4 Novembre 14:30 - Lab Fabbricazione OTFTs (gruppo 2)

Giovedì 5 Novembre 15:00 – Lezione Ing. Giulia Casula

venerdì 6 Novembre 15:00 - Lab AFM (gruppo 1) MONSERRATO

Martedì 10 Novembre 17:00 – Lezione Ing. Giulia Casula

mercoledì 11 Novembre 14:30 - Lab Inkjet (gruppo 2)

venerdì 13 Novembre (4h) - Lab AFM (gruppo 2) - Lab Inkjet (gruppo 1)

Martedì 24 Novembre 17:00 Lezione

Giovedì 26 Novembre 15:00 Lezione

Organic Field Effect Transistors

Prof. Piero Cosseddu, Ph. D.

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

Corso di Tecnologie e Dispositivi Elettronici Avanzati
A.A. 2015-2016

Fattori di non idealità

- **Interfaccia Metallo/Semiconduttore**

Iniezione di carica → *Resistenza serie*

- **Interfaccia Isolante/semiconduttore**

Intrappolamento di carica

V_t shift

Isteresi

Dipendenza della mobilità dalla tensione di gate

Fattori di non idealità

- **Interfaccia Metallo/Semiconduttore**

Iniezione di carica → Resistenza serie

Interfaccia Metallo semiconduttore

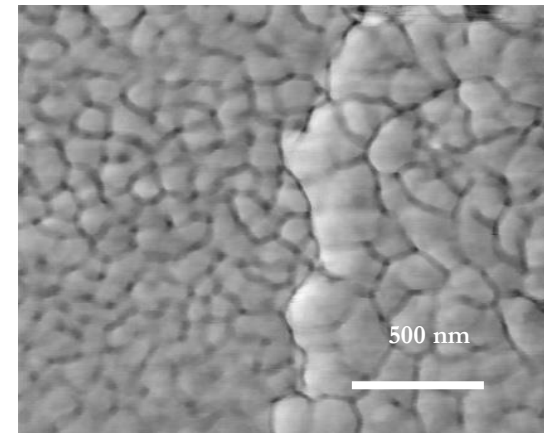
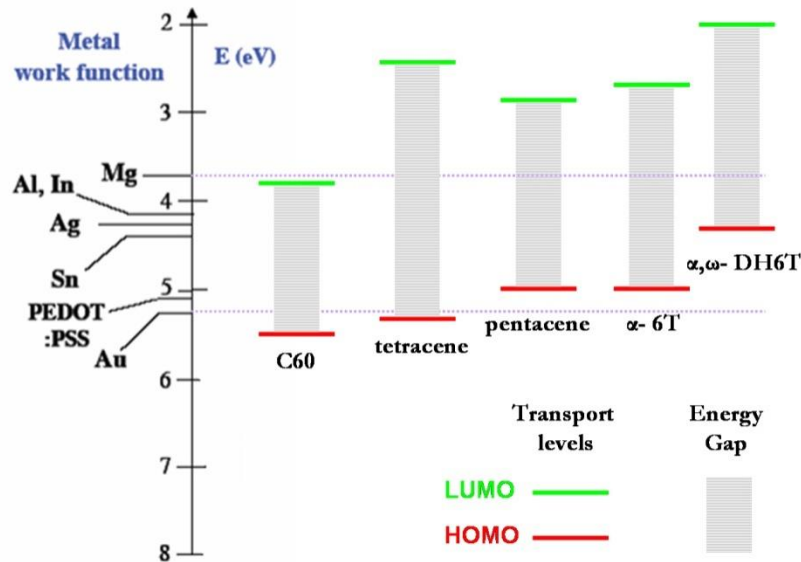
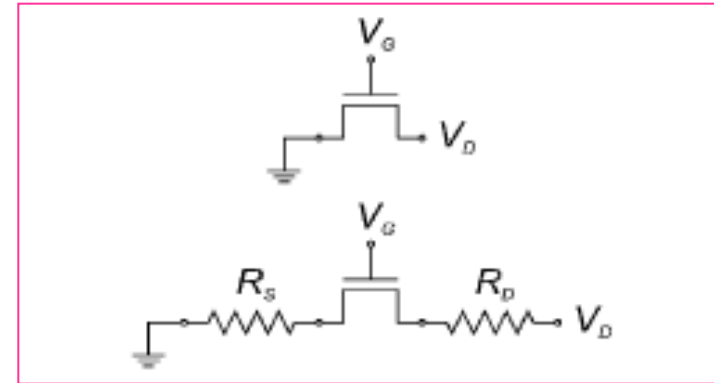
- **Interfaccia Metallo/Semiconduttore**

Iniezione di carica \rightarrow Resistenza serie

Cause:

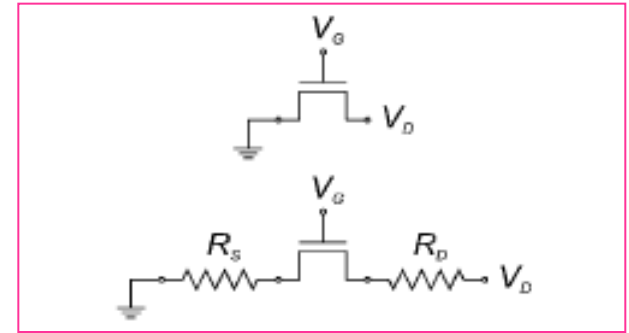
Difetti strutturali dovuti al processing

Allineamento dei livelli energetici



Resistenza serie

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



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

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

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

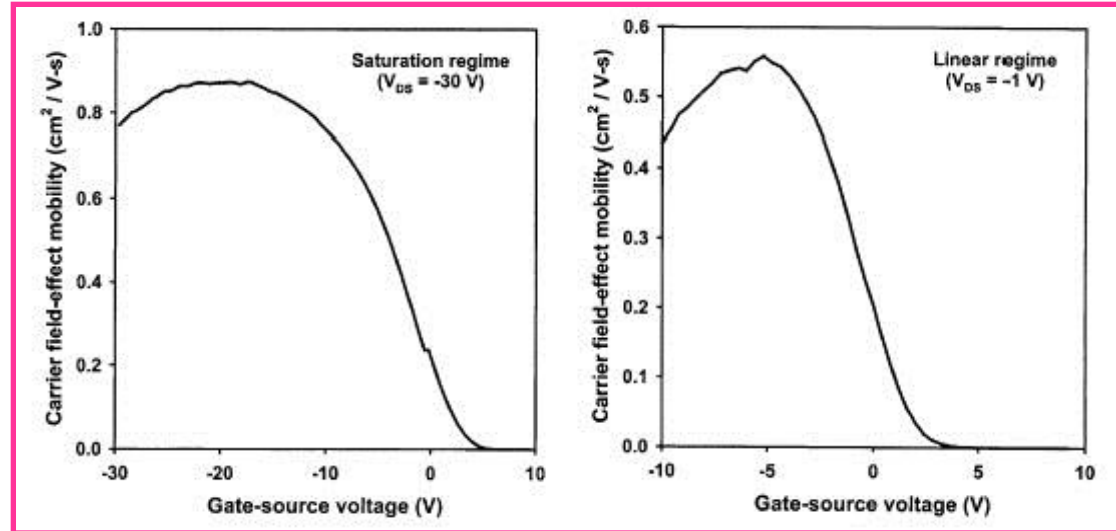
Come calcolo g_D ?

