

**VILNIAUS UNIVERSITETO
FIZIKOS FAKULTETO
CHEMINĖS FIZIKOS INSTITUTAS**

Tomaš Daškevič

**KRŪVININKŲ INJEKCIJA IR PERNAŠA ORGANINIUOSE LAUKO
TRANZISTORIUOSE STILBENO PAGRINDU**

MAGISTRANTŪROS STUDIJŲ BAIGIAMASIS DARBAS

Fotonikos ir nanotechnologijų
Studijų programa

Studentas

Tomaš Daškevič

Leista ginti

2026 – 05 – 21

Darbo vadovas

doc. Nerijus Nekrašas

Instituto/Centro direktorius

dr. Darius Abramavičius

Vilnius 2026

Turinys

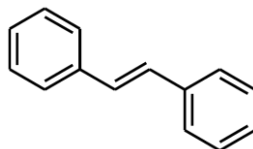
1	Įvadas.....	3
2	Literatūros apžvalga	4
3	Darbo metodika	9
3.1	Bandinių gamyba.....	9
3.2	Tirtos medžiagos.....	11
3.3	Matavimų metodikos.....	12
4	Darbo rezultatai ir aptarimas	16
5	Išvados	29
6	Padėka	30
7	Literatūros sąrašas	31
8	Summary	33

1 Įvadas

Paskutiniu metu organinės elektronikos sritis sulaukė daug dėmesio. Elektronika gaminama iš organinių medžiagų leidžia ženkliai sumažinti prietaisų kainą ir padidinti gamybos apimtį. Organinės elektronikos technologija leidžia lieti sluoksnius, dėl ko atsiranda galimybės gaminti itin didelius arba lanksčius elektronikos prietaisus. Organiniai lauko tranzistoriai (angl. OFET, organic field-effect transistors) plačiai naudojami didelio ploto ir kitų ekranų gamyboje, todėl itin svarbu vystyti šią technologiją. Šiuo metu rinkoje dominuoja fulerenai ir poliacenai, tačiau yra gausu neištirtų medžiagų, tinkamų lauko tranzistorių taikymams. Viena tokių medžiagų yra stilbenas, kurio krūvininkų judris monokristale siekia $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ¹⁷, tačiau sluoksnių liejimo būdu monokristalų išgauti negalime. Taip pat stilbeno kristalitai pasižymi prasta adhezija prie sluoksnių, todėl įterpus juos į polimero matricą galėtume nesunkiai pagaminti netvarkingą polikristalinį sluoksnį, bei keisti kristalitų morfologiją technologinėmis sąlygomis. Tokiuose sluoksniuose krūvis būtų pernešamas efektyviai, o OFET veikimas paremtas krūvininkų injekcija į puslaidininkio sluoksnį, bei krūvio pernaša. Šiame darbe apžvelgsime literatūrą susijusią su šiais procesais, bei gamybos technologijomis besikristalizuojančiose organinėse medžiagose, aptarsime bandinių gamybos ir matavimo metodus. Šio darbo tikslas yra ištirti krūvininkų injekciją ir pernašą stilbeno ir polimero mišinio OFET dariniuose, bei įvertinti tokių darinių perspektyvumą ir pritaikymo galimybes.

2 Literatūros apžvalga

Pagrindinė medžiaga šiame darbe yra trans – stilbeno izomeras (angl. trans–stilbene), kurio struktūrinė formulė pavaizduota 1 pav. Tai yra organinė medžiaga priklausanti diaryletenų (angl. diarylethene) klasei, jis sudarytas iš etileno ir dviejų fenilo grupių. Stilbenas turi du izomeras cis – stilbenas ir trans – stilbenas. Galima rasti pavyzdžių literatūroje, kuriuose parodoma, kaip stilbenas keičia izomerizaciją (angl. photoisomerization) jį apšvietus tam tikro bangos ilgio šviesa (dažniausiai UV) ¹. Trans – stilbenas yra energetiškai stabilesnis, šio tyrimo metu jokių fotoizomerizacijos požymių nepastebėjome, todėl laikome, kad medžiaga, gaminant bandinius, išlieka trans izomere.



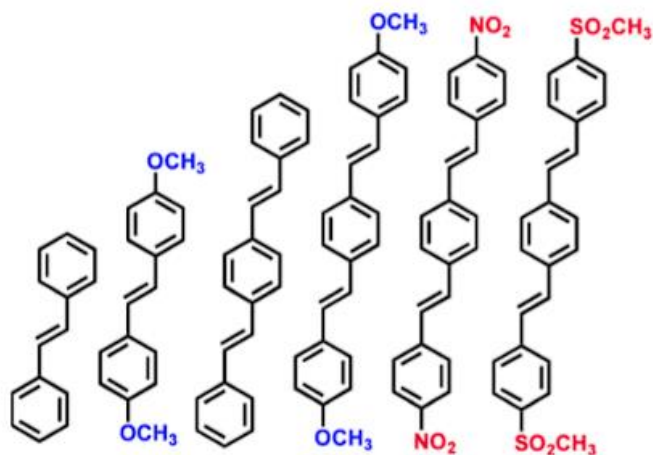
1 pav. Stilbeno struktūrinė formulė.

Krūvininkų injekcija organiniuose lauko tranzistoriuose yra kritiškai svarbus procesas, nuo kurio priklauso tranzistoriaus veikimas. Injekcija yra procesas, kurio metu krūvininkai pereina iš metalinio kontakto į organinio puslaidininkio sluoksnį. Injekcijai įtaką daro varža tarp kontakto ir sluoksnio, energinių lygmenų sutapimas (arba neatitikimas) sandūroje ir defektų kiekis organikoje ². Krūvio pernaša iš kontakto į organiką priklauso nuo metalo jonizacijos potencialo ir organikos HOMO bei LUMO lygmenų. Injekcijos efektyvumas priklauso nuo energijos barjero, kai jis yra mažas prietaiso veikimas priklausys nuo organikos savybių, tačiau, kai jis yra didelis prietaiso veikimas bus ribojamas injekcijos ³. Pagrindinė problema yra didelė kontakto varža. Organiniuose lauko tranzistoriuose varža susideda iš metalo-puslaidininkio sandūros varžos R_{int} ir organinio puslaidininkio sluoksnio varžos (nuo kontakto iki besiformuojančio srovės kanalo) R_{bulk} ². R_{int} priklauso nuo energijos skirtumo tarp metalo jonizacijos potencialo ir p-tipo organinio puslaidininkio HOMO lygmens. Straipsnyje „*Charge injection process in organic field-effect transistors*“ ² rašoma, kad krūvininkų injekcija ir krūvininkų judėjimas kanale vyksta skirtingais būdais. Meyer-Neldel energijos (E_{MN}) pokytis (kuris aprašo būsenų tankio plotį) buvo skirtingas kontakte-puslaidininkyje, bei puslaidininkio kanale. Tai indikuoja, jog pentacene, (straipsnio autorių tirtoje medžiagoje) kanale krūvis teka išilgai π orbitalių persiklojimo, o injekcijos srovė teka statmenai kanalo srovės atžvilgiu. Šis eksperimentas parodo energetinių būsenų svarbą metalo-puslaidininkio sandūroje.

H. Karimi-Alavijeh „*Photo-switching effect in stilbene organic field effect transistors*“ straipsnyje, aptariamos stilbeno pagrindo organinių lauko tranzistorių elektrinės ir fotoelektroninės savybės. Autoriai tyrė foto-perjungimo reiškinį (angl. photo-switching effect) OFET tranzistoriuose, kurių puslaidininkio sluoksniams naudoti π -konjuguoti stilbeno oligomerai:

- 1,4-di(E)-styryl benzene (M3)
- 1,4-bis((E)-4methoxystyryl)-benzene (M4)

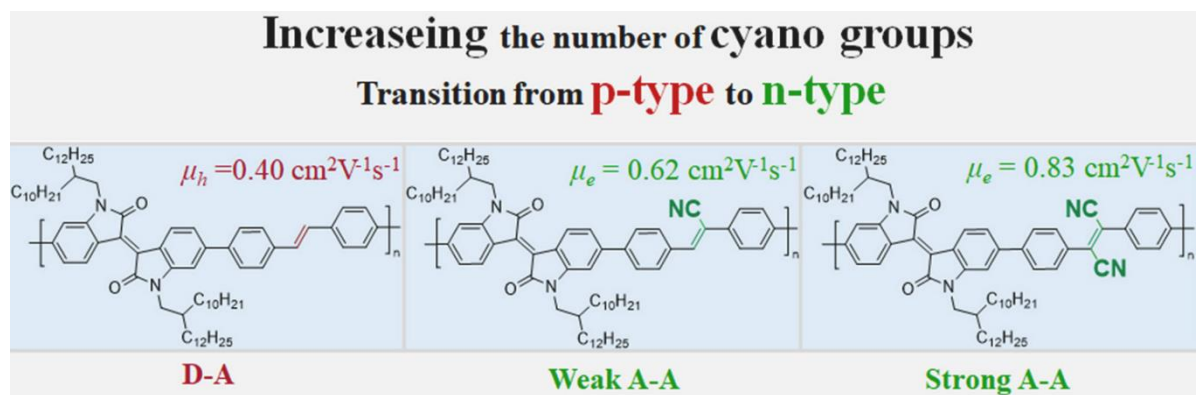
Medžiagų struktūrinės formulės pavaizduotos 2 pav., medžiagos žymimos M1, ... M6 iš kairės į dešinę. Šių oligomerų cis-trans fotoizomerizacija sutrikdo krūvininkų pernašą, t.y. leidžia UV šviesos pagalba moduluoti ištakos srovę. Fotoizomerizacija yra procesas, kai, apšvietus molekulę tam tikro bangos ilgio šviesa ji virsta savo izomeru t.y. išlaiko savo molekulinę formulę, bet pakeičia erdvinį išsidėstymą. Šiame tyrime, buvo nustatyta, jog 410 nm bangos ilgio spinduliuote galima sumažinti ištakos srovę iki 90% ¹. Šie OFET dariniai pasižymi nuo temperatūros priklausančiais srovės atsistatymo greičiais - esant aukštai temperatūrai, po apšvitinimo UV, srovė greičiau sugrįžta į pradines vertes. Autorių eksperimentų rezultatai rodo, kad stilbeno oligomerų struktūra yra svarbus parametras, galintis pagerinti optoelektroninių prietaisų našumą, kas leistų gaminti jautresius, lengvai valdomus organinius fototranzistorius. Tačiau, šio straipsnio autoriai susidūrė su kliūtimis gaminant kokybiškus gryno stilbeno sluoksnius. Dėl nenuspėjamos kristalizacijos, prastos stilbeno adhezijos prie pagrindo šio straipsnio autoriams nepavyko pagaminti darinių iš gryno stilbeno, o šios problemos sprendimo būdas – naudoti stilbeno oligomerus.



2 pav. Stilbeno ir jo oligomerų struktūrinės formulės. Šaltinis ¹

Kitas būdas, kaip galima gerinti stilbeno adheziją prie sluoksnio, jo kristalizaciją ir krūvio pernašą yra gaminti ciano grupėmis pakeistas stilbeno pagrindo polimero molekules (angl. cyano

substituted stilbene based polymers) ⁴. K. Gao ir kiti ištyrė, jog gaminant ciano grupėmis pakeistas polimerų molekules su stilbeno pagrindu galima keisti HOMO ir LUMO lygmenų energijas, prijungiant vis daugiau ciano grupių galima pasiekti mažiau nei -4,15eV LUMO ⁴ ir mažiau nei -5,7eV HOMO ⁴ lygių energijas. Autorių naudotos molekulės pavaizduotos 3 pav. Tai yra itin pravartu, nes tokiu būdu galima priderinti organinio puslaidininkio HOMO ir LUMO lygius prie (dažniausiai naudojamų) aukso ir sidabro Fermi lygmenų 5,53 eV ir 5,5 eV atitinkamai. Šis lygmenų atitikimas užtikrina kontakto omiškumą tarp organinio puslaidininkio ir metalinio kontakto ir dėl to pagerėja krūvininkų injekcija į sluoksnį ⁴. Kitaip tariant, norint pasiekti optimalią krūvininkų injekciją į sluoksnį skylių HOMO energija turi atitikti kontakto fermi energiją, o elektronų - LUMO energija ⁴. Nepaisant to, aukšti HOMO ir žemi LUMO lygiai padaro medžiagą jautrią oksidacijai dėl vandens ir deguonies poveikio, o žemi HOMO ir aukšti LUMO lygiai gali padidinti injekcinius barjerus tarp kontakto ir medžiagos ⁴. Modifikuojant stilbeno molekules straipsnio autoriams pavyko išgauti krūvininkų judrius nuo 0,4 iki 0,83 cm²V⁻¹s⁻¹ ir pakeisti stilbeno pagrindo molekulių „legiravimą“ iš p tipo į n tipą ⁴. Stilbene krūvį pernešti gali ir skylės ir elektronai. Autoriai taip pat pabrėžia, kad esant papildomoms ciano grupėms pagerėja molekulių išsidėstymo tvarka (angl. molecular packing) ir polimerų agregacija ⁴. Kitų straipsnių autoriai publikuoja, jog yra pasiekę 2,4 cm²V⁻¹s⁻¹ gryno trans stilbeno bandiniuose, tačiau verta paminėti, jog jų matuoti bandiniai nebuvo OFET tipo ¹⁷.



