



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ
ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΩΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΜΕΡΗ
ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ
ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΑΤΣΟΓΡΙΔΑΚΗΣ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΘΗΝΑ 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ
ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΩΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΜΕΡΗ
ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ
ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΑΤΣΟΓΡΙΑΔΑΚΗΣ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΘΗΝΑ 2022



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

- Δ. Δημοτίκαλη**, Καθηγήτρια ΕΜΠ
- Κ. Χαριτίδης**, Καθηγητής ΕΜΠ
- Π. Αργείτης**, Διευθυντής Ερευνών Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

- Δ. Δημοτίκαλη**, Καθηγήτρια ΕΜΠ
- Κ. Χαριτίδης**, Καθηγητής ΕΜΠ
- Π. Αργείτης**, Διευθυντής Ερευνών Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»
- Θ. Θεοδώρου**, Καθηγητής ΕΜΠ
- Κ. Κόλλια**, Καθηγήτρια ΕΜΠ
- Κ. Κορδάτος**, Καθηγητής ΕΜΠ
- Ε. Καπετανάκης**, Αναπληρωτής Καθηγητής, Ε.Μ.Π.Κ.

Η αποδοχή της Διδακτορικής Διατριβής από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν.5343/1932, Άρθρο 202)

“The important thing is to never stop questioning”
- Albert Einstein

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε συνεργασία με τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και χρηματοδοτήθηκε από το πρόγραμμα ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ ΙΙΙ «Οργανικές Ηλεκτρονικές Διατάξεις Ανίχνευσης Ακτινοβολίας».

Η γνωριμία με αυτά τα νέα για μένα υλικά υπήρξε πολύ ενδιαφέρουσα από την αρχή. Η επικάλυψη μεταξύ επιστημονικών τομέων, όπως η χημεία και η φυσική, ήταν για μένα γνώριμη και ήδη εξαιρετικά ενδιαφέρουσα από το γνωστικό αντικείμενο του πτυχίου μου και ο τομέας των Οργανικών Ηλεκτρονικών μου έδωσε τη δυνατότητα να εφαρμόσω και να αναπτύξω τις γνώσεις μου σε επιστημονικούς τομείς όπως η χημεία των υλικών, η φυσικοχημεία και η φυσική των ημιαγωγών από το μοριακό επίπεδο των οργανικών υλικών έως τις μακροσκοπικές ιδιότητες που προκύπτουν στον όγκο του υλικού. Η ιδιότητα του μηχανικού δεν λείπει από τον τομέα αφού εκεί εμπίπτει η κατασκευή των ηλεκτρονικών διατάξεων, από τον σχεδιασμό της αρχιτεκτονικής αυτών έως την ανάπτυξη των διεργασιών που απαιτούνται για την κατασκευή τους. Τέλος, ως επιστήμονας και μηχανικός των υλικών στον τομέα των οργανικών ηλεκτρονικών μου δόθηκε η ευκαιρία να εμβαθύνω και να χρησιμοποιήσω εκτενώς πληθώρα μεθόδων χαρακτηρισμού με σκοπό την κατανόηση των διάφορων μηχανισμών, βελτιστοποίηση ή τροποποίηση ιδιοτήτων των υλικών ή/και των λειτουργικών χαρακτηριστικών των τελικών διατάξεων.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ για την προκήρυξη της θέσης του υποψήφιου διδάκτορα και να ευχαριστήσω εκ βαθέων πρωτίστως, την κα. Δημοτίκαλη Δήμητρα, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την ανάθεση του θέματος σε συνεργασία με τον Δρ. Αργείτη Παναγιώτη, Διευθυντή Ερευνών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και την διαρκή επίβλεψη και καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Κατόπιν, ευχαριστώ θερμά το Δρ. Αργείτη Παναγιώτη, Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για την άψογη επιστημονική καθοδήγηση κατά τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας και τη συμπαράστασή του σε κάθε σημείο της εκπόνησης αυτής της διατριβής.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Χαριτίδη Κωνσταντίνο, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για τη συμμετοχή του στην Τριμελή Συμβουλευτική Επιτροπή και τη συνεργασία του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν με τις επιστημονικές και όχι μόνο συμβουλές τους, να ανταπεξέλθω στις δυσκολίες που αντιμετώπισα

κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μέχρι να φέρω εις πέρας την εργασία που ανέλαβα.

Έτσι, ευχαριστώ θερμά το Δρ. Καπετανάκη Ελευθέριο, Αναπληρωτή Καθηγητή στο Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο Κρήτης και μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για την μύησή μου στην τεχνολογία των Ηλεκτρονικών, την καθοδήγηση και την άψογη συνεργασία που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια. Εκτιμώ βαθύτατα τις μακρόχρονες συζητήσεις για όλα τα επιστημονικά θέματα καθώς και τις πολύτιμες συμβουλές του στον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των διατάξεων

Ευχαριστώ, επίσης, θερμά τον Δρ. Normand Pascal Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, για το ενδιαφέρον, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τις επιστημονικές συζητήσεις καθώς και την καθοδήγησή του πάνω σε διάφορα θέματα που άπτονταν της διατριβής μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες μου απευθύνονται στα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής Θεοδώρου Θεοδώρου, Καθηγητή ΕΜΠ, Κωνσταντίνα Κόλλια, καθηγήτρια ΕΜΠ, Κωνσταντίνο Κορδάτο, Καθηγητή ΕΜΠ, για την άψογη συνεργασία και τις υποδείξεις τους στη διαμόρφωση του τελικού κειμένου

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους που συνυπήρξαμε εντός και εκτός των εργαστηρίων και για όλες τις επιστημονικές και μη συζητήσεις μας. Τον Δρ. Μανώλη Χουρδάκη, τη Δρ. Σουλτάτη Αναστασία, το Δρ. Μαρίνο Τούντα, το Δρ. Γιώργο Μέμο, τη Δρ. Ερμιόνη Πολυδώρου και τον Δρ. Αποστόλη Βερούκιο.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω όλους και όλες τους/τις τεχνικούς του καθαρού χώρου που ο καθένας και η καθεμία από τα πόστα τους με βοήθησαν στην εκμάθηση διάφορων πειραματικών τεχνικών μοιραζόμενοι μαζί μου την πολύ μεγάλη εμπειρία τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή στην επιστήμη και τεχνολογία των οργανικών ηλεκτρονικών	1
1.1 Εισαγωγή: από τα ηλεκτρονικά στα οργανικά ηλεκτρονικά	1
1.2 Εφαρμογές	3
1.2.1 OLED	3
1.2.2 Οργανικά φωτοβολταϊκά	5
1.2.3 OFET	8
1.3 Βιβλιογραφία	11
Κεφάλαιο 2 Οργανικοί ημιαγωγοί	13
2.1 Μοριακή δομή των οργανικών ημιαγωγών	13
2.1.1 Μοριακή δομή-δεσμοί	13
2.1.2 Υβριδισμός	15
2.1.3 Ηλεκτρονική δομή συζυγιακών πολυμερών	16
2.1.4 Σύγκριση με ανόργανους ημιαγωγούς	19
2.2 Οργανικοί ημιαγωγοί	20
2.2.1 Νόθευση (Doping)	22
2.3 Φορείς αγωγιμότητας	24
2.3.1 Σολιτόνια	24
2.3.2 Πολαρόνια και διπολαρόνια	26
2.4 Μεταφορά φορτίου	28
2.4.1 Εξάρτηση της ευκινησίας των φορέων από τη συγκέντρωση	35
2.5 Βιβλιογραφία	36
Κεφάλαιο 3 Οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων	40
3.1 Βασικές έννοιες, σχεδιασμός και υλικά	40
3.2 Αρχιτεκτονική οργανικών τρανζίστορ λεπτών υμενίων	41
3.3 Ο ρόλος του διηλεκτρικού στη λειτουργία του τρανζίστορ	44
3.3.1 Επίδραση του διηλεκτρικού πύλης στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των οργανικών τρανζίστορ	45
3.4 Οικογένειες διηλεκτρικών	46
3.4.1 Ανόργανα διηλεκτρικά	46
3.4.2 Πολυμερικά διηλεκτρικά	47
3.4.3 Σύνθετα και υβριδικά διηλεκτρικά	49
3.4.4 Ηλεκτρολύτες ως διηλεκτρικά	49

3.5 Τρόποι λειτουργίας των οργανικών τρανζίστορ με ηλεκτρολυτικό διηλεκτρικό	50
3.6 Ηλεκτρολυτικά υλικά για χρήση σε οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων	54
3.6.1 Πολυμερικοί ηλεκτρολύτες	54
3.6.2 Πολυ-ηλεκτρολύτες	55
3.6.3 Ιοντικές γέλες.....	56
3.7 Επαφή μετάλλου-ημιαγωγού: ο ρόλος των ηλεκτροδίων έγχυσης φορτίου	56
3.7.1 Ορισμός της ωμικής επαφής	57
3.7.2 Η προέλευση της αντίστασης επαφής	58
3.7.3 Η αντίσταση επαφής μακροσκοπικά.....	61
3.8 Λειτουργία και χαρακτηρισμός των οργανικών τρανζίστορ	62
3.9 Εξισώσεις ιδανικού τρανζίστορ	67
3.9.1 Ευκινησία των φορέων	69
3.9.2 Ιδανικές χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης.....	70
3.10 Βιβλιογραφία	73
Κεφάλαιο 4 Άλατα αρυλοσουλφονίου	80
4.1 Εισαγωγή.....	80
4.2 4.2 Φωτοχημεία των αλάτων αρυλοσουλφονίου – φωτοπαραγωγή οξέος.....	81
4.3 Εφαρμογές	83
4.4 Βιβλιογραφία	84
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	86
Κεφάλαιο 5 Υλικά και μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών.....	87
5.1 Εισαγωγή.....	87
5.2 Υποστρώματα.....	87
5.2.1 Διεργασίες καθαρισμού των υποστρωμάτων	89
5.3 Πολυμερή.....	90
5.4 Φωτοπαραγωγοί οξέος.....	92
5.5 Διαλύτες.....	92
5.6 Άλλα υλικά	93
5.7 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	94
5.7.1 Προφίλομετρία	94
5.7.2 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού.....	94
5.7.3 Διαμορφούμενη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης	96

5.7.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier	99
5.7.5 Βαθμοί ελευθερίας και κανονικοί τρόποι δόνησης των μορίων	101
5.7.6 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης	102
5.8 Ακτινοβολία των δειγμάτων	103
5.8.1 Υπεριώδης ακτινοβολία.....	103
5.8.2 Ακτίνες-Χ	104
5.8.3 Ακτίνες-γ	106
5.9 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων	106
5.10 Βιβλιογραφία	113
Κεφάλαιο 6 Προκαταρκτικές μελέτες κατασκευής διατάξεων	114
6.1 Εισαγωγή.....	114
6.2 Φασματοσκοπική μελέτη επίδρασης της UV ακτινοβολίας στο υμένιο P3HT	114
6.3 Μελέτη γήρανσης του P3HT στον ατμοσφαιρικό αέρα	116
6.4 Η επίδραση των διαλυτών στην κατασκευή διπλοστρωματικών στοιβάδων πολυμερικών υμενίων	118
6.5 Φασματοσκοπική μελέτη παραγωγής πρωτονίων σε υμένιο PMMA.....	122
6.5.1 Παραγωγή πρωτονίων με χρήση UV ακτινοβολίας.....	122
6.5.2 Παραγωγή πρωτονίων με χρήση ακτίνων-Χ και ακτίνων γ.....	125
6.6 Συμπεράσματα.....	128
6.7 Βιβλιογραφία	129
Κεφάλαιο 7 Κατασκευή και χαρακτηρισμός διατάξεων MIS με σύνθετο διηλεκτρικό υμένιο για την ανίχνευση υπεριώδους και ιοντίζουσας ακτινοβολίας	130
7.1 Εισαγωγή.....	130
7.2 Διεργασία κατασκευής διατάξεων MIS	131
7.3 Αποτελέσματα και συζήτηση	133
7.3.1 Εκθέσεις σε υπεριώδη ακτινοβολία	133
7.3.2 Εκθέσεις σε ακτίνες-Χ	140
7.4 Συμπεράσματα.....	142
7.5 Βιβλιογραφία	143
Κεφάλαιο 8 Ενίσχυση της αγωγιμότητας του λεπτού οργανικού υμενίου P3HT σε ηλεκτρονικές διατάξεις δύο τερματικών μέσω in situ παραγωγής ηλεκτρολύτη.	144
8.1 Περίληψη	144

8.2 Εισαγωγή.....	144
8.3 Θεωρητικό πλαίσιο	145
8.4 Διεργασίες κατασκευής διατάξεων δύο τερματικών	146
8.5 Παρουσίαση και Συζήτηση των αποτελεσμάτων του Ηλεκτρικού Χαρακτηρισμού των Διατάξεων.....	149
8.5.1 Μηχανισμός της επίδρασης της ενεργειακής ευθυγράμμισης μετάλλου/ημιαγωγού στην αγωγιμότητα των διατάξεων.....	149
8.5.2 Ο ρόλος της ευκινησίας των ιόντων του πολυμερικού ηλεκτρολύτη στην αγωγιμότητα	152
8.5.3 Η επίδραση της θερμικής κατεργασίας και της συγκέντρωσης των ιόντων στην αγωγιμότητα	156
8.5.4 Επίδραση του ρυθμού σάρωσης της τάσης στις χαρακτηριστικές καμπύλες	159
8.5.5 Επίδραση των επιφανειακών κατεργασιών και πάχους προστατευτικού PMMA στην αγωγιμότητα	161
8.5.6 Επίδραση του πάχους του υμενίου P3HT στην αγωγιμότητα	164
8.6 Συμπεράσματα.....	168
8.7 Βιβλιογραφία	169
Κεφάλαιο 9 Κατασκευή και μελέτη διατάξεων OFET για ανίχνευση ακτινοβολίας	172
9.1 Περίληψη	172
9.2 Εισαγωγή.....	173
9.3 Διεργασία κατασκευής των διατάξεων και πειραματικές μετρήσεις	175
9.4 Αποτελέσματα και συζήτηση	177
9.5 Σύγκριση ευκινησίας διαφορετικών ανιόντων στο διηλεκτρικό σε βελτιστοποιημένες συνθήκες ανόπτησης	185
9.6 Τρόπος λειτουργίας των διατάξεων: ηλεκτροχημικός ή επίδρασης πεδίου; ..	188
9.7 Οι διατάξεις OFET ως ανιχνευτές/δοσίμετρα υπεριώδους ακτινοβολίας	192
9.8 Πόλυ(2-υδρόξυεθυλ μεθακρυλικός εστέρας) (PHEMA) ως πολυμερική μήτρα για τους φωτοπαραγωγούς οξέος	194
9.9 Συμπεράσματα.....	199
9.10 Βιβλιογραφία	201
Κεφάλαιο 10 Συμπεράσματα - προοπτικές	203
10.1 Γενικά συμπεράσματα	203

<i>10.2 Προοπτικές.....</i>	<i>208</i>
<i>Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά.....</i>	<i>212</i>
<i>Ανακοινώσεις σε διεθνή και ελληνικά συνέδρια</i>	<i>212</i>

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση των οργανικών ημιαγωγών ως μερών λειτουργικών διατάξεων ξεκινάει σε ερευνητικό επίπεδο περίπου στα 1980. Η επιστήμη και τεχνολογία των ημιαγωγίμων και αγώγιμων πολυμερών και η εφαρμογή τους σε κατασκευή λειτουργικών διατάξεων είναι εκ φύσεως ένα διεπιστημονικό θέμα. Εμπίπτουν στη διασταύρωση τριών καθιερωμένων επιστημονικών περιοχών, της χημείας, της φυσικής και της μηχανικής. Οι οργανικοί ημιαγωγοί ως μακρομοριακά υλικά συντίθενται με μεθόδους της οργανικής χημείας. Η ηλεκτρονική δομή των μορίων και οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες εμπίπτουν στον τομέα της φυσικής στερεάς κατάστασης και τέλος η αποτελεσματική επεξεργασία των συζυγιακών πολυμερών για την εφαρμογή τους σε λειτουργικές ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές διατάξεις εμπίπτουν στον τομέα της μηχανικής των υλικών και της φυσικής των διατάξεων.

Αντικείμενο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η διερεύνηση της δυνατότητας καινοτόμων εφαρμογών των οργανικών ημιαγωγών ως λειτουργικών μερών διατάξεων για τη ανίχνευση και αποθήκευση πληροφορίας. Για την επίτευξη αυτού του στόχου κατασκευάζονται διάφορες ηλεκτρονικές διατάξεις, όπως πυκνωτές τύπου Μέταλλο-Μονωτής-Ημιαγωγός (Metal-Insulator-Semiconductor, MIS), οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Organic Field Effect Transistor, OFET) αλλά και ηλεκτρονικές διατάξεις δύο τερματικών. Κοινό των διατάξεων που αναφέρθηκαν είναι, αφενός, η χρήση οργανικού ημιαγωγού και, αφετέρου, η χρήση αλάτων τριαρυλοσουλφονίου στο διηλεκτρικό μέρος της διάταξης, ή απλώς ως μέρος αυτής στην περίπτωση των διατάξεων δύο-τερματικών. Τα άλατα τριαρυλοσουλφονίου είναι μια ενδιαφέρουσα κατηγορία ιοντικών υλικών που έχουν τη δυνατότητα να παράγουν οξύ μέσω μιας φωτοχημικής αντίδρασης. Η κύρια εφαρμογή τους βρίσκεται στο πεδίο της φωτολιθογραφίας ως φωτοευαίσθητοποιητών, ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί και σε διατάξεις οργανικών διόδων εκπομπής φωτός βελτιώνοντας τα χαρακτηριστικά τους. Στην παρούσα διατριβή τα άλατα τριαρυλοσουλφονίου χρησιμοποιούνται ως ουσίες που εισφέρουν στην ανίχνευση ακτινοβολίας και στη συνέχεια μεταβάλλουν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων με μετρήσιμο τρόπο μέσω του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των διατάξεων.

Αρχικά έγινε μια προκαταρκτική μελέτη, κυρίως φυσικοχημικών χαρακτηρισμών, των υμενίων και άλλων υλικών που επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή των ηλεκτρονικών διατάξεων. Χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους και υπερύθρου για το χαρακτηρισμό των υμενίων του οργανικού ημιαγωγού και του διηλεκτρικού υμενίου. Μελετήθηκε η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στο φάσμα ορατού-υπεριώδους του οργανικού ημιαγωγού καθώς και η φωτοχημική παραγωγή οξέος από τα άλατα τριαρυλοσουλφονίου. Με τις ίδιες

μεθόδους χαρακτηρίστηκαν πολυστρωματικές δομές που μετέπειτα χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή των ηλεκτρονικών διατάξεων.

Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε η κατασκευή διατάξεων πυκνωτών τύπου MIS. Οι διατάξεις αυτές επιλέχτηκαν ως πρώτο βήμα καθώς είναι περισσότερο απλοϊκές στη λειτουργία τους σε σχέση με διατάξεις 3-τερματικών, όπως είναι τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. Μέσα από τον ηλεκτρικό τους χαρακτηρισμό μελετήθηκε η επίδραση της φωτοχημικής αντίδρασης παραγωγής οξέος από τα άλατα τριαρυλοσουλφονίου στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Πιο συγκεκριμένα, δόθηκε βάρος στην υστέρηση των χαρακτηριστικών που καταγράφεται μετά την έκθεση σε ακτινοβολία και στην ποσοτικοποίηση αυτής για τον προσδιορισμό της δόσης της ακτινοβολίας.

Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν διατάξεις δύο-τερματικών όπου εξετάστηκε η μεταβολή της αγωγιμότητας του οργανικού ημιαγωγού μετά την έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία. Σημαντικό μέρος της συγκεκριμένης μελέτης ήταν και η σε μεγαλύτερο βάθος κατανόηση των διεπιφανειακών φαινομένων που εμφανίζονται κατά την επαφή μετάλλου-ημιαγωγού καθώς και των φαινομένων που σχετίζονται με την κίνηση των ιόντων στο σύνθετο πολυμερικό υμένιο που χρησιμοποιήθηκε. Εξετάστηκαν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την αγωγιμότητα της διάταξης, όπως το μέγεθος των ιόντων που χρησιμοποιούνται, η προηγούμενη χημική επεξεργασία των ηλεκτροδίων της διάταξης καθώς και το υλικό από το οποίο αποτελούνται τα ηλεκτρόδια.

Τέλος, κατασκευάστηκαν διατάξεις τύπου OFET, τριών-τερματικών όπου μελετάται η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της διάταξης και διαπιστώνεται ο ακριβής τρόπος λειτουργίας του τρανζίστορ. Μελετώνται, επίσης, διάφοροι παράγοντες όπως η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης του διηλεκτρικού στρώματος, η επίδραση του μεγέθους των ιοντικών ειδών, η συγκέντρωση του αλάτος στην πολυμερική μήτρα και η επίδραση διαφορετικής πολυμερικής μήτρας.

Συμπερασματικά, η χρήση των αλάτων τριαρυλοσουλφονίου σε συνδυασμό με τον οργανικό ημιαγωγό σε ηλεκτρονικές διατάξεις διαφόρων τύπων για την επίτευξη λειτουργικών σκοπών όπως π.χ. η ανίχνευση και δοσιμέτρηση της ακτινοβολίας παρουσιάζει πολλές προκλήσεις. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή, η σύγκλιση μεταξύ διαφορετικών επιστημονικών τομέων είναι απαραίτητη σε όλα τα επίπεδα κατασκευής μια λειτουργικής διάταξης. Από τη επιλογή των υλικών, την κατανόηση φαινομένων από το μοριακό ή νάνο- επίπεδο που κυριαρχεί π.χ. στις διεπιφάνειες μέχρι πιο μακροσκοπικά φαινόμενα όπως π.χ. η αντίσταση επαφής στο οργανικό τρανζίστορ καθιστά το θέμα συναρπαστικό και ελκυστικό για να το μελετήσει κανείς σε όλα τα επίπεδα.

ABSTRACT

Organic semiconductors as parts of functional devices began at a research level around 1980. The science and technology of semiconducting and conductive polymers and their application in the construction of functional devices is by nature an interdisciplinary subject. They fall at the crossroads of three established scientific fields, chemistry, physics and engineering. Organic semiconductors as macromolecular materials are synthesized by methods from organic chemistry. The electronic structure of molecules and their electronic properties fall into the field of solid state physics and finally the efficient processing of conjugated polymers for their respective application in functional electronic and optoelectronic devices requires the field of materials engineering and device physics.

The object of this dissertation is to explore the possibility of innovative applications of organic semiconductors as functional parts of devices for detecting and storing information. To achieve this goal, various electronic devices are manufactured, such as Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) type capacitors, Organic Field Effect Transistor (OFET) and electronic two-terminal devices. Common to the devices mentioned is, on the one hand, the use of an organic semiconductor and, on the other hand, the use of triarylsulfonium salts in the dielectric part of the device, or simply as part of it in the case of 2-terminal devices. Triarylsulfonium salts are an interesting class of ionic materials that have the potential to produce acid through a photochemical reaction. Their main application is in the field of photolithography as photosensitizers, while they have also been used in devices of organic light emitting diodes, improving their characteristics. In the present dissertation the triarylsulfonium salts are used as substances which contribute to the detection of radiation and then alter the electrical characteristics of the devices in a measurable way through the electrical characterization of the devices.

Initially, a preliminary study was carried out, mainly of physicochemical characterizations, of the films and other materials that were to be used for the construction of the electronic devices. Films of the organic semiconductor and the dielectric film were characterized through UV-Visible, infrared spectroscopy and AFM methods. The effect of ultraviolet radiation on the visible-ultraviolet spectrum of the organic semiconductor as well as the photochemical production of acid by the triarylsulfonium salts were studied. Typical multilayer structures in the construction of electronic devices were formed and characterized.

Then, the construction of MIS type capacitors was carried out. These devices were chosen as the first step as they are more simplistic in their operation than 3-terminal devices, such as field effect transistors. Through their electrical characterization, the effect of the photochemical reaction of acid production from triarylsulfonium salts on the electrical characteristics was studied. More specifically, weight was given to the

hysteresis of the characteristics recorded after irradiation exposure and to its quantification for the determination of the radiation dose.

Two-terminal devices were then fabricated to examine the change in conductivity of the organic semiconductor after exposure to ultraviolet radiation. An important part of this study was the deeper understanding of interfacial phenomena that occur during the metal-semiconductor contact as well as phenomena related to the movement of ions in the composite polymer film used. Various factors affecting the conductivity of the device were examined, such as the size of the ions used, the previous chemical treatment of the device electrodes, and the material of which the electrodes are made.

Finally, OFET type devices are made, 3-terminals where the effect of ultraviolet radiation on the electrical characteristics of the device is studied and the exact mode of operation of the transistor is ascertained. Various other factors are also studied such as the effect of the annealing temperature of the dielectric layer, the effect of the size of the ionic species, the salt concentration in the polymeric matrix and the effect of a different polymeric matrix on device performance.

In conclusion, the use of triarylsulfonium salts in combination with the organic semiconductor in electronic devices of various types to achieve functional purposes such as, e.g., radiation detection and dosing presents many challenges. As mentioned at the beginning, convergence between different scientific fields is necessary at all levels of construction of a functional device. From the choice of materials, the understanding of phenomena on the molecular or nano-level that dominates e.g., in interfaces, up to more macroscopic phenomena such as e.g., the contact resistance found in the organic transistor makes the subject fascinating and attractive to study at all levels.

ΣΚΟΠΟΣ

Ο τομέας των οργανικών ηλεκτρονικών έχει προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον από τη δεκαετία του 1960 με την ανακάλυψη των πρώτων οργανικών υλικών με ημιαγωγικές ιδιότητες. Οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στη χειραγώγηση της χημικής δομής του μορίου, του βαθμού κρυσταλλικότητας του υλικού, στην κατανόηση και τον έλεγχο των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες, στη χειραγώγηση του φωτός, στη δυνατότητα ενσωμάτωσης σε βιολογικά συστήματα και άλλα. Οι προσπάθειες μπορούν να χαρακτηριστούν επιτυχημένες αφού οι βελτιώσεις σε επίπεδο υλικών, διατάξεων και εφαρμογών έχουν καταφέρει σημαντικά βήματα προόδου και ένας αυξανόμενος αριθμός τελικών προϊόντων βγαίνει στην αγορά. Πέρα από τις, κλασσικές πλέον, διατάξεις των οργανικών διόδων εκπομπής φωτός, των οργανικών φωτοβολταϊκών και των οργανικών τρανζίστορ σημαντικό βάρος έχει πέσει στο σχεδιασμό και την υλοποίηση νέου τύπου διατάξεων για συγκεκριμένες εφαρμογές όπως αισθητήρες πίεσης για χρήση σε «πλαστικό δέρμα» ή αισθητήρες για την ανίχνευση διαφόρων βιολογικών μορίων. Παρ' ότι οι οργανικοί ημιαγωγοί δεν έχουν τη δυνατότητα να φτάσουν σε επιδόσεις τους ανόργανους ημιαγωγούς μπορούν να έχουν συμπληρωματικό ρόλο σε εφαρμογές που είναι «απρόσιτες» για άκαμπτα υλικά. Επίσης, σε εφαρμογές όπου το χαμηλό κόστος (π.χ. διατάξεις μίας χρήσης), η ευελιξία στις διεργασίες κατασκευής μια διάταξης είναι καίριας σημασίας, καθώς και η μεγάλη γκάμα υλικών που μπορούν να συνδυαστούν για την κατασκευή ενός μικροσυστήματος με την επιθυμητή λειτουργία μπορεί να καθιστούν τη λύση των οργανικών ηλεκτρονικών ελκυστική ή και μονόδρομο.

Σημαντικό μέρος της έρευνας στον τομέα των οργανικών τρανζίστορ έχει επικεντρωθεί τα τελευταία χρόνια στη μελέτη του διηλεκτρικού στρώματος της διάταξης. Πράγματι πολλές από τις ιδιότητες του διηλεκτρικού υλικού επηρεάζουν σημαντικά τη λειτουργία της τελικής διάταξης. Η μειωμένη τραχύτητα στη διεπιφάνεια με τον ημιαγωγό περιορίζει τη σκέδαση των φορτίων και συνεπώς την πυκνότητα παγίδων φορτίου στο κανάλι. Η διηλεκτρική σταθερά και το πάχος του διηλεκτρικού επηρεάζουν την τάση λειτουργίας της διάταξης. Μια διαδεδομένη στρατηγική είναι η χρήση ηλεκτρολυτών ως συστατικών του διηλεκτρικού, σε υγρή ή σε στερεή μορφή, βασικό πλεονέκτημα των οποίων είναι η χαμηλή τάση λειτουργίας. Η επιλογή του διηλεκτρικού υλικού είναι καίριας σημασίας και εξαρτάται σημαντικά από την τελική εφαρμογή.

Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η διερεύνηση της δυνατότητας υλοποίησης διατάξεων μικροσυστημάτων που θα έχουν ως λειτουργικά μέρη οργανικούς ημιαγωγούς με στόχο την ανίχνευση ακτινοβολίας και την αποθήκευση πληροφορίας. Η προσέγγιση που επιλέχθηκε επικεντρώνεται τόσο στα οργανικά τρανζίστορ όσο και σε διατάξεις δυο ακροδεκτών και βασίζεται στην επιλογή της

χρήσης αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου εντός διηλεκτρικού το οποίο έχει ως βασικό συστατικό πολυμερικό υλικό. Τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου είναι γνωστά από το χώρο της φωτολιθογραφίας ως φωτοπαραγωγοί οξέος καθώς οι ενώσεις αυτές έχουν την ιδιότητα να παράγουν πρωτονικό οξύ και επομένως H^+ μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων, όταν εκτεθούν σε υπεριώδη ακτινοβολία. Η παρουσία των υδρογονοκατιόντων στο διηλεκτρικό πολυμερικό υμένιο αναμένεται να προκαλέσει μεταβολές στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων. Έχει δειχτεί ότι η χρήση αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου διεσπαρμένων σε πολυμερική μήτρα πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα διηλεκτρικού στρώματος MIS πυκνωτών μπορεί να επιφέρει ποιοτικές και ποσοτικές μεταβολές στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των πυκνωτών μετά από έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία. Σε αυτό το πλαίσιο, τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου χρησιμοποιούνται ως μέρος σύνθετου πολυμερικού διηλεκτρικού υμενίου σε διατάξεις οργανικών τρανζίστορ και σε νέου τύπου διατάξεις σχεδιασμένες για ανίχνευση ακτινοβολίας άλλα και για την κατανόηση των φαινομένων μεταφοράς φορτίου που παρατηρούνται.

Σε πρώτη φάση χρησιμοποιούνται φασματοσκοπικές μέθοδοι ορατού/υπεριώδους για τη μελέτη της επίδρασης της υπεριώδους ακτινοβολίας σε πολυμερικό υμένιο στο οποίο περιέχεται άλας τριφαινυλοσουλφωνίου και της ποσοτικοποίησης της παραγωγής οξέος ενώ ελέγχεται και η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας σε διαφορετικούς οργανικούς ημιαγωγούς.

Στη συνέχεια το σύνθετο διηλεκτρικό ενσωματώνεται σε ηλεκτρονικές διατάξεις πυκνωτών, τρανζίστορ και νέου τύπου διατάξεων δύο ακροδεκτών όπου γίνεται μελέτη της επίδρασης της ακτινοβολίας στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά μέσω λεπτομερούς χαρακτηρισμού των διατάξεων. Για την ακτινοβολία των διατάξεων χρησιμοποιείται κυρίως υπεριώδης ακτινοβολία ενώ πραγματοποιήθηκαν και πειράματα με ακτίνες- X και ακτίνες- γ . Από τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των διατάξεων προκύπτει η παρατήρηση φαινομένων στα οποία εστιάζεται η έρευνα με σκοπό την κατανόηση και την εξήγηση τους. Μελετάται η επίδραση των ιόντων στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων, καθώς και ο μηχανισμός λειτουργίας τους. Τέλος, επιδιώκεται η βελτιστοποίηση των διατάξεων για χρήση τους σε εφαρμογές ανίχνευσης ακτινοβολίας ή αποθήκευσης πληροφορίας μεταβάλλοντας κρίσιμα βήματα της διαδικασίας κατασκευής και μέσω επιλογής κατάλληλων πρόσθετων σε πολυμερικό υμένιο που έχει ρόλο διηλεκτρικού.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στην επιστήμη και τεχνολογία των οργανικών ηλεκτρονικών

1.1 Εισαγωγή: από τα ηλεκτρονικά στα οργανικά ηλεκτρονικά

Παρότι ως απαρχή της «ηλεκτρονικής εποχής» μπορεί να θεωρηθεί το έτος 1897 με την εφεύρεση του σωλήνα καθοδικών ακτίνων από τον Karl Braun και την εφεύρεση του ανορθωτή ρεύματος_κενού (Vacuum rectifier) από τον Ambrose Fleming (1904) το καθοριστικό βήμα ήταν η εφεύρεση της «τριόδου» (Lee De Forest, 1906) όπου η τοποθέτηση μεταλλικού πλέγματος ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο που βρίσκονται εντός σωλήνα κενού επέτρεψε τη ρύθμιση (modulation) της έντασης του ρεύματος εξόδου από τη διάταξη ελέγχοντας την τάση που εφαρμόζεται στο μεταλλικό πλέγμα. Με αυτόν τον τρόπο μετέτρεψε τον ανορθωτή ρεύματος σε «ενισχυτή», καθιστώντας εφικτή την επικοινωνία μέσω ραδιοσημάτων και τηλεφώνου σε μεγάλες αποστάσεις όπου μέχρι τότε η εξασθένιση του ηλεκτρικού σήματος ήταν σημαντικός περιορισμός. Οι περιορισμοί της τριόδου κενού (εύθραυστη, ενεργοβόρα, μεγάλο μέγεθος) οδήγησαν στην αναζήτηση διατάξεων «στερεάς κατάστασης» (solid-state) όπου δε θα χρησιμοποιούσαν τη *θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων* ως αρχή λειτουργίας. Το 1926 ο Julius Edgar Lilienfeld κατέθεσε μια ευρεσιτεχνία στην οποία περιέγραφε μια διάταξη στερεάς κατάστασης όπου ένα ηλεκτρικό ρεύμα που ρέει σε ένα ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό, ανάμεσα από δύο ηλεκτρόδια, μπορούσε να ελεγχθεί μέσω ενός τρίτου ηλεκτροδίου στο οποίο θα εφαρμόζεται τάση [1]. Πιθανότατα δεν κατάφερε να κατασκευάσει μια λειτουργική διάταξη και η συγκεκριμένη ευρεσιτεχνία έμεινε ξεχασμένη για τριάντα περίπου χρόνια έως ότου δείχτηκε ότι μια τέτοια διάταξη μπορεί να λειτουργήσει. Όχι με την ανακάλυψη του «τρανζίστορ επαφής» (point-contact transistor) από τους Bardeen και Brattain (1947) αλλά ούτε και του διπολικού τρανζίστορ (bipolar transistor) από τον Shockley (1948), και οι δύο διατάξεις βασίζονται σε διαφορετικές αρχές λειτουργίας. Χρειάστηκαν δεκαπέντε χρόνια ακόμα ανάπτυξης της τεχνολογίας των υλικών μέχρι την οριστικοποίηση της δομής πυριτίου- οξειδίου πυριτίου ή μετάλλου-οξειδίου- ημιαγωγού τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor – MOSFET) [2]. Σήμερα οι διατάξεις MOSFET κυριαρχούν στο περιβάλλον μας, δισεκατομμύρια βρίσκονται στα κινητά μας τηλέφωνα, στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές και άλλες ηλεκτρονικές διατάξεις. Έχουν ριζικά αλλάξει τη ζωή μας και την καθημερινότητά μας, κυρίως, μέσα από τον τρόπο που αποθηκεύουμε και ανακαλούμε πληροφορίες έως και τον τρόπο που επικοινωνούμε μεταξύ μας. Για αυτόν το λόγο, το τρανζίστορ θεωρείται από τις σημαντικότερες εφευρέσεις του 20^{ου} αιώνα. Η επιτυχία των διατάξεων MOSFET βασίζεται κυρίως

στην διαρκή βελτίωση των διεργασιών και του χειρισμού ενός και μόνου ημιαγωγίου υλικού, του πυριτίου (Si).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα οργανικών μοριακών ενώσεων αναγνωρίστηκε πρώτη φορά στα τέλη του 1940 με τις πειραματικές μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε μόρια φθαλοκυανινών των Eley και Vartanyan [3]. Το 1976 οι Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid και Hideki Shirakawa ανακάλυψαν ότι είναι εφικτή η αλλαγή της αγωγιμότητας του πολυακετυλενίου κατά αρκετές τάξεις μεγέθους, προσεγγίζοντας αυτήν των μετάλλων, αν εκτεθεί σε ατμούς Ιωδίου (Νόμπελ Χημείας 2000). Πέρα όμως από μερικές σποραδικές αναφορές [4-6], η έρευνα για τη χρήση των οργανικών ημιαγωγών (*μικρών μορίων και πολυμερών*) [7-10] σε διατάξεις τρανζίστορ εκκίνησε περίπου στα τέλη της δεκαετίας του 1980. Εξαιτίας όμως των πολύ χαμηλών επιδόσεων των διατάξεων το ενδιαφέρον για τα οργανικά τρανζίστορ παρέμεινε περιορισμένο μεταξύ λίγων ερευνητικών ομάδων για περίπου δέκα χρόνια ακόμα. Το κύριο ενδιαφέρον τότε ήταν εστιασμένο στη βελτίωση της *ευκινησίας* των φορέων αγωγιμότητας του εκάστοτε οργανικού ημιαγωγού. Εργασίες ανασκόπησης εκείνης της περιόδου δείχνουν την πορεία της έρευνας στην αναζήτηση για νέα ή βελτιωμένα υλικά αλλά και βελτίωση της δομής της διάταξης [11-15]. Μόνο όταν η ευκινησία των φορέων στους οργανικούς ημιαγωγούς πλησίασε, ή και ξεπέρασε, την αντίστοιχη τιμή του αμόρφου πυριτίου (a-Si) η ερευνά επεκτάθηκε σε βιομηχανικές ερευνητικές ομάδες [16].

Από τότε, η πρόοδος που έχει σημειωθεί στο πεδίο των οργανικών ημιαγωγών είναι αλματώδης τόσο στο επίπεδο παρασκευής νέων υλικών, όσο και στο επίπεδο κατανόησης των φυσικών μηχανισμών που καθιστούν αυτά τα μόρια αγωγίμα στο ηλεκτρικό ρεύμα, αλλά και στο επίπεδο διατάξεων και εφαρμογών [17]. Μία από τις ιδιότητες των οργανικών ημιαγωγών, κυρίως των πολυμερών και όχι των μικρών μορίων, είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας από τη μορφή διαλύματος κατά τη διεργασία κατασκευής διατάξεων. Αυτό καθιστά τους οργανικούς ημιαγωγούς ιδιαίτερα θελκτικούς για τη βιομηχανία καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν τεχνικές εκτύπωσης (π.χ. ink-jet printing [18, 19]) για την παραγωγή υψηλού-όγκου και χαμηλού-κόστους ηλεκτρονικών διατάξεων. Επίσης οι μηχανικές ιδιότητες των πλαστικών όπως η ευκαμψία και η δυσθραυστότητα, επιτρέπουν την κατασκευή διατάξεων πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα όπως το πλαστικό ή το χαρτί. Αυτές οι ιδιότητες είναι ιδιαίτερα ελκυστικές αν συγκριθούν με τις μεθόδους που απαιτούνται για την κατασκευή των παραδοσιακών ηλεκτρονικών διατάξεων που βασίζονται στο πυρίτιο ή άλλους ανόργανους ημιαγωγούς. Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα των οργανικών ημιαγωγών είναι ότι οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες μπορούν να προσαρμοστούν με σχετικά απλό και αρκετά προβλέψιμο τρόπο τροποποιώντας τη μοριακή τους δομή [20].

Σήμερα υπάρχει μια ευρεία γκάμα διατάξεων που βασίζεται στους οργανικούς ημιαγωγούς όπως οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (OLEDs), οργανικά φωτοβολταϊκά (OPVs), οργανικά τρανζίστορ (OFET). Οι περισσότερο επιτυχημένες, από σκοπιά εμπορικής χρήσης, διατάξεις είναι οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός οι οποίες ήδη χρησιμοποιούνται ευρέως σε οθόνες (κινητών τηλεφώνων, τηλεοράσεων κ.α.) εξαιτίας του μικρού βάρους, ευκαμψίας, υψηλής φωτεινότητας και χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας.

1.2 Εφαρμογές

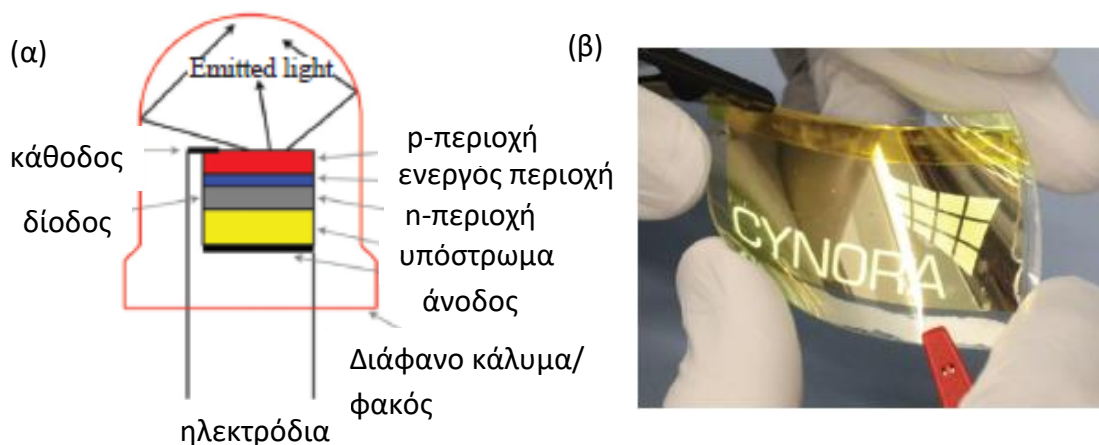
Στις επόμενες ενότητες γίνεται μια σύντομη παρουσίαση των βασικότερων διατάξεων των οργανικών ηλεκτρονικών, που ενσωματώνουν οργανικούς ημιαγωγούς, και της αρχής λειτουργίας τους. Θα περιγραφούν επίσης οι κύριες δυσκολίες που παρουσιάζονται, δηλαδή τομείς έρευνας, στο δρόμο για την βελτίωση των χαρακτηριστικών τους και τη μαζικότερη παραγωγή τους καθώς και τομείς εφαρμογών.

1.2.1 OLED

Οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes – OLEDs) μοιάζουν πολύ με τις κλασικές, πλέον, δίοδους εκπομπής φωτός (LEDs) ήτοι, μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε φωτεινή. Οι προφανείς εφαρμογές τους δε θα μπορούσαν παρα να είναι παρόμοιες με αυτές που είναι ήδη γνωστές για τις ανόργανες δίοδους εκπομπής φωτός όπως ο απευθείας φωτισμός ή ο οπίσθιος φωτισμός σε οθόνες. Μια σημαντική διαφοροποίησή τους όμως είναι ότι, εξαιτίας της δομής τους μπορούν να παράγουν φως από μεγάλες επιφάνειες. Σε αντίθεση με τις LED, όπου η πηγή φωτός είναι σημειακή και για τη διάχυση του φωτός χρειάζεται κάποιος μορφή φακός (εικόνα 1.1α) οι OLED μπορούν να κατασκευαστούν ως διδιάστατες πηγές φωτός και δη πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα (εικόνα 1.1β). Νέες εφαρμογές που έχουν προταθεί περιλαμβάνουν για παράδειγμα «έξυπνες» ταμπέλες σε προϊόντα, φωτιστικά μεγάλης επιφάνειας, ημιδιάφανα παράθυρα με τη δυνατότητα να εκπέμπουν φως και διακοσμητικά στοιχεία σε προσόψεις ή εντός κτηρίων.

Η πρώτη οργανική δίοδος εκπομπής φωτός αναφέρθηκε το 1987 από τους Tang και Van Slyke. Ήταν δομής τύπου σάντουιτς με τα υλικά εναποτεθειμένα από κενό που είχε σαν αποτέλεσμα διαδοχικά άμορφα στρώματα υλικών, το καθένα με ξεχωριστή λειτουργικότητα, παρόμοια με αυτά των ανόργανων LED. Πάνω σε ημιδιαφανές υπόστρωμα από οξείδιο Ινδίου-Κασσιτέρου (Indium-Tin Oxide, ITO), εναποτεθειμένο πάνω σε γυαλί, εναπόθεσαν ένα υμένιο μεταφοράς οπών από διαμίνη (συγκρίσιμο με την p-περιοχή των LED), ένα υμένιο μεταφοράς ηλεκτρονίων (συγκρίσιμο με την n-περιοχή των LED) την Alq_3 , το οποίο ήταν επίσης και το ενεργό υμένιο, όπου δηλαδή

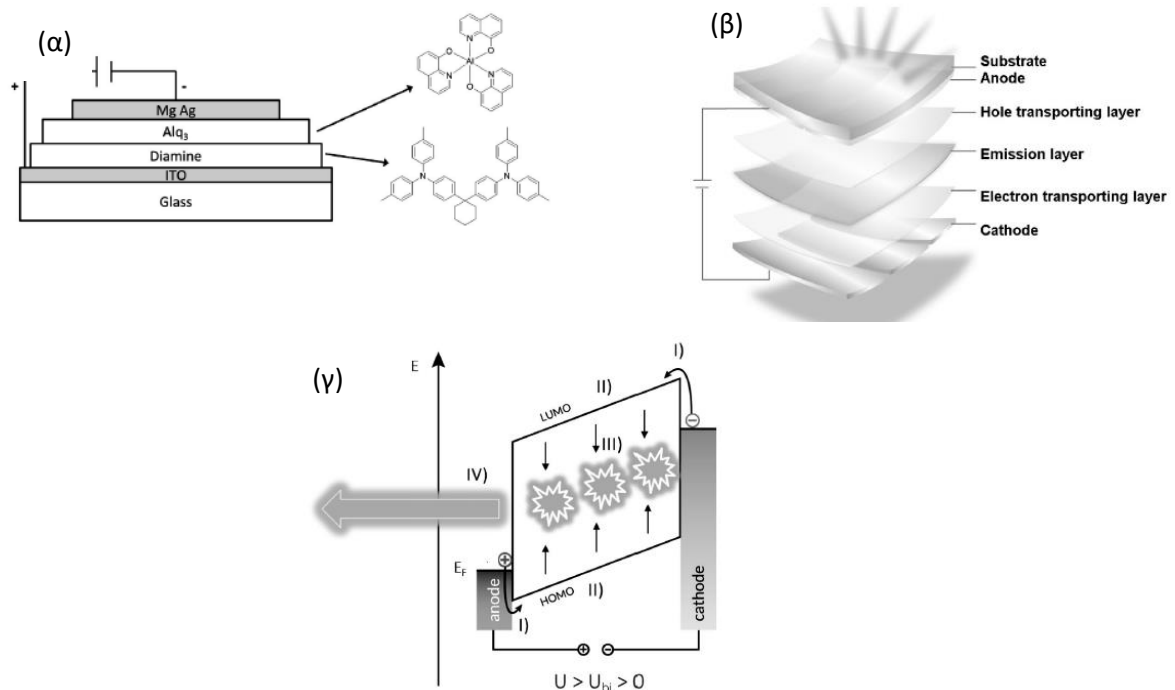
πραγματοποιούνται η εκπομπή φωτός. Η κάθοδος αποτελούνταν από ταυτόχρονη εξάχνωση Mg:Al (εικόνα 1.2α). Το 1990 αναφέρθηκε η πρώτη OLED που χρησιμοποιούσε πολυμερικό εκπομπό από τον Burroughes et al, το πολυ(παραφαίνυλο βινυλένιο) ή PPV.



Εικόνα 1.1(α) μια τυπική διάταξη LED όπου η πηγή φωτός είναι σημειακή και απαιτεί φακό για τη διάχυση του φωτός. (β) Εύκαμπτη διάταξη OLED όπου η εκπομπή φωτός γίνεται διδιάστατα [21].

Η δομή των πιο σύγχρονων OLED αποτελείται από επιπλέον υμένια που στόχο έχουν την αποδοτικότερη έγχυση και μεταφορά φορέων προς το ενεργό υμένιο όπου πραγματοποιείται η επανένωση των αντίθετων φορέων. Για παράδειγμα, η αμέσως πιο σύνθετη διάταξη θα αποτελούνταν από επιπλέον ένα στρώμα μεταφοράς οπών (hole transport layer, HTL) και ένα στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων (electron transport layer ETL). Το πρώτο εναποτίθεται πάνω από το υλικό της ανόδου, ενώ το δεύτερο εναποτίθεται πάνω από το υλικό της καθόδου (εικόνα 1.2β). Απαραίτητο είναι το ενεργειακό «ταίριασμα» των υλικών ώστε κατά τη μεταφορά φορτίου μέχρι το ενεργό υμένιο οι φορείς να συναντούν όσο τη δυνατόν μικρότερους ενεργειακούς φραγμούς και αδιάλειπτη μεταφορά. Στο ενεργό υμένιο πραγματοποιείται ο σχηματισμός των εξιτονίων και στη συνέχεια η αποδιέγερσή τους με ταυτόχρονη εκπομπή φωτός (εικόνα 1.2γ).

Επιπλέον των υμενίων μεταφοράς, πολλές φορές τοποθετούνται και υμένια εξειδικευμένα στην έγχυση φορέων. Έτσι, με την εφαρμογή εξωτερικής συνεχούς τάσης στο κύκλωμα, ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τη μεταλλική κάθοδο αρχικά στο στρώμα έγχυσης ηλεκτρονίων (electron injecting layer, EIL) και στη συνέχεια στο στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων, πριν φτάσουν στο ενεργό υμένιο. Από τη μεριά της ανόδου, εστιάζοντας στις οπές, αυτές εγχέονται από το ηλεκτρόδιο στο στρώμα έγχυσης οπών (hole injection layer, HIL) και μεταφέρονται μέσω του υμενίου μεταφοράς οπών στο ενεργό υμένιο, για να ακολουθήσει η διαδικασία σχηματισμού και αποδιέγερσης των εξιτονίων, όπως στα προηγούμενα παραδείγματα.



Εικόνα 1.2 (α) Η πρώτη διάταξη OLED του 1987 όπως δημοσιεύτηκε από τους Tang και Van Slyke το 1987. (β) Πιο σύγχρονη εκδοχή διάταξης OLED όπου χρησιμοποιούνται υμένα μεταφοράς οπών και ηλεκτρονίων για την καλύτερη έγχυση των φορέων στο ενεργό στρώμα. (γ) Ενεργειακό διάγραμμα μιας πολωμένης OLED όπου αποτυπώνεται η εισαγωγή φορτίων στα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα. (I) εισαγωγή ηλεκτρονίων/οπών από την κάθοδο/άνοδο αντίστοιχα, (II) μεταφορά ηλεκτρονίων/οπών μέσω του LUMO/HOMO αντίστοιχα, (III) επανένωση εξιτονίων, (IV) εκπομπή φωτός [21].

Οι διατάξεις OLED είναι το πλέον επιτυχημένο παράδειγμα εφαρμογής της τεχνολογίας οργανικών ηλεκτρονικών, όντας ουσιαστικά η προσέγγιση τέταρτης γενιάς σε λύσεις φωτισμού, μετά τη λάμπα πυρακτώσεως, τη λάμπα φθορισμού και τις LED. Χρησιμοποιούνται ευρέως για την κατασκευή οθονών και το 2016 η αγορά τους έφτασε το όριο των 10 δις δολαρίων το χρόνο.

1.2.2 Οργανικά φωτοβολταϊκά

Τα τελευταία χρόνια τα οργανικά φωτοβολταϊκά (organic photovoltaics, OPVs) που βασίζονται σε διεργασίες από διάλυμα έχουν γίνει το επίκεντρο της προσοχής και είναι από τις βασικές προτάσεις του μέλλοντος για τη χαμηλού κόστους παραγωγή διατάξεων αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας. Το 1999 η απόδοσή τους κυμαίνονταν στο 1 % και έφτασε το 7 % το 2009. Σήμερα οι υψηλότερες αποδόσεις που έχουν καταγραφεί ξεπερνούν το 16 % [22]. Αυτός ο ρυθμός εξέλιξης καταδεικνύει τη δυνατότητα αυτής της τεχνολογίας να είναι κλειδί στο μέλλον της παραγωγής «καθαρής» ενέργειας.

Η μετατροπή της φωτεινής ενέργειας συντελείται στα παρακάτω βήματα:

- Απορρόφηση φωτονίων από το συζυγιακό πολυμερές
- Δημιουργία εξιτονίου

- Διαχωρισμός εξιτονίου
- Επιλεκτική μεταφορά και εξαγωγή των φορέων από τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια

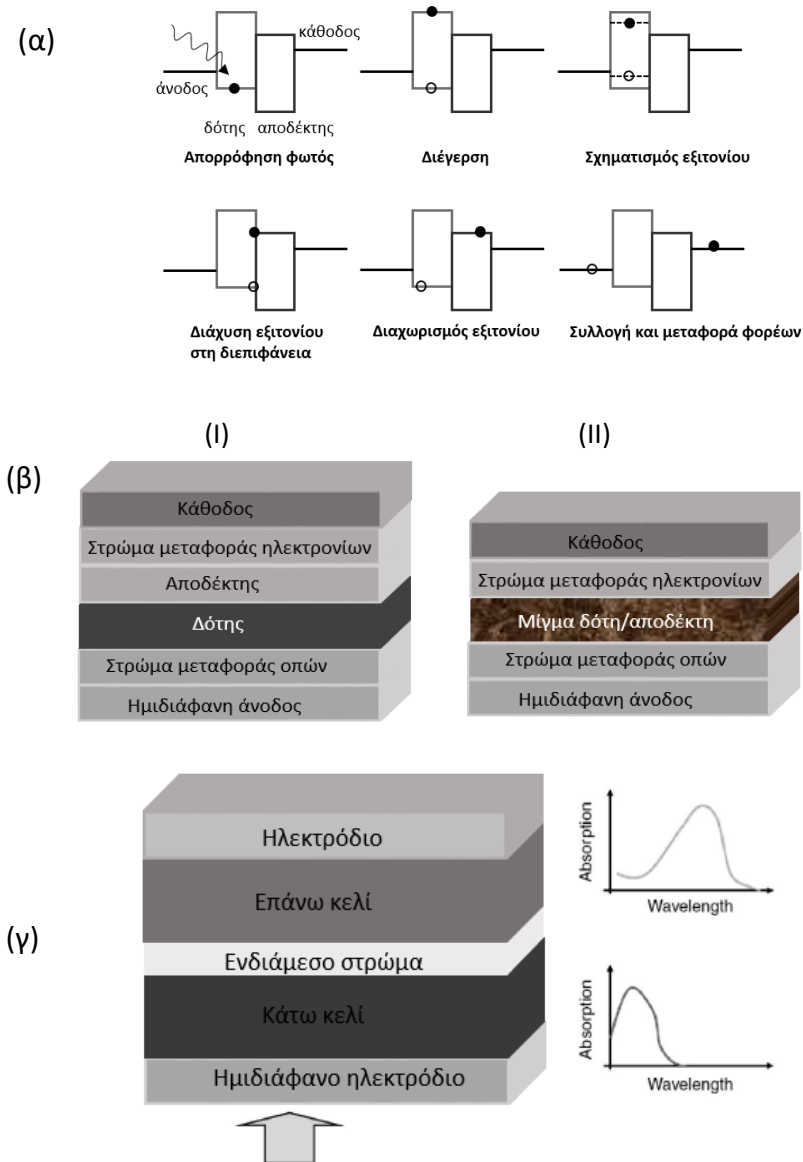
Οι πρώτες εκδοχές οργανικών φωτοβολταϊκών περιλάμβαναν το φωτοευαίσθητο πολυμερές ανάμεσα σε δύο διάφανα ηλεκτρόδια. Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν τα διπλοστρωματικά κελιά, όπου υπήρχε ένα στρώμα ως δότης ηλεκτρονίων και ένα στρώμα ως δέκτης ηλεκτρονίων, για τον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό των εξιτονίων, καθώς αυτός ήταν κύριος παράγοντας για τις χαμηλές αποδόσεις των μονοστρωματικών κελιών (εικόνα 1.3α). Ένα καταλυτικό βήμα προόδου που έγινε στα πολυμερικά φωτοβολταϊκά αφορά την ανάμιξη των υλικών του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, που μέχρι πρότινος εναποθέτονταν σε δύο διαφορετικά υμένια. Το υμένιο που περιλαμβάνει τα υλικά του δότη και του δέκτη ονομάστηκε μικτή ετεροεπαφή (bulk heterojunction, BHJ) (εικόνα 1.3β). Η ανάμιξη των υλικών οδηγεί στη δημιουργία δύο φάσεων στον όγκο του υμενίου (μία από τον δότη και μία από τον δέκτη) στην κλίμακα των νανομέτρων. Τελικά το υμένιο καταλήγει να είναι μια τρισδιάστατη ετεροεπαφή όπου τα φωτοεπαγόμενα φορτία (ηλεκτρόνια και οπές) συλλέγονται αποδοτικότερα από τα αντίστοιχα υλικά, αφού η επιφάνεια της ετεροεπαφής αυξάνεται δραματικά, καθώς, και οι αποστάσεις μεταξύ των δύο επαφών στο υμένιο συμπίπτουν καλύτερα με το μήκος διάχυσης του εξιτονίου που υπολογίζεται στα υλικά που μελετώνται σε περίπου 10 nm.

Άλλο παράδειγμα δομής αποτελούν οι ανάστροφες δομές, όπου αντιστρέφονται στη διάταξή τους τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου. Στόχος είναι η προστασία της καθόδου από την έκθεση στο περιβάλλον, καθώς ως υλικά καθόδου χρησιμοποιούνται μέταλλα με χαμηλό έργο εξαγωγής, γεγονός που τα καθιστά περισσότερο ευαίσθητα στην έκθεση σε οξυγόνο. Η δημιουργία λεπτού στρώματος οξειδίου δυσχεραίνει σημαντικά τη συλλογή των φορέων μειώνοντας την απόδοση καθώς και τη διάρκεια ζωής του κελιού, η οποία μέχρι σήμερα είναι βασικός περιοριστικός παράγοντας στη μαζική παραγωγή οργανικών φωτοβολταϊκών. Έχοντας λοιπόν την άνοδο, όπου χρησιμοποιούνται υλικά υψηλού έργου εξαγωγής ή αγωγή διαφανή οξείδια, εκτεθειμένη στον αέρα και την κάθοδο προστατευμένη έχει βρεθεί ότι έχουμε σημαντικό πλεονέκτημα στην επέκταση ζωής της διάταξης.

Τέλος, έχουν κατασκευαστεί και οι επονομαζόμενες TANDEM δομές, όπου στην ουσία είναι δύο ολοκληρωμένα κελιά, κατασκευασμένα το ένα πάνω από το άλλο. Τα φωτοευαίσθητα πολυμερή που χρησιμοποιούνται έχουν διαφορετική τιμή ενεργειακού χάσματος, με στόχο την αύξηση του φάσματος που μπορεί να απορροφηθεί συνολικά από το κελί.

Η εισαγωγή ή όχι τελικά των οργανικών φωτοβολταϊκών στη μαζική παραγωγή εξαρτάται από παράγοντες όπως η απόδοση μετατροπής ενέργειας, η διάρκεια ζωής των διατάξεων και περισσότερο το κόστος/kWh. Ενώ η διάρκεια ζωής των κελιών είναι ακόμα σημαντικά περιορισμένη από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η

υγρασία, η έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα και η ηλιακή ακτινοβολία, πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι με τον κατάλληλο εγκιβωτισμό των διατάξεων, σε εύκαμπτα πλαστικά ή/και άκαμπτα γυαλιά, μπορεί να επιτευχθεί διάρκεια ζωής αρκετών ετών πληρώντας τα πρότυπα του IEC-61646 περιβαλλοντικού τεστ σε θάλαμο ή άλλων κοινών προτύπων που έχουν θεσπιστεί που αφορούν τεστ σε εργαστηριακό ή εξωτερικό περιβάλλον [23-25].



Εικόνα 1.3 (α) απλό ενεργειακό διάγραμμα της διαδικασίας απορρόφησης φωτός και της μετατροπής της σε ηλεκτρισμό όπως πραγματοποιείται σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό κελί. (β) Διάταξη οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών όπου (I) ο δότης και ο αποδέκτης εναποτίθενται σε υμένια και ο διαχωρισμός συμβαίνει στη μεταξύ τους διεπιφάνεια και (II) ο δότης και αποδέκτης έχουν εναποτεθεί σε ένα υμένιο αφού έχει προηγηθεί η ανάμειξή τους, δομή μικτής ετεροεπαφής. (γ) Δομή TANDEM φωτοβολταϊκού με δύο κελιά που απορροφούν διαφορετικό φάσμα του φωτός. Όπως φαίνεται και στα φάσματα απορρόφησης, οι περιοχές που απορροφούν δρουν συμπληρωματικά [21].