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

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

Resistenza serie

Dipendenza della mobilità dalla tensione di gate



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

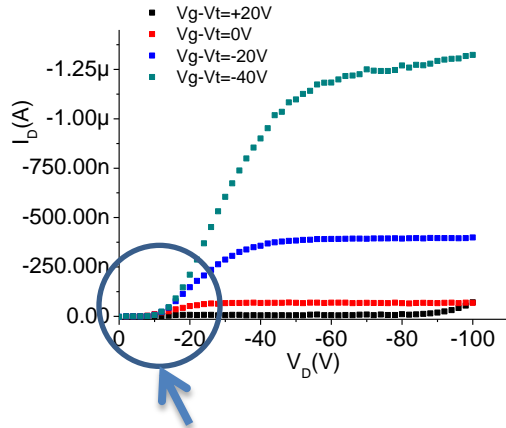
$$g_D = \left(\frac{1}{\mu(Z/L)C_G(V_{GS} - V_T)^{1+\gamma}} + R_S \right)^{-1} \quad (22)$$

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

γ è un parametro
sperimentale
Va determinato!

Resistenza serie

Modelli più complessi

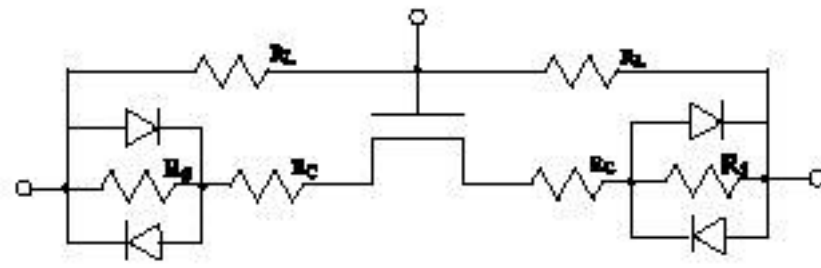
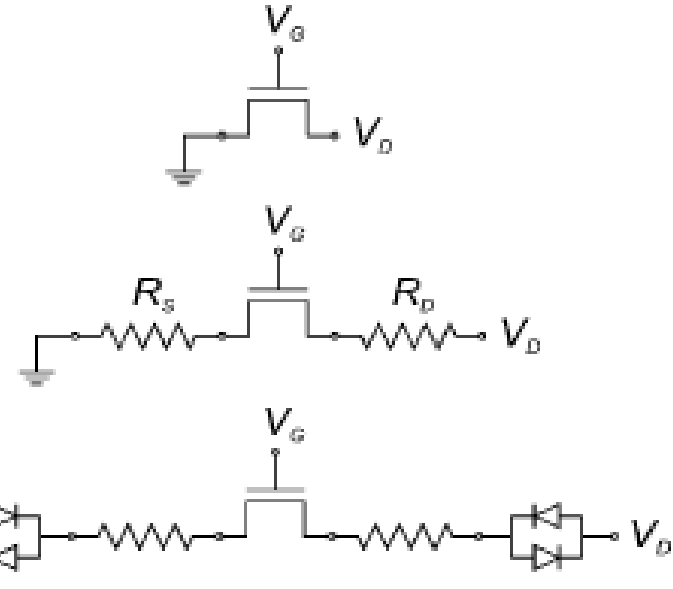


Effetto caratteristico della resistenza di contatto nelle caratteristiche di uscita

Modello:

Una coppia di diodi Schottky e uno shunt in serie con la R_c

Due resistenze R_L che tengono conto della corrente di leakage (del valore di $10^{13} \Omega \mu m$, troppo elevata per influire sulla corrente di drain)

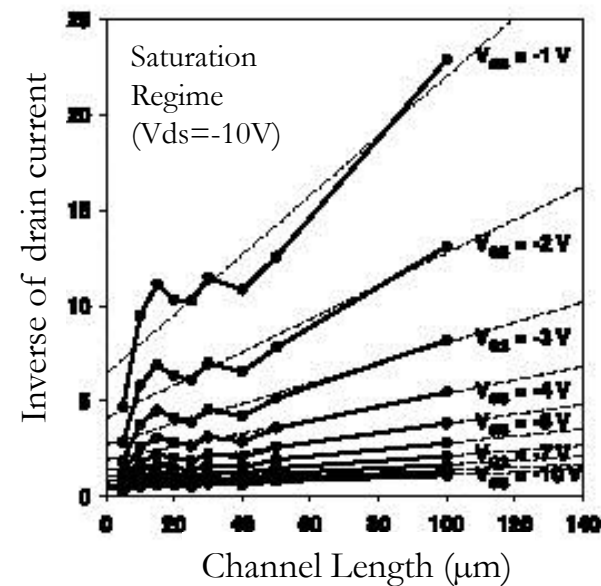
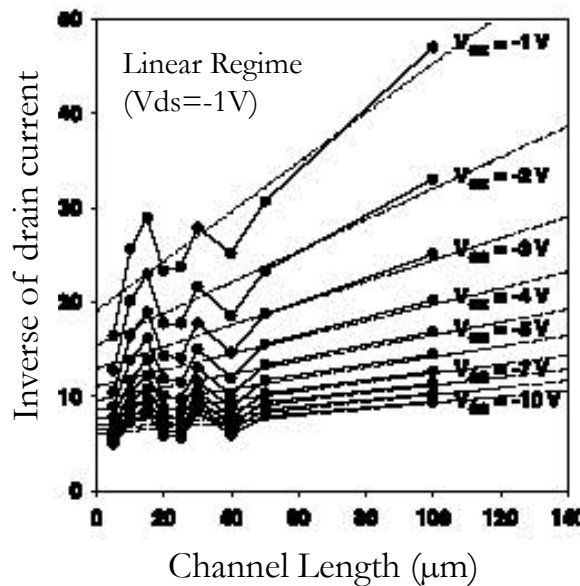


Resistenza serie

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

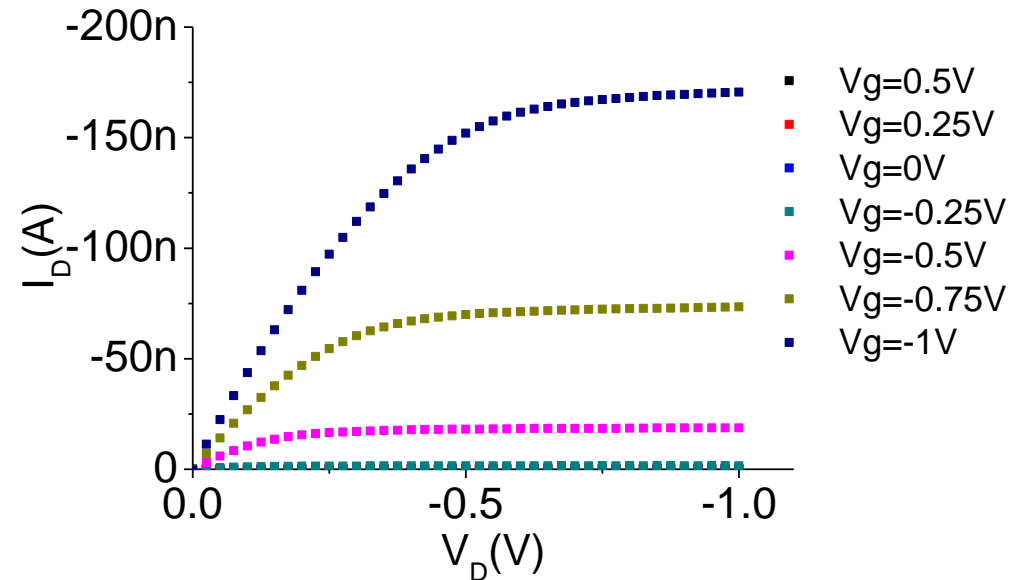
Supponiamo di avere una serie di OTFT con le seguenti lunghezze di canale

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

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

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

Come Calcolo R_{tot} ?



