

University of Groningen

Colloidal quantum dot field-effect transistors

Shulga, Artem Gennadiiovych

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2019

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Shulga, A. G. (2019). *Colloidal quantum dot field-effect transistors: From electronic circuits to light emission and detection*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

De wetenschappelijke doorbraken in het gebied van de halfgeleiders, dat opkwam in de vroege 19e eeuw, hebben gezorgd voor de meeste, zo niet alle, moderne technologische ontwikkelingen. Dit gebied, dat in het begin van de 20e eeuw als “suïcidaal” werd beschouwd door de lage reproduceerbaarheid en technische uitdagingen, heeft ons het puurste materiaal gebracht dat ooit door de mens is gemaakt: kristallijn silicium. Dit materiaal is de basis van geïntegreerde schakelingen die tegenwoordig voor het gros van de elektronica worden gebruikt en ligt ten grondslag aan de werking van computers en fotosensoren.

De laatste jaren is er veel onderzoek gedaan naar nieuwe elektronische materialen die goedkoper en gemakkelijker te maken zijn dan de traditionele kristallijne halfgeleiders. Quantum dots zijn een belangrijk deel van dit onderzoek vanwege hun simpele synthese in combinatie met het feit dat ze vanuit oplossing verwerkt kunnen worden in krachtige apparaten. Door de sterke absorptie van nabij-infrarood- en zichtbaar licht zouden quantum dots kristallijn en amorf silicium in fotodetectoren kunnen vervangen. Een voordeel van quantum dots is dat hun bandkloof aan te passen is door de afhankelijkheid van de grootte van de nanodeeltjes. Obstakels, zoals de niet-continue fotoluminescentie en de slechte geleidbaarheid, die het gebruik van quantum dots in beeldschermen, fotodetectoren, zonnecellen, veldeffecttransistoren en andere opto-elektronische apparaten nog tegenhielden zijn onlangs overkomen.

Ondanks deze successen in het gebruik van quantum dots in opto-elektronica moet er nog gewerkt worden aan de resterende uitdagingen die inherent zijn aan het materiaal. Tijdens de synthese van colloïdale quantum dots (CQDs) worden deze beschermd met lange alifatische moleculen (liganden) die zorgen voor een stabiele dispersie in organische oplosmiddelen en leiden tot een gepassiveerd oppervlak. Wanneer deze quantum dots in een laag worden aangebracht fungeren de liganden als dielektrische barrières die het ladingstransport door de laag belemmeren. Om ladingsoverdracht tussen quantum dots mogelijk te maken worden de originele liganden vervangen door kleinere eenheden, wat mogelijk is in oplossing of in een al bestaande laag. De passivatie van het oppervlak is echter vaak niet perfect, waardoor defecten aan het oppervlak ontstaan. Doordat de verhouding van oppervlak tot

volume groot is zorgen deze defecten voor een aantal energieniveaus in de bandkloof van de quantum dot-laag. Bovendien is het ladingstransport eenvoudig te beïnvloeden door de omstandigheden waarin de apparaten gemaakt worden, de stoichiometrie van het oppervlak en de aard van de liganden.

Het doel van dit proefschrift is om fundamentele inzichten te verkrijgen over het proces van ladingstransport in quantum dot-lagen en om krachtige opto-elektronische apparaten te maken, zoals veldeffecttransistoren met een dubbele gate, logische poorten, lichtuitstralende transistoren en fotodetectoren.

In Hoofdstuk 2 wordt de eerste quantum dot veldeffecttransistor met dubbele gate geïntroduceerd. Ten opzichte van veldeffecttransistoren met één gate hebben deze minder hysteresis en hogere mobiliteiten voor elektronen en elektronengaten. Het gelijktijdige gebruik van de twee gates geeft een superieure controle over de verschuiving van de drempelspanning en over de polariteit van de loodsulfide CQD veldeffecttransistoren door effectieve beheersing van het geleidingskanaal. Verder toonden we aan dat CQDs volledig bruikbaar zijn voor technologieën met meerdere gates, wat mogelijkheden oplevert voor het ontwerp van op CQD-gebaseerde schakelingen in toekomstige geïntegreerde schakelingen.