Ως μια υπό ανάπτυξη τεχνολογία, τα οργανικά φωτοβολταϊκά δεν έχουν ως κύριο στόχο να ανταγωνιστούν την ήδη καθιερωμένη τεχνολογία των ανόργανων

φωτοβολταϊκών, όμως οι διαρκείς βελτιώσεις των διατάξεων μπορεί να επιτρέψουν να αξιοποιηθεί πληρέστερα το δυναμικό τους ως εύκαμπτων υλικών για επιλεγμένες λύσεις παραγωγής ενέργειας. Ο εγγύτερος στόχος είναι λοιπόν η χρήση τους σε φορητές συσκευές, που έχουν μικρές ενεργειακές απαιτήσεις και σε τοποθεσίες όπου δεν υπάρχει εύκολη πρόσβαση στο κεντρικό δίκτυο (π.χ. φόρτιση λαμπτήρων). Σαν πιο απομακρυσμένος στόχος, αφού επιλυθούν προβλήματα χρόνου ζωής ή/και απόδοσης, θα μπορούσε να τεθεί η χρησιμοποίησή τους ως λύσεων παραγωγής ενέργειας μέσω ενσωμάτωσης στην αρχιτεκτονική κτηρίων ή άλλων κατασκευών (εικόνα 1.4)



Εικόνα 1.4 Προτάσεις αρχιτεκτονικών εφαρμογών διατάξεων OPV [21]

1.2.3 OFET

Στην εποχή μας, τα οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων είναι η λιγότερο ώριμη τεχνολογία από το πεδίο των οργανικών ηλεκτρονικών ως προς την είσοδό τους στη μεγάλη κλίμακα παραγωγή. Τα πεδία εφαρμογών τους δεν έχουν οριστεί ξεκάθαρα ακόμα και διερευνώνται εφαρμογές από «έξυπνες» κάρτες, ηλεκτρονικά μιας χρήσης ή αισθητήρες σε εφαρμογές ηλεκτρονικού δέρματος, βιοαισθητήρες, αισθητήρες αερίων και αισθητήρες ακτινοβολίας. Μια ακόμα υποψήφια εφαρμογή, ιδιαίτερης σημασίας, είναι η ενσωμάτωση των οργανικών τρανζίστορ ως οδηγών σε εύκαμπτες οθόνες OLED. Οι τελευταίες έχουν ήδη μεγάλη επιτυχία στην αγορά και εκτοπίζουν όλο και πιο γρήγορα τις οθόνες LED από τα κινητά μέχρι μεγαλύτερες οικιακές οθόνες. Οι ιδιαίτερες μηχανικές ιδιότητες των οργανικών τρανζίστορ πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα σε συνδυασμό με τη συμβατότητα με τα υλικά των OLED θα ήταν ιδανικές.

Ένα σημαντικό ζήτημα στα οργανικά τρανζίστορ που χρειάζεται αντιμετώπιση ώστε να χρησιμοποιηθούν αποδοτικότερα ως διακόπτες ή οδηγοί ρεύματος είναι η αλλαγή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους χρήσης, το λεγόμενο στρέσινγκ. Για παράδειγμα η παρατεταμένη εφαρμογή τάσης στο ηλεκτρόδιο πύλης προκαλεί μετατόπιση στην τάση κατωφλίου. Αυτό το γεγονός έχει σαν αποτέλεσμα την απαίτηση ακόμα μεγαλύτερης τάσης για να φτάσει το επίπεδο του ρεύματος στο κανάλι την προηγούμενη τιμή. Αυτό το φαινόμενο έχει ιδιαίτερη επίπτωση στην αξιοπιστία της διάταξης.

Η διακύμανση των παραμέτρων της διάταξης, σε εύρος σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό των διατάξεων πυριτίου, που προκύπτει είτε κατά τη διάρκεια των διεργασιών κατασκευής είτε εξαιτίας των πολυμερικών πρώτων υλών, είναι ένα ακόμα ζήτημα που χρήζει αντιμετώπισης. Οι λόγοι που προκαλείται η παρατηρούμενη διακύμανση είναι:

- Ακανόνιστη μορφολογία του οργανικού ημιαγωγού
- Δυσκολία στον έλεγχο των ακριβών διαστάσεων του τρανζίστορ
- Παγίδες φορτίου στις διεπιφάνειες
- Άνιση απόθεση υλικού
- Τραχύτητα στη διεπιφάνεια διηλεκτρικού-ημιαγωγού που προκαλεί διακυμάνσεις μεταξύ γειτονικών τρανζίστορ

Οι παραπάνω αιτίες επιδρούν σε χαρακτηριστικές τιμές του τρανζίστορ όπως η ευκινησία των φορέων και η τάση κατωφλίου και περιορίζουν σημαντικά τη χρήση τους σε εφαρμογές όπου η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα στο ρεύμα είναι μεγάλης σημασίας.

Ένα ακόμα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των οργανικών ημιαγωγών είναι η παρουσία παγίδων φορτίου. Οι παγίδες φορτίου είναι ηλεκτρονικές καταστάσεις που μπορούν να δεσμεύσουν τους ελεύθερους φορείς αγωγιμότητας και έχουν αρνητική επίδραση στην τελική διάταξη:

- Μειωμένη ευκινησία φορέων
- Διακυμάνσεις στην τάση κατωφλίου
- Εξάρτηση της ευκινησίας από τη θερμοκρασία και την εφαρμοζόμενη τάση πύλης
- Απώλεια γραμμικότητας σε χαρακτηριστικές καμπύλες I-V
- Παροδικές καταστάσεις εκθετικού χαρακτήρα
- Υστέρηση στις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V

Παρόλο που τα παραπάνω ζητήματα χρήζουν επίλυσης και απαγορεύουν έως σήμερα την εφαρμογή σε ευρεία κλίμακα των οργανικών τρανζίστορ σε αναλογικά ή ολοκληρωμένα κυκλώματα, το πεδίο των αισθητήρων, περιλαμβανομένων χημικών

και βιοϊατρικών αισθητήρων, είναι σαφώς περισσότερο πρόσφορο, καθώς τα παραπάνω μπορούν να διευθετηθούν ή να προσπεραστούν ευκολότερα και να υπάρξει πεδίο εφαρμογών.

Για να χρησιμοποιηθεί ένα οργανικό τρανζίστορ σαν αισθητήρας χρειάζεται να διαταραχτεί μία, ή περισσότερες, από τις παραμέτρους του όπως: η τάση κατωφλίου, το OFF ή ON ρεύμα ή ο λόγος ρεύματος ON/OFF. Χημικές και βιολογικές ουσίες ή και ολόκληρα κύτταρα ακόμα μπορούν να αλληλεπιδράσουν με μέρη της διάταξης ώστε να επηρεάσουν κάποια από τις παραπάνω παραμέτρους. Ιδιαίτερα για αυτές τις εφαρμογές διερευνώνται μέθοδοι όπου το διηλεκτρικό πύλης του τρανζίστορ αποτελείται από ηλεκτρολύτη, ο οποίος συνήθως είναι το ίδιο το διάλυμα που περιέχει τα συστατικά προς ανίχνευση. Έχει δειχθεί ότι τα ηλεκτρολυτικά τρανζίστορ απαιτούν πολύ μικρές τάσεις λειτουργίας, από 1V – 3V περίπου, οπότε σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής κάνουν αρκετά πρόσφορο το έδαφος για λύσεις ανιχνευτικών διατάξεων μιας χρήσης.

Αντίστοιχη είναι και η περίπτωση για την ανίχνευση αερίων. Για παράδειγμα η επαφή του ημιαγωγού με μόρια οξυγόνου η TNT [26, 27] τον ντοπάρουν, ενώ τα μόρια του νερού τον απονοθεύουν. Αποτέλεσμα είναι πάλι η μεταβολή ενός ή περισσότερων παραμέτρων του τρανζίστορ, ανάλογα με τη φύση της αλληλεπίδρασης, π.χ. με το κανάλι ή με τον όγκο του ημιαγωγού. Για παράδειγμα η αλληλεπίδραση του προς ανίχνευση μορίου με το κανάλι του τρανζίστορ θα μεταβάλει την ευκινησία των φορέων ή/και την τάση κατωφλίου. Οι μεταβολές αυτές μπορούν εύκολα να καταγραφούν μέσω των χαρακτηριστικών μεταφοράς του τρανζίστορ μεταβάλλοντας το σχήμα τους, π.χ. την κλίση της γραμμικής περιοχής, το OFF ρεύμα ή μετατοπίζοντας την καμπύλη στον άξονα x'x.

Εκτός από τον ημιαγωγό, η αλληλεπίδραση του αναλύτη με τη διάταξη μπορεί να πραγματοποιηθεί και μέσω του διηλεκτρικού στρώματος. Η επιλογή των κατάλληλων χαρακτηριστικών του υλικού, για παράδειγμα ένα πορώδες διηλεκτρικό που θα επιτρέπει τη διάχυση του αναλύτη, θα μεταβάλει χαρακτηριστικά όπως π.χ. η τάση κατωφλίου του τρανζίστορ.

Η έως τώρα κατανόηση ιδιοτήτων, όπως η μεταφορά του φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς, η επίδραση της αταξίας, της παρουσίας παγίδων φορτίου, σε συνδυασμό με την υπάρχουσα εμπειρία σε ανόργανα τρανζίστορ λεπτών υμενίων (a-Si:H) έχουν συντελέσει σε σημαντική πρόοδο στην εμβάθυνση της φυσικής των διατάξεων [28]. Η γνώση αυτή επιτρέπει την αξιολόγηση νέων υλικών και κατασκευαστικών διεργασιών ενώ παράλληλα συνεχίζεται η προσπάθεια για την ανεύρεση νέων οργανικών μορίων που θα έχουν βελτιωμένες ιδιότητες. Το μεγαλύτερο πρόβλημα της υπάρχουσας τεχνολογίας των οργανικών τρανζίστορ είναι η αξιοπιστία τους και πιο συγκεκριμένα η αλλοίωση των χαρακτηριστικών τους με το χρόνο. Ενώ είναι δύσκολο να προβλεφθεί ακριβώς σε ποια περιοχή προϊόντων θα

έχουν σημαντική επίδραση στο μέλλον, μπορεί να υποτεθεί ότι τομείς κλειδιά θα είναι :

- Εύκαμπτα ηλεκτρονικά: ως μέρος οθονών σε εύκαμπτα υποστρώματα, ελαφριές και άθραυστες συσκευές σε συνδυασμό με OLED.
- Απλά κυκλώματα: με την υπάρχουσα σημερινή απόδοση των τρανζίστορ σε εφαρμογές όπως λογικά κυκλώματα και διατάξεις μνήμης ενσωματωμένα με χημικούς ή βιολογικούς αισθητήρες.
- Αισθητήρες ή ανιχνευτές σε βιοηλεκτρονικές διεπαφές.

Ενώ χρειάζεται ακόμα αρκετή έρευνα για να διευθετηθούν οι προκλήσεις που αναφέρθηκαν, φαίνεται πως τα οργανικά τρανζίστορ θα βρουν αρκετές εφαρμογές που θα προσφέρουν συμφέρουσες λύσεις σε σχέση με τις υπάρχουσες τεχνολογίες και προτάσεις.

1.3 Βιβλιογραφία

- [1] Lilienfeld J E. "US patent 1.745.175". 1930.
- [2] D.Khang M M A. IRE Solid State Devices Research Conference Pittsburgh, PA. 1960.
- [3] P. K. Weimer C E S. "Electronic processes in Organic Crystals and Polymers". Oxford University Press. 1999.
- [4] Barbe D F, Westgate D F. "Surface state parameters of metal-free phthalocyanine single crystals". J Phys Chem Solids 1970;31:2679-2687.
- [5] M. L. Petrova L D R. Fiz Tverd Tela (Soviet Phys Solid State). 1970;12:961-962 (756-757).
- [6] Ebisawa F, Kurokawa T, Nara S. "Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface". 1983;54:3255-3259.
- [7] Tsumura A, Koezuka K, Ando T, . "Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film". Appl Phys Lett 1986;49:1210-1212.
- [8] Tsumura A, Koezuka K, Ando Y. "Polythiophene field-effect transistor: Its characteristics and operation mechanism". Synth Metal 1988;25:11-23.
- [9] G. Horowitz D F, X. Z. Peng, Z. G. Xu, F. Garnier. "A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl". Solid State Commun 1989;72:381-384.
- [10] Horowitz G, Peng X Z, Fichou D, Garnier F. "The oligothiophene-based field-effect transistor: How it works and how to improve it". J Appl Phys 1990;67:528-532.
- [11] Brown A R, Jarrett C, De Leeuw D, Matters M. "Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors". Synth Metal. 1997;88:37-55.
- [12] Katz H E. "Organic molecular solids as thin film transistor semiconductors". J Mater Chem 1997;7:369-376.
- [13] Garnier F. "Thin-film transistors based on organic conjugated semiconductors". Chem Phys. 1998;227:253-262.
- [14] Horowitz G. "Organic Field-Effect Transistors". Adv Mater 1998;10(5):365-377.
- [15] Dimitrakopoulos C D, Malenfant P R L. "Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics". Adv Mater 2002;14:99-117.
- [16] Y. Y. Lin D J G, S. F. Nelson, T. N. Jackson. IEEE electron Device Lett 1977;18:606-608.
- [17] Heeger A J. "Semiconducting polymers: the Third Generation". Chem Soc Rev 2010;39:2354.
- [18] Arias A C, MacKenzie J D, McCulloch I, Rivnay J, Salleo A. "Materials and applications for large area electronics: solution-based approaches". Chem Rev. 2010;110(1):3-24.

- [19] Tobjörk D, Österbacka R. "Paper Electronics". *Adv Mater* 2011;23:1935.
- [20] Anthony J E, Facchetti A, Heeney M, Marder S R, Zhan S R. "n-Type Organic Semiconductors in Organic Electronics". *Adv Mater* 2010;22:3876.
- [21] "Organic and Printed Electronics Fundamentals and Applications". Giovanni N, Donald L, Simone G, editors 2016.
- [22] Cui Y, Yao H, Zhang J, Zhang T, Wang Y, Hong L, et al. "Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages". *Nature Communications*. 2019;10:1-8.
- [23] Reese M O, Gevorgyan S A, Jørgensen M, Bundgaard E, Kurtz S R, Ginley D S, et al. "Consensus stability testing protocols for organic photovoltaic materials and devices". *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011;95:1253-1267.
- [24] Yan F, Noble J, Peltola J, Wicks S, Balasubramanian S. "Semitransparent OPV Modules Pass Environmental Chamber Test Requirements". *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2013;114:214-218.
- [25] Zhang Y, Samuel I D W, Wang T, Lidzey D G. "Current Status of Outdoor Lifetime Testing of Organic Photovoltaics". *Advanced Science*. 2018;5.
- [26] Bentes E, Gomes H L, Stallinga P, Moura L. "Detection of explosive vapors using organic thin-film transistors". *Proceedings of IEEE Sensors*. 2004;2:766-769.
- [27] Dudhe R S, Sinha J, Kumar A, Rao V R. "Polymer composite-based OFET sensor with improved sensitivity towards nitro based explosive vapors". *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2010;148:158-165.
- [28] Lu N, Jiang W, Wu Q, Geng D, Li L, Liu M. "A review for compact model of thin-film transistors (TFTs)". *Micromachines*. 2018;9.

Κεφάλαιο 2

Οργανικοί ημιαγωγοί

2.1 Μοριακή δομή των οργανικών ημιαγωγών

Για να κατανοηθεί η δυνατότητα των οργανικών υλικών, που παραδοσιακά θεωρούνταν μονωτές, να παρουσιάζουν ηλεκτρικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των ανόργανων ημιαγωγών ή και μετάλλων, χρειάζεται να εξεταστεί η μοριακή δομή αυτών των συστημάτων. Κύριο χαρακτηριστικό των οργανικών μορίων που εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι συνήθως η εκτεταμένη π-συζυγία των δεσμών στον μοριακό τους σκελετό.

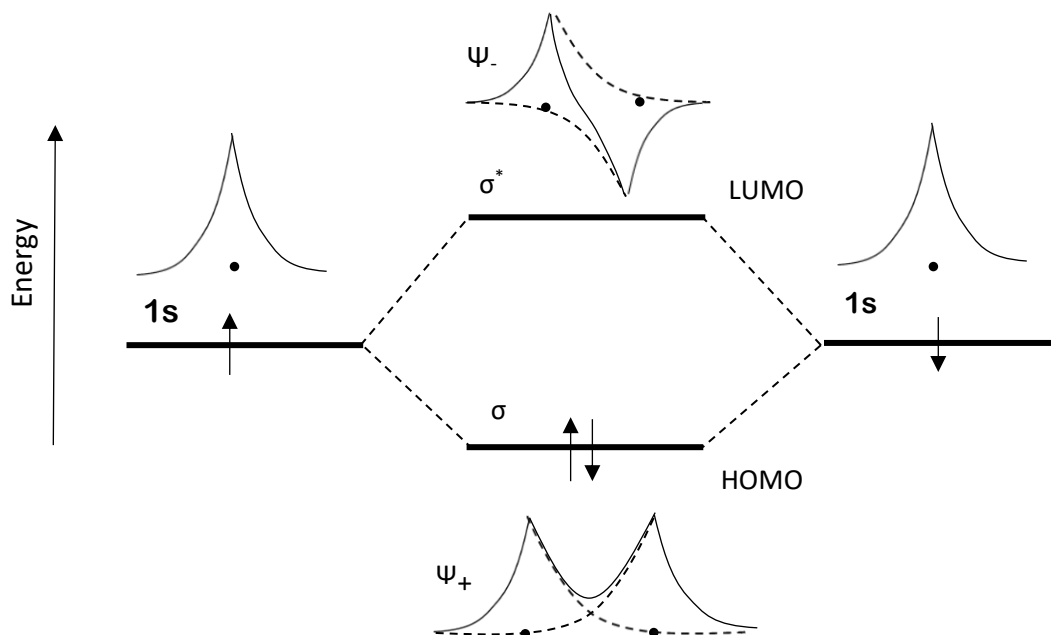
2.1.1 Μοριακή δομή-δεσμοί

Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου, ηλεκτρόνια σθένους (*valence electrons*), καθορίζουν συνήθως τις χημικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες ενός υλικού. Συμμετέχουν επίσης στο σχηματισμό δεσμών με άλλα άτομα. Όταν δύο άτομα βρεθούν σε κοντινή απόσταση τα ατομικά τους τροχιακά αρχίζουν να αλληλεπικαλύπτονται και τα ηλεκτρόνια σθένους των δύο ατόμων αλληλεπιδρούν.

Από τον συνδυασμό των ατομικών τροχιακών προκύπτουν τα *μοριακά τροχιακά*. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατομικών τροχιακών μπορεί να είναι είτε ενισχυτική (Ψ_+), οδηγώντας στην αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας ανάμεσα στους πυρήνες των ατόμων, είτε καταστροφική (Ψ_-) οδηγώντας στη μείωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση σχηματίζεται ένα *δεσμικό* τροχιακό ενώ στη δεύτερη ένα *αντιδεσμικό* τροχιακό. Το δεσμικό τροχιακό σταθεροποιεί το μόριο αφού βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από τα αρχικά ατομικά τροχιακά ενώ το αντιδεσμικό τροχιακό βρίσκεται ενεργειακά σε υψηλότερη θέση και συνεπώς αποσταθεροποιεί το μοριακό δεσμό.

Ο διαχωρισμός των ενεργειακών επιπέδων των αρχικών ατομικών τροχιακών αποτελεί ένδειξη της τάσης των αρχικών ατόμων να αλληλεπιδράσουν καθώς όσο πιο μεγάλη είναι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δεσμικού και αντιδεσμικού τροχιακού τόσο πιο σταθερό είναι το μοριακό τροχιακό που προκύπτει. Αυτό προκύπτει ως εξής: Τα ηλεκτρόνια θα πληρώσουν πρώτα τις χαμηλότερες ενεργειακά στάθμες οι οποίες σχηματίστηκαν από την αλληλεπίδραση των αρχικών ατομικών τροχιακών και εφόσον η συνολική ενέργεια του συστήματος είναι χαμηλότερη από αυτή των απομονωμένων ατόμων τα άτομα θα σχηματίσουν σταθερό δεσμό. Το τροχιακό με την υψηλότερη ενέργεια και το οποίο είναι κατειλημμένο από ηλεκτρόνια ονομάζεται HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ενώ το τροχιακό με τη

χαμηλότερη ενέργεια το οποίο δεν είναι κατειλημμένο από ηλεκτρόνια ονομάζεται LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1 Διαχωρισμός ενεργειακών επιπέδων του ατομικού υδρογόνου και σχηματισμός δεσμικού και αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού του H₂ [1]

Ο δεσμός ονομάζεται σ -δεσμός αν είναι συμμετρικός ως προς την περιστροφή γύρω από τον άξονά του ενώ ονομάζεται π -δεσμός αν δεν είναι. Από την αλληλοεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών κατά τη δημιουργία ενός π -δεσμού προκύπτει ένα κομβικό επίπεδο που διατρέχει τους πυρήνες των ατόμων. Οι αντίστοιχες ονομασίες για τα αντιδεσμικά τροχιακά είναι σ^* και π^* . Γενικά, ο σ δεσμός είναι πιο ισχυρός από τον π δεσμό εξαιτίας της μεγαλύτερης αλληλοεπικάλυψης των ατομικών τροχιακών. Συνεπώς τα δεσμικά π τροχιακά βρίσκονται συνήθως σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες από τα σ τροχιακά.

Οι ενδομοριακοί δεσμοί όπου τα ηλεκτρόνια διαμοιράζονται μεταξύ των ατόμων ονομάζονται *ομοιοπολικοί*. Τα ηλεκτρόνια του δεσμού μπορεί να μην είναι ισομερώς μοιρασμένα εξαιτίας της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ατόμων. Σε αυτή την περίπτωση προκύπτει μια διπολική ροπή κατά μήκος του άξονα του δεσμού. Αυτοί οι δεσμοί ονομάζονται *πολικοί*. Μεγάλη διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα μεταξύ των ατόμων μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα το ζεύγος ηλεκτρονίων που αποτελούν το δεσμό να βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο. Στην περίπτωση αυτή ο δεσμός ονομάζεται *ιοντικός*.

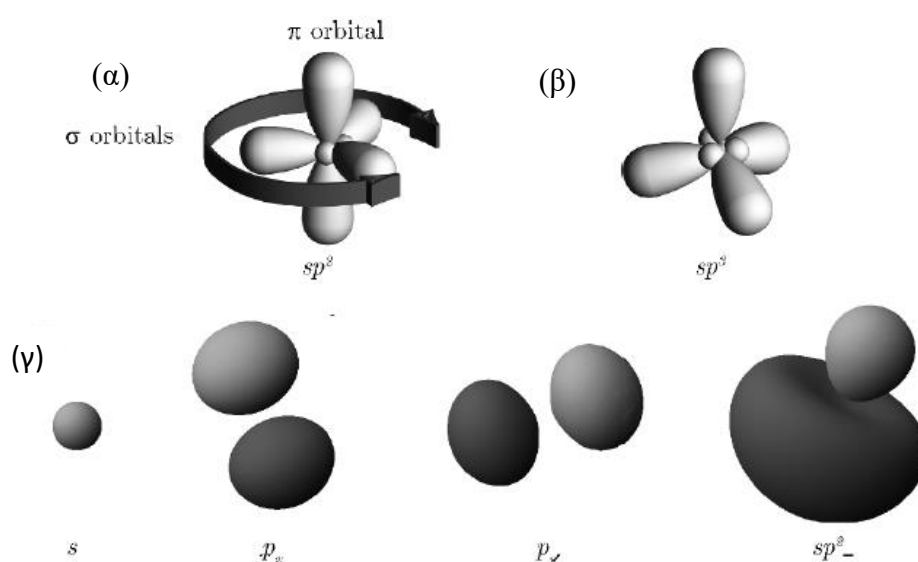
Ακόμα, υπάρχουν δύο είδη διαμοριακών δεσμών οι οποίοι είναι πολύ πιο ασθενείς από τους ενδομοριακούς δεσμούς. Ο δεσμός *van der Waals*, ο οποίος προκύπτει από επαγόμενα ή μόνιμα ηλεκτρικά δίπολα μεταξύ των μορίων. Στα πολυμερικά υλικά ο δεσμός *van der Waals* εντοπίζεται τόσο μεταξύ τμημάτων της ίδιας πολυμερικής

αλυσίδας, όσο και μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων σταθεροποιώντας το υλικό. Ο δεσμός υδρογόνου ο οποίος είναι μια ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ ατόμων υδρογόνου και ηλεκτραρνητικών ατόμων με ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων όπως π.χ. το οξυγόνο ή το άζωτο. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι πιο ισχυροί από τους δεσμούς van der Waals.

2.1.2 Υβριδισμός

Όπως αναφέρθηκε, όλα τα οργανικά υλικά περιλαμβάνουν το στοιχείο του άνθρακα σε συνδυασμό με άλλα άτομα. Ο άνθρακας είναι ένα πολύ ευέλικτο στοιχείο αφού έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει μονούς, διπλούς και τριπλούς δεσμούς. Ένα άτομο άνθρακα στη θεμελιώδη κατάσταση έχει την εξής ηλεκτρονική διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Σύμφωνα με αυτήν έχει μόνο δύο ηλεκτρόνια διαθέσιμα για να δημιουργήσει δεσμούς με άλλα άτομα.

Για να εξηγηθεί η ύπαρξη π.χ. του μεθανίου (CH_4) θεωρείται ότι ο άνθρακας προωθεί ένα από τα $2s$ ηλεκτρόνια του σε ένα κενό $2p$ τροχιακό σχηματίζοντας έτσι μια «διεγερμένη» κατάσταση με ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ έτσι ώστε να υπάρχουν πλέον τέσσερα ηλεκτρόνια διαθέσιμα για το σχηματισμό δεσμών με άλλα άτομα. Το $2s$ τροχιακό μπορεί να συνδυαστεί με ένα, δύο ή τρία $2p$ τροχιακά για να σχηματίσουν δύο sp , τρία sp^2 ή τέσσερα sp^3 υβριδικά τροχιακά αντίστοιχα. Τα ίδια τροχιακά που προκύπτουν από τον υβριδισμό του άνθρακα είναι ενεργειακά ισοδύναμα και το σχήμα τους θυμίζει αυτό των p τροχιακών αλλά με άνισους λοβούς δίνοντας στα τροχιακά μεγαλύτερη κατευθυντικότητα (εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2 (α) και (β) σχηματική αναπαράσταση των υβριδισμένων sp^2 και sp^3 τροχιακών.(γ) η επιφανειακή ηλεκτρονική πυκνότητα πιθανότητας για τα μέρη που αποτελούν το sp^2 τροχιακό (ένα s τροχιακό και δύο p τροχιακά) καθώς και ένα ολοκληρωμένο sp^2 τροχιακό[2].

2.1.3 Ηλεκτρονική δομή συζυγιακών πολυμερών

Ένα μόριο ή πολυμερές θεωρείται συζυγιακό όταν ο μοριακός του σκελετός αποτελείται από εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς (conjugated bonds) μεταξύ των ατόμων που περιέχει (κατά κύριο λόγο άνθρακα). Πρότυπο παράδειγμα συζυγιακού πολυμερούς αποτελεί το *πολυακετυλένιο* [3].

Στην περίπτωση του πολυακετυλενίου συναντάται ο sp^2 υβριδισμός, δηλαδή ο συνδυασμός του $2s$ τροχιακού με δύο διαθέσιμα $2p$ τροχιακά (π.χ. p_x , p_y) και το $2p_z$ τροχιακό το οποίο είναι κάθετο στο επίπεδο των sp^2 τροχιακών. Κάθε άτομο άνθρακα θα δημιουργήσει τρεις σ δεσμούς μέσω της αλληλοεπικάλυψης των sp^2 τροχιακών, δύο με γειτονικά άτομα άνθρακα και έναν με υδρογόνο, ενώ η πλευρική αλληλοεπικάλυψη των $2p_z$ τροχιακών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του π δεσμού. Ο συνδυασμός του σ δεσμού και του π δεσμού μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα αποτελεί τον διπλό δεσμό.

Οι σ δεσμοί είναι ισχυρά εντοπισμένοι και σχηματίζουν ουσιαστικά τη γεωμετρική δομή του μορίου. Αντιθέτως, τα ηλεκτρόνια στα $2p_z$ τροχιακά που συμμετέχουν στη δημιουργία του π δεσμού, δεν είναι εντοπισμένα σε ένα συγκεκριμένο άτομο άνθρακα ή δεσμό και για αυτό το λόγο ονομάζονται *απεντοπισμένα* (*delocalized*). Για παράδειγμα, για το μόριο του βενζολίου μπορούν να γραφούν δύο μορφές συντονισμού, όπως φαίνονται στην εικόνα 2.3, όπου ο σ δεσμός μεταξύ των ατόμων του άνθρακα παραμένει εντοπισμένος, ενώ ο π δεσμός ουσιαστικά είναι απεντοπισμένος ανάμεσα στα άτομα του μορίου.

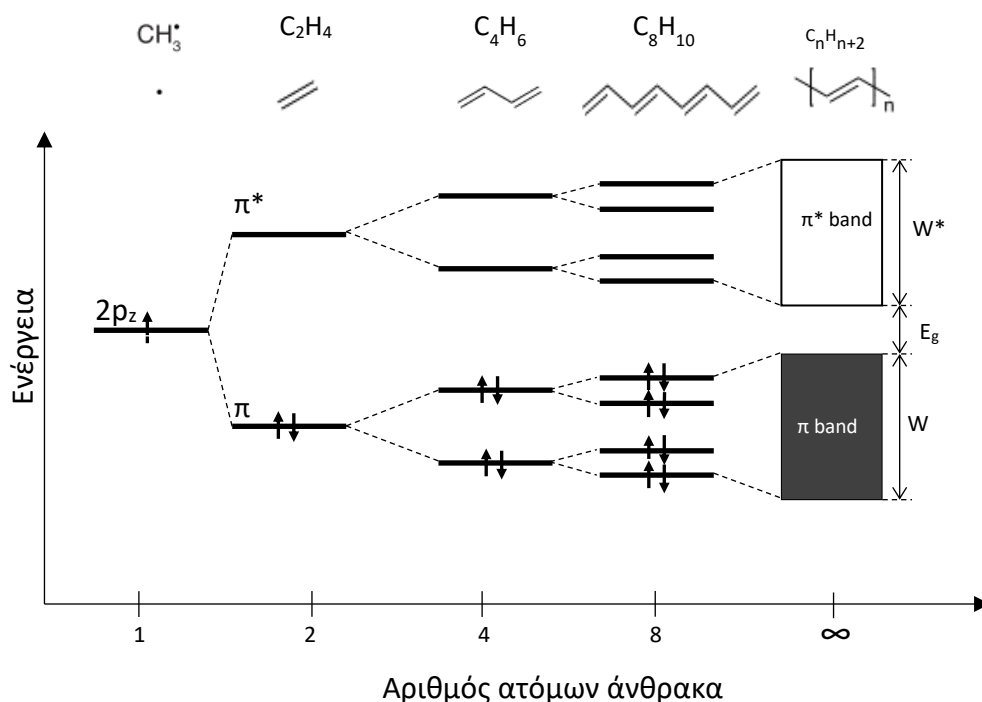


Εικόνα 2.3 Οι δύο μορφές συντονισμού του βενζολίου.

Ο συντονισμός δεν είναι ένα «ψηφιακό» φαινόμενο, όπου ο διπλός δεσμός μεταπηδάει από μια διακριτή κατάσταση σε μία άλλη, παρά είναι η αναπαράσταση της υπέρθεσης πολλών καταστάσεων, όπως αυτή μπορεί να αναπαρασταθεί στο περιορισμένο μοντέλο της χημικής δομής. Ουσιαστικά, τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν σε αυτές τις καταστάσεις υπέρθεσης, δεν είναι «κλειδωμένα» σε συγκεκριμένες θέσεις, αλλά έχουν τη δυνατότητα, περισσότερο ή λιγότερο, να κινηθούν μεταξύ διαφορετικών ατόμων.

Ο αριθμός των π και π^* μοριακών τροχιακών είναι ανάλογος του αριθμού ατόμων άνθρακα στο συζυγιακό σύστημα. Σε ένα απομονωμένο μόριο, τα ενεργειακά επίπεδα παραμένουν απομονωμένα, όσο όμως τα μόρια αυξάνονται και κατά

συνέπεια αυξάνεται το συζυγιακό δίκτυο, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των HOMO και LUMO θα μειώνεται. Για μια απείρου μήκους συζυγιακή αλυσίδα (π.χ. πρότυπο *trans* πολυακετυλένιο) η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων γίνεται πολύ μικρή και έτσι μπορεί να θεωρηθούν ως *ενεργειακές ζώνες* παρά ως ξεχωριστά ενεργειακά επίπεδα, εικόνα 2.4. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το φαινόμενο εκφυλισμού των ζωνών HOMO και LUMO που προκύπτει εάν οι δεσμοί της συζυγιακής αλυσίδας έχουν ίδιο μήκος. Σε αυτήν την περίπτωση η πληρωμένη από ηλεκτρόνια π ζώνη και η άδεια από ηλεκτρόνια π^* ζώνη συνδυάζονται για να σχηματίσουν μια μοναδική ζώνη πληρωμένη κατά το ήμισυ από ηλεκτρόνια, όπως θα συνέβαινε σε ένα μέταλλο.



Εικόνα 2.4 Διαχωρισμός ενεργειακών επιπέδων και σχηματισμός ενεργειακών ζωνών σε συζευγμένα μόρια.

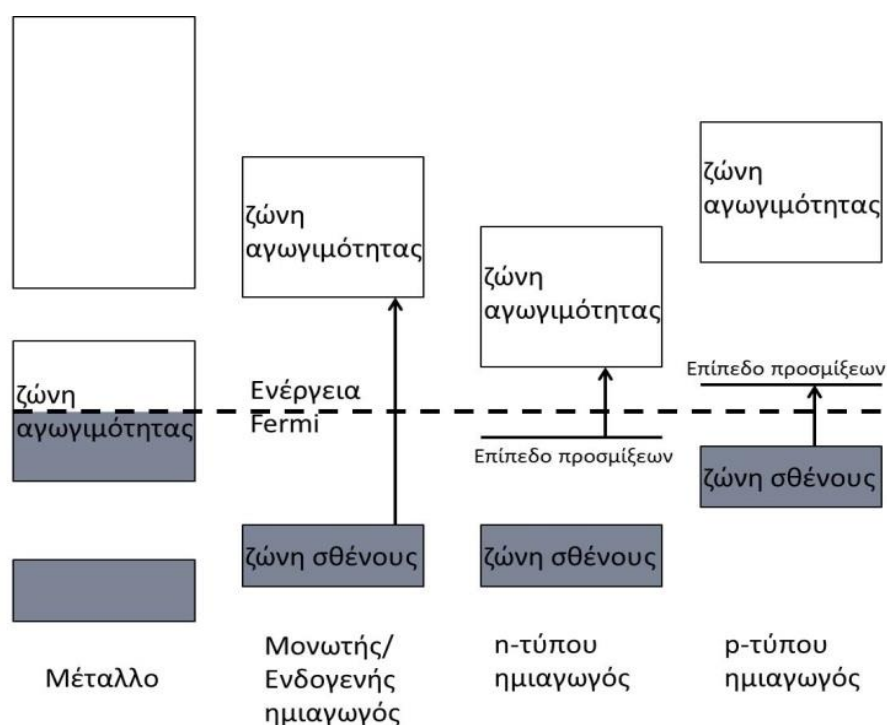
Θα περίμενε κανείς λοιπόν, ότι σε ένα συζυγιακό πολυμερές με αλυσίδα απείρου μήκους με sp^2 υβριδισμό το ενεργειακό χάσμα θα εξαφανιζόταν. Όμως, ένα συζυγιακό σύστημα απείρου μήκους μπορεί να διατηρεί πεπερασμένο ενεργειακό χάσμα που μπορεί να εξηγηθεί μέσω ενός φαινομένου διμερισμού που ονομάζεται αστάθεια του Peierls. Σύμφωνα με το θεώρημα του Peierls [4] η μονοδιάστατη δομή του μετάλλου δεν είναι σταθερή και θα υπάρχει πάντα μια εναλλακτική κατάσταση, ενεργειακά προτιμητέα. Για τα συζυγιακά πολυμερικά συστήματα, η βασική αιτία είναι, ότι, σε αντίθεση με τα μέταλλα, υπάρχει ισχυρή δεσμική αλληλεπίδραση κατά μήκος της αλυσίδας παράλληλα με εξαιρετικά ασθενή αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφορετικών αλυσίδων. Η θεωρία αυτή προβλέπει ότι σε τέτοιες περιπτώσεις προκύπτει διατάραξη της συμμετρίας, μέσω μιας αυθόρμητης διαταραχής, και

δημιουργία διμερούς δομικής μονάδας. Στην περίπτωση των πολυμερικών αλυσίδων αυτό συνεπάγεται ότι θα σχηματιστούν εναλλασσόμενοι, απλοί δεσμοί μεγαλύτερου μήκους (1.47 Å) και διπλοί δεσμοί μικρότερου μήκους (1.34 Å). Αυτή η δομική παραμόρφωση είναι γνωστή και ως η *παραμόρφωση του Peierls* και έχει σαν αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση της π ζώνης και παράλληλα την αποσταθεροποίηση της π^* ζώνης. Έτσι προκύπτει το ενεργειακό χάσμα των ζωνών, E_g , το οποίο είναι συνήθως 1 eV - 4eV για μια τυπική περίπτωση οργανικού ημιαγωγού. Το εύρος του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται από το μήκος της συζυγίας της πολυμερικής αλυσίδας και μάλιστα θα είναι μικρότερο όσο το συζυγιακό μήκος αυξάνεται. Η πληρωμένη από ηλεκτρόνια π ζώνη HOMO συχνά αποκαλείται και *ζώνη σθένους* και η κενή από ηλεκτρόνια ζώνη π^* ζώνη LUMO αποκαλείται *ζώνη αγωγιμότητας*, σε αντιστοιχία με τους ανόργανους ημιαγωγούς. Χρειάζεται, όμως, να σημειωθεί ότι αυτή η αντιστοιχία δεν είναι πάντα εφαρμόσιμη καθώς το επίπεδο LUMO δεν είναι σε όλα τα συζυγιακά μόρια μια συνεχής ζώνη. Ηλεκτρόνια που διεγείρονται στο LUMO δεν συνεπάγεται αναγκαστικά ότι μπορούν να μετακινηθούν εύκολα από μόριο σε μόριο, και άρα να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα [5].

Η ύπαρξη εκτεταμένης συζυγίας στα μόρια δε συνεπάγεται άμεσα και την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Το εύρος του ενεργειακού χάσματος είναι τέτοιο που δεν επιτρέπει τη θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων σε κενά τροχιακά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όπου $kT \approx 0.026$ eV. Αυτό σημαίνει ότι τα υλικά αυτά είναι αρχικά μονωτές ή ημιαγωγοί αλλά μπορούν εύκολα να μετατραπούν σε αγωγούς αν με κάποιο τρόπο εισαχθούν σε αυτά φορείς, δηλαδή υποστούν κάποιου είδους «νόθευση» ή ντοπάρισμα (doping). Τότε, η εκτεταμένη συζυγία επιτρέπει τη διέλευση των φορέων κατά μήκος της αλυσίδας, αλλά και μεταξύ των αλυσίδων, οδηγώντας σε τριδιάστατη αγωγή, καθιστώντας το υλικό πρακτικά αγωγό. Η ευκινησία των φορέων επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τον βαθμό κρυσταλλικότητας του υλικού και από το εύρος της ζώνης (W) στην οποία κινείται (HOMO αν ο φορέας είναι σπή ή LUMO αν ο φορέας είναι ηλεκτρόνιο) [6]. Υψηλότερος βαθμός κρυσταλλικότητας και μεγαλύτερο εύρος ζώνης συνεπάγεται συνήθως και μεγαλύτερη ευκινησία. Επίσης, ο χαμηλός βαθμός κρυσταλλικότητας ευθύνεται για τις ενεργειακές ασυνέχειες (π.χ. όρια κρυσταλλικών κόκκων, τερματισμός πολυμερικής αλυσίδας) στον όγκο του υλικού και κατ' επέκταση σε περιορισμό του εύρους της ζώνης όπου οι φορείς αγωγιμότητας μπορούν να κινηθούν. Ο δύο αυτοί παράγοντες συνεισφέρουν στον περιορισμό της ευκινησίας των φορέων στο υλικό. Γίνεται προφανές, λοιπόν, ότι ο χαμηλός βαθμός κρυσταλλικότητας των πολυμερικών υλικών θα έχει αρνητική επίδραση στην ευκινησία των φορέων, σε σύγκριση με έναν ανόργανο ημιαγωγό που πρακτικά είναι ένας τέλειος κρύσταλλος.

2.1.4 Σύγκριση με ανόργανους ημιαγωγούς

Ας εξεταστεί αρχικά ο όρος «ημιαγωγός». Ο όρος εισήχθη για να περιγράψει μια κατηγορία υλικών ως προς τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες και να συμπεριλάβει φαινόμενα τα οποία η κλασική φυσική αδυνατούσε να εξηγήσει (φωτοαγωγιμότητα, φωτοβολταϊκό φαινόμενο, ηλεκτροφωταύγεια). Ημιαγωγοί ονομάζονται τα υλικά τα οποία είναι μη-μεταλλικά, εμφανίζουν ηλεκτρική αντίσταση παραπλήσια των μονωτικών (ή διηλεκτρικών) υλικών σε θερμοκρασίες κοντά στους 0 K, όταν όμως η θερμοκρασία τους αυξάνεται η ηλεκτρική αντίσταση μειώνεται σημαντικά και γίνεται συγκρίσιμη με αυτή των ηλεκτρικά αγώγιμων υλικών (μέταλλα). Ο παραπάνω ορισμός αναφέρεται στους ανόργανους ενδογενείς ημιαγωγούς. Αυτό όμως που καθιστά τους (ανόργανους) ημιαγωγούς τόσο σημαντικούς σε τεχνολογικό επίπεδο είναι το γεγονός ότι οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες μπορούν να μεταβληθούν με ελέγχιμο τρόπο μέσω προσθήκης κατάλληλων προσμίξεων. Η διαδικασία προσθήκης προσμίξεων στον ενδογενή ημιαγωγό ονομάζεται *νόθευση* και ο νοθευμένος ημιαγωγός ονομάζεται *εξωγενής*.



Εικόνα 2.5 Ενεργειακό διάγραμμα σύμφωνα με τη θεωρία των ζωνών για μέταλλα, μονωτές και νοπαρισμένους n,p ημιαγωγούς.

Οργανικά υλικά, με τη χημική έννοια, ονομάζονται τα υλικά που αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα και υδρογόνου και μπορεί να περιέχουν ετεροάτομα όπως π.χ. Οξυγόνο, Άζωτο ή Θείο. Οι ημιαγωγοί λοιπόν που βασίζονται σε υλικά που αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα και υδρογόνου, ονομάζονται *οργανικοί ημιαγωγοί* και παρουσιάζουν ηλεκτρικές ιδιότητες και φαινόμενα παρόμοια με αυτά των ανόργανων ημιαγωγών (πίνακας 2.1). Δηλαδή, φαινόμενα όπως η

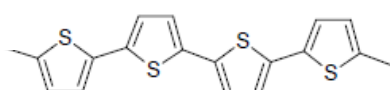
ηλεκτροφωταύγεια, το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, η φωτοαγωγιμότητα, καθώς και γενικότερα η ελεγχόμενη από τη δομή του υλικού μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου. Από φυσικής σκοπιάς οφείλονται στην ιδιαίτερη ηλεκτρονική δομή αυτών και πιο συγκεκριμένα στην ύπαρξη κατάλληλου ενεργειακού χάσματος (E_g). Οι οργανικοί ημιαγωγοί διαχωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τα μικρά μόρια (small molecules) τα οποία συνήθως είναι ολιγομερή και τα ημιαγωγιμα πολυμερή (semiconducting polymers). Ο διαχωρισμός έχει να κάνει περισσότερο με την τεχνική εναπόθεσης και γενικότερα επεξεργασίας του υλικού παρά με κάποια άλλη ιδιότητα των υλικών αυτών, με τα πρώτα να εναποτίθενται συνήθως με τεχνικές εξάχνωσης ενώ τα δεύτερα από διάλυμα.

Πίνακας 2.1 Χαρακτηριστικές παράμετροι τυπικού οργανικού ημιαγωγού (πεντακένιο) και ανόργανου ημιαγωγού (πυρίτιο) [7].

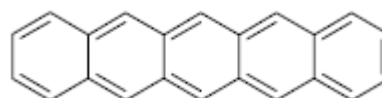
Παράμετρος	Πεντακένιο	Πυρίτιο
Ισχύς δεσμών	Ασθενής (van der Waals)	Ισχυροί (Ομοιοπολικοί)
Μοριακή/ατομική Πυκνότητα	$2,9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	$5,0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
Μηχανική αντοχή	Μικρή	Μεγάλη
Εύρος ζωνών σθένους και αγωγιμότητας	$\sim 0,1 \text{ eV}$	$\sim 5 \text{ eV}$
Μηχανισμός μεταφοράς φορτίου	Μεταπήδηση (Hopping)	Ζώνης (Band)
Ευκινησία φορέων	$\sim 1 \text{ cm}^2 (\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$	$\sim 1000 \text{ cm}^2 (\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$

2.2 Οργανικοί ημιαγωγοί

Οι δύο περισσότερο διαδεδομένες οικογένειες οργανικών ημιαγωγών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε οργανικά τρανζίστορ είναι τα θειοφαίνια και τα ακένια (εικόνα 2.6). Τα θειοφαίνια κατατάσσονται στους πολυμερικούς ημιαγωγούς, ενώ τα ακένια στα μικρά μόρια.



α) Πολυθειοφαίνιο



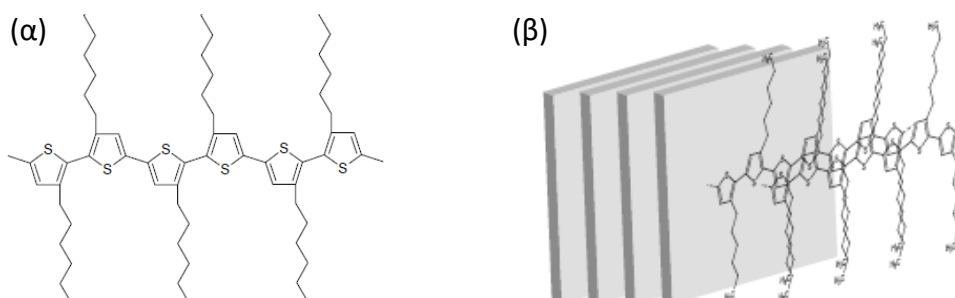
β) Πεντακένιο

Εικόνα 2.6 Δύο χαρακτηριστικοί οργανικοί ημιαγωγοί: α) το πολυθειοφαίνιο και β) το πεντακένιο.

Τα ημιαγωγιμα πολυμερή αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες μοριακές μονάδες (μονομερή) οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό ο οποίος εναλλάσσεται μεταξύ απλού και διπλού δεσμού κατά μήκος της κύριας αλυσίδας. Το

τεχνολογικό ενδιαφέρον για αυτήν την κατηγορία είναι πολύ μεγάλο καθώς οι διεργασίες εναπόθεσης γίνονται από διάλυμα επιτρέποντας τη χρήση τεχνικών όπως η εκτύπωση υπό μορφή μελάνης (inkjet printing) και οι τεχνικές περιέλιξης (roll-to-roll coating) καθώς και την πιο απλή εναπόθεση δια μηχανικής περιστροφής (spin-coating). Οι τεχνικές αυτές μειώνουν σημαντικά το κόστος των διεργασιών κατασκευής των οργανικών οπτοηλεκτρονικών διατάξεων.

Τα πολυθειοφαίνια εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς μπορούν να προστεθούν πλευρικά με άλκυλο-αλυσίδες σε κάθε δακτύλιο χωρίς να διαταραχτεί η συζυγία των δεσμών της κύριας αλυσίδας. Η προσθήκη των πλευρικών άλκυλο-αλυσίδων καθιστά το μόριο ευκολότερα διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες και συνεπώς εφικτή την κατεργασία του υλικού από διάλυμα, μια ιδιότητα ελκυστική για την τεχνολογία των οργανικών ηλεκτρονικών. Επίσης, άλκυλο-υποκατεστημένα πολυθειοφαίνια που έχουν εναποτεθεί από διάλυμα σχηματίζουν συχνά κρυσταλλικές περιοχές οι οποίες δρουν ενισχυτικά στη μεταφορά φορτίου μεταξύ των αλυσίδων [8]. Το μέχρι σήμερα πλέον επιτυχημένο άλκυλο-υποκατεστημένο πολυθειοφαίνιο είναι το πόλυ(3-εξυλ-θειοφαίνιο-2,5-διύλιο) [poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), P3HT] όπου τα μονομερή του βρίσκονται σε εναλλασσόμενη διάταξη ουράς-κεφαλής (εικόνα 2.7).



Εικόνα 2.7 (α) Το μόριο του πολυ(3-εξυλ-θειοφαίνιο-2,5-διύλιο), P3HT (β) Η κρυσταλλική διάταξη των αλυσίδων σε περιοχές του υμενίου συνεισφέρει στην μεγιστοποίηση της επικάλυψης των π τροχιακών και τον ευρύτερο απεντοπισμό των ηλεκτρονίων [9].

Η ομάδα υλικών που ονομάζεται μικρά μόρια αποτελείται συνήθως από πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις όπως το πεντακένιο (pentacene), το ανθρακένιο (anthracene) και το ρουμπρένιο (rubbene), δηλαδή σχετικά απλά μοριακά συστήματα. Η εναπόθεση αυτών των υλικών πραγματοποιείται, κυρίως, με χρήση τεχνικών εξάχνωσης (vacuum deposition) ενώ έχουν γίνει εκτενείς προσπάθειες για την προσθήκη πλευρικών ομάδων για την αύξηση της διαλυτότητάς τους. Παράδειγμα είναι το μόριο TIPS-pentacene το οποίο εναποτίθεται από διάλυμα μέσω περιστροφής (spin-coating). Σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των υλικών έγκειται στο ότι η διαδικασία κρυστάλλωσης που ακολουθούν είναι η λεγόμενη Stranski-Krastanov, όπου το υλικό σχηματίζει αρχικά νησίδες και στη συνέχεια ολοκληρωμένα υμένα. Οι νησίδες αποτελούν κρυσταλλικούς κόκκους όπου μπορεί να ελεγχθεί το

μέγεθός τους μέσω των συνθηκών εναπόθεσης, ενώ για συγκεκριμένες συνθήκες μπορούν να σχηματίσουν και μονοκρυστάλλους [10]. Οι κρυσταλλικές περιοχές προσφέρουν μεγάλο εύρος επικάλυψης των π τροχιακών που συνεισφέρουν σημαντικά στην μεταφορά φορτίου όπως και οι μεγαλύτεροι κόκκοι μειώνοντας τις ενεργειακές ασυνέχειες. Ένα ακόμα πλεονέκτημα που προσφέρει η εναπόθεση με εξάχνωση είναι ότι μπορεί χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος καθαρισμού του υλικού με αποτέλεσμα το τελικό υμένιο να έχει λιγότερες ακαθαρσίες, βελτιώνοντας έτσι τις επιδόσεις των τρανζίστορ [11].

2.2.1 Νόθευση (Doping)

Με τον όρο *νόθευση* στο συγκεκριμένο πλαίσιο νοείται η χρήση μεθόδων με σκοπό την αύξηση της αγωγιμότητας συζυγιακών πολυμερών. Η χρήση του όρου διαφέρει από το πλαίσιο στο οποίο χρησιμοποιείται στην περίπτωση των ανόργανων ημιαγωγών όπου εννοείται η προσθήκη ατόμων νόθευσης σε ανόθευτο (ενδογενή) ημιαγωγό με ένα περισσότερο (ή λιγότερο) ηλεκτρόνιο σθένους αντικαθιστώντας ένα άτομο από το κρυσταλλικό πλέγμα του ανόθευτου υλικού. Αν το άτομο νόθευσης έχει περισσότερα ηλεκτρόνια σθένους τότε παρέχονται επιπλέον ηλεκτρόνια και λέγεται ότι ο ημιαγωγός είναι n-νοθευμένος (ή n-τύπου). Αν το άτομο νόθευσης έχει λιγότερα ηλεκτρόνια σθένους τότε το επιπλέον φορτίο έχει τη μορφή οπών και λέμε ότι ο ημιαγωγός είναι p-νοθευμένος (ή p-τύπου).

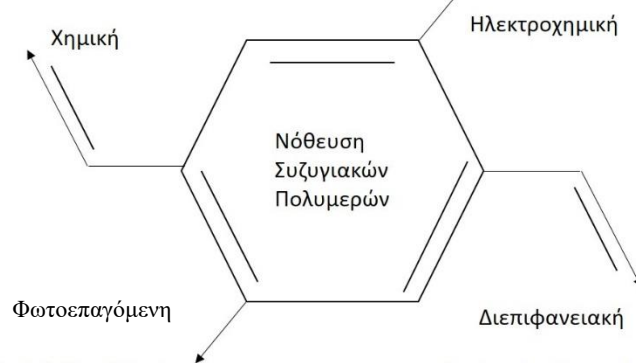
Στην περίπτωση των οργανικών συζυγιακών ημιαγωγών ο σκοπός είναι παρόμοιος. Δηλαδή, είτε να παρέχονται στο μοριακό σύστημα επιπλέον π-ηλεκτρόνια (n-νόθευση) είτε να αφαιρούνται π-ηλεκτρόνια, ήτοι να παρέχονται οπές (p-νόθευση). Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται όμως δεν περιλαμβάνουν την αντικατάσταση ατόμων της αλυσίδας του οργανικού ημιαγωγού από ετεροάτομα [12, 13]. Στην εικόνα 2.8 φαίνονται οι γενικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την εισαγωγή επιπλέον φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς και είναι: η χημική [14] [15-21], η ηλεκτροχημική [22-25], η έγχυση φορέων μέσω διεπιφάνειας μετάλλου-ημιαγωγού [26-31] και η φωτοχημική μέσω απορρόφησης ακτινοβολίας κατάλληλου μήκους κύματος [32-35].

Ηλεκτρική αγωγιμότητα

- Αγωγιμότητα συγκρίσιμη με του Χαλκού
- Η χημική νόθευση υποβοηθά τη διαλυτότητα
- Διάφανα ηλεκτρόδια
- Αγώγιμες ίνες

Έλεγχος ηλεκτροχημικού δυναμικού

- Ηλεκτροχημικές μπαταρίες
- Ηλεκτροχρωμισμός και «έξυπνα παράθυρα»
- Ηλεκτροχημικά κελιά εκπομπής φωτός



Οπτικά υλικά υψηλών επιδόσεων

- 1-d μη γραμμικά οπτικά φαινόμενα
- Φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων
- Φωτοβολταϊκές διατάξεις

Έγχυση φορτίου χωρίς αντισταθμιστικά ιόντα

- Κυκλώματα οργανικών τρανζίστορ
- Έγχυση φορτίου μέσω φαινομένου σήραγγας σε LED

Εικόνα 2.8 Οι τέσσερις τρόποι νόθευσης αγώγιμων και ημιαγώγιμων πολυμερικών υλικών[36].

Στις δύο πρώτες μεθόδους, την χημική και την ηλεκτροχημική, η προσθήκη ή η αφαίρεση ηλεκτρονίων μπορεί να ιδωθεί, από χημική οπτική, σαν οξειδωση ή αναγωγή του μορίου. Όσες περισσότερες μοριακές μονάδες της πολυμερικής αλυσίδας οξειδωθούν (ή αναχθούν) τόσο περισσότερο νοθευμένο είναι το συζυγιακό υλικό.

Στη χημική νόθευση, όπου λαμβάνει χώρα μια αντίδραση οξειδοαναγωγής, ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το συζυγιακό υλικό (host) στον παράγοντα πρόσμιξης (dopant) ή αντίστροφα. Ο παράγοντας πρόσμιξης μπορεί να είναι είτε δότης (donor) είτε δέκτης (acceptor) ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση n-τύπου νόθευσης ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το άτομο (ή μόριο) του παράγοντα πρόσμιξης στο επίπεδο LUMO του συζυγιακού υλικού. Στην περίπτωση p-τύπου νόθευσης, ένα ηλεκτρόνιο από το επίπεδο HOMO του υλικού μεταφέρεται στον παράγοντα πρόσμιξης. Η νόθευση του πολυακετυλενίου με αλογόνα (πχ Cl, Br, I) αποτελεί ένα πολύ καλά μελετημένο παράδειγμα.

Η ηλεκτροχημική νόθευση αποτελεί και αυτή ένα παράδειγμα οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, όμως εδώ το προς νόθευση συζυγιακό υλικό είναι σε επαφή με το ένα ηλεκτρόδιο και ο ιοντικός αγωγιμότητα ηλεκτρολύτης σε επαφή με το δεύτερο ηλεκτρόδιο. Εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια θα μεταφερθούν ηλεκτρόνια από το ηλεκτρόδιο στο υλικό τα οποία θα εξισορροπηθούν από τα ιόντα του ηλεκτρολύτη που θα κινηθούν προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο.

Και οι δύο μέθοδοι νόθευσης είναι αντιστρεπτές κατά κύριο λόγο και καταλήγουν σε ουδέτερα υλικά όπου το επιπλέον φορτίο εξισορροπείται από αντίθετα ιόντα του

παράγοντα πρόσμιξης. Υλικά με υψηλό βαθμό νόθευσης μπορούν να φτάσουν τη μεταλλική αγωγιμότητα ($1-10^4 \text{ S cm}^{-1}$).

Στη φωτοεπαγόμενη νόθευση, ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος απορροφάται από το συζυγιακό υλικό ώστε ένα ηλεκτρόνιο να μεταβεί από το HOMO στο LUMO. Η μέθοδος αυτή συναντάται στην κατασκευή φωτοβολταϊκών διατάξεων όπου η απορρόφηση της ακτινοβολίας πραγματοποιείται στο συζυγιακό υλικό και μέσω κατάλληλου ηλεκτρικού πεδίου συντελείται διαχωρισμός του εξιτονίου και συλλογή των φορέων από τα ηλεκτρόδια της διάταξης.

Η τελευταία μέθοδος έγχυσης φορέων στο υλικό είναι μέσω διεπιφάνειας μεταλλικού ηλεκτροδίου σε απευθείας επαφή με το συζυγιακό υλικό. Αυτή η μέθοδος εισαγωγής φορτίου στο υλικό είναι η πιο κατάλληλη για πρακτικές ηλεκτρονικές διατάξεις και αναλύεται στο Κεφάλαιο 3. Περιληπτικά, ανάλογα με τον τύπο των φορέων που θα εισαχθούν στο υλικό (ηλεκτρόνια ή οπές) επιλέγεται και το ηλεκτρόδιο έτσι ώστε το επίπεδο Fermi να βρίσκεται εγγύτερα στο επίπεδο HOMO (για οπές) ή LUMO (για ηλεκτρόνια) του ημιαγωγού και ο ενεργειακός φραγμός να ελαχιστοποιείται. Ως ενεργειακός φραγμός ορίζεται η διαφορά των επιπέδων ενέργειας μεταξύ της ενέργειας Fermi του μετάλλου και του επιπέδου HOMO (LUMO) του ημιαγωγού για την εισαγωγή οπών (ηλεκτρονίων).

2.3 Φορείς αγωγιμότητας

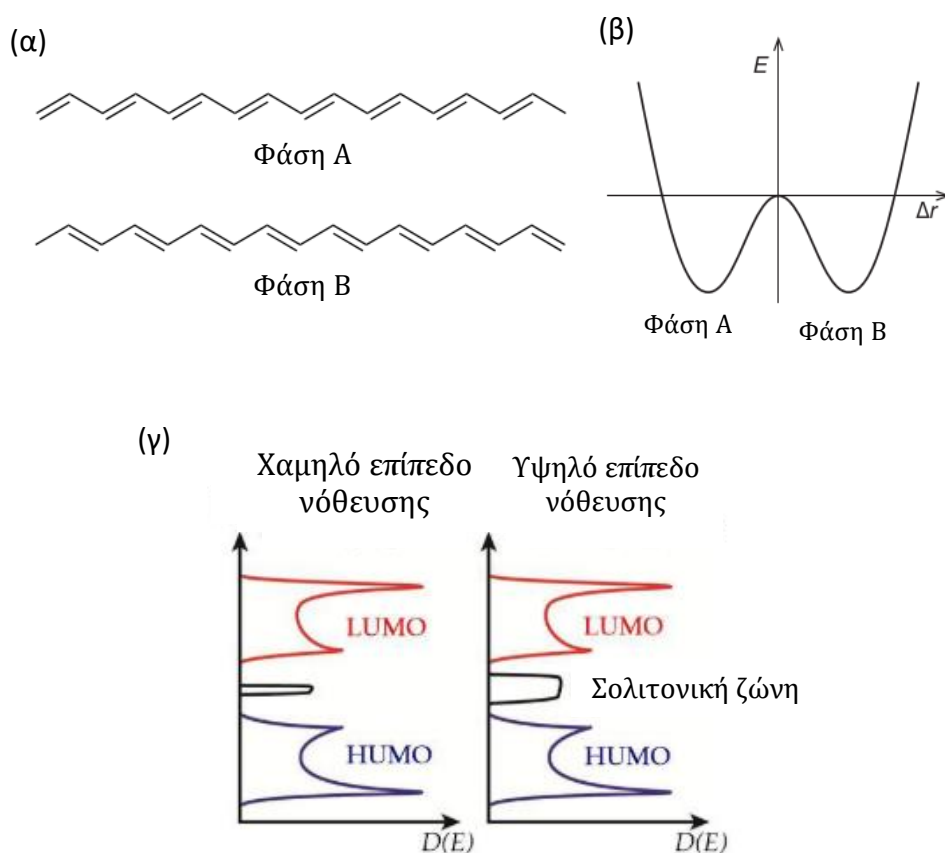
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός υλικού καθορίζεται κυρίως από την ηλεκτρονική του δομή. Ενώ η θεωρία ζωνών για τα κρυσταλλικά υλικά είναι βασικό εργαλείο για να ερμηνευθούν οι διαφορές μεταξύ αγωγών, μονωτών και ημιαγωγών, στα οργανικά στερεά υπάρχουν σημαντικές διαφορές που τελικά δεν επιτρέπουν την αυτούσια μεταφορά της.