3 pav. Stilbeno su ciano grupėmis struktūrinės formulės iš ⁴ tyrimo.

Organinių lauko tranzistorių veikimui, bei organinio puslaidininkio sluoksnio formavimuisi didelę įtaką daro dielektriko sluoksnis. Norint pritaikyti aukštos dielektrinės skvarbos ϵ_i neorganinį dielektriką OFET dariniui, medžiaga turi tenkinti kelis reikalavimus: jeigu elektrinio srauto tankis D_{max} , kurį gali atlaikyti medžiaga, yra $D_{max} = \epsilon_0 \epsilon_i E_B$, čia ϵ_i dielektrinė skvarba, E_B kritinis elektrinis laukas dielektrikui (angl. dielectric breakdown field), ϵ_0 elektrinė konstanta, o C_i talpa į ploto vienetą.

Tuomet $C_i = \epsilon_0(\epsilon_i/d)$, kur d – dielektriko storis ⁵. Iš to plaukia, kad talpa yra ribojama ne tik ϵ_i , bet ir dielektriko storio. Organiniuose lauko tranzistoriuose krūvininkų judris μ priklauso nuo užtūros įtampos ir didėja, kai užtūros potencialas yra padidinamas ⁵. Todėl iš išraiškų:

$$(I_{SD})_{lin} = (W/L)\mu C_i(V_{SG} - V_T - V_{SD}/2)V_{SD} \quad (1)$$

$$(I_{SD})_{sat} = (W/2L)\mu C_i(V_{SG} - V_T)^2 \quad (2)$$

galime padaryti išvadą, jog norint padidinti srovę, tekančią per ištakos – santakos kontaktus išlaikant mažas įtampas turime padidinti dielektriko talpą ⁵. Išraiškose (1) ir (2) $(I_{SD})_{lin}$ ir $(I_{SD})_{sat}$ yra ištakos – santakos srovė tiesiniame ir įsisotinimo režime, μ krūvininkų judris, W kanalo plotis, L kanalo ilgis, V_T slenkstinė įtampa, V_{SD} ištakos – santakos įtampa, V_{SG} užtūros įtampa ⁵. Naudojant silicio dioksidą (SiO_2) dielektriko sluoksniui organiniuose lauko tranzistoriuose, yra gaunami krūvininkų judriai palyginami su amorfiniu siliciu, tačiau tai pasiekama tik prie aukštų ištakos – santakos ar ištakos – užtūros įtampų (30 – 50 V) ⁵. Verta paminėti, kad judrių vertės, artimos amorfiniam siliciui, gaunamos pentaceno ir antraceno bandiniuose, tačiau šios medžiagos yra struktūriškai panašios į stilbeną. Taigi siekiant pagerinti prietaisų efektyvumą t.y. sumažinti darbinės įtampas, galima modifikuoti dielektriko sluoksnio talpą. Tai lengviausiai padaroma parenkant neorganinę dielektrinę medžiagą (pvz. įvairių metalų oksidai) ir keičiant dielektriko storį. A. Facchetti pateikia pavyzdžių, kai naudojant Ta_2O_5 200nm storio oksidą vietoj SiO_2 , buvo pagaminti bandiniai su $E_B > 4 \text{ MVcm}^{-1}$ kritiniu lauku, 10^{-8} Acm^{-2} nuotekio srove ir kurių darbinės įtampos režiai buvo 2 – 6V. Autorių teigimu, šie bandiniai pasižymėjo stabilesniu veikimu, nei analogiški bandiniai su SiO_2 ⁵. Norint ženkliai pagerinti prietaiso veikimą, dielektrikai turi tenkinti pagrindines sąlygas minimas straipsnyje: I) didelė užtūros talpa II) didelis dielektrinis stipris III) labai mažos nutekėjimo srovės IV) maža C_i - V histerizė V) tolygus padengimas VI) aukštas terminis ir cheminis stabilumas VII) galimybė sluoksnį lieti iš skystos fazės ⁵.

Kiti būdai modifikuoti padėklo paviršių yra naudoti krūvį nepernešančius polimerus, kurie, dažniausiai, gali būti liejami iš skystos fazės. Polimerai, kaip dielektrikai, yra patrauklūs organinės elektronikos srityje dėl to, kad yra platus pasirinkimas medžiagų tinkančių sluoksniams, tai leidžia pasirinkti reikiamas savybes tokias kaip dielektrinė konstanta ϵ_i , medžiagos tirpumas, sluoksnio gamybos būdas (liejimas, garinimas) ⁵. A. Facchetti straipsnyje mini, kad gaminant bandinius, galima naudoti kelis, skirtingų polimerų, sluoksnius ir pateikia pavyzdį, kai naudojant PVP (polivinilpirolidonas) ir PVAc (poli-vinil acetatas) dielektriko sluoksnius pentaceno pagrindo tranzistoriuje krūvininkų judris padidėjo $\sim 0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, o $I_{SD} - V_{SG}$ histerizė ženkliai sumažėjo ⁵.

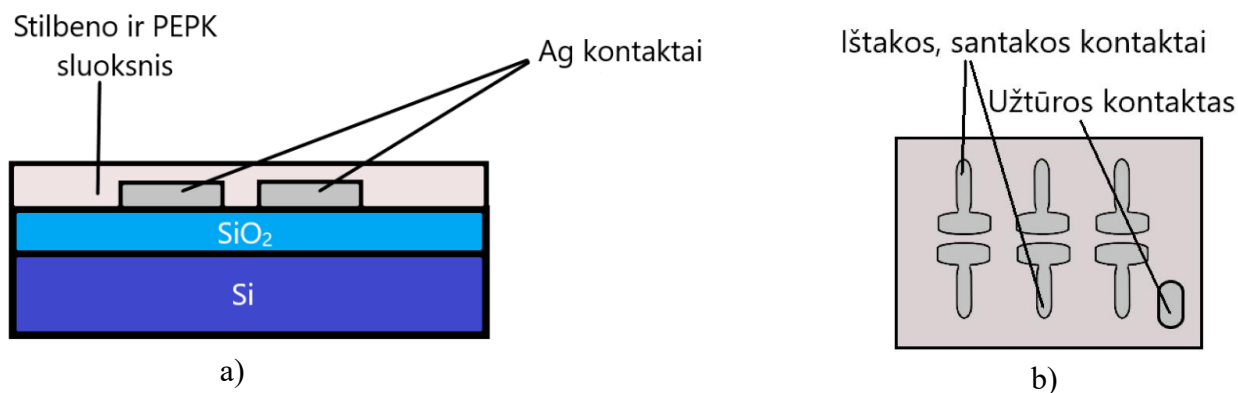
Autorių teigimu storas apatinis PVAc sluoksnis bandiniui suteikia didesnę atsparumą aukštomis įtampoms, o plonas PVP sluoksnis tiesiai po organiniu puslaidininkiu padeda pagerinti krūvininkų pernašą.

Trečiasis metodas, kaip galima modifikuoti dielektriko paviršių ar visai jį pakeisti yra naudoti monomolekulinius sluoksnius (angl. SAM – self assembled monolayer). Monomolekulinis sluoksnis gali sumažinti kontaktinės plokštumos varžą, taip sumažinant darbinę įtampą ⁶. Atliekant bandymus ant p legiruoto silicio bandinio su 1,5 nm SiO₂ ir 1 nm SAM sluoksniu buvo išmatuotos 10⁻⁸ Acm⁻² nuotėkio srovės, prie 5,8 MVcm⁻¹ lauko, o kitų bandinių kritinis laukas E_B siekė 9 – 12 MVcm⁻¹ ⁵.

3 Darbo metodika

3.1 Bandinių gamyba

Kaip buvo minėta literatūros apžvalgoje, gaminti bandinius iš gryno stilbeno yra sudėtinga dėl prastos adhezijos prie paviršiaus, nenuspėjamo kristalizavimosi ir prastų sluoksnio fizinių savybių. Bandinio su gryno stilbeno sluoksniu nuotrauka pavaizduota 5 pav. Nuotraukoje matome, kad užgarinus viršutinius kontaktus, aplink juos nebeliko stilbeno sluoksnio. Kadangi ne kartą susidūrėme su įvairiais sunkumais technologinių procesų metu, šiame darbe ieškojome įvairių būdų, kaip galime pagaminti kokybišką, stilbeno sluoksnį. Šiame darbe darome prielaidą, kad sumaišius stilbeną su polimeru galime išgauti tvirtai prilimpantį, gerai besilaikantį ir mechaniškai tvirtą sluoksnį. Principinė bandinių schema yra pavaizduota 4 pav.



4 pav. Principinė bandinių schema a) iš šono b) iš viršaus.

Kaip pagrindas buvo naudojami 15 x 20 mm silicio padėklai su 300 nm storio SiO₂ sluoksniu. Papildomo dielektriko sluoksniui ant SiO₂ (jeigu toks buvo) naudotas PVP liejamas išsukimo būdu (1000 aps. per min. 15 sek ir 3000 aps. per min. 60 sek.) ir atkaitinamas 60°C temperatūroje 30 min. Tuo atveju, kai buvo liejamas papildomas dielektriko sluoksnis, siekiant nepažeisti dielektriko, stilbeno ir polimero mišiniui ištirpinti naudotas ortogonalus tirpiklis PVP tirpiklio atžvilgiu. Kai kurie bandiniai, vietoje PVP, turėjo neorganinio dielektriko sluoksnį (Al₂O₃, Ta₂O₅, HfO₂), kurie buvo padengti garinimu elektronų pluoštu (angl. e-beam evaporation). Organinio puslaidininkio ir polimero mišinio sluoksnius liejome iš skystos fazės ranka arba išsukimo būdu. Sluoksnių išsukimui naudota dviejų žingsnių programa, kai bandinys yra išsukamas iki 1000 apskukų per minutę, sukamas 15 sek., o po to pagreitinamas iki 3000 apskukų per minutę ir sukamas 60 sek. Išsukimo būdas pasirinktas todėl, kad taip gaunamas tolygus padėklo padengimas bei atsiranda bandinių pakartojamumas. Pagrindinis išsukimo metodo trūkumas yra mažas kristalitų dydis, nes išsukant didžioji dalis tirpalo išsitaško ir

dėl to formuojasi plonas sluoksnis. Užtūros kontaktas (G) yra silicio padėklas, ištakos (S)– santakos (D) kontaktams naudojome sidabrą arba auksą, o kontaktų geometrijos buvo: apatinės užtūros – apatinių kontaktų, arba apatinės užtūros – viršutinių kontaktų. Siekiant išmatuoti krūvininkų injekciją būtina viršutinių kontaktų geometrija, tačiau eksperimentiškai pastebėta, jog pagaminus bandinius su viršutiniais kontaktais bandinių kanalo srovė nepriklauso nuo užtūros įtampos. Norint išmatuoti kanalo srovės priklausomybę nuo užtūros įtampos naudojome apatinių kontaktų geometriją, tačiau tuo atveju negalime išmatuoti krūvininkų injekcijos į bandinį (apie tai plačiau rezultatų aptarime). Šiame darbe aptariamų bandinių parametrai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Darbe aptariamai bandiniai

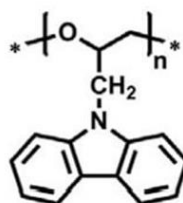
Bandinio pavadinimas	Inj1 Ag	ID1 Ag	ID2 Au	ID3 Ag
Padėklas	Si	Si	Si	Si
Dielektrikas	SiO ₂ 270 nm	SiO ₂ 300 nm	SiO ₂ 300 nm	SiO ₂ 300 nm PVP ~80nm
Stilbeno / PEPK masės santykis	70 / 30 %	80 / 20 %	80 / 20 %	80 / 20 %
Tirpalo koncentracija	20 mg/ml	30 mg/ml	150 mg/ml	150 mg/ml
Sluoksnio liejimo būdas	Liejimas	Liejimas	Išsukimo	Išsukimo
Kontaktų metalas	Ag	Ag	Au	Ag
S,D kontaktų geometrija	Viršutiniai	Apatiniai	Apatiniai	Apatiniai



5 pav. Bandinys su gryno stilbeno sluoksniu

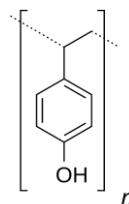
3.2 Tirtos medžiagos

Šiame darbe, siekiant išgauti gerą stilbeno adheziją, sluoksnio patvarumą, homogeniškumą ir kristalizaciją, maišėme stilbeną su polimeru PEPK (angl. poly-N-epoxypropylcarbazole). PEPK, kaip polimero, savybės leidžia išgauti ganėtinai tolygų, patvarų ir gerai prilipusį sluoksnį ant silicio dioksido, arba kito dielektriko paviršiaus, o šio polimero struktūrinė formulė pavaizduota 6 pav. Polimeras PEPK gaminamas polimerizuojant N-epoxipropilkarbozolą, todėl gaunamas polimeras, kuris yra tirpus daugumoje chlorintų angliavandenilių, aromatinių angliavandenilių ir ketonų ⁷. Tai reiškia, kad gaminant didelės koncentracijos (150 mg/ml) stilbeno ir PEPK tirpalą galime rinktis daug skirtingų tirpiklių, tokių kaip chloroformas, tetrahidrofuranas (THF), chlorbenzenas (CB) ir t.t. Bandiniams gaminti naudojome chloroformą ir chlorbenzeną. Chlorbenzenas pasirinktas todėl, kad yra pakankamai lėtai garuojantis tirpiklis, lyginant su chloroformu, o tai padeda suvaldyti stilbeno kristalitų morfologiją ir išgauti didesnius kristalitus (CB virimo temperatūra 132°C, chloroformo 61°C). Bandiniams su papildomu PVP sluoksniu naudotas chloroformas, nes tai yra greitai garuojantis, ortogonalus izopropanoliui tirpiklis. Tirpiklių ortogonalumo sąlygą būtina išlaikyti norint nepažeisti papildomo dielektriko sluoksnio.



