

# Organic Field Effect Transistors

**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 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**

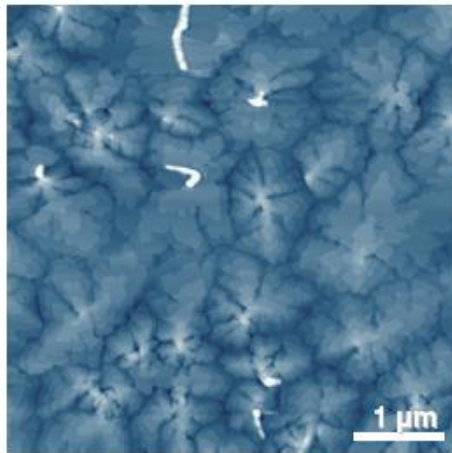
- **Chimiche:**

Intrappolamento di carica

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

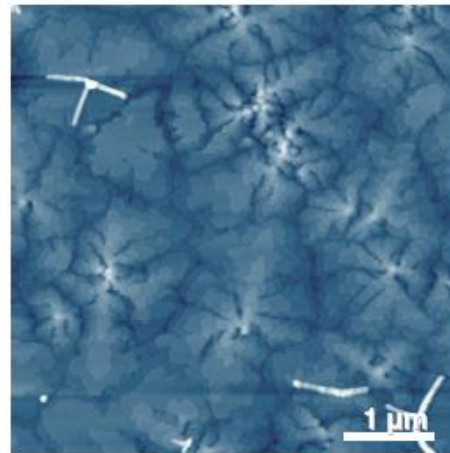
Nelle strutture bottom gate l'isolante è anche il substrato su cui il semiconduttore organico viene depositato → determina la crescita del film:

- Energia superficiale
- Idrofobicità – Idrofilicità
- Rugosità superficiale



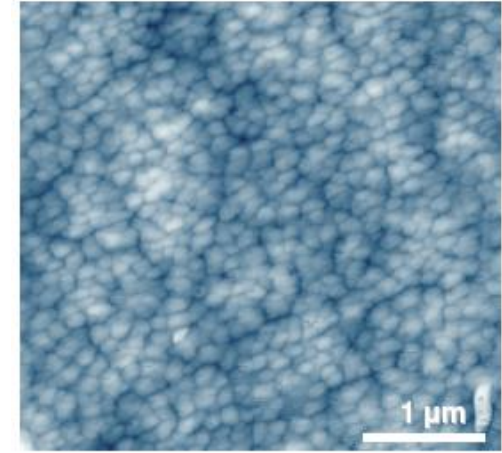
Pentacene su Mica

RMSR=0.2 nm



Pentacene su SiO<sub>2</sub>

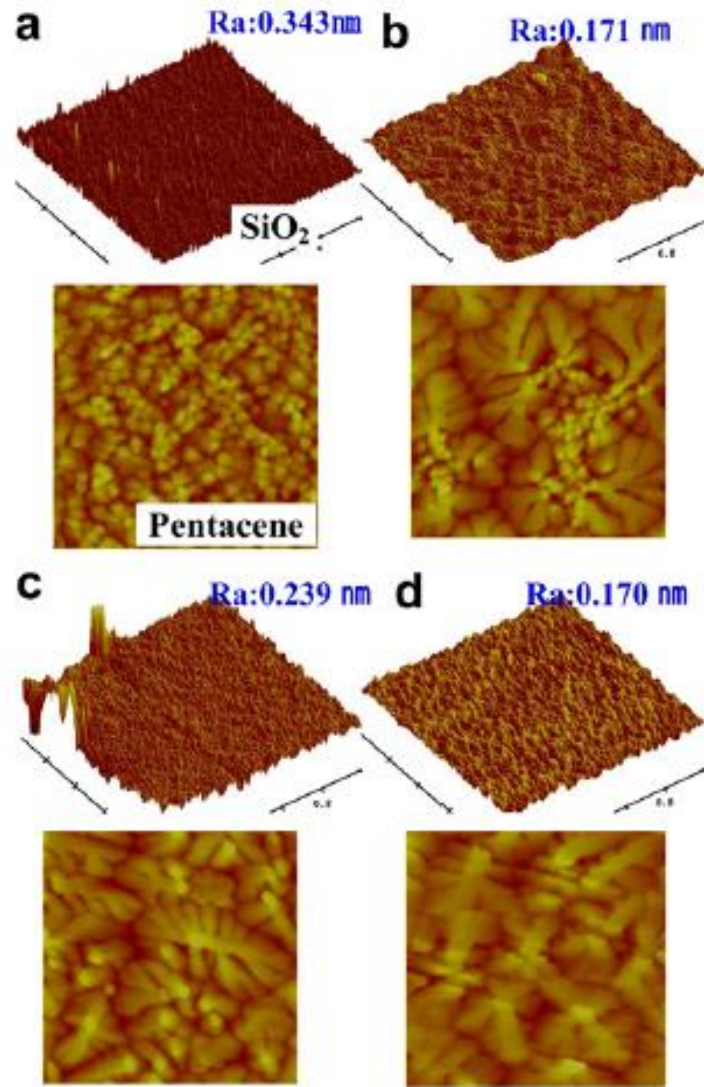
RMSR=0.2 nm



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)	Vt (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  $n_{tot}$

$$\theta = n_f / (n_{tot} + n_f) \cong \frac{n_f}{n_{tot}}$$

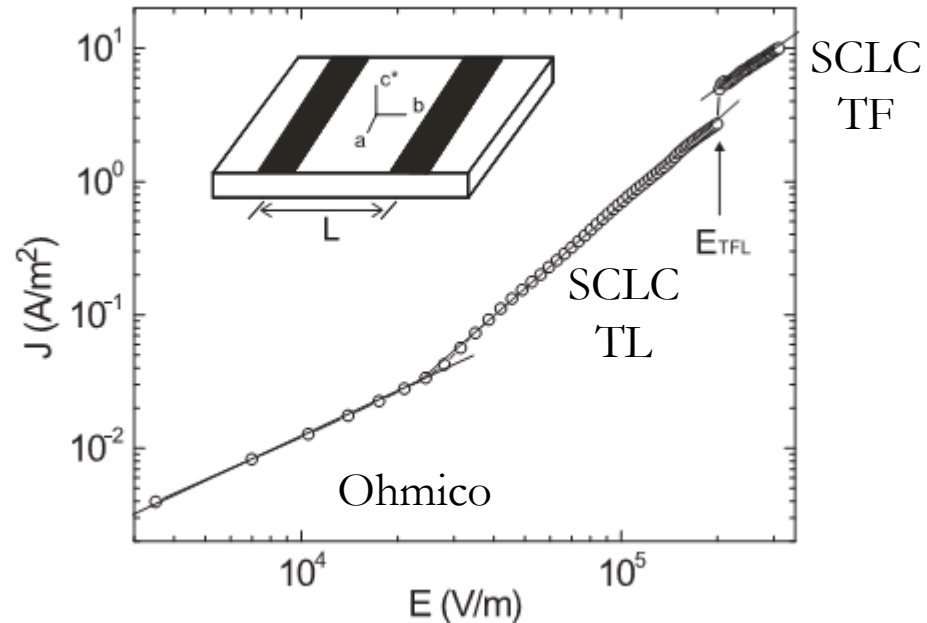
La mobilità intrinseca del materiale  $\mu_0$  è data da:

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

# Intrappolamento di carica nel bulk

$$V_{TFL} = \frac{2ed^2 N_t}{3\epsilon_r \epsilon_0}$$

$$J_S = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \theta \mu \frac{V^2}{L^3}$$



$N_t$  densità di trappole,  $\epsilon_r$  e  $\epsilon_0$  costante dielettrica del semiconduttore e del vuoto,  $V_{TFL}$  trap filling voltage

Oltre  $V_{TFL}$  la mobilità non è più limitata dalle trappole che sono tutte riempite, da qui trovo  $\mu_0$

# Interfaccia isolante/semiconduttore

Stati trappola superficiali possono creare intrappolamenti di carica.

Possono essere dovuti a:

- Crescita del film di semiconduttore organico
- Interazioni chimiche

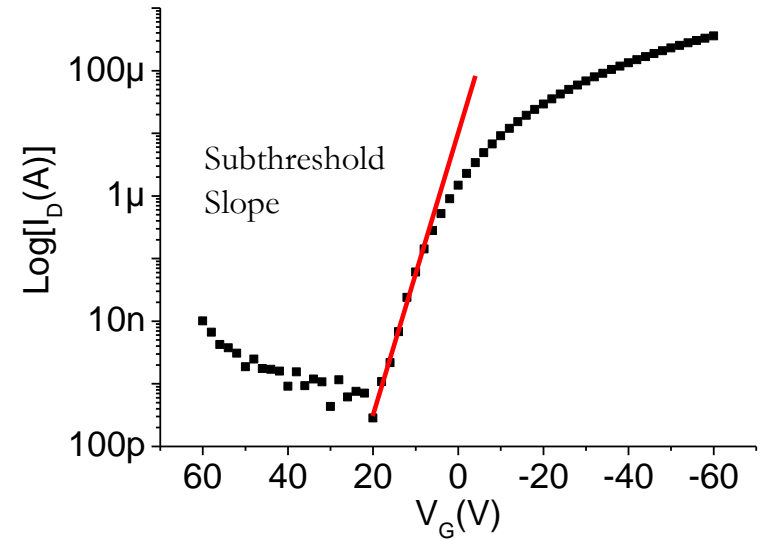
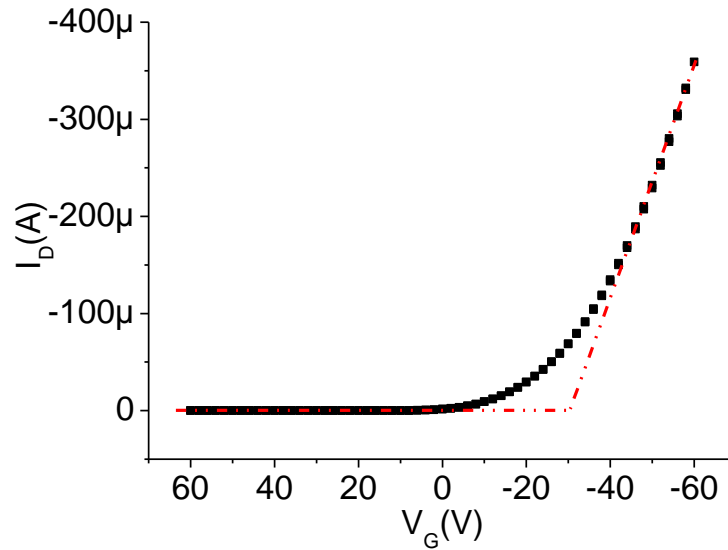
Il numero di trappole di interfaccia può essere stimato utilizzando la seguente formula, ipotizzando che le trappole di bulk e quelle superficiali siano indipendenti:

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

$$S = \left[ \frac{d \log(I_d)}{dV_g} \right]^{-1} = \frac{kT}{q} \cdot \ln 10 \cdot \left( 1 + \frac{C_d + C_{it}}{C_i} \right)$$



# 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

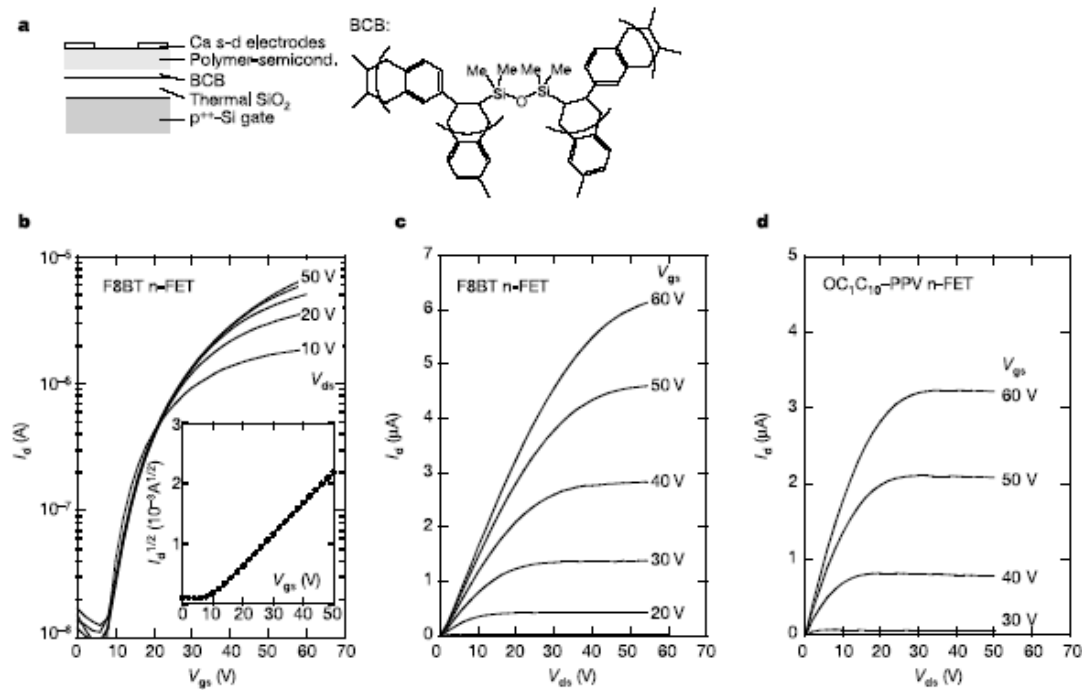
- **Chimiche:**

**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



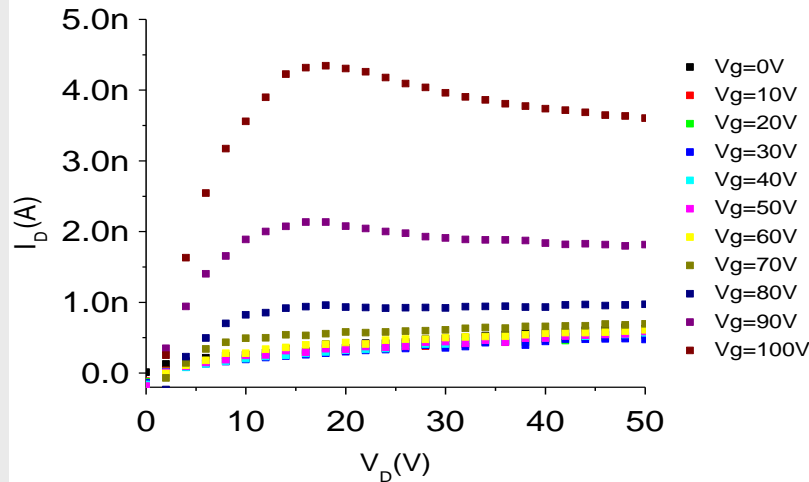
**At first**, all-organic top-contact OFETs were fabricated by employing a single C60 layer as semiconductor. However, no n-type behavior was obtained in such configuration.

## **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

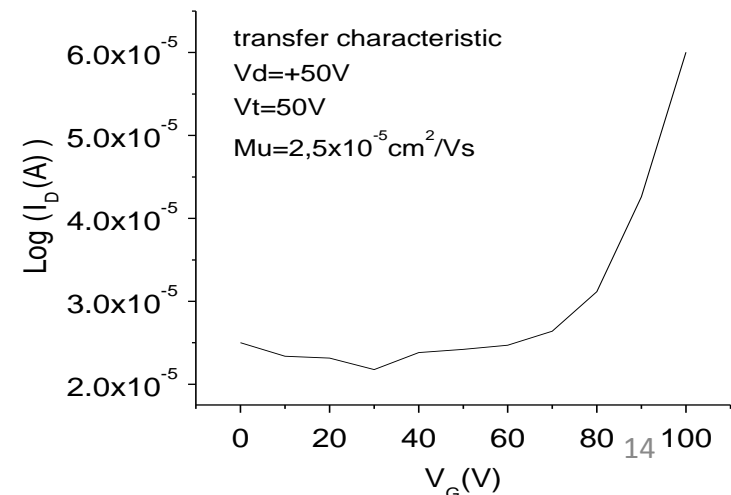


Nevertheless, despite the presence of the 3 nm pentacene layer, **no p-type conduction** was observed.

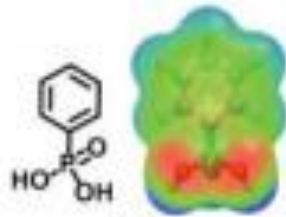
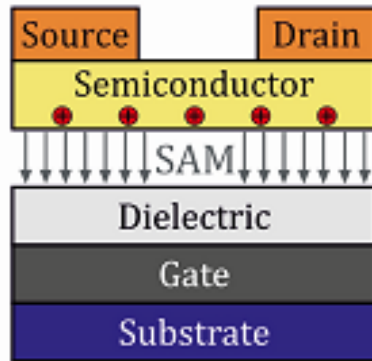
Island growth on rough substrates such as Mylar® → no closed layer over the entire gate dielectric surface to be formed at this low nominal thickness.



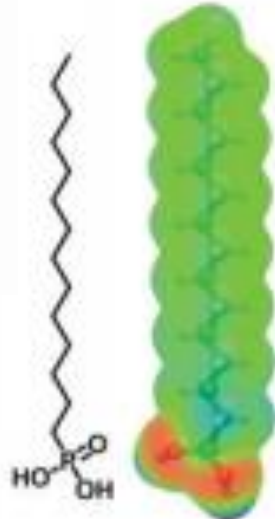
Using a **pentacene buffer layer of 3 nm** nominal thickness, despite the possibly high electron injection barrier (estimated to be *ca.* 1.9 eV), we found evidence for a n-type conduction, and the electron mobility was *ca.*  $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .



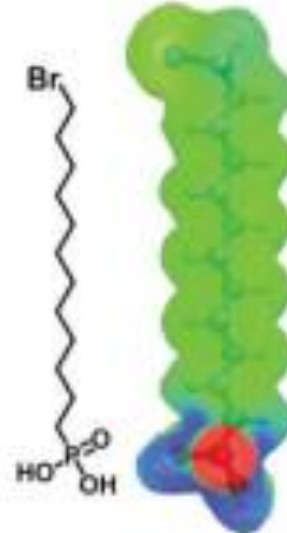
# Dipoli all'interfaccia isolante/semiconduttore



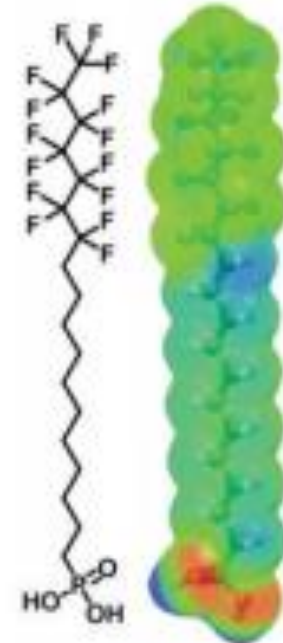
Phenyl



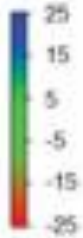
C<sub>14</sub>



BrC<sub>12</sub>



F<sub>15</sub>C<sub>18</sub>



# La tavola periodica degli elementi

1 IA																												18 VIIIA																
1	H																2	He																										
2	Li		Be														B		C		N		O		F		Ne																	
3	Na		Mg														Al		Si		P		S		Cl		Ar																	
4	K		Ca		Sc										Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
5	Rb		Sr		Y										Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
6	Cs		Ba		La										Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
7	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



Gruppo

Periodo

Numero Atomico

Peso Atomico

Valenza

Densità (g/cm<sup>3</sup>)

Temp. Fusione (°C)

Temp. Ebollizione (°C)

Numero di Ossidazione

Simbolo

Nome

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
Cerio	Praseodimio	Neodimio	Promezio	Samario	Europio	Gadolinio	Terbio	Disprozio	Olmio	Erbio	Tulio	Itterbio	Lutezio
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
Torio	Protoattinio	Uranio	Nettunio	Plutonio	Americio	Curio	Berchelio	Californio	Einsteinio	Fermio	Mendelevio	Nobelio	Laurenzio

Serie dei Lantanidi

Serie degli Attinidi

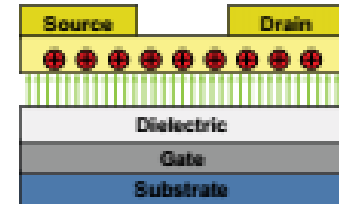
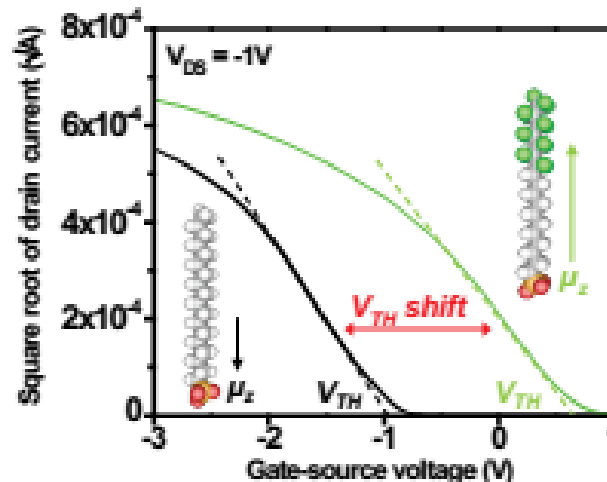
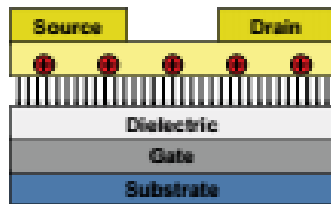


# Dipoli all'interfaccia isolante/semiconduttore

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

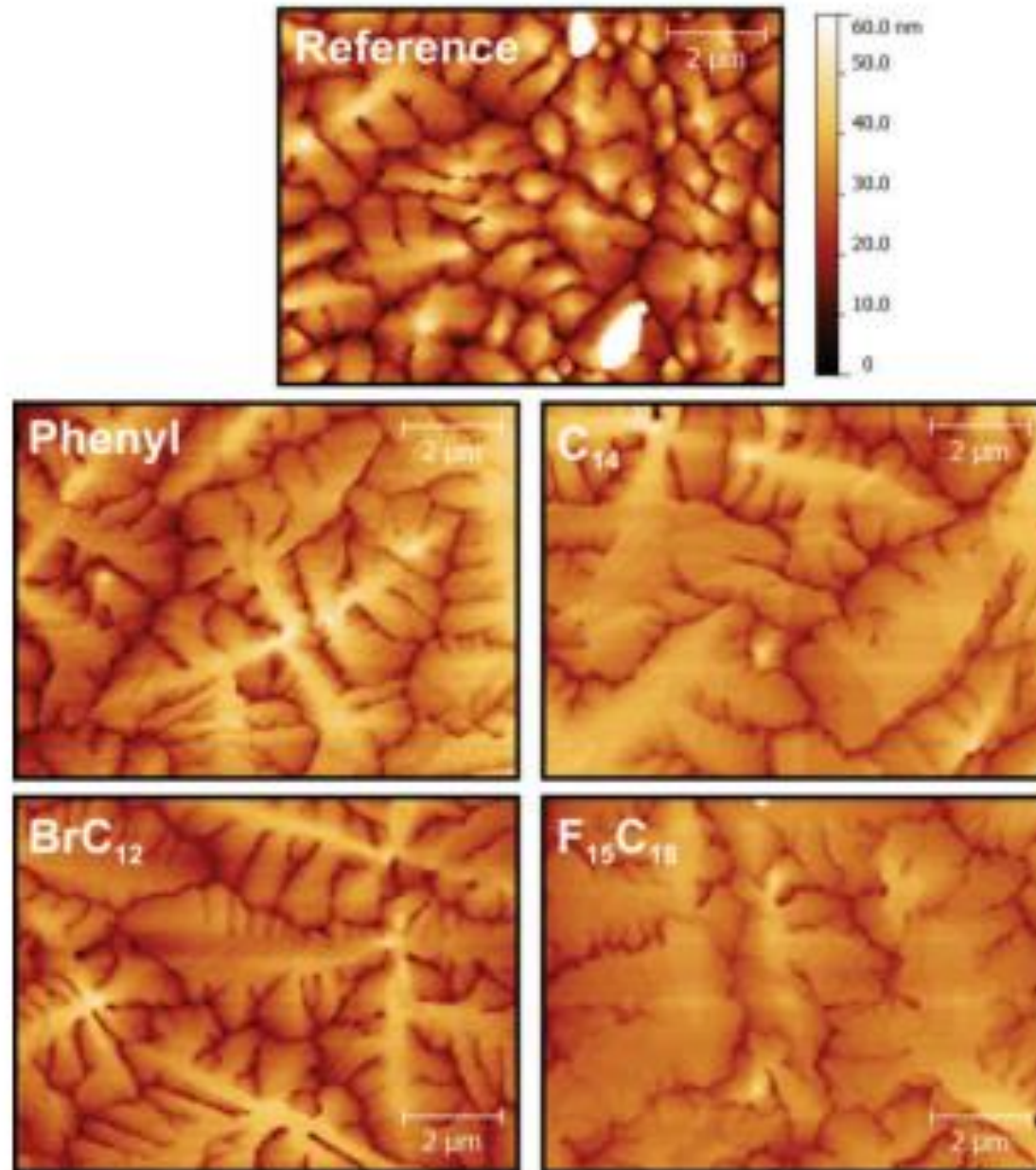
**Table 1: Total dipole moments  $\mu$  and their z-components  $\mu_z$ .**

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

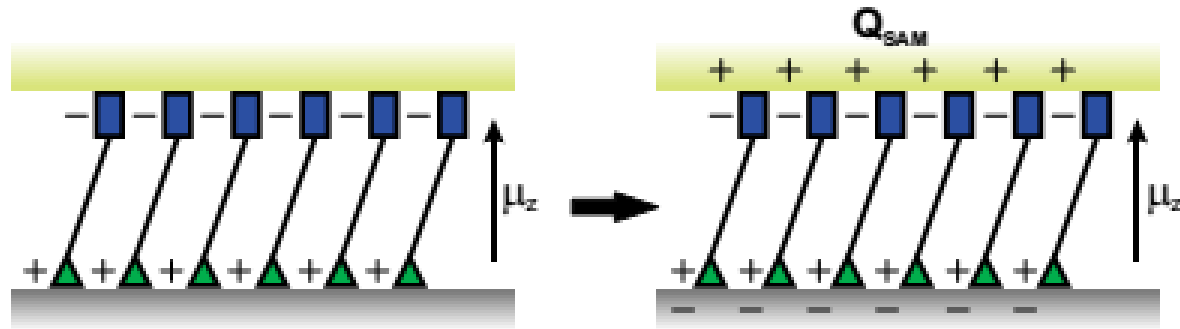


Figure 38: Schematic of charge rearrangement in the proximity of the SAM. The negative dipole moment perpendicular to the surface of the SAM induces mobile holes in semiconductor ( $Q_{SAM}$ ).

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

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

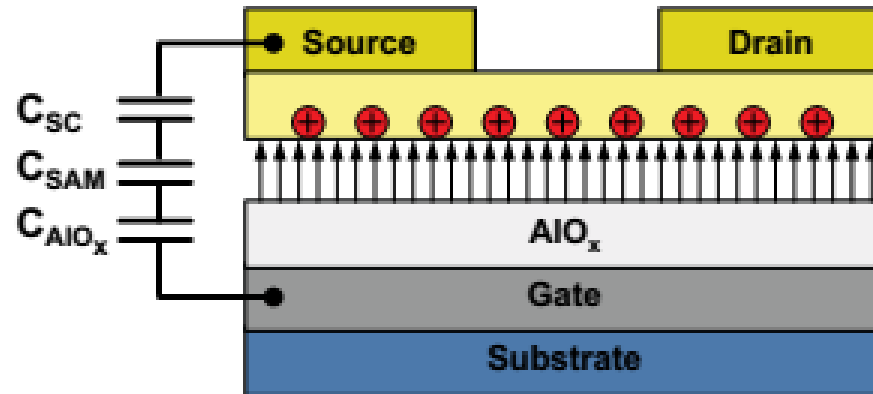


Figure 39: Effect of the electrostatic potential in the OTFT device. Additional mobile holes are induced in the semiconductor.

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

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>21</sup>

# Dipoli all'interfaccia isolante/semiconduttore

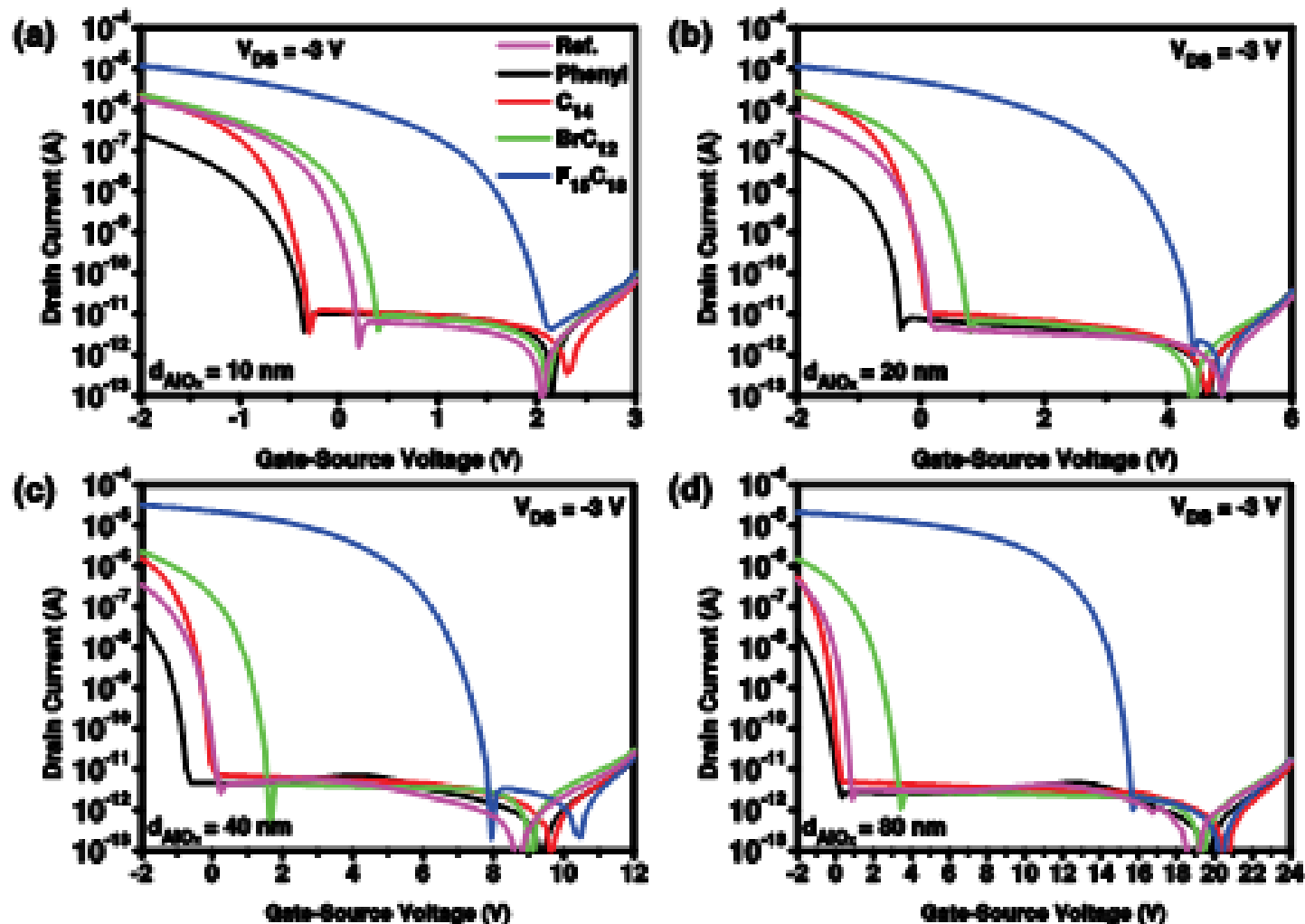
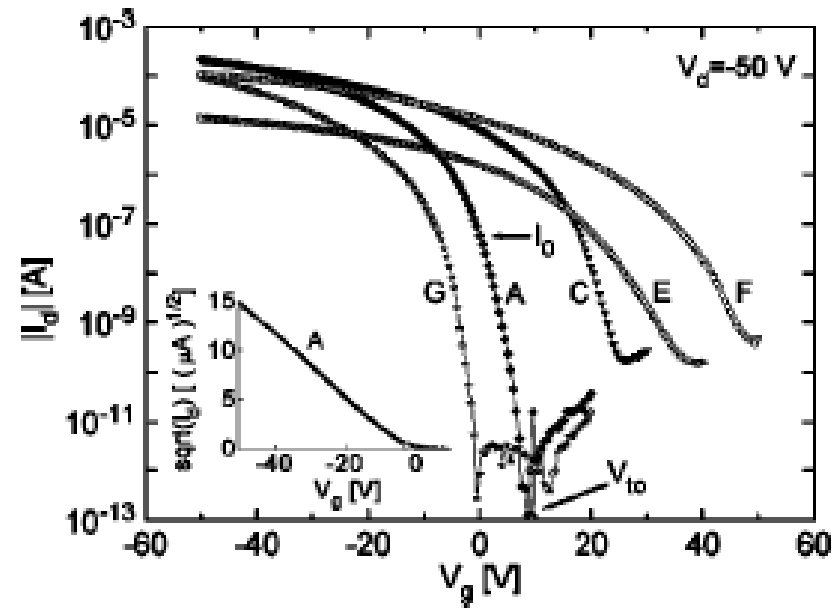
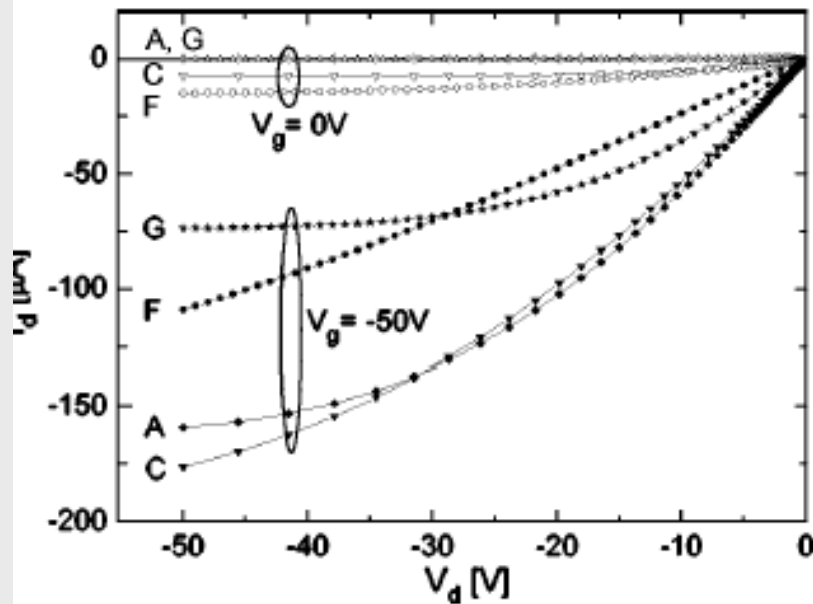
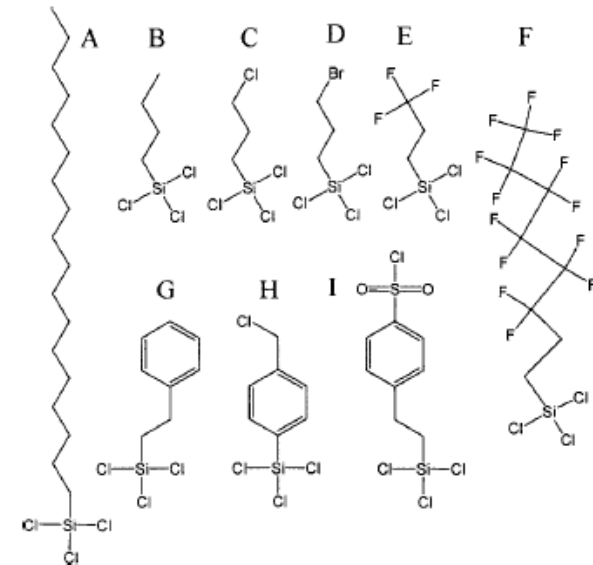
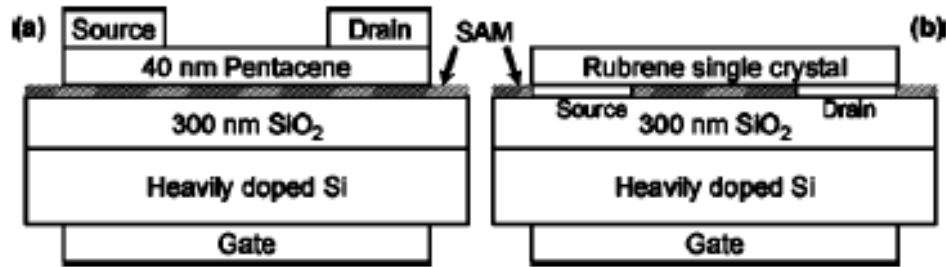


Figure 36: Transfer characteristics for different SAMs and for different ALD-AlO<sub>x</sub> thicknesses: 10 nm (a), 20 nm (b), 40 nm (c) and 80 nm (d).

# 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

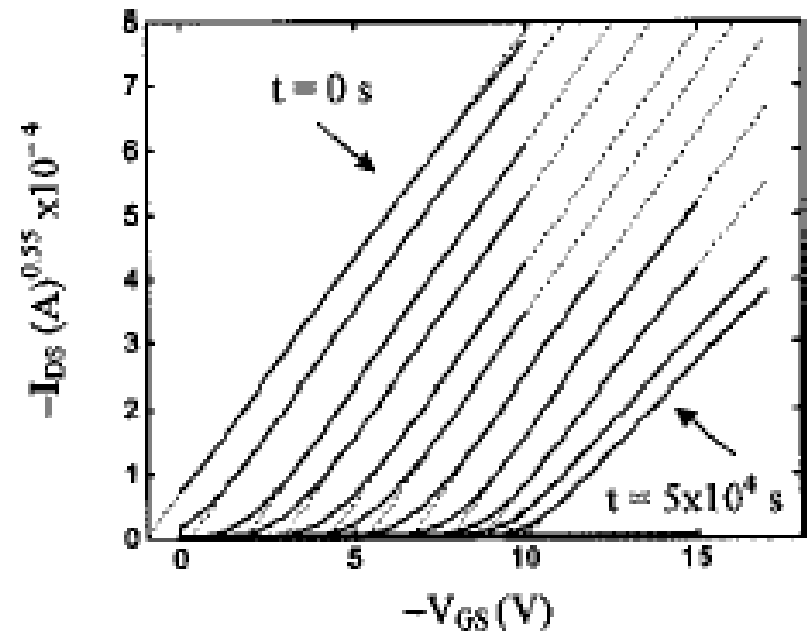
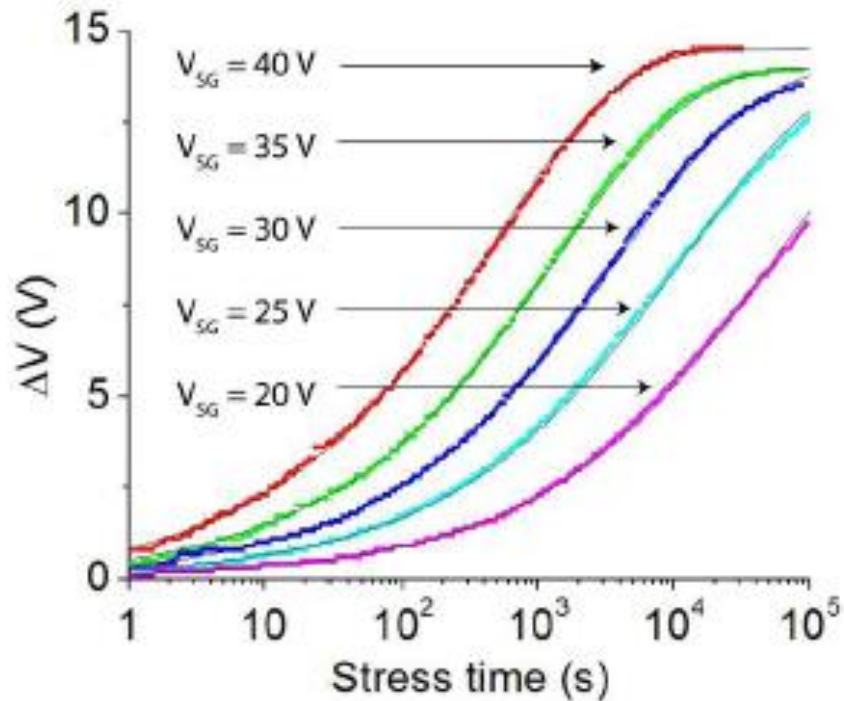
L'elevata concentrazione di stati trappola fa sì che i portatori di carica vengano via via intrappolati e sottratti alla conduzione!