Η παρουσία φορτίου στην πολυμερική αλυσίδα έχει τη δυνατότητα να προκαλεί τοπικά γεωμετρική παραμόρφωσή της (αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου – φωνονίου) η οποία με τη σειρά της οδηγεί στον εντοπισμό του φορτίου. Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών αλυσίδων απομακρύνουν ακόμα περισσότερο από το θεωρητικό πλαίσιο των ανόργανων ημιαγωγών. Οι τοπικές μη-γραμμικές διεγερμένες καταστάσεις που εμφανίζονται στις συζυγιακές πολυμερικές αλυσίδες επιτρέπουν τη μεταφορά του φορτίου κατά μήκος της αλυσίδας υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου και χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες τα *σολιτόνια*, τα *πολαρόνια* και τα *διπολαρόνια* [37-39].

2.3.1 Σολιτόνια

Σε συζυγιακά πολυμερή όπου δύο διαφορετικά μήκη δεσμών έχουν την δυνατότητα να διαμορφώνουν ισοδύναμες δομές συναντάται μια εκφυλισμένη θεμελιώδης

κατάσταση (ground state). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το *trans*-πολυακετυλένιο όπου η θεμελιώδης του κατάσταση αποτελείται από δύο ενεργειακά ισοδύναμες, ισομερείς μορφές (A και B φάση) (εικόνα 2.9). Στη μία περίπτωση η αλυσίδα εκκινεί με απλό δεσμό μεταξύ διαδοχικών ατόμων άνθρακα και στην άλλη περίπτωση η αλυσίδα εκκινεί με διπλό δεσμό μεταξύ των ανθράκων. Και οι δύο διαμορφώσεις (ή φάσεις), όμως, είναι εξίσου πιθανές και μπορούν να συνυπάρχουν στην ίδια αλυσίδα. Το όριο μεταξύ των δύο φάσεων αποτελεί μια ατέλεια όπου υπάρχει ένα μη-συζευγμένο π-ηλεκτρόνιο. Αυτή η ατέλεια ονομάζεται ουδέτερο σολιτόνιο. Τα σολιτόνια είναι υπεύθυνα για τη μεταφορά του φορτίου σε συζυγιάκα πολυμερή που έχουν εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση.

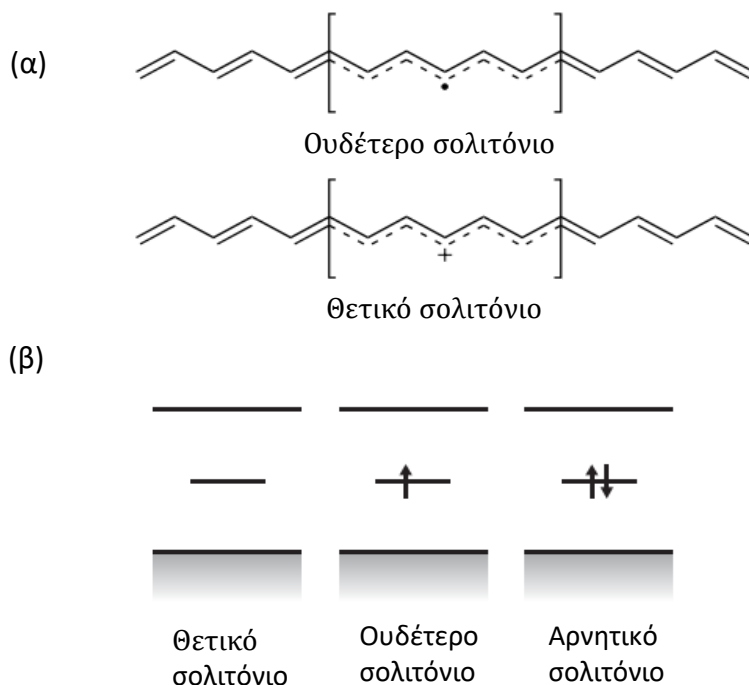


Εικόνα 2.9 α) Οι δύο ισοδύναμες διαμορφώσεις της αλυσίδας του *trans*-πολυακετυλενίου. β) Ενεργειακό διάγραμμα που σχηματοποιεί τη σταθεροποίηση της αλυσίδας εξαιτίας της διαταραχής του Peirl και αναδεικνύει την εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση. γ) Υψηλότερο επίπεδο νόθευσης του ημιαγωγού οδηγεί στην εμφάνιση διευρυμένης σολιτονικής ενεργειακής ζώνης στο μέσο του ενεργειακού χάσματος[40].

Κάθε φάση του σολιτονίου μπορεί να εκτείνεται έως και 14 δομικές μονάδες και τα μήκη των δεσμών είναι ίσα στο κέντρο του. Τα σολιτόνια παρουσιάζουν αντίστροφη σχέση σπιν-φορτίου σε σχέση με τα ηλεκτρόνια και τις οπές, αφού ένα ουδέτερο σολιτόνιο έχει σπιν ενώ ένα φορτισμένο θετικά ή αρνητικά σολιτόνιο δεν έχει σπιν. Όταν δύο ουδέτερα σολιτόνια, τα οποία διαχέονται κατά μήκος της αλυσίδας, συναντηθούν θα καταστραφούν και θα δημιουργήσουν έναν διπλό δεσμό. Εύκολα

συμπεραίνεται ότι δεν μπορεί να υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση ουδέτερων σολιτονίων σε μια συζυγιακή πολυμερική αλυσίδα. Αντίθετα, όταν δύο φορτισμένα σολιτόνια συναντηθούν δεν καταστρέφονται γιατί θα παραβιαζόταν η αρχή διατήρησης του φορτίου. Συνεπώς, η υψηλή συγκέντρωση φορτισμένων σολιτονίων είναι εφικτή και ο απεντοπισμένος χαρακτήρας των ηλεκτρονίων ενισχύεται περαιτέρω κατά μήκος της αλυσίδας μέσω της αλληλοεπικάλυψης των περιοχών που καταλαμβάνει το καθένα φορτισμένο σολιτόνιο.

Η παρουσία του σολιτονίου οδηγεί στο σχηματισμό μιας επιτρεπτής ηλεκτρονικής κατάστασης στο μέσο του ενεργειακού χάσματος του υλικού. Ανάλογα με το επίπεδο νόθευσης του υλικού θα αυξηθεί και το πλήθος των ενεργειακών καταστάσεων στο μέσο του ενεργειακού χάσματος καταλήγοντας σε μια διευρυμένη σολιτονιακή ζώνη μεταφοράς φορτίου (εικόνα 2.10).



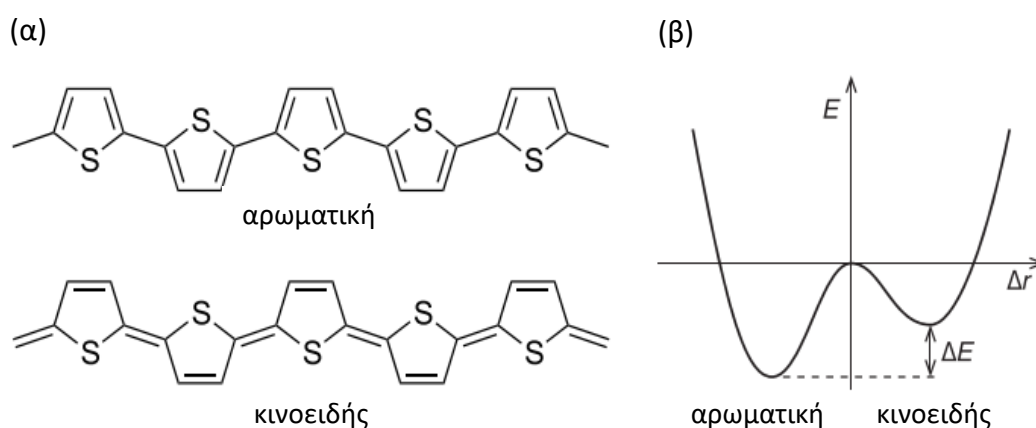
Εικόνα 2.10 α) Σχηματική απεικόνιση της γεωμετρικής δομής ενός ουδέτερου και ενός θετικά φορτισμένου σολιτονίου στο μόριο του *trans*-πολυακετυλενίου. β) Ενεργειακά διαγράμματα ζωνών για θετικά ουδέτερα και αρνητικά φορτισμένα σολιτόνια[41].

Η σολιτονιακή ζώνη μεταφοράς φορτίου μπορεί να διευρυνθεί τόσο ώστε οι ενεργειακές ζώνες να αποκτήσουν τη δομή μετάλλου. Το υλικό θα αποκτήσει μεταλλικό χαρακτήρα όταν η σολιτονιακή ζώνη γεφυρώσει πλήρως το ενεργειακό χάσμα του υλικού [42].

2.3.2 Πολαρόνια και διπολαρόνια

Οι περισσότεροι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν μη-εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση. Για παράδειγμα τα πολυθειοφαίνια, το πόλυ(πάρα-φαινυλένιο) (poly(*p*-phenylene),

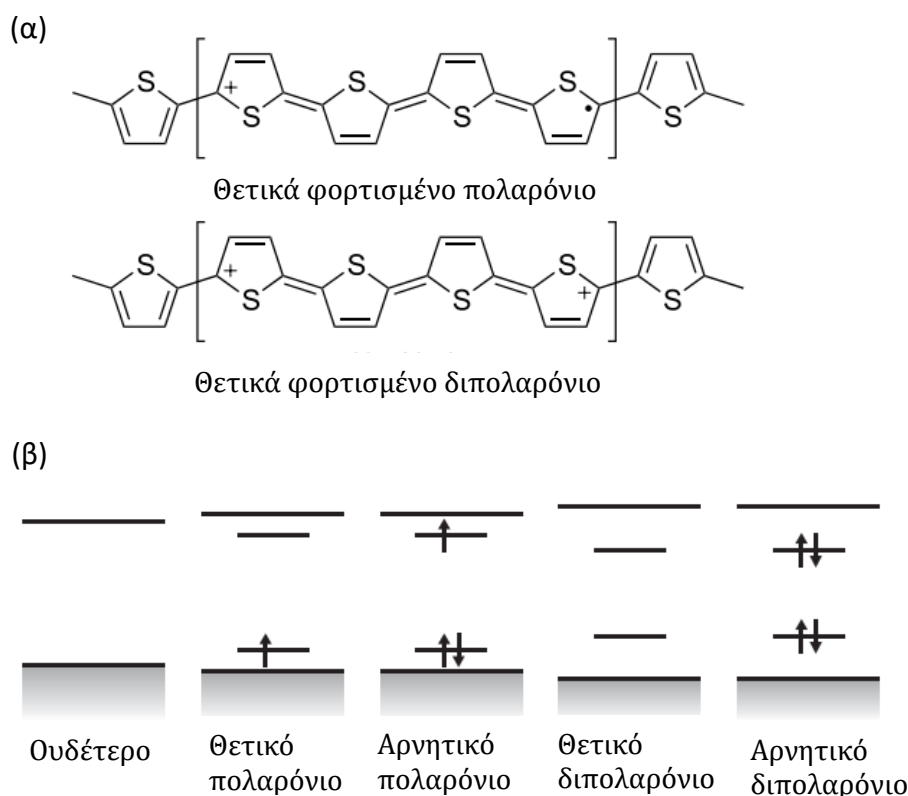
PPP) και το πόλυ(πάρα-βινυλένιο) (poly(p-vinylene), PPV), έχουν δύο ισομερείς μορφές, αλλά δεν είναι ισοδύναμες ενεργειακά. Η αρωματική μορφή του πολυθειοφαινίου είναι ενεργειακά προτιμητέα σε σχέση με την κινουειδή, όπως φαίνεται και στο ενεργειακό διάγραμμα στην εικόνα 2.11. Σε αυτή την περίπτωση δε συναντώνται σολιτόνια στο υλικό. Η εισαγωγή φορτίου στην πολυμερική αλυσίδα θα προκαλέσει τοπικά μια γεωμετρική παραμόρφωση εξαιτίας των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τους γειτονικούς δεσμούς μεταβάλλοντας τοπικά το μήκος των σ-δεσμών μέσω της χωρικής ανακατανομής του φορτίου. Αυτή η γεωμετρική παραμόρφωση συνοδεύει το ηλεκτρικό φορτίο κατά τη διάρκεια της κίνησής του κατά μήκος της αλυσίδας και ο συνδυασμός τους ονομάζεται *πολαρόνιο*[43]. Το πολαρόνιο μπορεί να ιδωθεί σαν μια δεσμική κατάσταση ενός ουδέτερου και ενός φορτισμένου σολιτονίου, όπου το ενεργειακό επίπεδο που βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού χάσματος, υβριδίζεται για να σχηματίσει ένα δεσμικό και ένα αντιδεσμικό ενεργειακό επίπεδο, εντός του ενεργειακού χάσματος. Το ουδέτερο σολιτόνιο συνεισφέρει μηδενικό φορτίο και spin $\frac{1}{2}$ και το φορτισμένο σολιτόνιο συνεισφέρει φορτίο $\pm e$. Το πολαρόνιο που προκύπτει έχει τη συνήθη σχέση spin-φορτίου με τα ηλεκτρόνια: $q=\pm e$ και $s=\frac{1}{2}$ (εικόνα 2.11).



Εικόνα 2.11 α) Οι δύο ισομερείς μορφές του πολυθειοφαινίου. β) Η ενεργειακά προτιμητέα δομή αποτρέπει τον εκφυλισμό της θεμελιώδους καταστασης του μορίου.

Όπως και τα σολιτόνια, αυτοί οι φορείς αγωγιμότητας είναι απεντοπισμένοι μεταξύ μερικών επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων της πολυμερικής αλυσίδας. Αν δύο πολαρόνια πλησιάσουν αρκετά μπορούν να συνδυαστούν και να σχηματίσουν ένα *διπολαρόνιο*. Αντιστοίχως, τα διπολαρόνια μπορούν να ειδωθούν σαν μια δεσμική κατάσταση δύο όμοια φορτισμένων σολιτονίων (ή δύο πολαρονίων των οποίων τα ουδέτερα σολιτόνια έχουν αλληλοεξουδετερωθεί) με αντίστοιχα ένα δεσμικό και ένα αντί-δεσμικό ενεργειακό επίπεδο εντός του χάσματος. Αφού το φορτισμένο σολιτόνιο φέρει μια μονάδα φορτίου και μηδενικό spin, το διπολαρόνιο φέρει φορτίο $\pm 2e$ και $spin=0$. Τα διπολαρόνια σε κάποια συστήματα είναι ενεργειακά προτιμητέα. Τα ενεργειακά διαγράμματα των δύο οιονεί-σωματιδίων φαίνονται στην εικόνα 2.12.

Μια σημαντική επίπτωση αυτής της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-αλυσίδας είναι ότι η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου αυξάνεται, αφού για να κινηθεί το ίδιο πρέπει να ακολουθήσει και η γεωμετρική παραμόρφωση της αλυσίδας. Τα φαινόμενα αυτά που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου ή ηλεκτρονίου-φωνονίου έχουν σαν αποτέλεσμα τη χαμηλή διηλεκτρική σταθερά που παρουσιάζουν αυτά τα υλικά ($\epsilon \approx 3$). Αντίστοιχα φαινόμενα στους ανόργανους ημιαγωγούς είναι αμελητέα εξαιτίας της φύσης του ομοιοπολικού δεσμού των υλικών, σε αντίθεση με τις Van der Waals αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων και της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς ($\epsilon \approx 11$).



Εικόνα 2.12 α): σχηματική αναπαράσταση ενός πολαρονίου και ενός διπολαρονίου στο πολυθειοφαίνιο. β) ενεργειακά διαγράμματα ζώνης για το πολαρόνιο και το διπολαρόνιο[41].

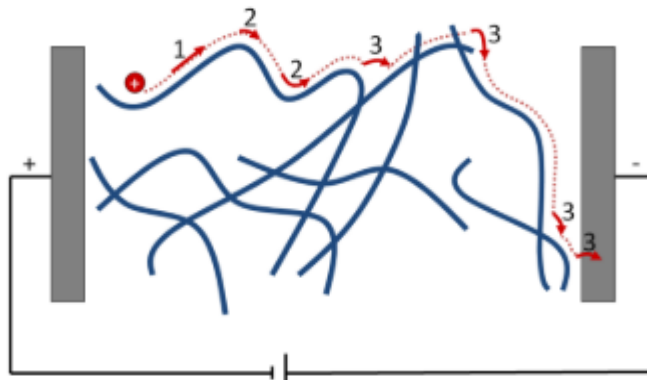
Τα θεωρητικά μοντέλα των σολιτονίων, πολαρονίων και διπολαρονίων που αναφέρθηκαν υποστηρίζονται από πειραματικά παρατηρήσιμα φαινόμενα[44].

2.4 Μεταφορά φορτίου

Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου εξαρτάται κυρίως από το είδος των καταστάσεων που συμμετέχουν στη διαδικασία και μπορεί να διαχωριστεί ως εξής. Στο ένα άκρο, η μεταφορά φορτίου λαμβάνει χώρα σε εκτεταμένες καταστάσεις, το μέσο μήκος ελεύθερης διαδρομής των φορέων είναι πολύ μεγάλο και ομοιάζει της μεταφοράς σε ζώνες που παρατηρείται σε κρυσταλλικά συστήματα. Στην περίπτωση αυτή οι φορείς

σκεδάζονται σπάνια στο μικρό μέρος της αταξίας που συναντούν όπως π.χ. δομικές ατέλειες ή ακαθαρσίες. Αυτή η περίπτωση μεταφοράς στα οργανικά υλικά αφορά σε οργανικούς ημιαγωγούς μικρών μορίων που η εναπόθεσή τους έχει γίνει σε ιδιαίτερες συνθήκες όπου σχηματίζονται μονοκρύσταλλοι σημαντικού μεγέθους. Στο άλλο άκρο, η μεταφορά φορτίου χαρακτηρίζεται από μεταπήδηση των φορέων μεταξύ μεμονωμένων τοπικών καταστάσεων. Σε αυτήν την περίπτωση, κάθε φορέας καταλαμβάνει μια μοναδική θέση και μεταπηδά στην επόμενη με ρυθμό που καθορίζεται από τον μεταξύ τους χωρικό και ενεργειακό διαχωρισμό. Ένας τρίτος μηχανισμός, ανάμεσα στα δύο άκρα, περιλαμβάνει και εκτεταμένες καταστάσεις μεταφοράς αλλά και μεταπηδήσεις μεταξύ θέσεων. Εδώ ο φορέας παραμένει τοπικά παγιδευμένος μέχρι που αποκτά αρκετή ενέργεια για να βρεθεί σε υψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις όπου μπορεί να κινηθεί μέσω ολίσθησης ή διάχυσης, έως ότου παγιδευτεί ξανά σε επόμενη τοπική κατάσταση παγίδευσης. Το ενεργειακό επίπεδο που διαχωρίζει τις τοπικές καταστάσεις παγίδευσης με τις εκτεταμένες καταστάσεις μεταφοράς ονομάζεται *άκρο ευκινησίας (mobility edge)*. Σε υλικά με υψηλό βαθμό αταξίας, όπως οι πολυμερικοί ημιαγωγοί, οι καταστάσεις παγίδευσης έχουν τον κυρίαρχο ρόλο στον μηχανισμό μεταφοράς φορτίου, όπως θα φανεί παρακάτω.

Οι φορείς φορτίου που περιγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα μπορούν να μεταφερθούν αποδοτικά εντός της αλυσίδας των συζυγιακών μορίων. Σε ένα φιλμ, όμως, οργανικού ημιαγωγού οι φορείς έχουν να διανύσουν αποστάσεις πολύ μεγαλύτερες από το μήκος του συζυγιακού μορίου. Γι' αυτόν το λόγο η μεταφορά φορτίου στα οργανικά υλικά καθορίζεται κυρίως από τη δυνατότητα των φορέων να μεταπηδήσουν σε γειτονικές αλυσίδες. Ενώ πολλές φορές συναντάται στη βιβλιογραφία ο όρος «πολυκρυσταλλικά» δεν πρέπει να συγχέεται με υλικά όπως τα μέταλλα, που έχουν μόνο κρυσταλλικές περιοχές (κόκκους). Οι οργανικοί ημιαγωγοί, γενικά, είναι υλικά άμορφα ή παρουσιάζουν κρυσταλλικές περιοχές που διαχωρίζονται μεταξύ τους από άμορφες (ημικρυσταλλικά). Τα μικρά-μόρια όπως το πεντακένιο ή το ρουμπρένιο αποτελούν εξαίρεση και μπορούν, υπό κατάλληλες συνθήκες, να έχουν εκτεταμένη κρυσταλλική δομή ή ακόμα και να εναποτίθενται ως μονοκρύσταλλοι μικρών διαστάσεων. Αθροιστικά, οι συνέπειες της αταξίας στη δημιουργία των ενεργειακών ζωνών στο υλικό είναι καθοριστικές.



1. Αδιατάρακτη κίνηση εντός της πολυμερικής αλυσίδας
2. Διαταραγμένη κίνηση εντός της πολυμερικής αλυσίδας
3. Μεταπήδηση σε διαφορετική αλυσίδα

Εικόνα 2.13 Η διαδρομή που χρειάζεται να διασχίσει ο φορέας σε ένα πολυμερικό υλικό για να μεταβεί από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο[45].

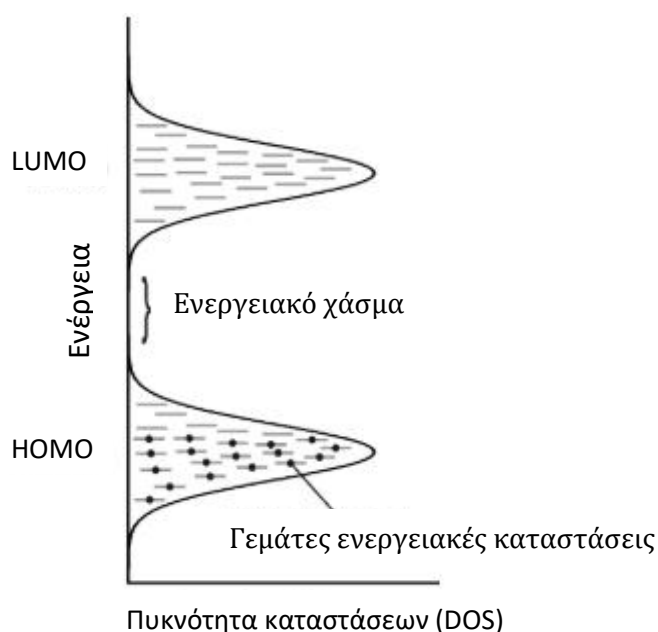
Στην εικόνα 2.13 αναπαριστάται σχηματικά η διαδρομή που χρειάζεται να ακολουθήσει ένας φορέας μέσα στο υλικό για να μεταβεί από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, όπου οι μπλε γραμμές αντιστοιχούν στις πολυμερικές αλυσίδες του υλικού. Όπως φαίνεται, η συνολική κίνηση της μετάβασης του φορέα μπορεί να διαιρεθεί σε μικρότερα τμήματα, στο καθένα από τα οποία μπορεί να κινηθεί με διαφορετικό βαθμό δυσκολίας. Στην περίπτωση που αντιστοιχεί στον αριθμό 1 του σχήματος, ο φορέας θα κινηθεί εντός ενός αδιατάρακτου συζυγιακού τμήματος της αλυσίδας ενώ στον αριθμό 2, ο φορέας θα συναντήσει ατέλειες στη συζυγία πάλι, όμως, εντός της αλυσίδας, πχ, στρέψη. Στον αριθμό 3, αντιστοιχεί η μετάβαση του φορέα σε διαφορετική αλυσίδα όπου επαναλαμβάνονται τα προηγούμενα.

Η απουσία κρυσταλλικότητας συνεπάγεται ότι το ηλεκτρικό πεδίο που περιβάλλει ένα μόριο είναι τυχαίο. Αυτό οδηγεί σε μια τυχαία κατανομή των απολύτων τιμών της ενέργειας των μορίων και μία γκαουσιανή κατανομή των διεγερμένων καταστάσεων [46], τόσο για τις ουδέτερες όσο και για τις φορτισμένες, με μια διασπορά σ , χαρακτηριστική της ενεργειακής αταξίας (εικόνα 2.14). Πειραματικά αυτό παρατηρείται ως πλάτυνση στο οπτικό φάσμα απορρόφησης, φθορισμού, και φωσφορισμού. Αντίστοιχα συμβαίνει και με τις ενεργειακές καταστάσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων και οπών, που όμως δεν μπορούν να παρατηρηθούν άμεσα με φασματοσκοπικές μεθόδους. Οι φορείς φορτίου θα είναι εντοπισμένοι εντός συζυγιακών τμημάτων σε ενεργειακά επίπεδα που θα διαφέρουν μεταξύ τους [47] [48]

Τέτοιου είδους αταξία δεν παρατηρείται σε ανόργανους κρυσταλλικούς ημιαγωγούς (π.χ. Si, Ge), όπου τα άτομα του κρυστάλλου είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς και οι ενεργειακές καταστάσεις είναι καλά

ορισμένες, οδηγώντας σε ζώνες μεταφοράς της τάξης των μερικών eV που επιτρέπουν την κίνηση φορτίου με υψηλές τιμές ευκινησίας. Αντίθετα, τα οργανικά στερεά συγκρατούνται από ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Στις περιπτώσεις που σχηματίζονται ζώνες μεταφοράς σε μεγάλο μήκος του υλικού έχουν εύρος της τάξης των 0,5 eV [49].

Η αταξία μπορεί να προέρχεται από χαρακτηριστικά της χημικής δομής, όπως είναι οι τερματικές ομάδες στη συζυγιακή αλυσίδα, οι σταυροδεσμοί, cis- τμήματα εντός μια trans- αλυσίδας ή άτομα πρόσμιξης, μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός τοπικά ισχυρού δυναμικού. Επίσης, οι στατικές διακυμάνσεις στη διαμόρφωση της αλυσίδας εξαπλώνονται κατά μήκος της ή ακόμα μπορεί να επιδράσουν σε γειτονικές αλυσίδες. Όλες οι μορφές αταξίας που μπορεί να συναντηθούν στα πολυμερικά υλικά έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν το μήκος της συζυγίας δημιουργώντας συζυγιακές περιοχές με διαφορετικά μήκη. Αναμένεται, επομένως, η μεταφορά φορτίου στους οργανικούς ημιαγωγούς να περιορίζεται από την παγίδευση του φορτίου σε εντοπισμένες καταστάσεις, περιορίζοντας την ευκινησία του στο υλικό. Η παγίδευση του φορτίου σε εντοπισμένες καταστάσεις υπονοεί ότι απαιτείται θερμική ενεργοποίηση για τη μεταφορά των φορέων.

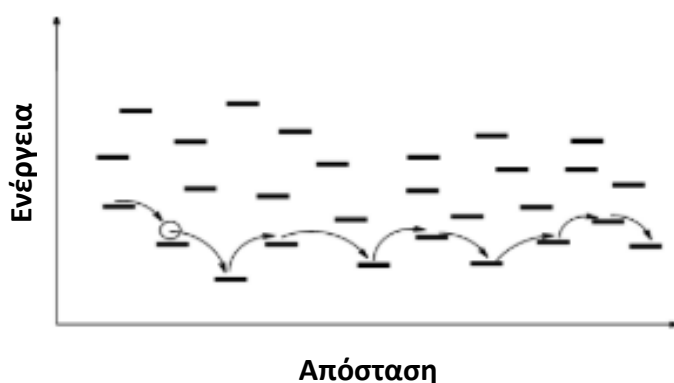


Εικόνα 2.14 Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO σε έναν οργανικό ημιαγωγό. Τα ενεργειακά επίπεδα δεν είναι απολύτως καθορισμένα αλλά σχηματίζουν μια γκαουσιανή κατανομή εντοπισμένων επιτρεπτών καταστάσεων[50].

Σύμφωνα με τα ανωτέρω η ευκινησία των φορέων στους οργανικούς ημιαγωγούς εξαρτάται ισχυρά από τη δομή, την καθαρότητα του υλικού καθώς και τη μικροδομή του. Ως εκ τούτου παρατηρείται σε αυτά τα υλικά μεγάλο εύρος τιμών ευκινησίας μεταξύ διαφορετικών μοριακών συστημάτων. Για παράδειγμα σε άμορφα πολυμερή οι τυπικές τιμές της ευκινησίας είναι από 10^{-6} - 10^{-3} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ενώ σε υψηλής

κρυσταλλικότητας οργανικούς ημιαγωγούς η ευκινησία μπορεί να φτάσει $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ενώ για να καλυφθούν θεωρητικά όλα τα φαινόμενα μεταφοράς που παρατηρούνται πειραματικά στους οργανικούς ημιαγωγούς έχουν αναπτυχθεί διαφορετικά μοντέλα, ακόμα δεν υπάρχει κάποιο που να περιγράφει ικανοποιητικά το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων και το σύνολο των υλικών. Ενδεικτικά, υπάρχει το μοντέλο γκαουσιανής αταξίας (Gaussian Disorder Model, GDM) [48], το μοντέλο πολλαπλής παγίδευσης και απελευθέρωσης (Multiple Trap and Release, MTR) [51, 52] και το μοντέλο μεταφοράς ενέργειας (Transport Energy, TE) [53-55]. Γενικά υπάρχει συμφωνία ότι ο κύριος μηχανισμός κίνησης των φορέων, είτε είναι ηλεκτρόνια είτε οπές, είναι η *μεταπήδηση (hopping)* [56]. Κατά τον μηχανισμό αυτόν εννοείται η μεταπήδηση του φορέα από μια κατειλημμένη εντοπισμένη θέση σε μια μη-κατειλημμένη εντοπισμένη θέση μέσω σήραγγας (tunneling) υποβοηθούμενη από τη ζεύξη του με ένα φωνόνιο (εικόνα 2.15).

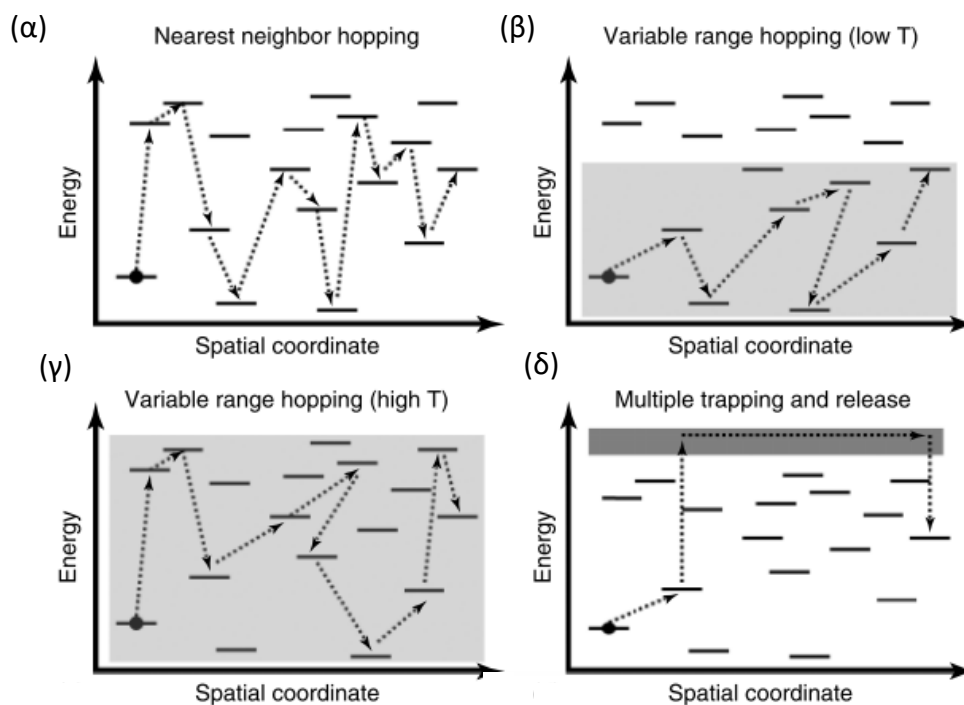


Εικόνα 2.15 Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων και απόστασης. Κατά το μηχανισμό μεταφοράς μέσω μεταπήδησης το φορτίο είναι εντοπισμένο εξαιτίας της αταξίας, ή ατελειών και μεταπηδά από θέση σε θέση με τη βοήθεια θερμικών ταλαντώσεων (φωνόνια). Σε αυτό το μοντέλο μεταφοράς η ευκινησία των φορέων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αλλά και την αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων [50].

Έχοντας κατά νου ότι η πυκνότητα επιτρεπτών καταστάσεων περιγράφεται από μία γκαουσιανή κατανομή και ότι ο φορέας που θα κινηθεί εντός του ημιαγωγού «βλέπει» το ενεργειακό τοπίο όπως απεικονίζεται στην παραπάνω εικόνα, παρατηρείται ότι υπάρχουν δύο παράγοντες που αλληλοεπιδρούν: α) η ενεργειακή διαφορά και β) η χωρική απόσταση μεταξύ των καταστάσεων. Όταν η αρχική και τελική κατάσταση έχουν μικρή ενεργειακή διαφορά συγκρινόμενη με το γινόμενο kT , η μεταφορά μεταξύ τους ευνοείται. Για να συμβεί όμως η μεταφορά, θα πρέπει και χωρικά να υπάρχει επικάλυψη μεταξύ των κυματοσυναρτήσεων αυτών των καταστάσεων. Ορίζεται έτσι μια χαρακτηριστική απόσταση γύρω από κάθε θέση όπου η μεταπήδηση είναι επιτρεπτή. Για λόγους απλοποίησης, συνήθως, η χαρακτηριστική απόσταση θεωρείται ίδια για όλες τις θέσεις, αλλά μπορεί και να γενικευτεί ώστε να διαφέρει. Κατ' αρχήν είναι αρκετό να γίνει κατανοητό ότι η θέση

στην οποία θα μεταπηδήσει ένα φορτίο είναι αυτή στην οποία ελαχιστοποιούνται οι «ποινές» που σχετίζονται με την ενεργειακή διαφορά και το χωρικό διαχωρισμό μεταξύ των αρχικών και τελικών καταστάσεων. Προκύπτουν, έτσι, διαφορετικά μοντέλα μεταφοράς, που μπορούν να μελετηθούν με σειρά αύξουσας θερμοκρασίας, όπως αναλύεται παρακάτω.

Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, η θερμική ενέργεια είναι χαμηλή και για όλες τις δυνατές μεταπηδήσεις ισχύει ότι η ενεργειακή τους διαφορά είναι πολύ μεγαλύτερη από το γινόμενο kT . Αυτό σημαίνει ότι η μεταπήδηση του φορέα σε θέσεις υψηλότερης ενέργειας είναι εξίσου απίθανες και ο κυρίαρχος παράγοντας είναι η χωρική απόσταση μεταξύ των επιτρεπτών θέσεων ευνοώντας τη μεταπήδηση στην πλησιέστερη, χωρικά, ελεύθερη θέση. Στην εικόνα 2.16α απεικονίζεται σχηματικά η μεταπήδηση του φορέα στην εγγύτερη χωρικά θέση, αφού η πιθανότητα μετάβασης σε θέση διαφορετικής ενέργειας είναι ίση, ανεξάρτητα της διαφοράς. Αυτό το καθεστώς ονομάζεται «μεταπήδηση εγγύτερης θέσης» (Nearest Neighbor Hopping, NNH).



Εικόνα 2.16 Απεικόνιση των τεσσάρων τρόπων μεταφοράς των φορέων με μεταπήδηση. (α) Μεταπήδηση εγγύτερης θέσης, (β) μεταπήδηση μεταβλητής ακτίνας (σε χαμηλή θερμοκρασία), (γ) μεταπήδηση μεταβλητής ακτίνας (υψηλής θερμοκρασίας), (δ) πολλαπλής παγίδευσης και αποδέσμευσης[57].

Στην εικόνα 2.16β, απεικονίζεται η κατάσταση όπου η θερμοκρασία είναι λίγο υψηλότερη και έχει σχηματιστεί μία στενή ενεργειακή ζώνη όπου ο φορέας έχει τη δυνατότητα να μεταπηδήσει εντός της. Συνεπώς, ο χωρικός περιορισμός χαλαρώνει, αφού ο φορέας μπορεί να αντλήσει ενέργεια από το περιβάλλον του και να κινηθεί

σε πιο μακρινή θέση αντί στην εγγύτερη, ακόμα όμως εντός της στενής ενεργειακής ζώνης γύρω από το επίπεδο Fermi. Αυτός ο μηχανισμός μεταφοράς ονομάζεται «μεταπήδηση μεταβλητής ακτίνας» (Variable Range Hopping, VRH).

Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (εικόνα 2.16γ), ο μηχανισμός μεταφοράς είναι παρόμοιος με τον VRH, αλλά πλέον σε μια μεγαλύτερη ενεργειακή ζώνη γύρω από το επίπεδο Fermi, επιτρέποντας έτσι μια πιο περίπλοκη διαδικασία. Σε αυτό το καθεστώς, προτείνεται η θεωρία διήθησης ή μεταφοράς ενέργειας [58].

Σε υψηλές θερμοκρασίες, οι φορείς μπορούν να διεγερθούν θερμικά από την περιοχή εντοπισμένων καταστάσεων σε μια περιοχή εκτεταμένων καταστάσεων. Μετά από αυτή τη διεγερση σε μια ευκίνητη κατάσταση, οι φορέας μπορεί να κινηθεί σαν να βρίσκονταν σε ευκίνητη ζώνη, μέχρι να παγιδευτεί ξανά σε κάποια ενεργειακά εντοπισμένη κατάσταση. Αυτός ο μηχανισμός ονομάζεται «πολλαπλής παγίδευσης και αποδέσμευσης» (Multiple Trap and Release, MTR). Παρότι το συγκεκριμένο μοντέλο απαιτεί την ύπαρξη εκτεταμένων επιτρεπτών καταστάσεων, έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε μονοκρυσταλλικούς, πολυκρυσταλλικούς και ημικρυσταλλικούς οργανικούς ημιαγωγούς [9, 59-63].

Στην παραπάνω εικόνα δεν περιλαμβάνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μετάβασης. Η ίδια μεταπήδηση θα έχει υψηλότερο ρυθμό σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο ρυθμός μετάβασης ή μεταπήδησης (W_{ij}) από μια κατειλημμένη θέση i με ενέργεια ε_i σε μια μη κατειλημμένη θέση j με ενέργεια ε_j περιγράφηκε από τους Miller και Abrams (εξ 2.1), κάνοντας τις παραδοχές ότι για κάθε μεταπήδηση απαιτείται ένα μόνο φωνόνιο και για χαμηλή συγκέντρωση φορέων [64].

$$W_{ij} = u_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) \begin{cases} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}\right) & \varepsilon_i - \varepsilon_j < 1 \\ 1 & \varepsilon_i - \varepsilon_j \geq 1 \end{cases} \quad (2.1)$$

Όπου, u_0 ο ρυθμός επιδίωξης μεταπήδησης (attempt-to-jump rate), γ το αντίστροφο μήκος εντοπισμού, T η απόλυτη θερμοκρασία, k_B η σταθερά Boltzmann και R_{ij} η απόσταση μεταξύ των καταστάσεων i και j . Η πιθανότητα μετάβασης μέσω φαινομένου σήραγγας μεταξύ δύο καταστάσεων καθορίζεται από τον πρώτο εκθετικό όρο της εξίσωσης και εξαρτάται από τη χωρική απόσταση μεταξύ των δύο καταστάσεων. Ο δεύτερος εκθετικός όρος περιγράφει την εξάρτηση από τη θερμοκρασία του ρυθμού μετάβασης όταν υπάρχει φραγμός δυναμικού ίσος με $\varepsilon_j - \varepsilon_i$ αν $\varepsilon_j > \varepsilon_i$. Όταν το μοντέλο αυτό εφαρμόζεται σε οργανικούς ημιαγωγούς γίνεται η παραδοχή ότι τα συζυγιακά τμήματα της αλυσίδας είναι μεταξύ τους απομονωμένα.

Ως εκ τούτου, γίνεται κατανοητό ότι αντίθετα από ό,τι συμβαίνει στη μεταφορά φορτίου σε ζώνες (band like transport) όπου οι φορείς σκεδάζονται από τα φωνόνια που βρίσκονται στο σύστημα, στη μεταφορά μέσω μεταπήδησης τα φωνόνια

καθίστανται απαραίτητα ώστε οι φορείς να μπορέσουν να καλύψουν τον ενεργειακό φραγμό που υπάρχει μεταξύ των επιτρεπτών θέσεων. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί πειραματικά σαν μείωση της ευκινησίας των φορέων μέσω της μείωσης της θερμοκρασίας. Το μοντέλο των Miller και Abrams επεκτάθηκε από το μοντέλο μεταπήδησης μεταβλητής απόστασης (Variable Range Hopping – VRH) [65] το οποίο υποθέτει ότι οι εντοπισμένες και επιτρεπτές θέσεις βρίσκονται σε όλο το εύρος του ενεργειακού χάσματος.

2.4.1 Εξάρτηση της ευκινησίας των φορέων από τη συγκέντρωση

Συγκριτικές μελέτες οργανικών τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFETs) και οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (OLEDs) έχουν δείξει σημαντικές διαφοροποιήσεις στην ευκινησία των φορέων μεταξύ των δύο διατάξεων. Η ευκινησία στις διατάξεις OLED εμφανίζεται σχεδόν σταθερή, εκτός από πολύ υψηλά πεδία όπου γίνεται εξαρτημένη από την τιμή του πεδίου. Σε αντίθεση, στα OFET η ευκινησία των φορέων εξαρτάται εξ αρχής από την τιμή της τάσης που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο της πύλης και μπορεί να φτάσει να είναι και αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτήν που εμφανίζουν οι φορείς σε διατάξεις OLED. Η διαφοροποίηση στην ευκινησία των φορέων μεταξύ των δύο διατάξεων εξηγείται από την εξάρτηση που εμφανίζει η ευκινησία από τη συγκέντρωση των φορέων. Οι Vissenberg και Matters ανέπτυξαν περαιτέρω το μοντέλο μεταπήδησης μεταβλητής απόστασης για να εξηγήσουν την εξαρτώμενη μεταφορά φορτίου από τη συγκέντρωση των φορέων [66]. Το μοντέλο των Vissenberg και Matters προβλέπει ότι η αγωγή σε χαμηλή θερμοκρασία και χαμηλή συγκέντρωση των φορέων συμβαίνει στις «ουρές» της γκαουσιανής κατανομής καταστάσεων (Density Of States, DOS), η οποία μπορεί προσεγγιστικά να περιγραφεί από μια εκθετική συνάρτηση. Από αυτή τη βάση προέκυψε η παρακάτω εμπειρική έκφραση (εξ. 2.2) της ευκινησίας του φορτίου συναρτήσει της συγκέντρωσης φορέων, και της θερμοκρασίας από τους Tanase et al. [67].

$$\mu(p, T) = \mu_{(F=0)} + \frac{\sigma_0}{e} \left[\frac{\left(\frac{T_0}{T}\right)^4 \sin\left(\frac{\pi T}{T_0}\right)}{(2a)^3 B_c} \right]^{\frac{T_0}{T}} p^{\frac{T_0}{T}-1} \quad (2.2)$$

Όπου, $\mu_{(F=0)}$ είναι η ευκινησία σε μηδενικό πεδίο, σ_0 ο παράγοντας αγωγιμότητας, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, T_0 η ισοκίνητική θερμοκρασία, a^{-1} η παράμετρος επικάλυψης γειτονικών θέσεων, και B_c η κρίσιμη τιμή έναρξης της διήθησης (percolation) [68]. Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει την εξάρτηση της ευκινησίας των φορέων από τη συγκέντρωση αυτών και τη θερμοκρασία, ενοποιώντας ουσιαστικά τις διαφορετικές περιγραφές της ευκινησίας μεταξύ διατάξεων OFET και OLED για θερμοκρασίες μικρότερες από T_0 .

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι για συζυγιακά πολυμερή που παρουσιάζουν σημαντικό βαθμό συνδιοτακτικότητας (regioregularity) και σχηματίζουν νάνο-κρυσταλλικές

περιοχές, μπορεί να παρουσιάζουν λίγο διαφορετικά χαρακτηριστικά σε σχέση με τα τελείως άμορφα πολυμερή εξαιτίας της μεγαλύτερης ευκολίας που θα παρουσιάζει η μεταφορά του φορτίου εντός των κρυσταλλικών περιοχών.

Συνοψίζοντας, μπορεί να ειπωθεί ότι οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν μεγαλύτερη συγγένεια με τα συνήθη διηλεκτρικά υλικά παρά με τους ημιαγωγούς. Με τη χρήση του όρου νόθευση ακόμα δε γίνεται λόγος για νόθευση με όρους μικροηλεκτρονικής καθαρότητας όπως συμβαίνει εδώ και δεκαετίες με υλικά όπως το πυρίτιο, κυρίως λόγω της χαμηλής καθαρότητας των παραγόμενων υλικών. Η εισαγωγή φορέων στις ηλεκτρονικές διατάξεις που ενσωματώνουν οργανικούς ημιαγωγούς πραγματοποιείται μέσω των ηλεκτροδίων της διάταξης μετά από κατάλληλη επιλογή του υλικού.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στους οργανικούς ημιαγωγούς πραγματοποιείται μέσω μεταπήδησης ενώ η αγωγιμότητα περιορίζεται σημαντικά από διάφορους παράγοντες όπως η απαιτούμενη μεταπήδηση του φορέα μεταξύ διαφορετικών πολυμερικών αλυσίδων και η ενεργειακή αταξία. Η αγωγή σε ενεργειακές ζώνες παρατηρείται μόνο σε κρυσταλλικούς ημιαγωγούς που εναποτίθενται από εξάχνωση σε συγκεκριμένες συνθήκες, ενώ οι ημιαγωγοί που επεξεργάζονται από διάλυμα χαρακτηρίζονται από υψηλή αταξία. Τα ενεργειακά επίπεδα των μεμονωμένων μορίων έχουν τελικά σχετικά μικρό ρόλο στις μακροσκοπικές ηλεκτρικές ιδιότητες ημικρυσταλλικών/άμορφων πολυμερικών υμενίων. Τα ενεργειακό χάσμα μεταξύ των επιπέδων HOMO-LUMO στα οργανικά υλικά είναι κεντρικής σημασίας στη διαδικασία σχηματισμού φορέων, αλλά η μεταφορά αυτών εξαρτάται περισσότερο από τη δυνατότητά τους να μεταπηδούν μεταξύ επιτρεπτών μοριακών θέσεων.

Η δυνατότητα χρήσης των οργανικών ημιαγωγών ως βασικών στοιχείων ηλεκτρονικών διατάξεων είναι ήδη καλά καθιερωμένη ενώ η σύνθεση νέων μορίων βελτιώνει συνεχώς τις επιδόσεις των διατάξεων.

2.5 Βιβλιογραφία

- [1] Herlogsson L. "Electrolyte-Gated Organic Thin-Film Transistors". Linköping University press 2011.
- [2] Kymissis I. "Organic Field Effect Transistors: Theory Fabrication and Characterization": Springer New York, NY; 2009.
- [3] Shirakawa H. "Nobel lecture: The discovery of polyacetylene film - The dawning of an era of conducting polymers". Reviews of Modern Physics. 2001;73:713-718.
- [4] Georges Hadziioannou P F v H. "Semiconducting Polymers" 1999.
- [5] Αργείτης Π. "Πολυμερή στη μικροηλεκτρονική". 2003.
- [6] Brédas J L, Calbert J P, Da Silva Filho D A, Cornil J. "Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport". Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2002;99:5804-5809.
- [7] Horowitz G. "Validity of the concept of band edge in organic semiconductors". Journal of Applied Physics. 2015;118.

- [8] McCullough R D, Tristram-Nagle S. "Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers - Journal of the American Chemical Society (ACS Publications)". Journal of the 1993:0-1.
- [9] Salleo A. "Charge transport in polymer transistors". *Materials Today*. 2007;10:38-45.
- [10] Kymissis I, Dimitrakopoulos C D, Purushothaman S. "High-Performance Bottom Electrode Organic". *IEEE Transactions on Electronic Devices*. 2001;48:1060-1064.
- [11] Katz H E, Bao Z, Gilat S L. "Synthetic chemistry for ultrapure, processable, and high-mobility organic transistor semiconductors". *Accounts of Chemical Research*. 2001;34:359-369.
- [12] Heeger A J. "Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)". *Angew Chem Int Ed Engl*. 2001;40(14):2591-2611.
- [13] MacDiarmid A G. "Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers". *Rev of Mod Physics*. 2001;73.
- [14] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J. "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers". *Polymer*. 1977;36:578-580.
- [15] Taunk M, Kapil A, Chand S. "Chemical synthesis and low temperature electrical transport in polypyrrole doped with sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate". 2011:136-142.
- [16] Shirakawa H, Macdiarmid A G. "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene". *Physical Review Letters*. 1977;39:1098-1101.
- [17] Ivory D M, Miller G G, Sowa J M, Shacklette L W. "Highly conducting charge transfer complexes of poly(pphenylene)". *J Chem Phys*. 1979;1506:3-5.
- [18] E. R. Holland S J P, P. N. Adams and A. P. Monkman. "Conductivity studies of polyaniline doped with CSA". *J Phys: Condens Matter*. 1996;8:2991-3002.
- [19] Chiang C K, Park Y W, Heeger A J, Shirakawa H, Louis E J, Macdiarmid A G. "Conducting polymers : Halogen doped polyacetylene". 2013;5098.
- [20] C. K. Chiang M A D, S. C. Gau, A. J. Heeger E J L, A. G. MacDiarmid Y. W. Park, H. Shirakawa. "Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene, (CH)", *J Chem Phys*. 1978:1013-1015.
- [21] Arribas C, Rueda D. "Preparation of conductive polypyrrole-polystyrene polymerization sulfonate by chemical polymerization". *SynthMetals*. 1996;79:23-26.
- [22] Su N. "Improving electrical conductivity, thermal stability, and solubility of polyaniline-polypyrrole nanocomposite by doping with anionic spherical polyelectrolyte brushes". *Nanoscale Research Letters*. 2015;10:4-12.
- [23] Maddison D S, Jenden C M. "Dopant Exchange in Conducting Polypyrrole Films". *Polymer International*. 1992;27:231-235.
- [24] Il-Ryion Jeon N N, Rodney F. C. Claridge, Yasuhiko Shirota. "Electrochemical Doping of Poly(3-vinylperylene) and Electrical Properties of Doped Polymers". *Polymer Journal*. 1992;24:273-279.
- [25] Gupta S. "Template-free synthesis of conducting-polymer polypyrrole micro/nanostructures using electrochemistry". *Applied Physics Letters*. 2006;88:1-4.
- [26] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, et al. "Light-emitting diodes based on conjugated polymers". *Nature*. 1990;347:539-541.
- [27] Burroughes J H, Jones C A, Friend R H. "New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors". *Nature*. 1988;335:137-141.
- [28] Hajlaoui R, Garnier F. "All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques". *Science*. 1994;265:1684-1686.
- [29] Hart C M, De Leeuw D M, Matters M, Herwig P T, Mutsaerts C M J, Drury C J. "Low-cost all-polymer integrated circuits". *European Solid-State Circuits Conference*. 1998;108:30-34.
- [30] Kuo C S, Wakim F G, Sengupta S K, Tripathy S K. "Schottky diodes using poly(3-hexylthiophene)". *Journal of Applied Physics*. 1993;74:2957-2958.

- [31] Parker I D. "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes". *Journal of Applied Physics*. 1994;75:1656-1666.
- [32] Cornil J. "Influence of interchain interactions in the absorption and luminescence of conjugated oligomers and polymers: A quantum-chemical characterization". *Journal of the American Chemical Society*. 1998;120:1289-1299.
- [33] Jenekhe S A, Osaheni J A. "HHI ships its first LNG-fuelled genset". *Motor Ship*. 2012;93:21.
- [34] Rothberg L J, Yan M, Papadimitrakopoulos F, Galvin M E, Kwock E W, Miller T M. "Photophysics of phenylenevinylene polymers". *Synthetic Metals*. 1996;80:41-58.
- [35] Shaw P E, Ruseckas A, Samuel I D W. "Exciton diffusion measurements in poly(3-hexylthiophene)". *Advanced Materials*. 2008;20:3516-3520.
- [36] J. Heeger A. "Nobel Lecture : Semiconducting and metallic polymers : generation of polymeric materials *". *Rev Mod Phys*. 2001;73:681.
- [37] Bredas J L, Street G B. "Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers". *Accounts of Chemical Research*. 1985;18:309-315.
- [38] Malhotra B D. "Handbook of Polymers in Electronics". 2002:104.
- [39] Stafström S, Chao K A. "Polaron-bipolaron soliton doping in polyacetylene". *Physical Review B*. 1984;30:2098-2103.
- [40] Le T H, Kim Y, Yoon H. "Electrical and electrochemical properties of conducting polymers". *Polymers*. 2017;9.
- [41] Herlogsson L. "Electrolyte-Gated Organic Thin-Film Transistors" 2011.
- [42] Michielsen K, De Raedt H. "Quantum-molecular-dynamics calculation of the density of states and electrical conductivity: Application to the soliton model for polyacetylene". *Europhysics Letters*. 1996;34(6):435-440.
- [43] Le T H, Kim Y, Yoon H. "Electrical and electrochemical properties of conducting polymers". *Polymers*. 2017;9(4).
- [44] Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R, Su W P. "Solitons in conducting polymers". *Reviews of Modern Physics*. 1988;60:781-850.
- [45] Bässler H, Köhler A. "Charge transport in organic semiconductors zz". *Topics in Current Chemistry*. 2011;312:1-65.
- [46] Kador L. "Stochastic theory of inhomogeneous spectroscopic line shapes reinvestigated". *Journal of Chemical Physics*. 1991;95:5574-5581.
- [47] Stafstrom S. "Effects of interchain interactions on the electronic structure of heavily doped trans-polyacetylene". 1993;47:437-444.
- [48] Bässler H. "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study". *Physica Status Solidi (B)*. 1993;175:15-56.
- [49] Veaceslav Coropceanu J C, Demetrio A. da Silva Filho, Yoann Olivier, Robert Silbey and Jean-Luc Bredas. "Charge Transport in organic Semiconductors 2007". *Chem Rev*. 2007;107:926-952.
- [50] Noriega R, Salleo A. "Charge Transport Theories in Organic Semiconductors"2012. 67-104 p.
- [51] Horowitz G. "Organic field-effect transistors". *Advanced Materials*. 1998;10:365-377.
- [52] Le Comber P G, Spear W E. "Electronic transport in amorphous silicon films". *Physical Review Letters*. 1970;25:509-511.
- [53] Arkhipov I V, Heremans P, Emelianova E V, Adriaenssens G J, Bässler H. "Weak-field carrier hopping in disordered organic semiconductors: The effects of deep traps and partly filled density-of-states distribution". *Journal of Physics Condensed Matter*. 2002;14:9899-9911.
- [54] Arkhipov V I, Heremans P, Emelianova E V, Adriaenssens G J, Bässler H. "Charge carrier mobility in doped semiconducting polymers". *Applied Physics Letters*. 2003;82:3245-3247.

- [55] Baranovskii S D, Faber T, Hensel F, Thomas P. "The applicability of the transport-energy concept to various disordered materials". *Journal of Physics Condensed Matter*. 1997;9:2699-2706.
- [56] Coehoorn R, Pasveer W F, Bobbert P A, Michels M A J. "Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with Gaussian disorder". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2005;72:1-20.
- [57] Rodrigo Noriega A S. "Organic Electronics II: More Materials and Applications". Klauk DH, editor: Wiley; 2012.
- [58] Zhao C, Li C, Duan L. "A competitive hopping model for carrier transport in disordered organic semiconductors". *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019;21:9905-9911.
- [59] Street R A, Northrup J E, Salleo A. "Transport in polycrystalline polymer thin-film transistors". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2005;71:1-13.
- [60] Salleo A, Chen T W, Völkel A R, Wu Y, Liu P, Ong B S, et al. "Intrinsic hole mobility and trapping in a regioregular poly(thiophene)". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2004;70:1-10.
- [61] Horowitz G, Hajlaoui R, Fichou D, El Kassmi A. "Gate voltage dependent mobility of oligothiophene field-effect transistors". *Journal of Applied Physics*. 1999;85:3202-3206.
- [62] Horowitz G, Hajlaoui M E, Hajlaoui R. "Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors". *Journal of Applied Physics*. 2000;87:4456-4463.
- [63] Chang J F, Sirringhaus H, Giles M, Heeney M, McCulloch I. "Relative importance of polaron activation and disorder on charge transport in high-mobility conjugated polymer field-effect transistors". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2007;76:1-12.
- [64] Miller A, Abrahams E. "Impurity conduction at low concentrations". *Physical Review*. 1960;120:745-755.
- [65] N.F. Mott E A D. "Electronic processes in non-crystalline materials". Oxford University Press. 1979.
- [66] Vissenberg M C J M, Matters M. "Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors". *Phys Rev B*. 1998;57:964-967.
- [67] Tanase C, Meijer E J, Blom P W M, de Leeuw D M. "Unification of the hole transport in polymeric field-effect transistors and light-emitting diodes". *Physical Review Letters*. 2003;91:1-4.
- [68] Seager C H, Pike G E. "Percolation and conductivity: A computer study. I". *Physical Review B*. 1974;10:1435-1446.

Κεφάλαιο 3

Οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων

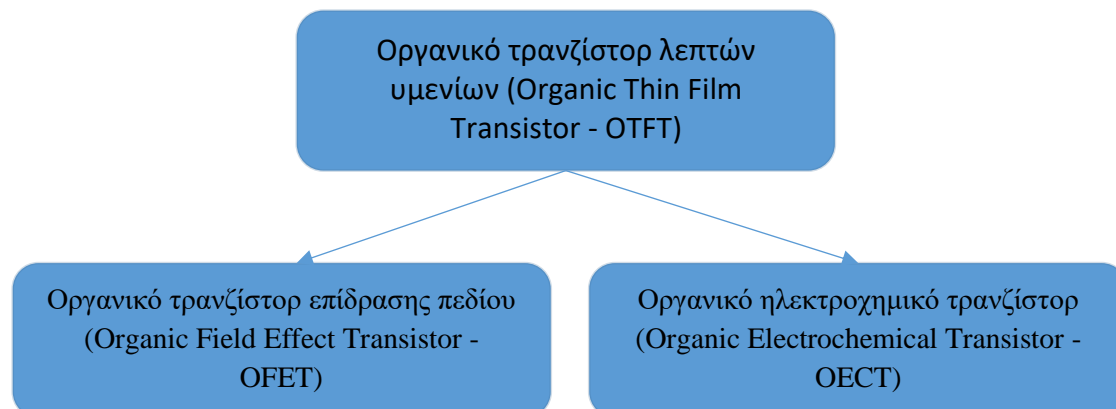
3.1 Βασικές έννοιες, σχεδιασμός και υλικά

Οι εν δυνάμει εφαρμογές των οργανικών τρανζίστορ στοχεύουν κατ' αρχήν σε χαμηλού κόστους διατάξεις, χαμηλής ή μεσαίας περιπλοκότητας, οι οποίες θα μπορούν να παραχθούν σε μεγάλες επιφάνειες. Ως εκ τούτου, ο σχεδιασμός της διάταξης και η επιλογή των υλικών είναι κρίσιμης σημασίας για την επίτευξη των απαιτούμενων ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Το φάσμα των εφαρμογών εκτείνεται από οδηγούς εικονοστοιχείων (pixels) σε επίπεδες οθόνες, όπου απαιτείται υψηλή ομοιομορφία στις επιδόσεις των επιμέρους στοιχείων καθώς και υψηλές τιμές ρεύματος καθόδησης, μέχρι εφαρμογές μια χρήσης, όπως διατάξεις Radio Frequency ID, RFID, βιοαισθητήρες, αισθητήρες ακτινοβολίας και ηλεκτρονικό χαρτί, όπου η διαθέσιμη τάση είναι περιορισμένη [1-5].

Εκτός από τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά που θα προκύψουν από το συνδυασμό των ενδογενών ηλεκτρικών ιδιοτήτων και της τελικής ποιότητας του υμενίου του οργανικού ημιαγωγού, ένας από τους σημαντικούς παράγοντες που καθορίζει τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του οργανικού τρανζίστορ είναι η δομή της διάταξης, που περιλαμβάνει την αρχιτεκτονική και τη σχεδίαση των μερών της διάταξης. Παρ' ότι οι διαστάσεις του καναλιού μπορούν να ποικίλουν από μερικές δεκάδες νανόμετρα μέχρι αρκετά εκατοστά, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη συχνότητα λειτουργίας και το ρεύμα καθόδησης να εκτείνεται αρκετές τάξεις μεγέθους, οι επιλογές στην αρχιτεκτονική της διάταξης είναι περιορισμένες [1, 6, 7]. Η επιλογή της αρχιτεκτονικής έχει σημαντική επίδραση στις επιδόσεις της διάταξης εξαιτίας διαφορών στην έγχυση φορτίου [8] από τα ηλεκτρόδια και τη μεταφορά του έως τη διεπιφάνεια σχηματισμού του καναλιού. Συχνά, η επιλογή της αρχιτεκτονικής καθορίζεται από τη συμβατότητα των υλικών και των περιορισμών που επιβάλλουν οι διεργασίες κατασκευής [8, 9]. Έτσι ένα σημαντικό σετ παραγόντων για τη ρύθμιση των τελικών επιδόσεων είναι η επιλογή και η βελτιστοποίηση των υλικών.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η ευρύτερη ονομασία της κατηγορίας στην οποία εντάσσονται τα οργανικά τρανζίστορ είναι «οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων» (Organic Thin Film Transistor, OTFT), η οποία χρησιμοποιείται κατ' εναλλαγήν με τον όρο «οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου» (Organic Field Effect Transistor, OFET). Υπάρχει όμως ανάγκη να διαχωρίζονται από τα ηλεκτροχημικά τρανζίστορ τα οποία εμπίπτουν επίσης στην κατηγορία των οργανικών τρανζίστορ λεπτών υμενίων. Η διαφοροποίηση μεταξύ των έγκειται στον μηχανισμό λειτουργίας τους όπως θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα. Στην παρούσα διατριβή οι όροι «οργανικό τρανζίστορ επίδρασης πεδίου» και «οργανικό τρανζίστορ λεπτών

υμενίων» χρησιμοποιούνται ισοδύναμα, ενώ η αναφορά σε ηλεκτροχημικό τρανζίστορ γίνεται ως «οργανικό ηλεκτροχημικό τρανζίστορ» (Organic Electrochemical Transistor, OECT) (εικόνα 3.1).