6 pav. PEPK struktūrinė formulė.

Kaip minėta literatūros apžvalgoje, organinio puslaidininkio sluoksnio adheziją galima pagerinti keičiant dielektriko paviršių, tuo tikslu liejome papildomą sluoksnį polimero PVP (angl. poly(4-vinylphenol)). PVP dažnai naudojamas organinėje elektronikoje, jo struktūra panaši į poliesterio, o struktūrinė formulė pavaizduota 7 pav. PVP tirpalas buvo ruošiamas izopropanolyje, 70 mg/ml koncentracijos, filtruotas 5 µm PTFE filtru. Papildomo dielektriko sluoksniai gaminti išsukimo būdu prie 1000 apsukų per minutę. Išliejus sluoksnį bandiniai buvo atkaitinami 30 min 60°C temperatūroje.

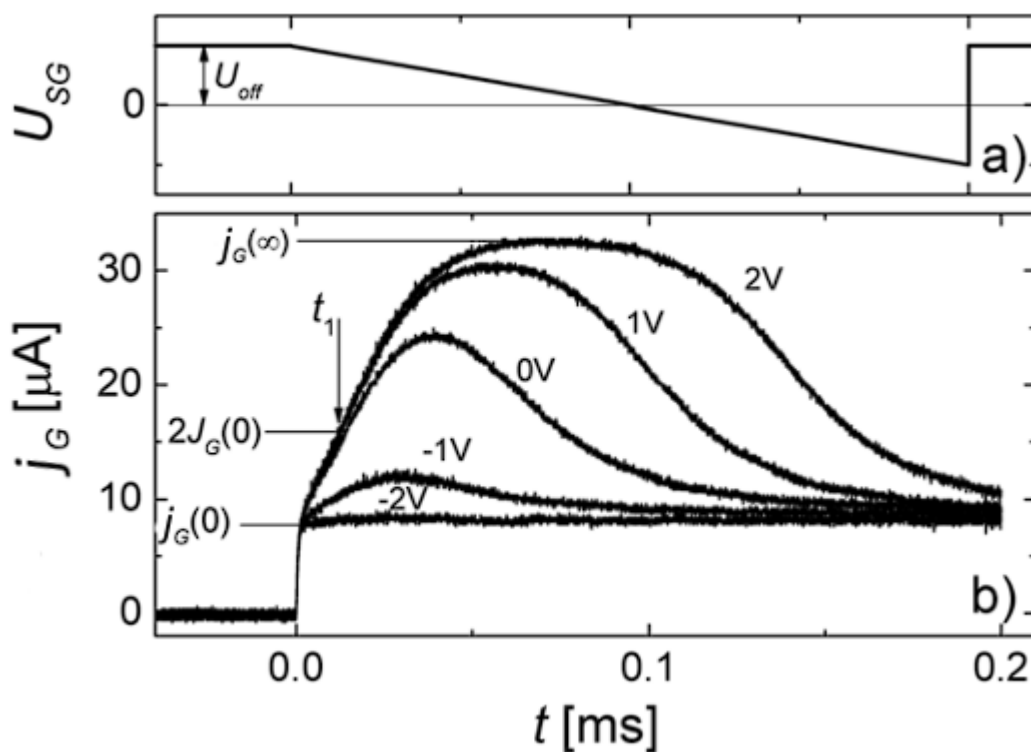


7 pav. PVP struktūrinė formulė.

Papildomam dielektriko sluoksniui naudojome ir neorganinės kilmės oksidus: aliuminio oksidą (Al_2O_3) tantalio oksidą (Ta_2O_5) ir hafnio oksidą (HfO_2). Oksidai buvo užgarinti terminiu garinimu, pagal UAB EKSMA Optics naudojamą technologiją. Renkantis papildomo oksido sluoksnio medžiagas ieškojome tokių junginių, kurių draustinių energijų tarpas būtų pakankamai didelis ir nebūtų injekcijos iš naudojamų sidabro ir aukso kontaktų. Tam labiausiai tinka Al_2O_3 , nes jo $E_g = \sim 6,9 \text{ eV}$ ⁹, o aukso ir sidabro fermi lygiai atitinkamai $E_{F(\text{Au})} = \sim 5,53 \text{ eV}$; $E_{F(\text{Ag})} = \sim 5,5 \text{ eV}$. Kitų naudotų oksidų, $E_{g(\text{Ta}_2\text{O}_5)} = 3,8 - 5,3 \text{ eV}$ ¹⁰ ir $E_{g(\text{HfO}_2)} = 5,3 - 5,7 \text{ eV}$ ¹¹, jų valentinė juosta yra artima aukso ir sidabro fermio energijos lygiams, todėl šie oksidai gali pasirodyti netinkami. Kad įsitikintume, ar šie oksidai yra tinkami atlikome injekcijos matavimus, kurių metu, nepastebėjome krūvininkų injekcijos iš sidabrinių kontaktų. Todėl darome prielaidą, kad šie oksidai yra tinkami naudoti papildomo dielektriko sluoksniui.

3.3 Matavimų metodikos

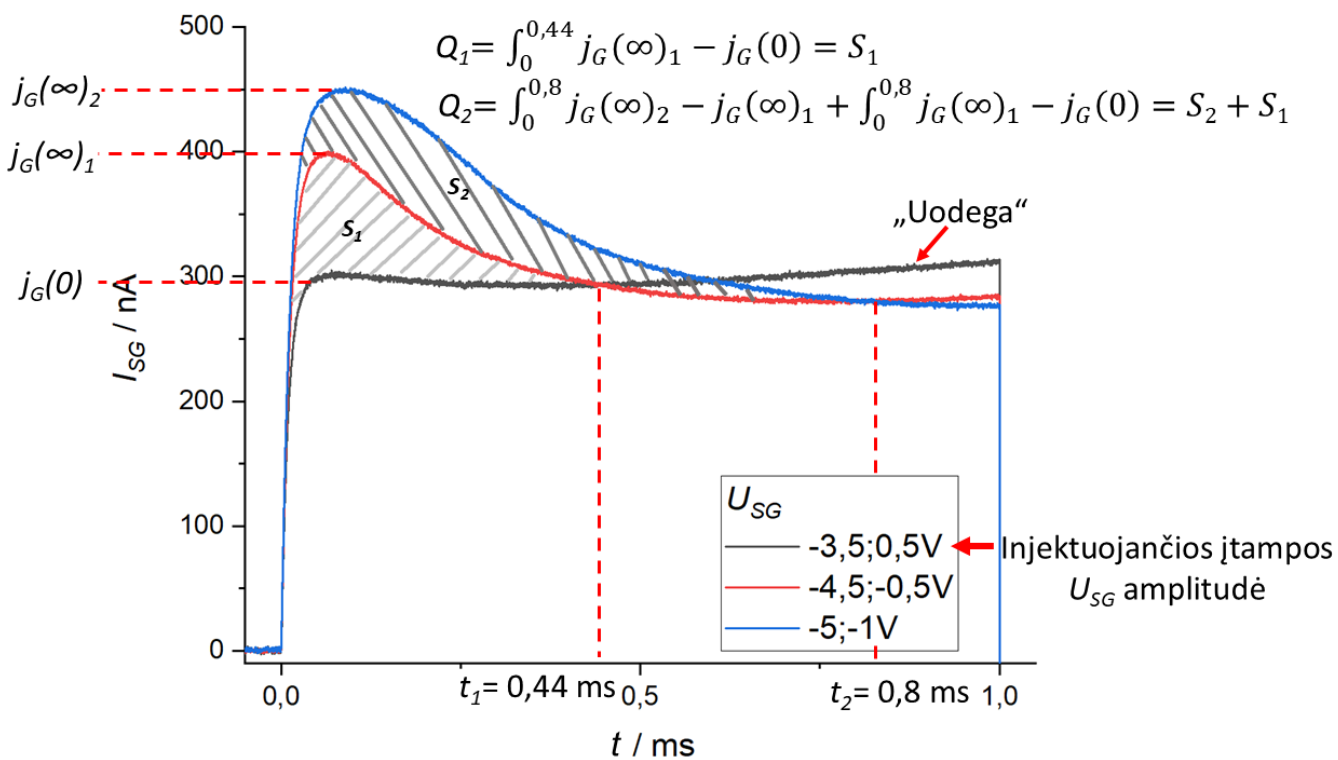
Norint išmatuoti krūvininkų injekciją į organinį puslaidininkį vienas dažniausiai taikomų metodų yra injekcinis CELIV (liet. krūvininkų ištraukimas tiesiškai keliant įtampą). Ši metodika paremta krūvininkų injekcija į organinio puslaidininkio sluoksnį ir jų ištraukimą, taip išmatuojant injektuoto krūvio kiekį. I-CELIV matavimams būtina apatinės užtūros, viršutinių kontaktų bandinio geometrija. Matuojant, prie bandinio viršutinių kontaktų prijungiamas trikampis signalas, kurio amplitudę keičiant 0V potencialo atžvilgiu į bandinio sluoksnį krūvininkai yra injektuojami, o po to ištraukiami¹². Atlikus matavimus šiuo metodu, galima apskaičiuoti injektuoto krūvio priklausomybę nuo injektuojančios įtampos amplitudės. Įprastai, injektuoto krūvio kiekis apskaičiuojamas suintegrovus plotą, kuris gaunamas iš $j_G(\infty)$ atimant $j_G(0)$ (žr. 8 pav.).



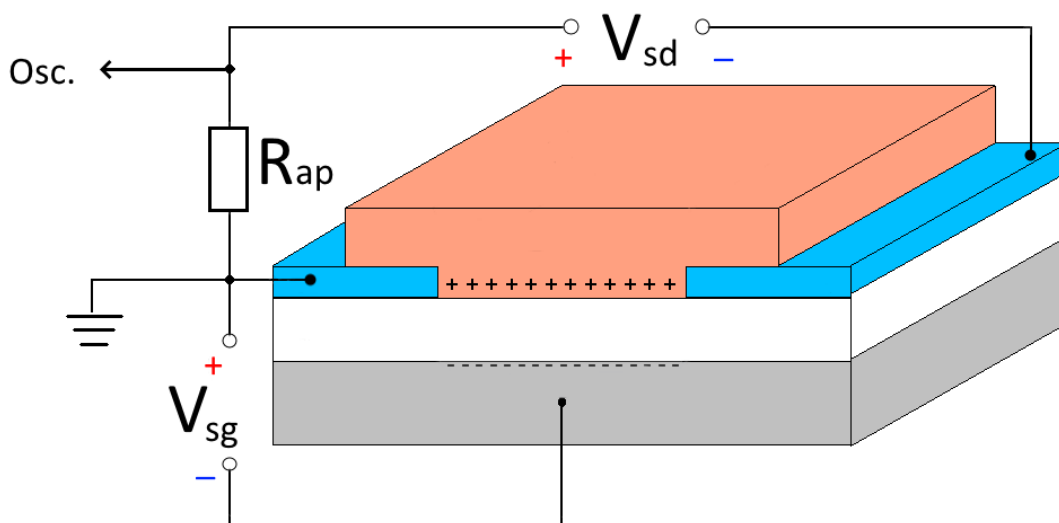
8 pav. CELIV matavimo principinė schema. Adaptuota iš ¹²

Tai yra teorinis modelis, tačiau neretu atveju, dėl nekokybiško dielektriko, netinkamų kontaktų ar kitų priežasčių krūvininkai nesusirenka prie dielektriko paviršiaus. Tam įtaką gali daryti ir sluoksnio morfologija – krūvininkai gali būti pagaunami prilipimo lygmenyse (angl. trap states). Tokiu atveju negalime integruoti krūvio per visą signalo laiką ir negalime atimti $j_G(\infty) - j_G(0)$. Turime pakeisti skaičiavimo metodiką, iš $j_G(\infty)$ atimame tik tą $j_G(0)$ dalį, kuri persikloja, o sekancios injektuojančios įtampos krūvio kiekis bus skaičiuojamas kaip plotų suma $j_G(\infty)_1$ ir $j_G(\infty)_2$. Krūvio kiekio skaičiavimo pavyzdys iš realios charakteristikos pateiktas 9 pav.