$V_t$  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:

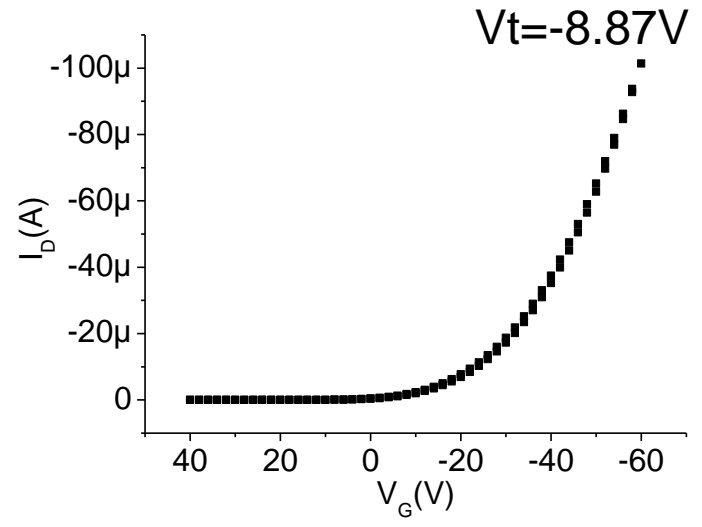
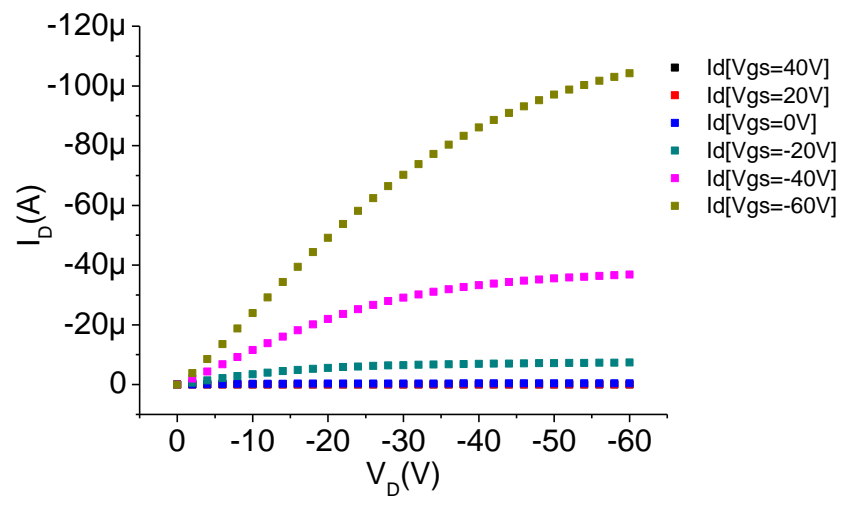
$$\frac{dp_t}{dt} = k(p - p_t)(N_t - p_t) \quad \Delta V_{th}(t) \propto \left( 1 - e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \right)$$

# Bias Stress

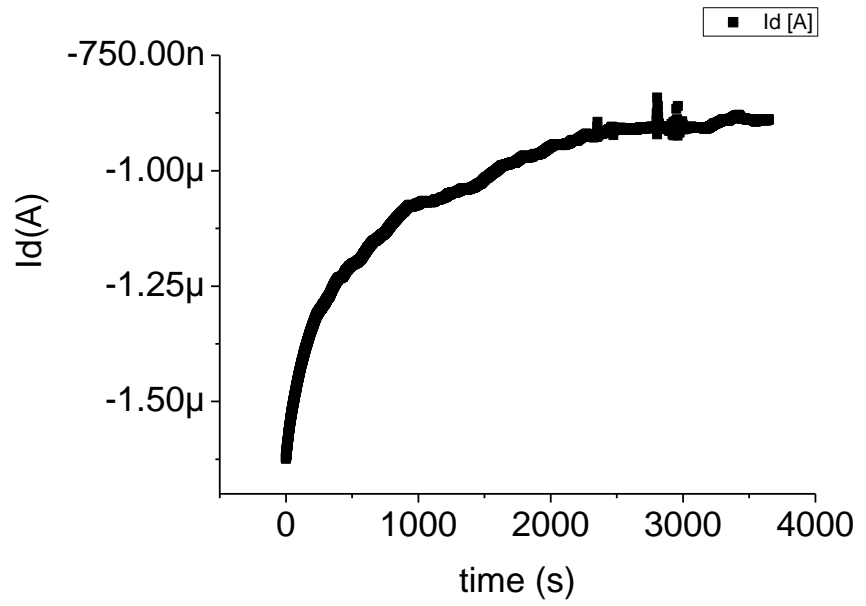
Se nel frattempo non subentrano altri fenomeni parassiti (es.: modifica permanente dello stato attivo → ossidazione del semiconduttore), il fenomeno è reversibile!

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

# Bias Stress – caso 1



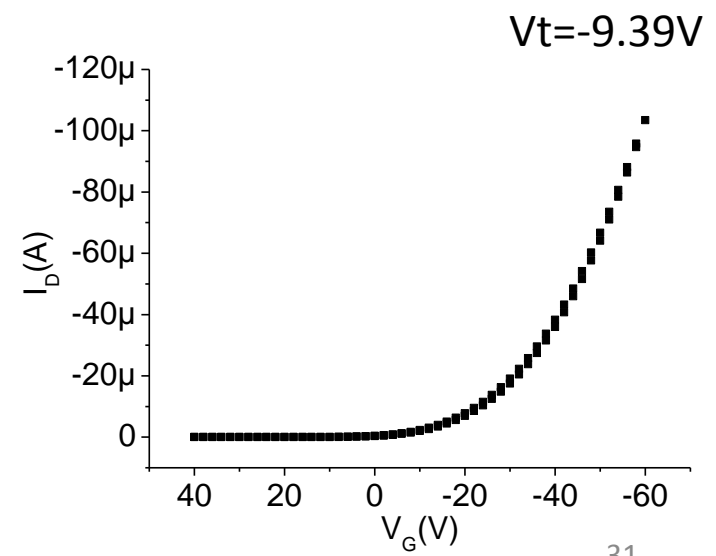
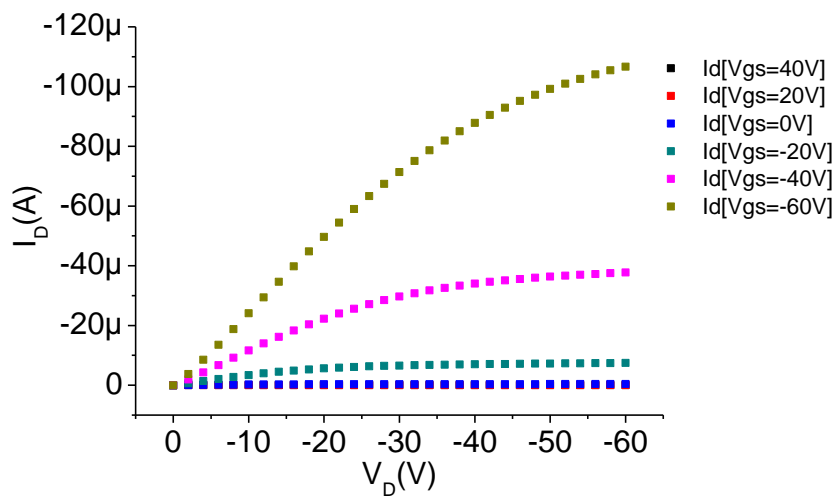
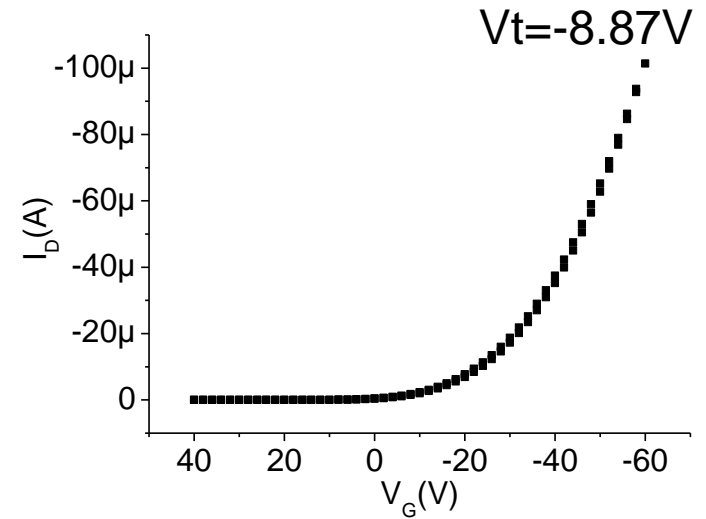
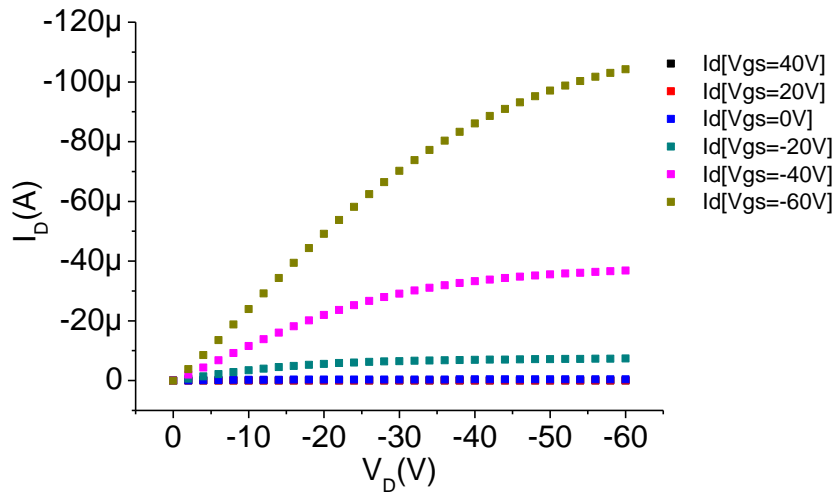
$V_d = -20$   
 $V_g = -10$   
 60 min



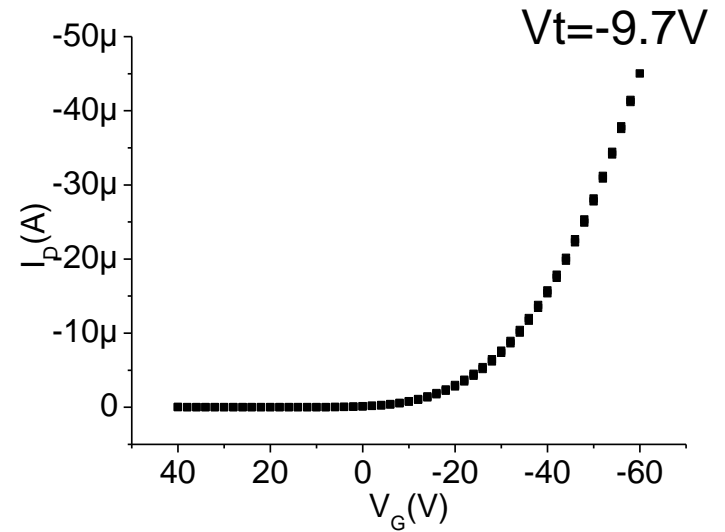
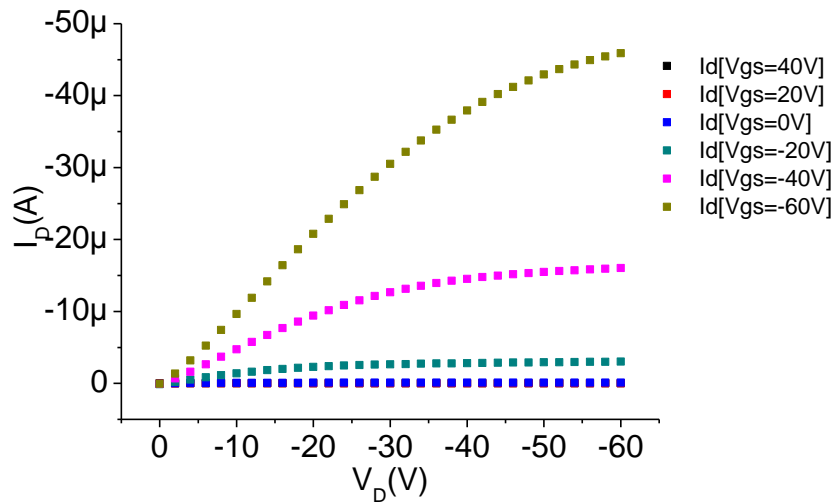
La corrente  
 decresce

$V_t$  shift

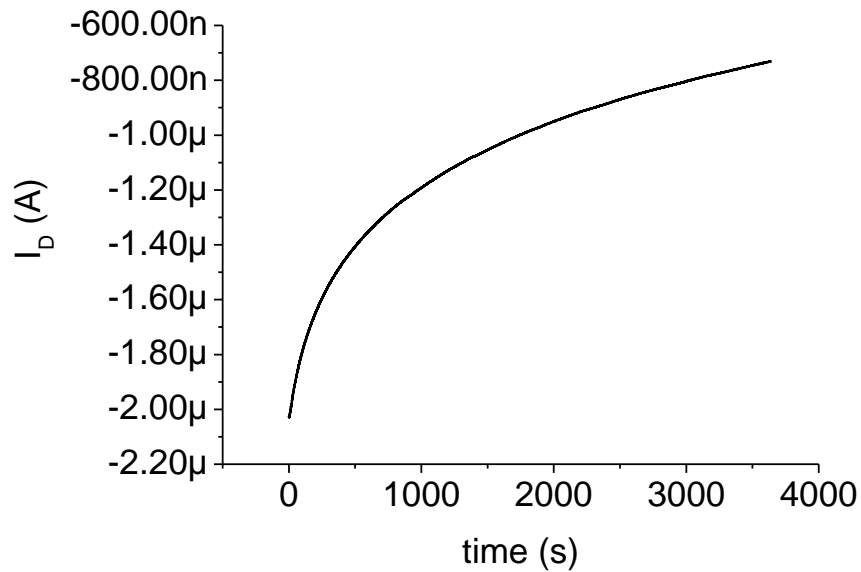
# Bias Stress – caso 1



# Bias Stress – caso 2



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

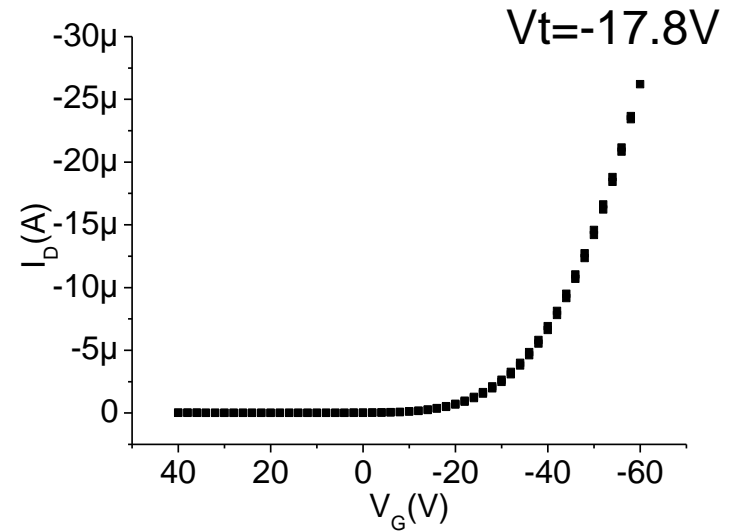
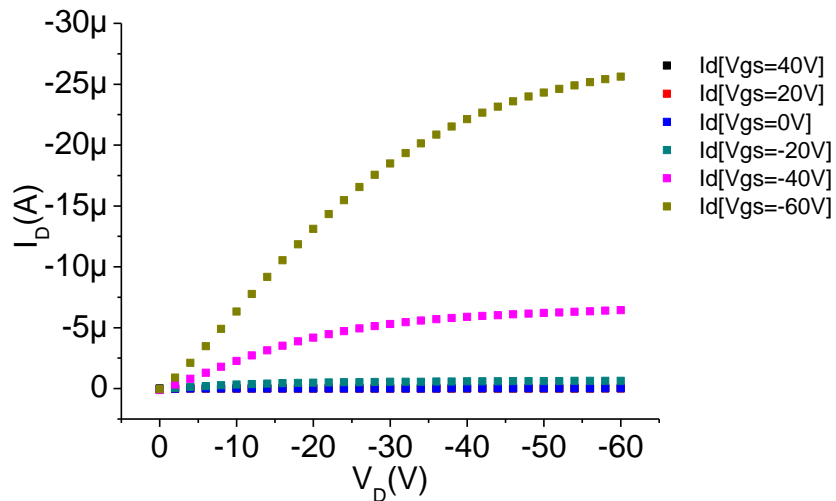


La corrente  
decesce

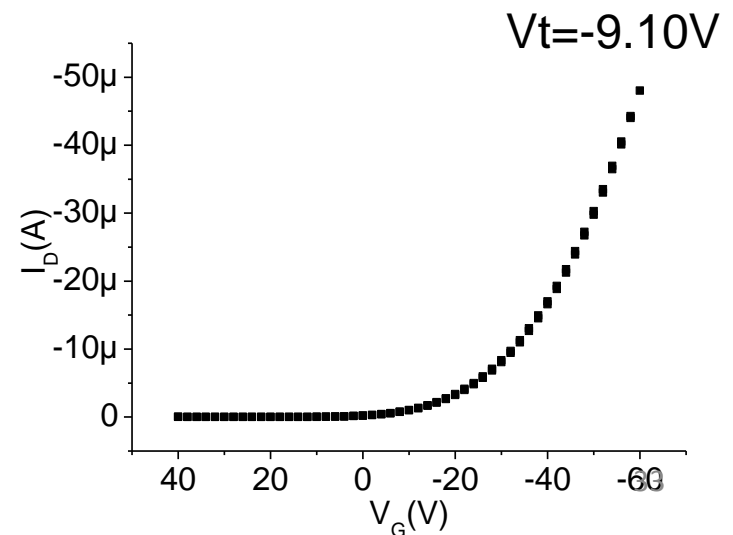
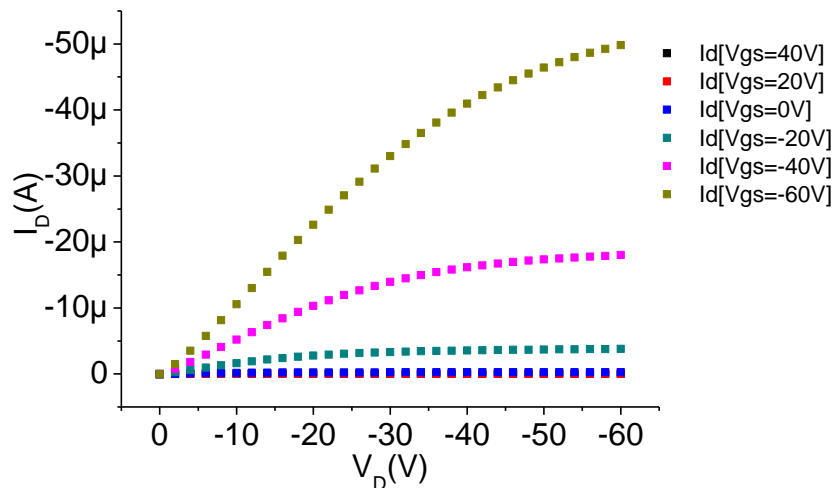
$V_t$  shift