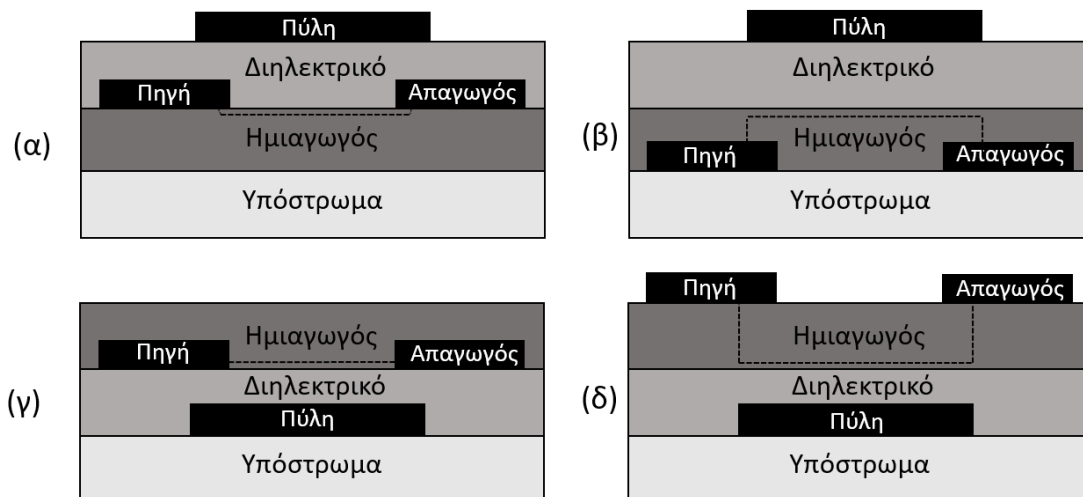


Εικόνα 3.1 Η ευρύτερη κατηγοριοποίηση των οργανικών τρανζίστορ είναι αυτή των οργανικών τρανζίστορ λεπτών υμενίων (OTFTs) και ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας τους κατατάσσονται στα: (α) επίδρασης πεδίου (OFET) και (β) ηλεκτροχημικά (OECT)

3.2 Αρχιτεκτονική οργανικών τρανζίστορ λεπτών υμενίων

Επιπρόσθετα των ενδογενών ιδιοτήτων του οργανικού ημιαγωγού που θα χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή του οργανικού τρανζίστορ, η ακολουθία εναπόθεσης του ημιαγωγού, των ηλεκτροδίων και του διηλεκτρικού έχει σημαντική επίδραση στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της τελικής διάταξης.

Υπάρχουν τέσσερις βασικές αρχιτεκτονικές όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.2. Η στοίβα των στρώσεων μπορεί να έχει το ηλεκτρόδιο πύλης είτε στην κορυφή (top-gate) είτε στον πάτο (bottom-gate) της διάταξης. Επίσης, τα ηλεκτρόδια της πηγής και του απαγωγού μπορεί να βρίσκονται κάτω από τον ημιαγωγό ή πάνω από τον ημιαγωγό. Κάθε μία από αυτές τις δομές παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Συγκρίνοντας κατασκευαστικά τις δομές που τα ηλεκτρόδια τοποθετούνται πάνω στον ημιαγωγό (top contact) με αυτές που τοποθετούνται κάτω από τον ημιαγωγό (bottom contact), είναι προτιμητέα η τελευταία, καθώς στην πρώτη περίπτωση αυξάνεται σημαντικά η δυσκολία σχηματοποίησης χωρίς την, μερική έστω, καταστροφή του ημιαγωγού. Στην περίπτωση, όμως, που τα ηλεκτρόδια της πηγής και του απαγωγού προηγούνται οποιασδήποτε άλλης διαδικασίας, είναι δηλαδή δομή bottom contact, είναι εφικτό να σχηματοποιηθούν σε οποιαδήποτε διάσταση με λιθογραφικές ή άλλες μεθόδους.



Εικόνα 3.2 Διαφορετικές εκδοχές της αρχιτεκτονικής τρανζίστορ λεπτών υμενίων: συνεπίπεδες ή coplanar (α) top gate - top contact και (γ) bottom gate - top contact. Κλιμακωτές (staggered) δομές (β) top gate - bottom contact και (δ) bottom gate - top contact. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το αγωγίμο κανάλι.

Στην περίπτωση που οι εναποθέσεις του ημιαγωγού και του διηλεκτρικού γίνονται από διάλυμα υπάρχει το πρόβλημα υποβάθμισης του υποκείμενου στρώματος εξαιτίας του διαλύτη του υμενίου που πρόκειται να εναποτεθεί. Επομένως, απαιτούνται ορθογώνιοι διαλύτες [10] για την αποφυγή πρόκλησης ζημιάς στον ημιαγωγό ή στη διεπιφάνεια διηλεκτρικού/ημιαγωγού.

Επιπλέον, η εξάχνωση μετάλλων στην επιφάνεια του ημιαγωγού μπορεί επίσης να έχει αρνητική επιρροή στις επιδόσεις του καθώς τα υψηλής ενέργειας μεταλλικά άτομα μπορούν να υποβαθμίσουν την ποιότητα της επιφάνειας του ημιαγωγού ή να τον διατρήσουν και να αλλοιώσουν τα ηλεκτρικά του χαρακτηριστικά εισάγοντας, για παράδειγμα, παγίδες φορτίου.

Παρά τα κατασκευαστικά πλεονεκτήματα των δομών όπου τα ηλεκτρόδια της πηγής και του απαγωγού τοποθετούνται κάτω από τον ημιαγωγό, οι ευκινησίες που μετρούνται συνήθως στις διατάξεις αυτές είναι χαμηλότερες από τις top contact δομές [11, 12]. Μια εξήγηση που έχει δοθεί για αυτήν την παρατήρηση είναι ότι τείνουν να σχηματίζονται μικρότεροι κόκκοι στις περισσότερο τραχιές επιφάνειες του μεταλλικού ηλεκτροδίου οι οποίοι οδηγούν σε υψηλότερη αντίσταση επαφής [13]. Για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος έχουν προταθεί διάφορες προσεγγίσεις όπως η τροποποίηση της μεταλλικής επιφάνειας [14] ή εναλλακτικά υλικά για τα ηλεκτρόδια όπως το γραφένιο [15-17], νανοσωλήνες άνθρακα [18, 19] ή αλλαγή αγωγίμα πολυμερή [20].

Εξαιτίας της χαμηλότερης αντίστασης επαφής που εμφανίζεται στις top contact δομές αυτές εφαρμόζονται κυρίως σε εφαρμογές όπου είναι επιθυμητή η μέγιστη εφικτή ευκινησία των φορέων. Σε αυτήν την περίπτωση τα μεταλλικά ηλεκτρόδια πηγής – απαγωγού εναποτίθενται επί της επιφάνειας του οργανικού ημιαγωγού και

επομένως άτομα του μετάλλου μπορούν να εισχωρήσουν ανάμεσα από τα όρια των κρυσταλλικών περιοχών του ημιαγωγού με αποτέλεσμα να μειώσουν την αντίσταση επαφής. Ιδιαίτερα στους πολυκρυσταλλικούς ημιαγωγούς, η επιφανειακή τους τραχύτητα επιδρά βοηθητικά στην διάχυση των μεταλλικών ατόμων με αποτέλεσμα η μεταλλική επαφή να πλησιάζει το στρώμα συσσώρευσης του καναλιού όπου τελικά μειώνεται η αντίσταση επαφής. Το πλεονέκτημα αυτό, αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι οι top contact δομές μειονεκτούν στην αντίσταση πρόσβασης (access resistance). Οι φορείς αγωγιμότητας χρειάζεται να διασχίσουν τον όγκο του ημιαγωγού για να φτάσουν στη διεπιφάνεια διηλεκτρικού/ημιαγωγού όπου σχηματίζεται το αγωγίμο κανάλι. Όταν το πάχος του ενεργού στρώματος αυξάνεται (υπερβαίνει, για παράδειγμα τα 40 nm), η αντίσταση που προστίθεται στο κύκλωμα γίνεται σημαντική. Αυτή η περίπτωση βρίσκεται σε αντίθεση με την περίπτωση των bottom contact δομών, όπου αυτή η αντίσταση πρόσβασης (access resistance) είναι μειωμένη, αφού τα ηλεκτρόδια πηγής-απαγωγού και το αγωγίμο κανάλι βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και οι φορείς δεν χρειάζεται να διασχίσουν το πάχος του ημιαγωγού.

Η τοποθέτηση του ηλεκτροδίου πύλης επηρεάζει, επίσης, τα τελικά χαρακτηριστικά της διάταξης. Βιβλιογραφικά συναντάται πολύ συχνά η πύλη στο κάτω μέρος της διάταξης (bottom contact), κατά κύριο λόγο όταν το υπόστρωμα είναι το πυρίτιο και το διηλεκτρικό το διοξείδιο του πυριτίου, σε μεγάλο βαθμό εξαιτίας της ευκολίας πρόσβασης στο συγκεκριμένο υλικό, των πολύ καλών διηλεκτρικών επιδόσεων του διοξειδίου του πυριτίου και της πολύ καλής γνώσης του υλικού και των διεργασιών του. Επίσης, οι εν λόγω μελέτες στόχευαν στη μέτρηση της ευκινησίας των φορέων εντός του ημιαγωγού και όχι στη μελέτη κάποιας πρακτικής εφαρμογής σε σχέση με τα οργανικά ηλεκτρονικά. Από την άλλη, η δομή όπου η πύλη βρίσκεται στην κορυφή της διάταξης προσφέρει ένα σημαντικό πλεονέκτημα, τον εγκιβωτισμό [21] του ημιαγωγού. Σε αυτήν τη δομή ο ημιαγωγός βρίσκεται κάτω από το διηλεκτρικό στρώμα με αποτέλεσμα να προστατεύεται αποτελεσματικά από την υγρασία και κυρίως το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, καθυστερώντας σημαντικά την υποβάθμιση του ημιαγωγού [22, 23]. Τοποθετώντας επιπλέον τα ηλεκτρόδια πηγής – απαγωγού στο κάτω μέρος της διάταξης (Top Gate – Bottom Contact), εκτός από την προστασία του ημιαγωγού, μειώνεται η αντίσταση επαφής εξαιτίας της μεγαλύτερης επιφάνειας απ' όπου μπορεί να γίνει έγχυση φορέων εντός του ημιαγωγού. Συνολικά αυτή η δομή παρουσιάζει τα περισσότερα πλεονεκτήματα, υπάρχουν όμως ακόμα ζητήματα που χρειάζονται διευθέτηση για να είναι η τελική διάταξη υψηλών επιδόσεων.

Πρώτον, η εναπόθεση από διάλυμα του διηλεκτρικού στην επιφάνεια του ημιαγωγού μπορεί να προκαλέσει ζημιά στον τελευταίο και να επηρεάσει αρνητικά τη διεπιφάνειά τους. Δεύτερον, η θερμική εναπόθεση μεταλλικού ηλεκτροδίου πύλης μπορεί να προκαλέσει διείσδυση ατόμων του μετάλλου εντός του διηλεκτρικού στρώματος και να προκαλέσει υψηλά ρεύματα διαρροής. Χρειάζεται να σημειωθεί,

επίσης, ότι η τραχύτητα της επιφάνειας του ημιαγωγικού υμενίου πρέπει να ληφθεί υπόψιν καθώς μπορεί να προκαλέσει σημαντική σκέδαση των φορέων και παράλληλα μείωση της ευκινησίας τους.

3.3 Ο ρόλος του διηλεκτρικού στη λειτουργία του τρανζίστορ

Ενώ η αρχική έρευνα στα οργανικά τρανζίστορ εστίαζε αποκλειστικά στον χαρακτηρισμό και τις επιδόσεις του οργανικού ημιαγωγού, σύντομα επιτεύχθηκαν επιδόσεις συγκρίσιμες με αυτές του άμορφου πυριτίου [24-26], αργότερα η έρευνα επεκτάθηκε στα υλικά που συνιστούν τα ηλεκτρόδια πηγής-απαγωγού και τα υλικά που χρησιμοποιούνται σαν υποστρώματα [5, 20, 27-32]. Ίσως, όμως, το υλικό με τη μεγαλύτερη επίδραση στην επίδοση της διάταξης – και του οργανικού ημιαγωγού – είναι το διηλεκτρικό πύλης. Η χωρητικότητα (δηλαδή το πάχος και η ηλεκτρική διαπερατότητα) του διηλεκτρικού πύλης καθορίζει την τάση λειτουργίας του τρανζίστορ. Σε δομές όπου ο οργανικός ημιαγωγός εναποτίθεται πάνω από το διηλεκτρικό (top contact δομές) τότε η επιφάνεια του τελευταίου καθορίζει παράγοντες όπως την μοριακή ανάπτυξη του ημιαγωγού και τον προσανατολισμό. Αυτό ισχύει και για τα μικρά μόρια και για τους πολυμερικούς ημιαγωγούς [20, 28, 30-33] και είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την ποιότητα της διεπιφάνειας ημιαγωγού/μονωτή.

Επειδή το κανάλι όπου κινούνται οι φορείς αγωγιμότητας σχηματίζεται πολύ κοντά σε αυτήν τη διεπιφάνεια ο ρόλος της στις επιδόσεις της διάταξης είναι κρίσιμος [34]. Δύο είναι τα κύρια ζητήματα που σχετίζονται με την ποιότητα της διεπιφάνειας: 1) οι ηλεκτρικές ιδιότητές της, ουσιώδεις ως προς την αξιοπιστία της διάταξης, τη σταθερότητα και την τάση κατωφλίου και 2) οι χημικές και μηχανικές ιδιότητές της που σχετίζονται με την δυνατότητα οργάνωσης του ημιαγωγού για την αποδοτική μεταφορά φορτίου.

Η αποφυγή δημιουργίας ακίνητων παγίδων φορτίου είναι επίσης σημαντική [35]. Η χαμηλότερη πυκνότητα καταστάσεων εντός του ενεργειακού χάσματος έχει σαν αποτέλεσμα τη χαμηλότερη ενδογενή αγωγιμότητα του ημιαγωγού (δηλαδή χαμηλότερο ρεύμα διαρροής) μέσω μηχανισμών μεταπήδησης. Διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα καταστάσεων εντός του χάσματος θεωρούνται επίσης υπεύθυνες για την μετατόπιση της τάσης κατωφλίου [36]. Η συσσώρευση φορτίων σε ακίνητες παγίδες μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την ολίσθηση της τάσης κατωφλίου, επηρεάζοντας έτσι και τη σταθερότητα της διάταξης στο χρόνο.

Μια μελέτη που δείχνει τη μεγάλη επίδραση της διεπιφάνειας έγινε από τον Chua et al. όπου μετά την αφαίρεση των διεπιφανειακών παγίδων φορτίου, αποκαλύφθηκε η δυνατότητα μεταφοράς n-φορέων από ημιαγωγό που θεωρούνταν p-τύπου [37].

Το διηλεκτρικό πύλης απαιτείται, επίσης, να είναι συμβατό με τα υπόλοιπα βήματα της διεργασίας κατασκευής της διάταξης όπως, επίσης, και με τα βήματα σχηματοποίησης, αν υπάρχουν. Έτσι, εκτός από τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά που συνεισφέρει το διηλεκτρικό στη λειτουργία του τρανζίστορ, είναι απαραίτητος ο έλεγχος των μηχανικών και χημικών ιδιοτήτων του υλικού καθώς και η κατεργασιμότητά του τα οποία πρέπει να ληφθούν κατάλληλα υπ' όψιν.

3.3.1 Επίδραση του διηλεκτρικού πύλης στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των οργανικών τρανζίστορ

Η πύλη του τρανζίστορ, ως το ηλεκτρόδιο ελέγχου πρέπει να μένει ηλεκτρικά μονωμένη από την υπόλοιπη διάταξη ώστε να μπορέσει να δημιουργηθεί το (ιδανικά) ομογενές ηλεκτρικό πεδίο εντός του διηλεκτρικού και επίσης για την αποφυγή βραχυκυκλώματος. Η ειδική χωρητικότητα (δηλαδή η χωρητικότητα ανα μονάδα επιφάνειας) του διηλεκτρικού δίνεται από τη σχέση:

$$C_i = \frac{\epsilon_0 k}{d} \left(\frac{F}{cm^2} \right), \quad (3.1)$$

Όπου, ϵ_0 η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού, k η διηλεκτρική σταθερά του υλικού και d το πάχος του. Φαίνεται, λοιπόν, ότι η επίδραση του διηλεκτρικού υλικού στις επιδόσεις του τρανζίστορ εξαρτάται από τις γεωμετρικές παραμέτρους, που είναι η επιφάνεια του υλικού και το πάχος του, και την ενδογενή παράμετρο του υλικού, που είναι η διηλεκτρική σταθερά του. Αφού έχει συσσωρευτεί ικανός αριθμός χωρητικών φορτίων στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/διηλεκτρικού σχηματίζεται το αγώγιμο κανάλι του τρανζίστορ. Από την παραπάνω εξίσωση γίνεται εμφανές ότι ένα πιο λεπτό διηλεκτρικό ή διηλεκτρικό με υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά θα μπορεί να συσσωρεύσει τον ίδιο αριθμό φορτίων με μικρότερη τάση πύλης για δεδομένο ημιαγωγό και δεδομένες διαστάσεις τρανζίστορ.

Ένα φαινόμενο που φαίνεται να αντιτίθεται στην παραπάνω θεωρία που σχετίζεται με το διηλεκτρικό πύλης ανακαλύφθηκε από πειράματα σε τρανζίστορ με ημιαγωγό μονοκρυσταλλικό ρουμπρένιο σε συνδυασμό με διάφορα υλικά διηλεκτρικών και σχετίζεται με την εξάρτηση της ευκινησίας των φορέων από τη διηλεκτρική σταθερά του υλικού [38]. Βρέθηκε ότι η μετρούμενη ευκινησία για τον ίδιο ημιαγωγό αυξάνει περισσότερο από μια τάξη μεγέθους όταν χρησιμοποιούνταν υλικά με χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά.

Εκτός από τη γενική επίδραση που έχει στην τάση λειτουργίας και την ευκινησία των φορέων, το διηλεκτρικό υλικό πρέπει να αντέχει το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και να αποτρέπει ρεύματα διαρροής από την πύλη. Ιδανικά, το ρεύμα διαρροής από την πύλη πρέπει να είναι της τάξης των picoampere. Επίσης για την κατασκευή μιας πρακτικά χρήσιμης διάταξης, χρειάζεται το διηλεκτρικό να έχει αντοχή στο χρόνο χωρίς να υποβαθμίζονται τα χαρακτηριστικά του, είτε η υποβάθμιση προέρχεται από

την έκθεσή του στο περιβάλλον (π.χ. αέρας, υγρασία) είτε από την επαναλαμβανόμενη επιβολή ηλεκτρικών πεδίων.

3.4 Οικογένειες διηλεκτρικών

3.4.1 Ανόργανα διηλεκτρικά

Το διοξείδιο το πυριτίου (SiO_2), είναι το πιο διαδεδομένο ανόργανο υλικό που χρησιμοποιείται ως διηλεκτρικό για την κατασκευή οργανικών τρανζίστορ λεπτών υμενίων. Αυτό οφείλεται κυρίως στην εύκολη προσβασιμότητα αλλά και στην υψηλή χημική σταθερότητα, τις πολύ καλές διηλεκτρικές ιδιότητες και το υψηλό ηλεκτρικό πεδίο που μπορεί να ανεχθεί πριν καταρρεύσει. Επίσης, είναι βελτιστοποιημένο κατασκευαστικά και η επιφάνεια του εμφανίζει ελάχιστη τραχύτητα και ατέλειες. Το SiO_2 μπορεί να αναπτυχθεί με θερμικές κατεργασίες στην επιφάνεια υψηλά νοθευμένων δισκίων πυριτίου. Το εύρος του πάχους είναι συνήθως μεταξύ 100-300 nm. Παρότι έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον χαρακτηρισμό διάφορων ημιαγωγικών πολυμερών και των γενικότερων επιδόσεων οργανικών τρανζίστορ, ιδιότητες του υλικού όπως η ακαμψία, η μη συμβατότητα με εύκαμπτα υποστρώματα και η χαμηλή διηλεκτρική σταθερά δεν το καθιστούν χρήσιμο διηλεκτρικό για πραγματικές εφαρμογές στον τομέα των οργανικών ηλεκτρονικών. Για αυτούς τους λόγους έχουν μελετηθεί διηλεκτρικά υλικά υψηλότερης διηλεκτρικής σταθεράς ή διηλεκτρικά που να είναι εφικτή η εναπόθεσή τους από διάλυμα προς αντικατάσταση του SiO_2 .

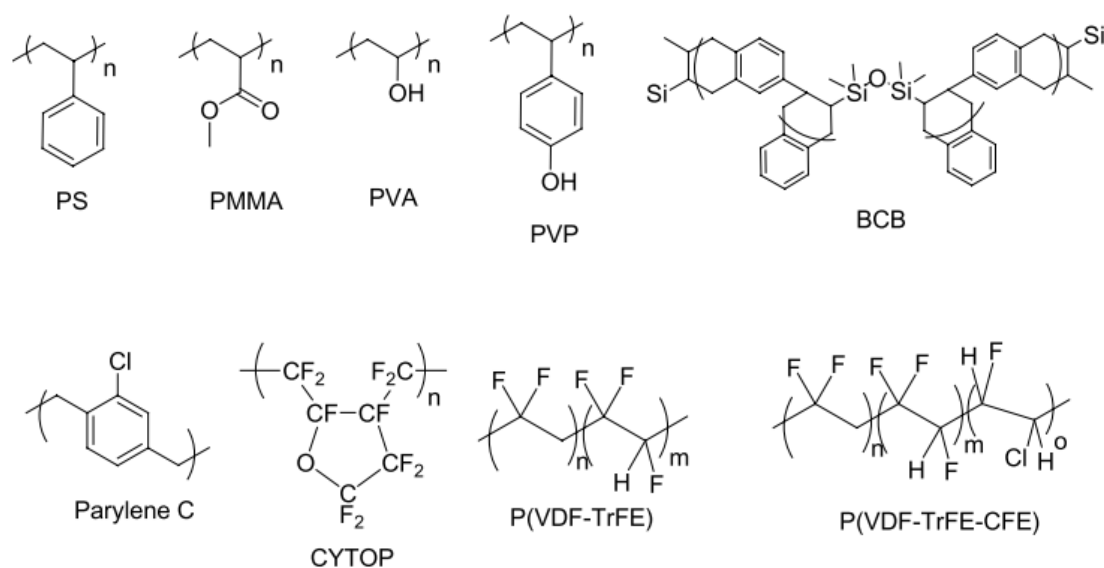
Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) μελετήθηκε ως εναλλακτικό του διοξειδίου του πυριτίου διηλεκτρικό εξαιτίας της υψηλής διηλεκτρικής του σταθεράς ($\epsilon_0=40$) [39]. Όμως τα υμένια TiO_2 παρουσιάζουν υψηλά ρεύματα διαρροής και μεγάλο αριθμό παγίδων φορτίου επηρεάζοντας αρνητικά την ευκινησία φορέων (μ) του τρανζίστορ με αποτέλεσμα χαμηλό λόγο ρεύματος On/Off και υψηλή υστέρηση. Για την παράκαμψη αυτών των ζητημάτων το συγκεκριμένο διηλεκτρικό απαιτεί είτε ένα επιπλέον διηλεκτρικό υμένιο για την παθητικοποίηση της επιφάνειάς του, είτε ανάμιξη με κάποιο μονωτικό πολυμερές [40].

Μεταξύ των οξειδίων που έχουν μελετηθεί περιλαμβάνεται το BZT [$\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$], (Barium zirconate titanate) ($\epsilon_0=16$), Ta_2O_5 ($\epsilon_0=26$) και η αλουμίνα Al_2O_3 ($\epsilon_0=8$) κυρίως γιατί αυτές οι τιμές διηλεκτρικής σταθεράς επιτρέπουν τη λειτουργία των οργανικών τρανζίστορ με σχετικά χαμηλή τάση. Από τα παραπάνω, η αλουμίνα έχει μελετηθεί διεξοδικά εξαιτίας της υψηλής θερμικής σταθερότητας και του μεγάλου ενεργειακού χάσματός της, 8,7 eV. Ένα υμένιο πάχους 10 nm μπορεί να κατασκευαστεί με τη μέθοδο της εναπόθεσης ατομικών στρωμάτων (atomic layer deposition- ALD) και να έχει χαμηλό ρεύμα διαρροής [41]. Η ομάδα του Kaltenbrunner et al. επέδειξε οργανικά τρανζίστορ με ανοδιωμένη αλουμίνα πάχους 19 nm η οποία είχε ανοχή σε

κάμψη ακτίνας 5 μm , γεγονός που δείχνει ότι μπορεί το συγκεκριμένο υλικό να είναι κατάλληλο για την κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων.

3.4.2 Πολυμερικά διηλεκτρικά

Φυσικά θα ήταν προτιμότερο οι τελικές διατάξεις να αποτελούνται εξ ολοκλήρου από πολυμερικά υλικά όπου η κατεργασιμότητά τους είναι πολύ πιο εύκολη και μπορούν να εναποθεθούν με τρόπους όπως η εκτύπωση. Για το λόγο αυτό έχει μελετηθεί πληθώρα πολυμερικών υλικών για τη χρήση τους ως διηλεκτρικών σε διατάξεις οργανικών τρανζίστορ (εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3 Ενδεικτικά πολυμερή που έχουν μελετηθεί ως διηλεκτρικά πύλης σε διατάξεις οργανικών τρανζίστορ.

Τα περισσότερα πολυμερή μπορούν να εναποθεθούν από διάλυμα δια περιστροφής και συνήθως δεν απαιτούν θερμικές κατεργασίες άνω των 100 $^{\circ}\text{C}$. Απόρροια αυτών των ιδιοτήτων είναι ότι μπορούν να εναποθεθούν σε πλαστικά υποστρώματα, χωρίς τη θερμική καταστροφή των υποστρωμάτων λόγω διεργασίας. Επίσης, τόσο οι χημικές όσο και οι φυσικές ιδιότητες μπορούν να ελεγχθούν σε σημαντικό βαθμό μέσω του μοριακού σχεδιασμού, εισαγωγής προσθέτων ή δημιουργίας σταυροδεσμών. Φαίνεται λοιπόν τα πολυμερικά διηλεκτρικά να είναι πολύ καλοί υποψήφιοι για χρήση σε πραγματικές εφαρμογές οργανικών ηλεκτρονικών. Το σημαντικότερο μειονέκτημά τους είναι η χαμηλή διηλεκτρική σταθερά και το υψηλό πάχος που συνήθως απαιτείται για τον περιορισμό του ρεύματος διαρροής. Αποτέλεσμα είναι η δυσκολία στην κατασκευή διατάξεων που να λειτουργούν σε χαμηλές τάσεις.

Σημαντικές παράμετροι των πολυμερικών διηλεκτρικών που μπορούν να επηρεάσουν τις επιδόσεις του τρανζίστορ είναι η *θερμοκρασία υαλώδους*

μετάπτωσης (*Glass transition temperature, T_g*) και το μοριακό βάρος. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του T_g οι πολυμερικές αλυσίδες είναι «παγωμένες» και το πολυμερές στην υαλώδη κατάσταση. Σε θερμοκρασίες άνω του T_g οι αλυσίδες αρχίζουν να κινούνται και το πολυμερές αποκτά απότομα μεγάλη ελαστικότητα. Έχει βρεθεί ότι όταν η θερμοκρασία του υποστρώματος είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς τότε η ευκινησία των φορέων μειώνεται δραματικά. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στη δημιουργία περισσότερων και μικρότερων κόκκων πάνω στην επιφάνεια του πολυμερούς. Έτσι, κατά την αξιολόγηση της καταλληλότητας ενός διηλεκτρικού πολυμερούς, η παράμετρος αυτή πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν.

Έχει δειχθεί επίσης ότι το μοριακό βάρος επηρεάζει τη μεταφορά του φορτίου στη διεπιφάνεια. Ο Sun et al. έδειξε ότι η ευκινησία του φορτίου σε διατάξεις με ημιαγωγό το πεντακένιο, αυξάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυστυρενίου που χρησιμοποιούσε ως διηλεκτρικό [42]. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στο ότι υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα να βρεθεί στην επιφάνεια η τερματική ομάδα της αλυσίδας όσο μικρότερο είναι το μοριακό βάρος. Με αυτό τον τρόπο επηρεάζεται η επιφανειακή ενέργεια καθιστώντας τη λιγότερο ομογενή και προκαλώντας ανομοιόμορφη ανάπτυξη του υπερκείμενου υμενίου.

Μεγαλύτερη προσοχή έχει δοθεί σε διηλεκτρικά όπως η πολυβινυλική αλκοόλη, (poly(vinyl alcohol), PVA) ($\epsilon_0=10$), και η πολυ(βινυλο-φαινόλη) (poly(vinyl phenol), PVP), $\epsilon_0=4,6$ [43], τα οποία επίσης μπορούν να δημιουργήσουν σταυροδεσμούς. Επιπλέον, οι διαλύτες αυτών των πολυμερών (νερό για την PVA και αλκοόλη για την PVP) δεν προκαλούν ζημιά στους περισσότερους οργανικούς ημιαγωγούς. Τα καθιστούν έτσι κατάλληλα υλικά για τρανζίστορ με την πύλη στην πάνω πλευρά της διάταξης (top gate).

Ένα σημαντικό, εμπορικά διαθέσιμο, διηλεκτρικό που αξίζει να αναφερθεί είναι το πολύ(περφθοροβουτενυλβινυλαιθέρας), poly(perfluorobutenylvinylether), γνωστό με την εμπορική ονομασία CYTOP ($\epsilon_0=2,1$). Το υλικό αυτό μπορεί να διαλυθεί σε φθοριωμένους διαλύτες, οι οποίοι είναι ορθογώνιοι διαλύτες για τους περισσότερους ημιαγωγούς και άρα καθίσταται κατάλληλο για top gate δομές [44]. Εξαιτίας όμως τη χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς, οι τελικές διατάξεις μπορεί να υποφέρουν από υψηλά ρεύματα διαρροής. Για τη μείωση της τάσης λειτουργίας η ομάδα του Cheng et al. χρησιμοποίησε αλκυλο-τριχλωροσιλάνιο (alkyl trichlorosilane) για τη δημιουργία σταυροδεσμών στο CYTOP και την κατασκευή top gate διατάξεων. Το αποτέλεσμα ήταν η τάση λειτουργίας των τρανζίστορ να είναι μόλις 5 V καθώς και επίτευξη υψηλού ποσοστού λειτουργικών διατάξεων μετά τις διεργασίες κατασκευής [45]. Συγκρινόμενες επίσης με διατάξεις που βασίζονται στο διασταυρωμένο PMMA οι διατάξεις με το διασταυρωμένο CYTOP επέδειξαν χαμηλότερη υποβάθμιση λόγω τάσης και έκθεσης στον αέρα.

3.4.3 Σύνθετα και υβριδικά διηλεκτρικά

Σε αυτήν την κατηγορία περιλαμβάνονται διηλεκτρικά που αποτελούνται από πολλαπλές στρώσεις οργανικών/ανόργανων υλικών [46], ή από προσθήκη νανοσωματιδίων σε πολυμερική μήτρα [47]. Η χρήση τους στοχεύει στην αύξηση των επιδόσεων του τρανζίστορ ή στη ρύθμιση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του με συγκεκριμένο τρόπο. Παρά τις βελτιώσεις όμως στα χαρακτηριστικά των τρανζίστορ, πολλές φορές τείνει να μη λαμβάνεται υπ' όψιν ο γενικότερος στόχος των οργανικών ηλεκτρονικών, όπως είναι η χαμηλού κόστους παραγωγή σε μεγάλες επιφάνειες, όταν για παράδειγμα συνδυάζεται ένα ανόργανο υλικό που απαιτεί εξάχνωση και εν συνεχεία επιστρώνεται ένα πολυμερές.

Παραδείγματα υβριδικών διηλεκτρικών αποτελούν τα διστρωματικά διηλεκτρικά ανόργανου/πολυμερούς ή πολυμερούς/αυτοοργανούμενου μονοστρωματικού υμενίου (Self Assembled Monolayer, SAM) [48]. Για παράδειγμα η ομάδα του Tardy et al. επιστρώσε PMMA πάνω σε εξαχνωμένο Ta_2O_5 όπου μετά από βελτιστοποίηση της δομής είδε σημαντική βελτίωση παραμέτρων των τρανζίστορ πεντακενίου, απ' ότι χρησιμοποιώντας μεμονωμένα υμένια των δύο υλικών [49, 50]. Σημειώνεται ότι η βελτίωση των παραμέτρων δεν οφείλεται μόνο στις καλύτερες διηλεκτρικές ιδιότητες του συνδυασμού των υλικών, αλλά και στη βελτίωση της διεπιφάνειας ημιαγωγού/διηλεκτρικού.

Εκτός από τη στρατηγική των πολύ-υμενιακών στρωμάτων ως διηλεκτρικών, για την αύξηση της, συνήθως χαμηλής, διηλεκτρικής σταθεράς των πολυμερικών διηλεκτρικών, έχουν χρησιμοποιηθεί νανοσωματίδια με υψηλή διηλεκτρική σταθερά (π.χ. TiO_2) διεσπαρμένα στο πολυμερές [51]. Τα διηλεκτρικά αυτά κατατάσσονται στην κατηγορία των σύνθετων διηλεκτρικών. Ενώ με αυτήν τη μέθοδο μπορεί να αυξηθεί η διηλεκτρική σταθερά, άρα και να συσσωρευτεί μεγαλύτερος αριθμός φορτίων στον ημιαγωγό για την ίδια τάση πύλης, υπάρχει ένα μειονέκτημα, όμως, το οποίο έγκειται στη χειροτέρευση της ποιότητας της διεπιφάνειας, ειδικά αν αυξηθεί πολύ η συγκέντρωση των διεσπαρμένων νανοσωματιδίων στο πολυμερές [39].

3.4.4 Ηλεκτρολύτες ως διηλεκτρικά

Μια στρατηγική για τη μείωση της τάσης λειτουργίας των οργανικών τρανζίστορ είναι η χρήση ηλεκτρολυτών ως συστατικών του διηλεκτρικού πύλης. Οι ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν ιοντική αγωγιμότητα ενώ συνήθως ως προς τη ροή ηλεκτρονίων δρουν μονωτικά. Τα ηλεκτρολυτικά διηλεκτρικά μπορούν να προσφέρουν πολύ υψηλές χωρητικότητές (~10 $\mu F/cm^2$) καθώς και ευκαμψία του τελικού υλικού αφού μπορούν να συνδυαστούν πολύ καλά με πολυμερικά υλικά.

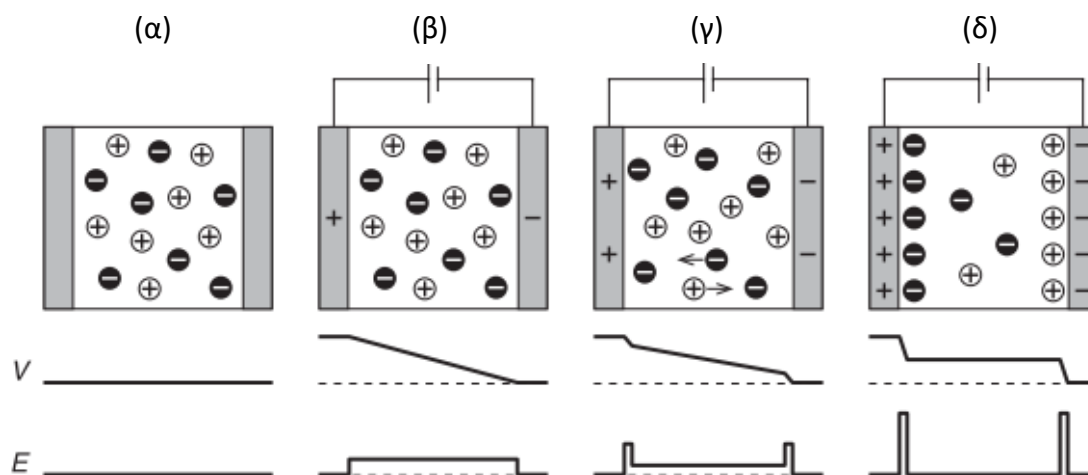
Το πρώτο οργανικό τρανζίστορ που παρουσιάστηκε το 1984 [52] χρησιμοποίησε υγρό ηλεκτρολύτη ως διηλεκτρικό υλικό πύλης. Λίγα χρόνια αργότερα, το 1987, η ίδια

ομάδα χρησιμοποίησε ηλεκτρολύτη σε στερεά κατάσταση (*solid-state electrolyte*) ως διηλεκτρικό πύλης [53, 54]. Από τότε έως σήμερα τα ηλεκτρολυτικά υλικά για χρήση ως συστατικά στο διηλεκτρικό πύλης σε οργανικά τρανζίστορ έχουν γίνει αντικείμενο ενδελεχούς έρευνας. Ενδεικτική είναι η ποικιλία των ηλεκτρολυτικών συστημάτων που έχουν χρησιμοποιηθεί και περιλαμβάνει πολυμερικούς ηλεκτρολύτες (*polymer electrolytes*) [55, 56], πόλυ-ηλεκτρολύτες (*polyelectrolytes*) [57, 58], ιοντικά υγρά (*ionic liquids*) [59, 60], ιοντικές γέλες (*ion gels*) [61-63] και ιοντικά διαλύματα (*ion solutions*) (εικόνα 3.6). Ως εκ τούτου, ο ρόλος των διεπιφανειακών φαινομένων μεταξύ μετάλλου/ηλεκτρολύτη είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την κατανόηση της λειτουργίας διατάξεων που έχουν μια ή περισσότερες τέτοιες διεπιφάνειες στη δομή τους. Τα τρανζίστορ που χρησιμοποιούν ηλεκτρολυτικά υλικά ως διηλεκτρικά πύλης ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, ο τρόπος λειτουργίας των οποίων θα αναλυθεί παρακάτω, τα *τρανζίστορ επίδρασης πεδίου* και *ηλεκτροχημικά τρανζίστορ*.

3.5 Τρόποι λειτουργίας των οργανικών τρανζίστορ με ηλεκτρολυτικό διηλεκτρικό

Χρησιμοποιώντας ένα συμβατικό διηλεκτρικό πύλης η μείωση του ηλεκτρικού δυναμικού κατά μήκος του διηλεκτρικού υμενίου είναι γραμμική και συνεπώς παράγεται ένα ομογενές ηλεκτρικό πεδίο ($E = -\frac{V}{d}$) σε όλη την έκταση του υλικού. Στην περίπτωση του ηλεκτρολυτικού διηλεκτρικού η ανακατανομή των ιόντων σχηματίζει τις ηλεκτρικές διπλοστοιβάδες και πρακτικά εκεί εντοπίζεται όλη η πτώση τάσης. Αντίστοιχα, συμβαίνει και για το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο είναι μηδενικό εντός του υλικού και μεγιστοποιείται κοντά στις διεπιφάνειες του διηλεκτρικού. Στην εικόνα 3.4 παρουσιάζεται σχηματικά η χρονική εξέλιξη εντός ηλεκτρολυτικού διηλεκτρικού, όταν αυτό είναι μέρος ενός πυκνωτή παράλληλων πλακών, από την κατάσταση ισορροπίας πριν την εφαρμογή τάσης στον πυκνωτή έως ότου επέλθει ισορροπία μετά την εφαρμογή τάσης στους οπλισμούς του πυκνωτή. Στην εικόνα 3.4β περιγράφεται η κατάσταση τη στιγμή που εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού στα άκρα του πυκνωτή. Η πτώση τάσης είναι αντίστοιχη ενός διηλεκτρικού χωρίς ιόντα στο εσωτερικού του και το ηλεκτρικό πεδίο είναι ομογενές εντός του διηλεκτρικού προωθώντας την ευθυγράμμιση των μόνιμων και επαγόμενων διπόλων με το ηλεκτρικό πεδίο. Πριν αρχίσουν τα ιόντα να αποκρίνονται στο ηλεκτρικό πεδίο το ηλεκτρολυτικό διηλεκτρικό συμπεριφέρεται όπως ένα συμβατικό διηλεκτρικό και η επαγόμενη πυκνότητα φορτίου στα ηλεκτρόδια είναι ανάλογη της ηλεκτρικής διαπερατότητας του υλικού. Στη συνέχεια το ηλεκτρικό πεδίο θα προκαλέσει την ανακατανομή των φορτίων εντός του ηλεκτρολύτη και υποθέτοντας ότι τα ιόντα δεν μπορούν να εισέλθουν στους οπλισμούς του πυκνωτή, τα θετικά ιόντα θα συσσωρευτούν στον αρνητικά φορτισμένο οπλισμό του πυκνωτή και αντίστοιχα τα αρνητικά ιόντα θα συσσωρευτούν στον θετικά φορτισμένο οπλισμό του πυκνωτή (εικόνα 3.4γ). Σε αυτή τη φάση σχηματίζονται οι *ηλεκτρικές διπλοστοιβάδες* (*Electric*

Double Layer, EDL) ή διπλοστοιβάδες *Helmholtz* στις διεπιφάνειες ηλεκτρολύτη/οπλισμού και περισσότερο φορτίο συσσωρεύεται στους οπλισμούς του πυκνωτή ενισχύοντας την πτώση τάσης κοντά στις διεπιφάνειες και παράλληλα μειώνοντας το ηλεκτρικό πεδίο εντός του ηλεκτρολύτη [64].

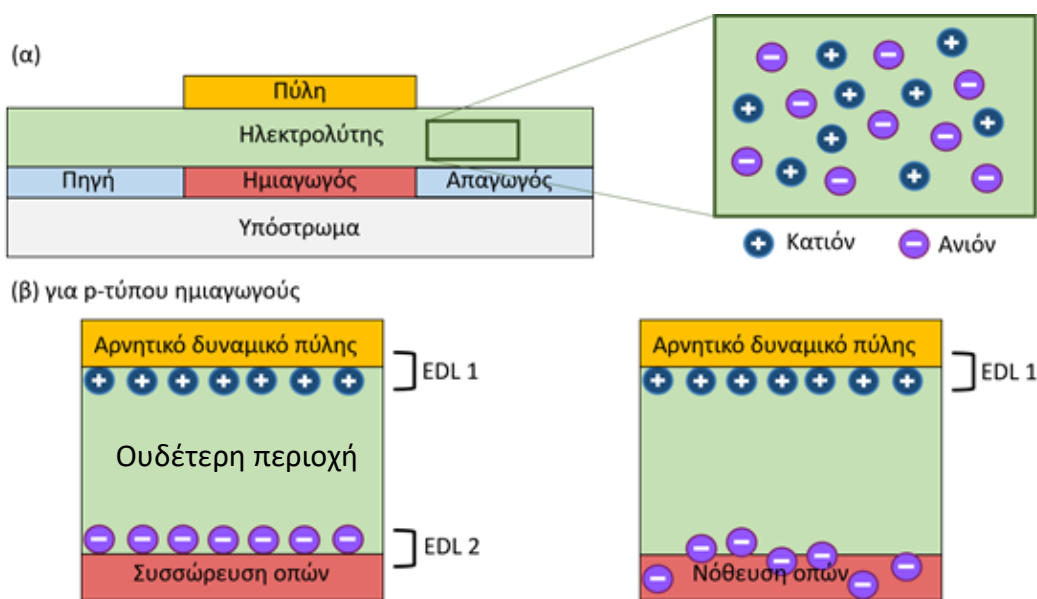


Εικόνα 3.4 Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής του φορτίου, του ηλεκτρικού δυναμικού (V) και του ηλεκτρικού πεδίου (E) εντός του ηλεκτρικού διηλεκτρικού σαν μέρος ενός πυκνωτή παράλληλων πλακών κατά τη διάρκεια της φόρτισής του. (α) τα ιόντα του ηλεκτρολύτη είναι τυχαία και ομογενώς κατανομημένα όταν δεν εφαρμόζεται τάση. Όταν εφαρμοστεί τάση στα άκρα του πυκνωτή τα ιόντα θα ανταποκριθούν στο ηλεκτρικό πεδίο και θα υπάρξει ανακατανομή τους. Η κατάσταση εντός του ηλεκτρολύτη (β) τη στιγμή εφαρμογής της τάσης (γ) κατά τη διάρκεια της ανακατανομής και (δ) σε κατάσταση ισορροπίας παρουσιάζεται στο σχήμα[65].

Μετά από ικανό χρονικό διάστημα επέρχεται η σταθερή κατάσταση όπου οι ηλεκτρικές διπλοστοιβάδες έχουν σχηματιστεί πλήρως. Ιδανικά, η πτώση τάσης συμβαίνει μόνο στις ηλεκτρικές διπλοστοιβάδες και συνεπώς εξαιτίας του μικρού πάχους (~ 1 nm) το ηλεκτρικό πεδίο γίνεται πολύ υψηλό κοντά στις διεπιφάνειες ($\sim 10^9$ V m⁻¹) και παράλληλα μηδενικό στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη.

Η εικόνα 3.5 δείχνει τους δύο διακριτούς τρόπους λειτουργίας που παρατηρούνται σε οργανικά τρανζίστορ με ηλεκτρολύτες ως κύρια συστατικά του διηλεκτρικού. Και στις δύο περιπτώσεις, η εφαρμογή τάσης στο ηλεκτρόδιο πύλης προκαλεί τα ιόντα από τον ηλεκτρολύτη να κινηθούν προς τη διεπιφάνεια πύλης/διηλεκτρικού για να εξουδετερώσουν το φορτίο της πύλης και ως εκ τούτου τη δημιουργία των ηλεκτρικών διπλοστοιβάδων. Η μόνη διαφορά με το παραπάνω παράδειγμα του επίπεδου πυκνωτή είναι ότι το ρόλο του ενός οπλισμού έχει τώρα ο ημιαγωγός, όπου το φορτίο του ηλεκτρολύτη θα αντισταθμιστεί με την επαγωγή φορτίων στο εσωτερικό του ημιαγωγού. Έτσι, τοπικά θα δημιουργηθεί, αντίστοιχα με την επάνω διεπιφάνεια, ένα τοπικό ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των συσσωρευμένων ιόντων του ηλεκτρολύτη και του ημιαγωγού. Οι ηλεκτρικές διπλοστοιβάδες στις δύο διεπιφάνειες μπορούν να ιδωθούν σαν δύο πυκνωτές παράλληλων πλακών

συνδεδεμένοι σε σειρά $\left(\frac{1}{C'_{\text{ηλεκτρολύτη}}} = \frac{1}{C'_{\text{EDL1}}} + \frac{1}{C'_{\text{EDL2}}}\right)$ όπου η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας (F/cm^2) κάθε διπλοστοιβάδας θα είναι $C' \approx \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}$ όπου d είναι το πάχος της διπλοστοιβάδας που απαιτείται για την εξουδετέρωση του φορτίου της πύλης, της τάξης του 1 nm. Εύκολα φαίνεται ότι η θεωρητική χωρητικότητα που αναμένεται κυμαίνεται μεταξύ 1-40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [66], που είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από συμβατικά διηλεκτρικά υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς [47, 67]. Επίσης, εξαιτίας του μικρού πάχους των διπλοστοιβάδων, η τιμή της έντασης των ηλεκτρικών πεδίων που σχηματίζονται κυμαίνονται μεταξύ 10^5 - 10^6 V/cm. Αυτός ο μηχανισμός συσσώρευσης φορτίου ονομάζεται επίσης *επίδρασης πεδίου* όπως και στα τρανζίστορ με συμβατικά διηλεκτρικά.



Εικόνα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση ενός οργανικού τρανζίστορ με ηλεκτρολυτικό διηλεκτρικό πύλης: (α) σε λειτουργία επίδρασης πεδίου (β) σε ηλεκτροχημικό τρόπο λειτουργίας.

Στη δεύτερη περίπτωση, αντί του σχηματισμού διπλοστοιβάδας μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ημιαγωγού, τα ιόντα του ηλεκτρολύτη εισχωρούν στον ημιαγωγό. Σε αυτήν την περίπτωση η διαδικασία φόρτισης του ημιαγωγού μπορεί να ιδωθεί σαν μία αντιστρεπτή ηλεκτροχημική αντίδραση κατά την οποία ο ημιαγωγός οξειδώνεται. Με τον όρο οξείδωση, σε αυτό το πλαίσιο, εννοείται η έγχυση φορέων από τα ηλεκτρόδια. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται επίσης ηλεκτροχημική νόθευση [68]. Τα τρανζίστορ που λειτουργούν με αυτόν το μηχανισμό για την αύξηση του ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής-απαγωγού ονομάζονται *οργανικά ηλεκτροχημικά τρανζίστορ (Organic Electrochemical Transistor, OECT)*.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ενώ στην πρώτη περίπτωση σχηματισμού διπλοστοιβάδων, η δομή στερεάς κατάστασης του ημιαγωγού δεν διαταράσσεται,

στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής νόθευσης, όπου τα ιόντα εισέρχονται στον ημιαγωγό και καταλαμβάνουν χώρο εντός του, η δομή του διαταράσσεται. Παρ' ότι η ηλεκτροχημική διαδικασία είναι αντιστρεπτή και με την αφαίρεση της τάσης τα ιόντα θα εξέλθουν του ημιαγωγού και θα γίνει πάλι ουδέτερος, δεν ισχύει το ίδιο με τις δομικές παραμορφώσεις που προκλήθηκαν από την κίνηση των ιόντων εντός του. Η επαναλαμβανόμενη διαδικασία νόθευσης/απονόθευσης του ημιαγωγού οδηγεί σταδιακά στην υποβάθμισή του.

Το ποιος από τους δύο μηχανισμούς θα κυριαρχήσει εξαρτάται κυρίως από την διαπερατότητα του ημιαγωγού στα ιόντα του ηλεκτρολύτη. Η διαπερατότητα του ημιαγωγού εξαρτάται σημαντικά από την κρυσταλλικότητά του. Οι κρυσταλλικοί ημιαγωγοί θεωρούνται γενικά μη-διαπερατοί, οι άμορφοι είναι, κατά κύριο λόγο, διαπερατοί και τέλος οι ημικρυσταλλικοί είναι μια ενδιάμεση κατάσταση. Εξαρτάται, επίσης, από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται από το ηλεκτρόδιο πύλης τη διάρκεια αυτού, καθώς, και από το μέγεθος των ιόντων που περιέχονται στον ηλεκτρολύτη και τη χημική τους φύση.

Εκτός από τις δύο ακραίες εκδοχές, έχει παρατηρηθεί σε τρανζίστορ που χρησιμοποιούν πολυμερικούς ηλεκτρολύτες η μετάβαση από τη λειτουργία επίδρασης πεδίου στον ηλεκτροχημικό τρόπο λειτουργίας [69, 70]. Για την αποφυγή ηλεκτροχημικού ντοπαρίσματος του ημιαγωγού, συνήθως, χρησιμοποιούνται πολύ-ηλεκτρολύτες. Μόρια δηλαδή που το ένα ιόν του ηλεκτρολύτη (θετικό ή αρνητικό) είναι μέρος της πολυμερικής αλυσίδας και άρα πρακτικά ακινητοποιημένο.

Ανεξάρτητα από το ποιος μηχανισμός τελικά θα επικρατήσει, η λειτουργία του τρανζίστορ εξαρτάται από την κίνηση των ιόντων του ηλεκτρολύτη. Επειδή ο χρόνος πόλωσης των ιόντων είναι μεγαλύτερος από τον χρόνο πόλωσης ενός συμβατικού διηλεκτρικού, η ταχύτητα εναλλαγής μεταξύ των δύο καταστάσεων του τρανζίστορ θα είναι μικρότερη. Η χαρακτηριστική τιμή που περιγράφει το ρυθμό πόλωσης ή το χρόνο σχηματισμού των διπλοστοιβάδων είναι το γινόμενο RC όπου, R η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και C η χωρητικότητα των διπλοστοιβάδων στις διεπιφάνειες. Χρειάζεται εδώ να σημειωθεί ότι, η αντίσταση του ημιαγωγού (R_s) είναι πολύ μικρότερη από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Για τη λειτουργία της διάταξης είναι επιθυμητή μια χαμηλή τιμή της σταθεράς RC γιατί υπονοεί ότι τα ιόντα του ηλεκτρολύτη είναι ευκίνητα και ο χρόνος που απαιτείται για το σχηματισμό των διπλοστοιβάδων είναι χαμηλός. Για τον ηλεκτρολύτη το γινόμενο RC μπορεί να γραφεί $RC = \frac{C'l}{\sigma}$, όπου C' η ειδική χωρητικότητα ($C' \approx \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}$, όπου, ϵ η σχετική διαπερατότητα του υλικού, ϵ_0 η διαπερατότητα του κενού και d το πάχος των διπλοστοιβάδων), l το πάχος του υμενίου και σ η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Για τυπικά ιοντικά υγρά οι τιμές του σ είναι $10^{-4} - 10^{-2}$ S/cm και του C' είναι ~ 10 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Συνεπώς, για ένα υμένιο με πάχος 1 μm ο χρόνος απόκρισης μπορεί να φτάσει τα 0,1 μs που σημαίνει ότι ένα τρανζίστορ θα μπορούσε να φτάσει σε συχνότητα

λειτουργίας τα 10 MHz. Επιπλέον, η στατική χωρητικότητα του ηλεκτρολύτη είναι ανεξάρτητη από το πάχος του υμενίου επιτρέποντας έτσι τη χρήση υμενίων με μεγάλο πάχος χωρίς να απαιτείται αύξηση στην τάση λειτουργίας του τρανζίστορ. Αυτή η ιδιότητα των ηλεκτρολυτών είναι σημαντική για την κατασκευή διατάξεων σε μεγάλη κλίμακα καθώς επιτρέπει τη χρήση τεχνικών όπως πχ. roll-to-roll και τεχνικές εκτύπωσης, αφού μικρές διακυμάνσεις στο πάχος του διηλεκτρικού δεν θα επηρεάσουν την τιμή της χωρητικότητας [71].

3.6 Ηλεκτρολυτικά υλικά για χρήση σε οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζεται μια επισκόπηση των διαφορετικών τύπων στερεών ηλεκτρολυτικών υλικών που έχουν αναπτυχθεί για τη χρήση σε οργανικά τρανζίστορ υψηλών επιδόσεων. Τα κρίσιμα χαρακτηριστικά αυτής της ομάδας υλικών περιλαμβάνουν: α) την υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, β) μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρο που μπορεί να διατηρηθεί για υψηλές τάσεις πύλης και γ) διατήρηση της ακεραιότητας της στερεής κατάστασης για πρακτικές εφαρμογές συσκευών.

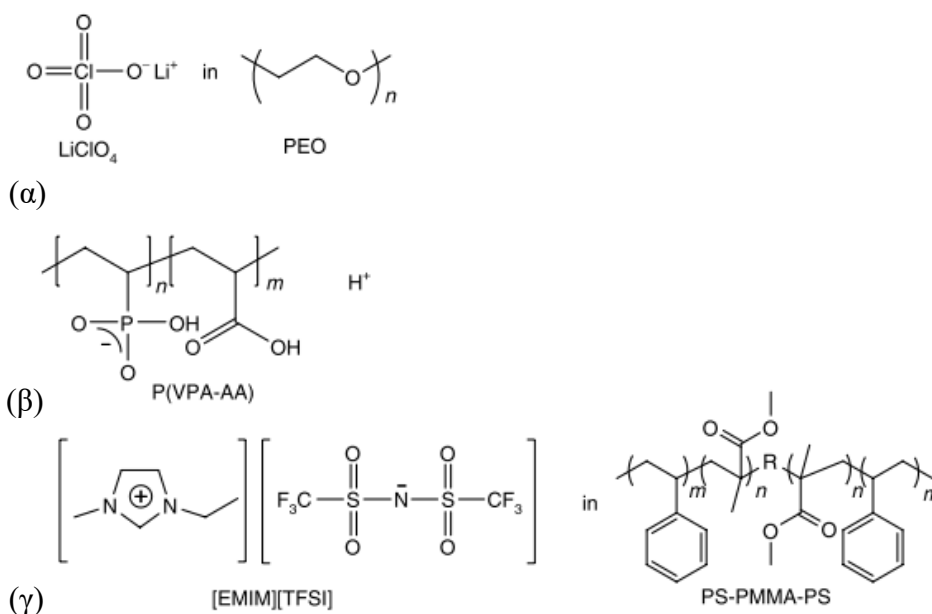
3.6.1 Πολυμερικοί ηλεκτρολύτες

Με τον όρο πολυμερικοί ηλεκτρολύτες εννοείται μια πολυμερική μήτρα η οποία περιέχει διαλυμένα ένα ή περισσότερα άλατα. Συνδυάζουν ιδιότητες όπως καλή ιοντική αγωγιμότητα, απουσία διαλύτη, μικρό βάρος, διαφάνεια, ευκαμψία, μεγάλο ηλεκτροχημικό παράθυρο και εύκολη κατεργασιμότητα [72, 73]. Οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες είναι πολύ διαδεδομένοι σε συστήματα μπαταριών ιόντων λιθίου.

Παραδείγματα πολυμερικών μητρών που έχουν χρησιμοποιηθεί περιλαμβάνουν τον πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (poly(methacrylic methacrylate), PMMA), το πόλυ(αιθυλενοξειδίο)(poly(ethylene oxide), PEO) και το πολυ(βινυλοχλωρίδιο) (poly(vinyl chloride), PVC). Αντίστοιχα άλατα που έχουν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτες περιλαμβάνουν το LiClO_4 και το $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ με την ιοντική αγωγιμότητα να κυμαίνεται μεταξύ 10^{-5} - 10^{-4} S/cm [74, 75].

Ο περισσότερο διαδεδομένος πολυμερικός ηλεκτρολύτης βασίζεται στη χρήση του PEO υψηλού μοριακού βάρους με το άλας LiClO_4 (εικόνα 3.6α) και έχει χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με οργανικούς μονοκρυσταλλούς [56, 76], και λεπτά υμένια μικρών μορίων [77, 78] και πολυμερικών ημιαγωγών [68, 79-81]. Η ιδιαιτερότητα αυτού του συστήματος προκύπτει από την κινητικότητα της αλυσίδας του PEO εξαιτίας του πολύ χαμηλού T_g ($T_g = -60$ °C) σε συνδυασμό με την αλληλεπίδραση των θέσεων οξυγόνου με το άλας, όπου ενισχύουν την ιοντική αγωγιμότητα. Η ευκινησία των πολυμερικών αλυσίδων, ή η χαμηλή ακαμψία τους

καθώς και η απουσία κρυσταλλικότητας, είναι κεντρικής σημασία για την ενίσχυση της ιοντικής αγωγιμότητας του συστήματος.



Εικόνα 3.6 Τρία διαφορετικά είδη διηλεκτρικών με ηλεκτρολύτες. (α) άλας διαλυμένο σε πολυμερική μήτρα, συνήθως αναφέρεται ως πολυμερικός ηλεκτρολύτης. (β) Το ανιόν είναι μέρος του μονομερούς, συνήθως αναφέρεται ως πολυηλεκτρολύτης. (γ) ιοντικό υγρό διαλυμένο σε συμπολυμερές, το αποτέλεσμα είναι ιοντική γέλη.

Μια προσέγγιση για την μείωση του T_g του πολυμερούς-μήτρα είναι η αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος, ή η προσθήκη πλαστικοποιητών ή άλλων νανοσωματιδίων [82-84]. Επίσης, η δημιουργία σταυροδεσμών [85], ή η ανάμιξη της πολυμερικής μήτρας με ένα δεύτερο πολυμερές μπορεί επίσης να δράσει ενισχυτικά στην ιοντική αγωγιμότητα, όπως στην περίπτωση του PEO με το PMMA, όπου το δεύτερο με την άμορφη δομή του καταστέλλει την κρυστάλλωση του PEO [86, 87].

Συνολικά, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυμερική μήτρας και του προστιθέμενου άλατος σε φυσικό (π.χ. μέγεθος ιόντων, ποσοστό ανάμιξης, κρυσταλλικότητα μήτρας) και χημικό επίπεδο (αλληλεπιδράσεις με χημικές ομάδες της μήτρας) καθορίζει δραστικά την ιοντική αγωγιμότητα, τη χημική σταθερότητα και της τελικές μηχανικές ιδιότητες του υμενίου.

3.6.2 Πολυ-ηλεκτρολύτες

Με τον όρο πολυ-ηλεκτρολύτες εννοείται η ομάδα των πολυμερικών διηλεκτρικών υλικών όπου μία ηλεκτρολυτική ομάδα είναι μέρος της επαναλαμβανόμενης μονάδας (μονομερούς) του πολυμερούς (εικόνα 3.6β). Ο ηλεκτρολύτης δίσταται όταν το πολυμερές προστεθεί στον κατάλληλο διαλύτη (νερό ή άλλο) και η πολυμερική αλυσίδα αποκτά ηλεκτρικό φορτίο. Με τον τρόπο αυτόν το ένα από τα

δύο ιοντικά είδη (αρνητικό ή θετικό) καθίσταται πρακτικά ακίνητο. Το αντισταθμιστικό ιόν είναι ελεύθερο να κινηθεί στον όγκο του υλικού και χρησιμοποιείται σε κατάλληλο συνδυασμό με τον οργανικό ημιαγωγό (p ή n τύπου) για την επαγωγή φορτίων. Ο Berggren et al. χρησιμοποίησε πολύ-ανιοντικούς ηλεκτρολύτες, όπου το αντισταθμιστικό ιόν ήταν το πρωτόνιο, ως διηλεκτρικό πύλης σε οργανικά τρανζίστορ [57, 88-90].

