VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
CHEMINĖS FIZIKOS INSTITUTAS

Mykolas Tamulis

Trichlor(oktadecil)silano sluoksnio įtakos krūvininkų pernašos anizotropijai organiniuose lauko tranzistoriuose tyrimas

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas

Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos studijų programa

Studentas	Mykolas Tamulis
Leista ginti	2018-06-05
Darbo vadovas	dr. Nerijus Nekrašas
Instituto direktorius	Dr. (HP). Prof. Valdas Šablinskas

Vilnius 2018

Turinys

Įvadas 3
1. Literatūros apžvalga 4
1.1 Krūvininkų pernaša organinėse medžiagose 4
1.1.1 Šuolinė pernaša 4
1.1.2 Daugkartinis pagavimas ir išlaisvinimas (MTR modelis) 5
1.1.3 Krūvininkų judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko ir temperatūros 5
1.2 Organiniai lauko tranzistoriai (OFET) 6
1.2.1 OTFT Struktūra 6
1.2.2 Krūvininkų pernaša OTFT 7
1.3 Saviorganizuojantys sluoksniai 7
1.4 SAM sluoksnio įtaka krūvininkų pernašai 8
2. Eksperimento metodika 9
2.1 Injektuotų krūvininkų ištraukimo tiesiškai kylančia įtampa (i-CELIV) metodas 9
2.2 Pereinamosios srovės kanale kinetikos OFET metodas. 12
3. Bandinių gamybos technologija 14
4. Matavimų rezultatai ir aptarimas 15
4.1 Drėkinimo kampo tyrimas 15
4.2 Krūvininkų judrio matavimas kanalui statmena ašimi 16
4.3 Krūvininkų judrio matavimas kanalo kryptimi. 18
Išvados 21
Literatūra 22

Įvadas

Per pastaruosius trisdešimt metų dėmesys organiniams puslaidininkiams ženkliai išaugo [1]. Organinius puslaidininkius, tiksliau organinius lauko tranzistorius (angl. *OFET*), tikimasi naudoti kur reikalinga kuo pigesnė elektrinių prietaisų pramoninė gamyba, pavyzdžiui lanksčių ekranų ar įvairių jutiklių gamyboje. Šiuolaikiniai organiniai tranzistoriai pasižymi didesniu krūvininkų judriu nei jų atitikmuo - amorfinio silicio prietaisai. Organinės technologijos suteikia galimybę plėtoti gamtai nekenksmingus, didelio ploto prietaisus, pritaikant spausdinimą dideliais kiekiais ant plono plastikinio padėklo. [2].

Organiniuose lauko tranzistoriuose krūvininkų judris viršija $1 cm^2/Vs$, tačiau jų parametrai stipriai priklauso nuo plonojo sluoksnio morfologijos bei organinio puslaidininkio-dielektriko sąlyčio. Organiniuose lauko tranzistoriuose krūvio pernaša vyksta pirmuose puslaidininkio monosluoksniuose, kurie išsidėstę arti užtūros dielektriko. OFET parametrai priklauso nuo dielektriko paviršiaus kokybės, kadangi organinio puslaidininkio sluoksnio formavimuisi ant dielektriko įtaką daro paviršiaus nelygumai, jo hidrofiliškumas, laisvi cheminiai ryšiai bei prisijungusios priemaišos [3].

Darbo tikslas. Paveikti organinės medžiagos molekulių ir jų kompleksų išsidėstymą sluoksnio gamybos metu naudojant trichlor(oktadecil)silaną (OTS) bei ištirti šio pasluoksnio įtaką krūvio pernašai pagamintuose lauko tranzistoriuose.

1. Literatūros apžvalga

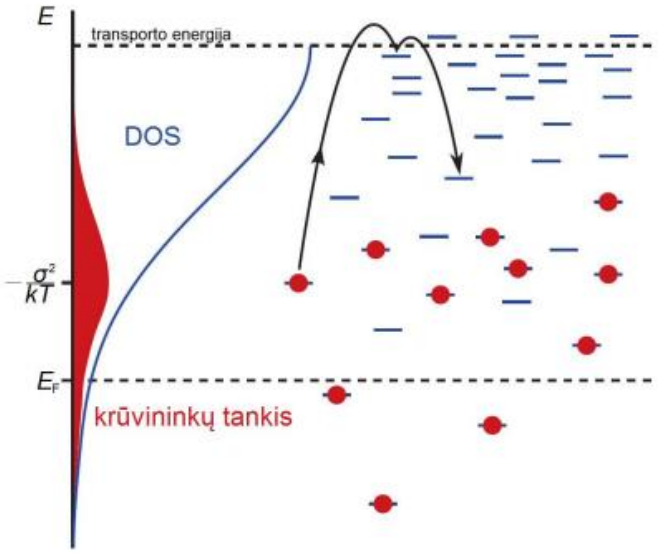
1.1 Krūvininkų pernaša organinėse medžiagose

1.1.1 Šuolinė pernaša

Krūvininkų pernaša netvarkingos struktūros organiniuose puslaidininkiuose, tokiuose kaip polimerai, vyksta šuoliškai. Dėl delokalizuotų būsenų trūkumo organinėse medžiagose pernaša yra apsprendžiama krūvininkų šuoliavimu per lokalizuotas būsenas [10]. Šios pernašos sparta priklauso nuo atstumo tarp lokalių būsenų ir energijos skirtumo, kurių pasiskirstymas aprašomas Gausiniu energijų spektru (1 pav.) [9]:

$$g(E) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1)$$

kur σ Gausinio pasiskirstymo būsenų tankio (angl. *Density of States*, DOS) plotis, N – lokalizuotų būsenų tankis.



1 pav. Pusiausvyrų krūvininkų energijų ir Gausinis DOS pasiskirstymas. Šuolinėje pernašoje dalyvauja tik tie krūvininkai, kurių energija yra ne mažesnė nei pernašos energija [9]

Krūvio pernašą apibūdina judris μ, siejantis krūvininkų srovės tankį j su elektrinio lauko stipriu E [2]:

$$j = ne\mu E, \quad (2)$$

čia n atitinkamų krūvininkų tankis. Bendru atveju judris ir krūvininkų tankis priklauso nuo elektrinio lauko stiprio [2].

1.1.2 Daugkartinis pagavimas ir išlaisvinimas (MTR modelis)

Alternatyva šuoliniam modeliui yra daugkartinio pagavimo ir išlaisvinimo modelis (angl. *Multiple Trapping and Release,* MTR). Pastarasis remiasi lokalizuotų būsenų išsidėstymu su delokalizuotos pernašos energinės juostos aplinka. Gausiniu pasiskirstymu išsidėsčiusiomis lokalizuotomis būsenomis vykstanti šuolinė pernaša gali būti traktuojama kaip pernašos lygmuo, taigi krūvininkų pasiskirstymo maksimumas atitiktų pernašos lygmenį. Krūvininkai keliaudami pernašos juosta (2 pav.) sąveikauja su lokalizuotomis būsenomis patekdami į jas ir išsilaisvindami termiškai. Daromos šios prielaidos [5]:

1. Krūvininkai akimirksniu pagaunami į lokalizuotas būsenas su tikimybe artima vienetui.
2. Krūvininkų išlaisvinimas yra šiluminės energijos kontroliuojamas procesas.



2 pav. Daugkartinio pagavimo ir terminio išlaisvinimo modelio principas [5]

1.1.3 Krūvininkų judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko ir temperatūros

Daugelio organinių puslaidininkių medžiagų krūvininkų judrio tyrimai patvirtina priklausomybės nuo elektrinio lauko dėsningumą, aprašomą empirine formule [10]:

$$\mu(F) = \mu(0)\exp\left[\gamma\sqrt{F}\right], \quad (3)$$

čia $\mu(0)$ – nuliniame elektriniame lauke nustatytas krūvininkų judris, γ – empiriškai nustatomas koeficientas, susijęs su priklausomybe nuo elektrinio lauko.

Krūvininkų judrio priklausomybė nuo temperatūros pateikiama dalyje mokslinių straipsnių, susijusių su OFET. Šios priklausomybės nuo temperatūros išraiška gauta naudojant Monte Karlo simuliacijas [12] :

$$\mu(T) = \mu_0\exp\left[-\left(\frac{2}{3}\frac{\sigma}{k_BT}\right)^2\right], \quad (4)$$

čia μ_0 - nustatytas judris, kai nėra energinės netvarkos ($\sigma = 0$).