De weg naar integratie van quantum dots in deze schakelingen is beschreven in Hoofdstuk 3, in de vorm van de eerste hybride inverter. Deze is gemaakt van transistoren met loodsulfide CQDs als n-type materiaal en enkelwandige koolstofnanobuizen (SWCNTs) als p-type materiaal. Deze combinatie van veldeffecttransistoren met een dubbellaagige gate van polymeren met een hoge dielektrische constante, P(VDF-TrFE-CFE)/PMMA, heeft complementaire karakteristieken die het mogelijk maken om ze in CMOS-achtige elektronica te gebruiken. De inverter is gekenmerkt door zijn sub-1V werking met de hoogst gerapporteerde statische versterking (76 V/V) en ruismarges (80%, berekend volgens het principe van maximum gelijke criteria) voor apparaten die volledig vanuit oplossing verwerkt zijn.

In Hoofdstuk 4 verkennen we de eerste lichtuitstralende veldeffecttransistor op basis van quantum dots (QDLEFET) met een vastestof-gate. We tonen aan dat het mogelijk is om met een enkele transistor nabij-infrarood licht te genereren en stroom te schakelen. De werking van de QDLEFET is state of the art met een elektronmobiliteit van $0.06 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en een aan-uit-verhouding van 104. Bij

kamertemperatuur is de externe kwantumefficiëntie (EQE) van de lichtproductie $1.3 \cdot 10^{-5}$. Om meer inzicht te krijgen in de oorzaak van de relatief lage EQE en in de details van het ladingstransport hebben we elektroluminescentie- (EL) en geleidingsexperimenten uitgevoerd bij lage temperatuur. We ontdekten dat de EL EQE sterk verbeterd bij lagere temperaturen: bij temperaturen lager dan 100 K is deze 1%. De oorzaak van deze verbetering ligt in de afname van de mate waarin excitonen ontbinden. Dit geschiedt via het hopen van ladingsdragers tussen transportenergieniveaus in CQD-lagen met behulp van fononen. Onze argumenten werden versterkt door de geleidingsexperimenten, die aantoonde dat het mechanisme van ladingstransport in loodsulfide CQD-lagen plaatsvindt via Mott-type hopen over variabele afstanden. Daarnaast konden we de aanwezigheid van elektronengatvallen in de bandkloof identificeren; dit is sterk van invloed op het transport van elektronengaten in ambipolaire loodsulfide QDs veldeffecttransistoren.

Na het aantonen van de conceptapparaten in de hoofdstukken 2,3 en 4 laten we in Hoofdstuk 5 zien dat loodsulfide CQDs volledig compatibel zijn met industriële technieken voor opschaling, zoals fotolithografie en nat etsen. We laten voor het eerst zien dat een lithografisch geëtste loodsulfide CQDs-laag gebruikt kan worden als materiaal voor krachtige lichtgevoelige transistoren. Daarnaast ontwikkelen we een methode waarmee we via lithografie de bovenste contactelektrodes kunnen maken, om zo het ontstaan van injectiebarrières tegen te gaan. Voor de eerste keer publiceerden we de kantelfrequentie van de loodsulfide quantum dot veldeffecttransistoren, die bepaald werd op 400 kHz. De transistoren laten ook responsiviteit op nabij-infrarood licht zien, wat aantoont dat loodsulfide CQDs gebruikt kunnen worden als materiaal in opto-elektronische apparaten die werken in het medium frequency-spectrum.

Dit proefschrift toont een set van verschillende apparaten gemaakt met loodsulfide CQDs, samen met de fundamentele beschrijving van optische en elektronische processen die in lagen van deze quantum dots plaats vinden. Onze bevindingen, gecombineerd met die van anderen, suggereren dat CQDs veel potentie hebben om tot commercieel vatbare technologieën te leiden. Hierbij moet vooral worden gedacht aan gebieden waar traditionele halfgeleiders sterke beperkingen hebben, zoals de emissie en detectie van licht in het nabij-infraroodspectrum.

Translated by Bart Groeneveld