3.6.3 Ιοντικές γέλες

Οι ιοντικές γέλες είναι μια ομάδα υλικών που προκύπτουν από την προσθήκη, συνήθως, συμπολυμερών (πχ. PS-PMMA-PS) ή γελοποιητών [91] σε ιοντικά υγρά ώστε να αποκτήσουν μηχανικές ιδιότητες για πρακτικές εφαρμογές των οργανικών τρανζίστορ (εικόνα 3.6γ). Τα ιοντικά υγρά είναι οργανικά άλατα που κατά βάση αποτελούνται από αζωτούχα κατιόντα και οργανικά ή ανόργανα ανιόντα με τυπικές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας έως και 10^{-2} S/cm καθώς και μεγάλα ηλεκτροχημικά παράθυρα [92, 93]. Με την μετατροπή των ιοντικών υγρών σε ιοντικές γέλες η ιοντική αγωγιμότητα μειώνεται περίπου κατά μία τάξη μεγέθους.

Η υψηλή τιμή ιοντικής αγωγιμότητας συνεισφέρει σημαντικά στη γρήγορη πόλωση του ηλεκτρολύτη καθώς και στην υψηλή χωρητικότητα των σχηματιζόμενων διπλοστοιβάδων [61].

Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ στην περίπτωση των πολυμερικών ηλεκτρολυτών το άλας προστίθεται σε μια πολυμερική μήτρα, στην περίπτωση των ιοντικών γελών το πολυμερές προστίθεται στο άλας σε πολύ μικρό ποσοστό με αποτέλεσμα τη διατήρηση της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας της υγρής κατάστασης, εις βάρος όμως των καλύτερων μηχανικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων που αφορούν τις διεργασίες για σχηματισμό υμενίων.

3.7 Επαφή μετάλλου-ημιαγωγού: ο ρόλος των ηλεκτροδίων έγχυσης φορτίου

Οι φορείς στο αγώγιμο κανάλι που σχηματίζεται από την κατάλληλη εφαρμογή τάσης στην πύλη του τρανζίστορ προέρχονται από την έγχυση που πραγματοποιείται από το ηλεκτρόδιο πηγής. Για τρανζίστορ n-τύπου εγχέονται ηλεκτρόνια από το επίπεδο Fermi του ηλεκτροδίου στο επίπεδο LUMO του ημιαγωγού, ενώ σε τρανζίστορ p-τύπου εγχέονται οπές από το επίπεδο Fermi του ηλεκτροδίου στο επίπεδο HOMO του ημιαγωγού. Σε αντίθεση με τα τρανζίστορ κρυσταλλικού πυριτίου βασίζονται, με λίγες εξαιρέσεις [94-96], στην απευθείας επαφή μετάλλου-ημιαγωγού χωρίς καθόλου ελεγχόμενη νόθευση.

Η επαφή μετάλλου – ημιαγωγού συμπεριφέρεται όπως ένας φραγμός Mott-Schottky όπου το ύψος του φραγμού δίνεται από τη διαφορά μεταξύ του έργου εξόδου του

μετάλλου (Φ_M) και του επιπέδου HOMO ή LUMO του ημιαγωγού, ανάλογα με το είδος των φορέων που θα εισαχθούν στον ημιαγωγό, οπές ή ηλεκτρόνια [97]. Γενικά αναμένεται μια καλή ωμική επαφή όταν η ενέργεια Fermi του μετάλλου είναι κοντά ($< 0,3$ eV) στο HOMO (LUMO για ηλεκτρόνια) του ημιαγωγού ή αλλιώς, όταν το έργο εξόδου του μετάλλου είναι περίπου ίσο με την ενέργεια ιοντισμού του ημιαγωγού (ίσο με την ηλεκτρονιακή συγγένεια για ηλεκτρόνια). Αλλιώς, ο φραγμός δυναμικού που σχηματίζεται έχει σαν αποτέλεσμα μη-ωμικά χαρακτηριστικά επαφής και την εισαγωγή επιπλέον αντίστασης στο κύκλωμα του τρανζίστορ, την *αντίσταση επαφής* (*contact resistance*). Για παράδειγμα, οι ομάδα του Burgi et al. έδειξε ότι το έργο εξόδου του χρυσού ($\varphi = 5,1$ eV) είναι αρκετά ευθυγραμμισμένο με την ενέργεια ιοντισμού(επίπεδο HOMO) του ημιαγωγού P3HT (4,8 eV), με αποτέλεσμα την πολύ χαμηλή αντίσταση επαφής, ενώ για ηλεκτρόδια χαλκού ($\varphi = 4,7$ eV) η αντίσταση επαφής ήταν τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη και για ηλεκτρόδια αλουμινίου ($\varphi = 4,0$ eV) δεν παρατηρούνταν καν έγχυση φορτίου [98].

3.7.1 Ορισμός της ωμικής επαφής

Επισκοπώντας ένα OFET από το ηλεκτρόδιο της πηγής μέχρι το ηλεκτρόδιο του απαγωγού επισημαίνεται ότι συμβαίνουν τα εξής: (1) φορείς εγχέονται από την πηγή στο κανάλι του ημιαγωγού, (2) μεταφέρονται μέσω αυτού σε όλο το μήκος του και (3) εξάγονται από το ηλεκτρόδιο του απαγωγού. Αυτή η διεργασία μπορεί να περιγραφεί χοντρικά σαν ένα κύκλωμα με τρεις αντιστάσεις σε σειρά. Οι αντιστάσεις που σχετίζονται με την έγχυση και την εξαγωγή των φορέων μπορούν να ομαδοποιηθούν στην αντίσταση επαφής (R_C) ενώ η αντίσταση που σχετίζεται με τη διάσχιση του καναλιού ονομάζεται $R_{Channel}$. Για να θεωρούνται οι επαφές πηγής/απαγωγού ωμικές θα πρέπει να ισχύει $R_C \ll R_{Channel}$. Εάν οι επαφές είναι ωμικές, ουσιαστικά, το ρεύμα που μπορεί να διασχίσει το κανάλι δεν περιορίζεται από τις επαφές. Με άλλα λόγια, δεν εμφανίζεται φαινόμενο λαιμού φιάλης (bottleneck) από τις επαφές. Αυτό συνεπάγεται ότι ακόμα και αν η τιμή της R_C είναι υψηλή μεν αλλά δεν περιορίζει τη ροή του ρεύματος στο κανάλι (γιατί είναι αρκετά μικρότερη από την αντίσταση $R_{Channel}$), τότε οι επαφές μπορούν να θεωρηθούν και πάλι ωμικές. Ο ορισμός αυτός υπονοεί ότι επαφές που λειτουργούν ωμικά για δεδομένο μήκος (L) καναλιού του τρανζίστορ μπορεί να πάψουν να είναι ωμικές για μικρότερα μήκη L , αφού η αντίσταση του καναλιού εξαρτάται γραμμικά από τη διάσταση του μήκους ($R_{Channel} \sim L$) (για δεδομένες τάσεις λειτουργίας). Αυτό συμβαίνει γιατί με τη σμίκρυνση του καναλιού η αντίσταση $R_{Channel}$ μικραίνει και γίνεται συγκρίσιμη με την αντίσταση επαφής, χαμηλώνοντας το όριο μέχρις το οποίο η τιμή της αντίστασης επαφής έχει μια αποδεκτή τιμή. Επίσης, η τιμή της αντίστασης

επαφής θα πρέπει να παραμένει μικρή όταν η $R_{Channel}$ ελαχιστοποιείται, δηλαδή όταν εφαρμόζεται υψηλή τάση στην πύλη [99].

Χρειάζεται σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι στην περίπτωση που η δομή είναι κλιμακωτού τύπου (staggered) (βλ. εικόνα 3.2β, δ) οι οπές που εγχέονται από το ηλεκτρόδιο απαιτείται να διατρέξουν τον όγκο του ημιαγωγού έως ότου φτάσουν στο κανάλι. Εμφανίζεται έτσι μία επιπρόσθετη αντίσταση η οποία έχει ονομαστεί αντίσταση πρόσβασης (access resistance) και σχετίζεται άμεσα με το πάχος του ημιαγωγίου υμενίου.

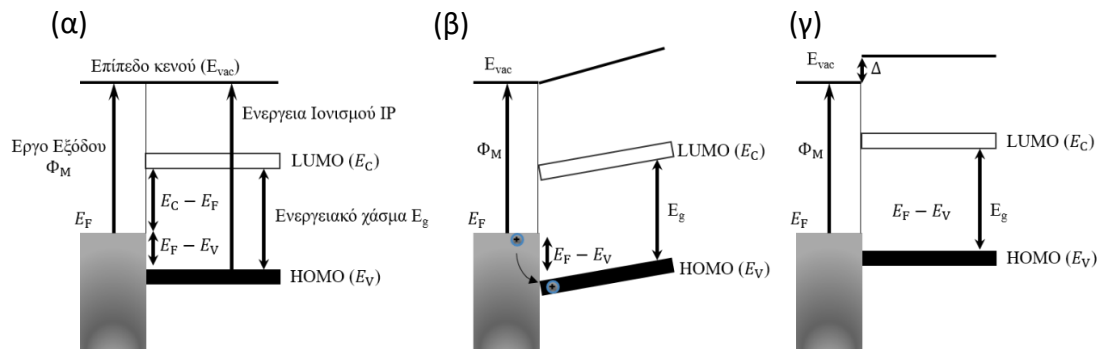
Σε κάθε περίπτωση, παράγοντας κλειδί για την επίτευξη χαμηλών τιμών αντίστασης επαφής είναι η ενεργειακή ευθυγράμμιση των υλικών μετάλλου/ημιαγωγού στη διεπαφή τους που επιτυγχάνεται με την κατάλληλη επιλογή υλικών ή/και την χημική επεξεργασία της επιφάνειας των ηλεκτροδίων (π.χ. πλάσμα οξυγόνου) ή/και τη χρήση μονοστρωματικών υμενίων (SAM layers).

3.7.2 Η προέλευση της αντίστασης επαφής

Στην εικόνα 3.7α φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα της επαφής μετάλλου ημιαγωγού. Το διάγραμμα αυτό υποθέτει ότι ισχύει ο κανόνας Mott-Schottky, ότι δηλαδή το ενεργειακό επίπεδο κενού του μετάλλου και του ημιαγωγού είναι ευθυγραμμισμένα. Το αποτέλεσμα αυτής της υπόθεσης είναι μια εύκολη εκτίμηση της διαφοράς μεταξύ της ενέργειας Fermi του μετάλλου και της ζώνης σθένους (ή αγωγιμότητας) του ημιαγωγού. Για παράδειγμα, η απόκλιση της ζώνης σθένους με την ενέργεια Fermi, $E_F - E_V$, είναι η διαφορά μεταξύ του έργου εξόδου του μετάλλου και του δυναμικού ιοντισμού του ημιαγωγού, $\Phi_M - IP = E_F - E_V$. Συνεπώς, αυτή η απόκλιση είναι και μια καλή εκτίμηση του φραγμού δυναμικού των οπών κατά την κίνησή τους από το μέταλλο στον ημιαγωγό. Όπως φαίνεται στην εικόνα 3.7β, εφαρμόζοντας μια θετική τάση στο μέταλλο σε σχέση με τον ημιαγωγό μπορεί να καταλήξει σε έγχυση οπών (μέσω θερμοϊονικής εκπομπής) στη ζώνη σθένους αν μπορεί να υπερπηδηθεί ο φραγμός δυναμικού $E_F - E_V$. Αντίστοιχα μπορεί να συμβεί και για έγχυση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας αν το μέταλλο πολωθεί αρνητικά. Γίνεται προφανές, λοιπόν, ότι η διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού έχει κρίσιμο ρόλο στα χαρακτηριστικά της μεταφοράς φορτίου της επαφής.

Στην πραγματικότητα όμως, οι διεπιφάνειες μετάλλου-οργανικού ημιαγωγού, δεν ακολουθούν τον κανόνα Mott-Schottky και η ηλεκτρονική δομή είναι σημαντικά πιο περίπλοκη από την απεικόνιση του σχήματος 3.7α. Συχνά, η εμφάνιση ενός διπόλου

(Δ) είναι υπεύθυνη για τη μετατόπιση του επιπέδου ενέργειας κενού του ημιαγωγού σε σχέση με το μέταλλο όπως φαίνεται στην εικόνα 3.7γ.



Εικόνα 3.7 (α) Απλό ενεργειακό διάγραμμα που υποθέτει ότι ο κανόνας Mott-Schottky ισχύει και τα ενεργειακά επίπεδα κενού των δύο υλικών είναι ευθυγραμμισμένα. (β) Η εφαρμογή θετικής τάσης στο μέταλλο μπορεί να εγχύσει οπές στον ημιαγωγό μέσω θερμιονικής εκπομπής. (γ) Μετατόπιση του ενεργειακού επιπέδου του κενού εξαιτίας της εμφάνισης επιφανειακού διπόλου Δ .

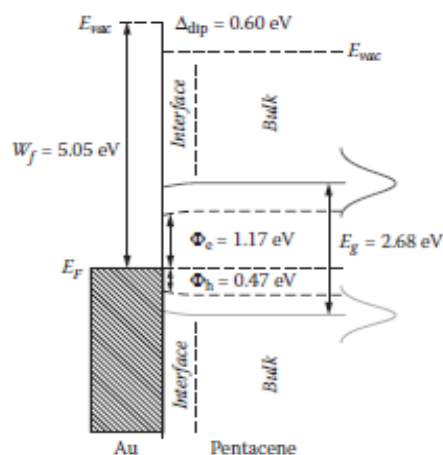
Η εμφάνιση των επιφανειακών διπόλων οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως η μετάφορα φορτίου που συντελείται κατά την ευθυγράμμιση των ενεργειών Fermi των δύο υλικών, μείωση του έργου εξόδου του μετάλλου ή κατά την προσρόφηση (φυσική ή χημική) του οργανικού ημιαγωγού από το μέταλλο ή τη δημιουργία νέων κατειλημμένων καταστάσεων εντός του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού (mid-gap levels) στη διεπιφάνεια [100, 101]. Ενώ η κατεύθυνση του διπόλου Δ μπορεί να γίνει με ποιοτικό τρόπο, ο ακριβής ποσοτικός προσδιορισμός είναι ένα δύσκολο υπολογιστικό πρόβλημα. Ο φραγμός δυναμικού (για οπές) γίνεται πλέον:

$$E_F - E_V = \Phi_M - IP \pm \Delta \quad (3.2)$$

Όπου το πρόσημο του Δ δείχνει την κατεύθυνση του διπόλου. Πειραματικά ο προσδιορισμός του Δ γίνεται με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS) ή με αντίστροφη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων (IPES). Αυτές οι τεχνικές επιτρέπουν τον προσδιορισμό του ενεργειακού επιπέδου HOMO και LUMO αντίστοιχα σε σχέση με το επίπεδο της ενέργειας Fermi του μετάλλου και της παρουσίας ή μη του διπόλου Δ .

Επειδή, όπως ειπώθηκε, το μοντέλο Mott-Schottky δεν προσφέρει μια πλήρη περιγραφή της διεπιφάνειας μετάλλου – οργανικού ημιαγωγού, έχουν προταθεί εναλλακτικά μοντέλα που περιλαμβάνουν το θερμικά ενισχυόμενο φαινόμενο σήραγγας από το μέταλλο σε εντοπισμένες θέσεις στον ημιαγωγό [102], φαινόμενο σήραγγας σε πολारονικά επίπεδα [103], θερμικά ενισχυόμενη έγχυση φορέων σε ενεργειακά άτακτα διηλεκτρικά συστήματα ή διαχυτικά περιορισμένη θερμιονική

εκπομπή [104]. Για την περιγραφή φαινομένων που παρατηρούνται πειραματικά, συχνά, χρειάζονται προσεγγίσεις με βάση περισσότερα του ενός μοντέλα [105, 106].



Εικόνα 3.8 Ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας χρυσού-πεντακένιου. Ο σχηματισμός διεπιφανειακού διπόλου έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση του επιπέδου κενού κατά 0,6 eV. Στο διάγραμμα φαίνεται επίσης το εύρος των ζώνων HOMO και LUMO οι οποίες παρουσιάζονται ως γκαουσιανές κατανομές. Ο φραγμός δυναμικού για τις οπές καθορίζεται από τη διαφορά του επιπέδου Fermi του μετάλλου και της άκρης του επιπέδου HOMO, ενώ η ελαφριά συρρίκνωση του ενεργειακού χάσματος κοντά στη διεπαφή οφείλεται σε φαινόμενα πόλωσης από το μέταλλο. (αναδημοσίευση από Amy F., Chan C. και Kahn A., *Organic Electronics*, 2005,6,85-91)

Για να γίνει κατανοητή η περιπλοκότητα αυτής της διεπιφάνειας παρουσιάζεται στην εικόνα 3.8 το ενεργειακό διάγραμμα της επαφής Au/πεντακένιου όπου ο φραγμός για τις οπές (ϕ_b) είναι 0,47 eV ενώ θεωρητικά το επίπεδο HOMO του πεντακένιου και το έργο εξόδου του χρυσού διαφέρουν λιγότερο από 0,2 eV. Παρόλο, λοιπόν, που από τα πειραματικά αποτελέσματα θα αναμένονταν μη ωμικά χαρακτηριστικά για την επαφή, στην πραγματικότητα, ο χρυσός είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται ευρύτατα για την δημιουργία ωμικών επαφών και με το πεντακένιο αλλά και άλλους οργανικούς ημιαγωγούς, ιδιαίτερα p-τύπου [97]. Το αποτέλεσμα αυτό καταδεικνύει δύο γεγονότα:

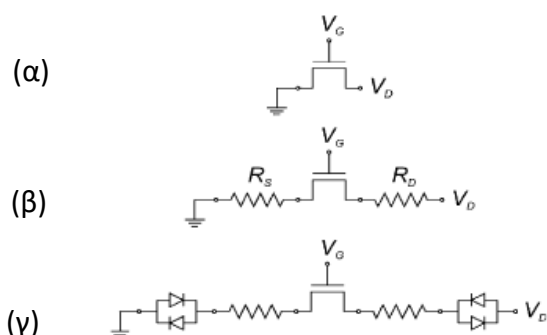
α) Ότι τα φαινόμενα μεταφοράς στη διεπιφάνεια μετάλλου-οργανικού ημιαγωγού καθορίζονται εν μέρει από την ύπαρξη φραγμών δυναμικού. Παράγοντες όπως η δομική αταξία ημιαγωγού ή και η ακάθαρτη επιφάνεια του μετάλλου κοντά στη διεπαφή έχουν επίσης σημαντική επίδραση είτε θετική είτε αρνητική. Έχει δειχθεί ότι μπορεί να αξιοποιηθεί αυτό το φαινόμενο, εισάγοντας εσκεμμένα δίπολα στην επιφάνεια του μετάλλου, για να βελτιωθεί η έγχυση φορτίου στον ημιαγωγό, για παράδειγμα, με χρήση αυτοοργανούμενων μονοστρωματικών υμενίων (Self-assembled monolayers – SAM) [107, 108].

β) Ο μηχανισμός έγχυσης φορτίου δεν περιγράφεται από την απλή θερμιοκτική εκπομπή, όπου οι φορείς για να εισαχθούν στο υλικό πρέπει να υπερπηδήσουν το φραγμό δυναμικού. Αντίθετα, όταν το διεπιφανειακό ηλεκτρικό πεδίο γίνεται πολύ

ισχυρό δύναται να εμφανίζεται το φαινόμενο σήραγγας, μειώνοντας ουσιαστικά τον φραγμό, ή ακόμα να εμφανίζονται λόγω της φύσης των οργανικών ημιαγωγών, ενεργειακές καταστάσεις εντός του ενεργειακού χάσματος και να διευκολύνουν έτσι την έγχυση του φορτίου.

3.7.3 Η αντίσταση επαφής μακροσκοπικά

Η αντίσταση επαφής μπορεί να μετρηθεί σαν η πτώση τάσης στα ηλεκτρόδια με μεθόδους όπως η Kelvin probe [98], η μέτρηση τεσσάρων σημείων [109] ή μετρώντας την αντίσταση διατάξεων τρανζίστορ με διαφορετικά μήκη καναλιού και προεκτείνοντας την καμπύλη σε μηδενικό μήκος καναλιού (transfer line method) [110, 111]. Ανάλογα με την ενδογενή ευκινησία του ημιαγωγού, το μήκος του καναλιού και την τάση πύλης, η αντίσταση επαφής μπορεί να γίνει τόσο σημαντική που να επικυριαρχήσει στα τελικά χαρακτηριστικά της διάταξης [100, 112, 113]. Ιδιαίτερο αντίκτυπο μπορεί να έχει στη γραμμική περιοχή του τρανζίστορ καθώς σημαντικό μέρος της εφαρμοζόμενης τάσης θα πέφτει στην επαφή μετάλλου-ημιαγωγού και όχι κατά μήκος του καναλιού, όπως θα αναμένετο. Η υψηλή τιμή μη ωμικής αντίστασης τυπικά εμφανίζεται στις χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου του τρανζίστορ αρχικά σαν ασθενής και στη συνέχεια σαν υπερ-γραμμική αύξηση του ρεύματος στην, κατά τα άλλα, αναμενόμενη γραμμική περιοχή της χαρακτηριστικής καμπύλης (Εικόνα 3.9).



Εικόνα 3.9 Ισοδύναμο κύκλωμα τρανζίστορ λεπτών υμενίων όπου απεικονίζεται: (α) Το ισοδύναμο κύκλωμα του TFT, (β) οι αντιστάσεις επαφής όταν αυτές είναι ωμικές και (γ) όταν οι αντιστάσεις επαφής είναι μη-ωμικές.

Επιπλέον, η αντίσταση επαφής επηρεάζεται σημαντικά και από την αρχιτεκτονική της διάταξης όπως αναφέρθηκε στην παραπάνω ενότητα. Από μορφολογικής άποψης του ημιαγωγού οι διακυμάνσεις στην αταξία του υλικού κοντά στην περιοχή των ηλεκτροδίων θα επηρεάσει την κατανομή των διαθέσιμων θέσεων για τον φορέα που θα μεταπηδήσει από το ηλεκτρόδιο [13] και υπό περιπτώσεις μπορεί να επηρεάσει θετικά ή αρνητικά την ενεργειακή ευθυγράμμιση της διεπαφής. Στον Πίνακα 3.1 δείχνονται υλικά που χρησιμοποιούνται πιο συχνά για την κατασκευή ηλεκτροδίων πηγής απαγωγού με το αντίστοιχο έργο εξόδου για το κάθε υλικό.

Πίνακας 3.1 Ενδεικτικές τιμές του έργου εξόδου για διάφορα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται σε διατάξεις OFET [114].

Υλικό ηλεκτροδίου	Έργο εξόδου (eV)
Al	3,7
Ni	4,6
Mo	4,6
Cu	4,6
ITO	4,7
NiO _x	5,2
Au	4,8

3.8 Λειτουργία και χαρακτηρισμός των οργανικών τρανζίστορ

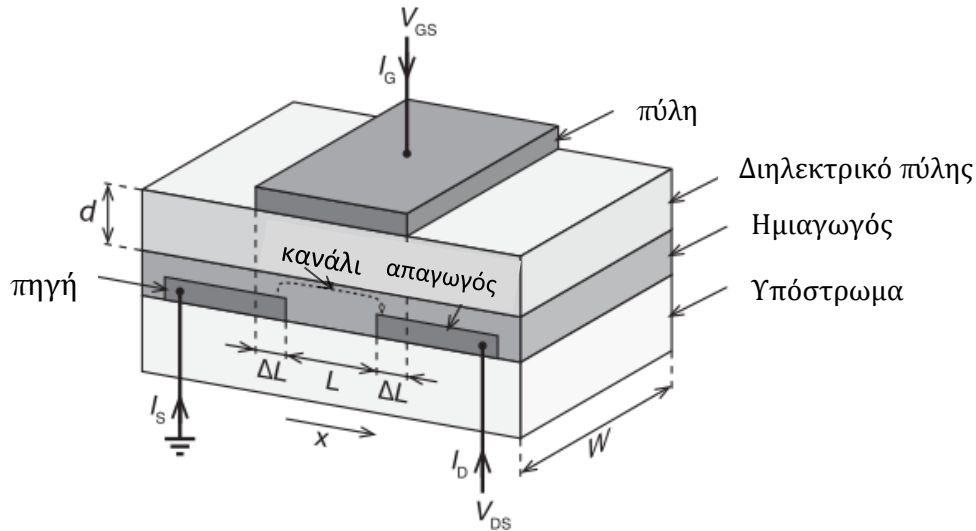
Σε αυτή την ενότητα θα αναλυθούν οι βασικές αρχές λειτουργίας των οργανικών τρανζίστορ επίδρασης πεδίου και στη συνέχεια θα εξαχθούν σημαντικές ηλεκτρικές παράμετροι των μετρήσεών τους, όπως η ευκινήσια των φορέων, ο λόγος On/Off, και η τάση κατωφλίου.

Η θεμελιώδης λειτουργία ενός τρανζίστορ είναι η διαμόρφωση της ροής του ρεύματος μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, μεταλλικού χαρακτήρα, που ιδανικά δημιουργούν ωμική επαφή με τον ημιαγωγό με τον οποίο εφάπτονται. Η διαμόρφωση λαμβάνει χώρα ελέγχοντας την τάση στο τρίτο ηλεκτρόδιο το οποίο παραμένει απομονωμένο από τον ημιαγωγό μέσω του διηλεκτρικού στρώματος. Οι δύο ωμικές επαφές ονομάζονται πηγή (*source, S*) και απαγωγός ή υποδοχή (*drain, D*) και το τρίτο ηλεκτρόδιο ονομάζεται πύλη (*gate, G*).

Ουσιαστικά ένα τρανζίστορ λεπτών υμενίων λειτουργεί όπως ένας πυκνωτής παράλληλων πλακών. Όταν εφαρμόζεται τάση στο ένα ηλεκτρόδιο (πύλη) συσσωρεύεται στο άλλο ηλεκτρόδιο (ημιαγωγός) χωρητικό φορτίο, ίσο, αλλά αντίθετου προσήμου. Στην πλευρά του ημιαγωγού αυτό το φορτίο σχηματίζει ένα αγωγίμο κανάλι. Η αγωγιμότητα του καναλιού είναι ανάλογη της ποσότητας του φορτίου και ανάλογη της τάσης που εφαρμόστηκε στο ηλεκτρόδιο της πύλης.

Τα ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού χρησιμοποιούνται για την παροχή μιας βαθμίδας δυναμικού, ικανής να κινήσει το χωρητικό φορτίο που έχει επαχθεί στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/διηλεκτρικού, δηλαδή στο κανάλι (εικόνα 3.10). Η απόσταση που διαχωρίζει τα δύο ηλεκτρόδια ορίζει το μήκος του καναλιού (L), και το πλάτος των ηλεκτροδίων ορίζει το πλάτος του καναλιού (W). Ο λόγος W/L συνήθως είναι πάνω από 20 και φτάνει έως μερικές χιλιάδες. Ο μεγάλος λόγος συνεισφέρει στην

ομογένεια του ηλεκτρικού πεδίου και την μείωση των μη ομογενών περιοχών στις κατασκευαστικές ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν στις άκρες των ηλεκτροδίων.



Εικόνα 3.10 Σχηματική αναπαράσταση ενός τρανζίστορ κατασκευασμένο από λεπτά υμένια (Thin Film Transistor, TFT) με πλάτος καναλιού W , μήκος L και παρασιτική επικάλυψη πύλης ΔL . Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τη ροή του φορτίου εντός του καναλιού.

Η τιμή το ρεύματος που διαρρέει το κανάλι (I_{DS}) ελέγχεται μέσω της τάσης πύλης (V_{GS}) και της τάσης πηγής – απαγωγού (V_{DS}). Εφαρμόζοντας τάση $V_{GS} \gg V_{DS}$ στο ηλεκτρόδιο απαγωγού, και έχοντας το ηλεκτρόδιο πηγής γειωμένο, το ρεύμα που διαρρέει το αγώγιμο κανάλι ακολουθεί το νόμο του Ohm. Συνεπώς το ρεύμα στο κανάλι είναι ανάλογο της τάσης πύλης και της τάσης απαγωγού. Η περιοχή αυτή λειτουργίας του τρανζίστορ ονομάζεται γραμμική περιοχή (*linear regime*). Όταν η τάση απαγωγού αυξάνεται και πλησιάζει την τάση πύλης, $V_{DS} \geq V_{GS} - V_T$, η πτώση τάσης στον απαγωγό μειώνεται μέχρι που φτάνει στο μηδέν. Όταν συμβαίνει αυτό το κανάλι έχει «αποκοπεί» (pinch off) και το διαρρέον ρεύμα γίνεται ανεξάρτητο της τάσης απαγωγού. Η περιοχή αυτή λειτουργίας του τρανζίστορ ονομάζεται καθεστώς κορεσμού (*saturation regime*).

Το ηλεκτρόδιο της πηγής (S) παραμένει γειωμένο και χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο αναφοράς για την τάση που εφαρμόζεται μεταξύ του ηλεκτροδίου πύλης και πηγής (V_{GS} ή τάση πύλης) και μεταξύ του ηλεκτροδίου πηγής και ηλεκτροδίου απαγωγού (D) (V_{DS} ή τάση απαγωγού) κατά τη λειτουργία της διάταξης. Τα τρία ρεύματα που διαρρέουν τη διάταξη (I_D, I_S, I_G) θεωρούνται θετικά όταν ρέουν «προς» το κανάλι οπότε σύμφωνα με τον κανόνα του Kirchhoff το άθροισμά τους είναι μηδέν. Στην εικόνα 3.10 σημειώνονται οι βασικές γεωμετρικές διαστάσεις ενός τρανζίστορ, τα μέρη από τα οποία αποτελείται καθώς και τα ρεύματα από τα οποία διαρρέεται.

Αντιμετωπίζοντας το τρανζίστορ επίδρασης πεδίου όπως έναν επίπεδο πυκνωτή, όπου οι δύο οπλισμοί του αποτελούνται από το ηλεκτρόδιο πύλης και το ημιαγωγικό υλικό, η χωρητικότητα του πυκνωτή ανά μονάδα επιφάνειας, C_i , για το διηλεκτρικό πύλης δίνεται από τη σχέση

$$C_i = \frac{\epsilon_0 k}{d} \quad (3.3)$$

όπου ϵ_0 η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και k , d η σχετική διαπερατότητα του διηλεκτρικού και το πάχος του, αντίστοιχα. Ως εκ τούτου μπορούν να συσσωρευθούν φορτία στη διεπιφάνεια μονωτή/ημιαγωγού εφαρμόζοντας δυναμικό στον έναν οπλισμό (πύλη). Η εφαρμογή θετικού δυναμικού στο ηλεκτρόδιο πύλης θα συσσωρεύσει αρνητικό φορτίο (ηλεκτρόνια) στην απέναντι διεπιφάνεια, ενώ η εφαρμογή αρνητικού δυναμικού θα συσσωρεύσει θετικό φορτίο (οπές). Η συσσώρευση φορτίου στη διεπιφάνεια μεταβάλλει δραματικά την αγωγιμότητα του ημιαγωγού πολύ κοντά στη διεπιφάνεια ώστε να σχηματιστεί το κανάλι (*channel*) του τρανζίστορ, μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής και απαγωγού. Το θετικά φορτισμένο κανάλι ονομάζεται *p-κανάλι* και *n-κανάλι* αν είναι αρνητικά φορτισμένο.

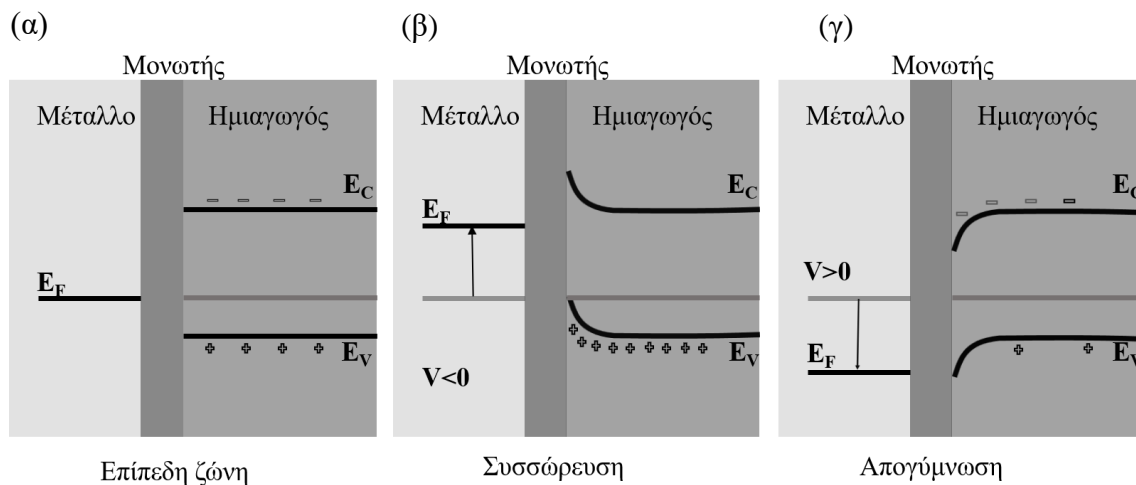
Για την κατανόηση της λειτουργίας ενός οργανικού τρανζίστορ, είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό τι συμβαίνει στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/μονωτή όταν εφαρμόζεται τάση στο ηλεκτρόδιο πύλης. Για αυτόν το λόγο θα συζητηθεί η περίπτωση ενός *p*-τύπου ημιαγωγού, αφού οι περισσότεροι συζυγικοί οργανικοί ημιαγωγοί είναι *p*-τύπου.

Υπάρχουν τρεις διαφορετικές περιπτώσεις (εικόνα 3.11). Η πρώτη περίπτωση είναι όταν η τάση που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο πύλης V_{GS} να είναι ίση με την τάση επίπεδης ζώνης (*flat-band*, V_{FB}), $V_{GS} = V_{DS} = 0V$, όταν δεν υπάρχουν φορτία στη διεπιφάνεια διηλεκτρικού/ημιαγωγού (εικόνα 3.11α). Τότε βρίσκεται στην κατάσταση επίπεδης ζώνης όπου, όπως δείχνει και η ονομασία, δεν υπάρχει κάμψη των ενεργειακών ζωνών και το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού και του ηλεκτροδίου πύλης είναι επίπεδα. Σε αυτήν την κατάσταση οι φορείς που υπάρχουν στον ημιαγωγό είναι μόνο αυτοί που προέρχονται είτε από θερμική διέγερση είτε από τη νόθευσή του (π.χ. από επαφή με τον αέρα).

Η δεύτερη περίπτωση είναι όταν εφαρμόζεται αρνητική τάση στο ηλεκτρόδιο της πύλης ($V_{GS} < 0V$) (εικόνα 3.11β). Τότε το επίπεδο Fermi θα ανυψωθεί και αντίστοιχα οι ζώνες του ημιαγωγού θα καμφθούν «προς τα πάνω» προκαλώντας συσσώρευση θετικών φορτίων στη ζώνη σθένους κοντά στη διεπιφάνεια ώστε να ισοσταθμίσουν τα αρνητικά φορτία που υπάρχουν στο ηλεκτρόδιο πύλης. Η περαιτέρω αύξηση στην τάση πύλης αυξάνει τα συσσωρευμένα φορτία και ο ημιαγωγός βρίσκεται σε κατάσταση *συσσώρευσης* (*accumulation*). Τα επιπλέον θετικά φορτία προέρχονται από τις ωμικές επαφές πηγής – απαγωγού. Το κανάλι έχει σχηματιστεί στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/μονωτή και οι οπές είναι ελεύθερες να κινηθούν μεταξύ των

δύο ωμικών επαφών της διάταξης πηγής και απαγωγού εφαρμόζοντας μικρή τάση. Το ρεύμα που διαρρέει το κανάλι ονομάζεται *ρεύμα καναλιού* (ή *on-ρεύμα*).

Η τρίτη κατάσταση είναι όταν εφαρμόζεται θετική τάση στο ηλεκτρόδιο της πύλης (περισσότερο θετική από την τάση επίπεδης ζώνης). Τότε, το επίπεδο Fermi του ηλεκτροδίου θα μειωθεί και αντίστοιχα θα καμφθούν και τα ενεργειακά επίπεδα του ημιαγωγού (εικόνα 3.11γ). Η κάμψη σε αυτή την περίπτωση θα προκαλέσει την *εξάντληση* (*depletion*) των θετικών φορτίων από τη διεπιφάνεια. Σε αυτήν την κατάσταση δεν σχηματίζεται αγωγίμο κανάλι μεταξύ των δύο ωμικών επαφών και τα μικρό ρεύμα που παρατηρείται, συνήθως αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερο από αυτό της κατάστασης συσώρευσης, ονομάζεται *ρεύμα διαρροής* (ή *off-ρεύμα*) και προέρχεται από την ενδογενή αγωγιμότητα του υλικού. Η πλειονότητα του συσσωρευμένου φορτίου εντοπίζεται 1-3 nm από τη διεπιφάνεια μονωτή/ημιαγωγού όπου και οι φορείς εμφανίζουν τη μέγιστη ευκινησία [115]. Μια τέταρτη κατάσταση είναι αυτή της *αναστροφής* (*inversion*), η οποία όμως δεν παρατηρείται στα οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων, καθώς, ο φραγμός δυναμικού για τα ηλεκτρόνια είναι υψηλός, όταν αφορά σε p-τύπου οργανικό τρανζίστορ και για τις οπές όταν αφορά σε n-τύπου οργανικό τρανζίστορ.



Εικόνα 3.11 Ιδανικό ενεργειακό διάγραμμα των διεπαφών μετάλλου-μονωτή-ημιαγωγού ενός τρανζίστορ λεπτών υμενίων. Στο σχήμα απεικονίζονται οι τρεις καταστάσεις για έναν p-τύπου ημιαγωγό: (α) η κατάσταση επίπεδης ζώνης όταν δεν εφαρμόζεται δυναμικό. (β) Η κατάσταση συσώρευσης όταν εφαρμόζεται αρνητικό δυναμικό στο μέταλλο προκαλώντας κάμψη των ζωνών του ημιαγωγού «προς τα πάνω». (γ) η κατάσταση απογύμνωσης όταν εφαρμόζεται θετικό δυναμικό το οποίο προκαλεί κάμψη των ζωνών «προς τα κάτω».

Το ευκίνητο φορτίο που έχει συσσωρευθεί στη διεπιφάνεια από την εφαρμογή τάσης στο ηλεκτρόδιο πύλης δίνεται από τη σχέση

$$Q = C_i(V_{GS} - V_T) \tag{3.4}$$

Η εξίσωση αυτή δίνει την πυκνότητα του φορτίου που βρίσκεται στο κανάλι όταν ο ημιαγωγός είναι γειωμένος, δηλαδή $V_{DS}=0$. Όταν, όμως, εφαρμοστεί τάση στο

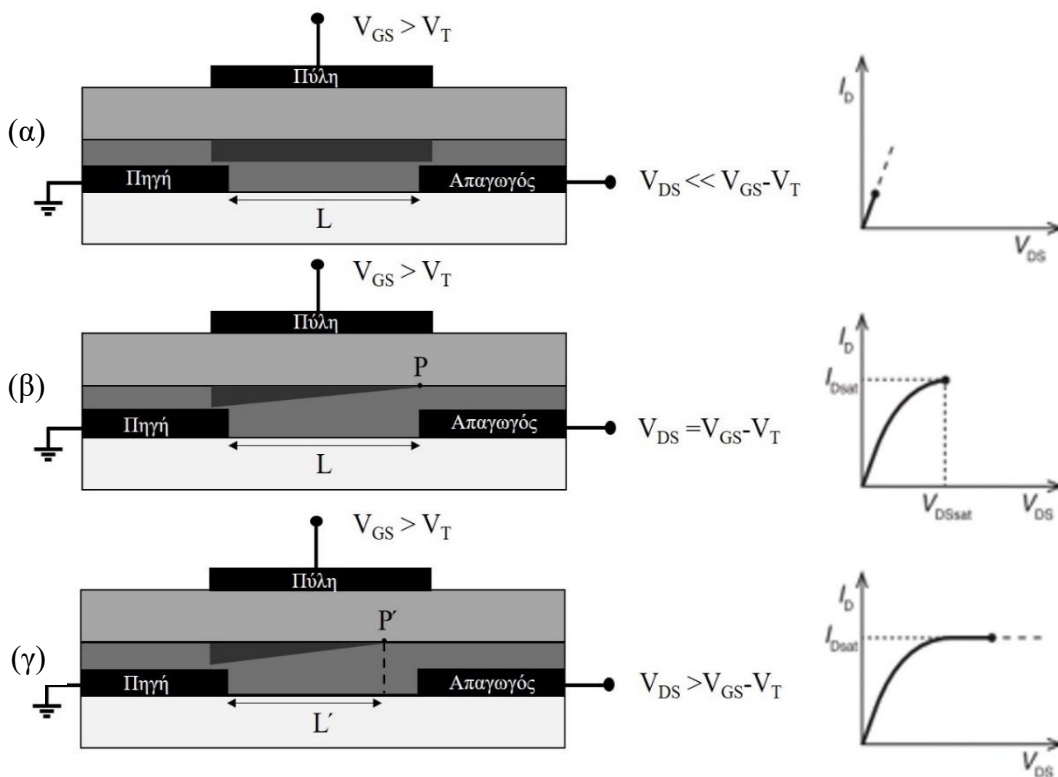
ηλεκτρόδιο απαγωγού (D) το δυναμικό V στον ημιαγωγό θα είναι συνάρτηση της θέσης (x) στο κανάλι. Θα είναι μια σταδιακά αυξανόμενη συνάρτηση όπου θα έχει την τιμή 0 στο ηλεκτρόδιο πηγής ($x=0$) και την τιμή V_{DS} στο ηλεκτρόδιο απαγωγού ($x=L$). Συνεπώς η πυκνότητα του φορτίου είναι συνάρτηση της θέσης μέσα στο κανάλι και δίνεται από τη σχέση:

$$Q(x) = C_i(V_{GS} - V_T - V(x)) \quad (3.5)$$

Αν υποθεθεί τώρα ότι έχει εφαρμοστεί τάση στην πύλη μεγαλύτερη από την τάση κατωφλίου και η διάταξη βρίσκεται σε καθεστώς συσσώρευσης, εφαρμόζοντας τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής και απαγωγού (V_{DS}) τότε θα δημιουργηθεί μια μειούμενη βαθμίδα συγκέντρωσης φορτίου κατά μήκος του καναλιού με κατεύθυνση προς το ηλεκτρόδιο απαγωγού, σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση. Θα παραχθεί, επίσης, ροή φορτίων διαμέσου του καναλιού, από το ηλεκτρόδιο πηγής προς το ηλεκτρόδιο απαγωγού. Η αντίσταση του καναλιού θα παραμείνει πρακτικά αμετάβλητη εάν η τάση στο ηλεκτρόδιο απαγωγού (D) είναι μικρή, $V_{DS} \ll V_{GS} - V_T$. Το ρεύμα απαγωγού τότε, I_{DS} , είναι ανάλογο της τάσης V_{DS} και η διάταξη βρίσκεται στη γραμμική περιοχή. Περαιτέρω αύξηση της τάσης V_{DS} οδηγεί σε μείωση των φορέων μέσα στο κανάλι και συνεπώς σε αύξηση της τιμής της αντίστασης. Το φαινόμενο αυτό θα παρουσιαστεί σαν μείωση της κλίσης στη λεγόμενη χαρακτηριστική *καμπύλη εξόδου* του τρανζίστορ $I_{DS} - V_{DS}$. Όταν η τιμή της τάσης γίνει $V_{DS} = V_{GS} - V_T$, η συγκέντρωση του φορτίου στο ηλεκτρόδιο απαγωγού θα είναι μηδέν. Τότε λέγεται ότι το κανάλι βρίσκεται σε κατάσταση αποκοπής (*pinch-off*). Αυξάνοντας ακόμα περισσότερο την τάση στο ηλεκτρόδιο απαγωγού, $V_{DS} > V_{GS} - V_T$, η θέση μέσα στο κανάλι στην οποία η συγκέντρωση του φορτίου γίνεται μηδενική θα μετακινηθεί προς το ηλεκτρόδιο πηγής, και λέγεται αντίστοιχα *θέση pinch off (P)*. Στη θέση P το δυναμικό είναι εξ ορισμού $V_{GS} - V_T$. Όσο μετακινείται προς το ηλεκτρόδιο της πηγής σχηματίζεται μια λεπτή περιοχή απογυμνωμένη από φορτίο μεταξύ του σημείου P και του ηλεκτροδίου απαγωγού (εικόνα 3.12). Το ρεύμα που θα διαρρέει την, εντός του καναλιού, απογυμνωμένη περιοχή θα είναι ρεύμα τύπου *περιοχής φορτίου χώρου* (*Space Charge Limited Current, SCLC*) και το ενεργό μήκος του καναλιού θα μειωθεί σε L' και το δυναμικό στο P δε θα μεταβληθεί. Αυτό σημαίνει ότι ο αριθμός των φορέων που φτάνουν στο σημείο P θα είναι σταθερός και συνεπώς το ρεύμα I_{DS} πρακτικά θα παραμείνει σταθερό στην τιμή I_{DS}^{sat} . Σε αυτήν την κατάσταση λέγεται ότι το τρανζίστορ βρίσκεται στην περιοχή *κορεσμού (saturation regime)*.

Στα ανόργανα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου τύπου Μέταλλο-Μονωτής-Ημιαγωγός (Metal-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor, MISFET) η τάση κατωφλίου αντιστοιχεί στην έναρξη του σχηματισμού ισχυρής αντιστροφής του καναλιού, όπου οι φορείς μειονότητας του νοθευμένου ημιαγωγού κυριαρχούν και σε αυτούς οφείλεται ο σχηματισμός του καναλιού. Από τη άλλη, τα οργανικά

τρανζίστορ βασίζονται σε ενδογενείς ημιαγωγούς και λειτουργούν σε καθεστώς συσσώρευσης [116, 117] [118].



Εικόνα 3.12 Απεικόνιση της κατανομής φορτίου στο κανάλι και αντίστοιχες χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος για διαφορετικές καταστάσεις λειτουργίας ενός τρανζίστορ επίδρασης πεδίου: (α) γραμμική περιοχή, (β) έναρξη περιοχής κορεσμού, (γ) κατάσταση κορεσμού [65].

Συνεπώς, στα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, η τάση κατωφλίου δεν μπορεί να οριστεί αυστηρά. Παρ' όλα αυτά είναι χρήσιμη έννοια και χρησιμοποιείται για να ορίσει την ελάχιστη τάση πύλης που χρειάζεται να εφαρμοστεί για να ληφθεί ένα σημαντικό ρεύμα στο ηλεκτρόδιο απαγωγού και για να διαφοροποιηθούν οι δύο καταστάσεις του τρανζίστορ, ανοιχτό και κλειστό [117]. Θα αναμένετο, λοιπόν, η τάση κατωφλίου να είναι πρακτικά κοντά στο μηδέν. Εξαιτίας, όμως της διαφοράς του έργου εξόδου μεταξύ του υλικού πύλης και του ημιαγωγού, των παγίδων φορτίου στη διεπιφάνεια, την παρουσία ανεπιθύμητων φορτίων ή παγίδων φορτίου στον όγκο του υλικού, η τάση κατωφλίου είναι γενικά μη-μηδενική.

3.9 Εξισώσεις ιδανικού τρανζίστορ

Για ένα ιδανικό τρανζίστορ μπορούν να υπολογιστούν οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης κάνοντας τις παρακάτω παραδοχές. Αρχικά, εικάζεται ότι το εγκάρσιο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από την εφαρμογή τάσης στο ηλεκτρόδιο πύλης, είναι πολύ μεγαλύτερο από το διαμήκες ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από την εφαρμογή τάσης στο ηλεκτρόδιο απαγωγού. Αυτό γενικά

ισχύει εφόσον το πάχος του διηλεκτρικού πύλης είναι πολύ μικρότερο από το μήκος (L) του καναλιού. Επόμενη παραδοχή είναι ότι η ευκινησία των φορέων είναι σταθερή σε όλο το εύρος των τιμών συγκέντρωσης των φορέων στο κανάλι και ανεξάρτητη της τιμής του εγκάρσιου ηλεκτρικού πεδίου. Επιπλέον, λαμβάνεται υπ' όψιν μόνο η ολίσθηση (*drift*) των φορέων αγωγιμότητας. Τέλος, θεωρείται ότι ο όγκος του ημιαγωγού έχει πολύ μεγάλη τιμή αντίστασης και συνεπώς το ρεύμα που συγκεντρώνεται στο ηλεκτρόδιο απαγωγού προέρχεται εξ ολοκλήρου από το κανάλι και καθόλου από τον όγκο του ημιαγωγού. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η δεύτερη παραδοχή απέχει αρκετά από την πραγματικότητα των οργανικών στερεών καθώς η ευκινησία των φορέων εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους. Αποτέλεσμα είναι η κακή εκτίμηση της ευκινησίας τους, συνήθως προς τα πάνω, μέσω των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος-τάσης των τρανζίστορ [119].

Για ένα δεδομένο δυναμικό πύλης, V_{GS} , υψηλότερο από την τάση κατωφλίου, V_T , οι ευκίνητοι φορείς ανά μονάδα επιφάνειας, Q_{mob} , που επάχθηκαν στην περιοχή επαφής του ηλεκτροδίου πηγής δίνονται από τη σχέση:

$$Q_{mob} = C_i(V_{GS} - V_T) \quad (3.6)$$

Όπου, C_i είναι η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας του διηλεκτρικού πύλης. Στην παραπάνω εξίσωση το δυναμικό κατά μήκος του καναλιού θεωρείται μηδενικό. Η πυκνότητα των φορέων όμως είναι συνάρτηση της θέσης τους κατά μήκος του καναλιού (x) και η εξίσωση (3.4) γίνεται:

$$Q_{mob} = C_i(V_{GS} - V_T - V(x)) \quad (3.7)$$

Αφού η διάχυση των φορέων θεωρείται αμελητέα και μόνον η ολίσθηση των φορέων λαμβάνεται υπ' όψιν, το ρεύμα απαγωγού I_D από τους ευκίνητους φορείς θα είναι:

$$I_{DS} = W\mu Q_{mob}E(x) \quad (3.8)$$

Όπου, μ είναι η ευκινησία των φορέων που επάχθηκαν και $E(x)$ είναι το ηλεκτρικό πεδίο στην κατεύθυνση του καναλιού στη θέση x . Αντικαθιστώντας την εξίσωση (3.7) στην εξίσωση (3.8) και θέτοντας $E(x) = \frac{dV}{dx}$ λαμβάνεται:

$$I_{DS}dx = W\mu C_i[V_{GS} - V_T - V(x)]dV \quad (3.9)$$

Το ρεύμα απαγωγού είναι σταθερό κατά μήκος του καναλιού. Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση από το ηλεκτρόδιο πηγής, $x = 0$, έως το ηλεκτρόδιο απαγωγού ($x = L$), δηλαδή από $V(x) = 0$ έως $V(x) = V_{DS}$, η εξίσωση του ρεύματος γίνεται [120]:

$$I_{DS} = \frac{W\mu C_i}{L} \left[(V_{GS} - V_T)V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (3.10)$$

Στη γραμμική περιοχή όπου $V_{DS} \ll V_{GS} - V_T$, η εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί απαλείφοντας τον αμελητέο όρο $\frac{V_{DS}^2}{2}$:

$$I_D^{lin} = \frac{W\mu C_i}{L} (V_{GS} - V_T) V_{DS} \quad (3.11)$$

Όπως έχει ειπωθεί προηγουμένως, όταν η τάση μεταξύ πηγής και απαγωγού γίνει $V_{DS} = V_{GS} - V_T$ το ηλεκτρικό πεδίο αποκόπτεται (*pinch off*). Το ρεύμα δεν μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω, αυξάνοντας την τάση V_{DS} και η εξίσωση (3.11) παύει να ισχύει. Τότε λέμε ότι το τρανζίστορ βρίσκεται στην περιοχή κορεσμού. Αγνοώντας τη μείωση του μήκους του καναλιού και θέτοντας $V_{DS} = V_{GS} - V_T$ στην εξίσωση του ρεύματος απαγωγού (3.11) λαμβάνεται:

$$I_{DS}^{sat} = \frac{W\mu C_i}{2L} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (3.12)$$

3.9.1 Ευκινησία των φορέων

Η ευκινησία των φορέων (field-effect mobility) στο κανάλι δίνεται σε $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ και αποτυπώνει την ταχύτητα ολίσθησης των φορέων μέσα στο κανάλι. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, οι φορείς επιταχύνονται από το ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων και περιοδικά σκεδάζονται από ατέλειες του υλικού επιδρώντας στο διάνυσμα της ορμής τους. Αυτό συμβαίνει πολύ γρήγορα και για μεγάλο αριθμό φορέων, οπότε μόνο στατιστικά παρατηρείται το φαινόμενο. Μακροσκοπικά εμφανίζεται η μέση τιμή της ταχύτητας των φορέων για δεδομένο ηλεκτρικό πεδίο, E , και ορίζεται ως:

$$\mu = \frac{\text{ταχύτητα}}{E} \quad (3.13)$$

Και μπορεί να εξαχθεί πειραματικά από τις χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς στη γραμμική περιοχή και στην περιοχή κορεσμού.

Στην γραμμική περιοχή λειτουργίας η ευκινησία των φορέων στο κανάλι μπορεί να ληφθεί από τη διαφόριση της αντίστοιχης εξίσωσης:

$$\mu_{lin} = \frac{L}{WC_i V_{DS}} \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \quad (3.14)$$

ενώ στην περιοχή κορεσμού λαμβάνεται από τη διαφόριση της εξίσωσης:

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{WC_i} \left(\frac{\partial \sqrt{I_D^{sat}}}{\partial V_{GS}} \right)^2 \quad (3.15)$$

Η διαγωγιμότητα g_m είναι το μέγεθος που δείχνει τον ρυθμό αύξησης του ρεύματος συναρτήσει της τάσης πύλης, για δεδομένη τάση V_{DS} , και είναι από τις πιο χαρακτηριστικές παραμέτρους ενός τρανζίστορ. Ορίζεται ως:

$$g_m = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS}} \quad (3.16)$$

Η διαγωγιμότητα στη γραμμική και στην κορεσμένη κατάσταση δίνεται αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$g_m^{lin} = \frac{W\mu C_i}{L} V_{DS} \quad (3.17)$$

$$g_m^{sat} = \frac{W\mu C_i}{L} (V_{GS} - V_T) \quad (3.18)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις περιγράφουν τη συμπεριφορά ενός τρανζίστορ όταν η τάση πύλης είναι μεγαλύτερη από την τάση κατωφλίου. Κάτω από την τάση κατωφλίου υπάρχει μια περιοχή όπου το ρεύμα απαγωγού εξαρτάται εκθετικά από την τάση πύλης. Αυτή η περιοχή ονομάζεται *υποκατώφλια περιοχή (subthreshold region)*. Εδώ το ρεύμα απαγωγού προέρχεται περισσότερο από τη διάχυση των φορέων παρά από την ολίσθηση των φορέων από την πηγή στην υποδοχή. Ουσιαστικά, οφείλεται στην ενδογενή αγωγιμότητα του οργανικού ημιαγωγού, είναι δηλαδή το ρεύμα διαρροής από την πηγή στον απαγωγό. Η κλίση της καμπύλης του ρεύματος απαγωγού εξαρτάται από τη χωρητικότητα του διηλεκτρικού πύλης και την πυκνότητα των διεπιφανιακών παγίδων φορτίου. Η αντίστροφη κλίση του λογαρίθμου του ρεύματος απαγωγού ονομάζεται *κλίση της υποκατώφλιας περιοχής (subthreshold swing) (S)* και δίνεται από την εξίσωση 3.19.

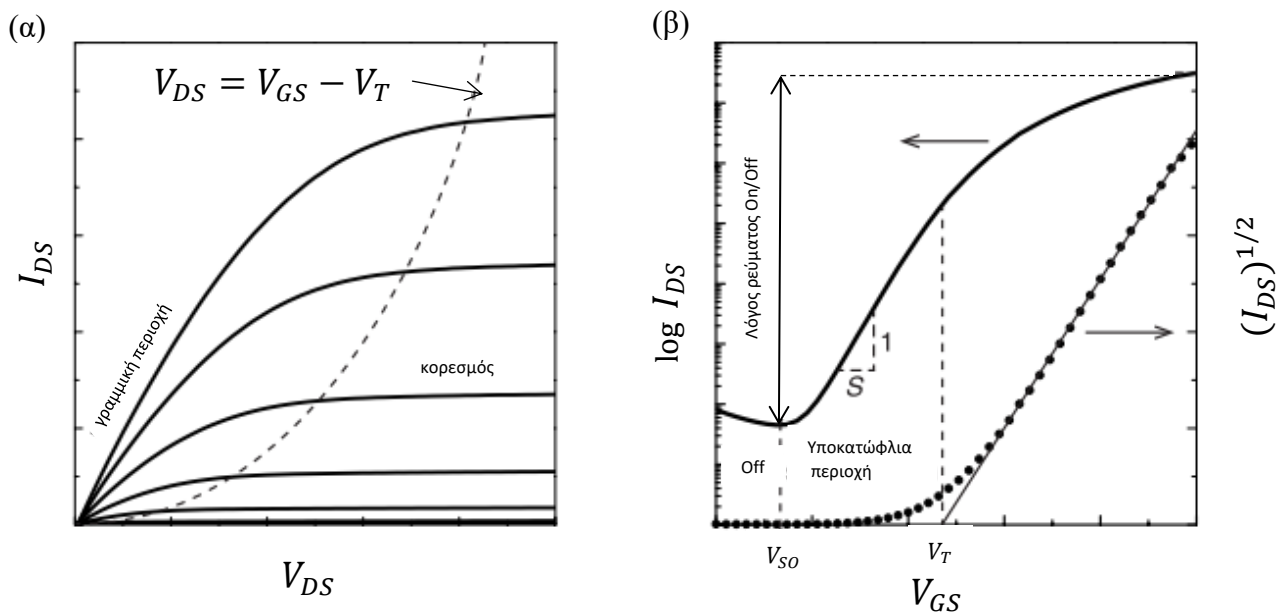
$$S = \frac{\partial V_{GS}}{\partial (\log_{10} I_D)} \quad (3.19)$$

Αναπαριστά το πόσο γρήγορα μπορεί το τρανζίστορ να βρεθεί από την Off κατάσταση στην On κατάσταση και τυπικά δίνεται σε mV ανά τάξη μεγέθους (mV/decade). Ενδεικτικά, ένα MOSFET έχει τιμές περίπου 60 mV/decade ενώ τα OFET 500 mV/decade έως και περισσότερο από 5 V/decade.

3.9.2 Ιδανικές χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης

Στην εικόνα 3.13 φαίνονται τυπικές καμπύλες ρεύματος-τάσης ενός οργανικού τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. Οι καμπύλες στην εικόνα 3.13α ονομάζονται *χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου (I_{DS} vs V_{DS})* και λαμβάνονται για διαφορετικές και σταθερές τιμές της τάσης του ηλεκτροδίου πύλης. Διακρίνονται η γραμμική περιοχή (σε χαμηλές τιμές V_{DS}) και η περιοχή κορεσμού (σε υψηλές τιμές V_{DS}) του τρανζίστορ. Οι *χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς του τρανζίστορ (I_{DS} vs V_{GS})* φαίνονται στη εικόνα 3.13β. Το ρεύμα απαγωγού, συνήθως, αντιστοιχίζεται σε λογαριθμική κλίμακα γιατί αλλάζει αρκετές τάξεις μεγέθους κατά τη διάρκεια σάρωσης της πύλης. Για μικρές τάσεις πύλης όμως, $V_{GS} < V_T$, η μεταβολή του ρεύματος είναι πολύ μικρή και λέγεται ότι το τρανζίστορ είναι σε κατάσταση off. Η τάση πύλης στην οποία το ρεύμα απαγωγού αρχίζει να αυξάνει ονομάζεται *τάση ανοίγματος ή τάση έναρξης του*

τρανζίστορ (V_{SO}). Σε αυτή την τάση βρίσκεται και η έναρξη της υποκατώφλιας περιοχής όπου η τιμή του ρεύματος απαγωγού αυξάνει με εκθετικό ρυθμό με κλίση $1/S$ μεταξύ της τάσης έναρξης και της τάσης κατωφλίου (V_T). Όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.13β, η τιμή της τάσης κατωφλίου μπορεί να εκτιμηθεί προεκτείνοντας τη γραμμική προσαρμογή της καμπύλης $\sqrt{I_{DS}}$ vs V_{GS} μέχρι την τομή με τον άξονα V_{GS} . Για ακριβέστερο προσδιορισμό της τάσης κατωφλίου υπάρχουν περισσότερες τεχνικές [121]. Πάνω από την τάση κατωφλίου λέγεται ότι το τρανζίστορ βρίσκεται σε κατάσταση On.



Εικόνα 3.13 Τυπικές χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης ενός οργανικού τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. (α) χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου (β) χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς όπου φαίνονται ο λόγος on/off του ρεύματος απαγωγού, η υποκατώφλια περιοχή και η κλίση της υποκατώφλιας περιοχής (S), η τάση ανοίγματος της διάταξης (V_{SO}) και η τάση κατωφλίου (V_T) [65].