Netvarkos parametrus galėtume įvertinti žinant krūvininkų judrio priklausomybes nuo temperatūros ir el. lauko [12]:

$$\mu(T,F) = \mu_0' \exp\left[-\left(\frac{2}{3}\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2\right] \exp\left\{C\left[\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2 - \Sigma^2\right]\sqrt{F}\right\}, \quad (5)$$

čia μ_0' – nustatytas judris, kai nėra nei energinės, nei pozicinės netvarkos, Σ - pozicinės netvarkos parametras, C - konstanta. Žinodami netvarkos parametrus galėtume tiksliau įvertinti krūvininkų pernašos anizotropiškumą.

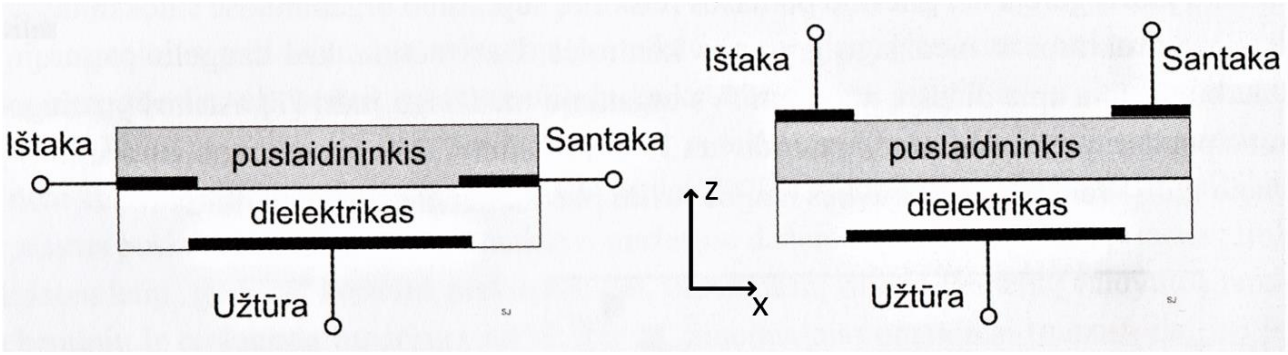
1.2 Organiniai lauko tranzistoriai (OFET)

Didžiąją dalį elektronikos prietaisų sudaro lauko tranzistoriai (angl. *Field-effect transistors, FET*). Lauko tranzistorius yra tarsi plokščiasis kondensatorius, kur viena iš plokštelių – laidus kanalas, sudarytas iš puslaidininkio. Šio kanalo galuose suformuojami du ominiai kontaktai, vadinami santaka ir ištaka. Kita kondensatoriaus plokštelė yra ominis kontaktas – užtūra, prie kurios prijungus įtampą galime valdyti kanale esantį krūvininkų tankį. Didelio ploto elektronikos prietaisų gamyboje naudojama amorfinio silicio technologija ir plonasluoksnio lauko tranzistoriaus konfigūracija (angl. *Thin field-effect transistor - TFT*), pastaroji yra tinkamesnė naudojant mažo krūvininkų judrio medžiagas [2].

1.2.1 OTFT Struktūra

Organinio plonasluoksnio tranzistoriaus galimos kelios konfigūracijos. Esminės struktūros dalys trys elektrodai: ištakos ir santakos elektrodai tiesiogiai kontaktuoja su puslaidininkio sluoksniu, šių elektrodų paskirtis injektuoti ir ištraukti krūvį iš puslaidininkio sluoksnio, trečiasis elektrodas – užtūra, yra atskirtas nuo puslaidininkio dielektriko sluoksniu. Užtūra skirta kontroliuoti srovę tekančią tarp ištakos ir santakos.

Prietaiso sandarą lemia tiek veikimo principas, tiek jo gamybos patogumas. Dalis prietaisų gaminami sluoksniais, t. y. sluoksnis po sluoksnio. Gaminant OTFT, apačioje esančios užtūros architektūra, organinio sluoksnio ir elektrodų išdėstymas galimas dviem būdais, pavaizduotais (3 pav.), abu variantai turi savų privalumų ir trūkumų. Elektrodų formavimui tiesiai ant neorganinio dielektriko atveju, tarkim silicio oksido, įgyvendinti galime panaudojant mikrolitografija. Elektrodų ant organinio puslaidininkio sluoksnio atveju jie formuojami garinimo būdu, pasitelkiant norimas kontakto formos ir ploto kaukes [2]. Šiam darbui atlikti panaudota tik antrojo tipo architektūra, kadangi ši leidžia tirti krūvio pernašą vykstančią išilgai bei statmenai kanalui.



3 pav. Apačioje formuojamos užtūros OTFT dariniai. Kairėje pavaizduota ištaka ir santaka formuojama organinio sluoksnio apačioje, dešinėje – viršuje.[2]

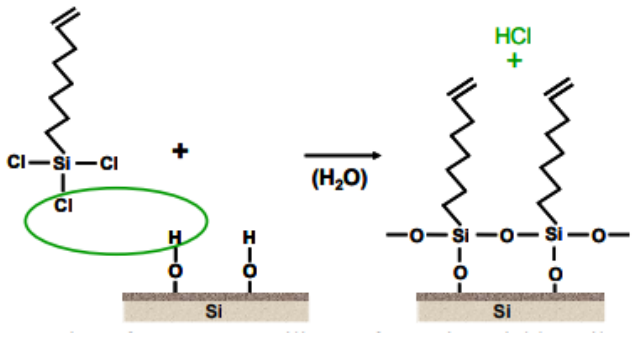
1.2.2 Krūvininkų pernaša OTFT

Organinių plonasluoksnių lauko tranzistorių darbui svarbi užtūros įtampa, nuo kurios stebima krūvininkų judrio priklausomybė. Tai paaiškinti galima taip: prijungus įtampą prie užtūros injektuojami krūvininkai kanale, kurie užpildo žemesnes būsenų pasiskirstymo tankio būsenas. Bet koks papildomai injektuotas krūvis į sistemą užims aukštesnės energijos lygmens būsenas, kitaip sakant krūvininkams reikalinga mažesnė energija peršokti į kitas būsenas, kas lemia jų judrio padidėjimą [6]. Tuo remiantis Vessenberg‘o ir Matters‘o sukurtas šuolinis modelis, pagal kurį esant mažai krūvininkų koncentracijai, pernaša yra nusprendžiama gilesnėmis Gausinio DOS būsenomis [4].

Daugkartinio pagavimo ir išlaisvinimo modelis taip pat sako jog krūvininkų judris priklauso nuo užtūros įtampos. Nuolatinę įtampą prijungus prie užtūros sukuriamas potencialas puslaidininkio-izoliatoriaus sąlytyje, kuris pastumia Fermi lygmenį taip, kad DOS dalis daliniai užpildoma. Atitinkamai krūvininkų energija tampa artimesnė pernašos energijos juostai, taigi terminis išlaisvinimas tampa lengvesnis ir efektinis judris išauga [6]. Efektinis judris įskaito ir krūvininkų judėjimą žemiau pernašos energinės juostos, t. y. judėjimą su krūvininkų pagavimais.

1.3 Saviorganizuojantys sluoksniai

Dielektriko paviršiaus, t. y. silicio dioksido, koregavimui plačiai tiriami saviorganizuojantys sluoksniai (angl. *Self Assembled Monolayers*, SAM). Trichlor(oktadecil)silanas (OTS) yra patogus saviorganizuojantis monosluoksnis, kadangi betarpiškai prisijungia prie SiO_2 paviršiaus [3]. Monosluoksnis – tai vienatomis sluoksnis. Pavyzdinis ilgos grandinės angliavandenilio savaiminis susijungimas su paviršiumi iliustruotas 4 pav.



4 pav. Pavyzdinis SAM susidarymas ant silicio dioksido .[7]

Tokia cheminė modifikacija gerokai pakeičia medžiagos higroskopiškumą, savybę adsorbuoti arba absorbuoti drėgmę iš aplinkos (oro). Hidrofilinių medžiagų paviršiuje gali lengvai formuotis vandens plėvelės. Hidrofobinės medžiagos mažina vandens adsorbciją. Vienas iš patogių būdų klasifikuoti medžiagas pagal jų gebėjimus adsorbuoti vandenį yra drėkinimo kampo matavimas (10 pav.). Paprastai vandens lašas su medžiagos paviršiumi sudaro 10 – 30 laipsnių hidrofilinės medžiagos atveju, esant hidrofobiniam paviršiui drėkinimo kampas viršija 90 laipsnių [7].