# Bias Stress

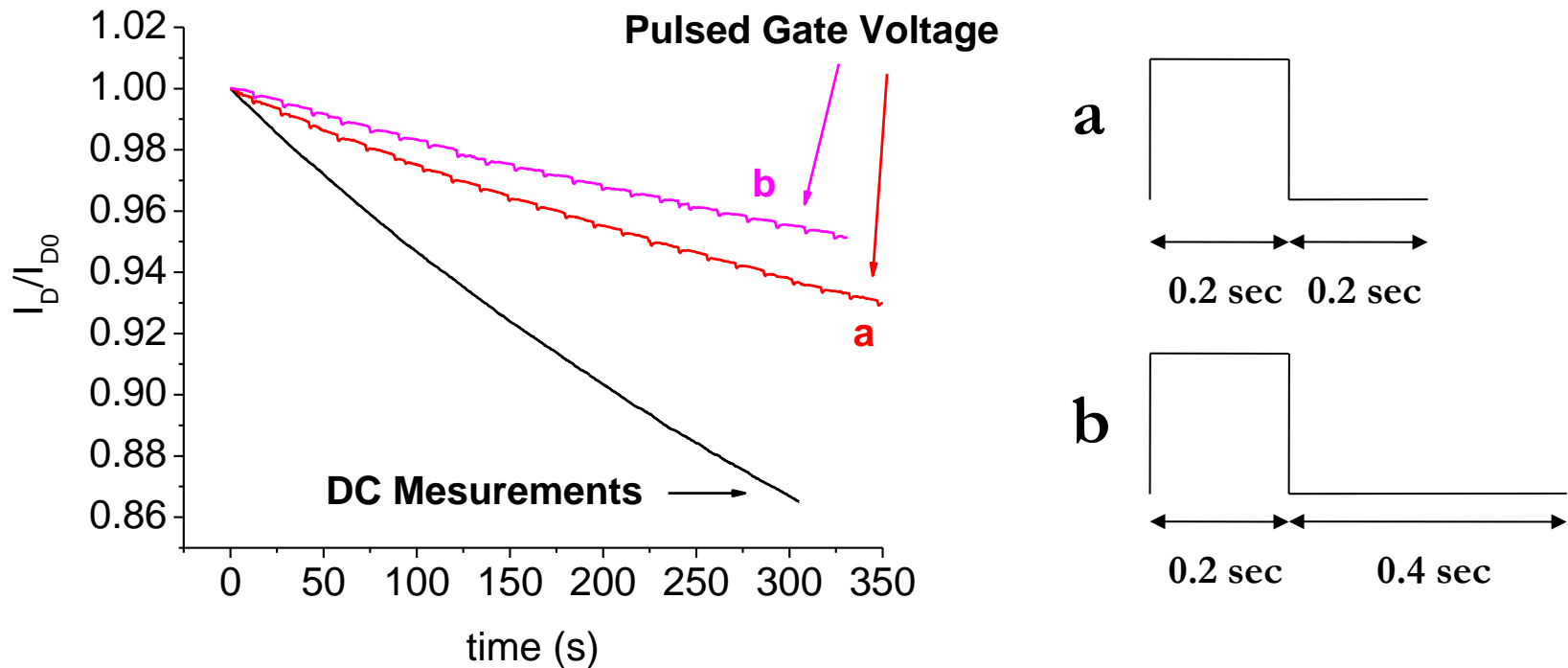


Se applico una polarizzazione positiva al gate ( $V_{GS}=+40$  V per 60 secondi)  $\rightarrow$  detrappolamento!  $V_t$  ritorna al valore iniziale



# Bias Stress

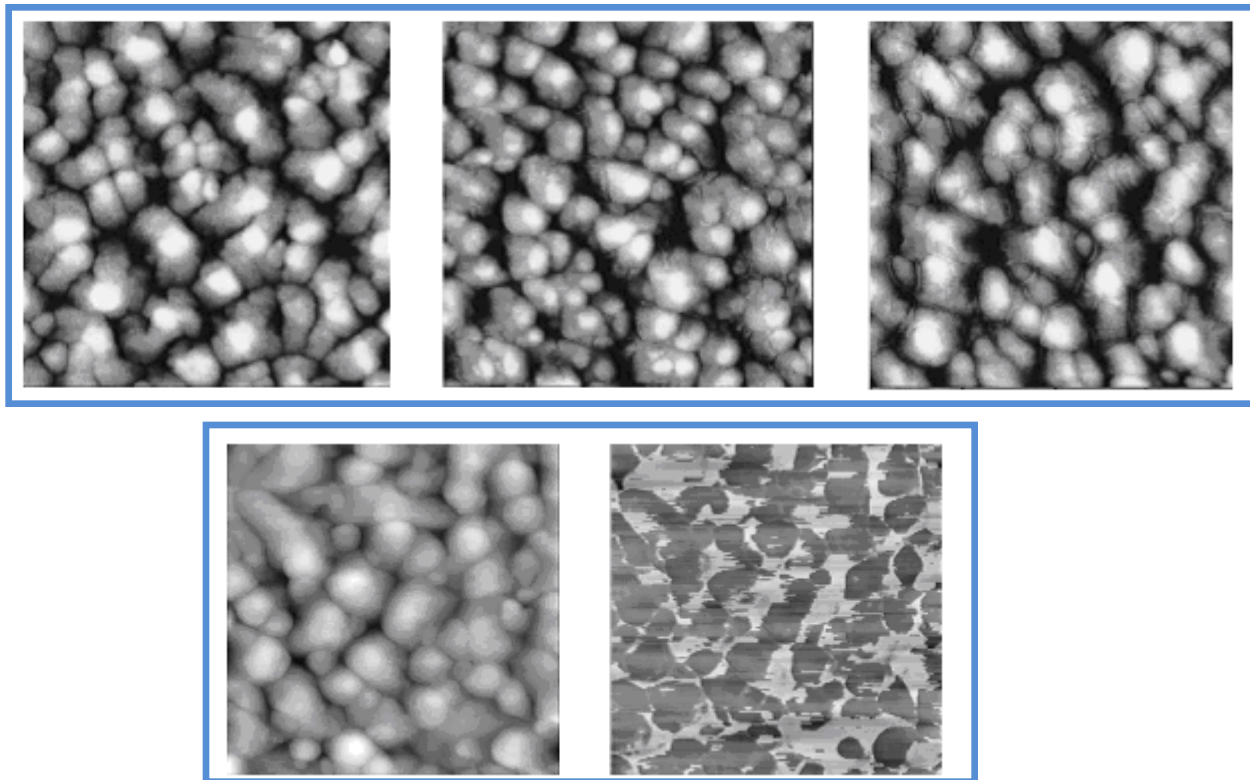
Il fenomeno di bias stress può essere fortemente ridotto applicando una polarizzazione impulsata al gate e settando opportunamente il duty cycle



# 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<sub>2</sub>

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

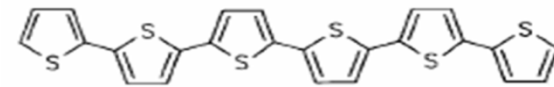
incrementando l'altezza di barriera nel processo di hopping

- *Diminuzione della mobilità*

## Processo irreversibile



Organic semiconductor



6T



PEDOT:PSS



Au



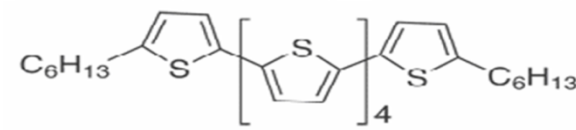
Mylar®



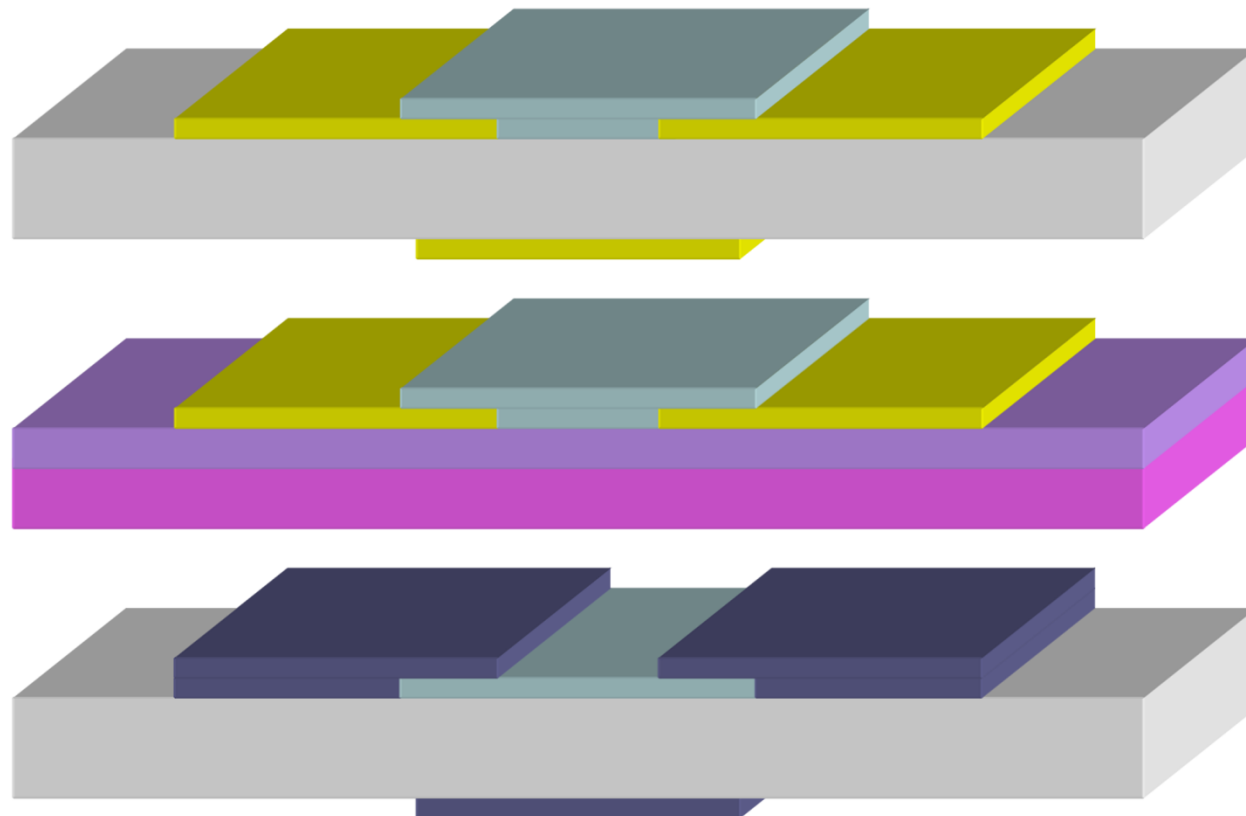
SiO<sub>2</sub>



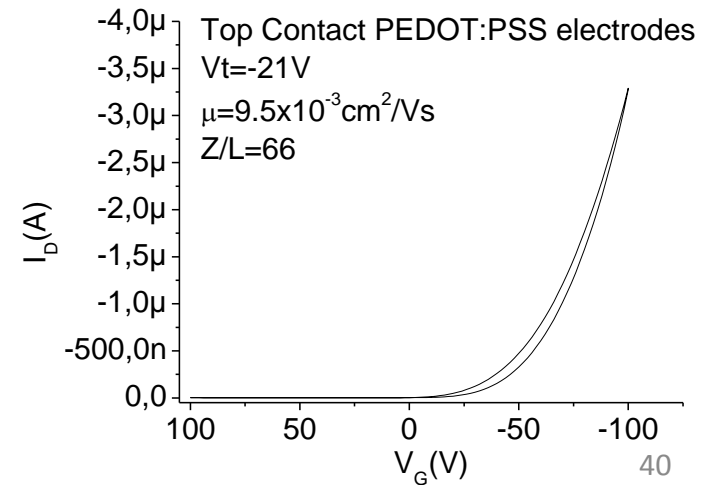
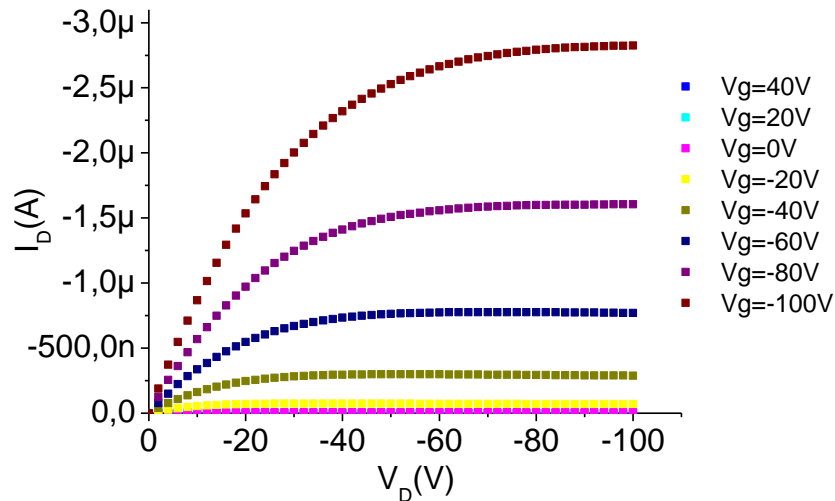
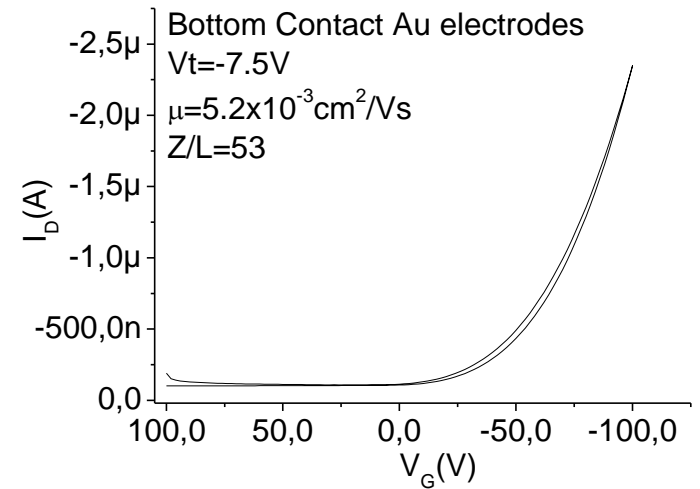
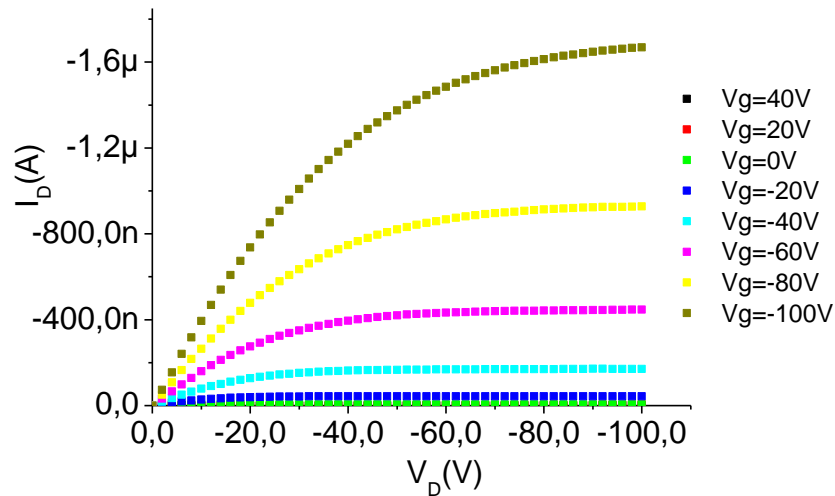
Silicon (Highly doped)



DH6T

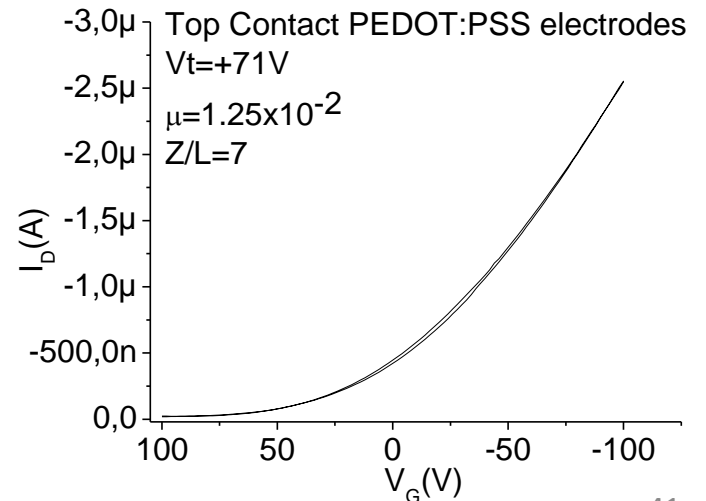
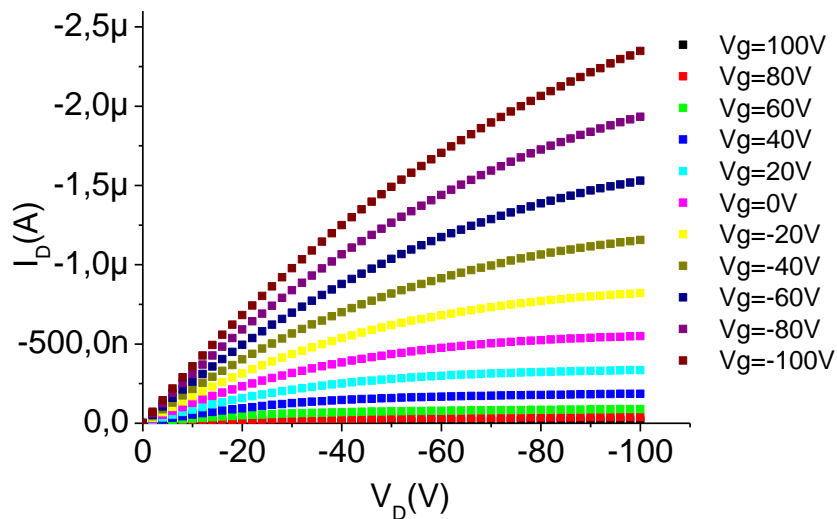
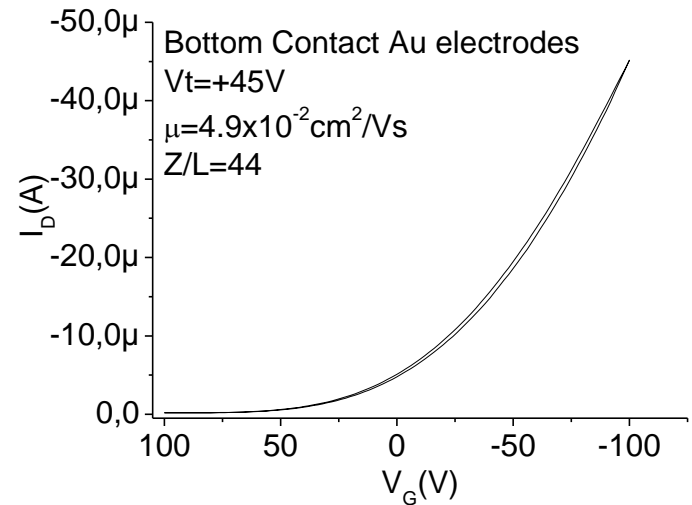
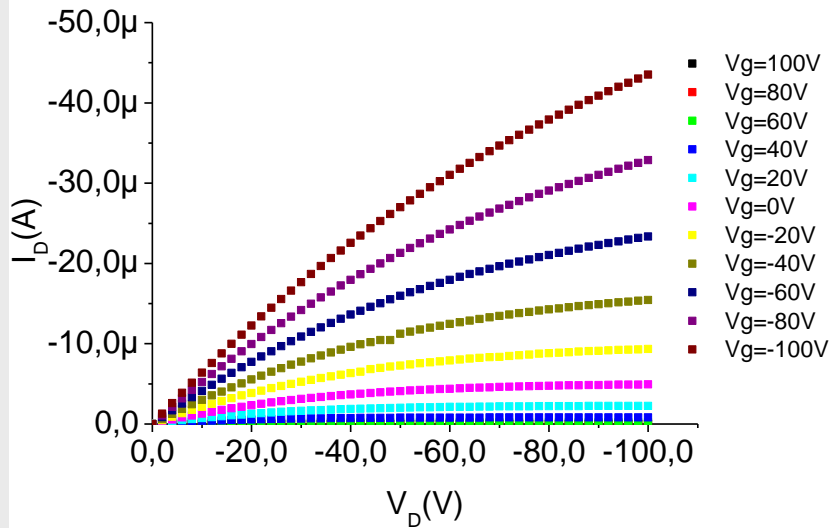