Resistenza serie

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

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

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

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

| | $V_g = 0V$ | $V_g = -1V$ | $V_g = -2V$ | $V_g = -3V$ |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 20 μm | 500 k Ω | 700 k Ω | 1 M Ω | 1,5 M Ω |
| 50 μm | 1 M Ω | 1,3 M Ω | 2 M Ω | 2,8 M Ω |
| 100 μm | 1,5 M Ω | 1,8 M Ω | 2,7 M Ω | 4,2 M Ω |

Fattori di non idealità

- **Interfaccia Metallo/Semiconduttore**

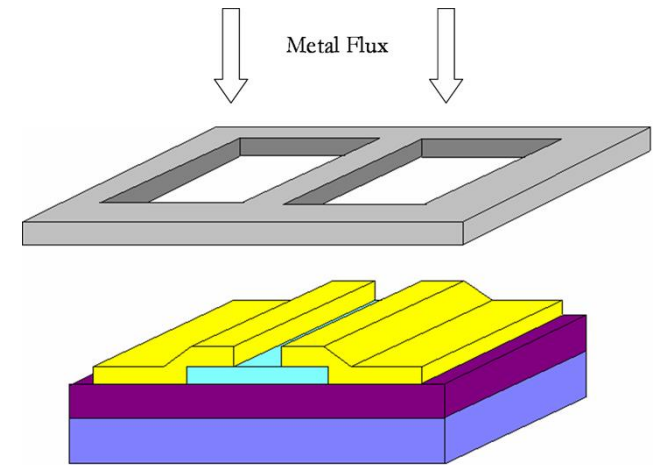
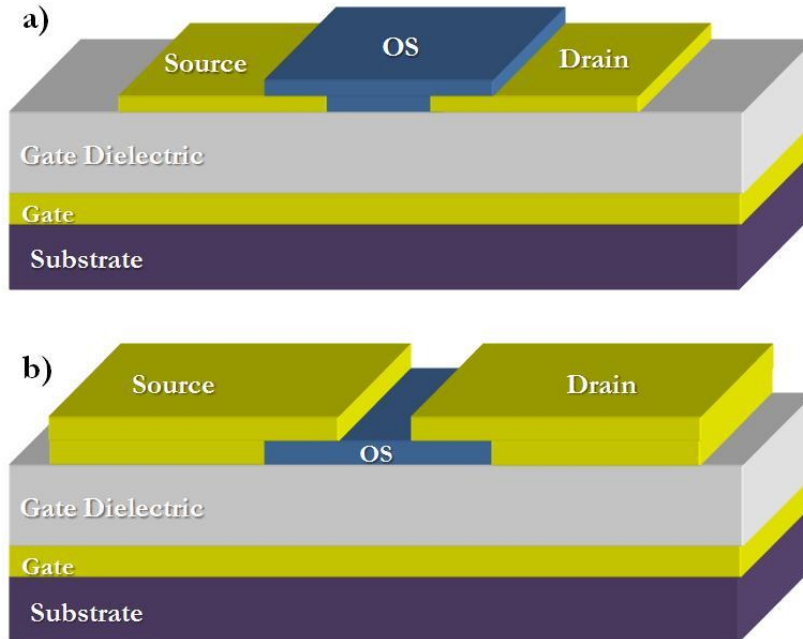
Iniezione di carica → Resistenza serie

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

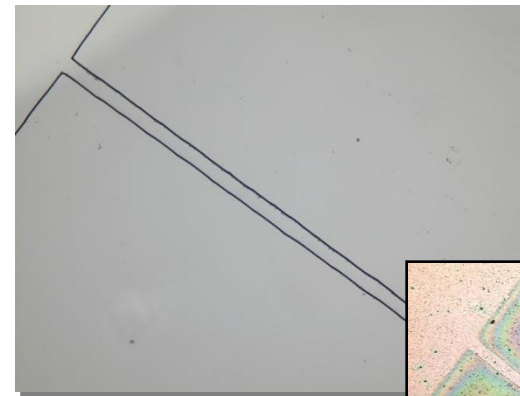
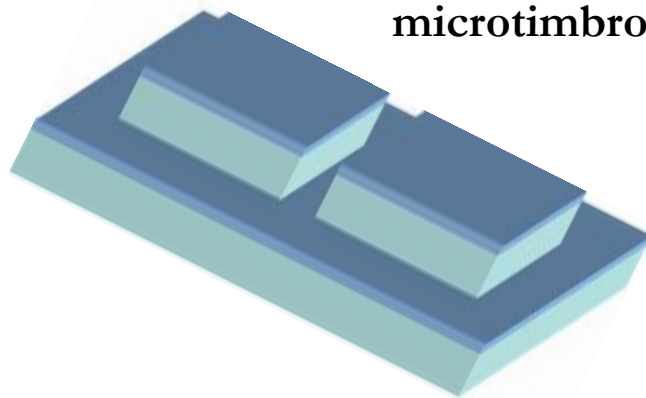
Introduzione

Soft Lithography:

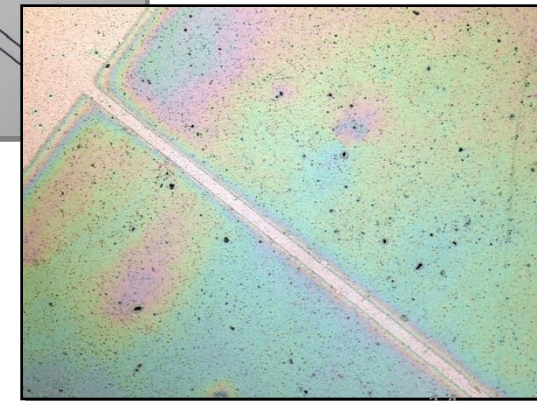
- I microtimbri dovranno riprodurre esattamente il disegno che si intende trasferire su una data superficie
- Inchiostro differente a seconda delle applicazioni



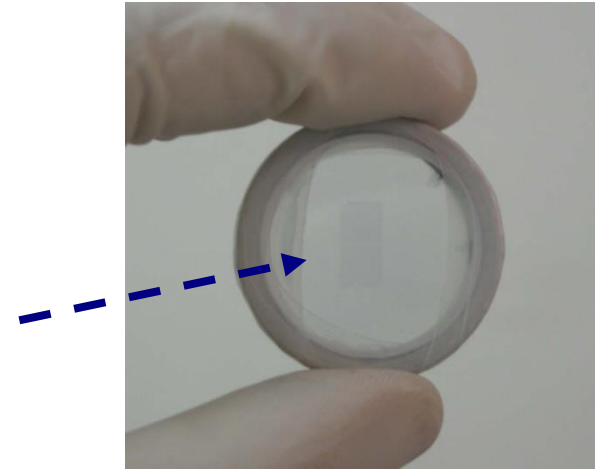
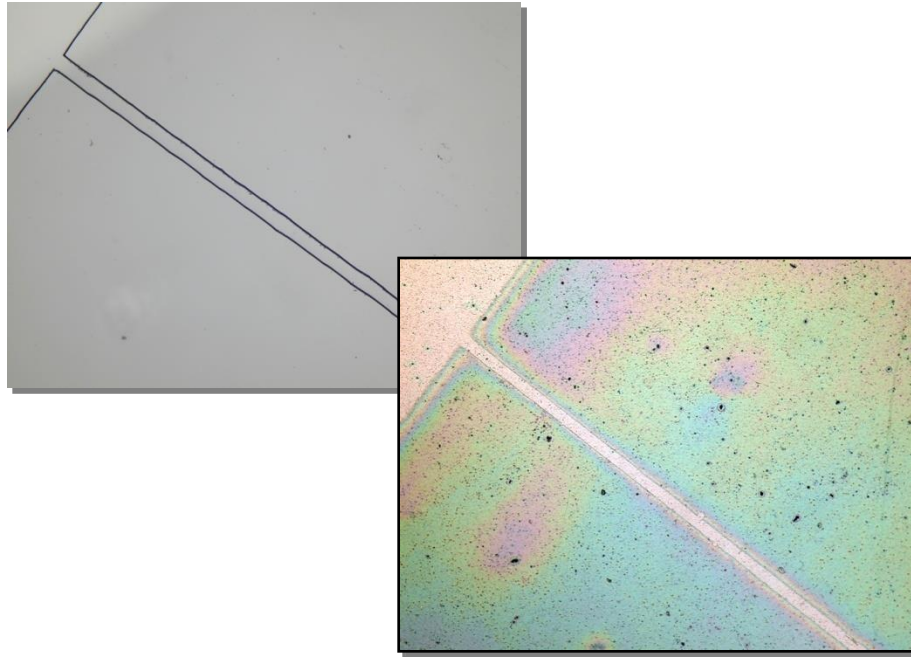
microtimbro