Organinio sluoksnio formavimasis priklauso nuo dielektriko paviršiaus nelygumų bei hidrofiliškumo, kadangi hidrofiliško silicio oksido paviršiuje adsorbuotas vanduo gali būti krūvininkų pagavimų kilmė [3]. Kitaip sakant, keičiant dielektriko hidrofiliškumą ir paviršių taip pat turėtų keistis ir krūvininkų judris. Kanalo kryptimi judrio pasikeitimas turėtų būti žymesnis nei statmenai kanalui, nes SAM formuojasi vienatomiu sluoksniu ant dielektriko paviršiaus ir didžiausia įtaką organinio puslaidininkio sluoksnio formavimuisi daro kanalo kryptimi.

1.4 SAM sluoksnio įtaka krūvininkų pernašai

Saviorganizuojančio sluoksnio įtakos OFET elektriniams parametrams tyrimas nėra naujiena. Toliau apžvelgiami keli moksliniai SAM sluoksnio įtakos OFET parametrams tyrimai. Šaltinyje [3] buvo tiriama skirtingos kokybės OTS sluoksnio įtaka OFET (su pentaceno organinio puslaidininkio sluoksniu) krūvininkų judriui, kuris skaičiuotas iš stacionarių voltamperinių charakteristikų. Organinis sluoksnis suformuotas garinant medžiagą. Pagal straipsnį naudojant „pasenusį“ OTS tirpalą, atidaryto deguonyje, laikyto argono dujose bei distiliuoto prieš naudojimą, pablogino elektrinius parametrus lyginant su neilgai laikytu tirpalu. Viena iš šio straipsnio išvada - OTS pasluoksniu padidinamas krūvininkų judris 3-imis kartais, kristalinės struktūros organinio puslaidininkio atveju.

[16] straipsnyje buvo naudojama antraceno SAM sluoksnis siekiant pagerinti pentaceno organinio puslaidininkio lauko tranzistorių savybes. Suformuoti OFET dariniai su auksiniais kontaktais virš organinio sluoksnio. Tyrime judriai ir kiti parametrai skaičiuoti iš stacionarių voltamperinių charakteristikų. Šaltinyje teigiama, jog su SAM sluoksniu ir be krūvininkų judriai statistinio reikšmingo skirtumo neturėjo. Tačiau SAM ženkliai pagerino slenkstinę įtampą, kurios pagerėjimas priskirtas sumažėjusiems krūvininkų prilipimams puslaidininkio-dielektriko sąlytyje.

Polimerinis organinis puslaidininkis naudotas [17] šaltinyje. Gaminant OFET su kontaktais ant puslaidininkio viršaus, izoliatoriaus paviršius buvo paveikiamas įvairiais būdais: tirpikliais nuvalant nešvarumus nuo paviršiaus, padengiant papildomu OTS sluoksniu ir izoliatorių padengiant

polimeriniu sluoksniu. MEH-PPV medžiaga buvo tirpinama chlorbenzene ir parenkant sukimo metodo parametrus organiniai sluoksniai suformuoti 100 nm storio. Straipsnio autoriai teigia, jog OTS sluoksnis nepagerino elektrinių parametrų, tik nežymiai paaugo judrio vertė. Elektriniai parametrai bei judrio vertės gautos, kaip ir kituose šaltiniuose, iš stacionarių voltamperinių charakteristikų.

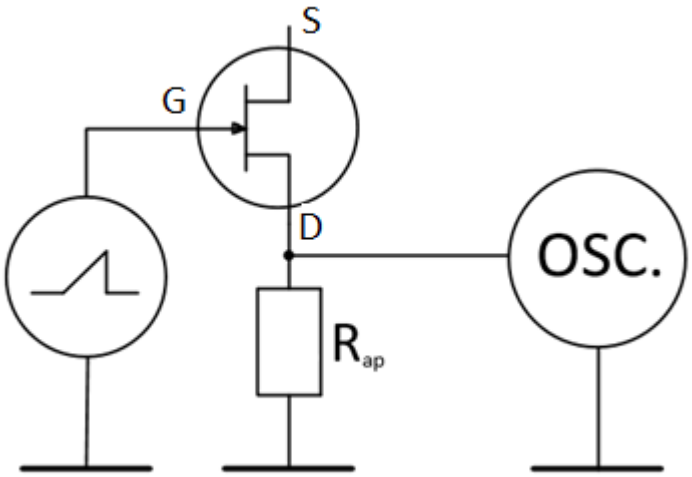
Šio darbo išskirtinumas – SAM sluoksnio įtakos krūvininkų pernašos anizotropiškumui detalesnis tyrimas, pasitelkiant tris būdus apie kuriuos bus aiškinama sekančiame skyriuje.

2. Eksperimento metodika

2.1 Injektuotų krūvininkų ištraukimo tiesiškai kylančia įtampa (i-CELIV) metodas

Matuoti krūvininkų judrį galime įvairiais būdais, tokiais kaip lėkio trukmės metodas (angl. *Time of Flight*, ToF), CELIV, foto-CELIV ar i-CELIV. Injekcinio CELIV principas yra panaudojant priešįtampį injektuoti krūvininkus į organinį sluoksnį ir ištraukti juose tiesiškai kylančia įtampa. ToF metodas krūvininkų judrio nustatymui naudojamas tik santykinai „storiems“, mažo laidumo bandiniams, CELIV metodu negalime atskirai matuoti skylių ir elektronų pernašos, o foto-CELIV metode dėl krūvininkų rekombinacijos ir pasiskirstymo atsiranda kelių kartų paklaida. I-CELIV minėti trūkumai negalioja, tačiau organinio puslaidininkio ir izoliatoriaus talpų santykis turi įtakos matuojamai lėkio trukmei, esant lygioms izoliatoriaus ir puslaidininkio talpoms įvertintas judris gali skirtis dvigubai nuo tikrosios jo vertės. Kitas trūkumas – apytikslė judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko [9].

Toliau visa aiškinama eksperimento metodika yra paremta pagal [8] šaltinį. I-CELIV metodu galime išmatuoti ir organinio sluoksnio, ir izoliatoriaus storius. Metodo principinė schema pavaizduota (5 pav.).



5 pav. I-CELIV matavimo metodo principinė schema

Prijungus įtampą U_{off} tarp užtūros ir ištakos elektrodų (žr. 6 pav.), injektuoti krūvininkai susikaupia krūvio pernašos sluoksnio su izoliatoriumi sąlytyje. Laiko momentu t = 0, prijungta ištakos-užtūros įtampa pradeda tiesiškai mažėti nuo vertės U_{off}, greičiu $A = dU_{SG}/dt$. Atitinkama srovė turi dvi dedamąsias: pradinis šuoliukas dėl geometrinės ištakos – užtūros talpos $J_G(0) = C_{SG}A$ ir sukaupto krūvio ištraukimo srovė $\Delta J_G(t)$. Taigi pradinis srovės tankio šuolis lygus:

$$j_G(0) = \varepsilon_0 A \left(\frac{d_{org}}{\varepsilon_{org}} + \frac{d_i}{\varepsilon_i}\right)^{-1}, \quad (6)$$

čia ε_0 elektrinė konstanta, o ε_{org} ir ε_i - atitinkamai dielektrinė krūvininkų pernašos sluoksnio ir dielektrinė izoliatoriaus skvarbos (polimerų ε_{org} = 3,5 ir naudojamo izoliatoriaus ε_i = 3,9). Ištraukimo srovės tankis didės esant didesnei U_{off} įtampai, bet niekada neviršys $j_G(\infty)$ vertės, kuri yra proporcinga izoliatoriaus sluoksnio talpai.

$$j_G(\infty) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_i A}{d_i} \quad (7)$$

Jeigu ε_i yra žinomas, izoliatoriaus storis apskaičiuojamas naudojantis (7) formule, o turint ε_{org} vertę, organinio sluoksnio storis skaičiuojamas pasinaudojant (6) ir (7) formulėmis:

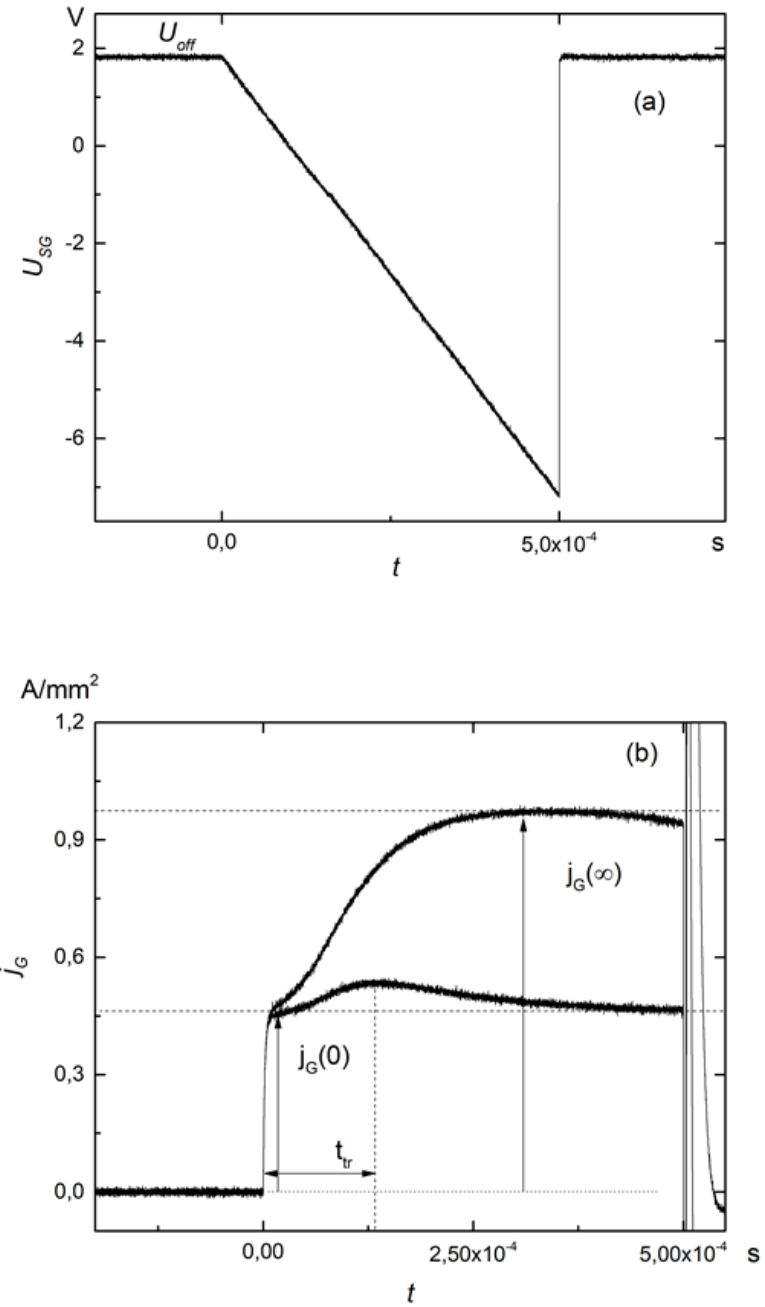
$$d_{org} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{org} A}{j_G(0)} - \frac{\varepsilon_{org} d_i}{\varepsilon_i} \quad (8)$$

Injektuoto mažo krūvininkų kiekio atveju (t. y. $\Delta j_G(t) < j_G(0)$), krūvininkų ištraukimo laikas bus lygus mažo krūvio perėjimui nuo izoliatoriaus su organinio sluoksniu sandūros iki ištakos elektrodo (statmenai kanalui):

$$t_{tr} = d_{org} \sqrt{\frac{2}{\mu_z A}\left(1 + \frac{d_i}{d_{org}} \frac{\varepsilon_{org}}{\varepsilon_i}\right)} \quad (9)$$

Krūvininkų ištraukimo trukmę t_{tr} taip pat galima nustatyti ir iš laiko ties dviguba $j_G(0)$ srovės verte, esant pilnam srovės įsisotinimui. Taigi, žinant trukmę t_{tr} bei pasinaudojus (9) formule galime įvertinti krūvininkų judrį statmenai kanalui:

$$\mu_Z = \frac{{d_{org}}^2 2}{{t_{tr}}^2 A}\left(1 + \frac{d_i}{d_{org}}\frac{\varepsilon_{org}}{\varepsilon_i}\right) \qquad (10)$$



6 pav. I-CELIV metodu prijungto signalo forma (a) bei srovių kinetikų mažo signalo ir pilnos soties atvejais pavyzdžiai (b).

Šios metodikos metu prijungta įtampa kinta laike, todėl el. laukas nėra pastovus ir judrio priklausomybei $\mu_z(E)$ el. laukas laiku t_{tr} apskaičiuojamas pagal [15]:

$$E = \frac{At_{tr}}{d_{org}\left(1+\frac{d_i}{d_{org}}\frac{\varepsilon_{org}}{\varepsilon_i}\right)} \quad (11)$$

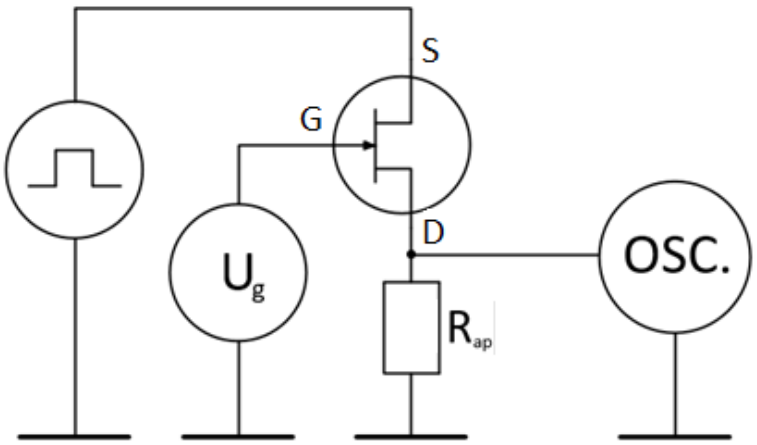
2.2 Pereinamosios srovės kanale kinetikos OFET metodas.

Organinio lauko tranzistoriuje srovės, tekančios kanalu, kinetikos leidžia analizuoti krūvininkų judrį išilgai kanalui. Įžeminus užtūros elektrodą ir prijungus įtampą prie ištakos iš pradžių įtampos šuolis įkrauna bendrą izoliatoriaus ir organinio sluoksnio talpą. Vėliau kanalas sukuriamas ištakos injektuotų krūvininkų ir laiko momentu t_d krūvininkai pasiekia santakos elektrodą. Tad laikas t_d (žr. 8 pav.) leidžia mums įvertinti jų judrį išilgai kanalui. Eksperimento privalumas - t_d nepriklauso nuo apkrovos varžos, nes iki šio laiko santakos elektrodo potencialas lygus 0.

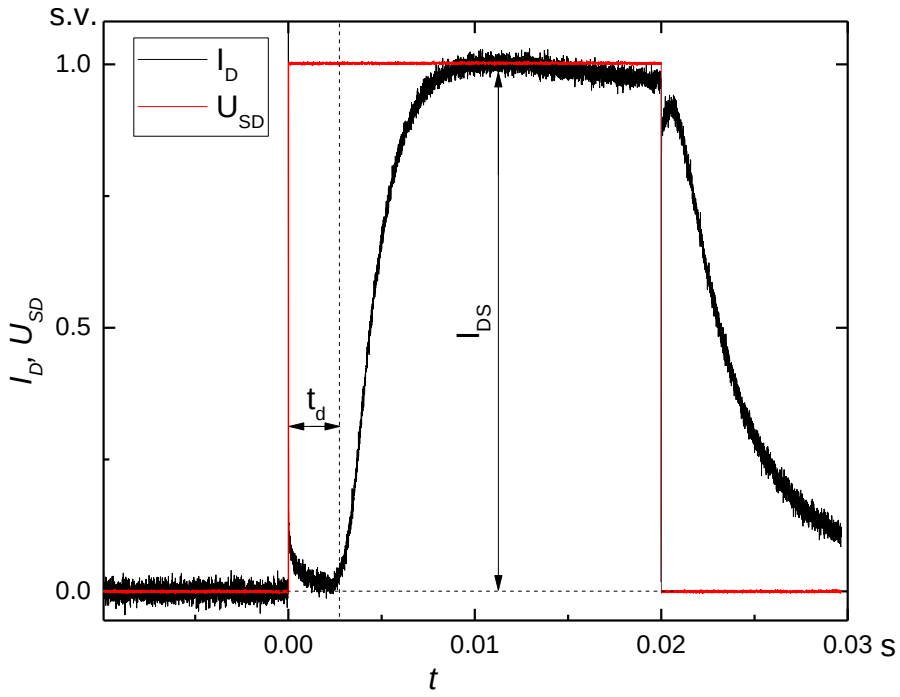
$$\mu_x = 0.38\frac{L^2}{t_d U_{SD}}, \quad (12)$$

čia koeficientas 0,38 prieš formulę yra susijęs su elektrinio lauko stiprėjimu krūvininkams judant, o L – kanalo ilgis.

Prijungtos įtampos išjungimo metu, izoliatoriaus ir organinio puslaidininkio sąlytyje, pradeda persiskirstyti krūvininkai bei potencialas, kol susikaupęs krūvis per ištakos ir santakos kontaktus palieka kanalą. Jeigu srovė nepasiekia maksimumo iki įtampos išjungimo, tuomet dar po išjungimo pastebimas srovės kilimas. Tai būdinga lauko tranzistoriams, kur kanalas suformuojamas injektuojant krūvininkus.