Τώρα το ρεύμα απαγωγού εξαρτάται από την τάση πύλης και την τάση απαγωγού, όπως φαίνεται και στις εξισώσεις (3.11,3.12). Ο λόγος μεταξύ της υψηλότερης και της χαμηλότερης τιμής του ρεύματος απαγωγού ονομάζεται *λόγος ρεύματος on/off* και μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί από τις χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς. Ένα τρανζίστορ το οποίο βρίσκεται σε κατάσταση on με μηδενική τάση πύλης ονομάζεται *normally-on* ενώ αν βρίσκεται σε κατάσταση off ονομάζεται *normally-off*. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι του τρανζίστορ που συζητήθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο, καθώς και ο τρόπος με τον οποίο μπορούν να μετρηθούν πειραματικά.

Πίνακας 3.2 Χαρακτηριστικά μεγέθη του τρανζίστορ και ο τρόπος μέτρησής τους.

Παράμετρος			Μέτρηση		
Όνομα	Συμβολισμός	Μονάδες	Σάρωση πύλης	Σάρωση απαγωγού	Μέτρηση χωρητικότητας
Ειδική χωρητικότητα διηλεκτρικού πύλης	C_i	$F(\text{cm})^{-2}$			X
Ευκινησία φορέων (γραμμικής περιοχής)	μ_{lin}	$\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$	X		
Ευκινησία φορέων (περιοχής κορεσμού)	μ_{sat}	$\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$	X		
Τάση κατωφλίου	V_T	V	X		
Ρεύμα διαρροής (προς την πύλη)	I_{GS}	A	X		
Λόγος ρεύματος On/Off	I_{ON}/I_{OFF}	-	X		
Κλίση υποκατώφλιας περιοχής	S	V/decade	X		
Αντίσταση επαφής	R_C	Ω/cm	X		
Διαγωγιμότητα	g_m	S	X		
Αντίσταση εξόδου	r_o	S		X	

3.10 Βιβλιογραφία

- [1] Baude P F, Ender D A, Haase M A, Kelley T W, Muyres D V, Theiss S D. "Pentacene-based radio-frequency identification circuitry". *Applied Physics Letters*. 2003;82:3964-3966.
- [2] Crone B, Dodabalapur A, Lin Y Y, Filas R W, Bao Z, LaDuca A, et al. "Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors". *Nature*. 2000;403:521-523.
- [3] Huitema E, Gelinck G, Putten B V D, Cantatore E, Veenendaal E V, Schrijnemakers L, et al. "ISSCC 2003 / SESSION 21 / TD : Org. and nan. tech. / Paper 21 . 7 Plastic Transistors in Active-Matrix Displays • 2003 IEEE International Solid-State Circuits Conference". *Displays*. 2003.
- [4] Rogers J A, Bao Z, Baldwin K, Dodabalapur A, Crone B, Raju V R, et al. "Paper-like electronic displays: Large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2001;98:4835-4840.
- [5] Sheraw C D, Zhou L, Huang J R, Gundlach D J, Jackson T N, Kane M G, et al. "Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates". *Applied Physics Letters*. 2002;80:1088-1090.
- [6] Fix W, Ullmann A, Ficker J, Clemens W. "Fast polymer integrated circuits". *Applied Physics Letters*. 2002;81:1735-1737.
- [7] Wang L, Fine D, Jung T, Basu D, Von Seggern H, Dodabalapur A. "Pentacene field-effect transistors with sub-10-nm channel lengths". *Applied Physics Letters*. 2004;85:1772-1774.
- [8] Necliudov P V, Shur M S, Gundlach D J, Jackson T N. "Modeling of organic thin film transistors of different designs". *Journal of Applied Physics*. 2000;88:6594-6597.
- [9] Klauk H, Schmid G, Radlik W, Weber W, Zhou L, Sheraw C D, et al. "Contact resistance in organic thin film transistors". *Solid-State Electronics*. 2003;47:297-301.
- [10] Taylor P G, Lee J K, Zakhidov A A, Chatzichristidi M, Fong H H, DeFranco J A, et al. "Orthogonal patterning of PEDOT:PSS for organic electronics using hydrofluoroether solvents". *Advanced Materials*. 2009;21:2314-2317.
- [11] Katz H E, Lovinger A J, Johnson J, Kloc C, Siegrist T, Li W, et al. "A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility". *Nature*. 2000;404:478-481.
- [12] Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, Nielsen M M, Bechgaard K, Langeveld-Voss B M W, et al. "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers". *Nature*. 1999;401:685-688.
- [13] Kymissis I, Dimitrakopoulos C D, Purushothaman S. "High-Performance Bottom Electrode Organic". *IEEE Transactions on Electronic Devices*. 2001;48:1060-1064.
- [14] Di C A, Yu G, Liu Y, Xu X, Wei D, Song Y, et al. "High-performance low-cost organic field-effect transistors with chemically modified bottom electrodes". *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128:16418-16419.
- [15] Becerril H A, Mao J, Liu Z, Stoltenberg R M, Bao Z, Chen Y. "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors". *ACS Nano*. 2008;2:463-470.
- [16] Di C A, Wei D, Yu G, Liu Y, Guo Y, Zhu D. "Patterned graphene as source/drain electrodes for bottom-contact organic field-effect transistors". *Advanced Materials*. 2008;20:3289-3293.
- [17] Pang S, Tsao H N, Feng X, Mullen K. "Patterned graphene electrodes from solution-processed graphite oxide films for organic field-effect transistors". *Advanced Materials*. 2009.
- [18] Cicoira F, Aguirre C M, Martel R. "Making contacts to n-type organic transistors using carbon nanotube arrays". *ACS Nano*. 2011;5:283-290.

- [19] Hellstrom S L, Lee H W, Bao Z. "Polymer-assisted direct deposition of uniform carbon nanotube bundle networks for high performance transparent electrodes". *ACS Nano*. 2009;3:1423-1430.
- [20] Sirringhaus H, Kawase T, Friend R H, Shimoda T, Inbasekaran M, Wu W, et al. "High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits". *Science*. 2000;290:2123-2126.
- [21] Myny K, Van Veenendaal E, Gelinck G H, Genoe J, Dehaene W, Heremans P. "An 8-bit, 40-instructions-per-second organic microprocessor on plastic foil". *IEEE Journal of Solid-State Circuits*. 2012;47:284-291.
- [22] Yan H, Chen Z, Zheng Y, Newman C, Quinn J R, Dötz F, et al. "A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors.". *Nature*. 2009;457:679-686.
- [23] Chen Z, Zheng Y, Yan H, Facchetti A. "Naphthalenedicarboximide- vs perylenedicarboximide-based copolymers. synthesis and semiconducting properties in bottom-gate N-channel organic transistors". *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131:8-9.
- [24] Dimitrakopoulos C D, Mascaro D J. "Organic thin-film transistors: A review of recent advances". *IBM Journal of Research and Development*. 2001;45:11-27.
- [25] Katz H E, Bao Z, Gilat S L. "Synthetic chemistry for ultrapure, processable, and high-mobility organic transistor semiconductors". *Accounts of Chemical Research*. 2001;34:359-369.
- [26] Tsumura A, Kozuka H, Ando T. "Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film". *Applied Physics Letters*. 1986;49(18):1210-1212.
- [27] Drury C J, Mutsaers C M J, Hart C M, Matters M, De Leeuw D M. "Low-cost all-polymer integrated circuits". *Applied Physics Letters*. 1998;73:108-110.
- [28] Eder F, Klauk H, Halik M, Zschieschang U, Schmid G, Dehm C. "Organic electronics on paper". *Applied Physics Letters*. 2004;84:2673-2675.
- [29] Gelinck G H, Geuns T C T, De Leeuw D M. "High-performance all-polymer integrated circuits". *Applied Physics Letters*. 2000;77:1487-1489.
- [30] Hajlaoui R, Garnier F. "All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques". *Science*. 1994;265:1684-1686.
- [31] Halik M, Klauk H, Zschieschang U, Schmid G, Radlik W, Weber W. "Polymer gate dielectrics and conducting-polymer contacts for high-performance organic thin-film transistors". *Advanced Materials*. 2002;14:1717-1722.
- [32] Kawase T, Sirringhaus H, Friend R H, Shimoda T. "Inkjet printed via-hole interconnections and resistors for all-polymer transistor circuits". *Advanced Materials*. 2001;13:1601-1605.
- [33] Klauk H, Halik M, Zschieschang U, Schmid G, Radlik W, Weber W. "High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors". *Journal of Applied Physics*. 2002;92:5259-5263.
- [34] Gundlach D, Nelson S, Jackson T, Lin Y. "Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics". *Ieee Electron Device Letters*. 1997;18:606-608.
- [35] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. "High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations". *Journal of Applied Physics*. 2001;89:5243-5275.
- [36] Völkel A R, Street R A, Knipp D. "Carrier transport and density of state distributions in pentacene transistors". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2002;66:1953361-1953368.
- [37] Chua L-I, Zaumseil J, Chang J-f, Ou E C-W, Ho P K-H, Sirringhaus H, et al. "General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors.". *Nature*. 2005;434:194-199.
- [38] Zeis R, Besnard C, Siegrist T, Schlockermann C, Chi X, Kloc C. "Field effect studies on rubrene and impurities of rubrene". *Chemistry of Materials*. 2006;18:244-248.

- [39] Chen F C, Chu C W, He J, Yang Y, Lin J L. "Organic thin-film transistors with nanocomposite dielectric gate insulator". *Applied Physics Letters*. 2004;85:3295-3297.
- [40] Wang G, Moses D, Heeger A J, Zhang H M, Narasimhan M, Demaray R E. "Poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors with high dielectric constant gate insulator". *Journal of Applied Physics*. 2004;95:316-322.
- [41] George S M. "Atomic layer deposition: An overview". *Chemical Reviews*. 2010;110:111-131.
- [42] Sun X, Zhang L, Di C A, Wen Y, Guo Y, Zhao Y, et al. "Morphology optimization for the fabrication of high mobility thin-film transistors". *Advanced Materials*. 2011;23:3128-3133.
- [43] Facchetti A, Yoon M-H, Marks T J. "Gate dielectrics for organic field-effect transistors: New opportunities for organic electronics". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*. 2005;17:1705-1725.
- [44] Boudinet D, Benwadih M, Altazin S, Verilhac J M, De Vito E, Serbutoviez C, et al. "Influence of substrate surface chemistry on the performance of top-gate organic thin-film transistors". *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133:9968-9971.
- [45] Cheng X, Caironi M, Noh Y Y, Wang J, Newman C, Yan H, et al. "Air stable cross-linked cytop ultrathin gate dielectric for high yield low-voltage top-gate organic field-effect transistors". *Chemistry of Materials*. 2010;22:1559-1566.
- [46] Ruzgar S, Caglar M. "Use of bilayer gate insulator to increase the electrical performance of pentacene based transistor". *Synthetic Metals*. 2017;232.
- [47] Ortiz R P, Facchetti A, Marks T J. "High-k organic, inorganic, and hybrid dielectrics for low-voltage organic field-effect transistors". *Chemical Reviews*. 2010;110:205-239.
- [48] Sun Y, Lu X, Lin S, Kettle J, Yeates S G, Song A. "Polythiophene-based field-effect transistors with enhanced air stability". *Organic Electronics: physics, materials, applications*. 2010;11:351-355.
- [49] Deman A L, Erouel M, Lallemand D, Phaner-Goutorbe M, Lang P, Tardy J. "Growth related properties of pentacene thin film transistors with different gate dielectrics". *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354:1598-1607.
- [50] Deman A L, Tardy J. "PMMA-Ta2O5 bilayer gate dielectric for low operating voltage organic FETs". *Organic Electronics*. 2005;6:78-84.
- [51] Schroeder R, Majewski L A, Grell M. "High-performance organic transistors using solution-processed nanoparticle-filled high-k polymer gate insulators". *Advanced Materials*. 2005;17:1535-1539.
- [52] White H S, Kittlesen G P, Wrighton M S. "Chemical Derivatization of an Array of Three Gold Microelectrodes with Polypyrrole: Fabrication of a Molecule-Based Transistor". *Journal of the American Chemical Society*. 1984;106:5375-5377.
- [53] Chao S, Wrighton M S. "Solid-State Microelectrochemistry: Electrical Characteristics of a Solid-State Microelectrochemical Transistor Based on Poly(3-methylthiophene)". *Journal of the American Chemical Society*. 1987;109:2197-2199.
- [54] Chao S, Wrighton M S. "Characterization of a "Solid-State" Polyaniline-Based Transistor: Water Vapor Dependent Characteristics of a Device Employing a Poly(vinyl alcohol)/Phosphoric Acid Solid-State Electrolyte". *Journal of the American Chemical Society*. 1987;109:6627-6631.
- [55] Shimotani H, Asanuma H, Takeya J, Iwasa Y. "Electrolyte-gated charge accumulation in organic single crystals". *Applied Physics Letters*. 2006;89.
- [56] Takeya J, Yamada K, Hara K, Shigeto K, Tsukagoshi K, Ikehata S, et al. "High-density electrostatic carrier doping in organic single-crystal transistors with polymer gel electrolyte". *Applied Physics Letters*. 2006;88:2-5.

- [57] Said E, Crispin X, Herlogsson L, Elhag S, Robinson N D, Berggren M. "Polymer field-effect transistor gated via a poly(styrenesulfonic acid) thin film". *Applied Physics Letters*. 2006;89:10-13.
- [58] Lee S W, Lee H J, Choi J H, Koh W G, Myoung J M, Hur J H, et al. "Periodic array of polyelectrolyte-gated organic transistors from electrospun poly(3-hexylthiophene) nanofibers". *Nano Letters*. 2010;10:347-351.
- [59] Ono S, Seki S, Hirahara R, Tominari Y, Takeya J. "High-mobility, low-power, and fast-switching organic field-effect transistors with ionic liquids". *Applied Physics Letters*. 2008;92:1-4.
- [60] Fujimoto T, Matsushita M M, Awaga K. "Electrochemical field-effect transistors of octathio[8]circulene robust thin films with ionic liquids". *Chemical Physics Letters*. 2009;483:81-83.
- [61] Lee J, Panzer M J, He Y, Lodge T P, Frisbie C D. "Ion gel gated polymer thin-film transistors". *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129:4532-4533.
- [62] Cho J H, Lee J, Xia Y, Kim B, He Y, Renn M J, et al. "Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic". *Nature Materials*. 2008;7:900-906.
- [63] Lee J, Kaake L G, Cho H J, Zhu X Y, Lodge T P, Frisbie C D. "Ion gel-gated polymer thin-film transistors: Operating mechanism and characterization of gate dielectric capacitance, switching speed, and stability". *Journal of Physical Chemistry C*. 2009;113:8972-8981.
- [64] Wang D, Noël V, Piro B. "Electrolytic gated organic field-effect transistors for application in biosensors—A review". *Electronics*. 2016;5.
- [65] Herlogsson L. "Electrolyte-Gated Organic Thin-Film Transistors" 2011.
- [66] Lee K H, Zhang S, Lodge T P, Frisbie C D. "Electrical Impedance of Spin-Coatable Ion Gel Films". 2011:3315-3321.
- [67] Facchetti A, Marks T. "Self-Assembled Nanodielectrics (SANDs) for Unconventional Electronics". *Mater Matters (Milwaukee)*. 2009;2:3-9.
- [68] Yuen J D, Dhoot A S, Namdas E B, Coates N E, Heeney M, McCulloch I, et al. "Electrochemical doping in electrolyte-gated polymer transistors". *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129:14367-14371.
- [69] Kaake L G, Zou Y, Panzer M J, Frisbie C D, Zhu X Y. "Vibrational spectroscopy reveals electrostatic and electrochemical doping in organic thin film transistors gated with a polymer electrolyte dielectric". *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129:7824-7830.
- [70] Mills T, Kaake L G, Zhu X Y. "Polaron and ion diffusion in a poly(3-hexylthiophene) thin-film transistor gated with polymer electrolyte dielectric". *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2009;95:291-296.
- [71] Fedorov M V, Kornyshev A A. "Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids". *Electrochimica Acta*. 2008;53:6835-6840.
- [72] Berggren B M, Richter-dahlfors A. "Organic Bioelectronics". *Advanced Materials*. 2007;19:3201-3213.
- [73] Haas U, Gold H, Haase A, Jakopic G, Stadlober B. "Submicron pentacene-based organic thin film transistors on flexible substrates". *Applied Physics Letters*. 2007;91:19-22.
- [74] Ratner M A, Shriver D F. "Ion Transport in Solvent-Free Polymers". *Chemical Reviews*. 1988;88:109-124.
- [75] F.M.Gray. "Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications". 2004:2-4.
- [76] Panzer M J, Frisbie C D. "High charge carrier densities and conductance maxima in single-crystal organic field-effect transistors with a polymer electrolyte gate dielectric". *Applied Physics Letters*. 2006;88:86-89.

- [77] Panzer M J, Frisbie C D. "Polymer electrolyte gate dielectric reveals finite windows of high conductivity in organic thin film transistors at high charge carrier densities". *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127:6960-6961.
- [78] Panzer M J, Newman C R, Frisbie C D. "Low-voltage operation of a pentacene field-effect transistor with a polymer electrolyte gate dielectric". *Applied Physics Letters*. 2005;86:1-3.
- [79] Taniguchi M, Kawai T. "Vertical electrochemical transistor based on poly(3-hexylthiophene) and cyanoethylpullulan". *Applied Physics Letters*. 2004;85:3298-3300.
- [80] Panzer M J, Frisbie C D. "High carrier density and metallic conductivity in poly(3-hexylthiophene) achieved by electrostatic charge injection". *Advanced Functional Materials*. 2006;16:1051-1056.
- [81] Dhoot A S, Yuen J D, Heeney M, McCulloch I, Moses D, Heeger A J. "Beyond the metal-insulator transition in polymer electrolyte gated polymer field-effect transistors". *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2006;103:11834-11837.
- [82] Kim J H, Kang M S, Kim Y J, Won J, Park N G, Kang Y S. "Dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on composite polymer electrolytes containing fumed silica nanoparticles". *Chemical Communications*. 2004;4:1662-1663.
- [83] Katsaros G, Stergiopoulos T, Arabatzis I M, Papadokostaki K G, Falaras P. "A solvent-free composite polymer/inorganic oxide electrolyte for high efficiency solid-state dye-sensitized solar cells". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2002;149:191-198.
- [84] Itoh T, Ichikawa Y, Uno T, Kubo M, Yamamoto O. "Composite polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide), hyperbranched polymer, BaTiO₃ and LiN(CF₃SO₂)₂". *Solid State Ionics*. 2003;156:393-399.
- [85] Nishimoto A, Agehara K, Furuya N, Watanabe T, Watanabe M. "High Ionic Conductivity of Polyether-Based Network Polymer Electrolytes with Hyperbranched Side Chains". *Macromolecules*. 1999;32:1541-1548.
- [86] Song M K, Kim Y T, Cho J Y, Cho B W, Popov B N, Rhee H W. "Composite polymer electrolytes reinforced by non-woven fabrics". *Journal of Power Sources*. 2004;125:10-16.
- [87] Ramesh S, Wen L C. "Investigation on the effects of addition of SiO₂ nanoparticles on ionic conductivity, FTIR, and thermal properties of nanocomposite PMMA-LiCF₃SO₃-SiO₂". *Ionics*. 2010;16:255-262.
- [88] Herlogsson L, Crispin X, Robinson N D, Sandberg M, Hagel O J, Gustafsson G, et al. "Low-voltage polymer field-effect transistors gated via a proton conductor". *Advanced Materials*. 2007;19:97-101.
- [89] Herlogsson L, Noh Y Y, Zhao N, Crispin X, Sirringhaus H, Berggren M. "Downscaling of organic field-effect transistors with a polyelectrolyte gate insulator". *Advanced Materials*. 2008;20:4708-4713.
- [90] Said E, Larsson O, Berggren M, Crispin X. "Effects of the ionic currents in electrolyte-gated organic field-effect transistors". *Advanced Functional Materials*. 2008;18:3529-3536.
- [91] Besl B, Fromherz P. "Transistor array with an organotypic brain slice: Field potential records and synaptic currents". *European Journal of Neuroscience*. 2002;15:999-1005.
- [92] Ueki T, Watanabe M. "Macromolecules in ionic liquids: Progress, challenges, and opportunities". *Macromolecules*. 2008;41:3739-3749.
- [93] Buzzeo M C, Evans R G, Compton R G. "Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry - A review". *ChemPhysChem*. 2004;5:1106-1120.
- [94] Schroeder R, Majewski L A, Grell M. "Improving organic transistor performance with Schottky contacts". *Applied Physics Letters*. 2004;84:1004-1006.
- [95] Nakayama K I, Umehara M, Yokoyama M. "Electron injection layers consisting of naphthalene tetracarboxylic dianhydride and indium in n-type organic field-effect

- transistors". *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 2006;45:974-976.
- [96] Tsukagoshi K, Shigeto K, Yagi I, Aoyagi Y. "Interface modification of a pentacene field-effect transistor with a submicron channel". *Applied Physics Letters*. 2006;89:2004-2007.
- [97] Ishii H, Sugiyama K, Ito E, Seki K. "Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces". *Advanced Materials*. 1999;11:605-625.
- [98] Bürgi L, Richards T J, Friend R H, Sirringhaus H. "Close look at charge carrier injection in polymer field-effect transistors". *Journal of Applied Physics*. 2003;94:6129-6137.
- [99] Marinkovic M, Belaine D, Wagner V, Knipp D. "On the origin of contact resistances of organic thin film transistors". *Advanced Materials*. 2012;24:4005-4009.
- [100] Vázquez H, Oszwaldowski R, Pou P, Ortega J, Pérez R, Flores F, et al. "Dipole formation at metal/PTCDA interfaces: Role of the Charge Neutrality Level". *Europhysics Letters*. 2004;65:802-808.
- [101] Wan A, Hwang J, Amy F, Kahn A. "Impact of electrode contamination on the α -NPD/Au hole injection barrier". *Organic Electronics*. 2005;6:47-54.
- [102] Abkowitz M A, Mizes H A, Facci J S. "Emission limited injection by thermally assisted tunneling into a trap-free transport polymer". *Applied Physics Letters*. 1995;66:1288-1290.
- [103] Conwell E M, Wu M W. "Contact injection into polymer light-emitting diodes". *Applied Physics Letters*. 1997;70:1867-1869.
- [104] Campbell Scott J, Malliaras G G. "Charge injection and recombination at the metal-organic interface". *Chemical Physics Letters*. 1999;299:115-119.
- [105] Natali D, Fumagalli L, Sampietro M. "Modeling of organic thin film transistors: Effect of contact resistances". *Journal of Applied Physics*. 2007;101.
- [106] Scott J C. "Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices". *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2003;21:521-531.
- [107] De Boer B, Hadipour A, Mandoc M M, Van Woudenberg T, Blom P W M. "Tuning of metal work functions with self-assembled monolayers". *Advanced Materials*. 2005;17:621-625.
- [108] Hamadani B H, Corley D A, Cizek J W, Tour J M, Natelson D. "Controlling charge injection in organic field-effect transistors using self-assembled monolayers". *Nano Letters*. 2006;6:1303-1306.
- [109] Pesavento P V, Chesterfield R J, Newman C R, Frisble C D. "Gated four-probe measurements on pentacene thin-film transistors: Contact resistance as a function of gate voltage and temperature". *Journal of Applied Physics*. 2004;96:7312-7324.
- [110] Kanicki J, Libsch F R, Griffith J, Polastre R. "Performance of thin hydrogenated amorphous silicon thin-film transistors". *Journal of Applied Physics*. 1991;69:2339-2345.
- [111] Zaumseil J, Baldwin K W, Rogers J A. "Contact resistance in organic transistors that use source and drain electrodes formed by soft contact lamination". *Journal of Applied Physics*. 2003;93:6117-6124.
- [112] Anthopoulos T D, De Leeuw D M, Cantatore E, Van't Hof P, Alma J, Hummelen J C. "Solution processible organic transistors and circuits based on a C 70 methanofullerene". *Journal of Applied Physics*. 2005;98.
- [113] Boudinet D, Benwadih M, Qi Y, Altazin S, Verilhac J M, Kroger M, et al. "Modification of gold source and drain electrodes by self-assembled monolayer in staggered n- and p-channel organic thin film transistors". *Organic Electronics*. 2010;11:227-237.
- [114] Rhee S W, Yun D J. "Metal-semiconductor contact in organic thin film transistors". *Journal of Materials Chemistry*. 2008;18:5437-5444.

- [115] Tanase C, Meijer E J, Blom P W M, de Leeuw D M. "Unification of the hole transport in polymeric field-effect transistors and light-emitting diodes". *Physical Review Letters*. 2003;91:1-4.
- [116] Horowitz G. "Organic field-effect transistors". *Advanced Materials*. 1998;10:365-377.
- [117] Klauk H. "Organic thin-film transistors". *Chemical Society Reviews*. 2010;39:2643.
- [118] Meijer E J, Tanase C, Blom P W M, Van Veenendaal E, Huisman B H, De Leeuw D M, et al. "Switch-on voltage in disordered organic field-effect transistors". *Applied Physics Letters*. 2002;80:3838-3840.
- [119] Paterson A F, Singh S, Fallon K J, Hodsdon T, Han Y, Schroeder B C, et al. "Recent Progress in High-Mobility Organic Transistors: A Reality Check". *Advanced Materials*. 2018;30:1-33.
- [120] Zaumseil J, Sirringhaus H. "Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors". *Chemical Reviews*. 2007;107:1296-1323.
- [121] Yan H, Serbutoviez C, Verilhac J-M, Boudinet D, Horowitz G, Le Blevenec G. "Contact resistance and threshold voltage extraction in n-channel organic thin film transistors on plastic substrates". *Journal of Applied Physics*. 2009;105:084510.

Κεφάλαιο 4

Άλατα αρυλοσουλφονίου

4.1 Εισαγωγή

Τα άλατα αρυλοσουλφονίου είναι μία κατηγορία υλικών που αποτελούνται από ένα άτομο θείου (S) στο κατιόν ενωμένο με άνθρακες που ανήκουν σε φαινολικούς δακτυλίους και ένα ανιόν το οποίο μπορεί να είναι οργανικό ή ανόργανο. Συμβολίζονται με το γενικό τύπο $Ar_3S^+X^-$ όπου X μπορεί να είναι πολύ ασθενώς ή ασθενώς πυρηνόφιλα ανιόντα μετάλλου-αλογόνου, π.χ. SbF_6^- , PF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- ή οργανικά υπερφθοριωμένα σουλφονικά ανιόντα, π.χ. $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $C_8F_{17}SO_3^-$. Τα άλατα αυτά είναι άχρωμες, αδιαφανείς, κρυσταλλικές ενώσεις, πρακτικά αδιάλυτες στο νερό αλλά διαλυτές σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Το κατιόν τριφαινυλοσουλφονίου υιοθετεί πυραμιδική διαμόρφωση με τους δεσμούς άνθρακα-θείου να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Επίσης, εξαιτίας της σημαντικής επικάλυψης των ρπ-δπ τροχιακών μεταξύ του θείου και των αρωματικών δακτυλίων σημειώνεται σημαντική διασπορά του (θετικού) φορτίου σε όλο το μόριο. Για τον ίδιο λόγο τα μόρια αυτά επιδεικνύουν σημαντική θερμική σταθερότητα και τα κατιόντα τους δεν είναι επιρρεπή σε αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης στο θείο (1).

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1980 που προτάθηκε η χρήση υλικών λιθογραφίας μηχανισμού χημικής ενίσχυσης απέκτησαν κεντρικό ρόλο στη βιομηχανία παραγωγής ημιαγώγιμων διατάξεων. Η ενίσχυση της ευαισθησίας τους, κατά τάξεις μεγέθους, αυξάνει σημαντικά την παραγωγικότητα αφού μειώνει την απαιτούμενη δόση ακτινοβολίας κατά τις λιθογραφικές διεργασίες, συγκρινόμενες με τα συμβατικά λιθογραφικά υλικά. Τα κύρια συστατικά ενός υλικού μηχανισμού χημικής ενίσχυσης είναι συνήθως ένα πολυμερές με μια ομάδα ευαίσθητη στην παρουσία οξέος και ένας φωτοπαραγωγός οξέος ο οποίος παράγει οξύ μετά από την έκθεσή του σε ακτινοβολία.

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται μια επισκόπηση των αλάτων αρυλοσουλφονίου και των εφαρμογών τους στη μικροηλεκτρονική. Τα άλατα αυτά χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής ως πρόσθετα σε πολυμερική μήτρα, κυρίως PMMA, με σκοπό την δημιουργία ενός ηλεκτρολυτικού διηλεκτρικού. Όπως θα εξηγηθεί αναλυτικά παρακάτω, η ακτινοβολία των αλάτων με υπεριώδη ακτινοβολία και ακτίνες-X έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ενός ισχυρού οξέος κατά Brønsted, HX. Σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted-Lowry ένα οξύ Brønsted είναι μια χημική ένωση που δύναται να χάσει (ή δωρίσει) ένα υδρογονοκατιόν (πρωτόνιο, H^+), είναι δηλαδή πρωτονιοδότης. Μια βάση κατά Brønsted είναι ένα χημικό είδος που δύναται να δεχτεί ένα υδρογονοκατιόν, δηλαδή πρωτονιοδέκτης.

Η δυνατότητα διάσπασης των ιόντων H^+ και X^- υπο την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου τοποθετεί, σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση των διηλεκτρικών που συζητήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, το τελικό σύνθετο υμένιο στην κατηγορία των πολυμερικών ηλεκτρολυτών. Χρησιμοποιήθηκε ως μέρος διατάξεων πυκνωτών και τρανζίστορ και σε διατάξεις δύο τερματικών που παρουσιάζονται στα επόμενα κεφάλαια.

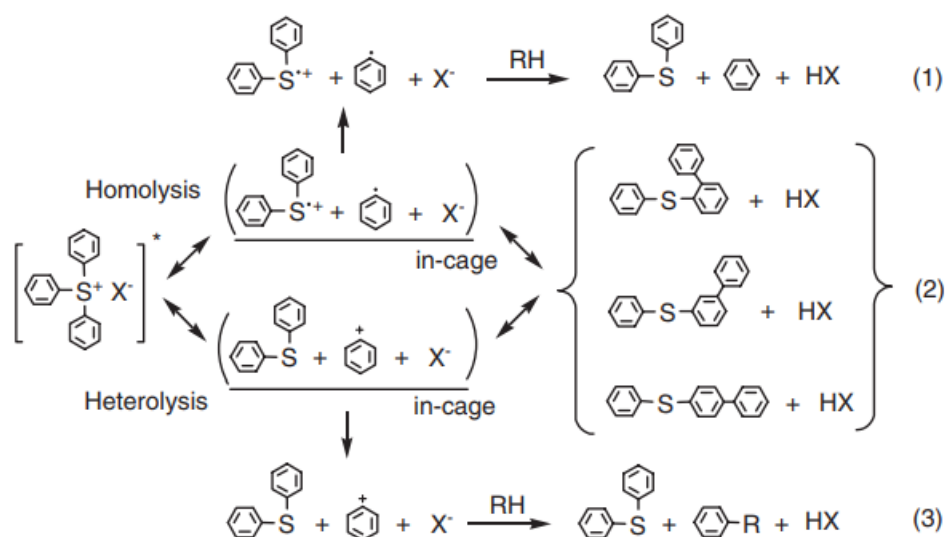
4.2 4.2 Φωτοχημεία των αλάτων αρυλοσουλφονίου – φωτοπαραγωγή οξέος

Τα άλατα τριαρυλοσουλφονίου είναι από τους πιο διαδεδομένους φωτοπαραγωγούς οξέος και έχουν μελετηθεί εκτενώς [1-6]. Οι κύριοι μηχανισμοί διάσπασης περιλαμβάνουν: την απευθείας φωτόλυση των μορίων με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος που οδηγεί σε διάσπαση του δεσμού C-S του μορίου. Τη χρήση φωτοευαισθητοποιητών των οποίων η διάσπαση των μορίων μπορεί να γίνει με ακτινοβολία σε μεγαλύτερα μήκη κύματος όπου η ικανότητα απορρόφησής τους είναι πολύ μικρή. Σε αυτήν την περίπτωση η ακτινοβολία απορροφάται από τον *φωτοευαισθητοποιητή* ο οποίος διεγείρεται και εν συνεχεία είτε με μεταφορά ενέργειας είτε ηλεκτρονίου στο κατιόν αρυλοσουλφονίου μπορεί να προκαλέσει αντιδράσεις διάσπασης των κατιόντων αρυλοσουλφονίου. Τέλος, η ευαισθητοποίηση αλάτων τριαρυλοσουλφονίου μπορεί να γίνει και θερμικά με χρήση κατάλληλων αναγωγικών μέσων και εκκινητών ελεύθερων ριζών [7]. Για τους σκοπούς της παρούσας διατριβής επιλέχθηκε η απευθείας φωτόλυση αλάτων τριαρυλοσουλφονίου.

Όταν τα άλατα τριαρυλοσουλφονίου εκτεθούν σε υπεριώδη ακτινοβολία (190-365nm) διαρρηγνύεται ο δεσμός άνθρακα-θείου (C-S) του κατιόντος, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται ένα ισχυρό, κατά Brønsted, οξύ, ΗΧ. Ακολουθούν οι μηχανισμοί της φωτοχημικής διάσπασης που έχουν προταθεί στη βάση των προϊόντων που έχουν παρατηρηθεί πειραματικά.

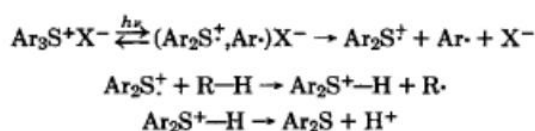
1) Η απορρόφηση του φωτός δημιουργεί μια διεγερμένη κατάσταση, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση του δεσμού άνθρακα-θείου. Η διάσπαση του δεσμού μπορεί να είναι είτε ομολυτική είτε ετερολυτική. Η ομολυτική διάσπαση του δεσμού C-S παράγει μία ρίζα φαινυλίου ($Ph\cdot$), μία κατιοντική ρίζα διφαινυλσουλφινίου ($Ph_2S^+\cdot$), και ένα ανιόν αντιστάθμισης (X^-). Η ετερολυτική διάσπαση του δεσμού C-S παράγει ένα διφαινυλσουλφίνιο (Ph_2S), ένα κατιόν φαινυλίου (Ph^+) και ένα αντισταθμιστικό ανιόν. Το διφαινυλσουλφίνιο ($Ph_2S^+\cdot$) και το κατιόν φαινυλίου (Ph^+) υφίστανται αντιδράσεις αναδιάταξης και το τελικό αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός οξέος κατά Brønsted (H^+) και ισομερών (φαινυλθειο) διφαινυλίου [εξίσωση (2) της εικόνας 4.1]. Έχει προταθεί επίσης ότι μέρος των κατιοντικών ριζών του διφαινυλσουλφινίου αντιδρά με το πολυμερές για την παραγωγή H^+ [εξίσωση (1) εικόνας 4.1]. Η ομολυτική και η ετερολυτική σχέση μπορεί να συμβαίνουν

ταυτόχρονα. Το ποιος μηχανισμός επικρατεί εξαρτάται από το συγκεκριμένο σύστημα και τις συνθήκες.



Εικόνα 4.1 Φωτόλυση άλατος τριφαινυλσουλφωνίου μέσω αποδιέγερσης της απλής διεγερμένης κατάστασης μέσω ομολυτικής και ετερολυτικής σχάσης [8].

2). Η απορρόφηση του φωτός δημιουργεί μια διεγερμένη κατάσταση, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τη διάσπαση του δεσμού άνθρακα-θείου και το σχηματισμό μιας κατιοντικής ρίζας διαρυλοσουλφινίου Ar_2S^+ , μιας ρίζας αρυλίου $\text{Ar}\cdot$, και του ανιόντος X^- που συνοδεύει το αρχικό κατιόν αρυλοσουλφωνίου. Εν συνεχεία, παράγεται ένα διαρυλοσουλφίδιο, Ar_2S , και ένα υδρογονοκατιόν, H^+ και μια ρίζα $\text{R}\cdot$ που σχετίζεται με το είδος του διαλύτη [9, 10]:

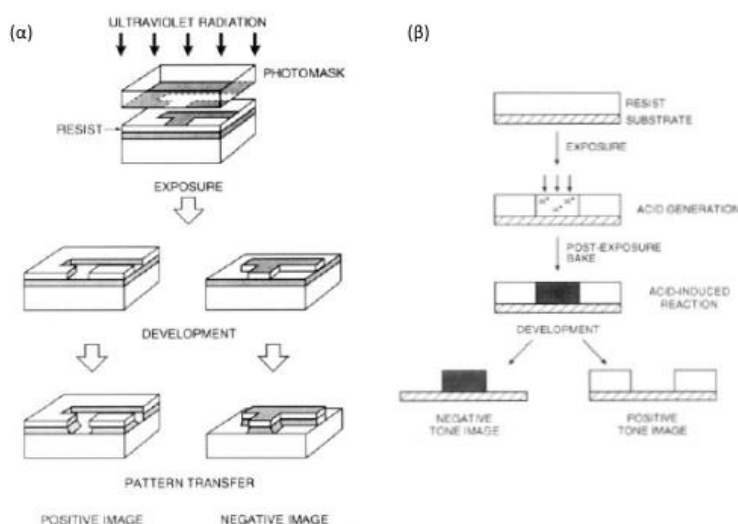


Με βάση τις αντιδράσεις που παρουσιάστηκαν μπορεί να εξαχθεί το εξής συμπέρασμα. Τα ανιόντα δεν φαίνεται να λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις παρά εμφανίζονται σε όλες τις περιπτώσεις στα τελικά προϊόντα ως τα αντίστοιχα ανιόντα των οξέων Bronsted, π.χ. HBF_4 , HAsF_6 , HPF_6 . Συνεπώς, η φωτοευαισθησία των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου δεν επηρεάζεται από τον τύπο του ανιόντος, αλλά καθορίζεται μόνο από το οργανικό κατιόν. Το είδος του ανιόντος όμως καθορίζει την ισχύ του οξέος στη συγκεκριμένη μήτρα.

4.3 Εφαρμογές

Από τις βασικότερες εφαρμογές των αλάτων τριαρυλοσουλφωνίου στη βιομηχανία είναι η χρήση τους ως φωτοεκκινητών κατιοντικού πολυμερισμού και ως φωτοπαραγωγών οξέος [6, 11]. Στο πλαίσιο χρήσης τους ως φωτοεκκινητών βρήκαν εφαρμογές σε πολυμερισμούς δημιουργίας σταυροδεσμών σε υλικά, όπως κόλλες, μελάνια ή άλλες επιστρώσεις, αλλά και σε αρνητικού τόνου λιθογραφικά υλικά, όπως εποξειδικά υλικά. Επίσης, εξαιτίας των ενδιάμεσων προϊόντων των αντιδράσεων που περιγράφηκαν, μπορούν να χρησιμεύσουν και σε αντιδράσεις ριζικού πολυμερισμού όπως ο ταυτόχρονος πολυμερισμός εποξειδικών και ακρυλικών μονομερών.

Ως φωτοπαραγωγοί οξέος, θεωρητικά μπορούν να εκκινήσουν οποιαδήποτε οξεοκαταλυόμενη αντίδραση, π.χ. πολυμερισμός συμπύκνωσης της φορμαλδεύδης με φαινόλες και ουρία. Η κύρια τεχνολογική εφαρμογή τους, όμως, είναι στον τομέα της μικροηλεκτρονικής, και ιδιαίτερα στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με την τεχνική της φωτολιθογραφίας (εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2 (α) Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της φωτολιθογραφίας, αρνητικού και θετικού τόνου, με μεταφορά μοτίβου μέσω μάσκας και έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία. (β) Ο μηχανισμός της χημικής ενίσχυσης κατά τη διαδικασία της φωτολιθογραφίας [12].

Η τεχνική αυτή συνίσταται στη σχηματοποίηση πολυμερικών υμενίων με έκθεση σε ακτινοβολία, συνήθως υπεριώδη, μέσω μάσκας [13]. Πιο συγκεκριμένα, τα άλατα τριαρυλοσουλφωνίου χρησιμοποιούνται ως φωτοπαραγωγοί οξέος σε χημικώς ενισχυόμενα λιθογραφικά συστήματα αυξάνοντας την ευαισθησία του πολυμερικού υμενίου. Η αύξηση της ευαισθησίας έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απαιτούμενης δόσης ακτινοβολίας ή ισοδύναμα, τη μείωση του χρόνου έκθεσης. Αυτό συμβαίνει γιατί το οξύ που παράγεται φωτοχημικά δρα καταλυτικά, δηλαδή δεν καταναλώνεται από την αντίδραση, αλλά παραμένει διαθέσιμο για την εκκίνηση

μεγάλου αριθμού αντιδράσεων [13]. Για παράδειγμα, τα άλατα τριαρυλοσουλφωνίου έχουν χρησιμοποιηθεί σε οξεοκαταλυόμενες αντιδράσεις αλλαγής διαλυτότητας χημικά ενισχυόμενων υλικών, όπως η δημιουργία σταυροδεσμών εποξειδικών πολυμερών και η αποπροστασία των πλευρικών υδροξυλομάδων πολυμερών [12].

Άλατα τριαρυλοσουλφωνίου έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης ως ενεργό μέρος σε ηλεκτρονικές διατάξεις οργανικών διόδων εκπομπής φωτός και σε υβριδικούς (ανόργανους/οργανικούς) πυκνωτές τύπου μετάλλου-μονωτή-ημιαγωγού. Στην περίπτωση των OLEDs η χρήση τους αφορούσε στη φωτοχημική τροποποίηση του εκπεμπόμενου φάσματος φθορίζουσών ουσιών διεσπαρμένων σε πολυμερικά υμένια αλλά και στη σχηματοποίηση μονοστρωματικών πολυμερικών LEDs [14-17]. Στο πλαίσιο των OLED χρησιμοποιήθηκαν, επίσης, για τη βελτίωση της έγχυσης φορτίου από τα ηλεκτρόδια, τη βελτίωση της μεταφοράς του φορτίου σε διεπιφανειακά στρώματα μεταφοράς μεταξύ της καθόδου και του οργανικού ημιαγωγού, ενώ για συγκεκριμένα άλατα παρατηρήθηκε και σημαντική βελτίωση των οπτοηλεκτρονικών χαρακτηριστικών σε σύγκριση με διατάξεις που δεν περιείχαν άλατα τριαρυλοσουλφωνίου.

Στους υβριδικούς πυκνωτές (ανόργανος ημιαγωγός σε συνδυασμό με οργανικό διηλεκτρικό) μετάλλου-μονωτή-ημιαγωγού, χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετο σε πολυμερική μήτρα PMMA ως ενεργό υμένιο της διάταξης με σκοπό την ανίχνευση υπεριώδους και γ-ακτινοβολίας. Στην εφαρμογή αυτή, η ιδιότητα των αλάτων που αξιοποιήθηκε σε αυτή την περίπτωση είναι η φωτοπαραγωγή οξέος. Η δόση ακτινοβολίας συσχετίστηκε με την παραγωγή πρωτονίων και τη δυνατότητα των πρωτονίων να μετατοπίζονται εντός της πολυμερικής μήτρας του διηλεκτρικού κατά τη σάρωση πύλης και μετέβαλε τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων. Συγκεκριμένα, η κίνηση των θετικών φορτίων στο διηλεκτρικό προκαλούσε την εμφάνιση υστέρησης στις χαρακτηριστικές καμπύλες χωρητικότητας-τάσης των διατάξεων πυκνωτών. Το μέγεθος της υστέρησης στις χαρακτηριστικές καμπύλες, συνδεόταν άμεσα με το πλήθος των φωτοπαραχθέντων πρωτονίων στο διηλεκτρικό[18].

4.4 Βιβλιογραφία

- [1] Dektar J L, Hacker N P. "Photochemistry of Triarylsulfonium Salts". J Am Chem Soc. 1990;112:6004-6015.
- [2] Dektar J L, Hacker N P. "Novel photoinduced electron transfer reactions between naphthalene and triphenylsulphonium salts". Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry. 1989;46:233-238.
- [3] Dektar J L, Hacker N P. "Triphenylsulfonium Salt Photochemistry. New Evidence for Triplet Excited State Reactions". Journal of Organic Chemistry. 1988;53:1833-1835.

- [4] Dektar J L, Hacker N P. "A New Mechanism for Photodecomposition and Acid Formation from Triphenylsulfonium Salts". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1987(20):1591-1592.
- [5] Davidson R S, Goodin J W. "Some studies on the photo-initiated cationic polymerisation of epoxides". *European Polymer Journal*. 1982;18:589-595.
- [6] Crivello J V, Lam J H W. "Photoinitiated cationic polymerization with triarylsulfonium salts". *J Polym Sci*. 1979;17:977-999.
- [7] Abdul-Rasoul F A M, Ledwith A, Yagci Y. "Photochemical and thermal cationic polymerizations promoted by free radical initiators". *Polymer*. 1978;19:1219-1222.
- [8] Matsui Y, Sugawara H, Seki S, Kozawa T, Tagawa S, Itani T. "Difference in reaction schemes in photolysis of triphenylsulfonium salts between 248 nm and dry/wet 193 nm resists". *Applied Physics Express*. 2008;1:0360011-0360013.
- [9] Knapczyk J W, Mcewen W E. "Photolysis of Triarylsulfonium Salts in Alcohol". *Journal of Organic Chemistry*. 1970;35:2539-2543.
- [10] Crivello J V, Lam J H W. "Photoinitiated Cationic Polymerization By Dialkylphenacylsulfonium Salts". *Journal of polymer science Part A-1, Polymer chemistry*. 1979;17:2877-2892.
- [11] Ito H, Willson C G. "Chemical amplification in the design of dry developing resist materials". *Polymer Engineering & Science*. 1983;23:1012-1018.
- [12] Everett J P, Schmidt D k, Rose G D, Argritis P, Aidinis C J, Hatzakis M. "Synthesis of some onium salts and their comparison as cationic photoinitiators in an epoxy resist". 1997;38:1719-1723.
- [13] Reichmanis E, Houlihan F, Nalamasu O, Neenan T X. "Chemical Amplification Mechanisms for Microlithography". *Chemistry of Materials*. 1991;3:394-407.
- [14] Vasilopoulou M, Georgiadou D, Pistolis G, Argitis P. "Tuning the emitting color of organic light-emitting diodes through photochemically induced transformations: Towards single-layer, patterned, full-color displays and white-lighting applications". *Advanced Functional Materials*. 2007;17:3477-3485.
- [15] Georgiadou D G, Vasilopoulou M, Pistolis G, Palilis L, Dimotikali D, Argitis P. "Energy transfer processes among emitters dispersed in a single polymer layer for colour tuning in OLEDs". *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2008;205:2526-2531.
- [16] Georgiadou D G, Palilis L C, Vasilopoulou M, Pistolis G, Dimotikali D, Argitis P. "Incorporating triphenyl sulfonium salts in polyfluorene PLEDs: an all-organic approach to improved charge injection". *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21:9296.
- [17] Georgiadou D G, Vasilopoulou M, Palilis L C, Petsalakis I D, Theodorakopoulos G, Constantoudis V, et al. "All-organic sulfonium salts acting as efficient solution processed electron injection layer for PLEDs". *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2013;5:12346-12354.
- [18] Kapetanakis E, Douvas A M, Argitis P, Normand P. "Radiation sensors based on the generation of mobile protons in organic dielectrics". *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2013;5:5667-5674.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5

Υλικά και μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών

5.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται η οργανολογία, τα υλικά και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές διαδικασίες της παρούσας διατριβής. Παρουσιάζονται τα υλικά των υποστρωμάτων, τα πολυμερή και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, οι φωτοπαραγωγοί οξέος καθώς και η φωτοχημεία τους. Περιγράφονται επίσης αναλυτικά όλες οι τεχνικές μέτρησης και χαρακτηρισμού των διατάξεων/δειγμάτων.

5.2 Υποστρώματα

Για την κατασκευή διατάξεων και δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκαν διάφορα υποστρώματα ανάλογα με τον προορισμό της εφαρμογής.

Για τις μετρήσεις πάχους των πολυμερικών υμενίων χρησιμοποιήθηκε πυρίτιο (δισκία πυριτίου) ή χαλαζίας (quartz/πλακίδια χαλαζία) καθώς η υψηλή σκληρότητα του υποστρώματος επιτρέπει τη μηχανική εγχάραξη μόνο του υπερκείμενου υμενίου με το υπόστρωμα να μένει ανέπαφο και να αποκλείει την εισαγωγή συστηματικών σφαλμάτων κατά τη μέτρηση.

Για την κατασκευή διατάξεων πυκνωτών τύπου μέταλλο-μονωτής-ημιαγωγός (Metal-Insulator-Semiconductor, MIS) χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα χαλαζία (quartz) με εναποτεθειμένο αγώγιμο στρώμα οξειδίου ινδίου κασσιτέρου (Indium Tin Oxide, ITO) ως ηλεκτρόδιο, το οποίο ήταν ο ένας οπλισμός του πυκνωτή.

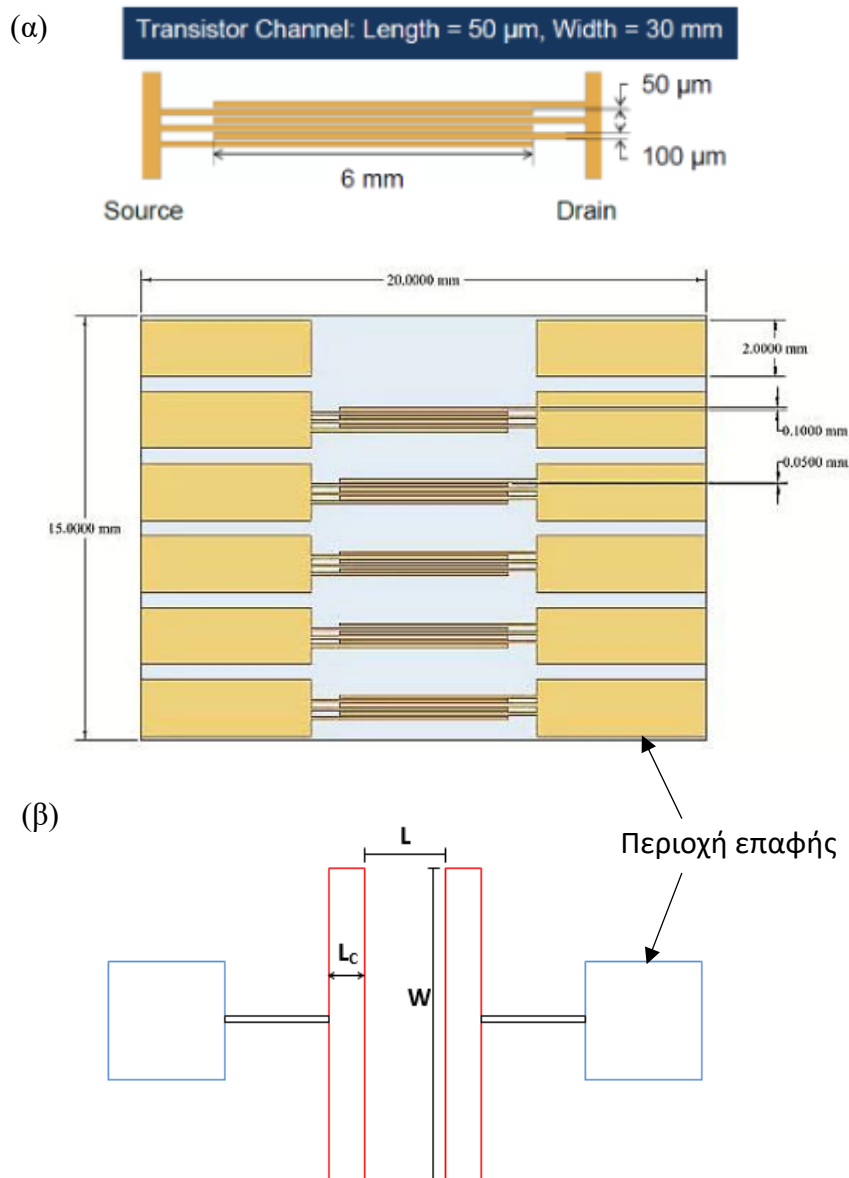
Για τη λήψη φασμάτων απορρόφησης UV/Vis τα πολυμερικά υμένια επιστρώνονταν σε υπόστρωμα χαλαζία. Ο χαλαζίας παρουσιάζει σχεδόν μηδενική απορρόφηση σε όλα τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας (190 nm-1100 nm) όπου λαμβάνονταν το φάσμα. Με αυτόν τον τρόπο αποκλείεται η συγκάλυψη κορυφών που οφείλονται στο προς μελέτη δείγμα από το υπόστρωμα.

Για την κατασκευή διατάξεων OFET και 2-τερματικών και 3-τερματικών χρησιμοποιήθηκαν, κατά περίπτωση, τα εξής υποστρώματα (εικόνα 5.1):

α) γυαλί/ITO. Το γυαλί προσφέρει μόνο μηχανική υποστήριξη για τα ηλεκτρόδια οξειδίου ITO πηγής-απαγωγού. Τα υποστρώματα αγοράστηκαν από την εταιρία Ossila και έχουν τα εξής χαρακτηριστικά: αλληλοσυνδεδεμένα ηλεκτρόδια

(interdigitated) πλάτους (W) 30 μm και μήκους (L) 50 μm (εικόνα 5.1). Κάθε υπόστρωμα περιλαμβάνει πέντε διατάξεις.

β) Si/Au. Το Si προσφέρει μόνο μηχανική υποστήριξη. Με τη χρήση λιθογραφίας ηλεκτρονικής δέσμης του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» κατασκευάστηκαν ηλεκτρόδια από Au πλάτους 1 μm και μήκους L από 1 μm έως 50 μm όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1.



Εικόνα 5.1 (α) υπόστρωμα με αλληλοσυνδεδεμένα (interdigitated) ηλεκτρόδια από ITO με $L=50\mu\text{m}$ και $W=30\text{nm}$. (β) σχεδιάγραμμα από τα ηλεκτρόδια Au που κατασκευάστηκαν με ηλεκτρονική λιθογραφία δέσμης σε υπόστρωμα πυριτίου, $L_c=50\mu\text{m}$, $W=1\mu\text{m}$ και L από 1 μm έως 50 μm .

5.2.1 Διεργασίες καθαρισμού των υποστρωμάτων

Για την κατασκευή των οργανικών διατάξεων MIS χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα χαλαζία (quartz) στα οποία είχε εναποτεθεί ένα λεπτό υμένιο οξειδίου ινδίου-κασσιτέρου (Indium Tin Oxide, ITO), πάχους περίπου 100nm. Το ITO είναι ο ένας οπλισμός του πυκνωτή MIS και έρχεται σε απευθείας επαφή με τον οργανικό ημιαγωγό P3HT.

Για τον καθαρισμό των υποστρωμάτων ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα:

- Εμβάπτιση σε εμπορικό εμφανιστή AZ-H₂O (1:10) για 3min
- Καθαρισμός με απιονισμένο νερό (Deionized Water, DI)
- Ξέπλυμα με ακετόνη και στέγνωμα σε ρεύμα N₂
- Εμβάπτιση σε ισοπροπανόλη για 10 min και στέγνωμα σε ρεύμα N₂
- Κατεργασία με πλάσμα O₂ για 5-10 min

Η παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιήθηκε για υποστρώματα που χρησιμοποιούνταν πρώτη φορά και δεν είχαν προηγηθεί άλλες επιστρώσεις. Για τις περιπτώσεις που τα υποστρώματα θα επαναχρησιμοποιούνταν για την κατασκευή νέων διατάξεων, του παραπάνω καθαρισμού προηγούνταν δύο βήματα διεργασίας καθαρισμού:

α) Εμβάπτιση του υποστρώματος σε χλωροφόρμιο (CHCl₃) σε συνδυασμό με χρήση υπερήχων, για τη διάλυση του υμενίου PMMA.

β) Πλάσμα O₂ για την πλήρη αφαίρεση των οργανικών υπολειμμάτων, του P3HT και την τροποποίηση της επιφάνειας του ITO

Η επεξεργασία της επιφάνειας του ITO με πλάσμα Οξυγόνου, εκτός από τον καθαρισμό της επιφάνειας, μειώνει το έργο εξόδου του υλικού βελτιώνοντας έτσι την έγχυση οπών προς τον οργανικό ημιαγωγό προάγοντας τη δημιουργία ωμικής επαφής [1-3].

Σημειώνεται ότι για τις διατάξεις όπου δεν υπήρχε ο φωτοπαραγωγός οξέος TPS-SbF₆ στο διηλεκτρικό η κατεργασία με πλάσμα O₂ ήταν αρκετή για την αφαίρεση όλων των πολυμερικών υλικών, ενώ το πλάσμα O₂ αδυνατούσε να αφαιρέσει τα υμένια που περιείχαν TPS-SbF₆ ως φωτοπαραγωγό οξέος εξαιτίας της παρουσίας του Αντιμονίου (Sb). Για αυτήν την περίπτωση μόνο πραγματοποιούνταν ένα βήμα εμβάπτισης σε CHCl₃ σε συνδυασμό με υπερήχους, για την αποτελεσματική αφαίρεση του διηλεκτρικού υμενίου.

Στον παρακάτω πίνακα 5.1 συγκεντρώνονται τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκάστοτε εφαρμογή.

Πίνακας 5.1 Υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν και χαρακτηριστικές ιδιότητές τους.

Υπόστρωμα	Εφαρμογή	Χρήσιμα χαρακτηριστικά/Ιδιότητες	Προμηθευτής
Si	OFET, προφίλομετρία	Μηχανική υποστήριξη, χαμηλή τραχύτητα	INN
Si/Al	MIM	Si: μηχανική υποστήριξη Al: ηλεκτρόδιο πυκνωτή	INN
Si/Au	OFET, διατάξεις 2 ακροδεκτών	Si: μηχανική υποστήριξη Au: ηλεκτρόδια διάταξης	INN
Χαλαζίας	Φασματοσκοπία UV/Vis, προφίλομετρία	Χαμηλή απορρόφηση σε όλο το φάσμα του φασματοφωτομέτρου (190-1100 nm)	Sigma-Aldrich
Χαλαζίας/ITO	MIS	Quartz: Μηχανική υποστήριξη, διαπερατότητα στο UV. ITO (Rs=10-20 Ω): ηλεκτρόδιο πυκνωτή	Delta Technologies
Γυαλί/ITO	OFET, διατάξεις 2 τερματικών	Γυαλί: μηχανική υποστήριξη. ITO: σχηματοποιημένα ηλεκτρόδια πηγής-απαγωγού	Ossila

5.3 Πολυμερή

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων και την κατασκευή των διατάξεων χρησιμοποιήθηκαν τα εξής πολυμερή:

α) Για μονωτικά πολυμερικά υλικά:

- Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) [Poly(methyl methacrylate), PMMA], της εταιρίας Sigma-Aldrich
- Πολυ (2-υδροξυαιθυλ μεθακρυλικός εστέρας) [Poly(2-hydroxyethyl methacrylate), PHEMA], της εταιρίας Sigma-Aldrich

Τα παραπάνω πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν ως διηλεκτρικό στρώμα σε διατάξεις OFET ή ως μήτρα των φωτοπαραγωγών οξέος για τις διατάξεις 2-τερματικών και OFET, καθώς και για τη μελέτη των φωτοπαραγωγών οξέος με χρήση φασματογραφίας ορατού/υπεριώδους.

β) Ημιαγώγιμα πολυμερή:

- Πολύ(3-εξυλοθειοφαίνιο-2,5διυλ) [poly(3-hexylthiophene-2,5diyl), P3HT]
- Poly[[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)] [PNDI-2T]

Τα παραπάνω πολυμερή ανήκουν στην κατηγορία των οργανικών ημιαγωγών και χρησιμοποιήθηκαν ως το ημιαγωγίμο στρώμα σε διατάξεις OFET και 2-τερματικών. Το πολυμερές P3HT είναι ημιαγωγός p-τύπου ενώ το πολυμερές PNDI-2T είναι ημιαγωγός n-τύπου.

γ) Αγωγήμα πολυμερικά υλικά:

- πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο):πολύ(σουλφονικόστυρόλιο), [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate, PEDOT:PSS)]

Το PEDOT:PSS υψηλής αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο πύλης στις διατάξεις OFET. Αποτελείται από το συζευγμένο πολυμερές πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο) [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT] νοθευμένο με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη πολυ(σουλφωνικό στυρένιο)) [(poly(styrenesulfonate), PSS]. Το PSS έχει διπλό ρόλο: α) ως αντισταθμιστικό ιόν για τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας του μορίου και β) καθιστά υδατοδιαλυτό το μόριο του PEDOT:PSS.

Σημειώνεται ότι ως υλικό πύλης χρησιμοποιήθηκε, αρχικώς, το αλουμίνιο, άλλα στη συνέχεια αντικαταστάθηκε με το PEDOT:PSS καθώς η εναπόθεσή του είχε χαμηλότερο κόστος, μεγαλύτερη ευκολία και τελικός στόχος ήταν η κατασκευή διατάξεων εξολοκλήρου από υλικά συμβατά με την τεχνολογία των πλαστικών ηλεκτρονικών.

Πίνακας 5.2 Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν

Όνομα	Συντομογραφία	Προμηθευτής
Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (Poly(methyl methacrylate))	PMMA	Sigma-Aldrich
Πολυ (2-υδροξυαιθυλ μεθακρυλικός εστέρας) Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)	PHEMA	Sigma-Aldrich
Πολύ(3-εξυλθειοφαίνιο-2,5 διυλ) poly(3-hexylthiophene, 2,5diyl)	P3HT	Sigma-Aldrich
Poly[[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)]	PNDI-2T	Ossila
πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο):πολύ(σουλφονικόστυρένιο), [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate, PEDOT:PSS)]	PEDOT:PSS	Ossila

5.4 Φωτοπαραγωγοί οξέος

Οι φωτοπαραγωγοί οξέος που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν άλατα τριφαινυλοσουλφονίου τα οποία διέφεραν ως προς το ανιόν και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.3 Οι φωτοπαραγωγοί οξέος που χρησιμοποιήθηκαν.