Kita metodika, kurią taikėme darbe – nusistovėjusios srovės. Tai yra dažnai naudojamas metodas OFET bandiniams charakterizuoti ir yra tinkamas tiek viršutinių, tiek apatinių kontaktų geometrijai, nes matuojamas parametras yra tranzistoriaus kanalu tekanti srovė. Soties srovės matavimai yra atliekami prijungus stačiakampį signalą prie ištakos (S) kontakto ir matuojant nusistovėjusią srovę ant santakos (D) kontakto, kol užtūra (G) yra užtrumpinta (0V potencialas), arba kai prie užtūros kontakto yra prijungtas nenulinis potencialas ¹³. Jungimo schema, naudota matavimuose, yra pavaizduota 10 pav.



9 pav. i-CELIV Injektuoto krūvio skaičiavimą aprašanti schema.



10 pav. Soties srovės matavimų jungimo schema.

Šis metodas, teoriškai yra aprašomas taip: soties srovė I_D tekanti per bandinį, kai $U_{SG}=0$ yra ¹³:

$$I_D = \frac{\varepsilon_i \varepsilon_0 \mu W}{2d_i L} (U_{SD} - U_{th})^2; \quad (3)$$

Čia I_D – nusistovėjusi soties srovė (gali būti žymima I_{SD}), μ – krūvininkų judris, d_i – dielektriko sluoksnio storis, U_{SD} – įtampa tarp ištakos ir santakos kontaktų (signalų įtampa), U_{th} – slenkstinė įtampa ¹³. Išsireiškus krūvininkų judrį μ gauname išraišką:

$$\mu = \frac{2d_i L I_D}{\varepsilon_i \varepsilon_0 W (U_{SD} - U_{th})^2}; \quad (4)$$

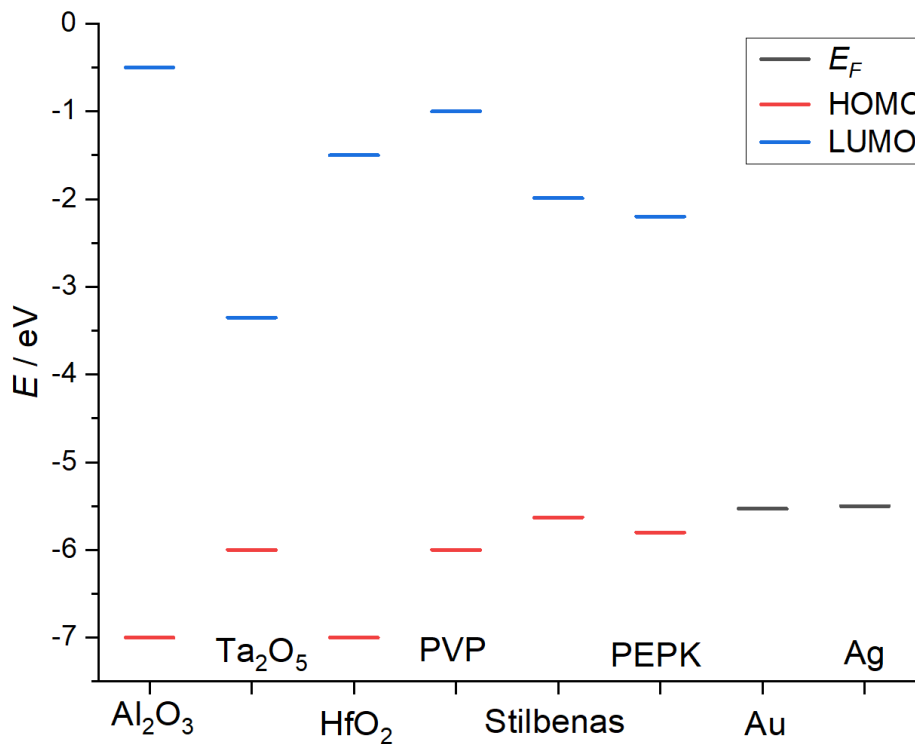
Iš čia matome, kad vienintelis nežinomas yra slenkstinė (arba įsijungimo) įtampa U_{th} , tačiau ją eksperimentiškai galime nustatyti iš srovės, tekančios per kanalą I_{SD} , priklausomybės nuo užtūros įtampos U_G . Kai yra prijungta nenulinė užtūros įtampa $I_{SD}(U_G)$ kreivės tiesinę dalį aproksimuojame ir pratęsiame iki $y = 0$ taip raskdami U_{th} vertę. Šiuo būdu judrį galime išreikšti taip ¹⁴:

$$\mu = \frac{2L}{WC_i U_{SD}} \left(\frac{dI_D}{dV_{GS}} \right); \quad (5)$$

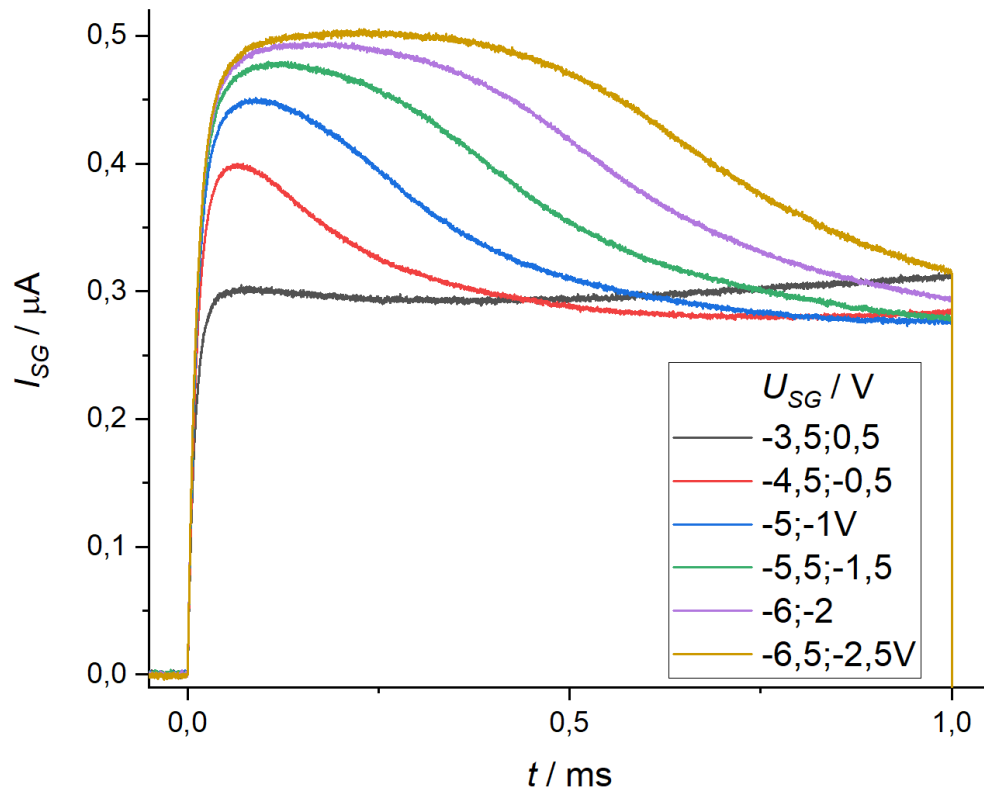
Čia $\frac{dI_D}{dV_{GS}}$ yra tiesės polinkis, o $C_i = \frac{\varepsilon_i \varepsilon_0}{d_i}$ dielektriko talpa ploto vienetui ¹⁴. Verta paminėti, kad skaičiuojant krūvininkų judrį atsižvelgiame į tranzistoriaus kanalo ilgį ir plotį, tačiau darant bandinius iš stilbeno, kanalas ne visada yra pilnai padengtas kristalmais. Tai apsunkina skaičiavimą, nes negalime imiti $L=5$ mm, o turime atsižvelgti į kanalo padengimą kristalmais, kurį įvertinti galime poliarizuojančiu mikroskopu (angl. PLM). Kadangi kristalitų dydžio nustatymas iš PLM nuotraukų nėra labai tikslus, gaunama judrio vertė turės nemažą paklaidą, tačiau ją galėsime pasitikėti eilės tikslumu.

4 Darbo rezultatai ir aptarimas

Prieš gaminant bandinius norėjome išsiaiškinti kokio metalo kontaktus geriausia naudoti stilbeno ir PEPK mišinio sluoksniui, todėl padarėme bandinius, kuriuose galėtume atlikti fotoemisijos išeigos spektroskopiją (angl. photoemission yield spectroscopy PYS) ir sugerties spektro matavimus. Fotoemisijos matavimai leidžia nustatyti organinio puslaidininkio jonizacinį potencialą t.y. energiją kurios reikia, kad galėtume išmušti elektroną iš HOMO lygmens į vakuumo lygmenį. Iš sugerties kreivės kraštą atitinkančios energijos atėmę HOMO lygmens energiją gauname LUMO lygmens energiją. Atlikti matavimai parodė, kad stilbeno ir PEPK sluoksnio HOMO lygis 5,63 eV, o LUMO lygis 1,99 eV. Bendra naudotų medžiagų HOMO ir LUMO lygių diagrama pateikta 11 pav. Galime daryti išvadą, kad aukso kontaktai yra labiau tinkami, tačiau eksperimentiškai pastebėjome, kad neretu atveju bandiniai veikia geriau su sidabro kontaktais. Taip gali nutikti todėl, nes maišant stilbeną su polimeru pakinta HOMO ir LUMO lygmenų energijos. Vienas iš matavimų kuris tai parodė, buvo krūvininkų injekcijos matavimas. Pasigaminę ir išmatavę seriją bandinių su aukso kontaktais nepastebėjome jokios krūvininkų injekcijos į sluoksnį, todėl nusprendėme pamatuoti injekciją ant analogiškų bandinių su sidabro kontaktais. Gautų rezultatų pavyzdinės kinetikos pavaizduotos 12 pav.



11 pav. Darbe naudotų medžiagų HOMO LUMO lygių diagrama.

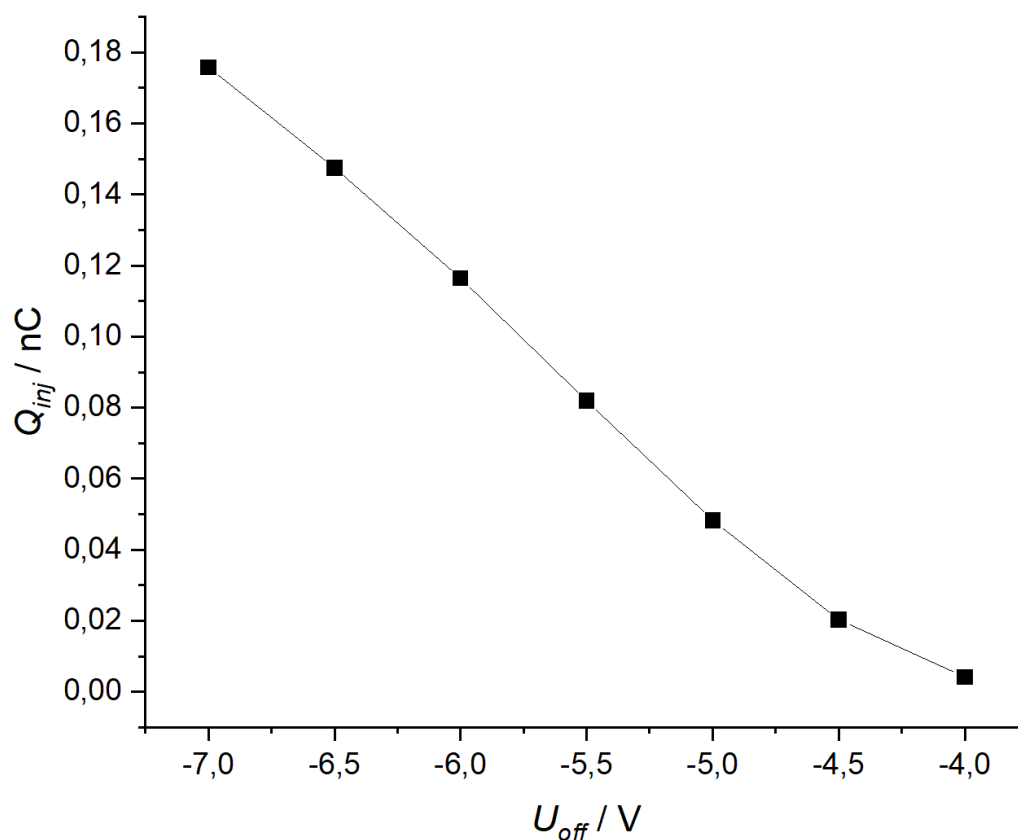


12 pav. Bandinio „Inj1 Ag” i-CELIV pavyzdinės charakteristikos.