# 6T OFETs on Mylar



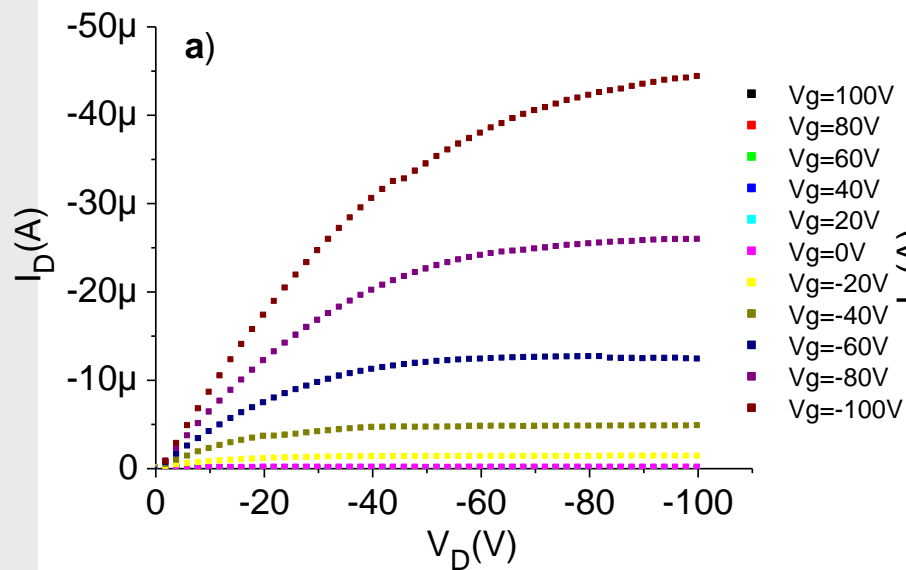


# DH6T OFETs on Mylar

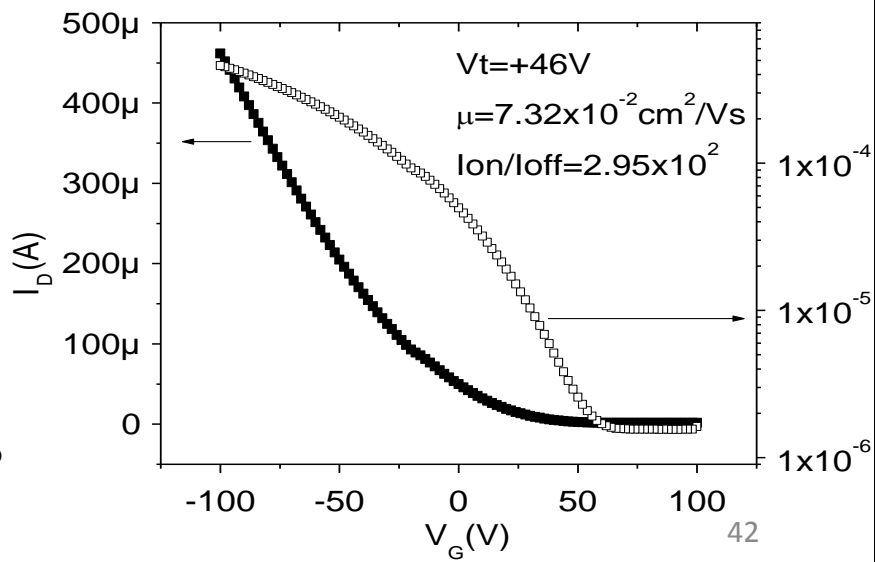
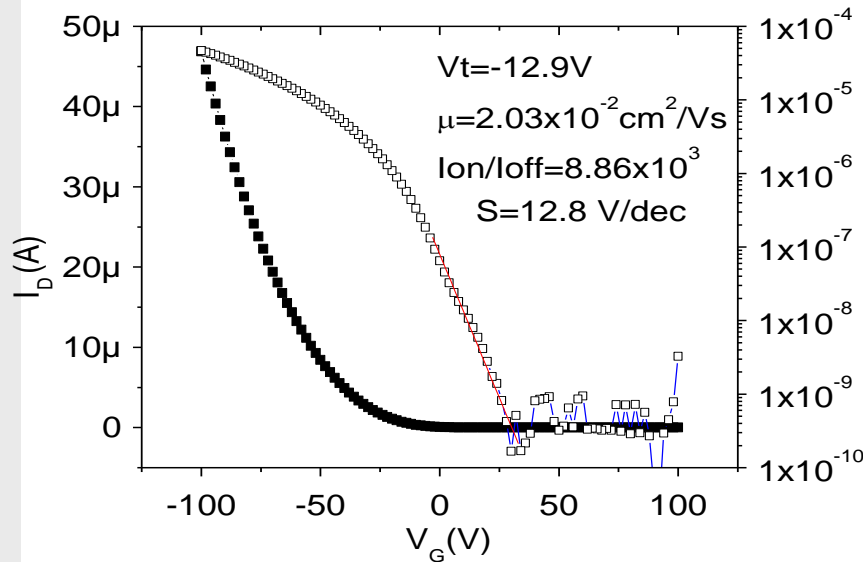
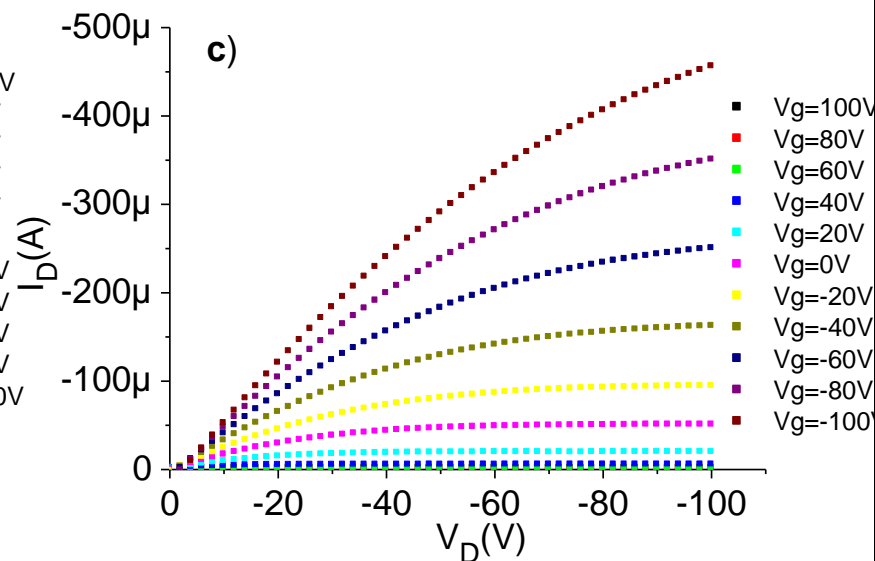


# 6T-DH6T OFETs on Silicon

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

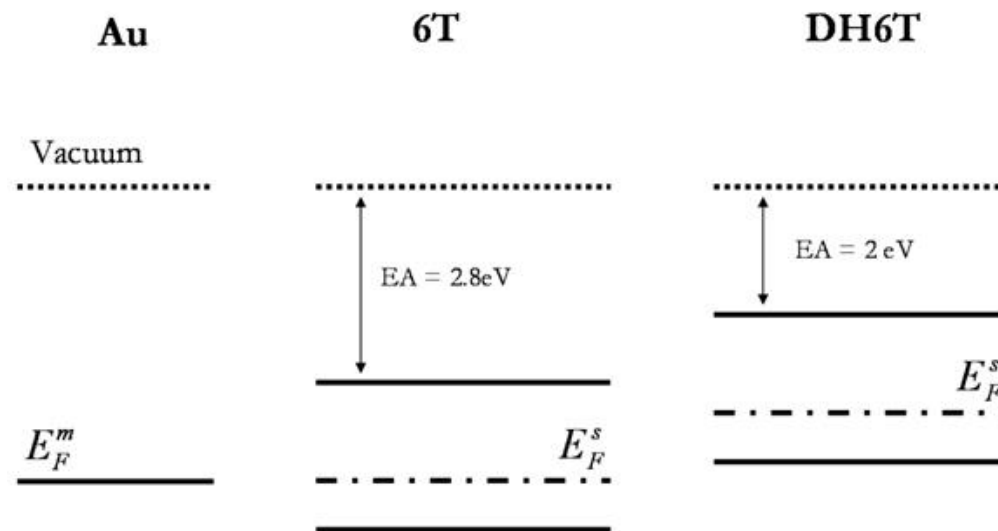
The presence of the alkyl chain as terminal substituents is the only difference between the two materials and has to be responsible for this behaviour.

# Alkyl chain substituents effects

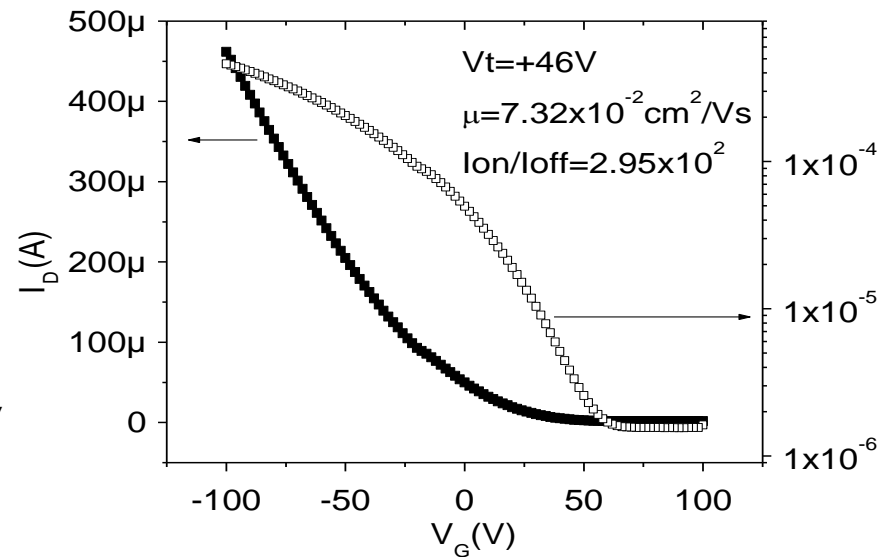
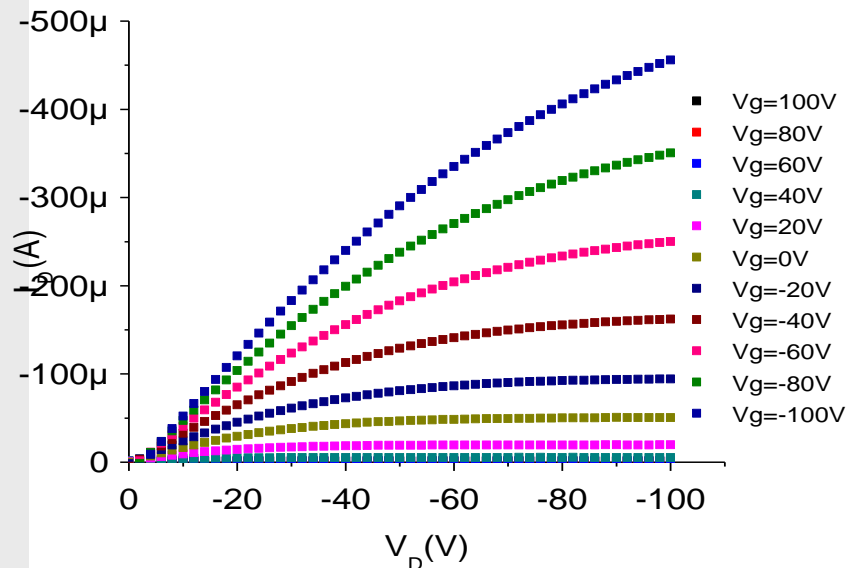
The 0.15 eV lower IE of DH6T results in a **lower hole injection barrier** at the DH6T/electrode interface compared to the 6T/electrode interface.

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.

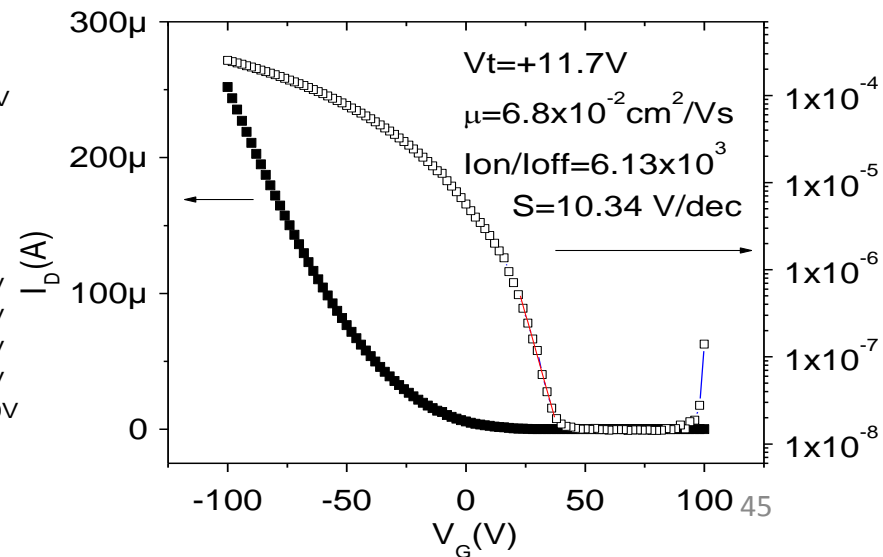
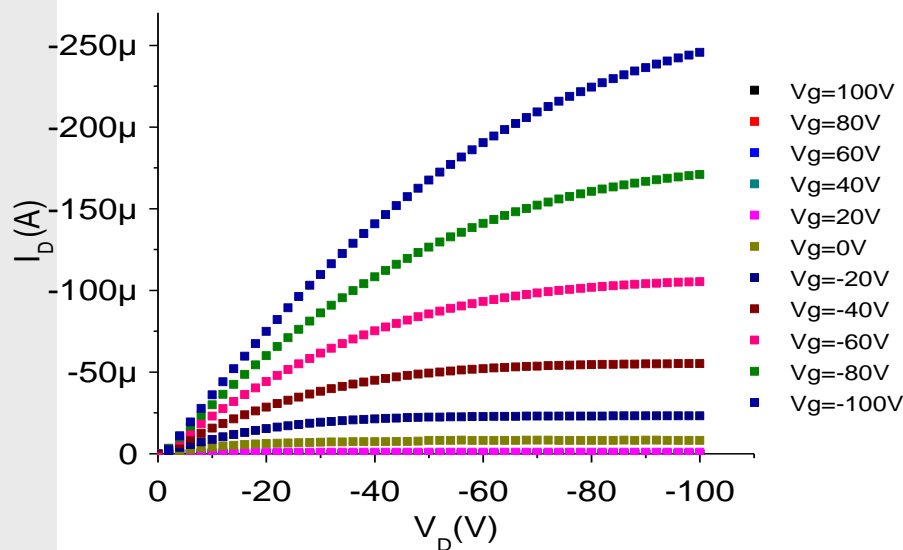
In addition, the lower IE of DH6T implies that **p-type doping by oxygen is more efficient** than for 6T.



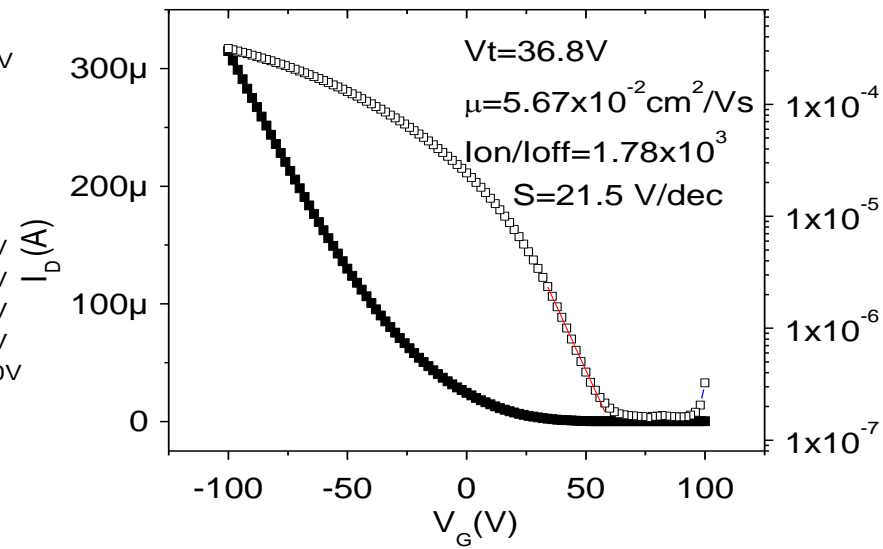
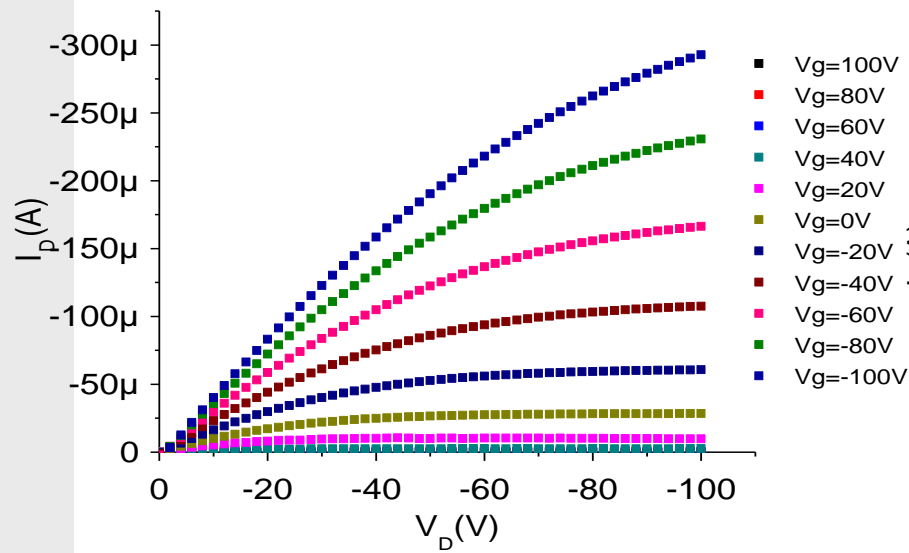
# Oxygen doping process



## Dedoping effect after thermal annealing

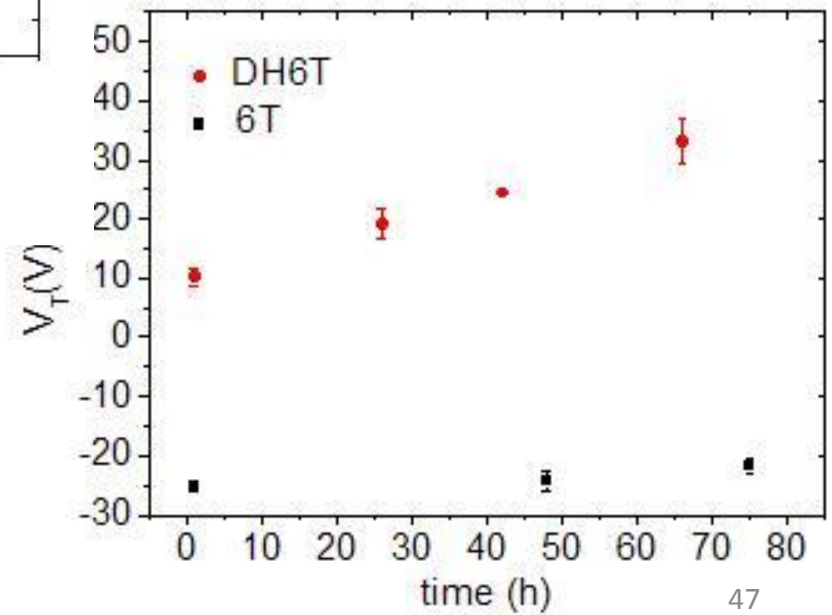
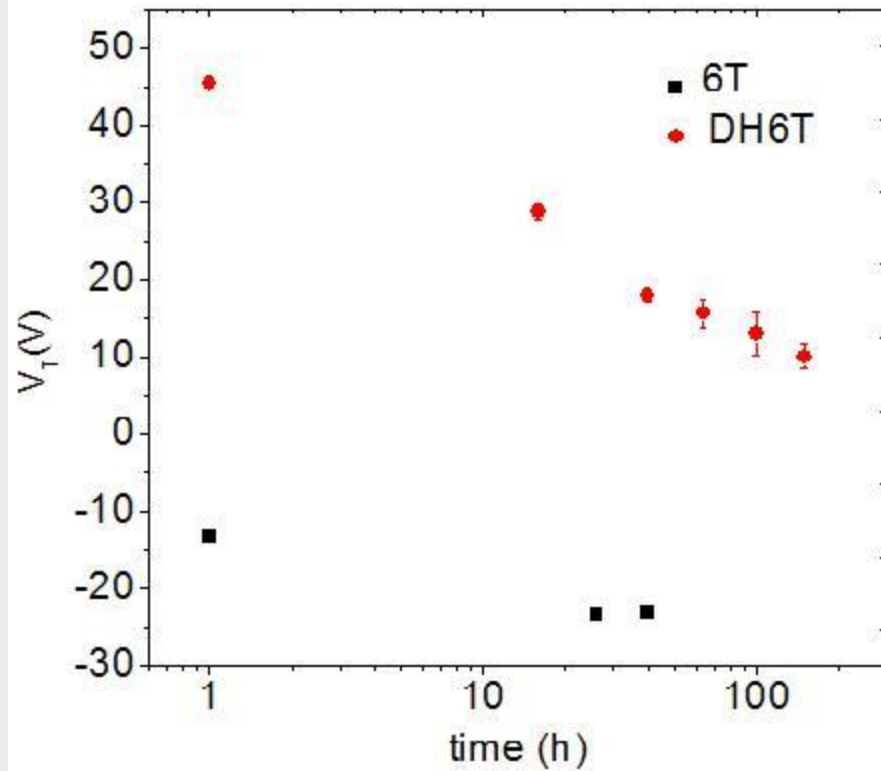


# Oxygen doping process



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.