7 pav. Pereinamosios srovės matavimo principinė schema



8 pav. Pereinamosios srovės kanale kinetikos pavyzdys.

Krūvininkų judrį nustatyti galime ir iš stacionariųjų charakteristikų, kuomet srovė kanalu yra įsisotinusi bei krūvininkų koncentracija didelė. Nubraižius priklausomybę $I_{DS}(U_G)$, kur I_{DS} yra soties srovė (8 pav.). Esant tiesinei priklausomybei judris skaičiuojamas naudojantis formule [13]:

$$\mu_x(U_G) = \frac{L}{WC_iU_{SD}}\frac{\partial I_{DS}}{\partial U_G}, \qquad (13)$$

čia W – kanalo plotis, C_i – dielektrinio sluoksnio talpa ploto vienetui.

Kvadratinės priklausomybės atveju judris [14]:

$$\mu_x(U_G) = \frac{2LI_{DS}}{WC_i(U_G-U_{th})^2}, \qquad (14)$$

čia U_{th} – slenkstinė įtampa, kurios esant sąlygai $U_G >> U_{th}$ galime nepaisyti.

Didinant užtūros U_G įtampą kanale indukuojamas didesnis krūvininkų tankis, dėl to užpildomos mažesnės energijos būsenos ir papildomiem krūvininkam reikalinga mažesnė aktyvacinė energija šuolinei pernašai, t. y. krūvininkų judris padidėja. Tokiu būdu judris priklauso nuo užtūros įtampos todėl, jog judris priklauso nuo krūvininkų koncentracijos.

3. Bandinių gamybos technologija

Gamintiems OFET bandinių organiniams sluoksniams medžiaga pasirinkta poly[2-methoxy-5-(3′,7′-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (toliau MDMO-PPV), dėl jau ištirtų medžiagos savybių ir žinomų judrių.

Pradžioje n tipo silicio padėklai su jau suformuotais SiO_2 dielektriko sluoksniais buvo plaunami acetone, ultragarsinėje vonelėje apie 60 min, vėliau nuplauti su izopropanolio srove ir perkelti į inertinių dujų kamerą.

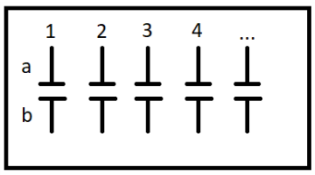
SiO_2 paviršiaus padengimo OTS saviorganizuojančiu sluoksniu (SAM) procedūra gaminant organinius lauko tranzistorius:

- SAM sluoksniui tirpalo paruošimui naudojamos komponentės OTS ir bevandenis toluenas laikomi sausoje inertinėje atmosferoje, komponentės sumaišomos taip pat inertinėje sausoje atmosferoje. Naudojamo tirpalo koncentracija 1-10 mmol (šio darbo metu tirpalo koncentracija buvo ruošiama ~ 5mmol).
- Padėklų paviršiaus paruošimas vyksta ultragarsinėje vonelėje 30 – 60 min. , pamerkus silicio padėklus į acetoną.
- Saviorganizuojantis sluoksnis sudaromas padėklus užmerkus į OTS tirpalą ir laikomi 15min 60℃ temperatūroje atviroje laboratorijos aplinkoje, joje esančios drėgmės užtenka, kad įvyktų reakcija
- Papildomi OTS sluoksniai nuvalomi praplaunant heksane, acetone ir isopropanolyje atitinkama tvarka. Galiausiai padėklai džiovinami azoto dujų sraute.

Silicio padėklo pasidengimas OTS bei iš paviršiaus pasikeitimas iš hidrofilinio į hidrofobinį tikrinamas nustatant drėkinimo kampa, apie tai 4.1 skyriuje.

MDMO-PPV medžiaga pirkta iš Sigma Aldrich įmonės ir naudotas be jokių pakeitimų, tirpinama C_6H_5Cl (toliau CB) ir $CHCl_3$ (toliau CF) tirpiklių. Tirpinama medžiaga sverta ore, tačiau medžiagos sumaišymas su tirpikliu vyko azoto dujų kameroje. Paruoštų tirpalų koncentracijos CB tirpiklyje - 5,7mg/ml ir CF: 6,5 mg/ml (toliau CF_M) ir 14,6mg/ml (toliau CF_D). Tirpalas iš CB buvo šildomas per naktį ant kaitinimo krosnelės 60℃ temperatūrai, su tikslu kad medžiaga ištirptų tinkamai. Mažesnės koncentracijos CF_M iki liejimo tirpinta tik pora valandų, nes CF pasižymi geresniu medžiagos tirpinimu. CF_M 6,5mg/ml koncentracijos tirpalas buvo papildomai filtruotas naudojant 5 μm tankio filtrą. CF_D medžiagos tirpinimas prailgintas iki dviejų dienų, dėl pastebėtos neištirpusios medžiagos. Organinių sluoksnių liejimas atliktas azoto dujose sukimo būdu, tik skirtingiems tirpalams naudoti skirtingi greičiai. Tirpalui su CB pradinis sukimas 1000 rpm 30-čiai sekundžių laiko tarpui, vėliau padidintas iki 2500 rpm dar 90 s. (sukimo pagreitis 250 rpm/s), o su CF_M – greičiai dvigubai mažesni, bet trukmės ir pagreičiai tokie patys. SiO_2 padėklo padengto OTS ir užlieto tirpalu naudojant CF_M buvo atliktas pakartotinas liejimas, prieš tai nuvalant organiką su tirpikliu, dėl nepavykusio liejimo proceso, tai gali daryti įtaką rezultatams. Naudojant CF_D tirpalą sukimo parametrai: 1000 rpm 30-čiai sekundžių, paskui 2500 rpm (sukimo pagreitis 500 rpm/s abiems lygiams) . CF_D bandiniai po liejimo šildomi 130℃ temperatūroje 10min. Po užliejimo bandiniai laikyti azoto dujų kameroje. Kontaktai suformuoti ant organinio sluoksnio vakuume garinant auksą su uždėta kauke ant bandinio, kontaktų formos pavaizduotos (9 pav.). Kontaktų poros sudaro lauko tranzistorius, kur a ir b atitinka ištaką ir santaką atitinkamai. Kiekvieno atskiro

kontakto plotas 6,125 mm^2, o tarpo ilgis tarp ištakos ir santakos kontaktų mikroskopu išmatuotas 27 μm.

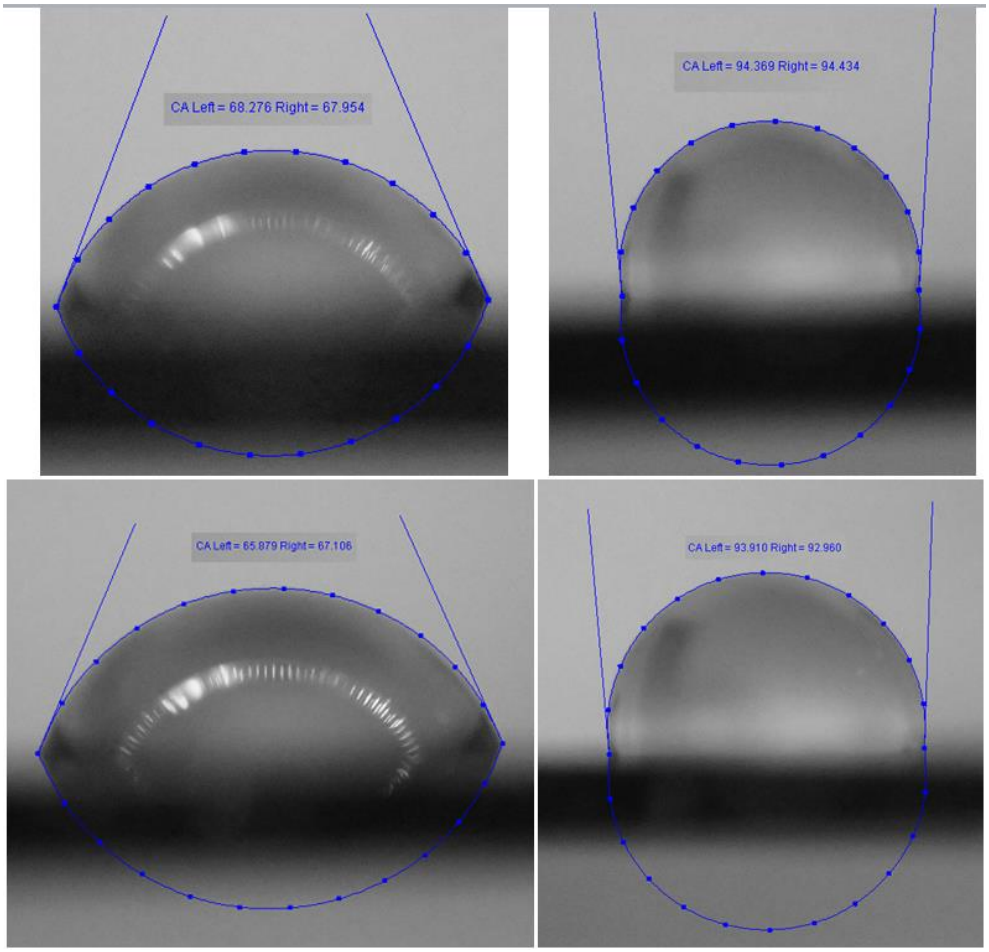


9 pav. Garinimo metu naudotos kaukės suformuotų kontaktų forma ir jų numeracijos principas.