Iš gautų rezultatų, matome, kad skylės injektuojamos į bandinio sluoksnį, o mažiausia įtampa nuo kurios galime stebėti injekciją yra apie -3,6 V. Atliekant skaičiavimus apatinė riba $j_G(0)$ pasirinkta -3,5 V t.y. kai krūvis nesiinjektuoja. 12 pav. juoda kreivė, $j_G(0)$, turi „uodegą“ – kylanti galą, kuri gali atsirasti dėl giliuose lygmenyse prilipusių krūvininkų, kuriuos galime išlaisvinti tik gana stipriame elektriniame lauke. Toks efektas dažniausiai stebimas bandiniuose, kurių sluoksniai turi defektų, prilipimo lygmenų ir yra netvarkingos struktūros. Taip gali nutikti ir tada, kai maža dalis krūvininkų gali pratekėti kiaurai dielektriką į kontaktą. Dėl kreivės pobūdžio negalime skaičiuoti injektuoto krūvio kiekio klasikiniu būdu, ir privalome atsižvelgti į pakilimą, todėl injektuoto krūvio kiekį skaičiavome metodu aprašytu 3.3 skyriuje. Verta paminėti, jog taip skaičiuojant negalime sakyti, kad gauti dydžiai yra tikslūs, tačiau jais galime pasitikėti ~0,1 nC eilės tikslumu. Injektuoto krūvio kiekio priklausomybė nuo injektuojančios įtampos pavaizduota 13 pav. Matavimams pasirinktas toks jungimo būdas, kad būtų injektuojamos ir pritraukiamos skylės, todėl įtampos grafike yra neigiamos. Krūvio priklausomybė nuo įtampos atrodo ganėtinai tiesiškai, tačiau prie didžiausių įtampų (-7,5; -3,5V) srovės kinetikos negrįždavo į $j_G(0)$ vertę. Tai užduoda kinetikų matavimo diapazoną t.y.

negalime pamatuoti tikslaus injektuoto krūvio kiekio prie didesnių įtampų. Tokiais duomenimis pasitikėti negalime, todėl jie nėra parodyti 13 pav.

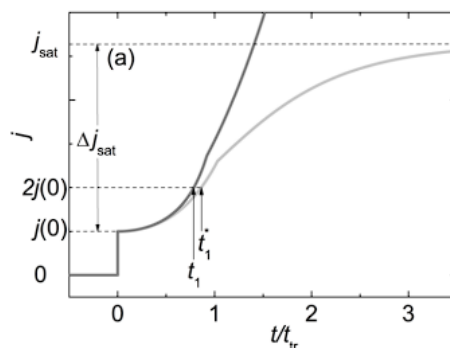
I-CELIV kinetikos 12 pav. nėra „klasikinės“ ir todėl, kad pradiniam talpos šuolyje nematome supertiesinio kilimo. Supertiesinis kilimas yra stebimas, kai visi krūvininkai yra sukaupiami prie dielektriko ir tuomet ištraukiami kaip vienas krūvio paketas. Teoriškai išskaičiuoti i-CELIV grafikai, kuriuose matomas supertiesinis užkilimas pavaizduoti 14 pav. Galime daryti prielaidą, kad mūsų atveju krūvininkai nėra sukaupiami prie dielektriko paviršiaus, o greičiausiai yra išsimėtę per sluoksnio tūrį įvairiose prilipimo būsenose ar defektuose. Taigi, gali būti, kad dažnu atveju negalime išmatuoti srovės bandiniuose su viršutiniais kontaktais, būtent dėl to, nes skylės nepasiekia dielektriko ir negali suformuoti srovės kanalo. Patogumo dėlei, rezultatų skiltyje aptariami bandiniai ir jų gamybos parametrai pateikti 2 lentelėje.



13 pav. Bandinio „Inj1 Ag“ injektuoto krūvio priklausomybė nuo injektuojančios įtamos.

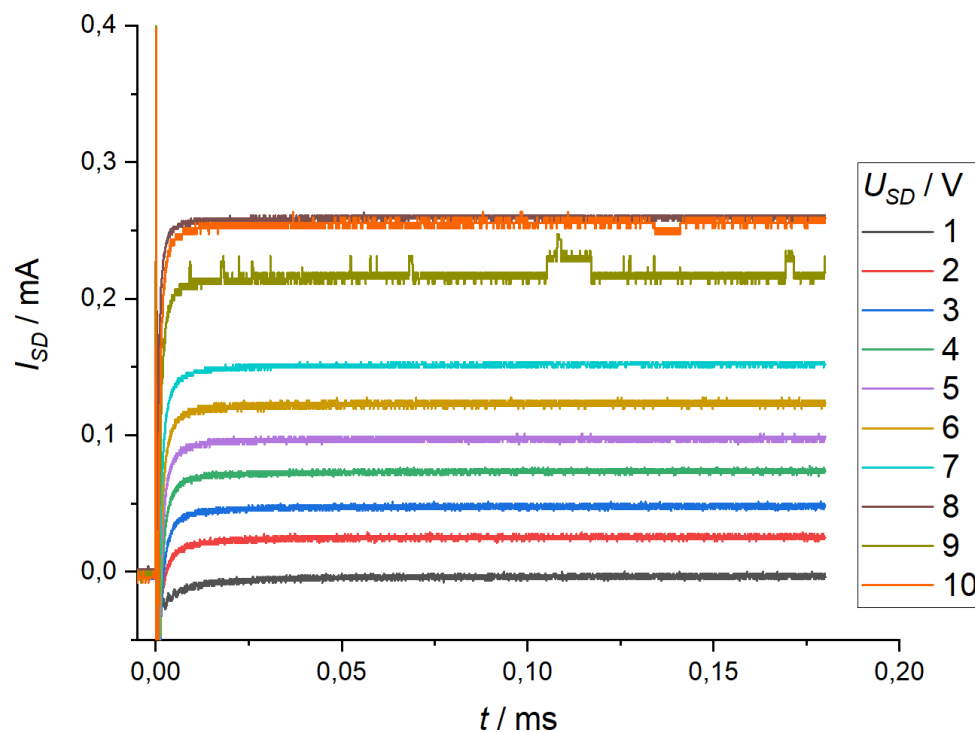
2 lentelė. Darbe aptariami bandiniai

Bandinio pavadinimas	Inj1 Ag	Id1 Ag	Id2 Au	Id3 Ag
Padėklas	Si	Si	Si	Si
Dielektrikas	SiO ₂ 270 nm	SiO ₂ 300 nm	SiO ₂ 300 nm	SiO ₂ 300 nm PVP ~80nm
Stilbeno / PEPK masės santykis	70 / 30 %	80 / 20 %	80 / 20 %	80 / 20 %
Tirpalo koncentracija	20 mg/ml	30 mg/ml	150 mg/ml	150 mg/ml
Sluoksnio liejimo būdas	Liejimas	Liejimas	Išsukimo	Išsukimo
Kontaktų metalas	Ag	Ag	Au	Ag
S,D kontaktų geometrija	Viršutiniai	Apatiniai	Apatiniai	Apatiniai
Bandinio pavadinimas	5.29	5.30	5.31	5.32
Padėklas	Si	Si	Si	Si
Dielektrikas	SiO ₂ 300 nm Al ₂ O ₃ 450 nm Nuplazmintas	SiO ₂ 300 nm Al ₂ O ₃ 450 nm	SiO ₂ 300 nm Ta ₂ O ₅ 300 nm	HfO ₂ 300nm
Stilbeno / PEPK masės santykis	80 / 20 %	80 / 20 %	80 / 20 %	80 / 20 %
Tirpalo koncentracija	150 mg/ml	150 mg/ml	150 mg/ml	150 mg/ml
Sluoksnio liejimo būdas	Išsukimo	Išsukimo	Išsukimo	Išsukimo
Kontaktų metalas	Au	Au	Au	Au
S,D kontaktų geometrija	Apatiniai	Apatiniai	Apatiniai	Apatiniai



14 pav. Teoriškai išskaičiuotos i-CELIV kreivės. Šaltinis ¹⁶.

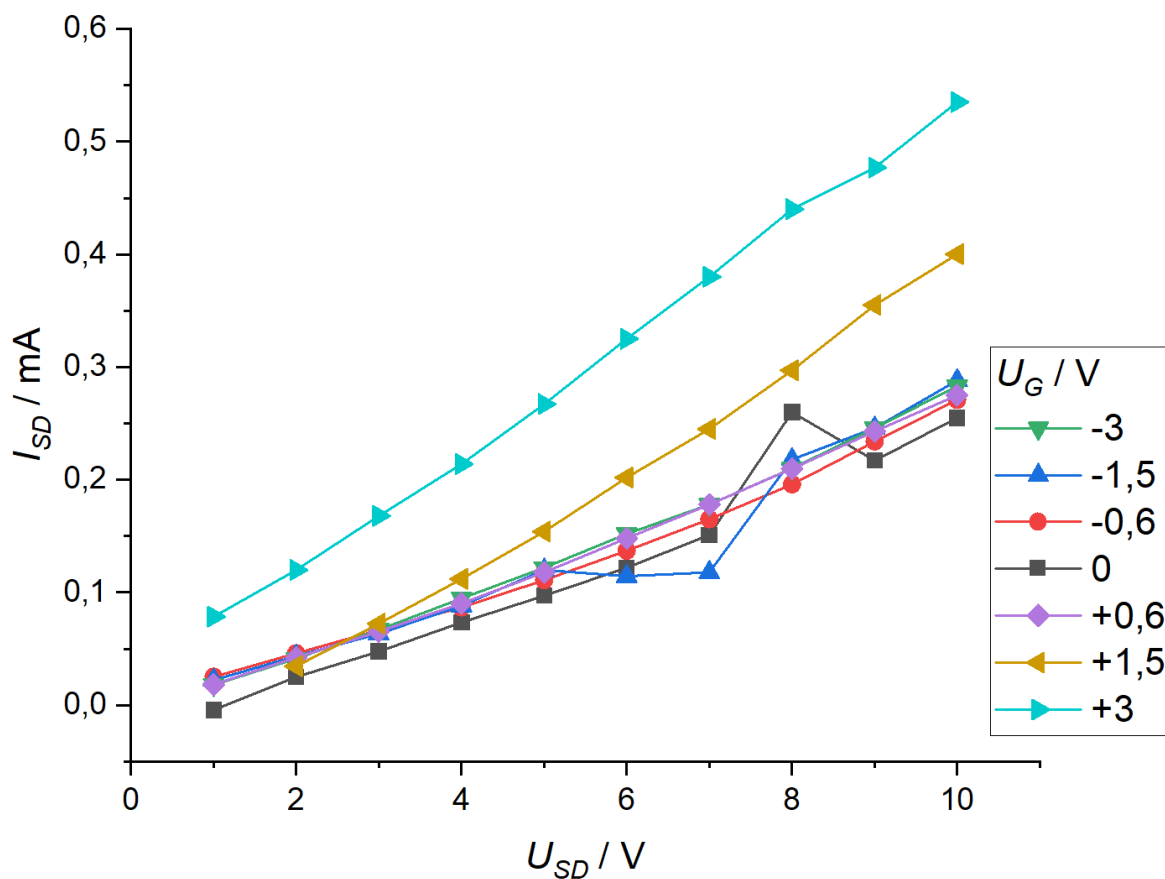
Įsitikinę, kad krūvininkai į stilbeno ir PEPK sluoksnį yra injektuojami atlikome soties srovės matavimus. Bandinių, skirtų i-CELIV matavimams, gamybos metu, pastebėjome, jog bandiniuose su viršutiniais kontaktais tranzistoriaus kanalas, po kontaktų užgarinimo, neretai būna užsitrupinęs, todėl, nes kaukė garinimui ne visai gerai priglunda dėl paviršiaus nelygumų. Taip pat bandiniuose su viršutiniais kontaktais dažnai nestebimas joks srovės atsakas. Darome prielaidą, kad srovės negalime pamatuoti dėl to, nes nesusiformuoja tranzistoriaus kanalas. Viena iš galimų priežasčių, dėl ko negalime išmatuoti srovės – garuojant tirpikliui medžiagos gali išsisluoksniuoti. Jeigu darome prielaidą, kad polimeras ir stilbenas išsisluoksniuoja, tokiu atveju polimeras sudarytų barjerą krūvininkams. Išsisluoksniavimą galėtume įvertinti padarę bandinio skerspjuvio SEM nuotraukas (angl. scanning electron microscopy), tačiau šiame darbe neturėjome tam galimybės. Prastą srovės tekėjimą kontaktų galėtume paaiškinti ir sluoksnio nelygumais. Kadangi stilbenas yra stipriai besikristalizuojanti medžiaga, kartais vietomis susidaro dideli kristalitai ir palieka sąlyginai dideles ertmes iki kito kristalito (iki 1 μm gylio). Užgarinus kontaktus negalime pasakyti, ar metalas homogeniškai padengęs tarpus tarp kristalitų. Taip gali susidaryti sritys, kuriomis krūvis tekėti negali. Dėl šių priežasčių, soties srovės matavimams, buvo nuspręsta gaminti bandinius su apatinių kontaktų geometrija. Vienas iš bandinių, kuriame išmatavome sroves yra „ID1 Ag“, srovių kinetikų pavyzdys pateiktas 15 pav., o bandinio voltamperinės charakteristikos esant skirtingoms užtūros įtampoms pateiktos 16 pav.