Όνομα	Συντομογραφία	Μοριακός τύπος	Μοριακό βάρος	Προμηθευτής
Εξαφθοροαντιμονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate	TPS-SbF ₆	SbF ₆ S(C ₆ H ₅) ₃	499.12	Midori Kagaku Co. (TPS-103)
Τριφθορομεθυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου Triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate	TPS-Tf (TPS-triflate)	CF ₃ SO ₃ S(C ₆ H ₅) ₃	412.45	Midori Kagaku Co. (TPS-105)
Εννιαφθοροβουτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου Triphenylsulfonium perfluoro-1-butanesulfonate	TPS-Nf (TPS-nonafate)	C ₄ F ₉ SO ₃ S(C ₆ H ₅) ₃	562.47	Midori Kagaku Co. (TPS-109)
Υπερφθοροοκτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου Triphenylsulfonium perfluoro-1-octanesulfonate	TPS-PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ S(C ₆ H ₅) ₃	882.61	Midori Kagaku Co. (TPS-PFOS)

5.5 Διαλύτες

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό των υποστρωμάτων και για την παρασκευή διαλυμάτων.

Πίνακας 5.4 Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν

Όνομα	Συντομογραφία	Μοριακός τύπος	Προμηθευτής	Εφαρμογή
Ακετόνη (Acetone)	Ac	CH ₃ COCH ₃	Sigma-Aldrich	Καθαρισμός υποστρωμάτων
Ισοπροπανόλη (Isopropyl Alcohol)	IPA	CH ₃ CHOHCH ₃	Sigma-Aldrich	Καθαρισμός υποστρωμάτων
Απιονισμένο νερό (DI water)	DIW ή DI	H ₂ O	INN	Καθαρισμός υποστρωμάτων

Μεθυλο ισοβουτυλική κετόνη (Methyl Isobutyl Ketone)	MIBK	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$	Sigma-Aldrich	Διαλύτης PMMA
Χλωροφόρμιο	CF	CHCl_3	Sigma-Aldrich	Διαλύτης P3HT, PNDI-2T
1,2,4 τριχλωροβενζόλιο (1,2,4 trichlorobenzene)	TCB	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	Sigma-Aldrich	Διαλύτης P3HT, PNDI-2T
Γαλακτικός αιθυλεστέρας (Ethyl-2-hydroxypropanoate/ethyl lactate)	EL	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	Sigma-Aldrich	Διαλύτης PHEMA

5.6 Άλλα υλικά

Για τον έλεγχο της παραγωγής οξέος εντός του πολυμερικού υμενίου στο οποίο έχουν προστεθεί άλατα τριφαινυλοσουλφονίου χρησιμοποιήθηκε η ουσία 1-[4-(Διμεθυλαμινο)φαινυλ]-6-διφαινυλεξατριένιο [1-[4-(Dimethylamino)phenyl]-6-diphenylhexatriene, DMA-DPH].

Το μόριο DMA-DPH είναι ισχυρός πρωτονιοδέκτης και ως εκ τούτου έχει τη δυνατότητα να δεσμεύει τα πρωτόνια που παράγονται φωτοχημικά από την έκθεση των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου σε υπεριώδη ή ιοντίζουσα ακτινοβολία. Οι κορυφές απορρόφησης της ουσίας μεταβάλλονται καθώς δεσμεύει πρωτόνια και οι μεταβολές καταγράφονται μέσω φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους.

Η ουσία εξαμεθυλοδισιλαζάνη (Hexamethyldisilazane, HMDS) χρησιμοποιήθηκε ως βελτιωτικό για τις επιστρώσεις του P3HT. Είναι γνωστό βιβλιογραφικά ότι με την επίστρωση με περιστροφή του HMDS δημιουργείται ένα μονοστρωματικό υμένιο το οποίο ενισχύει την πρόσφυση του P3HT στο υπόστρωμα και στα ηλεκτρόδια.

Πίνακας 5.5 Άλλα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Όνομα	Συντομογραφία	Μοριακός τύπος	Χρήση	Προμηθευτής
1- [4- (Διμεθυλαμινο) φαινυλ] -6- διφαινυλεξατριένιο [1-[4- (Dimethylamino)phenyl]-6-diphenylhexatriene, DMA-DPH]	DMA-DPH	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}$	Έλεγχος παραγωγής οξέος σε πολυμερικό υμένιο	Sigma-Aldrich
Εξαμεθυλοδισιλαζάνη [Hexamethyldisilazane, HMDS]	HMDS	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$	Βελτιωτικό επιφάνειας υποστρώματος	INN

5.7 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.7.1 Προφίλομετρία

Στην παρούσα διατριβή η μέτρηση πάχους των πολυμερικών υμενίων πραγματοποιήθηκε με το όργανο XP-2 της Ambios Technology το οποίο χρησιμοποιεί την τεχνική της *προφίλομετρίας*. Το όργανο αυτό χρησιμοποιεί μια ακίδα διαμαντιού η οποία έρχεται σε επαφή με το δείγμα. Η βάση του δείγματος κινείται κατά τη διάρκεια της μέτρησης, σε έναν άξονα, με εξαιρετική ακρίβεια (της τάξης των μικρομέτρων) αποτυπώνοντας την τοπογραφία του δείγματος σε οθόνη ηλεκτρονικού υπολογιστή μέσω του λογισμικού που συνοδεύει το όργανο. Η καθ' ύψος μετατόπιση της ακίδας μετριέται με χρήση ακτίνων laser.

Αναλυτικά, δημιουργούνται μηχανικά μια ή περισσότερες χαραγές στο προς μέτρηση πολυμερικό υμένιο η οποία φτάνει μέχρι το υπόστρωμα. Σημειώνεται ότι για την ορθή λήψη μετρήσεων και την αποφυγή συστηματικού σφάλματος είναι απαραίτητο η χαραγή να μην προχωρήσει στο υπόστρωμα. Μέσω της κινούμενης βάσης όπου έχει τοποθετηθεί το δείγμα η ακίδα πλησιάζει στην χαραγή και με την εντολή μέτρηση ξεκινάει η σάρωση της επιφάνειας. Η ακίδα διέρχεται κάθετα της χαραγής και η υψομετρική διαφορά («βήμα» ή step) αντιστοιχεί στο πάχος του υμενίου. Μέσω του λογισμικού μπορεί να ρυθμιστεί η δύναμη που ασκεί η ακίδα στην επιφάνεια, το μήκος της σάρωσης καθώς και ο ρυθμός σάρωσης της επιφάνειας. Σημειώνεται, επίσης, ότι είναι σημαντικό να μην παραμορφώνεται το υμένιο από τη δύναμη που ασκεί η ακίδα.

5.7.2 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Φασματοσκοπικές μέθοδοι ονομάζονται όλες οι μέθοδοι που μελετούν την αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Στην φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis spectroscopy) το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας εκτείνεται από το εγγύς υπέρυθρο, περιλαμβάνει το σύνολο του ορατού φάσματος και μέρος του υπεριώδους. Η ακτινοβολία προσπίπτει στο δείγμα το οποίο μπορεί να είναι στερεό πάνω σε κατάλληλο διαφανές υπόστρωμα (γυαλί ή χαλαζίας) ή υγρό, τοποθετημένο σε κατάλληλη κυψελίδα με τοιχώματα από χαλαζία.

Η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, I_0 , που προσπίπτει στο δείγμα μπορεί να απορροφηθεί (A), να ανακλαστεί (R) ή να διέλθει (T). Εκτός αν μελετάται ένα υλικό το οποίο ανακλά μεγάλο ποσοστό ακτινοβολίας, η ανάκλαση θεωρείται αμελητέα. Για κάθε μήκος κύματος η διαπερατότητα (Transmittance, T) ορίζεται ως

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5.1)$$

Όπου, I_0 είναι η αρχική ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα και I η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται του δείγματος.

Σε ένα υλικό το οποίο είναι ομογενές ο νόμος Lambert-Beer δηλώνει ότι η ενέργεια που απορροφάται ανά μονάδα μήκους είναι ανάλογη με την ένταση (I_0) (εάν η ένταση είναι αρκετά μικρή ώστε να μην εμφανίζονται μη-γραμμικά φαινόμενα) και το συντελεστή απορρόφησης του υλικού (a):

$$\frac{dI}{dx} = -I_0 a \quad (5.2)$$

Από όπου συνεπάγεται ότι

$$I(x) = I_0 e^{-ax} \quad (5.3)$$

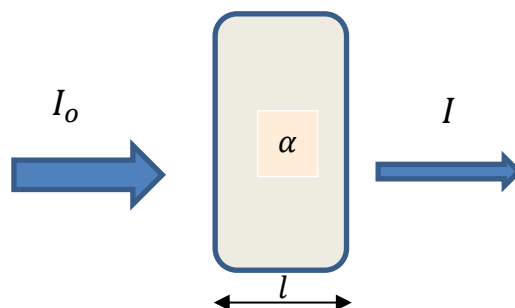
Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2, η ένταση που διαπερνά το υλικό είναι $I(x=L)$, όπου (L) το πάχος του υλικού. Άρα

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{I(x=L)}{I_0} = e^{-aL} \quad (5.4)$$

και

$$-\log T = aL = A \quad (5.5)$$

Η τελευταία ποσότητα ονομάζεται απορρόφηση (A) (Absorbance, Abs) και είναι καθαρός αριθμός.



Εικόνα 5.2 Σχηματική αναπαράσταση της απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0 από δείγμα με συντελεστή απορρόφησης a , οπτικής διαδρομής l και εξερχόμενη ακτινοβολία I .

Στην περίπτωση που το δείγμα είναι σε υγρή μορφή και η μέτρηση γίνεται με χρήση κυψελίδας, ο συντελεστής απορρόφησης είναι $a = \epsilon c$, όπου ϵ ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας του υλικού (σε $\text{lt mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), που είναι μια χαρακτηριστική σταθερά για κάθε υλικό και μεταβάλλεται μόνο με το μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας, c η συγκέντρωση της οπτικά ενεργής ουσίας (σε mol lit^{-1}) και l το μήκος της οπτικής διαδρομής (σε cm) της κυψελίδας. Οπότε η σχέση (5.5) γίνεται:

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (5.6)$$

Στην παρούσα εργασία η φασματοσκοπία απορρόφησης ορατού- υπεριώδους χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του φάσματος απορρόφησης πολυμερικών υμενίων από τα οποία μπορούσαν να εξαχθούν πληροφορίες για τη χημική σταθερότητα των υμενίων σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση φωτοχημικών αντιδράσεων σε υμένια που περιείχαν φωτοπαραγωγό οξέος και εκτίθεντο σε ακτινοβολία και για την επίδραση της ακτινοβολίας στους οργανικούς ημιαγωγούς για τις συνθήκες χρήσης των διατάξεων.

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Lambda 40 της εταιρίας Perkin Elmer το οποίο καλύπτει την περιοχή του φάσματος 190-1100 nm. Για την παραγωγή της ακτινοβολίας κάνει χρήση λυχνίας δευτερίου για το υπεριώδες τμήμα (190 nm – 380 nm) του φάσματος και λυχνίας βολφραμίου για το ορατό και εγγύς υπεριώδες (380 nm – 1100 nm). Τα δείγματα ήταν επιστρωμένα σε πλάκες χαλαζία, το φάσμα των οποίων (blank) λαμβάνονταν πριν την έναρξη των μετρήσεων και στη συνέχεια αφαιρούνταν από το προς μέτρηση υμένιο.

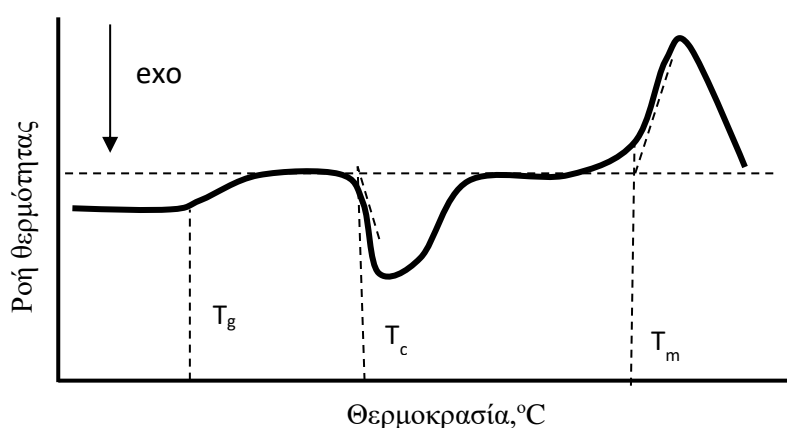
5.7.3 Διαμορφούμενη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Modulated Differential Scanning Calorimetry, MDSC) είναι μια μέθοδος που ανήκει σε μια ευρύτερη ομάδα τεχνικών που κατηγοριοποιούνται με τον όρο «θερμική ανάλυση». Όταν μια ουσία θερμαίνεται υφίσταται μεταβολή της κατάστασής της όπως π.χ. αλλαγή φάσης, διάσπαση κ.α. Τέτοιες μεταβολές συνοδεύονται σχεδόν πάντα από μεταβολές στη θερμοκρασία ή/και στη μάζα του δείγματος και μελετώνται χρησιμοποιώντας μία ή περισσότερες τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Στην περίπτωση της μεθόδου DSC το εξεταζόμενο δείγμα και το υλικό αναφοράς υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή ψύξης το οποίο είναι συνήθως γραμμικό με το χρόνο. Σημειώνεται ότι είναι σημαντικό να είναι γνωστή με ακρίβεια η θερμοχωρητικότητα του δείγματος αναφοράς και των καψιδίων που περιέχουν τις ουσίες. Αρχικά, υπάρχει μηδενική διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του προς μέτρηση δείγματος και του υλικού αναφοράς η οποία παραμένει κατά τη διάρκεια της θέρμανσης όσο το δείγμα δεν υπόκειται σε καμία φυσική ή χημική μεταβολή. Εάν ωστόσο λαμβάνει χώρα οποιαδήποτε διεργασία, τότε αναπτύσσεται μια θερμοκρασιακή διαφορά (ΔT) ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς. Έτσι, σε μια ενδόθερμη μεταβολή, όταν π.χ. το δείγμα τήκεται ή εφυδατώνεται, η θερμοκρασία του δείγματος είναι κατώτερη από αυτήν του υλικού αναφοράς. Αυτή η κατάσταση είναι μεταβατική, διότι με την ολοκλήρωση της διεργασίας το δείγμα θα έχει εκ νέου μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά συγκρινόμενο με το υλικό αναφοράς.

Στο κατ' εξοχήν DSC το δείγμα και το υλικό αναφοράς διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης και αν το δείγμα υποστεί κάποια

φυσική ή χημική μεταβολή, π.χ. η τήξη είναι ενδόθερμη μεταβολή, τότε θα προστεθεί ένα επιπλέον ποσό θερμότητας ώστε η θερμοκρασία του να μείνει ίση με του υλικού αναφοράς. Το διάγραμμα που λαμβάνεται σε αυτήν την περίπτωση παριστάνει την επιπλέον ισχύ $\frac{\delta q}{\Delta T}$ που προσφέρεται στο δείγμα ώστε να διατηρηθεί η θερμοκρασία του ίση με του υλικού αναφοράς.

Στα πολυμερικά υλικά η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων. Σημαντικές θερμικές μεταπτώσεις περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c και τη θερμοκρασία τήξης, T_m , καθώς και τη θερμοκρασία δημιουργίας σταυροδεσμών και τη θερμοκρασία αποικοδόμησης. Σημειώνεται ότι συνήθως η τιμή που δίνεται σαν θερμοκρασία έναρξης βρίσκεται από την τομή της γραμμής βάσης με το απότομα μεταβαλλόμενο προσεγγιστικά ευθύγραμμο τμήμα της κορυφής.



Εικόνα 5.3 Τυπική καμπύλη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για ένα πολυμερές στην οποία αποτυπώνεται η υαλώδης μετάπτωση, η κρυστάλλωση και η τήξη με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες έναρξης T_g , T_c , T_m .

Η μετρούμενη τιμή του ΔT δίνεται από τη σχέση

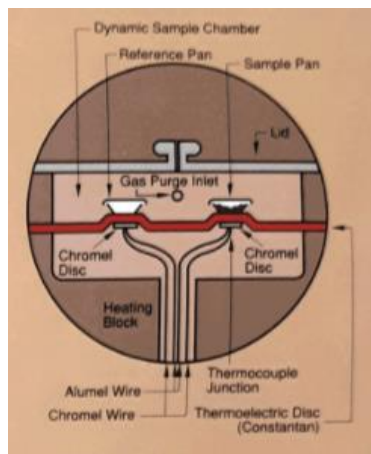
$$\Delta T = T_s - T_r = R \left(\frac{dT}{dt} \right) (C_s - C_r) \quad (5.7)$$

Όπου T_s , T_r είναι αντίστοιχα η θερμοκρασία του δείγματος και η θερμοκρασία της ουσίας αναφοράς και C_s , C_r είναι οι θερμοχωρητικότητες της κάψας με το δείγμα και της κάψας με την ουσία αναφοράς αντίστοιχα. Το R είναι μια σταθερά που εξαρτάται μόνο από το όργανο και τη θερμοκρασία και όχι από τα χαρακτηριστικά του δείγματος.

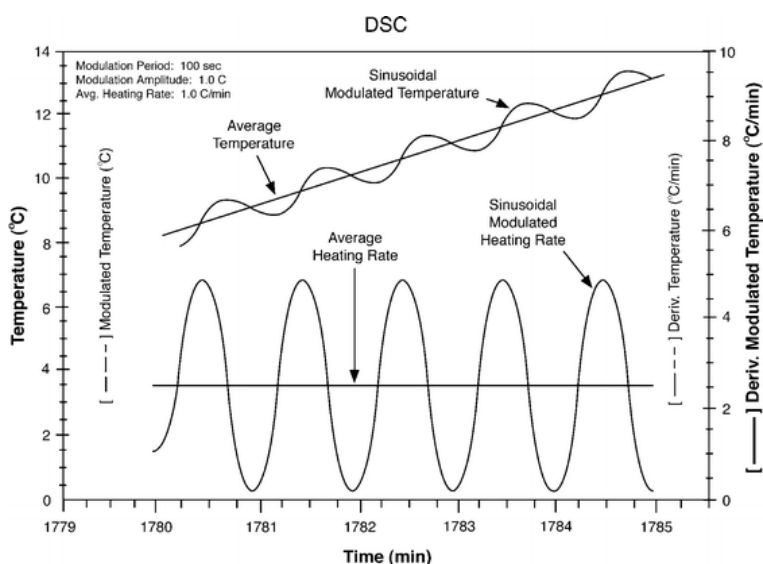
Για την εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διαμορφούμενη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Modulated Differential Scanning Calorimetry, MDSC). Η ειδοποιός διαφορά μεταξύ της DSC και της MDSC έγκειται στο ότι ενώ η θερμοκρασία των δειγμάτων (δείγμα προς μέτρηση και δείγμα αναφοράς) αυξάνεται γραμμικά με

το χρόνο, το θερμικό σήμα του φούρνου περιέχει και μία ημιτονοειδή συνιστώσα πέρα από τη γραμμική όπως συμβαίνει στην απλή DSC μέθοδο. Η εφαρμογή του ημιτονοειδούς σήματος βελτιώνει τη διακριτική ικανότητα παράλληλα με την ευαισθησία (εικόνα 5.4).

(α)



(β)



Εικόνα 5.4 (α) Διάγραμμα της διάταξης MDSC που χρησιμοποιήθηκε. (β) Προφίλ θέρμανσης MDSC [από το τεχνικό φυλλάδιο του οργάνου]

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, T_g , των πολυμερικών υμενίων που περιείχαν φωτοπαραγωγούς οξέος και χρησιμοποιήθηκαν ως διηλεκτρικά ή στρώματα ανίχνευσης ακτινοβολίας στις διατάξεις OFET και 2-τερματικών αντίστοιχα. Για την παρασκευή των δειγμάτων επιστρώνονταν με περιστροφή σε ένα δισκίο πυριτίου το προς μελέτη υμένιο. Μετά τη θερμική κατεργασία του υμενίου, η οποία ήταν ίδια με αυτή που ακολουθείτο κατά τη διαδικασία κατασκευής των διατάξεων, το υμένιο αποξαινόταν από την επιφάνεια του πυριτίου, και αφού ζυγιζόταν, τοποθετούνταν στο καψίδιο. Για το σφράγισμα του

καψιδίου χρησιμοποιήθηκε επιτραπέζια υδραυλική πρέσα πριν αυτό τοποθετηθεί στη συσκευή MDSC.

5.7.4 Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες αναλυτικές μεθόδους και χρησιμοποιείται για τη μελέτη και τον χαρακτηρισμό υλικών σε πολύ μεγάλο εύρος επιστημονικών πεδίων. Εφόσον το φάσμα υπέρυθρου αποτελεί το «δακτυλικό αποτύπωμα» (fingerprint) κάθε μορίου, η IR φασματοσκοπία είναι πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής και την ταυτοποίηση μιας μεγάλης ποικιλίας ανόργανων, οργανικών, βιολογικών και άλλων υλικών. Ειδικά για τα πολυμερή, η FTIR φασματοσκοπία βρίσκει πολύ σημαντικές εφαρμογές τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε ερευνητικό επίπεδο. Χρησιμοποιείται ευρέως για την ταυτοποίηση των ομοπολυμερών, συμπολυμερών και μειγμάτων πολυμερών, καθώς και τον χαρακτηρισμό της μοριακής δομής τους, τη μέτρηση του βαθμού πολυμερισμού και τον έλεγχο των διαφόρων διεργασιών πολυμερισμού, την εξέταση των επιφανειακών ιδιοτήτων των πολυμερών, καθώς και τη μελέτη και διερεύνηση των διεργασιών και μηχανισμών αποσύνθεσής τους.

Πίνακας 5.6 Οι διάφορες περιοχές του υπέρυθρου φάσματος.

Περιοχή	Περιοχή Κυματάριθμων(cm^{-1})
Εγγυής(near)	12.800-4000
Μέση(middle)	4000-400
Απω(far)	400-10

Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία, χρησιμοποιείται ο κυματάριθος, $\tilde{\nu}$, cm^{-1} , για να περιγραφεί η Η/Μ ακτινοβολία λόγω του δύσχρηστου μεγέθους της μονάδας της συχνότητας, ν .

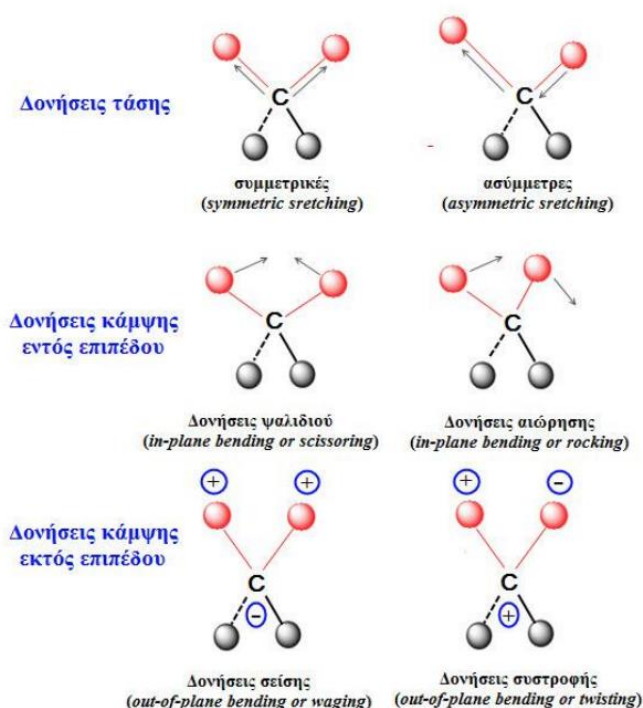
$$\text{Κυματάριθος :} \quad \tilde{\nu}(cm^{-1}) = 1 / \lambda (cm) \quad (5.8)$$

Η υπέρυθρη ακτινοβολία απορροφάται από τα μόρια και μετατρέπεται σε ενέργεια μοριακής δόνησης. Η απορρόφηση αυτή είναι κβαντισμένη και έτσι το φάσμα είναι γραμμικό. Όμως, σε αυτούς τους κυματάριθμους, στο φάσμα εμφανίζονται δέσμες αντί για γραμμές, καθώς κάθε αλλαγή στην ενέργεια ταλάντωσης συνοδεύεται από αλλαγές στην ενέργεια περιστροφής των μορίων. Ένα μόριο για να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής ροπής του ως αποτέλεσμα της δονητικής και περιστροφικής κίνησης του (IR active). Δηλαδή, όταν ένα τέτοιο μόριο δονείται, υπάρχει μια σταθερή αλλαγή στην διπολική ροπή και δημιουργείται πεδίο, το οποίο αλληλοεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας. Εάν η συχνότητα της ακτινοβολίας συμπίπτει με την συχνότητα της κανονικής δόνησης του μορίου θα ακολουθήσει μια καθαρή μεταφορά ενέργειας. Η μεταφορά αυτή θα προκαλέσει αλλαγή στο πλάτος της μοριακής δόνησης οπότε θα πραγματοποιηθεί απορρόφηση της ακτινοβολίας.

Φαίνεται λοιπόν, πως η απορρόφηση συμβαίνει για συχνότητες δόνησης των μορίων που συμπίπτουν με αυτές της ακτινοβολίας, για αυτό και τα IR φάσματα δίνουν πληροφορίες για τα είδη δεσμών του μορίου.

Στα μόρια υπάρχουν 2 βασικές μορφές δονήσεων (εικόνα 5.5).

- Δονήσεις έκτασης: συνεχής μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων, κατά μήκος του άξονα δεσμού τους. Μπορεί να είναι συμμετρική ή ασύμμετρη.
- Δονήσεις κάμψης: αλλαγή στην γωνία μεταξύ των 2 δεσμών. Μπορεί να είναι τεσσάρων ειδών όπως φαίνεται και στο σχήμα.



Εικόνα 5.5 Βασικοί τύποι δονήσεων τάσης (ή έκτασης) και κάμψης που πραγματοποιούνται στο μόριο με την απορρόφηση IR ακτινοβολίας. Κατά τον συμβολισμό, το (+) σημαίνει κίνηση πάνω από το επίπεδο της σελίδας ενώ το (-) σημαίνει κίνηση έξω από αυτό [4].

Για να περιγραφεί η κίνηση ενός δονούμενου διατομικού μορίου χρησιμοποιείται το μηχανικό μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή. Σε μια δόνηση έκτασης, για παράδειγμα, αν το μόριο (τα άτομα του οποίου θεωρούνται σαν 2 μάζες m_1 , m_2) τεντωθεί κατά $\Delta r = x_1 + x_2$ τότε θα εμφανιστεί δύναμη επαναφοράς που δίνεται από το νόμο του Hook:

$$F = -k \times \Delta r \quad (5.9)$$

όπου η σταθερά k στο συγκεκριμένο μοντέλο αντιπροσωπεύει τη δύναμη του δεσμού μεταξύ των ατόμων. Η συχνότητα ταλάντωσης, ν , του διατομικού μορίου συνδέεται με την ανηγμένη μάζα του συστήματος, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, με τη σχέση :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5.10)$$

Φαίνεται, λοιπόν, από την παραπάνω σχέση πως η συχνότητα ταλάντωσης είναι ανάλογη της ισχύος του δεσμού και αντιστρόφως ανάλογη της μάζας.

5.7.5 Βαθμοί ελευθερίας και κανονικοί τρόποι δόνησης των μορίων

Ένα μόριο αποτελούμενο από N άτομα, χαρακτηρίζεται από $3N$ βαθμούς ελευθερίας. (τρεις συντεταγμένες για κάθε άτομο σε καρτεσιανό σύστημα). Η μεταφορική κίνηση του μορίου στο χώρο απαιτεί 3 βαθμούς ελευθερίας, ενώ η περιστροφική κίνηση του μορίου απαιτεί άλλους 3. Επομένως, οι υπόλοιποι $3N-6$ βαθμοί ελευθερίας αποτελούν τις ταλαντώσεις των δεσμών του μορίου. Για τα γραμμικά μόρια (τα άτομα των οποίων βρίσκονται κατά μήκος μιας ευθείας γραμμής) η περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού δεν είναι δυνατή και η περιστροφική τους κίνηση περιγράφεται από 2 βαθμούς ελευθερίας αντί για 3. Επομένως, οι ταλαντώσεις για τα γραμμικά μόρια είναι $3N-5$

Για να ληφθεί το υπέρυθρο φάσμα ενός υλικού πρέπει να καταγραφούν οι μεταβολές της έντασης ως συνάρτηση του κυματαριθμού. Παλαιότερα τα φασματομέτρα υπέρυθρου διασποράς (dispersive) λειτουργούσαν με μονοχρωμάτορα (περιέχει ένα πρίσμα ή ένα φράγμα περίθλασης) που περιστρέφεται έτσι ώστε να αναλύει συχνότητα-συχνότητα όλο το υπέρυθρο φάσμα και να το κατευθύνει τμηματικά σε μηχανικές σχισμές. Σήμερα όλα τα φασματομέτρα υπέρυθρου λειτουργούν με βάση μετασχηματισμούς Fourier. Τα όργανα αυτά χρησιμοποιούν ένα συμβολόμετρο που διαμορφώνει την ένταση σε κάθε μήκος κύματος του φωτός σε διαφορετικές συχνότητες. Ένας διαχωριστής δέσμης (beam splitter) χωρίζει την προσπίπτουσα δέσμη από την πηγή σε δύο μέρη. Οι δύο δέσμες κατευθύνονται σε δύο κάτοπτρα και επανασυνδέονται στον διαχωριστή δέσμης. Η πιθανή διαφορά οπτικού δρόμου ανάμεσα στις δύο δέσμες δημιουργεί συνθήκες ενισχυτικής ή καταστρεπτικής συμβολής. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι να δημιουργηθεί διαμορφούμενη διαφορά στο μήκος της οπτικής διαδρομής. Ο πιο συνήθης τρόπος είναι το ένα κάτοπτρο να είναι σταθερό, ενώ το δεύτερο να κινείται. Αυτή είναι και η αρχή λειτουργίας ενός συμβολόμετρου τύπου Michelson. Οι δέσμες μετά την ανάκλασή τους από τα κάτοπτρα επιστρέφουν στον διαχωριστή και ενώνονται εκ νέου. Όταν οι οπτικοί δρόμοι είναι ίσοι, όλα τα μήκη κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας συμβάλουν ενισχυτικά. Σε οποιαδήποτε άλλη θέση του κινητού κατόπτρου ένα συγκεκριμένο

μήκος κύματος της ακτινοβολίας μπορεί να συμβάλει ενισχυτικά ή καταστρεπτικά σε εξάρτηση από τη διαφορά φάσης μεταξύ των μηκών από τους οπτικούς δρόμους.

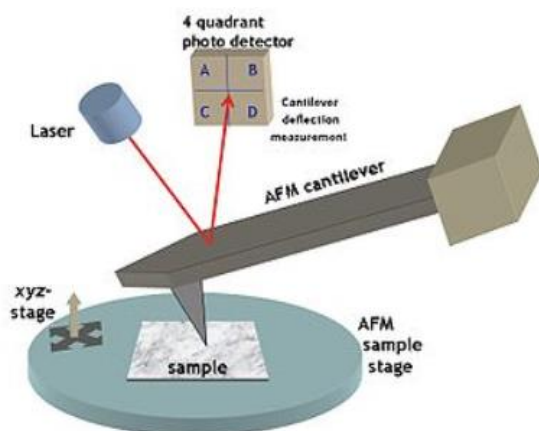
Η διακριτική ικανότητα του φασματοφωτόμετρου είναι ίση προς το αντίστροφο της διαδρομής που κάνει κατά την κίνησή του το κινητό κάτοπτρο. Η συχνότητα διαμόρφωσης για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος εξαρτάται από την ταχύτητα του κατόπτρου. Συνήθεις τιμές είναι μεταξύ 50Hz και 10kHz. Η δέσμη όταν εξέρχεται από τον διαχωριστή δέσμης κατευθύνεται στον ανιχνευτή. Στο συμβολόμετρο λειτουργεί μονίμως Laser He-Ne με σκοπό την ψηφιακή καταγραφή του σήματος σε σταθερά διαστήματα κατά την κίνηση του κατόπτρου. Πρώτα καταγράφεται το σήμα της πηγής χωρίς να παρεμβάλλεται στην πορεία της δέσμης το δείγμα. Το σήμα αυτό είναι το συμβολογράφημα (interferogram). Με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή που κάνει μετασχηματισμό του σήματος κατά Fourier (Fourier transform) το σήμα αυτό μετατρέπεται στο φάσμα εκπομπής της πηγής του οργάνου (single-beam spectrum).

5.7.6 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης

Η Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM) είναι μια τεχνική απεικόνισης της τοπογραφίας της επιφάνειας ενός δείγματος και μπορεί να εφαρμοστεί σχεδόν σε όλα τα υλικά ανεξάρτητα από το αν είναι αγωγοί ή μονωτές ή από τη σκληρότητα τους. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στις ατομικές δυνάμεις που αναπτύσσονται λόγω της αλληλεπίδρασης του δείγματος με την ακίδα του μικροσκοπίου. Η συγκεκριμένη τεχνική επιτρέπει την τοπολογική απεικόνιση του δείγματος σε τρεις διαστάσεις μέσω της μέτρησης των δυνάμεων μεταξύ των ατόμων του δείγματος και της ακίδας. Η διακριτική ικανότητα της μεθόδου φτάνει και το 0,01 nm

Το Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης αποτελείται από έναν εύκαμπτο ανακλαστικό βραχίονα (cantilever) στην άκρη του οποίου βρίσκεται μια μυτερή ακίδα με ακτίνα της τάξης των 20 nm και έναν πιεζοηλεκτρικό ανιχνευτή (εικόνα 5.6). Το υλικό της ακίδας είναι συνήθως το πυρίτιο ή το νιτρίδιο του πυριτίου. Ο πιεζοκρύσταλλος ελέγχει και καθορίζει την ακριβή δύναμη που ασκείται μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος. Μία δέσμη laser προσπίπτει στην ανακλαστική επιφάνεια του βραχίονα και η ανακλούμενη δέσμη ανιχνεύεται από μία φωτοδίοδο. Η παρέκκλιση του βραχίονα μετατοπίζει την ανακλούμενη δέσμη και η φωτοδίοδος επιτρέπει τη μετάφραση του σήματος από τη δέσμη λέιζερ σε τιμή παρέκκλισης ανάλογα με την τάση που καταγράφεται στη φωτοδίοδο. Μέσω ενός βρόγχου ανάδρασης ο πιεζοκρύσταλλος «αντιλαμβάνεται» τη μετατόπιση του βραχίονα και επανατοποθετείται ώστε να επαναφέρει τη δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος σε μια προκαθορισμένη τιμή, η οποία διατηρείται σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής καταγράφει τη μετατόπιση του

πιεζοκρυστάλλου κατά z στη συγκεκριμένη θέση (x,y) και έτσι δημιουργεί την εικόνα της τοπογραφίας της επιφάνειας.



Εικόνα 5.6 Σχηματική απεικόνιση διάταξης Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι λειτουργίας του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης, ανάλογα με τον τρόπο επαφής ακίδας-δείγματος. Είναι η μέθοδος της συνεχούς επαφής (contact mode), η μέθοδος χωρίς καθόλου επαφή (non-contact mode) και η μέθοδος περιοδικής επαφής (tapping mode). Η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από το προς μέτρηση δείγμα και την ιδιότητα που θα μετρηθεί. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε ένα SLOVER PRO μικροσκόπιο ατομικής δύναμης της εταιρείας NT-MDT σε συνδυασμό με το λογισμικό NOVA. Στις μετρήσεις ακολουθήθηκε η μέθοδος της περιοδικής επαφής (tapping mode).

5.8 Ακτινοβολήση των δειγμάτων

5.8.1 Υπεριώδης ακτινοβολία

Για την ακτινοβολήση υμενίων ή διατάξεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής με υπεριώδη ακτινοβολία χρησιμοποιήθηκε λυχνία εκκένωσης Υδραργύρου-Ξένου (Hg-Xe) της εταιρείας Oriel. Η συσκευή της λυχνίας περιέχει τα οπτικά μέρη του συστήματος (κάτοπτρα), το διάφραγμα και τον παραβολικό φακό από όπου εξέρχεται η δέσμη σε παράλληλη μορφή, με σκοπό την ομοιόμορφη κατανομή της έντασης της ακτινοβολίας. Η συσκευή συνδέεται με εξωτερικό σύστημα τροφοδοσίας όπου ρυθμίζεται η παροχή ισχύος στη λυχνία, έως 500 W. Η συνολική διάταξη περιλαμβάνει ακόμη το χρονόμετρο για την προεπιλογή του χρόνου έκθεσης και τον ανιχνευτή έντασης ακτινοβολίας IL 1700 της εταιρείας International Light.

Ο προσδιορισμός της ισχύος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας έγινε με ακτινομετρία όπου ο ανιχνευτής IL 1700 μετράει την ισχύ της ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφάνειας (Wcm^{-2}). Για καλύτερο έλεγχο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, χρησιμοποιήθηκαν

ανά περίπτωση, δύο οπτικά φίλτρα, στα 249 nm (στενής περιοχής, πλάτος 1 nm FWHM) και στα 254 nm (ευρείας περιοχής, πλάτος ~10 nm FWHM). Αφού είχε προσδιοριστεί η ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας, χρησιμοποιώντας τη σχέση

$$E = P \cdot t \quad (5.11)$$

Όπου, E (mJ/cm²) η ενέργεια της ακτινοβολίας ανά μονάδα επιφάνειας, P (mW/cm²) η ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας και t (s) ο χρόνος ακτινοβολήσης. Ενδεικτικά, για το φίλτρο στα 249 nm η προσπίπτουσα ισχύς ήταν 0,16 mJ s⁻¹ και για το φίλτρο στα 254 nm ήταν 0,36 mJ s⁻¹.

5.8.2 Ακτίνες-X

Οι ακτίνες-X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και αποτελεί μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος όπως και η υπεριώδης. Η υπεριώδης ακτινοβολία κατατάσσεται στις μη-ιοντίζουσες ακτινοβολίες, οι ακτίνες-X κατατάσσονται στις ιοντίζουσες ακτινοβολίες καθώς έχουν αρκετή ενέργεια για να ιοντίσουν την ύλη. Το φάσμα τους εκτείνεται από τα 100 nm έως τα 0,1 nm και η ενέργεια των φωτονίων τους κυμαίνεται από τα 100 eV έως τα 100 keV, αντίστοιχα.

Για την ακτινοβολήση των δειγμάτων με ακτίνες-X χρησιμοποιήθηκε συσκευή περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) η οποία χρησιμοποιεί λυχνία ακτίνων-X για την παραγωγή τους και βρίσκεται στον Τομέα Επιστήμης Υλικών του INN, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Η λυχνία ακτίνων-X είναι διάταξη η οποία παράγει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ακτίνων-X. Ένα νήμα (κάθοδος) θερμαίνεται με την εφαρμογή τάσης, της τάξης των μερικών Volt, στα άκρα του. Το θερμαινόμενο νήμα προκαλεί θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων. Η ροή αυτή των ηλεκτρονίων κατευθύνεται από το νήμα στην άνοδο-στόχο. Το ηλεκτρικό αυτό ρεύμα (ροή ηλεκτρονίων) είναι της τάξης των mA. Μεταξύ της καθόδου (νήμα εκπομπής) και της ανόδου (στόχος) εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού της τάξης των kV η οποία χρησιμεύει για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων. Η άνοδος αποτελείται συνήθως από χαλκό και η επιφάνεια της επιμεταλλώνεται εναποθέτοντας υψηλής καθαρότητας στοιχεία όπως χρώμιο, μολυβδαίνιο, άργυρος, βολφράμιο και άλλα (εικόνα 5.7α).

Τα ηλεκτρόνια βομβαρδίζουν το στόχο με μέγιστη κινητική ενέργεια, ίση με τη διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ ανόδου και καθόδου. Όταν τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας προσπίπτουν στη μεταλλική επιφάνεια της ανόδου παράγονται ακτίνες-X.

Το τυπικό φάσμα ακτίνων-X που παράγονται από λυχνία διακρίνονται δύο περιοχές:

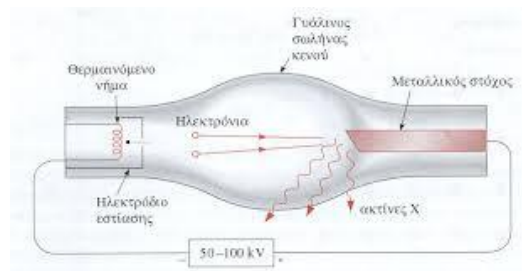
α) *Συνεχές φάσμα*: Οφείλεται στην εκπομπή ακτίνων-Χ λόγω επιβράδυνσης των ηλεκτρονίων εντός του υλικού της ανόδου και ονομάζεται *ακτινοβολία πέδησης*. Η μέγιστη ενέργεια των φωτονίων που παρατηρείται είναι ίση με την τάση επιτάχυνσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Προέρχεται από την εξ'ολοκλήρου μετατροπή της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στην άνοδο σε ακτινοβολία και δεν εξαρτάται από το υλικό της ανόδου. Ακτίνες-Χ με μικρότερη ενέργεια παράγονται όταν το ηλεκτρόνιο χάνει μέρος της κινητικής του ενέργειας στο υλικό της ανόδου (εικόνα 5.7β).

β) *Γραμμικό φάσμα*: Οφείλεται στην εκπομπή ακτίνων-Χ κατά την αποδιέγερση ιοντισμένων ατόμων του υλικού επικάλυψης της ανόδου και υπερτίθεται στο συνεχές φάσμα εκπομπής. Η ενέργεια της δέσμης επιλέγεται να έχει κατάλληλη ενέργεια ώστε τα ηλεκτρόνια που θα διεγερθούν να προέρχονται από την Κ στοιβάδα του υλικού επικάλυψης. Σημειώνεται πως το γραμμικό φάσμα εκπομπής είναι μοναδικό για κάθε υλικό όπως εκφράζεται από τη εξίσωση του Moseley:

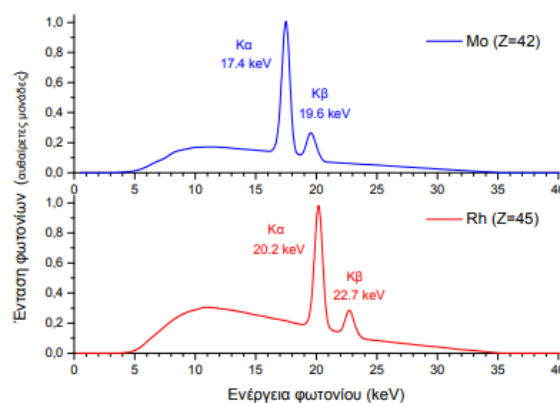
$$E_{\text{φωτ}} = \alpha(Z - \sigma)^2 \quad (5.12)$$

Όπου, $E_{\text{φωτ}}$ η ενέργεια του φωτονίου, Z ο ατομικός αριθμός του στοιχείου και α, σ σταθερές για κάθε μετάβαση.

(α)



(β)



Εικόνα 5.7 α) Σχηματική αναπαράσταση λυχνίας ακτίνων-Χ. β): Τυπικό φάσμα εκπομπής λυχνίας ακτίνων-Χ. Διακρίνεται η συνεχής περιοχή του φάσματος και η γραμμική για δύο διαφορετικά υλικά ανόδου, Mo (μπλε γραμμή και Rh κόκκινη γραμμή). [5]

Για τις ανάγκες έκθεσης στην παρούσα διατριβή το ρεύμα που διέρρηε το θερμαινόμενο νήμα ρυθμίστηκε στα 35 mA και η ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων στα 40 kV.

5.8.3 Ακτίνες-γ

Οι Ακτίνες-γ είναι επίσης μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και κατατάσσονται στις ιοντίζουσες ακτινοβολίες. Το μήκος κύματός τους κυμαίνεται από 0,1 nm έως 10-5 nm και παράγονται από τη ραδιενεργό διάσπαση των ατομικών πυρήνων. Στην παρούσα εργασία η πηγή ακτίνων-γ ήταν το στοιχείο ^{60}Co το οποίο εκπέμπει κατά τη διάσπασή του ακτίνες-γ ενέργειας 1,17 και 1,33 MeV και ακτινοβολία β 0,3 MeV. Η δόση ακτινοβολίας που εκπέμπεται μετριέται σε Gray (Gy) και τη χρονική περίοδο διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν 6,67 Gy/min. Η πηγή είναι τοποθετημένη σε συσκευή, τα τοιχώματα της οποίας είναι ενισχυμένα με Μόλυβδο για την μόνωση του εξωτερικού περιβάλλοντος από την ακτινοβολία-γ. Τα δείγματα τοποθετούνταν στον μεταφορέα δειγμάτων της διάταξης απ' όπου μεταφέρονταν αυτόματα στον θάλαμο ακτινοβολίας για το επιθυμητό χρονικό διάστημα. Η πηγή βρίσκεται στον Τομέα Φυσικοχημείας του INN, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

5.9 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων OFET και των διατάξεων 2-τερματικών συνίσταται στη μέτρηση του ρεύματος που διαρρέει τη διάταξη συναρτήσει της τάσης που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδιά της, $I - V$, ενώ στην περίπτωση των πυκνωτών στη μέτρηση της χωρητικότητας συναρτήσει της τάσης που εφαρμόζεται στους οπλισμούς του πυκνωτή, $C - V$. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μεταβατικού ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, $I - t$ σε διατάξεις πυκνωτών για τη μελέτη του διηλεκτρικού στρώματος. Πιο συγκεκριμένα:

Οι μετρήσεις $I - V$ πραγματοποιήθηκαν σε διατάξεις OFET τριών ηλεκτροδίων όπου:

1) καταγράφεται η μεταβολή στο ρεύμα που διαρρέει τον ημιαγωγό συναρτήσει της μεταβολής της τάσης στο ηλεκτρόδιο πύλης. Οι καμπύλες αυτές ονομάζονται χαρακτηριστικές καμπύλες μετάβασης (transfer characteristics) και προσφέρουν πληροφορίες όπως ο λόγος ενίσχυσης του ρεύματος της διάταξης σε κατάσταση ON από την κατάσταση OFF ($I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ ratio) και ο ρυθμός μετάβασης από τη μια κατάσταση στην άλλη (Slope). Επίσης μπορούν να παρατηρηθούν τα ευκίνητα φορτία εντός του διηλεκτρικού στρώματος, ρυθμίζοντας κατάλληλα το ρυθμό σάρωσης, μέσω εμφάνισης φαινομένων υστέρησης. Επίσης καταγράφεται το ρεύμα διαρροής της διάταξης από τα ηλεκτρόδια πηγής – απαγωγού, μέσω του διηλεκτρικού, προς το ηλεκτρόδιο πύλης θέτοντας τη σταθερή τάση στο ηλεκτρόδιο απαγωγού 0 ($V_{\text{DS}} = 0\text{V}$)

καθώς και το ρεύμα διαρροής του ημιαγωγού σαρώνοντας την τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής – απαγωγού υπό μηδενική τάσης πύλης.

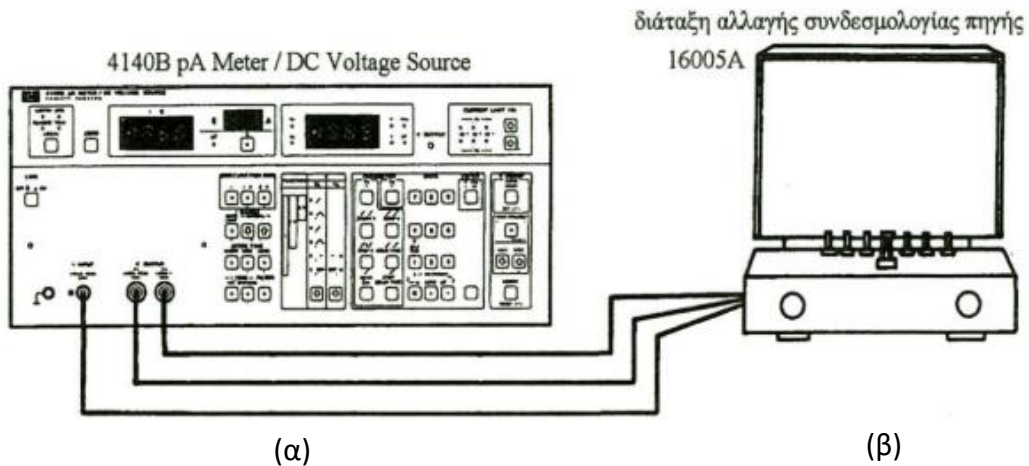
II) Καταγράφεται το ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη στην κατεύθυνση πηγής – απαγωγού, υπό σταθερή τάση πύλης, συναρτήσει της μεταβολής της τάσης στο ηλεκτρόδιο απαγωγού. Οι καμπύλες αυτές ονομάζονται χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου.

Σε διατάξεις δύο ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκαν απλές σαρώσεις τάσης μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων για διάφορους ρυθμούς σάρωσης.

Για τη λήψη των μετρήσεων, το δείγμα τοποθετείται στη μεταλλική βάση εντός μεταλλικού κλωβού μετρήσεων (probe station). Στη μεταλλική βάση υπάρχουν οπές οι οποίες συγκρατούν το δείγμα με τη βοήθεια κενού που δημιουργείται με τη βοήθεια εξωτερικής αντλίας. Περιφερειακά της μεταλλικής βάσης βρίσκονται συσκευές με ακίδες βολφραμίου (probes) με τις οποίες πραγματοποιούνται οι ηλεκτρικές επαφές στο δείγμα. Οι συσκευές των ακίδων παρέχουν τρεις βαθμούς ελευθερίας για την κίνησή τους και σε συνδυασμό με τη χρήση του οπτικού μικροσκοπίου που βρίσκεται πάνω από τη μεταλλική βάση μπορούν να κινηθούν με ακρίβεια μικρομέτρων μέχρι να έρθουν σε επαφή με το δείγμα. Σημειώνεται ότι η βάση του δείγματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως ηλεκτρόδιο, εφόσον υπάρχει ηλεκτρική επαφή στο πίσω μέρος του δείγματος. Η σύνδεση των ακίδων με τα όργανα μέτρησης γίνεται με ομοαξονικά καλώδια (British Naval Connector, BNC) τα οποία συνδέονται σε υποδοχές που βρίσκονται στο πλαϊνό τοίχωμα του κλωβού. Στο εξωτερικό μέρος του κλωβού υπάρχουν επίσης υποδοχές BNC όπου συνδέονται τα καλώδια με το όργανο μέτρησης. Το κεντρικό σύρμα των καλωδίων BNC συνδέεται με την ακίδα μέτρησης και το εξωτερικό με τον θάλαμο ο οποίος γειώνεται.

Τα όργανα συνδέονται με ηλεκτρονικό υπολογιστή με χρήση καλωδίου GPIB(General Purpose Interface Bus) και ελέγχονται μέσω λογισμικού LabView της National Instruments το οποίο είναι προ-διαμορφωμένο για τις ανάγκες των μετρήσεων και ελέγχου του αντίστοιχου οργάνου.

Για τις ηλεκτρικές μετρήσεις ρεύματος-τάσης των διατάξεων OFET και 2-τερματικών της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε το μετρητικό όργανο 4140B pA meter/DC Voltage Source της Hewlett-Packard (εικόνα 5.8):

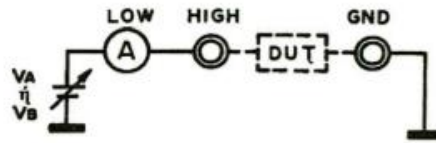


Εικόνα 5.8(α) Πρόσφιξη του ριζοαμπερομέτρου 4140B pA Meter/DC Voltage source της Hewlett Packard και (β) διάταξη αλλαγής της συνδεσμολογίας πηγής 16005A

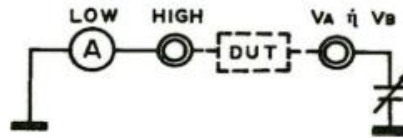
Το ριζο-αμπερόμετρο 4140B παρέχει 2 πηγές συνεχούς τάσης (DC) η μία από τις οποίες είναι προγραμματιζόμενη και μπορεί να μεταβάλλει την τάση, ενώ η δεύτερη ρυθμίζεται να παρέχει σταθερή τάση. Αναλυτικά η λειτουργία των πηγών παρουσιάζεται στον πίνακα 5.7.

Η προγραμματιζόμενη πηγή τάσης μπορεί να λειτουργήσει ως γεννήτρια βαθμωτής μεταβλητής τάσης (*staircase mode*) ή συνεχούς μεταβλητής τάσης (*ramp mode*). Οι δύο τρόποι λειτουργίας παρουσιάζονται στην εικόνα 5.9. Το φάσμα τιμών της DC γεννήτριας είναι $\pm 100\text{ V}$ με βήμα 100 mV ή $\pm 10\text{ V}$ με βήμα 10 mV . Σε ιδανικές συνθήκες έχει μέγιστη ανάλυση 10^{-15} A και το μέγιστο ρεύμα που μπορεί να μετρηθεί είναι τα $2 \times 10^{-2}\text{ A}$ (*I limit*).

(α) V_A , V_B :



(β) GND :



Εικόνα 5.10 Δυνατότητες εναλλακτικής συνδεσμολογίας της πηγής. α) η πηγή τάσης συνδέεται πριν το δείγμα (Device Under Test, DUT) ή β) η πηγή τάσης συνδέεται μετά το δείγμα.

Πίνακας 5.7 Οι δυνατότητες του οργάνου HP4140B όπου φαίνονται για την προγραμματιζόμενη πηγή (V_A) οι διάφοροι τρόποι λειτουργίας, *single staircase*, *double staircase*, *single ramp*, *double ramp* και μοναδικός τρόπος λειτουργίας για την δεύτερη πηγή (V_B), συνεχούς παροχής τάσης.

	V_A	V_B
$I - V$	\nearrow , \wedge , \searrow , \swarrow	=
$C - V$	\searrow , \wedge	
I	\nearrow , \wedge , \searrow , \swarrow , =	

Οι μετρήσεις $C - V$ πραγματοποιήθηκαν με το όργανο 4284A LCR της εταιρείας Hewlett Packard. Το εύρος συχνοτήτων χαρακτηρισμού που προσφέρει το όργανο είναι από 20 Hz έως 1 MHz, σε ιδανικές συνθήκες, ενώ το μέγεθος του εναλλασσόμενου σήματος είναι από 5 mV έως 2 V_{rms} .

Η τεχνική χωρητικότητας-τάσης [6] βασίζεται στο γεγονός ότι το πλάτος της περιοχής φορτίου χώρου (space charge region) μιας ανάστροφα πολωμένης διόδου εξαρτάται από τη επιβαλλόμενη τάση. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες $C - V$ έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διόδους Schottky που χρησιμοποιούν επαφές μετάλλου, υδραργύρου, υγρών ηλεκτρολυτών, διόδους pn και MOS πυκνωτών για τον χαρακτηρισμό των εκάστοτε δομών. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό δομών μέταλλου-μονωτή-ημιαγωγού (Metal-Insulator-Semiconductor, MIS).

Η χωρητικότητα του MIS πυκνωτή υπολογίζεται εφαρμόζοντας μια εξωτερική συνεχή τάση V_G μεταξύ των οπλισμών, επάνω στην οποία υπερτίθεται μια εναλλασσόμενη τάση (ac) μικρού πλάτους. Η συνεχής τάση V_G προκαλεί τη συσσώρευση φορτίου Q_m στον οπλισμό και καθορίζει σε ποια κατάσταση βρίσκεται ο πυκνωτής, π.χ. απογύμνωσης (depletion), συσσώρευσης (accumulation), ενώ η μικρού πλάτους ac

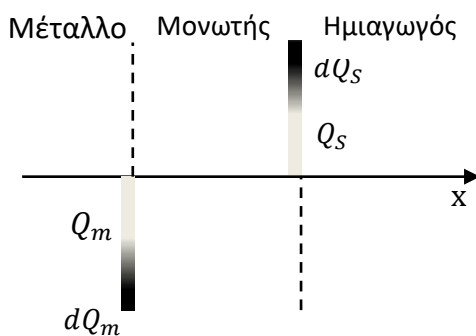
τάση, Δv , προκαλεί μικρές μεταβολές στο φορτίο στο φορτίο Q_S εντός του ημιαγωγού ώστε να μετράται η χωρητικότητα του πυκνωτή σε κάθε κατάσταση πόλωσης (εικόνα 5.11). Η συνολική τάση που εφαρμόζεται στον πυκνωτή είναι:

$$V = V_g + \Delta v \quad (5.13)$$

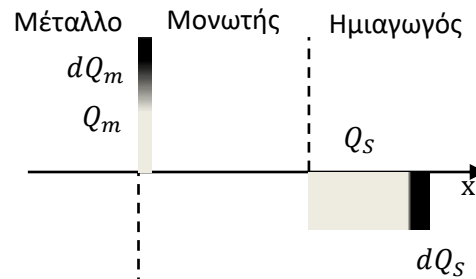
Η διαφορική χωρητικότητα ή *χωρητικότητα μικρού σήματος* (*small signal capacitance*) ορίζεται ως

$$C = \frac{dQ_m}{dV} = -\frac{dQ_S}{dV} \quad (5.14)$$

(α) Κατάσταση συσσώρευσης



(β) Κατάσταση απογύμνωσης



Εικόνα 5.11 Διάγραμμα αναπαράστασης του φορτίου σε μια διάταξη MIS με οργανικό ημιαγωγό p-τύπου σε (α) κατάσταση συσσώρευσης και (β) σε κατάσταση απογύμνωσης. Η γκρι περιοχή του φορτίου οφείλεται στην συνεχή τάση ενώ η μαύρη περιοχή στην μικρή εναλλασσόμενη τάση.

Στην εικόνα 5.12 παρουσιάζονται σχηματικά τα φορτία στον οργανικό MIS πυκνωτή στις δύο ακραίες καταστάσεις. Σημειώνεται ότι οι καταστάσεις των οργανικών MIS πυκνωτών περιορίζονται στην κατάσταση συσσώρευσης και κατάσταση απογύμνωσης, δεν έχουν δηλαδή τη δυνατότητα να βρεθούν σε κατάσταση αναστροφής, όπως οι αντίστοιχοι ανόργανοι MIS πυκνωτές. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες C-V των οργανικών ημιαγωγών μπορούν να χωριστούν σε τρεις περιοχές, ανάλογα με την τάση που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο πύλης. Για p-τύπου ημιαγωγό και υποθέτοντας ότι η τάση επίπεδης ζώνης είναι $V_{fb}=0V$ [7]:

- Περιοχή ισχυρής συσσώρευσης, όταν $V_g \ll 0 V$.
- Περιοχή μέτριας συσσώρευσης, όταν $V_g < 0 V$
- Περιοχή χαμηλής συσσώρευσης (ή απογύμνωσης), όταν $V_g > 0V$

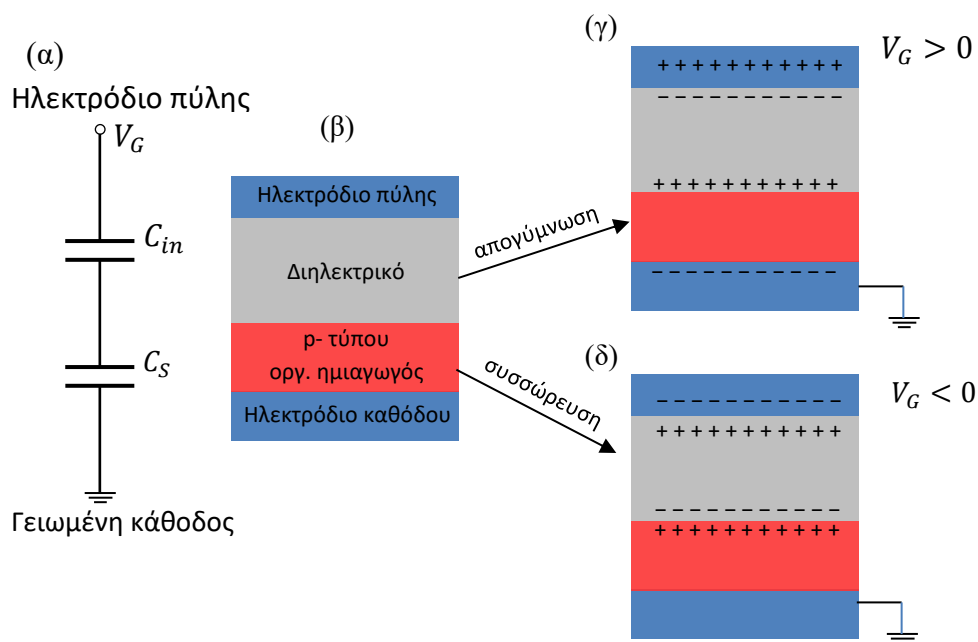
Σε κατάσταση υψηλής συσσώρευσης η χωρητικότητα της διάταξης MIS προσεγγίζει την μέγιστη τιμή (C_{max}) και εξαρτάται από τη χωρητικότητα του διηλεκτρικού ενώ στην κατάσταση απογύμνωσης η χωρητικότητα προσεγγίζει την ελάχιστη τιμή (C_{min}) και είναι ισοδύναμη με την συνολική χωρητικότητα δύο πυκνωτών συνδεδεμένων σε

σειρά. Η περιοχή μέτριας συσσώρευσης είναι η ενδιάμεση κατάσταση καθώς ο πυκνωτής φορτίζεται έως τη μέγιστη χωρητικότητα.

$$\text{Ισχυρή συσσώρευση: } C_{max} = C_{in} = \frac{\epsilon_{in}A}{t_{in}} \quad (5.15)$$

$$\text{Απογύμνωση: } C_{min} = C_{tot} = \frac{C_{in} \times C_S}{C_{in} + C_S} \quad (5.16)$$

Όπου, ϵ_{in} η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού, t_{in} το πάχος του, C_{in} η χωρητικότητα που οφείλεται στο διηλεκτρικό, C_S η χωρητικότητα του οργανικού ημιαγωγού και A η γεωμετρική επιφάνεια της διάταξης.