4. Matavimų rezultatai ir aptarimas

4.1 Drėkinimo kampo tyrimas

Po atlikto SAM formavimo proceso dielektriko paviršiaus pasidengimo OTS sluoksniu patikrinti plika akimi neįmanoma, dėl sluoksnio plonumo. Kadangi OTS sluoksnis turėtų pakeisti paviršiaus savybes, tai buvo atliekamas drėkinimo kampo matavimas užlašinant dviejų skirtingų tūrių vandens lašelius ant padėklo su OTS sluoksniu ir be. Vandens lašelių tūriai 1 ir 3 μl, jų formos nufotografuotos, vėliau nustatyti drėkinimo kampai su *ImageJ* programos papildiniu *Drop Analysis*. Kampai matomi (10 pav.). Silicio padėklo be OTS drėkinimo kampas 1 μl lašeliui ~ 67°, 3 μl lašeliui ~ 68°, t.y. paviršius hidrofiliškas. Padėklo padengto papildomu OTS sluoksniu drėkinimo kampai atitinkamų tūrių lašeliams - 93° ir 94°.



10 pav. Drėkinimo kampo skaičiavimas su ImageJ programa.

Po SAM procedūros atlikimo drėkinimo kampai padidėjo abiejų tūrių lašeliams, pačių vandens lašų tūriai nedarė įtakos drėkinimo kampui, kadangi kampai beveik vienodi skirtingiems tūriams. Eksperimentiškai įrodyta, kad SiO_2 dielektriko paviršiaus padengimas OTS sluoksniu hidrofilinį paviršių padaro hidrofobiniu.

4.2 Krūvininkų judrio matavimas kanalui statmena ašimi

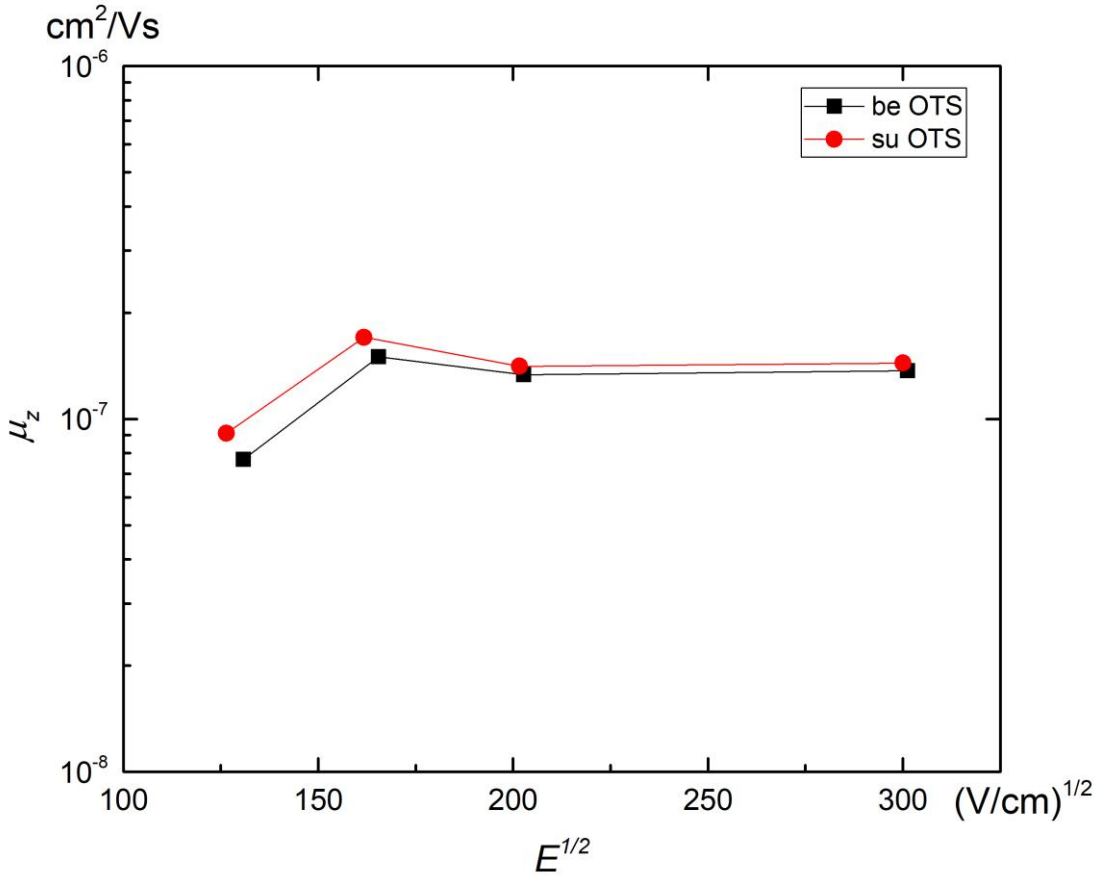
Krūvininkų, šiuo atveju skylių, judrio skaičiavimams z krypties ašimi reikalingi organinio ir izoliatoriaus sluoksnių storiai. Storių matavimai atliekamas i-CELIV metodu, kurio jungimo schema pavaizduota (5 pav). Izoliatoriaus storis jau buvo pateiktas silicio padėklo gamintojo, t. y. $d_i = 0{,}1\mu m$. Todėl su (7) formule bei žinomu ploto kontaktu, galima įvertinti izoliatoriaus storį eksperimentiškai ir palyginti su pateikta verte. Taip pat galime eksperimentiškai patikrinti pažeistų ar garinimo metu kitokio ploto suformuotų kontaktų plotų vertes. Turint d_i vertę skaičiuojamas organinio sluoksnio storis d_{org} naudojantis (8) formule. Dėl blogos injekcijos kai kuriais i-CELIV atvejais nebuvo stebėtos $j_G(0)$ pilno įsisotinimo kinetikos, todėl visi skaičiavimai atlikti mažo

signalo atvejais, nors ir t_{tr} galime gauti taip pat iš laiko ties dviguba $j_G(0)$ srovės vertės esant pilnam srovės įsisotinimui.

1 lentelė. Skirtingiems bandiniams I-CELIV metodu išmatuoti skylių judriai z ašimi. Lentelėje perbraukti kontaktai buvo nenaudojami.

Bandinio tipas	Kontakto Nr.	Kontakto plotas, mm^2	d_i, μm	d_{org}, μm	μ_z, cm^2/Vs	E, V/cm
CB, padengti OTS	~~1A iki 2B~~					
	3A	5,4	0,118	0,125	$1{,}9\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{5}$
	3B	3,6	0,119	0,135	$1{,}9\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{5}$
	4A	6,12	0,118	0,129	$2{,}6\cdot10^{-6}$	$8.6\cdot10^{5}$
	4B	4,52	0,118	0,128	$2{,}6\cdot10^{-6}$	$8.6\cdot10^{5}$
CB	~~1A ir 1B~~					
	2A	6,12	0,114	0,107	$1{,}5\cdot10^{-6}$	$1.1\cdot10^{5}$
	2B	6,12	0,114	0,107	$1{,}6\cdot10^{-6}$	$1.1\cdot10^{5}$
	~~3A iki 5B~~					
CF_M, padengti OTS	~~1A iki 2B~~					
	3A	6,12	0,113	0,373	$3{,}3\cdot10^{-7}$	$1.7\cdot10^{5}$
	3B	6,12	0,113	0,406	$3{,}8\cdot10^{-7}$	$1.6\cdot10^{5}$
	4A	6,12	0,113	0,389	$3{,}5\cdot10^{-7}$	$1.7\cdot10^{5}$
	4B	6,12	0,113	0,425	$4{,}1\cdot10^{-7}$	$1.5\cdot10^{5}$
	~~5A ir 5B~~					
C F_M	1A,1B – 5A, 5B	12,25	0,119	0,325	$4{,}3\cdot10^{-7}$	$1.5\cdot10^{5}$
CF_D, padengti OTS. (kaitinti 130°C 10min)	~~1A ir 1B~~					
	2A ir 2B	6,12	0,08	0,35	$1{,}7\cdot10^{-7}$	$2.6\cdot10^{4}$
	~~3A ir 3B~~					
CF_D. (kaitinti 130°C 10min)	1A	6,12	0,085	0,329	$1{,}45\cdot10^{-7}$	$2.9\cdot10^{4}$
	1B	6,12	0,096	0,322	$1{,}3\cdot10^{-7}$	$2.7\cdot10^{4}$
	2A	6,12	0,085	0,384	$1{,}46\cdot10^{-7}$	$2.8\cdot10^{4}$
	2B	6,12	0,077	0,319	$1{,}12\cdot10^{-7}$	$3.2\cdot10^{4}$
	3A	6,12	0,087	0,343	$6{,}1\cdot10^{-8}$	$3.9\cdot10^{4}$
	3B	6,12	0,085	0,322	$7{,}6\cdot10^{-8}$	$4.3\cdot10^{4}$