15 pav. Bandinio „ID1 Ag“ srovės nusistovėjimo charakteristikos, kai užtūra užtrumpinta.

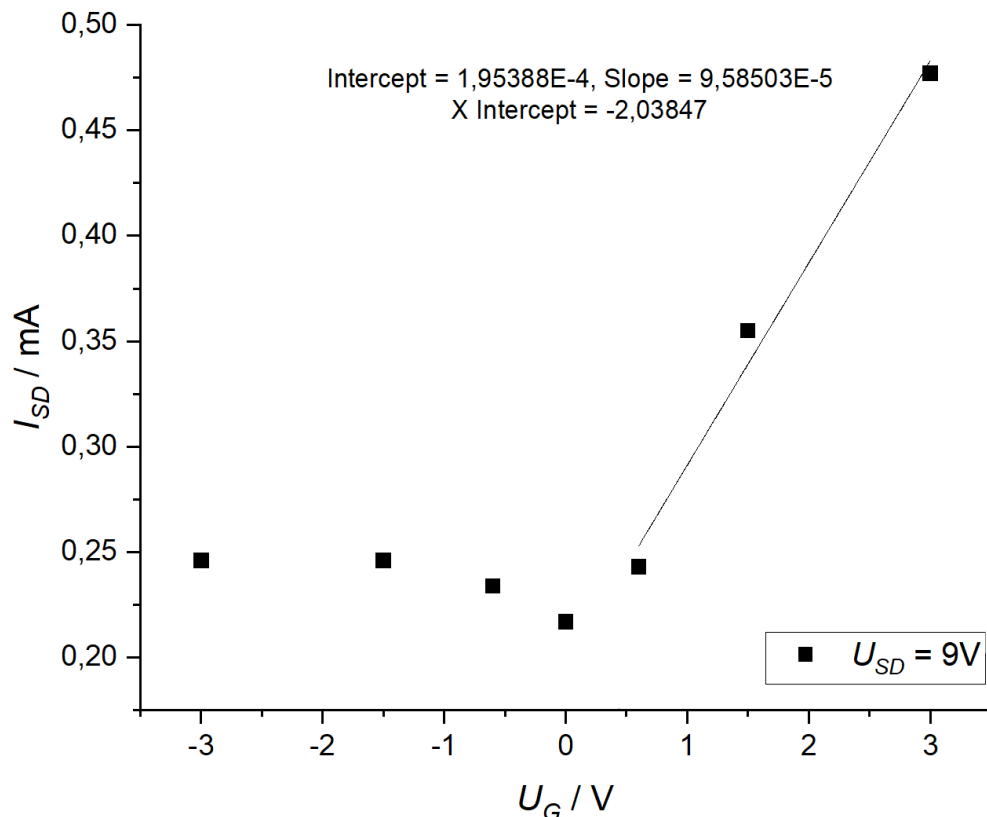
15 pav. matome, kad kanalo srovės kinetikos, didinant įtampas U_{SD} darosi vis nestabilesnės (matomas „laiptelis“ 15 pav. 9V kreivė). Dėl ko vidurkinant srovių vertes atsiranda paklaida (pvz. srovė prie įtampos U_{SD} 8V didesnė, nei prie U_{SD} 9 V). Tačiau neradome būdų kaip galėtume šį efektą pašalinti ir jis buvo stebimas visuose bandiniuose. Manome, kad šie nestabilumai atsiranda dėl to, nes stilbeno struktūra yra netvarkinga, todėl prie aukštesnių įtampų gali atsirasti nauji kanalai kuriais gali tekėti srovė, tačiau tie kanalai nėra pastovūs ir įneša matavimų paklaidą. Verta paminėti, kad bandinių voltamperinių charakteristikų histerizė buvo minimali, todėl ji nėra atvaizduota 16 pav.

16 pav. matome bandinio „ID1 Ag“ voltamperines charakteristikas prijungus skirtingas užtūros įtampas. Pavyzdyje matome, bandinių nestabilumą esant didesnėms U_{SD} įtampoms, tačiau verta pastebėti, kad bandinys veikia 1-10V režiuose, o kanalo srovė gali būti valdoma keičiant užtūros įtampą. Legendoje U_G 0 yra užtrumpinta užtūra, U_G vertė su „-“ ženklu reiškia, kad prie užtūros yra prijungtas neigiamas potencialas, taip pritraukiant skyles, o U_G vertės su „+“ ženklu reiškia, kad prijungtas teigiamas potencialas, taip pritraukiant elektronus.



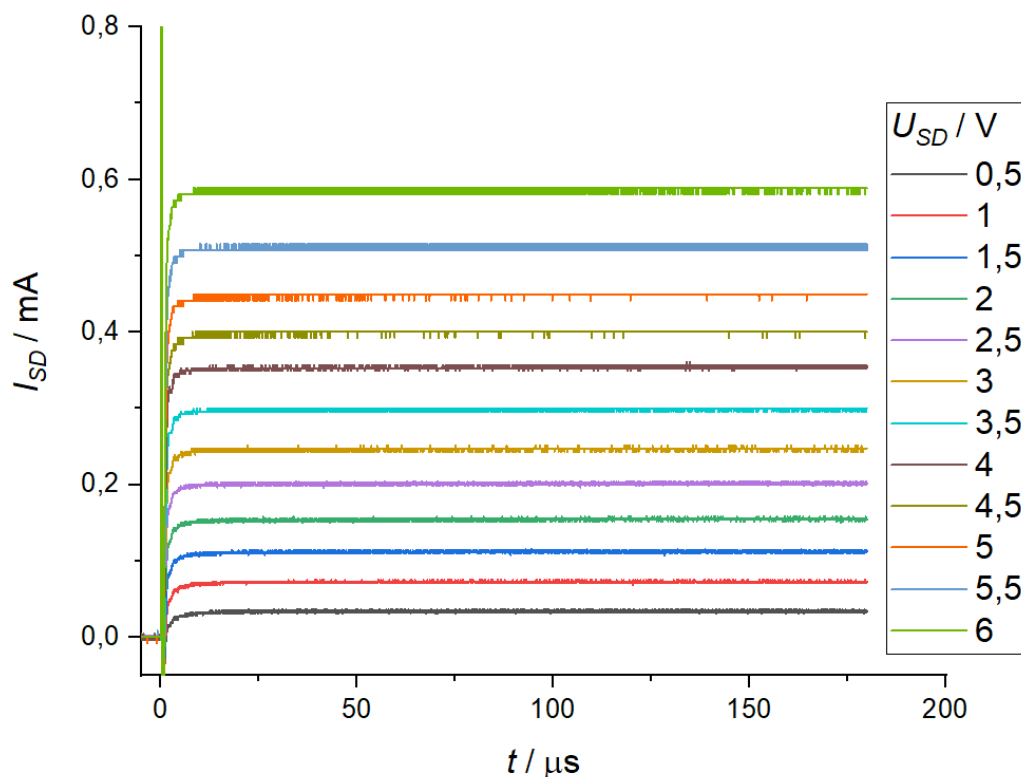
16 pav. Bandinio „ID1 Ag“ voltamperinės charakteristikos prijungus skirtingas užtūros įtampas. Legendoje 0 – užtūra užtrumpinta, „-x“ – prijungtas neigiamas potencialas (pritraukiamos skylės), „+x“ – prijungtas teigiamas potencialas (pritraukiami elektronai).

Bandinio „ID1 Ag“ srovės priklausomybė nuo užtūros įtampos, kai prijungta 9V U_{SD} įtampa pavaizduota 17 pav. Iš užtrumpintos užtūros voltamperinės charakteristikos nustatėme, kad bandinio slenkstinė įtampa $U_{th} = 1,8V$, o slenkstinė įtampa nustatyta iš $I_{SD}(U_G)$ grafiko yra $U_{th} = 2V$. Apskaičiavus krūvininkų judrį pagal (5) gavome vertes $\mu_5 = 15,7 - 19,5 \text{ cm}^2/Vs$ režiuose. Šiuo atveju judrių pagal (4) paskaičiuoti negalime, nes voltamperinėse charakteristikose (16 pav.) nėra stebimas srovės įsisotinimas. Apskaičiuoti judriai yra beveik eile didesni (7 kartus), nei skelbiami literatūroje ($2,4 \text{ cm}^2/Vs$ ¹⁷), tačiau taip gali nutikti ir neretai yra stebima OFET bandiniuose, kai judris skaičiuojamas pagal (5) išraišką. Didesnės vertės gaunamos dėl to, nes daroma prielaida, kad visa srovė teka kanalu. Taip pat ši formulė galioja tik tiesiniame režime t.y. kai U_{SD} maža, o judris sąlyginai pastovus. Taip pat nežinome tikslios bandinio talpos. Skaičiuojant laikome, kad santykinė dielektrinė skvarba $\epsilon_i=3,5$, nors stilbene ji gali stipriai skirtis priklausomai nuo kristalinių dydžio. Literatūroje stilbeno monokristalo ϵ pateikiamas tūkstančių eilės, o mes stebime bent keliasdešimt kartų išaugančią talpą, kai atsiranda žymus didesnių kristalinių kiekis. Taigi, tikroji C_i gali būti gerokai didesnė, o judrio vertės tiek pat kartų mažesnės pagal (5) formulę. Nors apskaičiuotos judrių vertės yra eile per didelės, tai yra natūrali metodo paklaida, todėl galime padaryti išvadą, kad bandinys „ID1 Ag“ yra veikiantis OFET. Nors bandinį laikome veikiančiu, jis yra „nekokybiškas“, nes srovė yra nepastovi, o voltamperinėje charakteristikoje stebime taškų „išsimėtymą“.



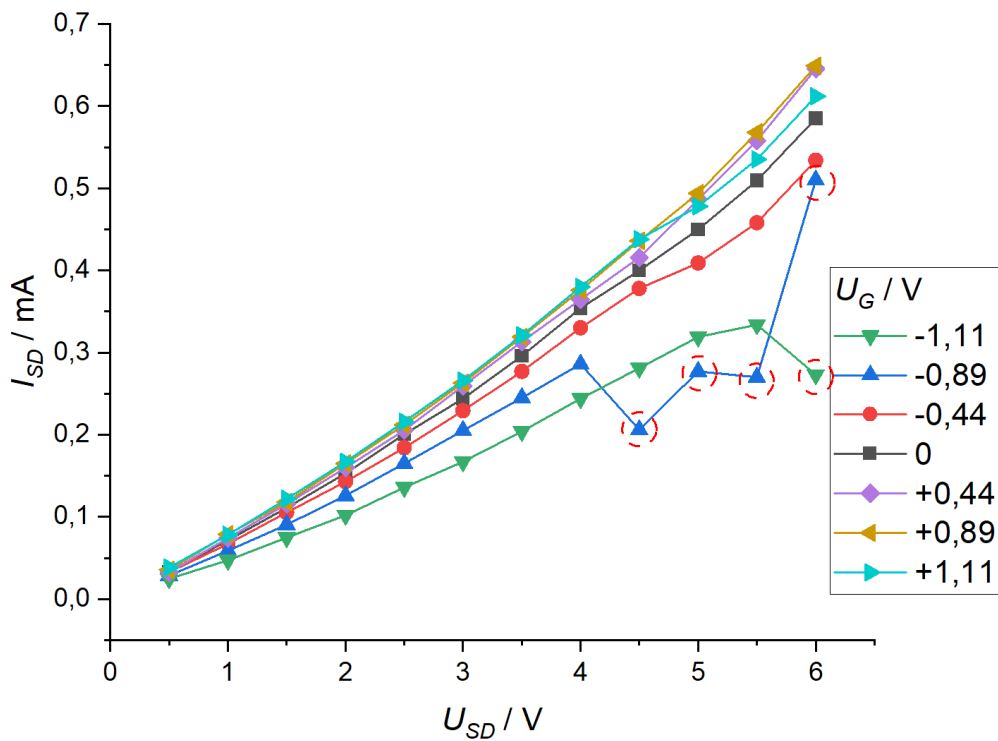
17 pav. Bandinio „ID1 Ag“ srovės priklausomybė nuo užtūros įtampos, kai $U_{SD} = 9V$.