Disegno stampato



Organic Field Effect Transistors (OFETs)



Bottom Contact

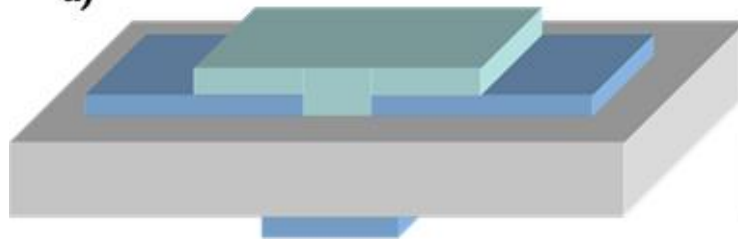


Pentacene



Mylar®

a)

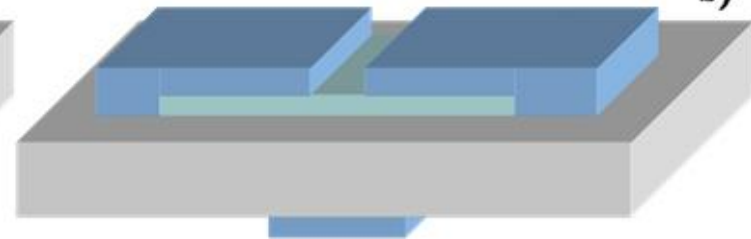


Top Contact

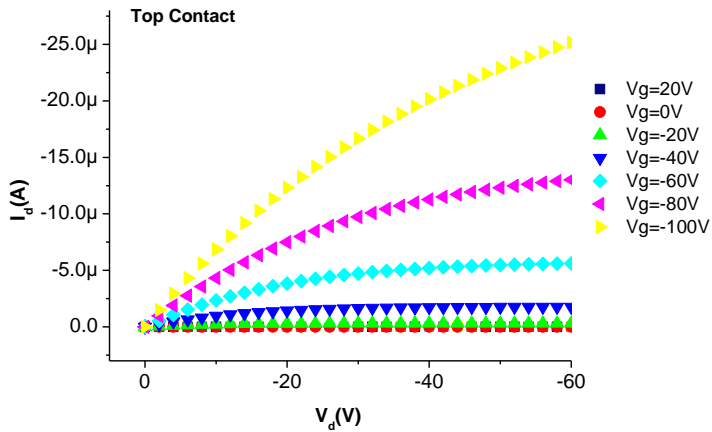


PEDOT:PSS

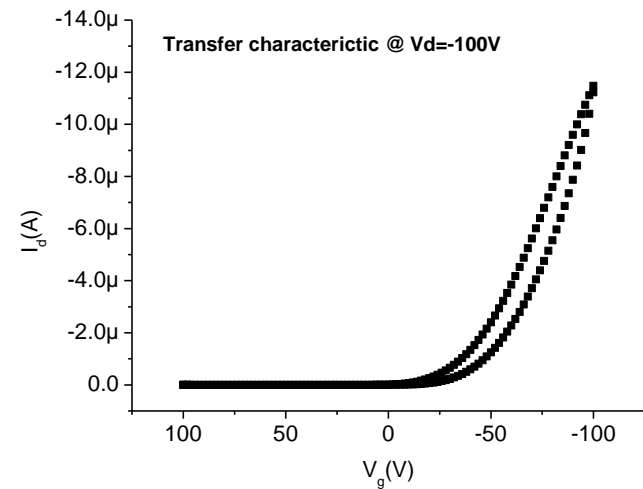
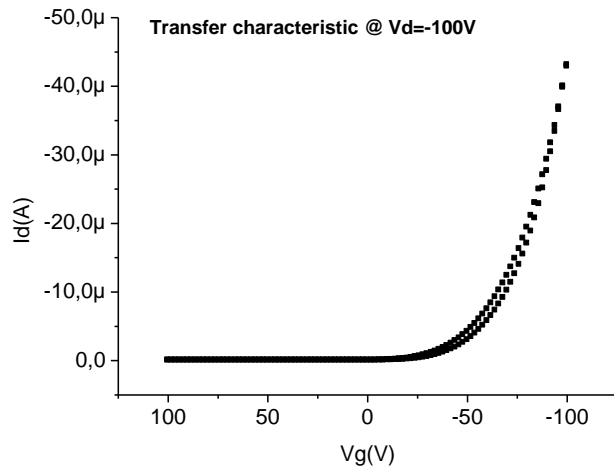
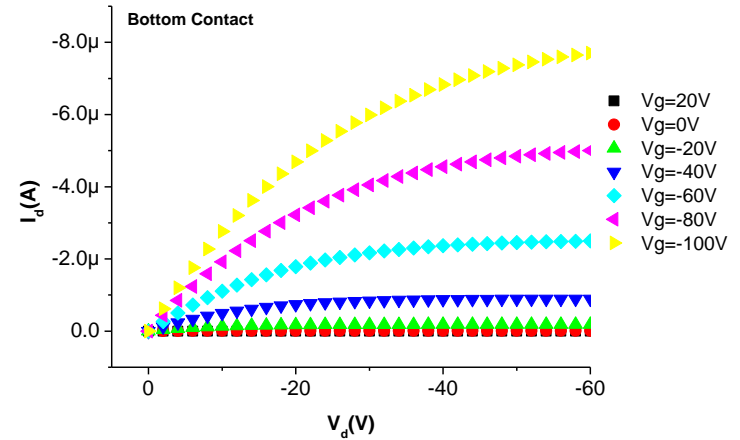
b)



Top Contact



Bottom Contact



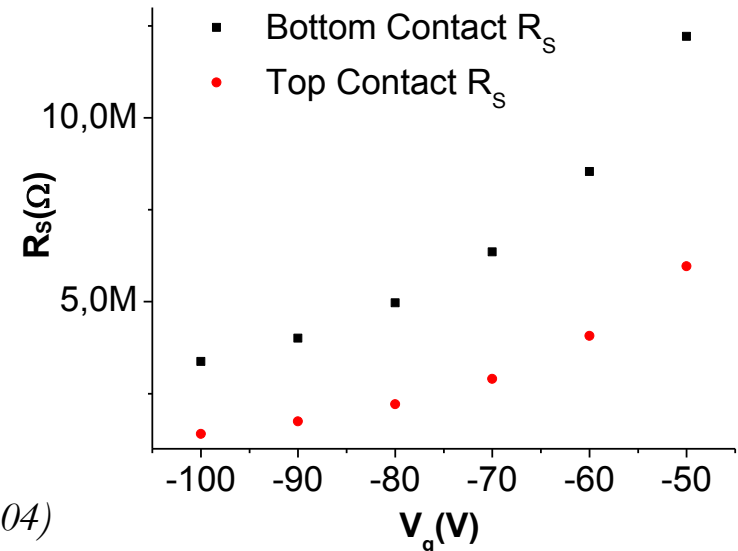
Rs – Difetti strutturali

Contact Resistance

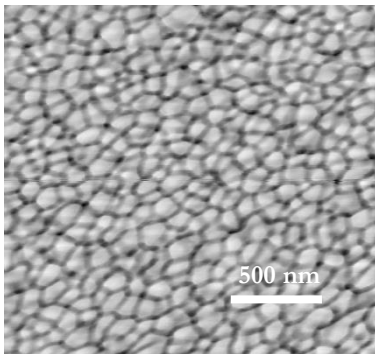
$$I_D = Z / L \mu C_{ins} (V_G - V_{th})(V_D - R_S I_D)$$