Iš lentelėje pateiktų rezultatų matome, kad izoliatoriaus storio vertės labai panašios, t. y. susidarė plonas OTS sluoksnis lyginant su SiO_2. Atkreipiant dėmesį į organinių sluoksnių storius, naudojant CF susiformavo gerokai storesnis nei naudojant CB, to priežastis spartesnis tirpiklio garavimas. Skylių judriai yra panašūs su OTS sluoksniu ir be atitinkamų tirpiklių bandiniams, kas reikštų kad papildomas sluoksnis nepagerino judrio z ašies kryptimi nei vienu atveju. Pačios judrių vertės artimos straipsnyje [11] nurodytoms vertėms: chloroforme tirpintos MDMO PPV medžiagos $\mu_z = 2{,}4 \cdot 10^{-7}$ cm^2/Vs, o chlorbenzene - $\mu_z = 2{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm^2/Vs.

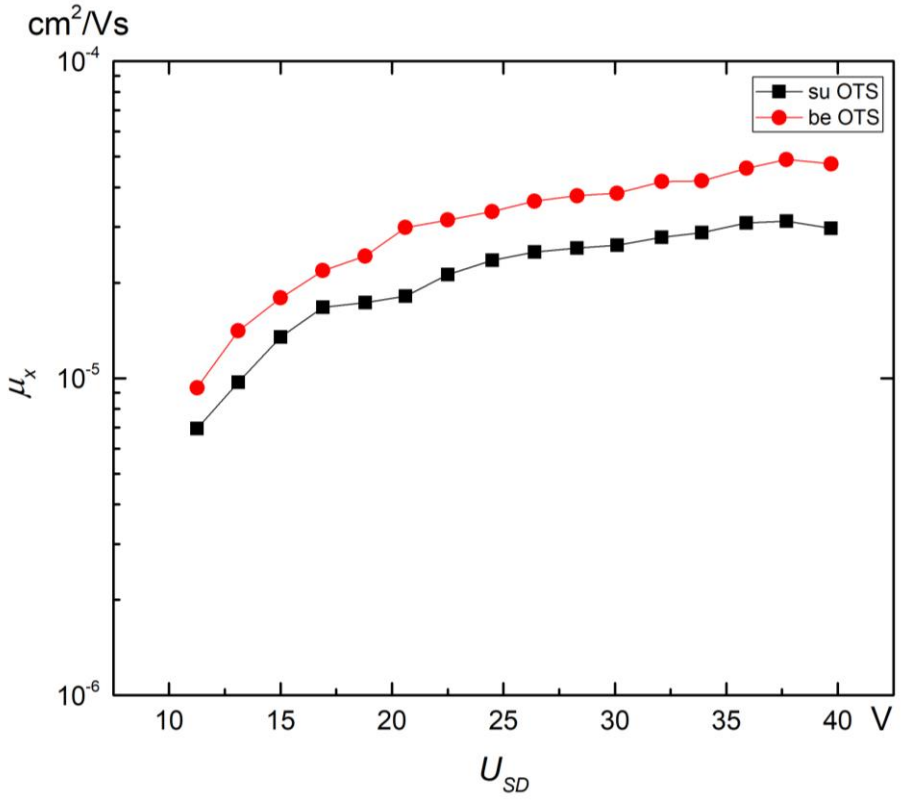


11 pav. CF_D bandinių (14,6mg/ml), skylių judrio z kryptimi priklausomybė nuo jas veikiančio el. lauko.

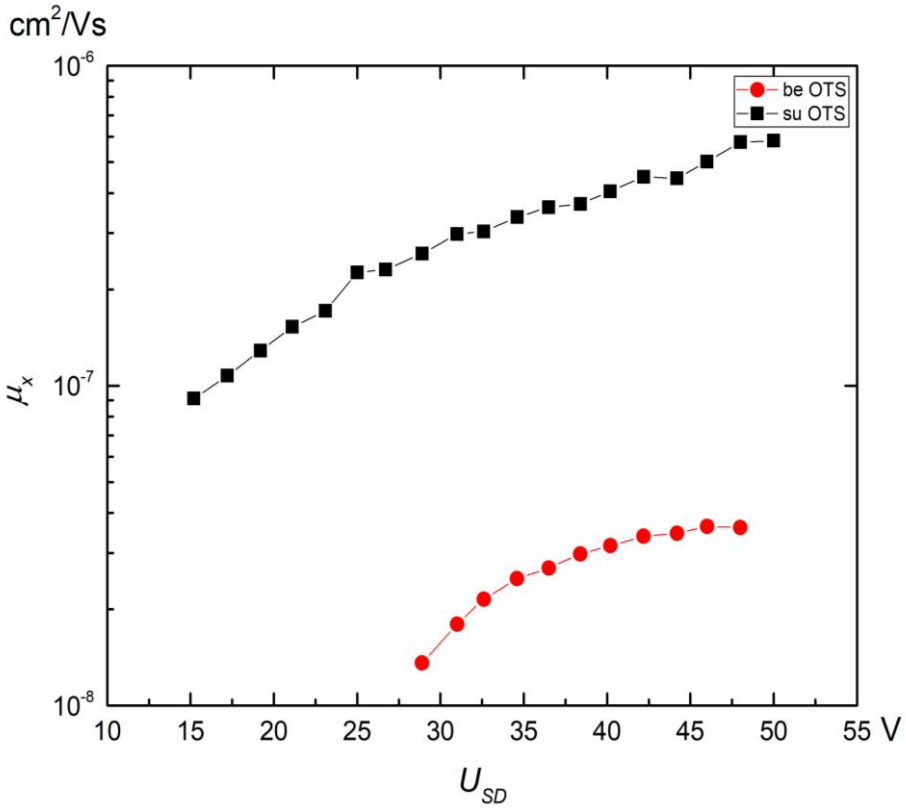
Iš 11 pav. MDMO-PPV skylių judris μ_z beveik nepriklauso nuo elektrinio lauko. Tą patį teigia ir [11] šaltinis, kur esant 400 – 800 $(V/cm)^{1/2}$ diapazonui judris praktiškai nepakinta.