Kitas tirtas bandinys pavadintas „ I_{D2} Au“, šio bandinio kontaktai buvo auksiniai, o sluoksnis lietas išsukimo būdu, kitos technologinės sąlygos išlaikytos tokios pat. Išmatuotos bandinio srovių charakteristikos pavaizduotos 18 pav., jame matyti, kad signalas tampa triukšmingesnis U_{SD} įtampoms didėjant, tačiau šiame bandinyje tai nėra taip akivaizdu. 19 pav. parodytos bandinio „ I_{D2} Au“ voltamperinės charakteristikos prie skirtingų užtūros įtampų. Šis bandinys veikė žemesniame įtampų diapazone (0,5 – 6V), prie aukštesnių įtampų nei 6V bandinio srovių kinetikos tampa itin nepastovios, todėl kai kuriais matavimais pasitikėti negalime. Atitinkamai mažesnė ir valdančioji, užtūros, įtampa (0,44 – 1,11V). Taigi, taškai, kuriais negalime pasitikėti 19 pav. apibraukti raudona brūkšnine linija. Šiame bandinyje tranzistoriaus kanalą „mažiname“, t.y. kanalą uždarome su teigiama įtampa ant užtūros (priešingai nei „ I_{D1} Ag“), nes čia kanalą formuoja skylės.

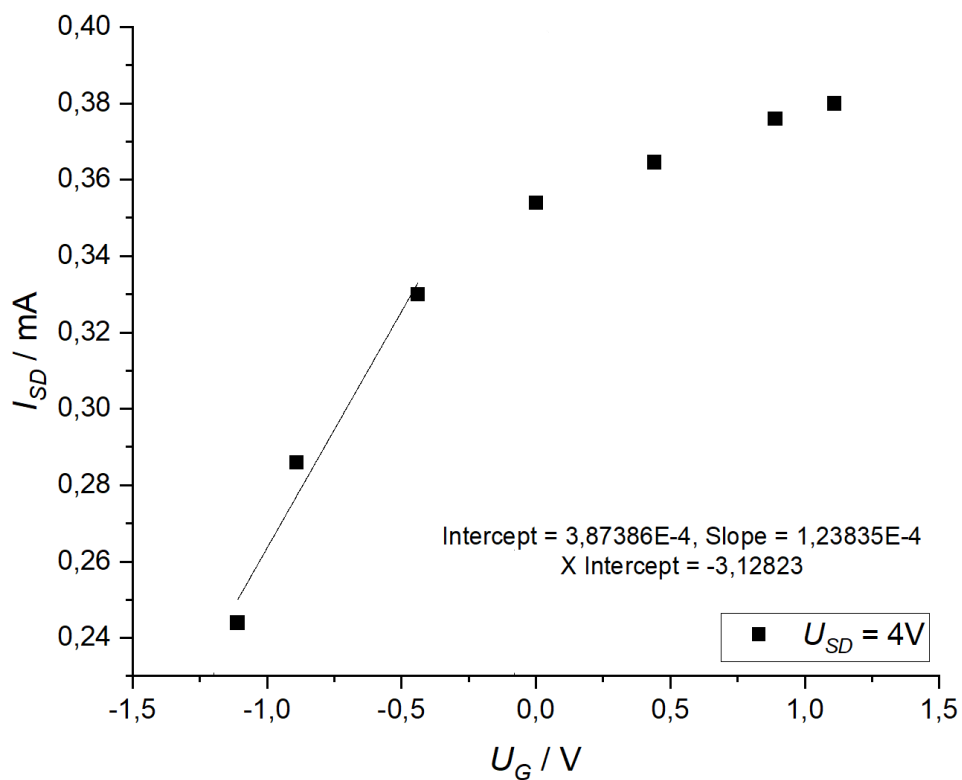


18 pav. Bandinio „ I_{D2} Au“ srovės nusistovėjimo charakteristikos, kai užtūra užtrumpinta.

20 pav. pavaizduota, bandinio „ I_{D2} Au“ ištakos srovės priklausomybė nuo užtūros įtampos, kai U_{SD} įtampa 4V. Tokia U_{SD} vertė pasirinkta todėl, nes dar nestebime srovės „šuolių“, nestabilumų. Iš užtrumpintos užtūros voltamperinės charakteristikos nustatėme, kad bandinio slenkstinė įtampa $U_{th} = 0,59$ V, o iš $I_{SD}(U_G)$ grafiko, $U_{th} = 3$ V. Apskaičiuoti krūvininkų judriai yra režyje $\mu_5 = 4,25 - 8,32$ cm²/Vs. Pagal (4) paskaičiuoti judrių negalime, nes nematome ryškios įsisotinimo srovės kinetikose. Judriai, gauti eile didesni.



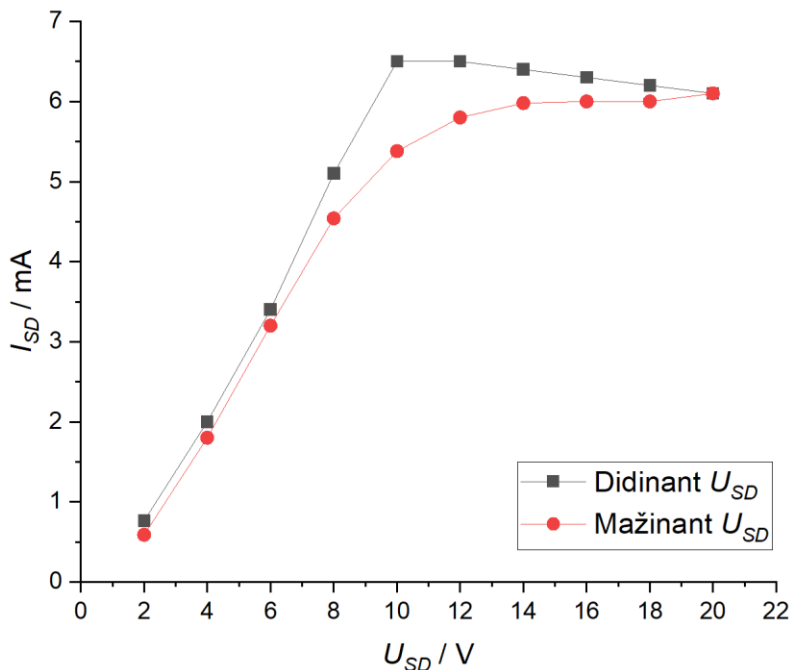
19 pav. Bandinio „ I_{D2} Au“ voltamperinės charakteristikos prijungus skirtingas užtūros įtampas. Legendoje 0 – užtūra užtrumpinta, „-x“ – prijungtas neigiamas potencialas (pritraukiamos skylės), „+x“ – prijungtas teigiamas potencialas (pritraukiami elektronai).



20 pav. Bandinio „ I_{D2} Au“ srovės priklausomybė nuo užtūros įtampos, kai $U_{SD} = 4$ V.

Vėl darome prielaidą, kad judriai didesni dėl to, nes negalime tiksliai nustatyti dielektriko talpos, o kristalitai sugulę ant dielektriko paviršiaus gali talpą keisti (angl. C_{fringe} effect). Visgi įvertinus talpos pokytį dėl C_{fringe} efekto bandinyje „ID1 Ag“ judris būtų 2 kartus mažesnis, o bandinyje „ID2 Au“ 5 kartus.

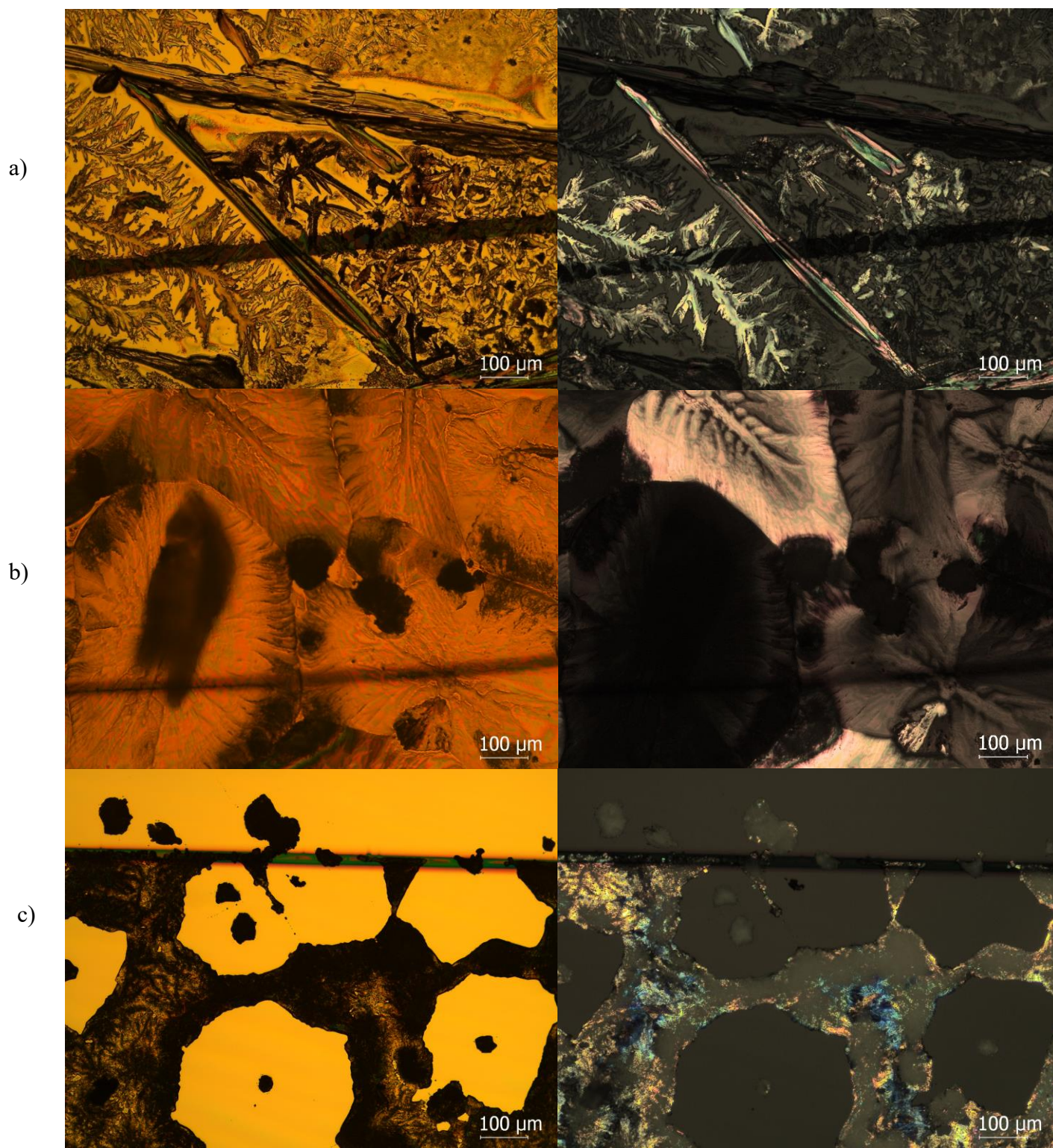
Dar vienas tirtas bandinys pavadintas „ID3 Ag“, kuris turėjo papildomą PVP dielektriko sluoksnį (~80 nm). Šio bandinio voltamperinės charakteristikos, kai užtūros kontaktas yra užtrumpintas, pavaizduotos 21 pav. Matome, kad šiame bandinyje stebima voltamperinės kinetikos histerizė, t.y. matuojant charakteristiką mažinant ir didinant įtampą U_{SD} gaunamos skirtingos srovės vertės ¹⁵. Histerizę galime paaiškinti krūvininkų pagavimu ir išlaisvinimu sąsajoje tarp dielektriko ir organinio puslaidininkio ¹⁵. Dėl struktūrinių defektų arba priemaišų tarp puslaidininkio ir dielektriko krūvininkai gali būti pagaunami arba išlaisvinami, taip keičiant srovės atsaką. Tai yra ganėtinai tipiškas reiškinys organiniams lauko tranzistoriams. Šiame bandinyje priklausomybės nuo užtūros įtampos nepastebėjome, tačiau negalime teigti, jog tai lemia papildomas dielektriko sluoksnis. Atliekant darbą buvo pagaminta daug bandinių, kurių negalėjome valdyti keičiant užtūros įtampą, nors jie ir neturėjo papildomo dielektriko. Nors bandinyje stebimas srovės įsisotinimas, skylių judrio paskaičiuoti negalime. Kadangi nėra priklausomybės nuo užtūros įtampos, negalime teigti, kad tai yra veikiantis OFET bandinys. Galimai, kristalitai, per kuriuos teka srovė nėra pakankamai arti dielektriko, arba neturi gero kontakto su dielektriku.