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

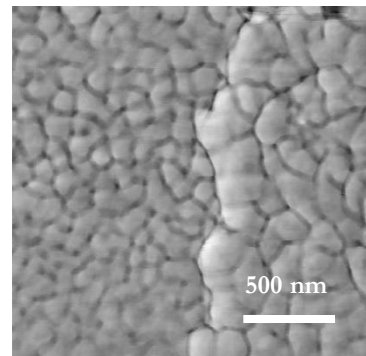
G. Horowitz *et al. Adv. Funct. Mater.* 14, 1069 (2004)



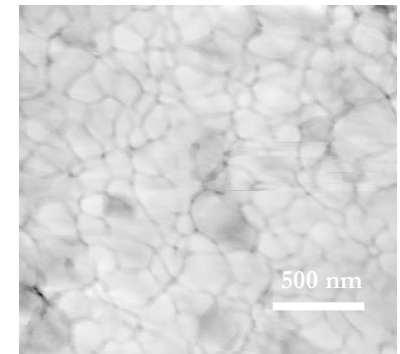
Pentacene in the channel



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**

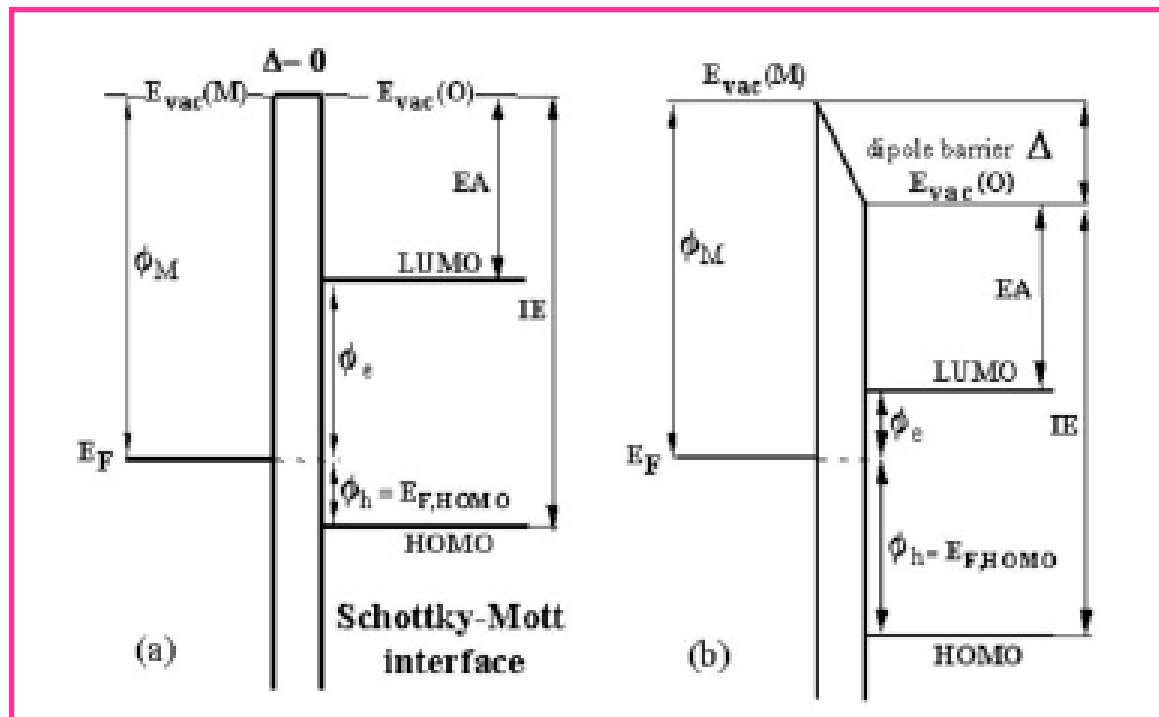
Anche nel caso dei semiconduttori organici è possibile, in linea di principio, spiegare la formazione della barriera di iniezione di carica mediante la regola di allineamento dei livelli del vuoto (modello di Schottky-Mott)

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.

Viceversa EIB sarà la differenza tra MFL (Metal Fermi Level) 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**

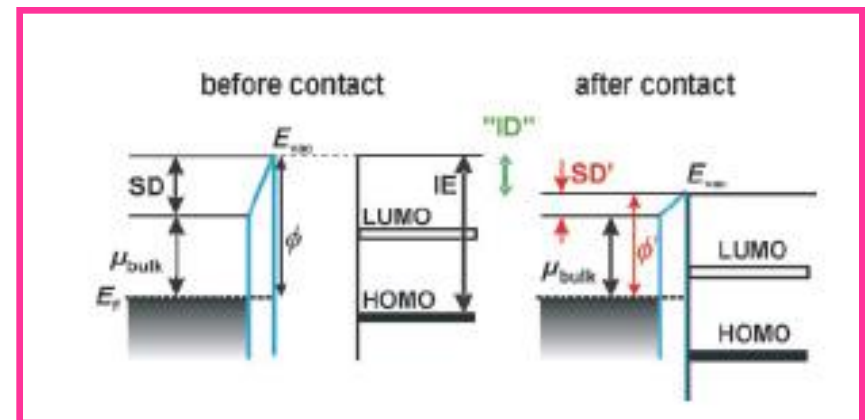
La funzione lavoro di un metallo, è tipicamente misurata in condizioni di Ultra Alto Vuoto (UHV, 10^{-9} Torr)

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*)



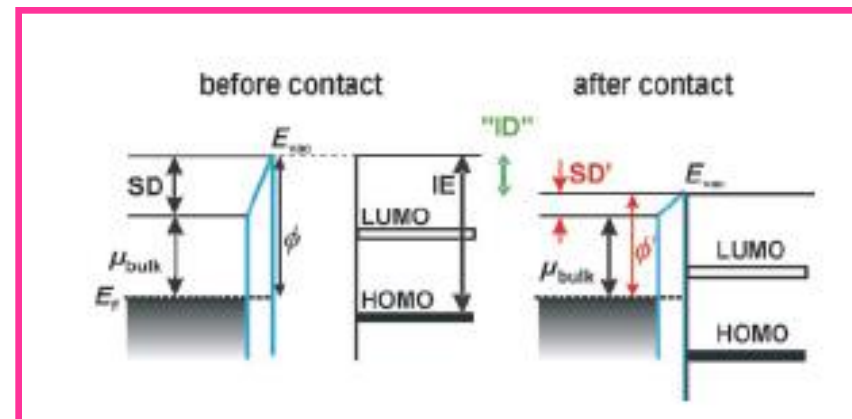
L'adsorbimento di un film di semiconduttore organico su un metallo porta quindi ad una modifica della densità di Dipoli Superficiali \rightarrow modifica della funzione lavoro del Metallo.