4.3 Krūvininkų judrio matavimas kanalo kryptimi.

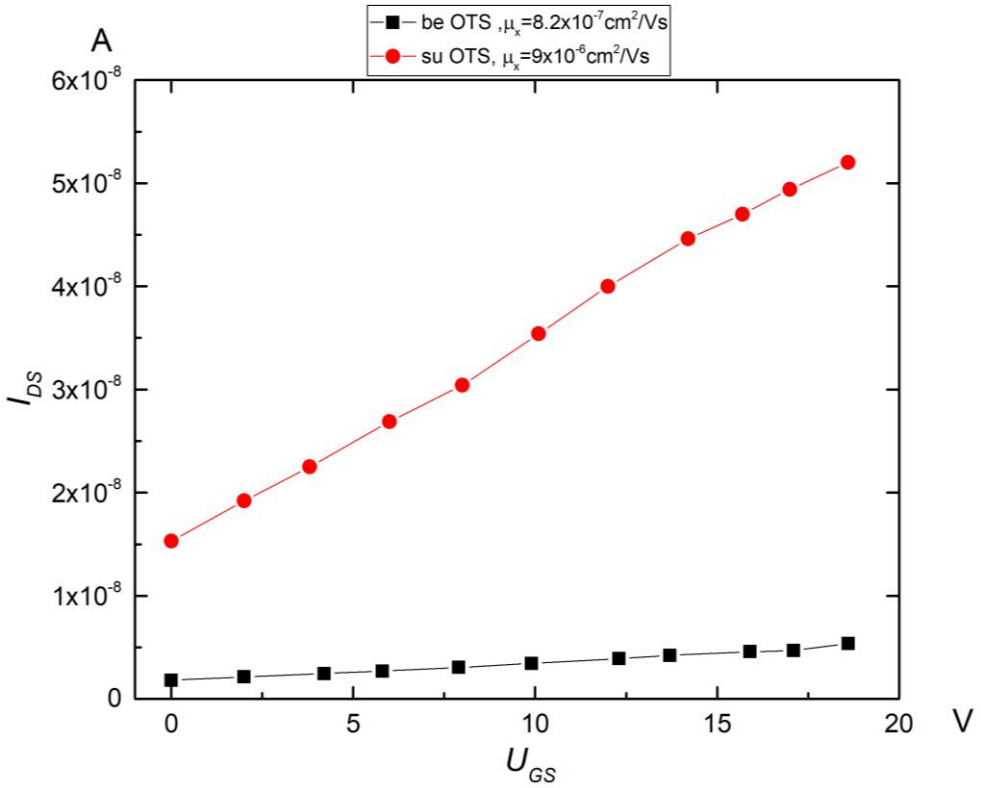
Ištyrus organinių sluoksnių storius ir atmetus blogai injektuojančius kontaktus, pasirinkta kuo artimesnio organinio sluoksnio storio bandiniai tiriant OTS pasluoksnio įtaką krūvio pernašai. Matavimų schema pateikta (7 pav.), tačiau U_g atjungta ir užtūra užtrumpinta. Matavimai atlikti skirtingoms U_{SD} vertėms, jų metu gautos t_d vertės (žr. 8 pav.) statomos į (12) formulę. Skylių judrio priklausomybė nuo U_{SD} pateikta žemiau esančiuose grafikuose (11 pav. ir 12 pav.). CF_D bandiniams skylių judrio nustatymas atliktas ir iš stacionariųjų charakteristikų. Nubraižius soties srovės I_{DS} priklausomybę nuo užtūros įtampos U_G (13 pav.) ir pasinaudojus (13) formulę, kadangi soties srovė tiesiškai priklauso nuo užtūros įtampos, gautos judrio vertės nurodytos (13 pav.).



11 pav. CB bandinių skylių judrio kanalo kryptimi priklausomybė nuo įtampos tarp ištakos ir santakos.



12 pav. CF_D bandinių skylių judrio kanalo kryptimi priklausomybė nuo įtampos tarp ištakos ir santakos.



13 pav. CF_D bandinių soties srovės kanale priklausomybė nuo įtampos tarp užtūros ir santakos.

Matome, jog skylių judris priklauso nuo U_{SD}. Didinant įtampą U_{SD} auga krūvininkų injekcija, jų tankis bei susidarantis elektrinis laukas kanale. Tiesiogiai $\mu_x(E)$ priklausomybės šiuo atveju pavaizduoti negalime, kadangi elektrinis laukas bandinyje kinta keliaujant krūvininkams. Pagal (12 pav.) ir (13 pav.) skylių judris priklauso nuo krūvininkų tankio, nes judris yra ženkliai didesnis kuomet kanale yra didesnis kiekis krūvininkų.

CB bandiniams OTS sluoksnis nepadarė įtakos skylių pernašai, tačiau CF_D – žymus μ_x judrio padidėjimas. Kadangi abiem atvejais naudota lygiai tokia pati medžiaga, o vienintelis skirtumas yra tirpiklis, todėl OTS padeda esant netvarkingesniam organinio sluoksnio formavimuisi. CB atveju sluoksnis susiformavo tvarkingai tiek, kad pasluoksnis nieko nepadėjo.

Lyginant skylių judrį z ir x kryptimi galime pastebėti krūvininkų pernašos anizotropiją, kuri yra susijusi su organinio sluoksnio anizotropija. Tiesiogiai judrio verte apibūdinti organinio sluoksnio anizotropijos negalime, kadangi judris stipriai priklauso nuo krūvininkų koncentracijos.

Išvados

- Tiriant pasluoksnio įtaką OFET krūvininkų judriui yra netikslinga įvertinti tai naudojantis tik stacionariosiomis voltamperinėmis charakteristikomis, dėl didelės judrio priklausomybės nuo krūvininkų tankio.
- MDMO-PPV atveju OTS sluoksnis pagerina krūvininkų judrį išilgai kanalui, kuomet tirpiklis prasčiau išdėsto organinę medžiagą.
- OTS nedaro jokios įtakos krūvininkų pernašai statmenai kanalo kryptimi, nepriklausomai nuo tirpiklio ar organinio sluoksnio storio. Tai parodo OTS įtakos anizotropiškumą.

Literatūra

[1] Joy C. Perkinson. *Organic Field-Effect Transistors* (2007) <http://web.mit.edu/~joyp/Public/OFET%20Term%20Paper.pdf> [žiūr. 2018-01-10]

[2] S. Juršėnas. *Organinės optoelektronikos prietaisai*. Vilnius: Vilniaus Universitetas, 2008, p. 37-114.

[3] M. Devynck, P. Tardy, G. Wantz, Y. Nicolas, L. Hirsch. *Organic field-effect transistor with octadecyltrichlorosilane (OTS) self-assembled monolayers on gate oxide: effect of OTS quality*. European Physical Journal: Applied Physics, EDP Sciences, 2011, 56 (3), pp.34106. < https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00756416/document> [žiūr. 2018-1-20]

[4] M. C. J. M. Vissenber, M. Matters. *Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors* . Phys. Rev. B 57, 12964 (1998)

[5] G. Horowitz. *Organic Field-Effect Transistors*. Adv. Mater. 10, No. 5 (2008)

[6] G.Horowitz, *Interfaces in Organic Field-Effect Transistors*. Adv. Polym. Sci. 223. p. 113-153 (2010)

[7] Theresa M. McIntire, Sergey A. Nizkordov, Kimberly Edwards. *Self-Assembled Monolayers (SAMs).* Departamento of Chemistry. Nature, 13, p 14.

[8] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, A. Pivrikas. *Current transients in organic field effect transistors*. Appl. Phys. Lett.102,1633036 (2013) <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4803054> [žiūr. 2018-1-10]

[9] J. Važgėla. *Krūvininkų pernaša ir rekombinacijaorganinėse tūrinėse heterosandūrose*. Daktaro disertacija. (Vilnius, 2017)

[10] S. Baranovski. *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics.* (John Wiley & Sons Ltd, 2006)

[11] *Charge Transport Properties of MDMO PPV Thin Films Cast in Different Solvents* . J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Vol. 53 1099-0488 (John Wiley & Sons Ltd, 2015) < http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.23792/full> [žiūr. 2018-01-19]

[12] Paul M. Borsenberger, David S. Weiss. *Organic Photoreceptors for Xerography*. (Marcel Dekker Inc. 1998)

[13] W. Brutting. *Physics of Organic Semiconductors.* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2005), p. 305-317.

[14] H. Klauk, *Organic thin - film transistors // Conducting polymers for carbon electronics themed issue*, Chem. Rev. (2010).

[15] J. Važgėla, K. Genevičius, G. Juška. *I-CELIV technique for investigation of charge carriers transprot properties.* Vilnius: Vilniaus Universitetas, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.04.005> [žiūr. 2018-05-21]

[16] M. McDowell, I. G. Hill, J. E. McDermott, S. L. Bernasek, J. Schwartz. *Improved organic thin-film transistor performance using novel self-assembled monolayer.* Applied Physics Letters 88, 073505 (2006) < https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.2173711> [žiūr. 2018-05-01]

[17] F. Todescato, R. Capelli, F. Dinelli, M. Murgia, N. Camaioni, M. Yang, R. Bozio, M. Muccini.*Correlation between Dielectric/Organic Interface Properties and Key Electrical Parameters in PPV-based OFETs*. J. Phys. Chem. B 112, 33, 10130-10136

Influence of Trichloro(octadecyl)silane Layer on Charge Transport Anisotropy in Organic Field Effect Transistor Analysis

Mykolas Tamulis

Summary

The purpose of this work is to affect growth behavior of organic semiconductor using trichloro(octadecyl)silane (OTS) and to analyse its effect on charge transport.

In conclusion, analyzing the effect on charge carrier mobilty, mobility should be evaluated from more than saturation regime, since carrier density plays high role during saturation regime.

In MDMO-PPV case OTS improves charge carrier mobility between source and drain when solvent limits organic semiconductor growth.

OTS does not affect charge carrier mobility perpendicular to the channel.