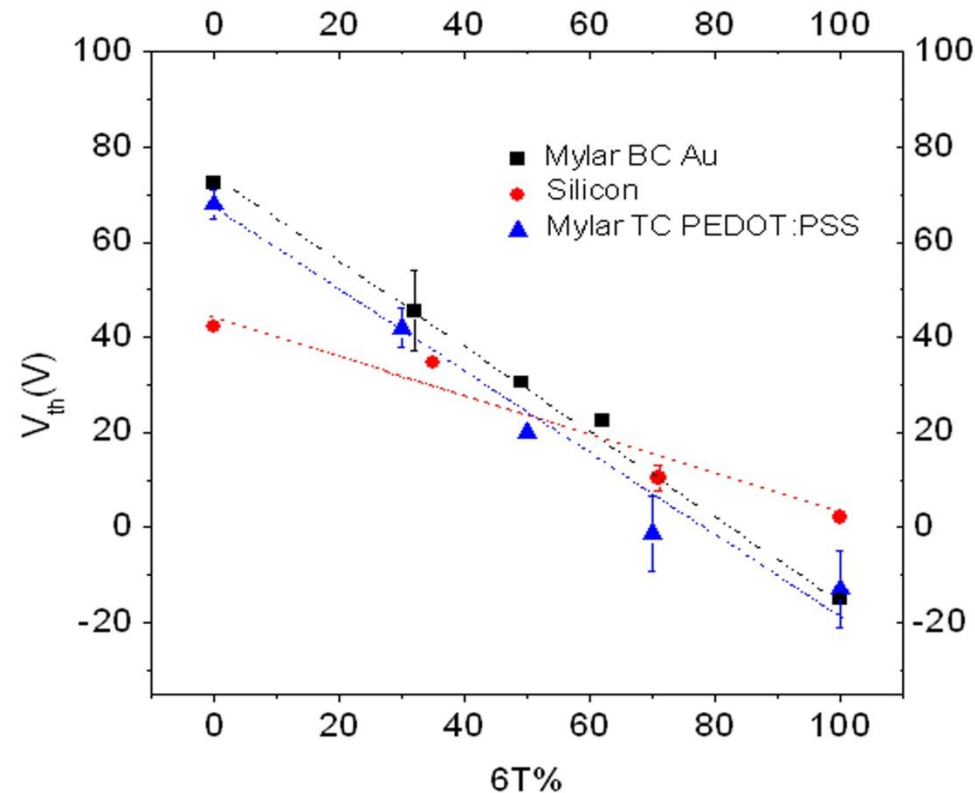
A huge Threshold Voltage shift is visible upon sample annealing in inert gas for both DH6T; moreover, mobility is not significantly affected (within the error bar) and  $I_{off}$  decreases of more of one order of magnitude, again confirming that dedoping is taking place.

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

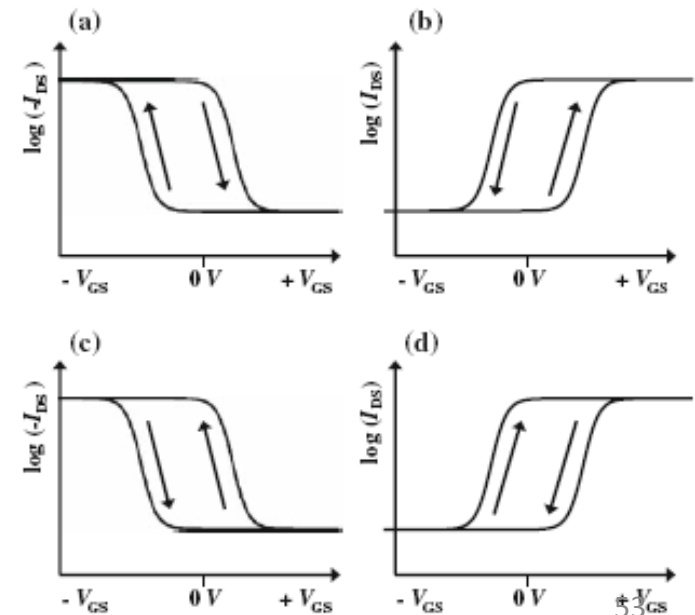
# Fenomeni isteretici

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

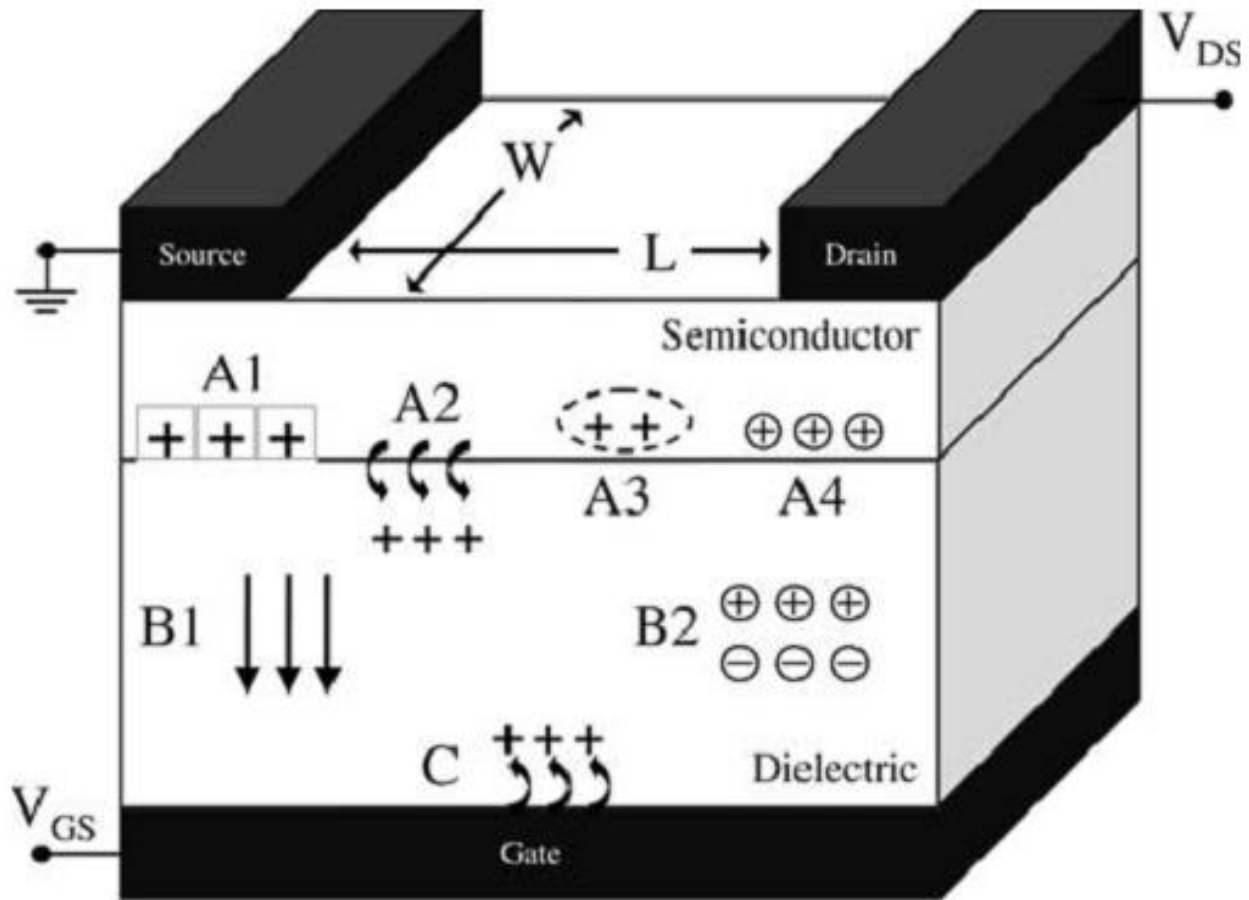
Possono ovviamente succedere differenti casi:

- 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

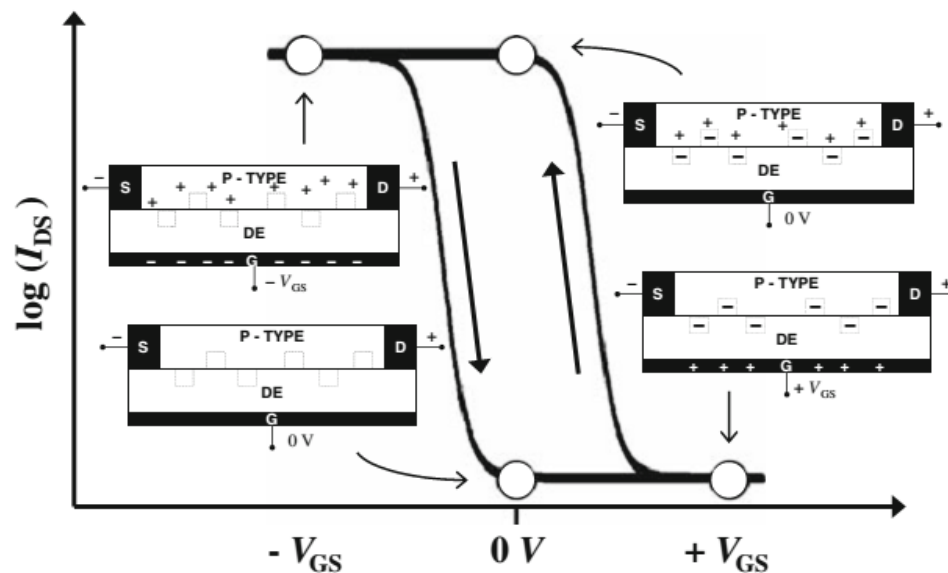
## **(C) Iniezione di carica dal dielettrico al semiconduttore**

# (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



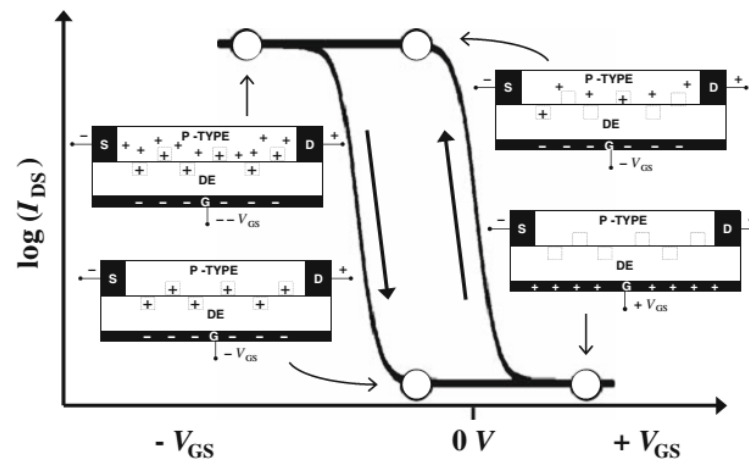
# (A1) portatori intrappolati in prossimità dell'interfaccia isolante/semiconduttore

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

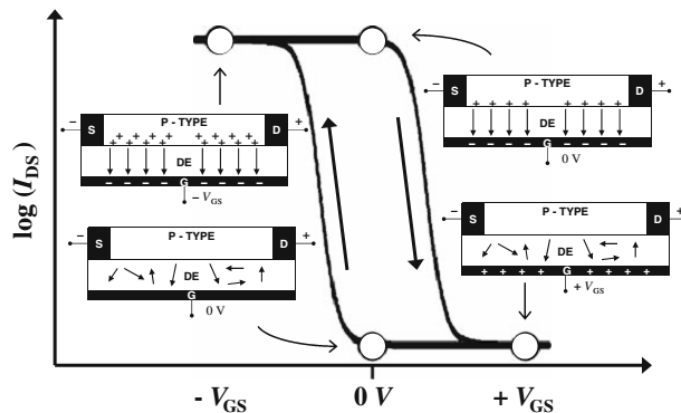
L'isteresi aumenta per basse velocità di misura (sweep rate)

## (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

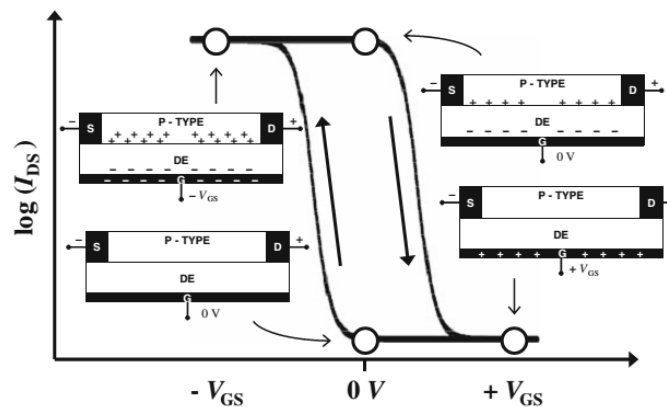
L'isteresi aumenta con l'aumentare dello sweep rate!!

## (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



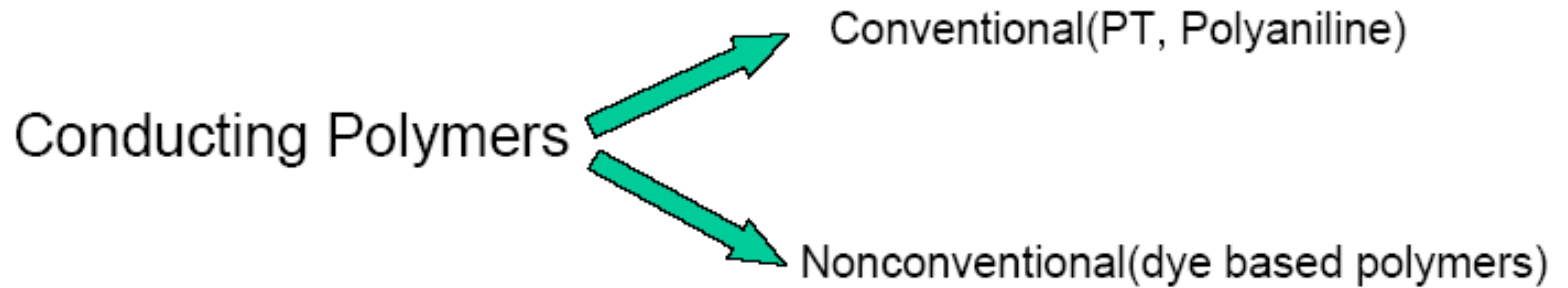
# Tecniche di Analisi della morfologia

**Prof. Piero Cosseddu Ph. D.**

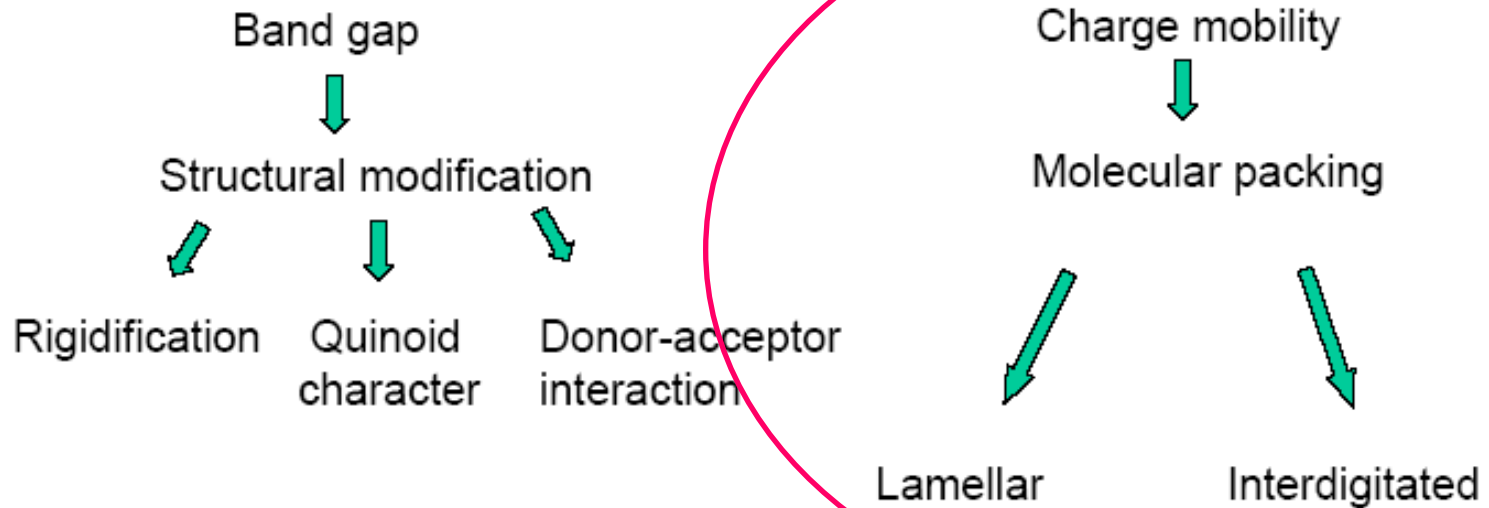
Dept. Of Electrical and Electronic Engineering  
University of Cagliari (Italy)

**Corso di Tecnologie e Dispositivi Elettronici Avanzati**  
**A.A. 2015/2016**

# Trasporto di carica nei semiconduttori organici



Optical and electronic properties of conducting polymers depends upon:





## Proprietà morfologico/strutturali del semiconduttore:

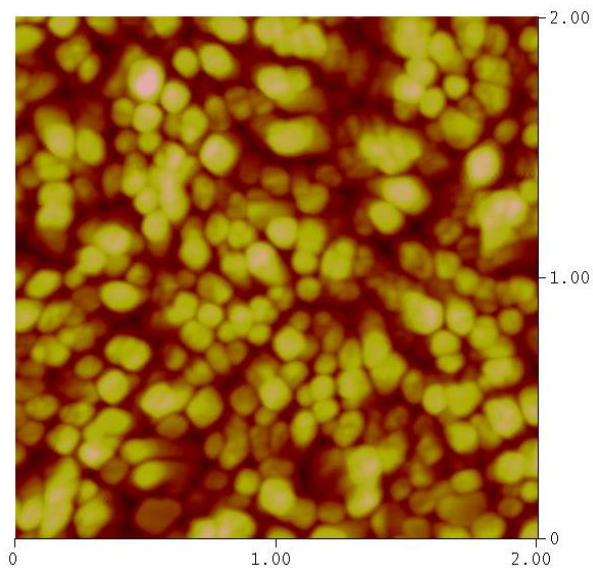
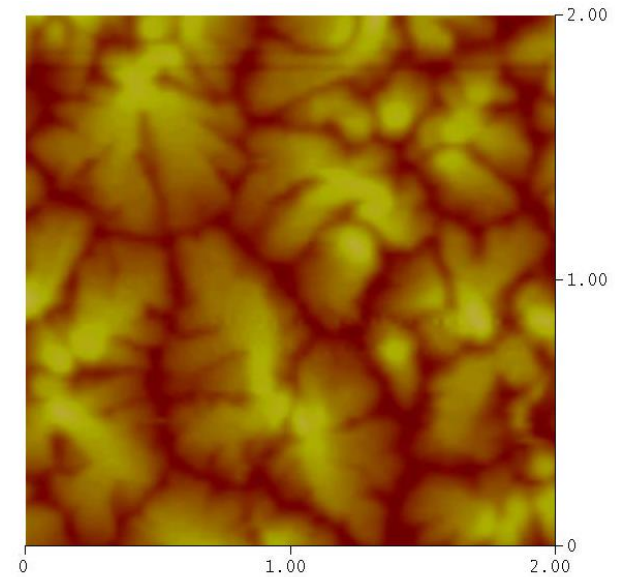
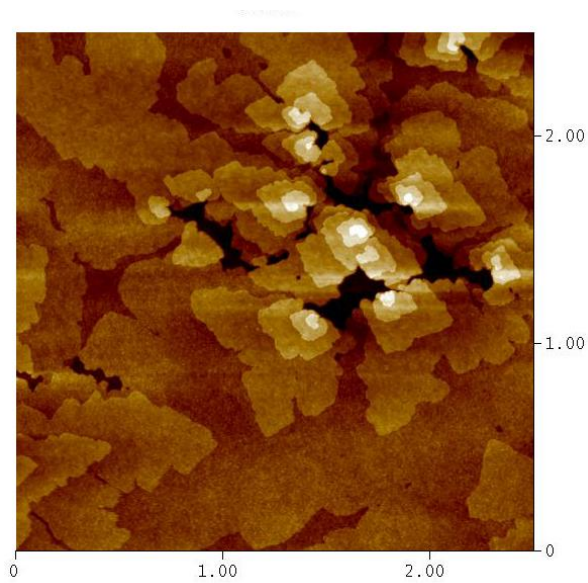
- Basso grado di cristallinità
- Trasporto via hopping
- Assistito dai fononi → Attivazione termica
- Limitato dalle trappole



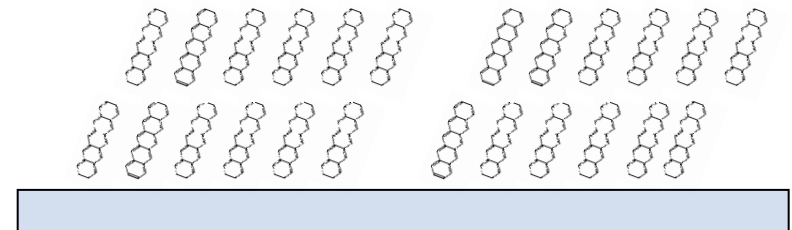
Intrachain    Interchain    Intergrain

- 1) impacchettamento molecolare
- 2) crescita dei domini

# Differenti tipologie di morfologia

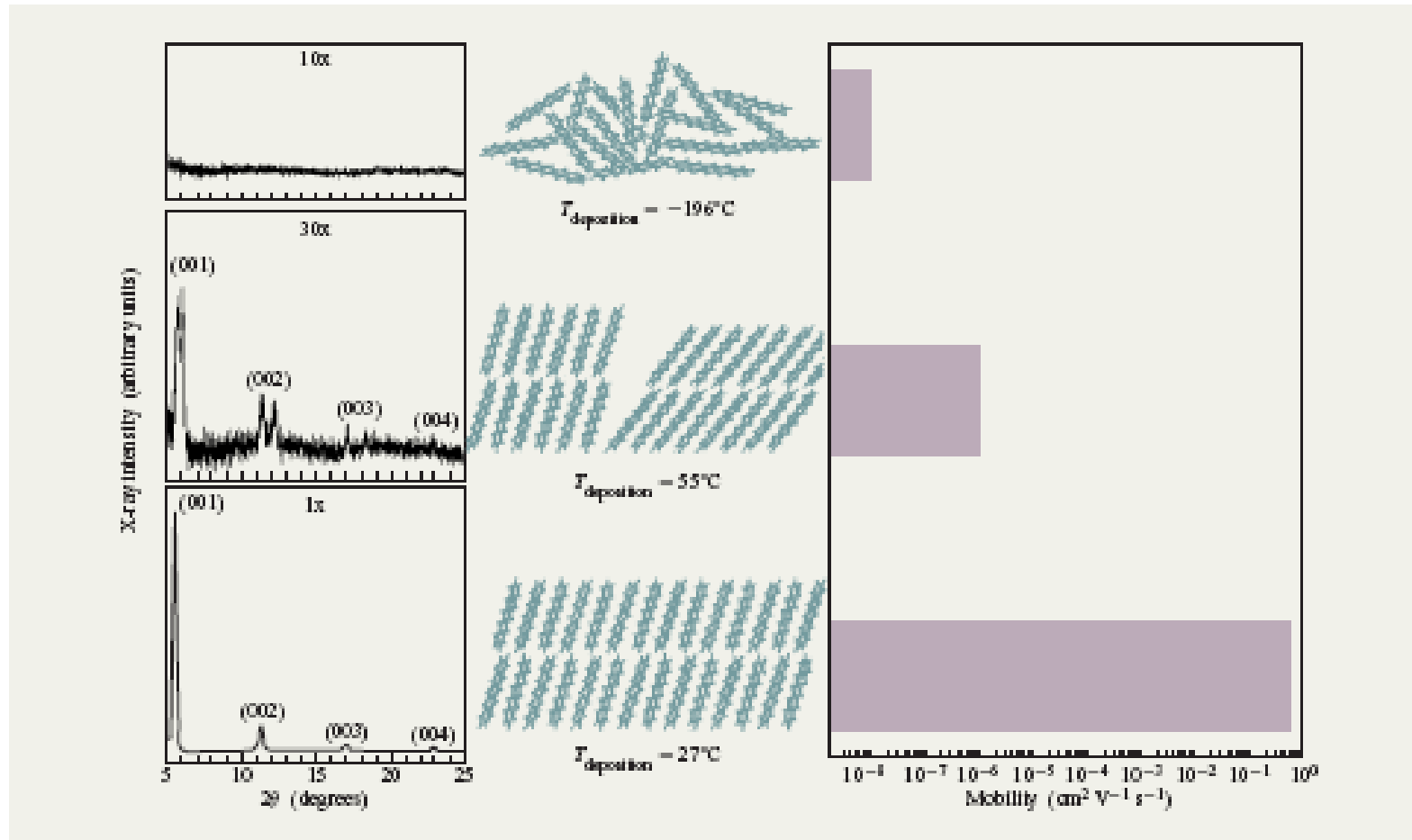


Film policristallini  
Alta densità di trappole



# Morfologia → trasporto di carica

La morfologia influenza notevolmente le prestazioni elettriche del film organico



A large, blue, multi-pointed starburst shape is centered on the slide. Inside the starburst, the text "Come analizzare la morfologia dei film organici?" is written in a white, serif font with a slight drop shadow.

Come analizzare la morfologia  
dei film organici?

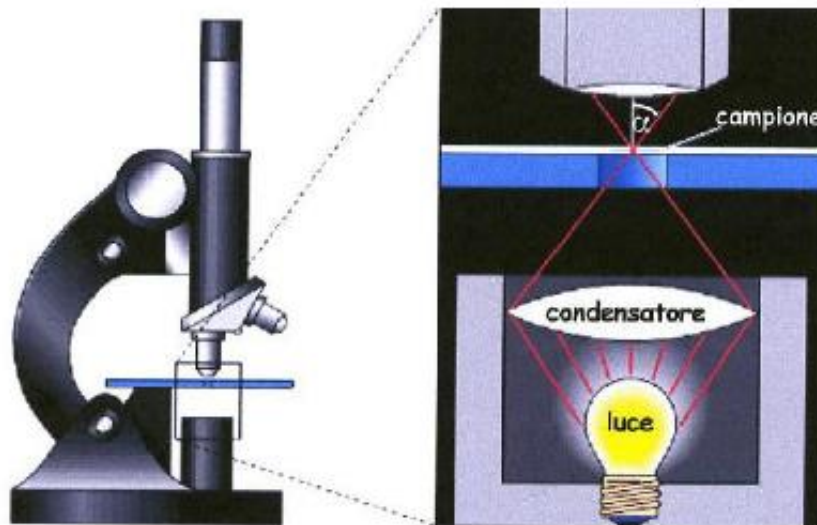
# Analisi morfologica - Strumentazione

	<p><b>SPM</b> Scanning Probe Microscopy</p>	<p><b>SEM</b> Scanning Electron Microscopy</p>	<p><b>FIB</b> Focused Ion Beam</p>
Schema			<p>FIB column</p>
Sonda	<b>Microleva</b>	<b>Fascio elettronico</b>	<b>Fascio ionico</b>
Analisi	<ul style="list-style-type: none"> <li>• morfologia</li> <li>• spettroscopia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• morfologia</li> <li>• spettroscopia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• morfologia</li> <li>• spettroscopia</li> <li>• sezioni</li> </ul>

## La Microscopia Ottica

- Il limite di risoluzione di un microscopio può essere calcolato con la **formula di Rayleigh**

$$R = 0.61 \frac{\lambda}{\eta \sin \alpha}$$



Luce visibile:

Blue  $\lambda = 400\text{nm}$  - Red  $\lambda = 700\text{nm}$



Indice di rifrazione:

$\eta = 1.0$  Aria

$\eta = 1.4$  Olio

Risoluzione  $\approx 0.22\mu\text{m}$

## La Microscopia Elettronica

- Un sottile fascio di elettroni viene usato come sonda al posto della luce

relazione di De Broglie

$$\lambda = h/mv$$

$\lambda$ : Lunghezza d'onda associata alla particella

$h$ : Costante di Plank  $6.63 \times 10^{-34}$  Js;

$mv$ : momento della particella

La lunghezza d'onda dell'elettrone può essere ridotta aumentando il suo momento.

particle	Mass(kg)	Speed (ms <sup>-1</sup> )	Wavelength (pm)
1 eV electron	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^5$	1200
100 eV electron	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^6$	120
10 KeV electron	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^7$	12

# Lunghezza d'onda degli elettroni

La lunghezza d'onda dipende dalla tensione applicata (microscopia elettronica a scansione)

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{m_e \sqrt{\frac{-2q_e \Delta V}{m_e}}} = \frac{h}{\sqrt{-2q_e m_e \Delta V}}$$

Se ora in questa espressione sostituiamo a  $h$ ,  $m_e$  e  $q_e$  i loro valori numerici, otteniamo:

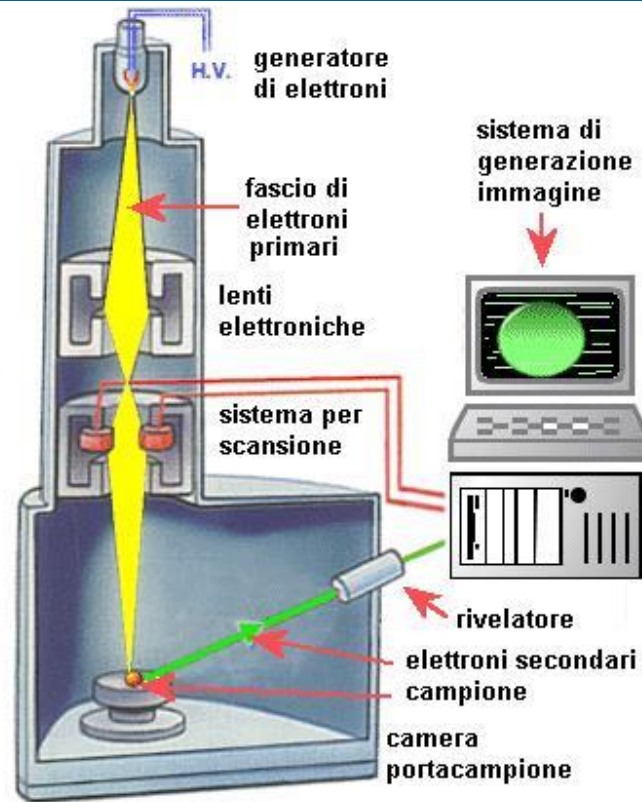
$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \Delta V}} m = \frac{1,23 \cdot 10^{-9}}{\sqrt{\Delta V}} m.$$

Abbiamo così ottenuto la relazione fra la lunghezza d'onda  $\lambda$  associata all'elettrone e la differenza di potenziale  $\Delta V$  cui l'elettrone è sottoposto.

Se la d.d.p. è pari a  $10^5$  volt, come avviene in un microscopio elettronico, si ha  $\lambda = 3,8 \cdot 10^{-12} m$ . Questo valore va confrontato con la lunghezza d'onda della luce di un microscopio ottico (ricordiamo che la lunghezza d'onda della luce varia da  $4 \cdot 10^{-7} m$  a  $8 \cdot 10^{-7} m$ ).



# Strumentazione - SEM



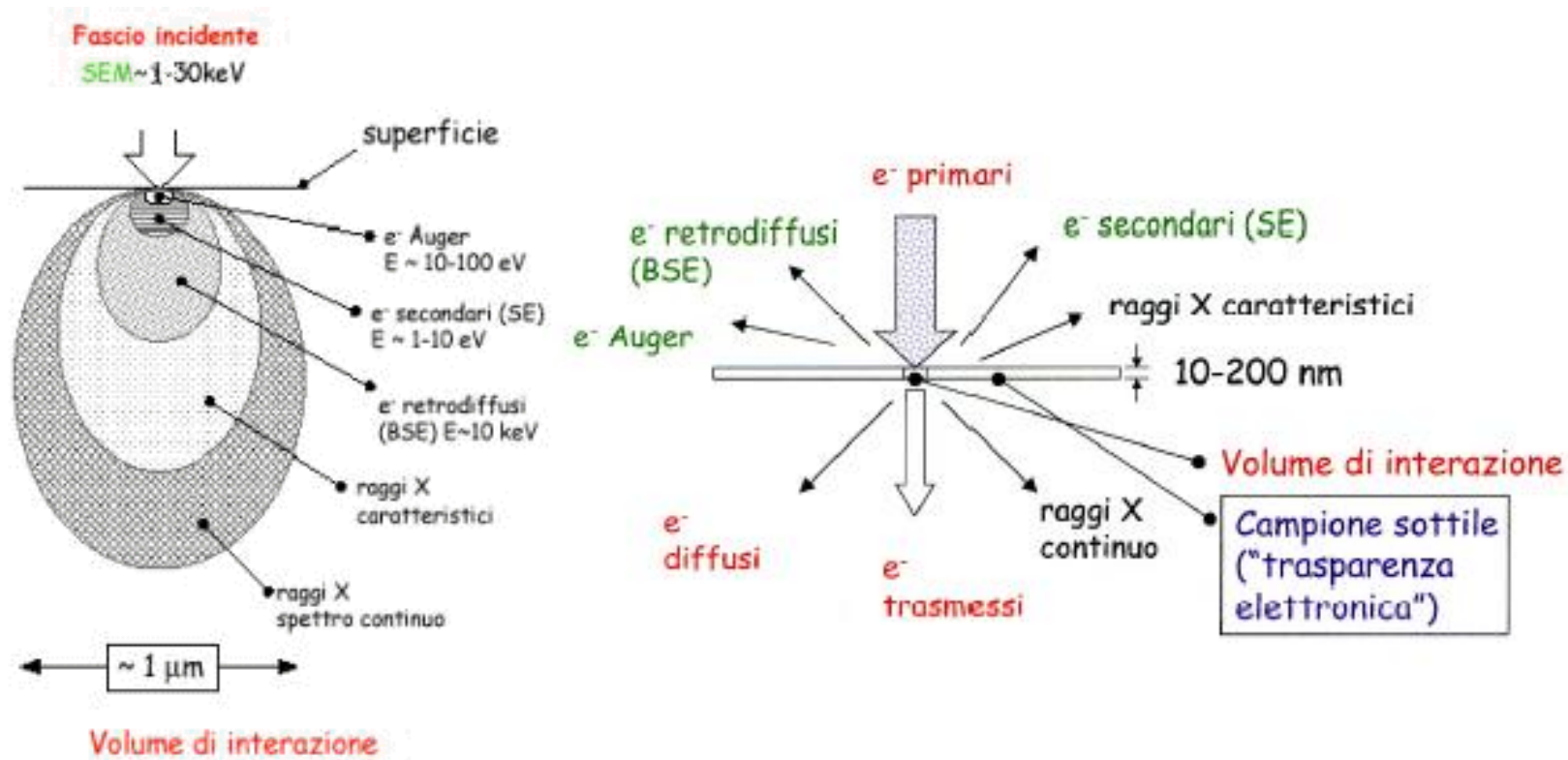
La sorgente emette elettroni per effetto termoionico.

Gli elettroni vengono accelerati da una differenza di potenziale e confinati tramite opportune lenti elettromagnetiche.

La scansione è determinata da un sistema di bobine a campo magnetico variabile.

Un secondo sistema di lenti focalizza meglio il fascio elettronico sul campione.

# Strumentazione - SEM



Un detector attrae al suo interno gli elettroni che escono dal campione e li immette in un tubo a raggi catodici sincronizzato con il fascio elettronico.