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

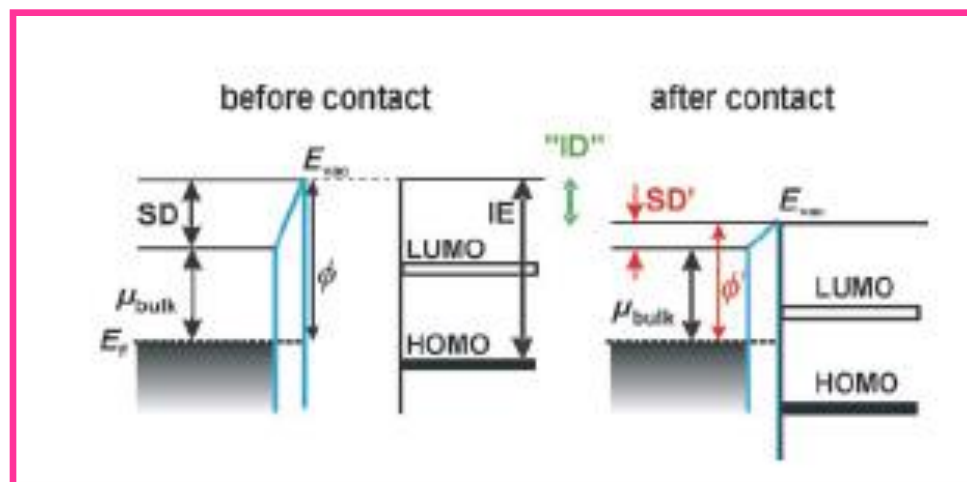
$$ID = SD - SD^I$$



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

Aumento della HIB

Riduzione della EIB



Il valore di ΔSD 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 ΔSD (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

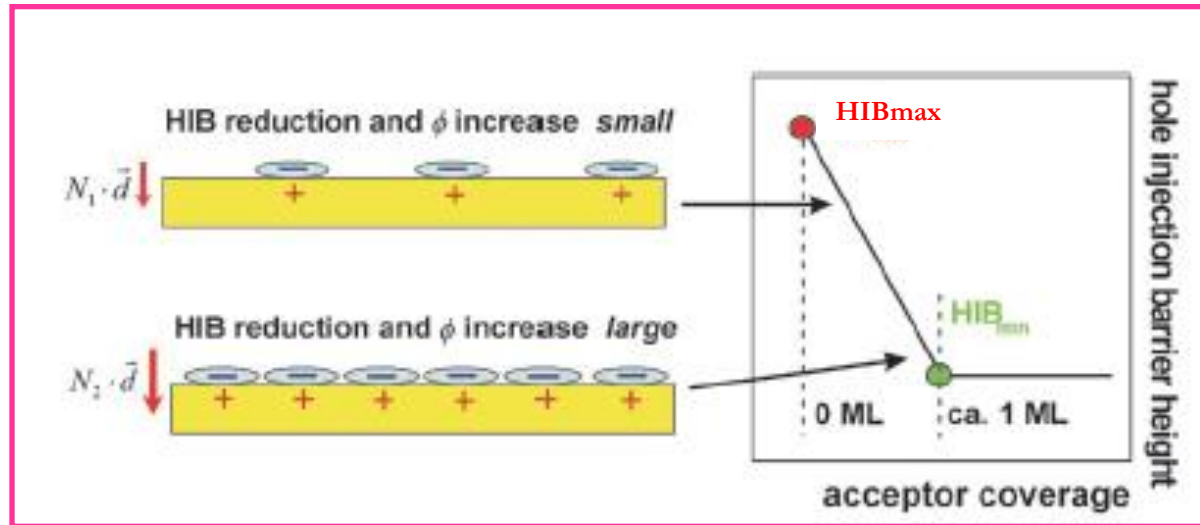
q carica elementare, N densità dei dipoli superficiali, p momento di dipolo perpendicolare alla superficie, ϵ_0 permeabilità del vuoto, ϵ_r costante dielettrica relativa

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

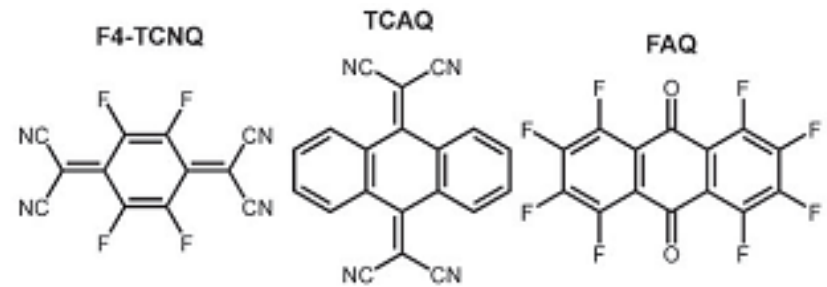


Tuning della funzione lavoro tramite sottili strati molecolari:

✓ Small molecules

✓ Self Assembled

Monolayers (SAM)

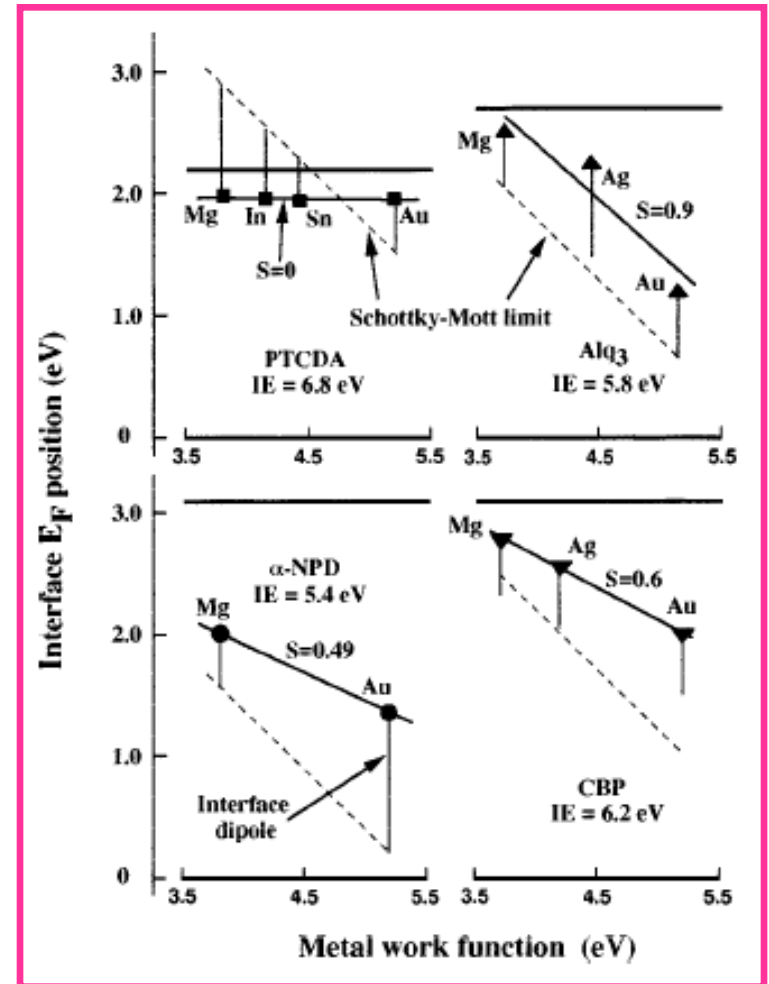


$$S = \frac{\partial E_F}{\partial \phi_M}$$

Variazione del livello di fermi al variare della funzione lavoro del substrato (metallo)

S=1 Schottky-Mott limit
 Se S≠1 non vale Schottky-Mott

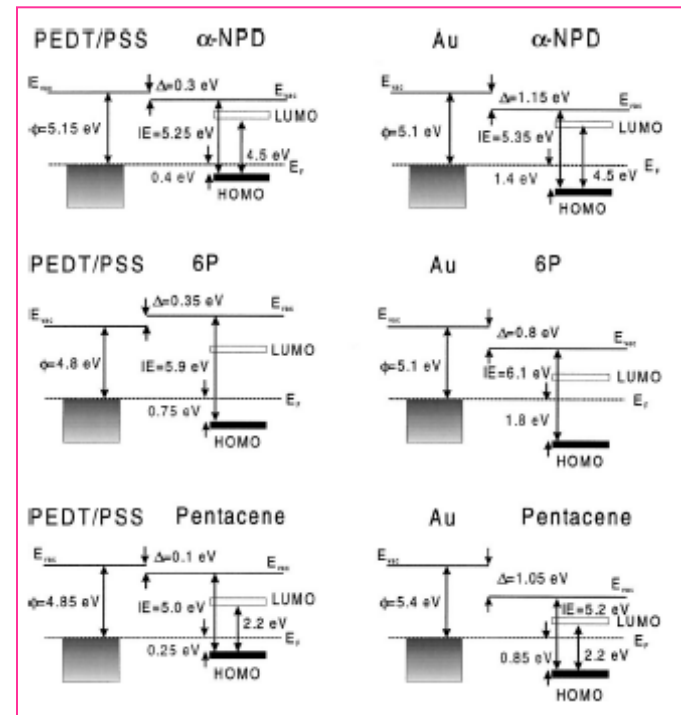
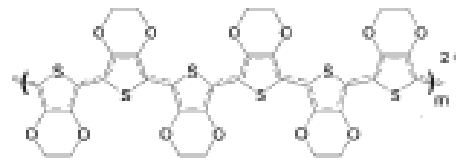
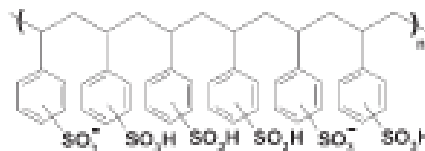
S=0 Fermi Level pinning