21 pav. Bandinio „ID3 Ag“ voltamperinės charakteristikos, kai užtūros kontaktas užtrumpintas. Matuota keliant ir mažinant signalo įtampą U_{SD} ¹⁵.

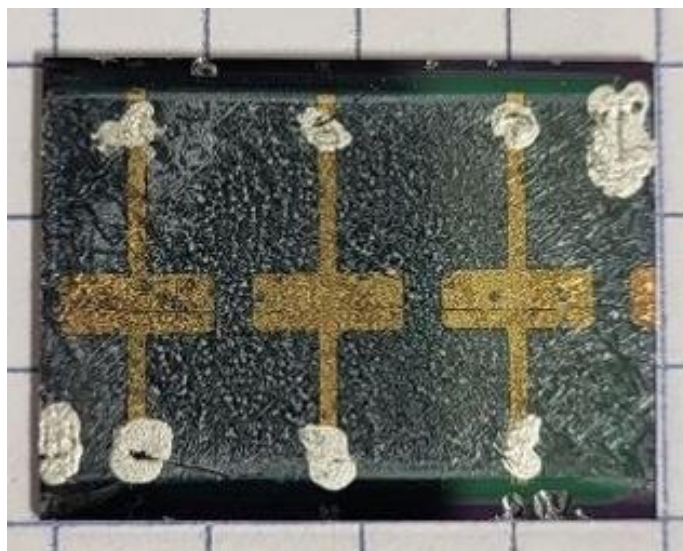
Bandinių „ID1 Ag“, „ID2 Au“ ir „ID3 Ag“ PLM nuotraukos pavaizduotos 22 pav. a) – c) atitinkamai. Nuotraukos kairėje pusėje darytos, kai poliarizatoriai išstatyti lygiagrečiai, dešinėje – kai poliarizatoriai yra sukryžiuoti. 22 pav. a) matome, kad susidarę kristalitai padengia visą nuotraukoje matomą tranzistoriaus kanalą. Nors negalime tiksliai įvertinti kristalitų dydžio, tačiau galime teigti, kad toks dydis ir padengimas yra tinkamas pakankamai gerai krūvio pernašai. Tokį rezultatą siekiame gauti, bei atkartoti liejant sluoksnius išsukimo būdu. 22 pav. b) kairėje nuotraukoje matome bandinio „ID2 Au“ paviršių ir tranzistoriaus kanalą. Nuotraukoje matomi dariniai yra panašūs į stilbeno kristalitus, tačiau nuotraukoje dešinėje pusėje, matome, kad tik dalis darinio yra kristalitinės struktūros. Taigi negalime daryti prielaidos, kad kanalo padengimas yra optimalus. Panašų vaizdą matome ir 22 pav. c), kur kristalitai matomi tik nuotraukos apatinėje dalyje. Šios nuotraukos mums leidžia nustatyti, kad kažkokie kristalitai visgi yra susiformavę ant tranzistoriaus kanalo, tačiau negalime pasakyti tikslaus jų dydžio.

Verta paminėti ir aptarti bandinius darytus su papildomais neorganiniais dielektrikų sluoksniais. Šių bandinių nuotraukos yra pateiktos 23 pav. a) – d). Šio pavyzdžio a) ir b) matome bandinių, su SiO₂ 300 nm ir Al₂O₃ 450 nm dielektriko sluoksniais. Bandiniai lieti iš to paties tirpalo išsukimo būdu, vienintelis skirtumas yra tas, kad bandinio padėklas su kontaktais pavaizduotas a) buvo apdorotas deguonies plazma prieš liejant sluoksnį. Apdorojimas plazma ženkliai pakeitė sluoksnio kokybę, b) sluoksnis yra itin netolygus, nes didžioji dalis tirpalo išsukus bandinį išsitaškė į šalis. Galime daryti išvadą, kad prieš liejant sluoksnį, apdoroti plazma turėjome visus bandinius, tačiau tai nėra geras sprendimas, nes plazma pažeidžia aukso kontaktus, o mūsų pasirinkta geometrija yra apatinių kontaktų (taip buvo gauti patikimiausi rezultatai). b) – d) pavyzdžiuose matome, kad sluoksniai nėra homogeniškai padengę bandinio paviršiaus, o kristalitai, net įvertinus vizualiai, yra labai maži lyginant su kristalitais gautais ant kitų bandinių. Literatūroje skelbiama, kad oksidų sluoksniai gali pagerinti krūvio pernašą, organinio sluoksnio adheziją ir kristalitų formavimąsi, tačiau ant šių bandinių kanalo srovės pamatuoti nepavyko. Keli kontaktai buvo užsitrupinę, tačiau ant veikiančių kontaktų kanalas nesiformavo ir srovė netekėjo. Negalime daryti išvados, kad oksidų sluoksniai negali pagerinti krūvio pernašos, nes turime per mažą imtį bandinių (tik 4). Norint ištirti papildomų oksidų įtaką stilbeno ir polimero mišinio pagrindo OFET dariniams ir krūvio pernašai juose reikėtų papildomų tyrimų keičiant liejimo technologinius parametrus.



22 pav. Bandinių PLM nuotraukos a) „ Id1 Ag “; b) „ Id2 Au “; c) „ Id3 Ag “. Kairėje pusėje poliarizatoriai išstatyti lygiagrečiai, dešinėje poliarizatoriai sukryžminti.

a)



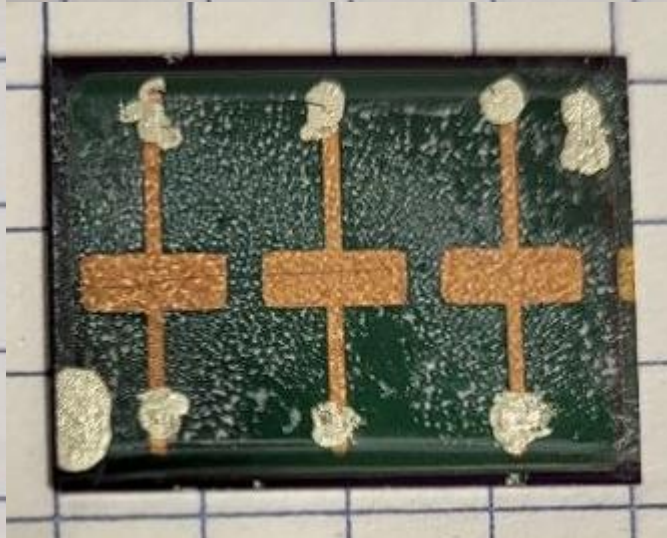
b)



c)



d)



23 pav. Bandinių su papildomu neorganinio oksido sluoksniu nuotraukos. a) Al_2O_3 nuplazmintas b) Al_2O_3 c) Ta_2O_5 d) HfO_2 .

5 Išvados

- 1 Remiantis gautais rezultatais, galime teigti, kad stilbeno ir PEPK mišiniai yra perspektyvūs OFET pritaikymams. Darbe pasiektos darbinės įtampos 1 – 14 V režiuose, kanalo srovės 0,1 – 6 mA eilės, gauti krūvininkų judriai 4 – 19 cm²/Vs, kurie atitinka krūvininkų pernašą per trans stilbeną.
- 2 Dėl talpų neatitikimo, įvertinti judriai nėra tikslūs, todėl reikėtų įvertinti talpas įskaitant stilbeno kristalitų dielektrinės skvarbos įtaką ir patikslinti judrius.
- 3 Norint įvertinti papildomų dielektrikų įtaką OFET veikimui, sluoksnio morfologijai ir krūvininkų judriui reikalinga didesnė imtis bandinių, bei oksidų. Reiktų atlikti papildomus tyrimus – išmėginti bandinių padengimą monomolekuliniu sluoksniu.
- 4 Norint pagaminti patikimai veikiančius prietaisus reikia gerinti bandinių atsikartojamumą, reikalingi papildomi tyrimai, technologinio proceso tobulinimas. Galima išbandyti kontaktų pasluoksnius (kelių metalų kontaktus) įvertinti kristalitų susidarymą kitais mikroskopijos metodais (AFM, SEM).

6 Padėka

Skiriu padėką UAB „EKSMA Optics“, už papildomų oksidų sluoksnių gamybą. Taip pat noriu padėkoti Giedriui Juškai už auksinių kontaktų garinimą ant bandinių ir PLM nuotraukas. Atskirą padėką skiriu darbo vadovui Nerijui Nekrašui už sklandų ir nepriekaištingą vadovavimą tiek kursinių darbų, tiek baigiamojo darbo rengimo ir rašymo metu.

7 Literatūros sąrašas

- [1] H. K. Alavijeh, F. Panahi, A. Gharavi „*Photo-switching effect in stilbene organic field effect transistors*“. Journal of Applied Physics 10.1063/1.4864019 (2014).
- [2] T. Mianri, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, H. Ito „*Charge injection process in organic field-effect transistors*“, Applied Physics Letters doi: 10.1063/1.2759987 (2007).
- [3] T. van Woudenbergh, „*Charge injection into organic semiconductors*” University of Groningen (2005)
- [4] K. Gao, C. Wang, K. Liu, H. Zhang „*Cyano substituted stilbene-based polymers for OFETs: From p-type to n-type*“. Dyes and pigments <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2025.112685> (2025).
- [5] A. Facchetti, M. H. Yoon, T. J. Marks „*Gate dielectrics for organic field-effect transistors: new opportunities for organic electronics*“ Advanced Materials 10.1002/adma.200500517 (2005)
- [6] X. Sun, C. Di, Y. Liu „*Engineering of the dielectric-semiconductor interface in organic field-effect transistors*“ Journal of Materials Chemistry 10.1039/b921449f (2009)
- [7] Gaidelis V., Krisčiūnas V., Montrimas E. "*Optical and photoelectric properties of thin layers of poly-n-epoxypropylcarbazole*". Thin Solid Films, 10.1016/0040-6090(76)90273-X (1976)
- [8] sigmaaldrich.com "*Poly(4-vinylphenol)*" (prieiga internetu: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/substance/poly4vinylphenol1234524979702>)
- [9] S. Fadida, M. Eizenberg, L. Nyns, S. Van Elshocht, M. Caymax „*Band alignment of Hf-Zr oxides on Al₂O₃/GeO₂/Ge stacks*“ Microelectronic engineering <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.03.075> (2011)
- [10] Wikipedia.org „*Tantalum pentoxide*“ (prieiga internetu: https://en.wikipedia.org/wiki/Tantalum_pentoxide)
- [11] Wikipedia.org „*Hafnium (IV) oxide*“ (prieiga internetu: [https://en.wikipedia.org/wiki/Hafnium\(IV\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Hafnium(IV)_oxide))
- [12] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, T. Grigaitis „*The determination of charge carrier mobility from the current transients in organic field effect transistor*“. Journal of Applied Physics ,10.1063/1.4887798 (2014).
- [13] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, A. Pivrikas „*Current transients in organic field effect transistors*“. Journal of Applied Physics, 10.1063/1.4803054 (2013)

- [14] Smith J., Hamilton R., et al. „*The Influence of Film Morphology in High-Mobility Small-Molecule:Polymer Blend Organic Transistors*” *Advanced Functional Materials*, 10.1002/adfm.201000427 (2010)
- [15] T. Daškevič „*Polimero ir stilbeno mišinių sluoksnių taikymas lauko tranzistoriams*“. Vilniaus universitetas (2025)
- [16] J. Važgėla, K. Genevičius, G. Juška „*i-CELIV technique for investigation of charge carriers transport properties*” *Chemical physics*, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.04.005> (2016)
- [17] D. C. Hoesterey, G. M. Letson „*Hole Photoconductivity in Ferrocene, Triphenylamine, and tranz-Stilbene*” *The Journal of Chemical Physics*, <https://doi.org/10.1063/1.1725945> (1964).

8 Summary

Tomaš Daškevič

Carrier injection and transport in stilbene-based organic field-effect transistors

MASTER'S THESIS

The field of organic electronics has received much attention in recent decades and organic field effect transistors (OFETs) are an integral part of the industry. The aim of this thesis is to investigate charge injection and transport in stilbene – polymer blende OFET devices and to evaluate the viability and possibilities of application of such devices. In this work we determined that it is possible to inject charge carriers (holes) into stilbene and polymer PEPK blende OFET devices with bottom gate – top contact geometry. The hole mobility values estimated from bottom gate – bottom contact device structures are from 4 – 19 cm²/Vs, which is higher than the values published in scientific literature, however this determination method has a large margin of error. The operating voltages are in the range of 1 – 14 V and currents are from 0,1 – 1 mA. Our conclusions are that, based on our results, the stilbene – PEPK blende OFET structures are a viable option for OFET devices. We could not determine the influence of additional dielectric layers to the properties of OFET devices, however the sample size is too small to draw conclusions and additional research is needed. Lastly to manufacture reliable devices it is necessary to improve the reproducibility of the samples, meaning that additional research and improvement to the technological process is needed.