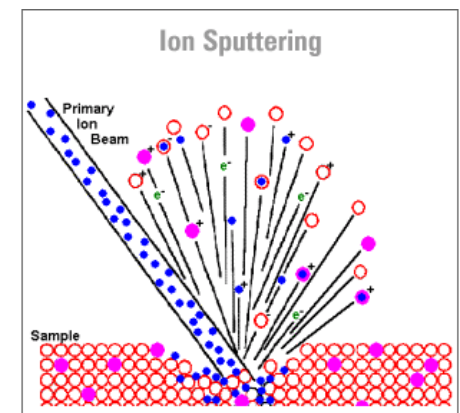
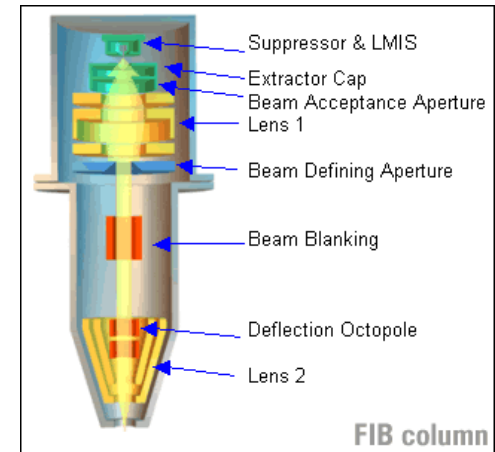
# Strumentazione - FIB

La sorgente è costituita da una punta di tungsteno imbevuta in un metallo liquido (tipicamente Gallio), LMIS

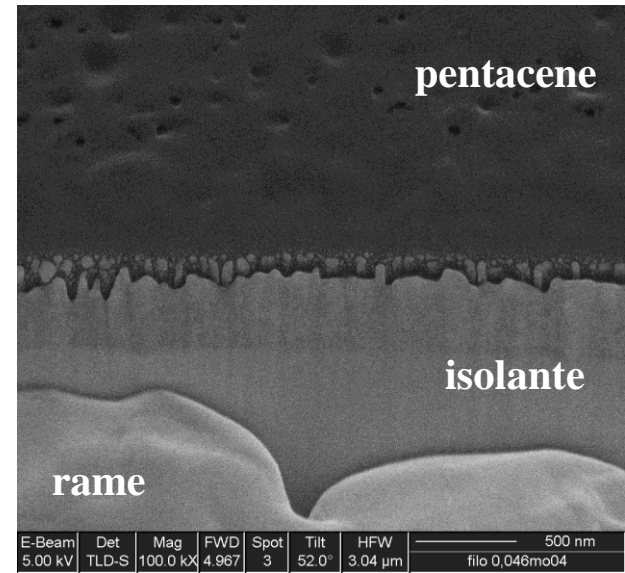
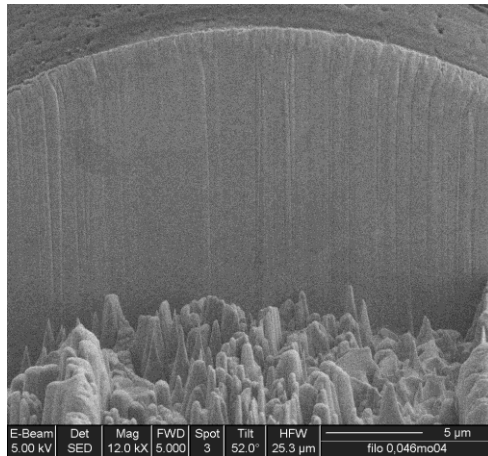
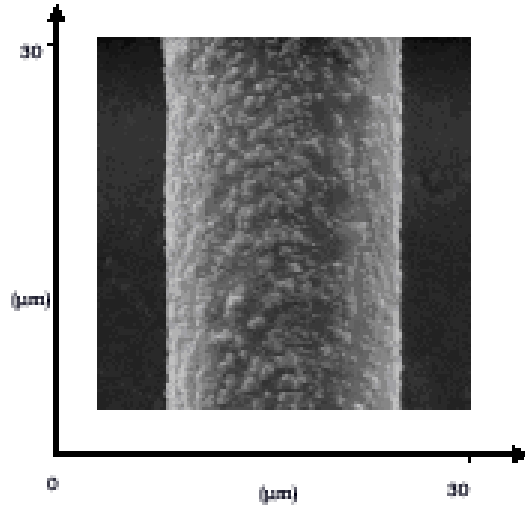
Il sistema di creazione del fascio e di focalizzazione sul campione è identico a quello del SEM

Gli ioni essendo più “pesanti” degli elettroni degradano la superficie del campione

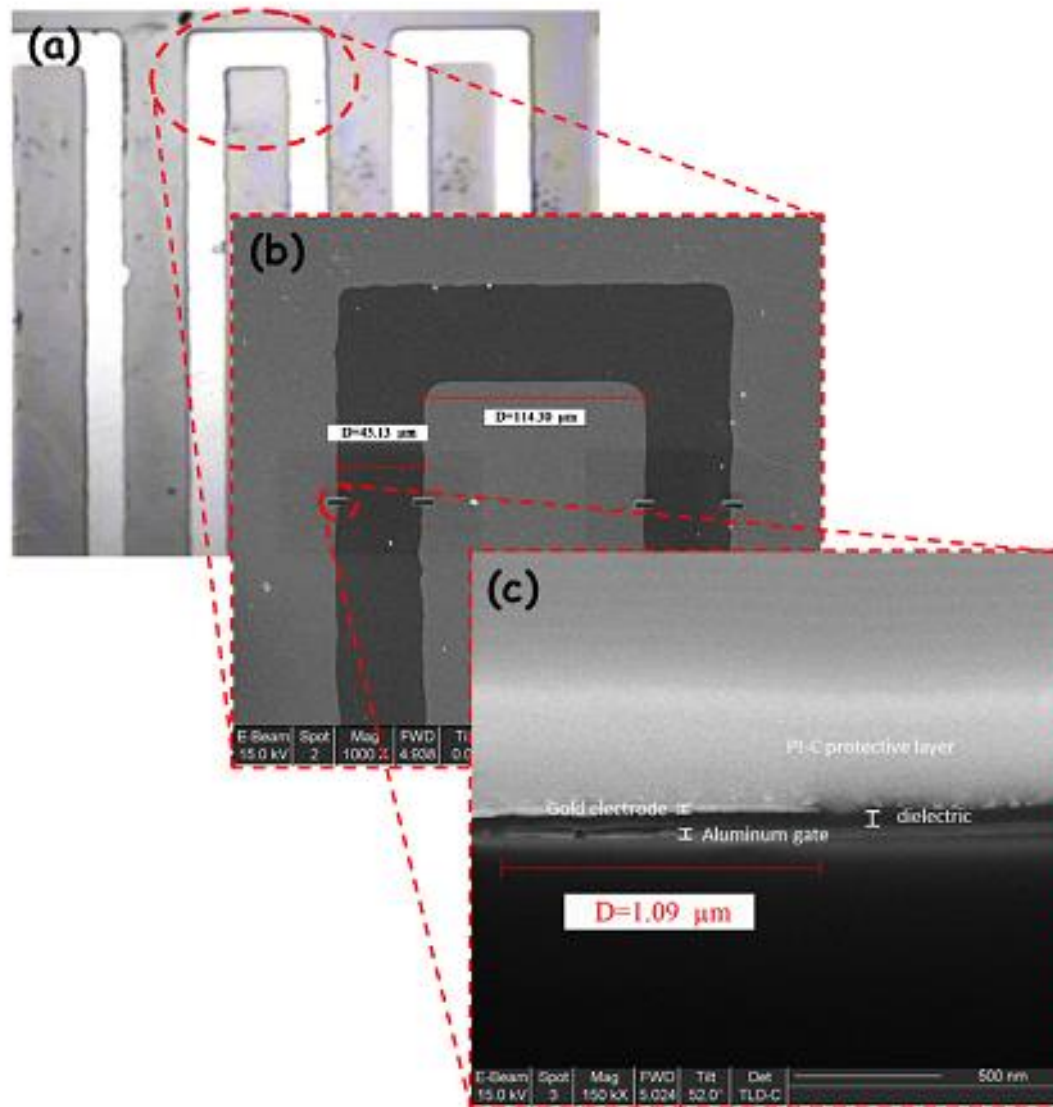
Tale fenomeno è stato sfruttato per la creazione di sezioni nel campione (Milling)



# Analisi in sezione FIB-SEM



# Analisi in sezione FIB-SEM

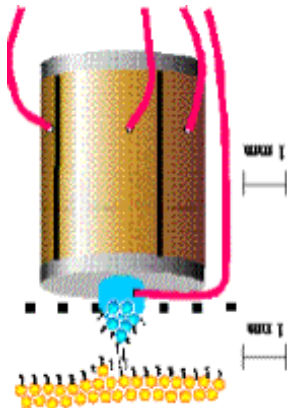


# Microscopia a Sonda

La superficie del campione viene analizzata tramite una sonda

Un **movimentatore piezoelettrico** funziona da trasduttore e serve a muovere il campione rispetto alla punta, o viceversa, nel modo desiderato. Al fine di poter raggiungere la risoluzione atomica esso deve essere in grado di eseguire degli spostamenti con la precisione dell'Ångstrom.

Il segnale ricavato dall'interazione sonda-campione permette di ottenere informazioni sulla morfologia del campione



## Interazione punta-campione:

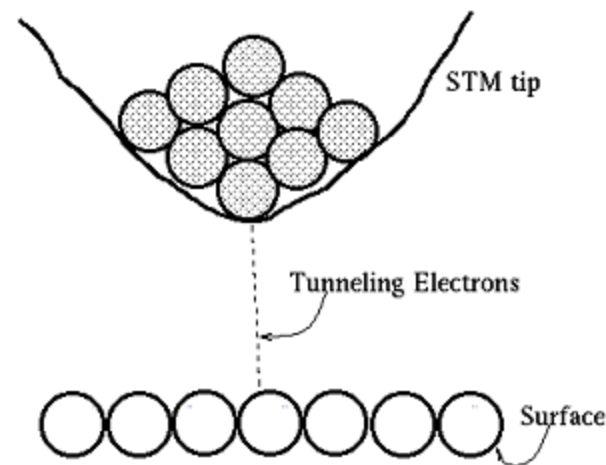
- Corrente di tunneling → Scanning Tunneling Microscopy (STM)
- Forza di interazione → Atomic Force Microscopy (AFM)

# Microscopia a Sonda - STM

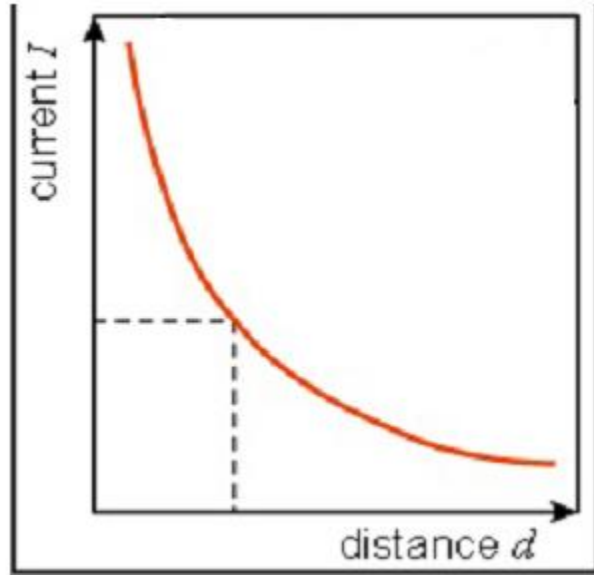
Il microscopio elettronico ad **effetto tunnel** fu il primo modello di microscopio a sonda, inventato da **G. Binnig** e **H. Rohrer** nei primi anni ottanta, con l'intento di studiare la conduttività locale delle superfici.

Il meccanismo si basa sul fenomeno della meccanica quantistica conosciuto come tunneling

The Scanning Tunneling Microscope



# STM – Corrente costante



$$I = K \cdot V \cdot e^{-k \cdot d}$$

$K$  è una costante

$V$  è il voltaggio applicato

$k$  è un'altra costante

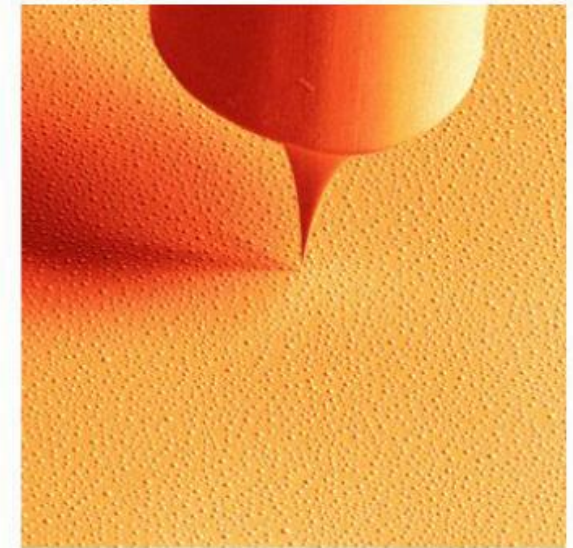
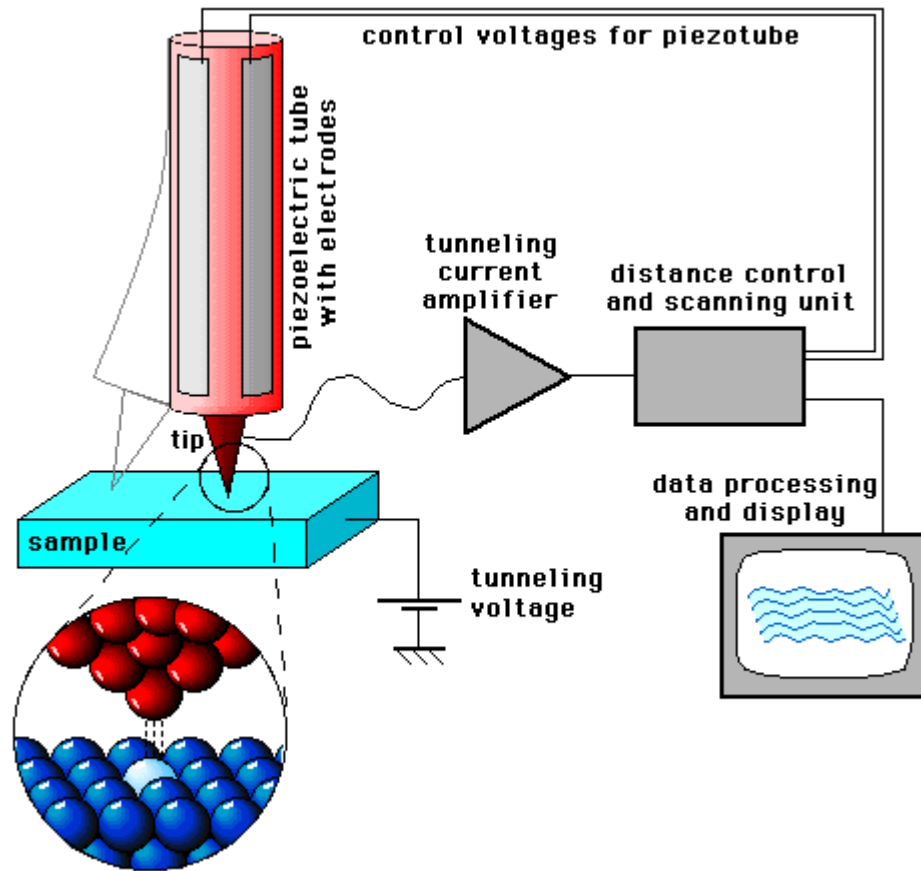
$d$  è la distanza punta-campione

**N.B.** un eventuale aumento della corrente di tunneling potrebbe essere causato non solo dall'avvicinamento della punta al campione, ma anche dalle proprietà elettroniche superficiali del campione in quel punto!!

Due metalli differenti con proprietà morfologiche uguali danno verosimilmente correnti di tunneling differenti!



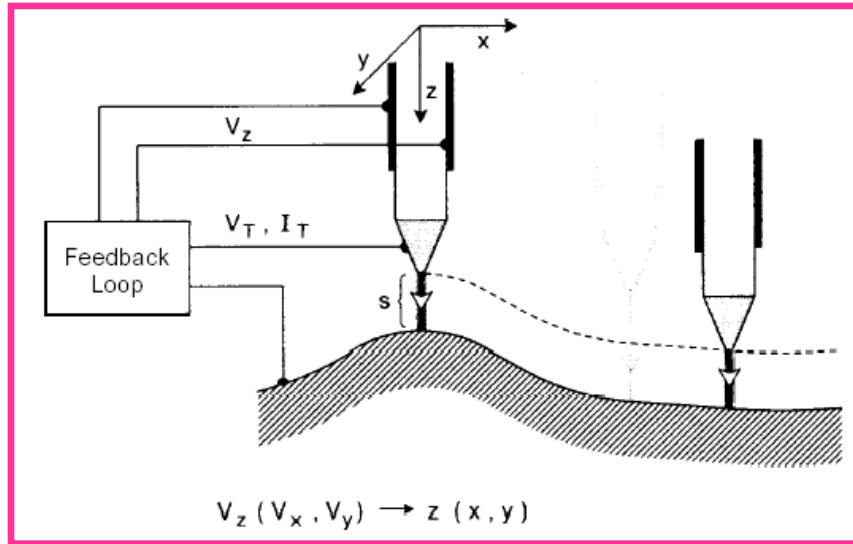
# Microscopia a Sonda - STM



## Modalità di funzionamento:

- Corrente costante
- Altezza costante

# STM – Corrente costante



**Segnale misurato:**

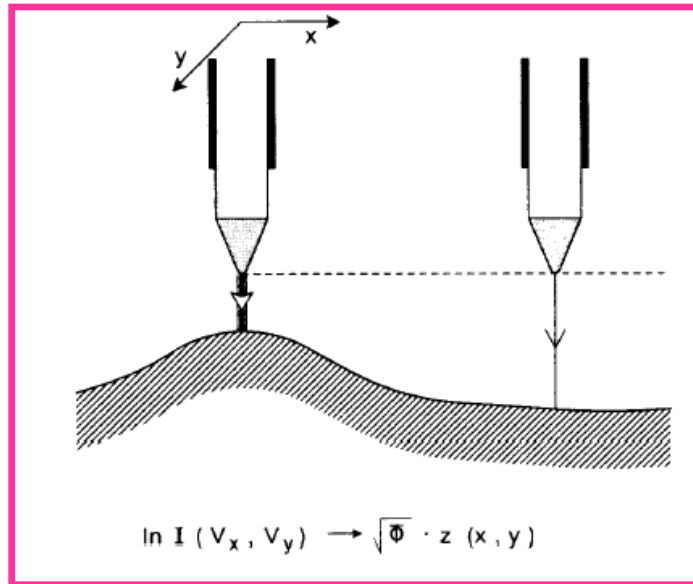
Corrente di tunneling  $I(d)$

Impongo un corrente di tunneling prefissata  $I_x \rightarrow d_x$  Set Point

Se varia  $d$  varia  $I(d)$  e il circuito di retroazione manderà un segnale elettrico al movimentatore piezoelettrico al fine di ricondurlo alla distanza di partenza

Dall'analisi e campionamento degli scostamenti del piezo, è quindi possibile risalire alla topografia del campione

# STM – Altezza costante



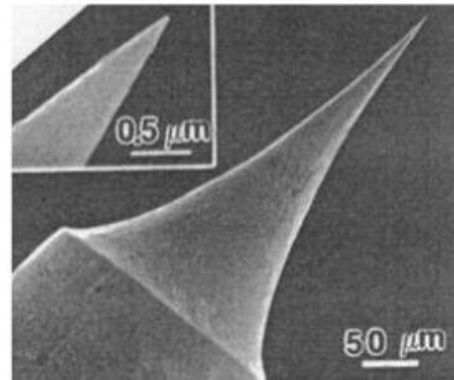
**Segnale misurato:**  
Corrente di tunneling  $I(d)$

Impongo costante la distanza punta campione

In tali condizioni la corrente di tunneling non potrà più essere costante, anzi, è proprio dalle variazioni di corrente che si riesce a stimare la distanza della punta dal campione e quindi ad ottenere delle informazioni topografiche

Uno dei vantaggi principali della microscopia STM è **l'elevata risoluzione.**

Le punte utilizzate hanno raggi di curvatura dell'ordine dei nanometri



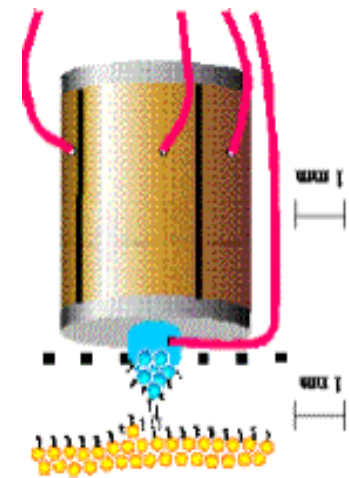
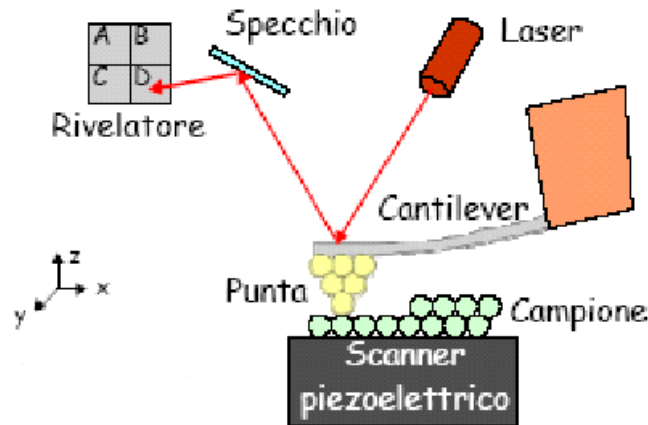
Svantaggi: **il campione da analizzare deve essere conduttivo**, tale tecnica non è ideale per fare analisi su film organici se non per film estremamente sottili depositati su superfici conduttive (Oro, Argento, Grafite)

# Microscopia a Sonda - AFM

Il segnale misurato è la forza di interazione punta campione.  
Tale interazione porta alla **deflessione della sonda**  
Dalla deflessione è possibile ricavare informazioni sulla topografia

**“Modulo” specifico di rivelazione del segnale di deflessione**

Principio di funzionamento di un AFM



Dopo che la misura è stata effettuata in un punto, il piezo sposta il campione (o la punta) nel piano (x,y) per poter effettuare la misura nel punto successivo