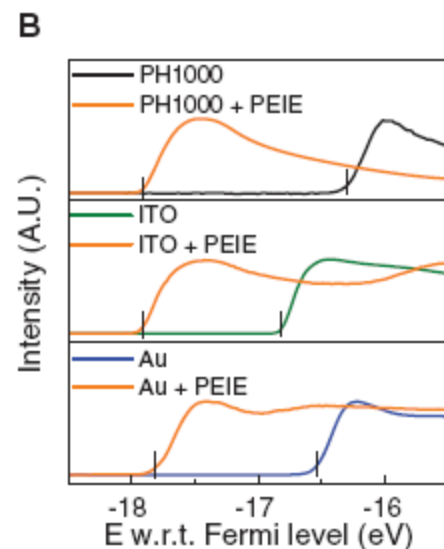
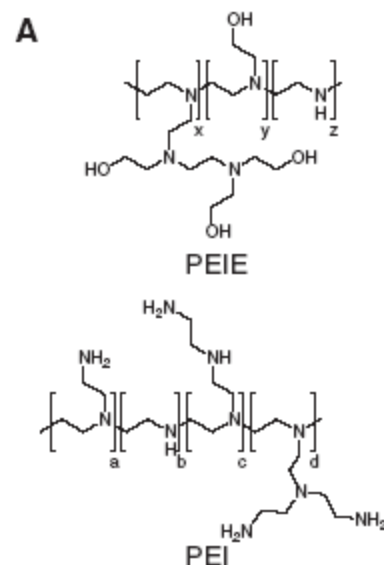
Interfaccia Polimero Conduttore/Semiconduttore organico

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 |
| Metal oxides | | | | | | |
| 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 | — | — | — |
| Metals | | | | | | |
| 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 O₂ 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

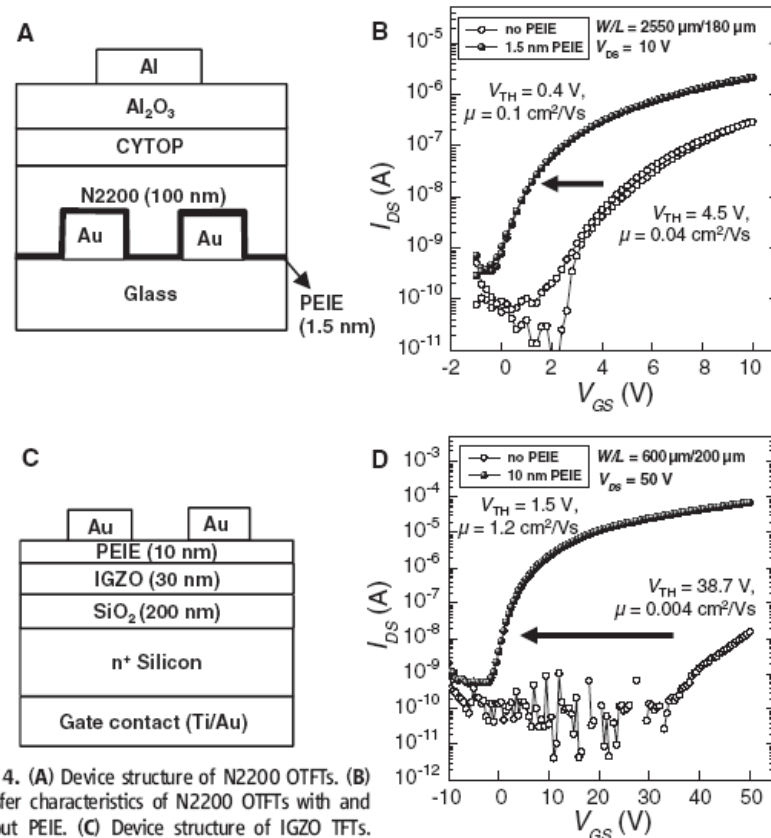
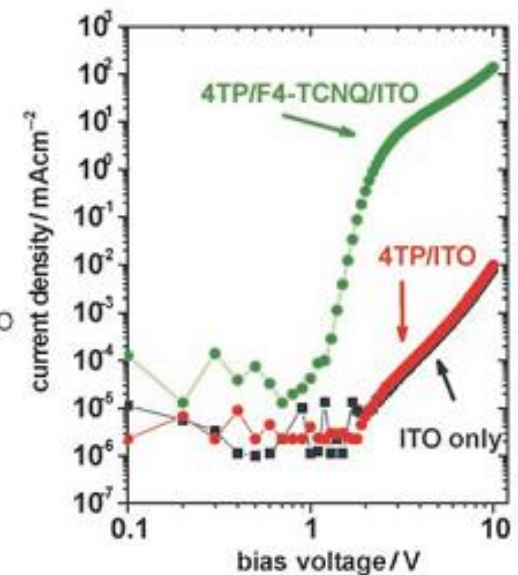
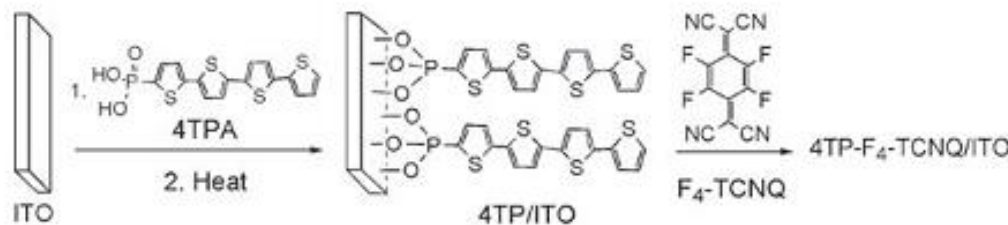


Fig. 4. (A) Device structure of N2200 OTFTs. (B) Transfer characteristics of N2200 OTFTs with and without PEIE. (C) Device structure of IGZO OTFTs. (D) Transfer characteristics of IGZO OTFTs with and without PEIE. CYTOP (CTL-809M) is a perfluorinated polymer purchased from Asahi Glass.

- 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

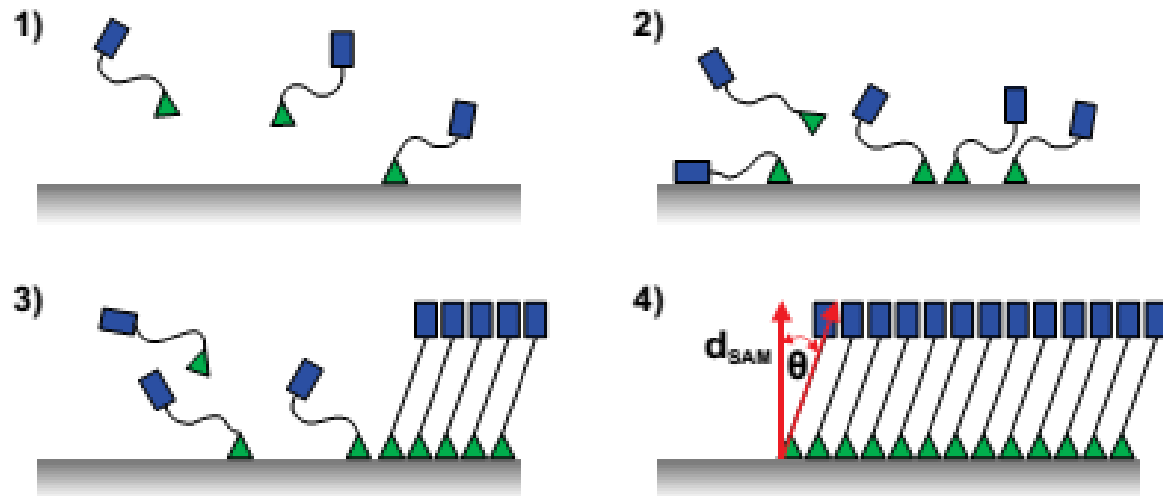
Non si interfaccia bene con la maggior parte dei semiconduttori di tipo p, e neanche con quelli di tipo n

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!

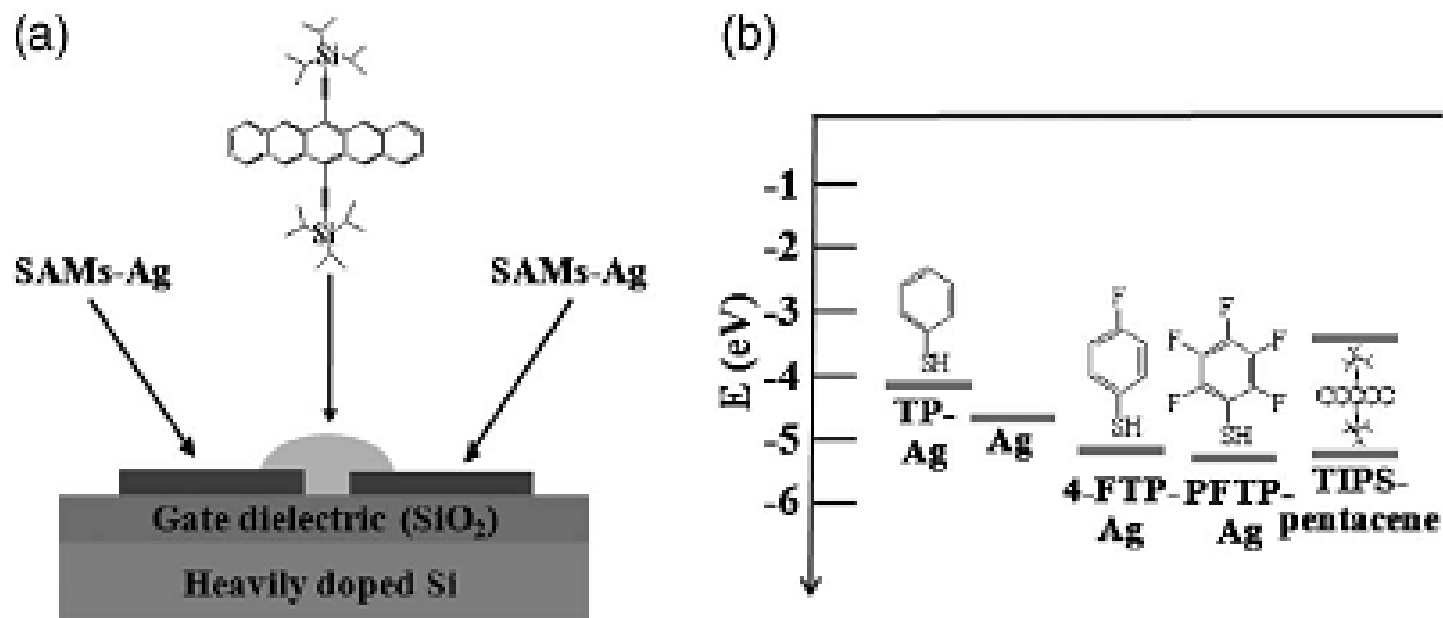
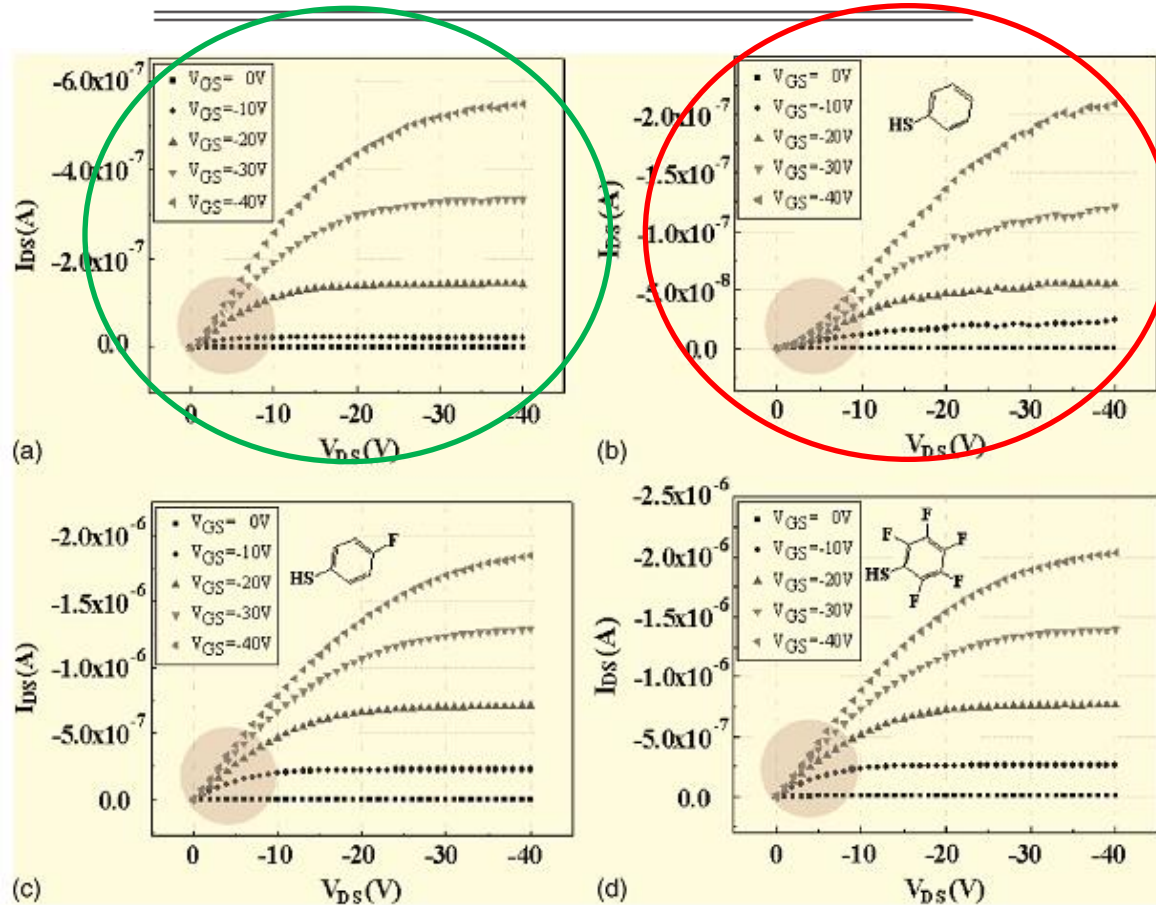


FIG. 1. (a) Bottom contact OTFT with TIPS-pentacene active layer. (b) Energy level diagrams of TP-Ag, pristine Ag, 4-FTP-Ag, PFTP-Ag electrode, and TIPS-pentacene.

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 | Φ_{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