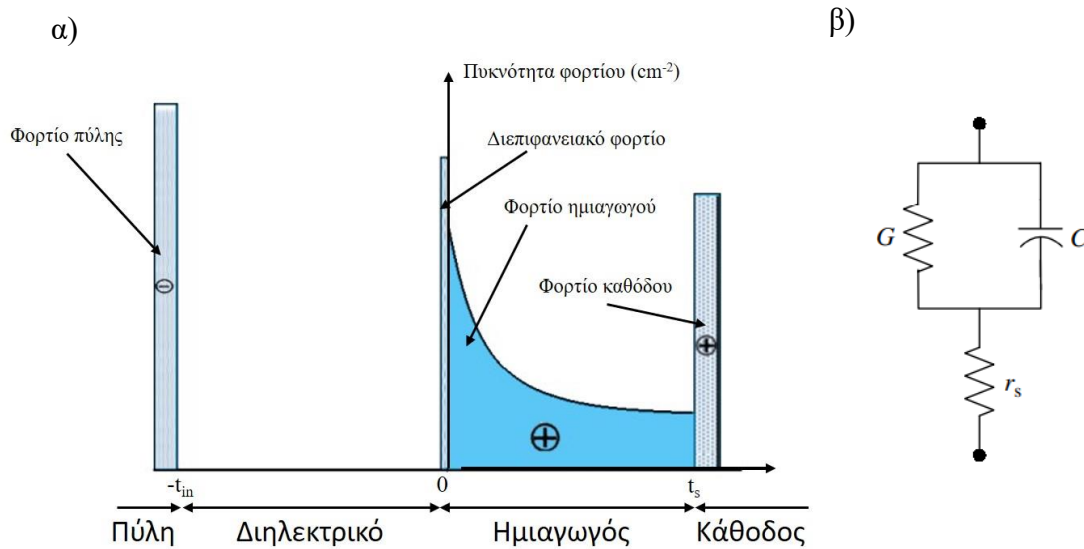
Εικόνα 5.12 (α) Ισοδύναμο κύκλωμα διάταξης MIS, (β) σχηματική αναπαράσταση δομής ιδανικής δομής MIS με οργανικό ημιαγωγό p-τύπου, (γ) η διάταξη σε κατάσταση απογύμνωσης και (δ) η διάταξη σε κατάσταση συσσώρευσης.

Όταν ο οργανικός ημιαγωγός βρίσκεται σε κατάσταση υψηλής συσσώρευσης δε συνεισφέρει στη συνολική χωρητικότητα της MIS διάταξης και αυτή καθορίζεται μόνο από τη χωρητικότητα του διηλεκτρικού. Αυτή η συνθήκη περιγράφεται από την ανάλυση Mott-Schottky όπως εφαρμόζεται στη βιβλιογραφία για την ανάλυση των C-V χαρακτηριστικών καμπυλών των οργανικών MIS διατάξεων όπου η γραμμικότητα του $\frac{1}{C^2} - V$ χρησιμοποιείται για να εξαχθούν παράμετροι όπως ο αριθμός φορέων (N_A), το πλάτος της περιοχής απογύμνωσης (W) και η εσωτερική τάση (built in potential, V_{bi}) της διάταξης από τις παρακάτω σχέσεις [7].

$$\frac{\partial \frac{1}{C^2}}{\partial V} = \frac{2}{\epsilon_S q N_A A^2} \quad (5.17)$$

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s(V_{bi}-V_G)}{qN_A}} \quad (5.18)$$

Όπου, ε_s η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού, q το φορτίου του ηλεκτρονίου, A το εμβαδόν της διάταξης, και V_G η συνεχής τάση που εφαρμόζεται στην πύλη.



Εικόνα 5.13 α) Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής των φορτίων εντός της δομής MIS. β) Ισοδύναμο κύκλωμα της μετρητικής διάταξης [7].

Στην εικόνα 5.13α αναπαρίσταται σχηματικά η κατανομή των φορτίων σε πυκνωτή τύπου MIS όταν εφαρμόζεται αρνητική τάση στο ηλεκτρόδιο πύλης. Στο σχήμα (β) της ίδιας εικόνας φαίνεται το ισοδύναμο κύκλωμα της μετρητικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε .

5.10 Βιβλιογραφία

- [1] Kim J S, Friend R H, Caciulli F. "Improved operational stability of polyfluorene-based organic light-emitting diodes with plasma-treated indium-tin-oxide anodes". Applied Physics Letters. 1999;74:3084-3086.
- [2] Irfan I, Graber S, So F, Gao Y. "Interplay of cleaning and de-doping in oxygen plasma treated high work function indium tin oxide (ITO)". Organic Electronics. 2012;13:2028-2034.
- [3] Wu C C, Wu C I, Sturm J C, Kahn A. "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices". Applied Physics Letters. 1997;70:1348-1350.
- [4] Κουή Μ, Αβδελίδης Ν, Θεοδωρακέας Π, Χειλάκου Ε. <https://www.kallipos.gr/el/>: Καλλιπος, ανοιχτές ακαδημαϊκές εκδόσεις; [
- [5] "Σημειώσεις μαθήματος "Εργαστήριο Υλικών Ι", Τ.Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, "Ιωάννινα, 2002.
- [6] Sze. "Physics of Semiconductor Devices "1995.
- [7] Manda P K, Karunakaran L, Thirumala S, Chakravorty A, Dutta S. "Modeling of Organic Metal-Insulator-Semiconductor Capacitor". 2018:1-4.

Κεφάλαιο 6

Προκαταρκτικές μελέτες κατασκευής διατάξεων

6.1 Εισαγωγή

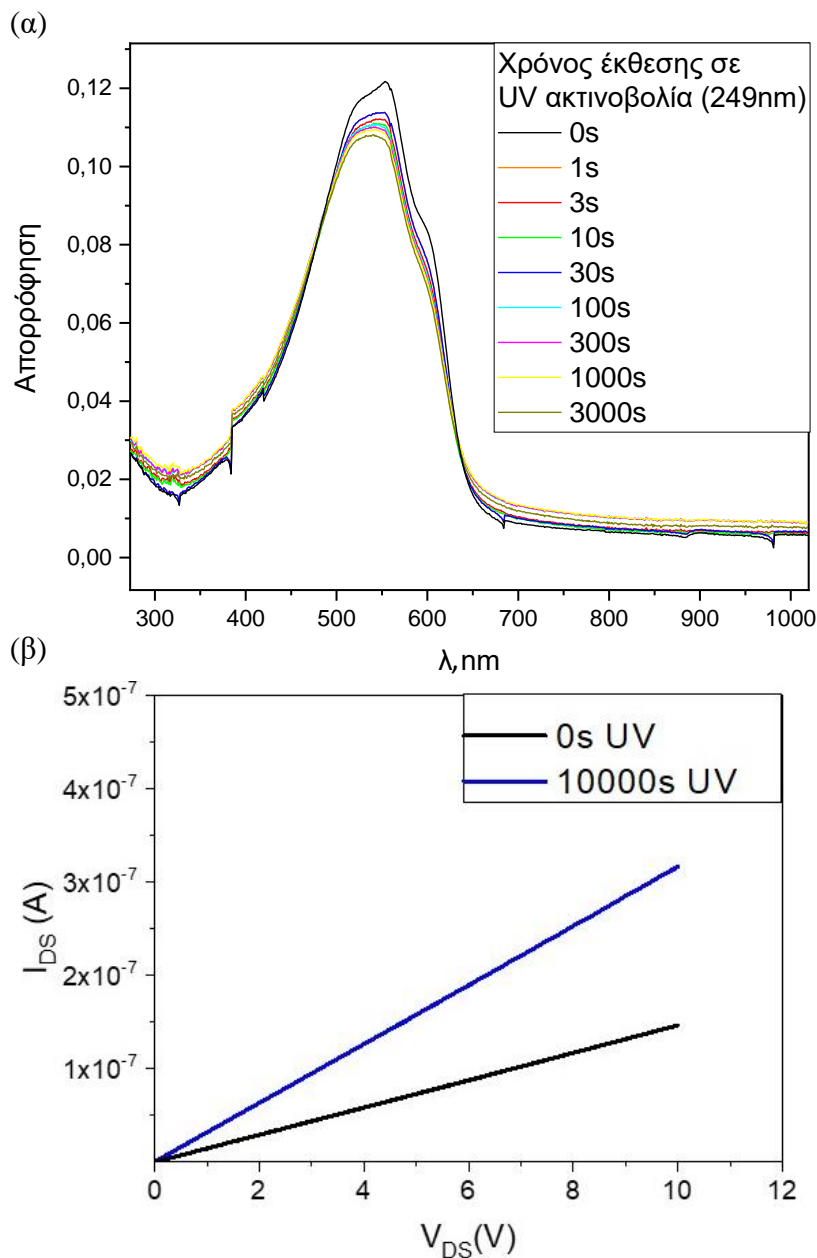
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα από μελέτες που προηγήθηκαν της κατασκευής των διατάξεων. Μελετάται η συμβατότητα των υλικών όταν εναποτίθενται σε στοίβες, τα βήματα των διεργασιών που θα εφαρμοστούν για την μετέπειτα κατασκευή των δομών καθώς και η επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα. Οι μελέτες συνίστανται, κυρίως, στην κατασκευή δομών από πολυμερικά υμένια σε ένα ή περισσότερα στρώματα από διαφορετικά υλικά σε υποστρώματα χαλαζία και την μελέτη τους με χρήση φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους. Πιο συγκεκριμένα μελετάται η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στο υμένιο P3HT για να διαπιστωθεί αν προκαλούνται σημαντικές βλάβες στο υλικό που θα αποτυπωθούν φασματοσκοπικά μέσω της αλλοίωσης του χαρακτηριστικού του φάσματος. Μελετάται, επίσης, η συμβατότητα κοινών διαλυτών για το P3HT και το PMMA ώστε κατά την εναπόθεση των δύο υλικών σε στοίβες ο διαλύτης του επάνω υμενίου να αλλοιώνει όσο το δυνατόν λιγότερο το υποκείμενο υμένιο, ιδανικά καθόλου (ορθογώνιοι διαλύτες) είτε αυτό είναι P3HT είτε PMMA.

Τέλος μελετάται φασματοσκοπικά η παραγωγή πρωτονίων σε πολυμερικό υμένιο PMMA στο οποίο έχουν προστεθεί φωτοπαραγωγοί οξέος. Συγκρίνονται διαφορετικοί φωτοπαραγωγοί οξέος ως προς την ποσότητα πρωτονίων που παράγουν συναρτήσει της δόσης ακτινοβολίας αφού έχει γίνει ισομοριακή προσθήκη τους σε πολυμερική μήτρα PMMA.

6.2 Φασματοσκοπική μελέτη επίδρασης της UV ακτινοβολίας στο υμένιο P3HT

Για τη μελέτη επίδρασης της UV ακτινοβολίας στον οργανικό ημιαγωγό επιστρώθηκε από διάλυμα με επίστρωση δια περιστροφής (spin coating) ο ημιαγωγός σε υπόστρωμα quartz και στη συνέχεια εκτέθηκε σε UV ακτινοβολία μέσω του συστήματος ORIEL, όπως περιεγράφηκε στο κεφάλαιο 4, για διάφορους χρόνους. Η ακτινοβολήση πραγματοποιήθηκε μέσω στενού φίλτρου (7nm FWHM) στα 249nm για καλύτερο έλεγχο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Μετά από κάθε έκθεση καταγράφονταν το φάσμα απορρόφησης του υμενίου στο ορατό-υπεριώδες μέσω του φασματογράφου LAMBDA 40 από 1100 nm έως 190 nm (εικόνα 6.1α).

Η ακτινοβολήση του υμενίου πραγματοποιήθηκε διαδοχικά για χρόνους από 1 s μέχρι 3000 s και τα φάσματα λαμβάνονταν μετά από κάθε ακτινοβολήση. Παρατηρείται μια μικρή άμβλυνση του ώμου στα 600 nm και μια μικρή πτώση της κορυφής στα 550 nm (εικόνα 6.1α) αμέσως μετά την πρώτη ακτινοβολήση.

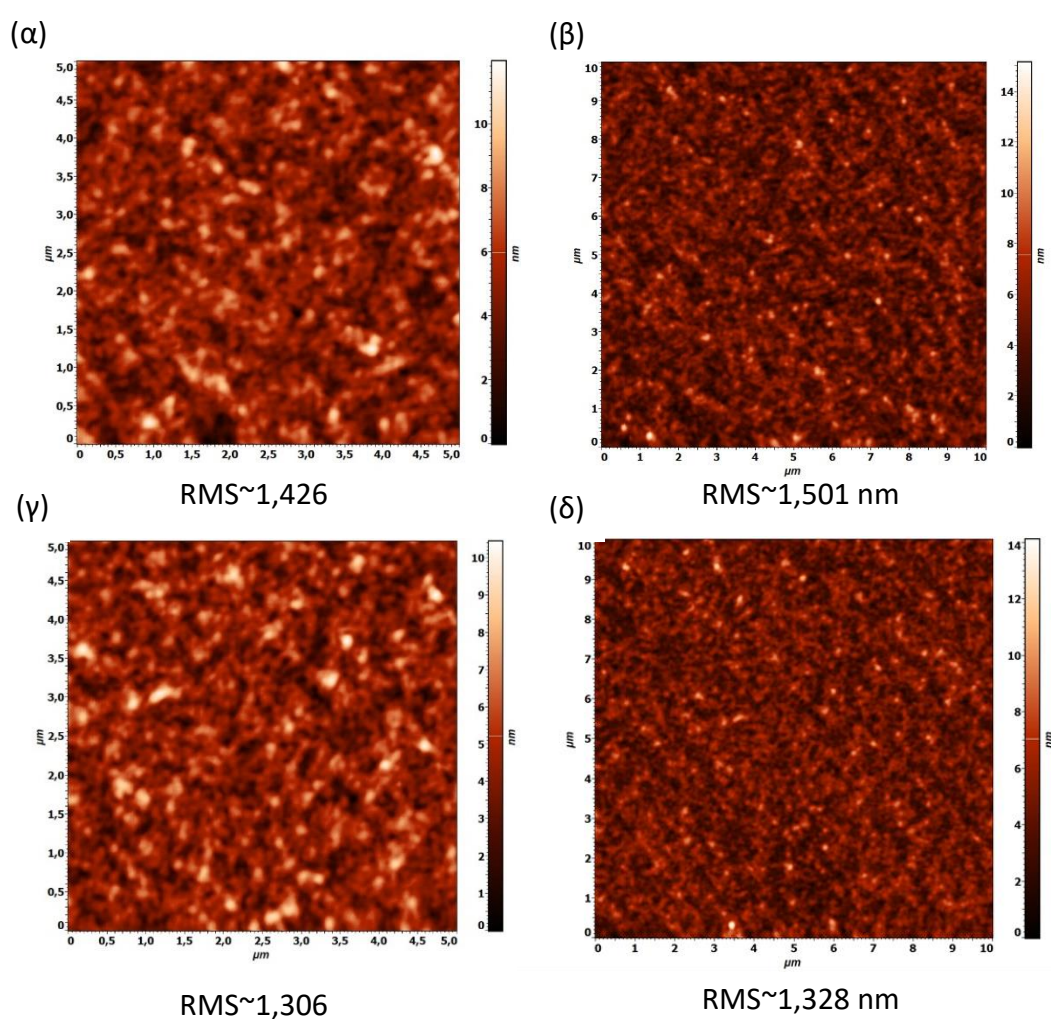


Εικόνα 6.1 (α) Φάσματα απορρόφησης UV-Vis του υμενίου P3HT για διάφορους χρόνους έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία 249 nm και (β) χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης για χρόνους έκθεσης 0 s και 10000 s.

Για τους υπολοίπους χρόνους έκθεσης το φάσμα φαίνεται να έχει σταθεροποιηθεί και να μην παρουσιάζονται περαιτέρω διαφοροποιήσεις. Είναι γενικά γνωστό ότι η υπεριώδης ακτινοβολία έχει αρνητική επίδραση σε υμένια P3HT [1], καταστρέφοντας τις πλευρικές αλκυλομάδες καθώς και τις βασικές ομάδες των δακτυλίων του θειοφαινίου οδηγώντας τελικά σε περιορισμό της έκτασης της συζυγίας στον ημιαγωγό. Σημαντική επίδραση της ακτινοβολίας έχει παρατηρηθεί φασματοσκοπικά για δόσεις που υπερβαίνουν, όμως, κατά πολύ αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη και που, εν γένει, απαιτούνται για την παρούσα διατριβή [1]. Φασματοσκοπικά συμπεραίνεται ότι η ακτινοβολία του P3HT με ακτινοβολία UV

249 nm και για χρόνους έως 3000 s, που αντιστοιχεί σε δόση έκθεσης $19,2 \text{ mJ cm}^{-2}$ όπως προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ακτινομετρίας, δεν αλλοιώνουν σε σημαντικό βαθμό το αρχικό φάσμα του ημιαγωγού. Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και από τις ηλεκτρικές μετρήσεις αγωγιμότητας του υμενίου μετά από αντίστοιχη δόση ακτινοβολίας UV όπου φαίνεται ότι ο ημιαγωγός διατηρεί την αγωγιμότητα και τη γραμμικότητα της χαρακτηριστικής καμπύλης I-V (εικόνα 6.1β).

Στην εικόνα 6.2 παρουσιάζονται εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης του υμενίου P3HT πριν (α),(β) και μετά (γ),(δ) τη διαδικασία ανόπτησης. Η τοπογραφία της επιφάνειας του υμενίου δείχνει ένα καλής ποιότητας υμένιο, χωρίς ασυνέχεια και με ικανοποιητική τραχύτητα ($\text{RMS} \sim 1,5 \text{ nm}$), η οποία βελτιώνεται ελαφρώς μετά το βήμα της ανόπτησης ($\text{RMS} \sim 1,3 \text{ nm}$).



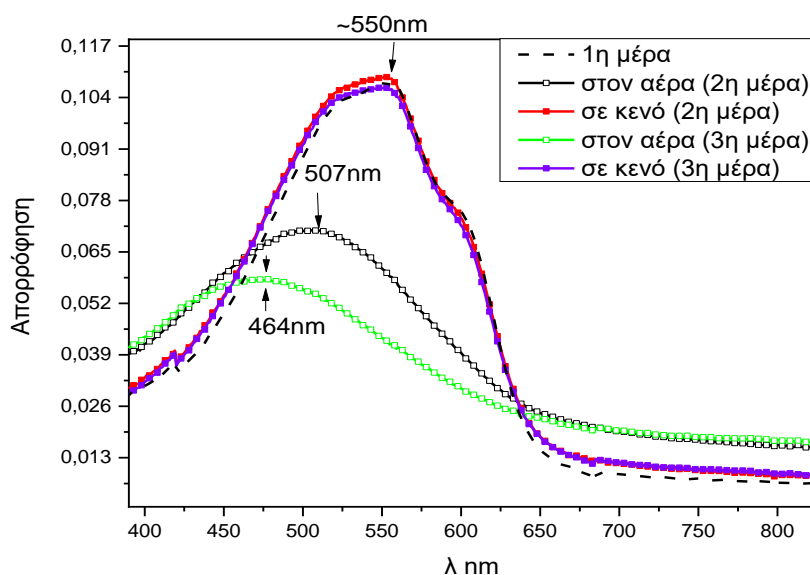
Εικόνα 6.2 Εικόνες από το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης όπου φαίνεται η τοπογραφία του υμενίου P3HT πριν (α),(β) και μετά (γ),(δ) την ανόπτηση του υμενίου στους $130 \text{ }^\circ\text{C}$ για 5 min.

6.3 Μελέτη γήρανσης του P3HT στον ατμοσφαιρικό αέρα

Ο ατμοσφαιρικός αέρας, το φως και η υγρασία είναι γνωστό ότι έχουν αρνητική επίδραση στους οργανικούς ημιαγωγούς προκαλώντας ουσιαστικά μεταβολές στην

ηλεκτρονική δομή του υλικού και επηρεάζοντας αρνητικά τις όποιες οπτο-ηλεκτρονικές ιδιότητες θέλει κάποιος να εκμεταλλευτεί, είτε πρόκειται για φωτοβολταϊκές διατάξεις είτε για οργανικά τρανζίστορ [2-4].

Για αυτήν τη μελέτη επιστρώθηκε σε υπόστρωμα χαλαζία υμένιο P3HT τελικού πάχους περίπου 20 nm. Ελήφθησαν φάσματα ορατού-υπεριώδους την ημέρα κατασκευής του δείγματος έως και τρεις μέρες μετά. Το δείγμα αναφοράς αποθηκεύτηκε σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα, στο σκοτάδι, ενώ το δείγμα με το οποίο συγκρίθηκε αποθηκεύτηκε, επίσης, στο σκοτάδι αλλά σε περιβάλλον κενού ($\approx 10^{-3}$ mbar). Στην εικόνα 6.3 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis που ελήφθησαν τη μέρα παρασκευής (μαύρη διακεκομμένη γραμμή), την 2^η και 3^η μέρα αποθήκευσης σε κενό (κλειστά σύμβολα) και αντίστοιχα για το δείγμα που είχε αποθηκευτεί στον ατμοσφαιρικό αέρα.



Εικόνα 6.3 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis για υμένια P3HT πάχους περίπου 20 nm από τη μέρα κατασκευής έως και τρεις μέρες μετά για δείγμα που είχε αποθηκευτεί σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα και δείγμα που είχε αποθηκευτεί σε κενό.

Οι μεταβολές του φάσματος για το υμένιο που είχε αποθηκευτεί σε κενό είναι αμελητέες, ενώ για το δείγμα που το υμένιο έμεινε σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα οι μεταβολές στο φάσμα ήταν σημαντικές. Παρατηρείται, σημαντική μετατόπιση της κύριας κορυφής προς το ιώδες καθώς και άμβλυνση, ενώ και τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά του φάσματος, όπως ο ώμος στα 600 nm και ο ώμος στα 520 nm, έχουν εξαφανιστεί [5]. Οι μεταβολές αυτές υποδεικνύουν τη σημαντική καταστροφή της συζυγίας των δεσμών του υλικού και πιθανότατα οφείλονται στην αλληλεπίδραση του πολυμερούς με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, το οποίο προάγει την οξειδωσή του και την υψηλή σχετική υγρασία σε σχέση με τον θάλαμο κενού [2, 6].

Συμπερασματικά, το υμένιο P3HT που έμεινε εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα, ακόμα και μια μέρα μετά, το φάσμα του είχε αλλοιωθεί σημαντικά καθιστώντας το προβληματικό για χρήση σε όπτο-ηλεκτρονικές διατάξεις. Αντίθετα, το υμένιο που

είχε αποθηκευτεί σε κενό διατήρησε τα χαρακτηριστικά του φάσματός του μέχρι και την τρίτη μέρα χωρίς καμία αλλοίωση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι διατάξεις με αρχιτεκτονικές κάτω επαφής (bottom contact) θα έχουν σημαντικά καλύτερη σταθερότητα στον χρόνο, ενώ δομές με αρχιτεκτονική άνω επαφής (top contact) όπου ο οργανικός ημιαγωγός μένει εκτεθειμένος στον αέρα θα έχουν πολύ μικρότερο αξιοποιήσιμο χρόνο ζωής. Σε κάθε περίπτωση καθίσταται επιβεβλημένο τα δείγματα να αποθηκεύονται σε περιβάλλον κενού. Τα δεδομένα αυτά είναι σημαντικά καθώς βοήθησαν στον παρακάτω σχεδιασμό προβλέποντας τη σταθερότητα του υλικού όταν αυτό θα είναι μέρος ηλεκτρονικών διατάξεων.

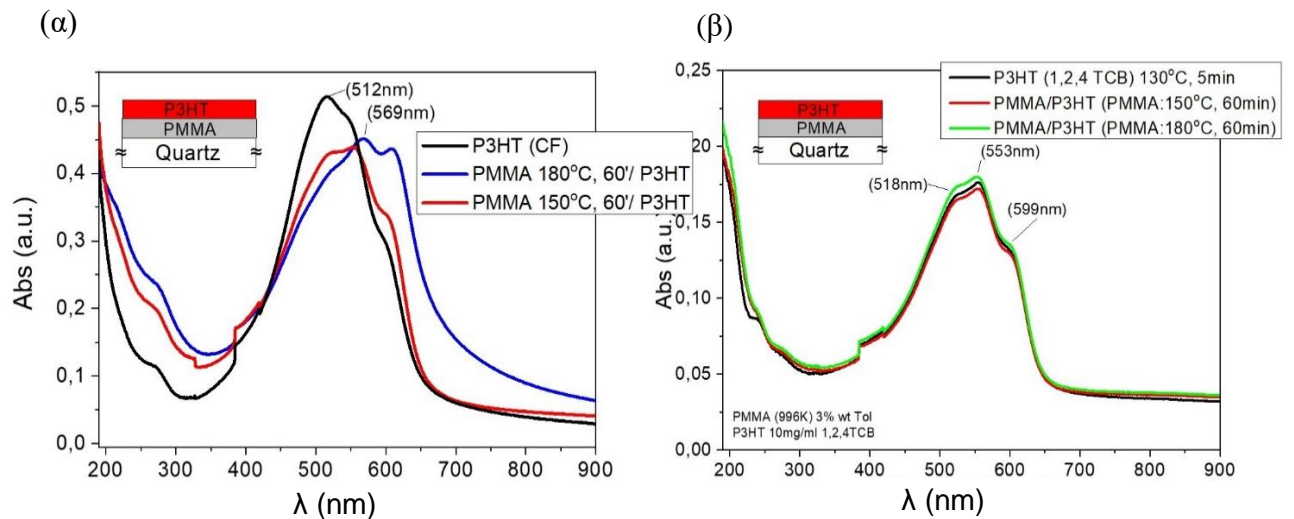
6.4 Η επίδραση των διαλυτών στην κατασκευή διπλοστρωματικών στοιβάδων πολυμερικών υμενίων

Μέρος της διαδικασίας κατασκευής διατάξεων οργανικών τρανζίστορ αποτελεί η διαδοχική εναπόθεση στρωμάτων του ημιαγωγού και του διηλεκτρικού. Ανάλογα με την αρχιτεκτονική που έχει επιλεχθεί, μπορεί ο ημιαγωγός να εναποτίθεται πάνω από το διηλεκτρικό ή το αντίστροφο. Κρίσιμο για την τελική λειτουργία της διάταξης είναι ο διαλύτης του υμενίου που θα εναποτεθεί δεύτερο να μην προσβάλει το πολυμερές που έχει εναποτεθεί πρώτο στη δομή.

Για την επιλογή των διαλυτών που θα χρησιμοποιούνταν τελικά ως διαλύτες των πολυμερών για την κατασκευή της εκάστοτε διάταξης πραγματοποιούνταν φασματοσκοπικός έλεγχος σε υμένια επιστρωμένα σε υπόστρωμα quartz σε συνθήκες ίδιες με αυτές της κατασκευής της τελικής διάταξης.

Όπως φαίνεται και στα φάσματα απορρόφησης UV-Vis που παρουσιάζονται στην εικόνα 6.4, ανάλογα με τη δομή που είναι επιθυμητό να κατασκευαστεί, η επιλογή των διαλυτών που θα χρησιμοποιηθούν είναι καίριας σημασίας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση επιστρώθηκε περιστροφικά υμένιο P3HT με διαλύτη χλωροφόρμιο (εικόνα 6.4α, μπλε και κόκκινη γραμμή) πάνω σε υμένιο PMMA όπου φαίνεται η χαρακτηριστική αλλοίωση του αρχικού φάσματος του P3HT. Μετρήσεις πάχους των υμενίων άλλα και του συνολικού πάχους της στοιβάδας φανερώνει ότι η αιτία αλλοίωσης του φάσματος είναι η ανάμιξη των υμενίων καθώς το χλωροφόρμιο αποτελεί πολύ καλό διαλύτη του PMMA. Συγκεκριμένα, το πάχος του PMMA μετρήθηκε να είναι περίπου 270 nm και του P3HT περίπου 65 nm. Το συνολικό πάχος θα αναμένετο να είναι το άθροισμα των επιμέρους υμενίων, βρέθηκε όμως να είναι 185 nm.

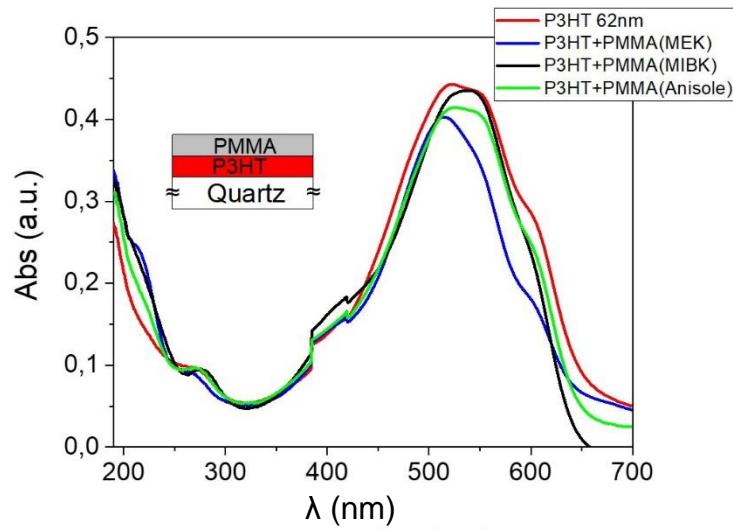
Αντίθετα, στην περίπτωση των φασμάτων της εικόνας 6.4β όπου διαλύτης του P3HT ήταν το 1,2,4 τριχλωροβενζόλιο το φάσμα του P3HT διατηρείται, ενώ το άθροισμα των παχών του PMMA και του P3HT μετρήθηκε με προφίλομετρία στα 135 nm και όντως είναι πολύ κοντά στο άθροισμα των αρχικών παχών των επιμέρους υμενίων, 120 nm και 17 nm αντίστοιχα.



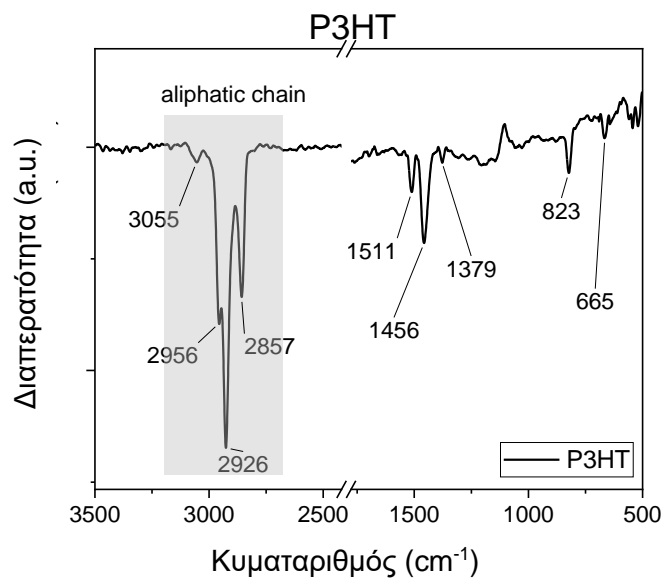
Εικόνα 6.4 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis της δομής που φαίνεται στο ένθετο σχήμα των γραφημάτων. Ο διαλύτης του P3HT είναι (α) το χλωροφόρμιο και (β) το 1,2,4-τριχλωροβενζόλιο. Στην περίπτωση του χλωροφορμίου πραγματοποιείται ανάμιξη των υμενίων και η αλλοίωση του φάσματος του ημιαγωγού είναι εμφανής.

Για την περίπτωση που επιστρώθηκε PMMA πάνω από το υμένιο P3HT δοκιμάστηκαν τρεις διαφορετικοί διαλύτες για το PMMA, βουτανόνη (MEK), μεθυλ-ισοβουτυλκετόνη (MIBK) και ανισόλη. Τα φάσματα για τις τρεις περιπτώσεις παρουσιάζονται στο γράφημα της εικόνας 6.5. Στην περίπτωση της ανισόλης και του MIBK το φάσμα του διπλού υμενίου συμπίπτει σε καλό βαθμό με το αρχικό φάσμα του P3HT (αναφοράς), ενώ για την περίπτωση της βουτανόνης το φάσμα παρουσιάζει χαμηλότερη ένταση σε όλα τα κύρια χαρακτηριστικά του P3HT οπότε και απορρίφθηκε ως διαλύτης του PMMA όπου θα χρησιμοποιούνταν για επίστρωση πάνω από το P3HT. Ενώ κανένας διαλύτης δεν είναι 100% ασφαλής, επιλέχθηκε αυτός που σύμφωνα με τα φάσματα UV/Vis προκαλεί τη μικρότερη μεταβολή στο φάσμα αναφοράς.

Πραγματοποιήθηκε, επίσης, και φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Φουριέ (FTIR) για τον έλεγχο αλλοίωσης του φάσματος P3HT μετά την επίστρωση υμενίου PMMA με διαλύτη MIBK. Στην εικόνα 6.6 παρουσιάζεται το φάσμα διαπερατότητας υπερύθρου του P3HT πάχους ~ 40 nm, μεταξύ 500 και 3500 κυμματαριθμών (cm^{-1}). Παρατηρούνται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές του P3HT όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία [7,8]. Στην περιοχή $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ καταγράφονται ισχυρές ζώνες απορρόφησης που αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης C – H της αλειφατικής αλυσίδας του μορίου. Η απορρόφηση στην περιοχή $\sim 1550-1450 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στη συζυγία της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς και στην περιοχή $880-800 \text{ cm}^{-1}$ σε δονήσεις εκτός επιπέδου (out-of-plane) του δακτυλίου θειοφαινείου και στο $\pi - \pi$ στοίβαγμα αυτών.

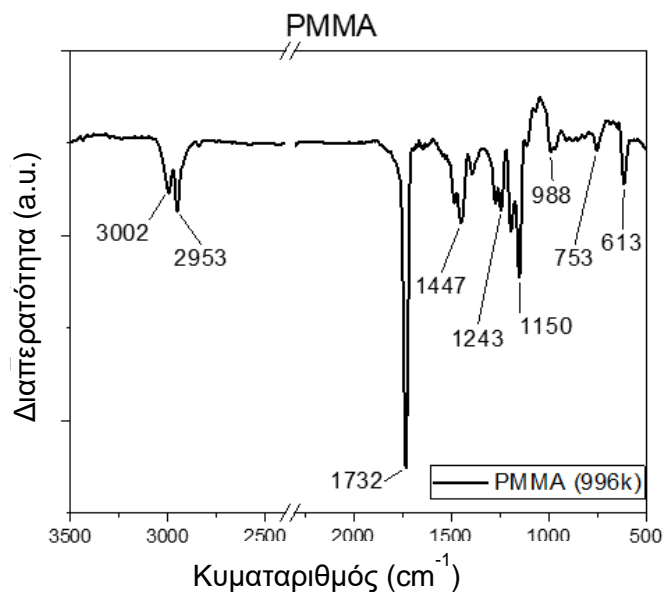


Εικόνα 6.5 Φάσμα απορρόφησης UV-Vis από την επίστρωση PMMA από τρεις διαφορετικούς διαλύτες πάνω σε υμένιο P3HT.



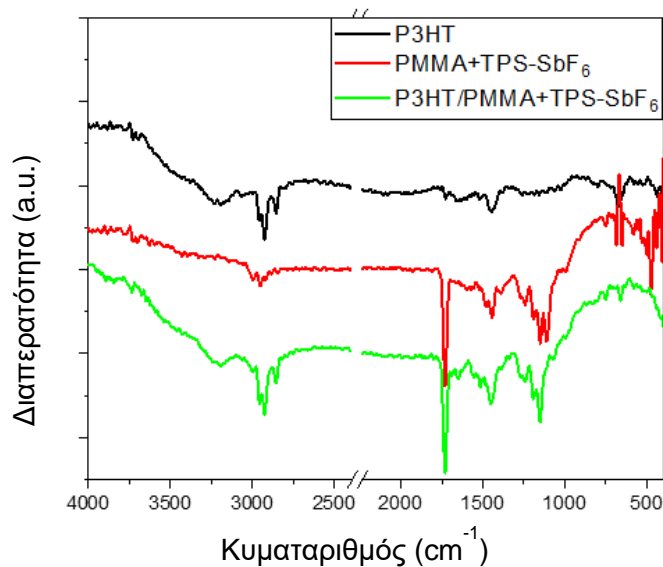
Εικόνα 6.6 Φάσμα διαπερατότητας FTIR του P3HT από υμένιο πάχους περίπου 20nm.

Στην εικόνα 6.7 δείχνεται το φάσμα FTIR του PMMA όπου εμφανίζονται όλες οι ζώνες απορρόφησης των χαρακτηριστικών ομάδων του PMMA πάχους ~ 300 nm. Μία οξεία κορυφή στους 1730 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση έκτασης της καρβονυλικής ομάδας. Δύο διπλές κορυφές μεταξύ $1260-1000 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στη δόνηση έκτασης του δεσμού C – O. Οι κορυφές μεταξύ $950-650 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στην κάμψη των δεσμών C – H.



Εικόνα 6.7 Φάσμα διαπερατότητας FTIR του υμενίου PMMA.

Στη συνέχεια, υπόστρωμα Si επιστρώθηκε δια περιστροφής, αρχικά με υμένιο P3HT πάχους ~20nm ψημένο στους 130 °C για 5 λεπτά και εν συνεχεία από επίστρωση υμενίου PMMA πάχους ~20 nm, ψημένο για 5 λεπτά στους 130 °C, από διάλυμα PMMA σε διαλύτη MIBK. Σημειώνεται ότι το διάλυμα PMMA περιείχε και τον φωτοπαραγωγό οξέος TPS-SbF₆ σε συγκέντρωση 20 % κατά βάρος ως προς το πολυμερές. Ενδιάμεσα των δύο επιστρώσεων λήφθηκε φάσμα FTIR του υμενίου P3HT. Επιλέχθηκε τα υμένια να έχουν όσο το δυνατόν ίδια πάχη ώστε να συνεισφέρουν σε παρόμοιο βαθμό στην απορρόφηση της IR ακτινοβολίας και τα φάσματά τους να είναι συγκρίσιμα. Σε ξεχωριστό υπόστρωμα Si έγινε επίστρωση από το ίδιο διάλυμα PMMA 1 %_{w/w} + 20 % TPS-SbF₆, ώστε να ληφθεί το φάσμα του συγκεκριμένου υμενίου μόνο του. Πρέπει να σημειωθεί ότι εξαιτίας του μικρότερου πάχους των υμενίων, σε σχέση με τα φάσματα των υμενίων που δείχτηκαν πιο πάνω, οι ζώνες απορρόφησης είναι πιο αδύναμες. Επίσης, σε αυτήν τη φάση δεν υπήρξε ακτινοβολία με UV ακτινοβολία για την φωτοπαραγωγή οξέος και ο ρόλος του φωτοπαραγωγού οξέος θα συζητηθεί στην επόμενη ενότητα. Στην εικόνα 6.8 φαίνονται τα αποτελέσματα από το κάθε υμένιο και από τη διπλοστρωματική δομή.



Εικόνα 6.8 Φάσματα FTIR υμενίου P3HT, PMMA+TPS-SbF₆ και της διπλοστρωματικής δομής των δύο. Τα πάχη όλων των υμενίων είναι περίπου 20nm ώστε να μη παρουσιάζουν σημαντική διαφορά στην απορρόφηση λόγω πάχους.

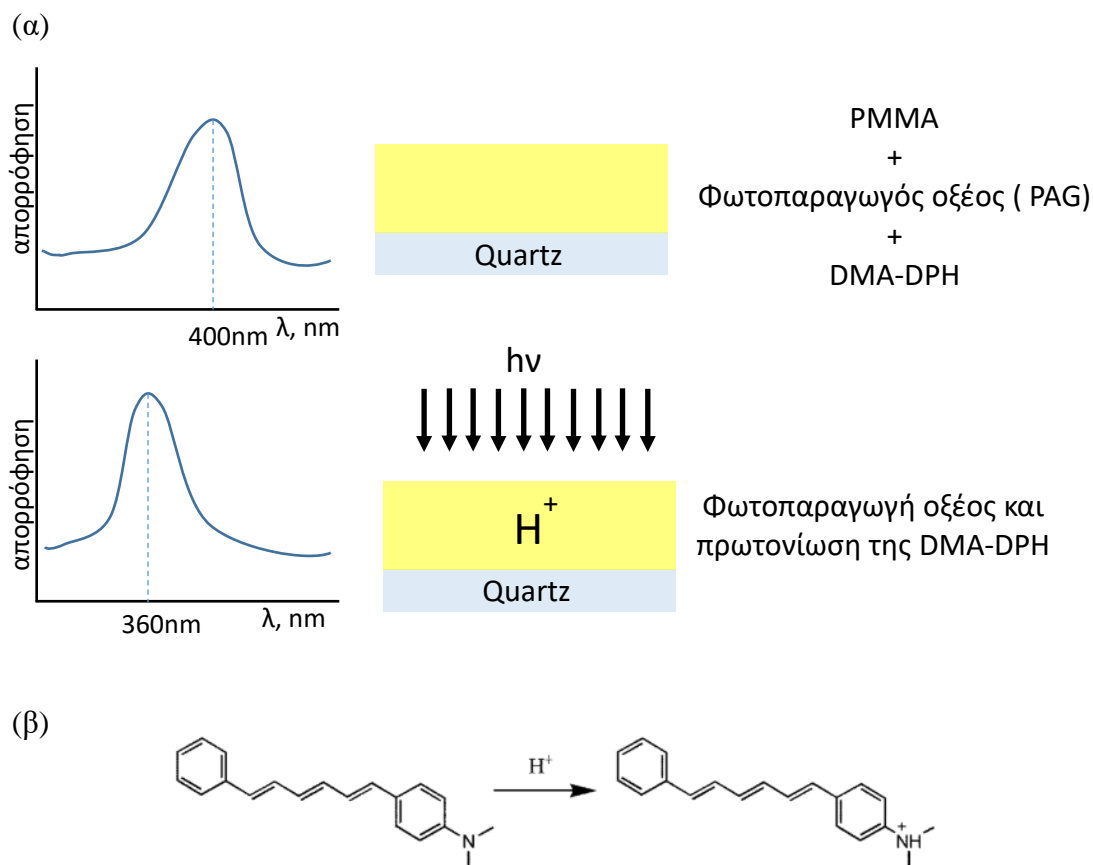
Δεν παρατηρείται κάποια αλλοίωση του φάσματος FTIR του υμενίου P3HT, που μας ενδιαφέρει σε αυτή τη φάση, αλλά υπέρθεση των φασμάτων των δύο υμενίων. Πρέπει να σημειωθεί, ότι και με τις δύο μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν (UV-Vis και FTIR), ενώ δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στα φάσματα του P3HT, δεν μπορεί να αποκλειστεί η αλλοίωση του υμενίου σε επίπεδο 1-2 nm καθώς υπερβαίνει τη διακριτική ικανότητα και των δύο παραπάνω μεθόδων. Μπορεί να αποκλειστεί όμως η σημαντική χημική αλλοίωση στο σύνολο του όγκου του υμενίου (bulk).

6.5 Φασματοσκοπική μελέτη παραγωγής πρωτονίων σε υμένιο PMMA

6.5.1 Παραγωγή πρωτονίων με χρήση UV ακτινοβολίας

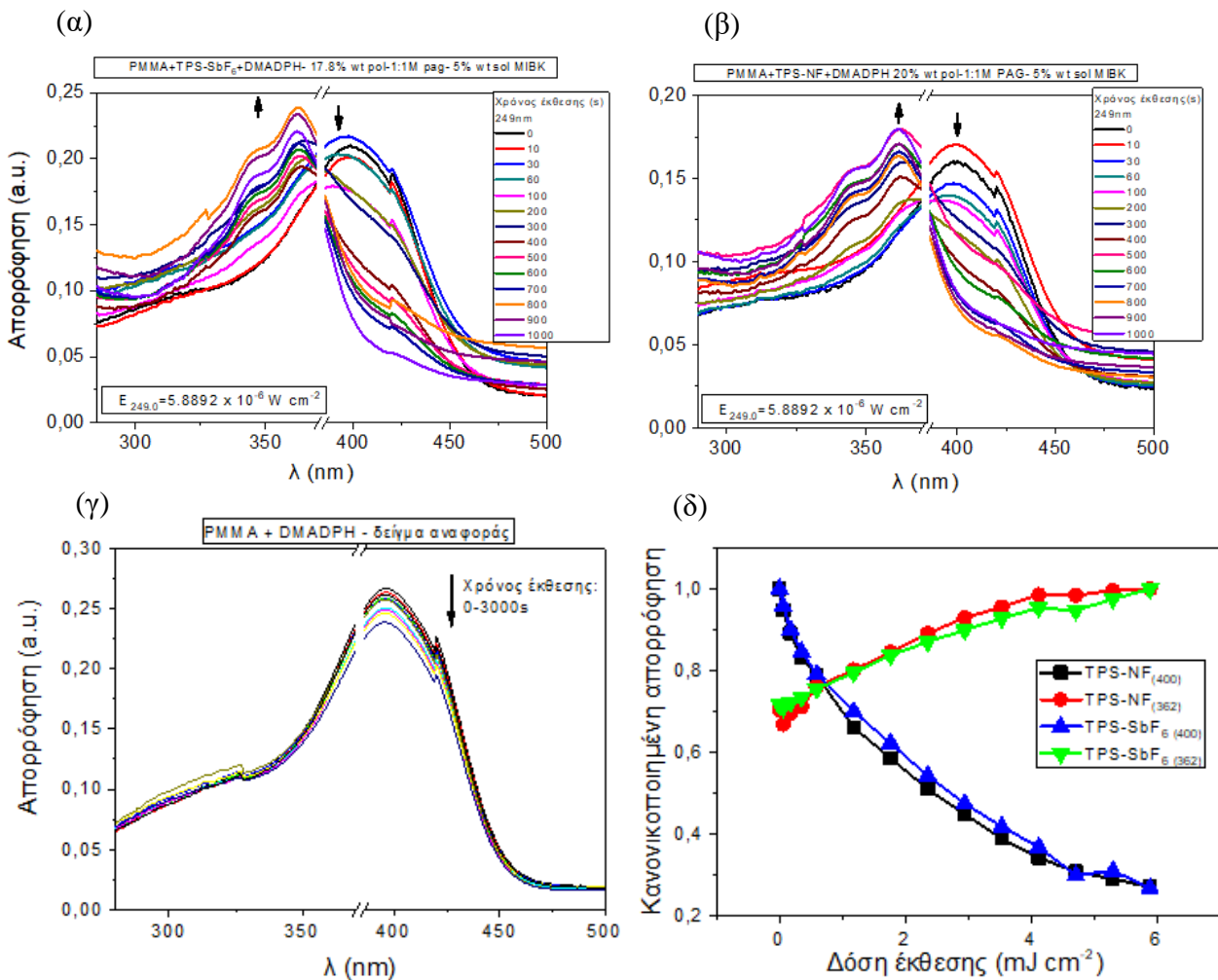
Για τον έλεγχο της παραγωγής πρωτονίων μέσω ακτινοβολίας στο υμένιο PMMA, που θα περιέχει τους φωτοπαραγωγούς οξέος και θα έχει το ρόλο του διηλεκτρικού στις ηλεκτρονικές διατάξεις που θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια, προηγήθηκε φασματοσκοπική μελέτη με χρήση του μορίου 1-(4-(διμεθυλαμινο)φαινυλ)-6-φαινυλ-1,3,5-εξατριένιο[1-(4-(dimethylamino)phenyl)-6-phenyl-1,3,5-hexatriene, DMA-DPH]. Το μόριο DMA-DPH είναι μια ισχυρή βάση που έχει τη δυνατότητα να δεσμεύει τα πρωτόνια στο περιβάλλον του μεταβάλλοντας το φάσμα του κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας [9]. Η μη πρωτονιομένη μορφή του μορίου παρουσιάζει μία κορυφή στα 400 nm ενώ στην πρωτονιομένη της μορφή η κορυφή στα 400nm αποσβένει και εμφανίζεται μία νέα κορυφή στα 350 nm. Η μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης του δείκτη οφείλεται στον εκτεταμένο απεντοπισμό του φορτίου στο συζυγιακό σύστημα του μορίου [9]. Στην περίπτωση λοιπόν του υμενίου

(εικόνα 6.9α) και καθώς η έκθεση γίνεται σταδιακά αναμένεται η κορυφή στα 400nm να βαίνει μειούμενη με παράλληλη εμφάνιση της κορυφής στα 360 nm, ενδεικτική του πρωτονιομένου μορίου DMA-DPH και άρα της παραγωγής πρωτονίων στο υμένιο PMMA. Σε πρώτη φάση η διαδικασία πραγματοποιήθηκε για έκθεση με υπεριώδη ακτινοβολία και στη συνέχεια για έκθεση με ακτίνες-Χ.



Εικόνα 6.9 (α) Σχηματική αναπαράσταση του υμενίου PMMA+PAG+DMA-DPH με ποιοτική αναπαράσταση της μη πρωτονιομένης DMA-DPH και στη συνέχεια η ακτινοβολία του υμενίου με παράλληλη παραγωγή οξέος από τον φωτοπαραγωγό οξέος, καθώς και ποιοτική αναπαράσταση της μετατόπισης της πρωτονιομένης DMA-DPH. (β) Η πρωτονίωση του δείκτη DMA-DPH

Σε υπόστρωμα χαλαζία επιστρώθηκε υμένιο PMMA στο οποίο προστέθηκε το μόριο του φωτοπαραγωγού και το μόριο της DMA-DPH σε ισομοριακή ποσότητα (1:1M) με σκοπό για κάθε ένα πρωτόνιο που παράγεται από την ακτινοβολία να υπάρχει διαθέσιμο ένα μόριο της αμίνης για τη δέσμευσή του. Ακολούθησαν σταδιακές εκθέσεις των υμενίων στην ακτινοβολία και μετά από κάθε έκθεση λαμβανόταν το φάσμα απορρόφησής τους από τα 900 nm έως τα 190 nm.

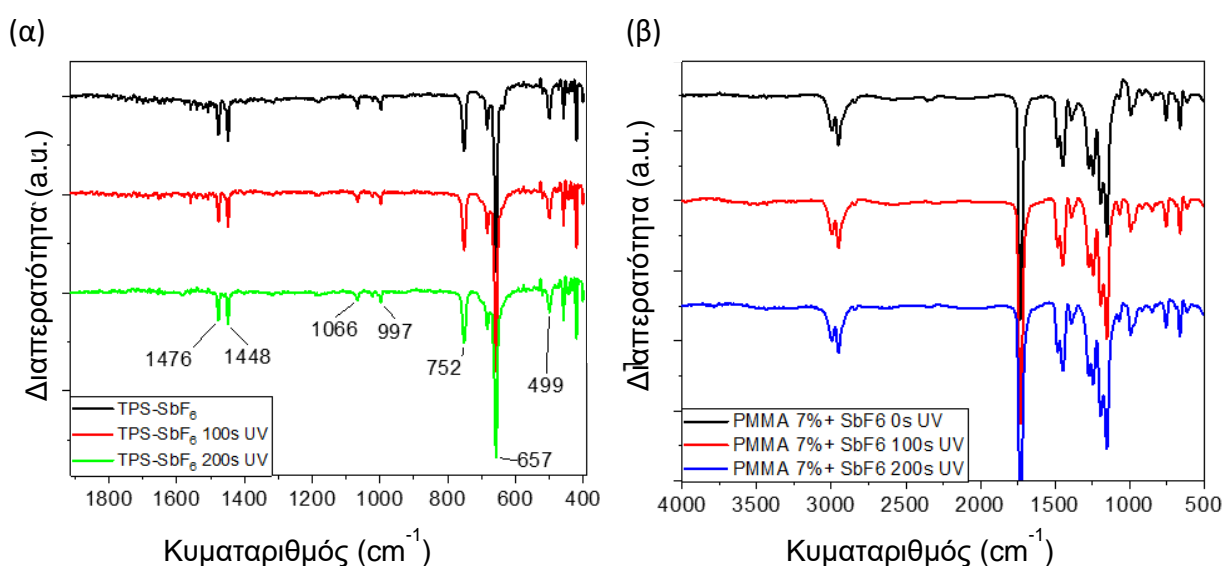


Εικόνα 6.10 Φάσματα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους του υμενίου PMMA στο οποίο έχει προστεθεί φωτοπαραγωγός οξέος και DMA-DPH και ακτινοβολήθηκε για χρόνους από 0 έως 1000s. (α) Με PAG TPS-SbF₆, (β) με TPS-NF, (γ) δείγμα αναφοράς, χωρίς PAG και (δ) συνολικό γράφημα για τις κορυφές της DMA-DPH που μεταβάλλονται κατά την πρωτονίωση του μορίου συναρτήσει της δόσης έκθεσης ακτινοβολίας και για τους δύο φωτοπαραγωγούς οξέος.

Για τον καλύτερο έλεγχο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε το στενό φίλτρο στα 249 nm. Μέσω ακτινομετρίας η ένταση της ακτινοβολίας στα 249 nm προσδιορίστηκε στα $E=5,889 \frac{\mu W}{cm^2}$. Στην εικόνα 6.10α, β φαίνονται τα φάσματα απορρόφησης μετά από κάθε έκθεση σε UV ακτινοβολία των υμενίων PMMA που περιέχουν το φωτοπαραγωγό οξέος και την DMA-DPH όπου παρατηρείται η σταδιακή μείωση της κορυφής της DMA-DPH στα 400 nm καθώς ο χρόνος έκθεσης των υμενίων αυξάνεται. Παράλληλα εμφανίζεται η κορυφή στα 362 nm. Στο διάγραμμα της εικόνας 6.10δ αποτυπώνεται η πορεία των δύο κορυφών για τα δύο υμένια που περιέχουν διαφορετικούς φωτοπαραγωγούς οξέος συναρτήσει της δόσης έκθεσης. Οι καμπύλες των δύο κορυφών και για τους δύο φωτοπαραγωγούς οξέος συμπίπτουν σε σημαντικό βαθμό, ενδεικτικό του κοινού ρυθμού παραγωγής πρωτονίων συναρτήσει της δόσης UV ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς, η απορρόφηση της ακτινοβολίας πραγματοποιείται από το κατιόν (TPS) του φωτοπαραγωγού οξέος το οποίο είναι κοινό και για τους δύο.

Παρόμοιο πείραμα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φασματοσκοπίας FTIR, χωρίς όμως τη χρήση δείκτη πρωτονίωσης. Σε υπόστρωμα Si επιστρώθηκε φωτοπαραγωγός οξέος TPS-SbF₆, ο οποίος είχε πριν διαλυθεί σε χλωροφόρμιο. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε σε θερμή πλάκα μέχρις ότου εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης.

Στην εικόνα 6.11α φαίνεται το φάσμα FTIR από το υμένιο που δημιουργήθηκε από τον φωτοπαραγωγό TPS-SbF₆ πριν την έκθεση σε UV ακτινοβολία και μετά από 100 s και 200 s έκθεσης. Η έκθεση πραγματοποιήθηκε μέσα από φίλτρο 254 nm και αντιστοιχεί σε δόσεις έκθεσης περίπου 3 και 6 mJ/cm². Όπως φαίνεται, δεν καταγράφεται καμία μεταβολή στα φάσματα από την έκθεση σε UV ακτινοβολία. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι δεν συντελείται καθόλου η φωτοχημική παραγωγή οξέος, όταν το άλας βρίσκεται μόνο του σε μορφή υμενίου.

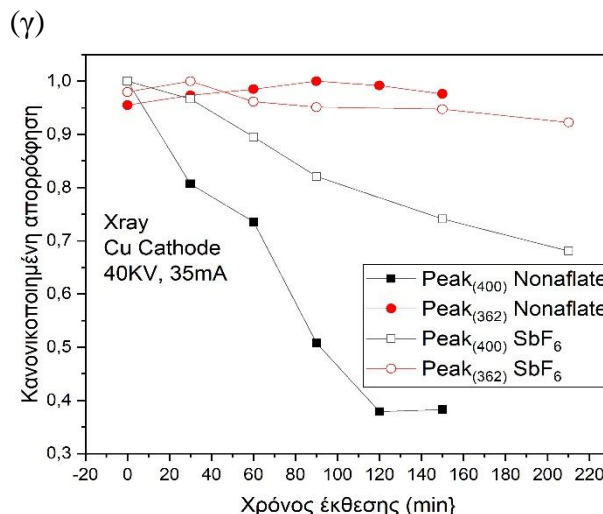
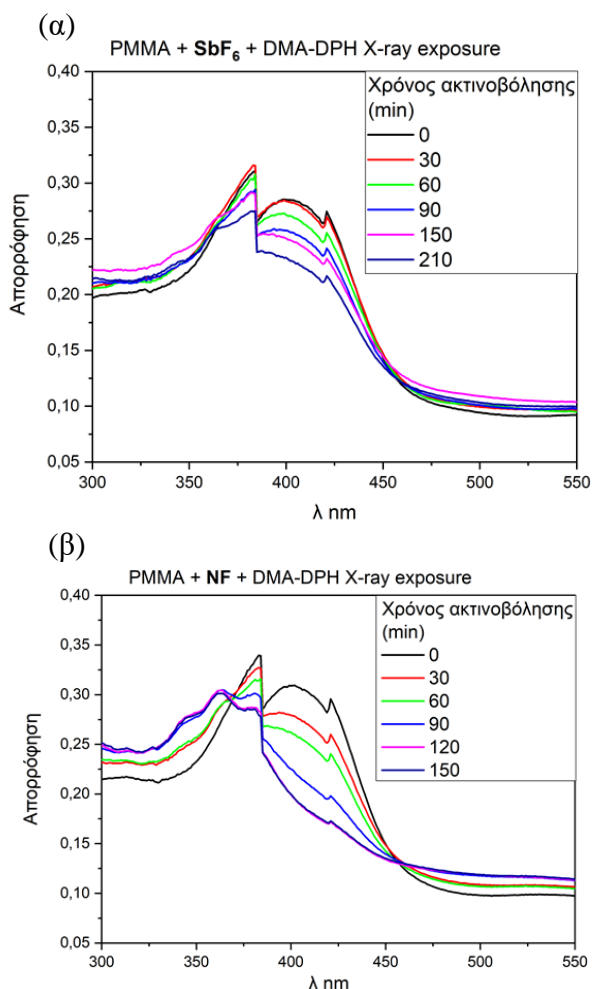


Εικόνα 6.11 FTIR φάσματα πριν και μετά από σταδιακή έκθεση σε UV ακτινοβολία (α) του φωτοπαραγωγού οξέος TPS-SbF₆ και (β) υμενίου PMMA που περιέχει τον ίδιο φωτοπαραγωγό σε συγκέντρωση 20 % κ.β.

Όταν ο φωτοπαραγωγός οξέος έχει προστεθεί στο PMMA σε συγκέντρωση 20% κ.β. (εικόνα 6.11β) οι κορυφές του δεν εμφανίζονται στο FTIR φάσμα του υμενίου και κατά την έκθεσή του σε UV ακτινοβολία δεν παρουσιάζονται καθόλου μεταβολές στο φάσμα. Σε αυτήν την περίπτωση δηλαδή, ακόμα και αν συμβαίνει η φωτοχημική αντίδραση, όπως αποδείχτηκε παραπάνω, οι μεταβολές που προκαλούνται δεν μπορούν να καταγραφούν στο FTIR φάσμα.

6.5.2 Παραγωγή πρωτονίων με χρήση ακτίνων-X και ακτίνων γ

Στην εικόνα 6.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την έκθεση υμενίων σε ακτίνες X και στην εικόνα 6.13 τα αντίστοιχα αποτελέσματα από ακτίνες γ. Οι εκθέσεις των υμενίων σε ακτίνες X πραγματοποιήθηκαν στον τομέα επιστήμης υλικών του INN, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» στο όργανο περιθλασης ακτίνων X, XRD ενώ οι εκθέσεις σε ακτίνες γ στον Τομέα Φυσικοχημείας του INN όπου βρίσκεται η πηγή ⁶⁰Co (βλέπε κεφάλαιο 5).



Εικόνα 6.12 Φάσματα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους για υμένιο PMMA που έχει προστεθεί φωτοπαραγωγός οξέος και DMA-DPH και ακτινοβολήθηκε με ακτίνες-X για χρόνους από 0 έως 150min. (α) Με PAG TPS-SbF₆, (β) με TPS-NF, (γ) συνολικό γράφημα για τις κορυφές της DMA-DPH που μεταβάλλονται κατά την πρωτονίωση του μορίου και για τους δύο φωτοπαραγωγούς οξέος.

Και στις δύο περιπτώσεις έκθεσης των υμενίων, που περιέχουν τον δείκτη DMA-DPH και τους φωτοπαραγωγούς οξέος, σε ιοντίζουσα ακτινοβολία υψηλής ενέργειας η διαδικασία πρωτονίωσης του δείκτη δεν είναι η αναμενόμενη. Οι ακτίνες-X και ακόμα περισσότερο οι ακτίνες γ είναι ακτινοβολίες πολύ μικρού μήκους κύματος όπου τα οργανικά υλικά αναμένεται να έχουν ιδιαίτερα χαμηλή απορρόφηση. Για το λόγο αυτό οι χρόνοι έκθεσης χρειάστηκε να αυξηθούν σημαντικά.

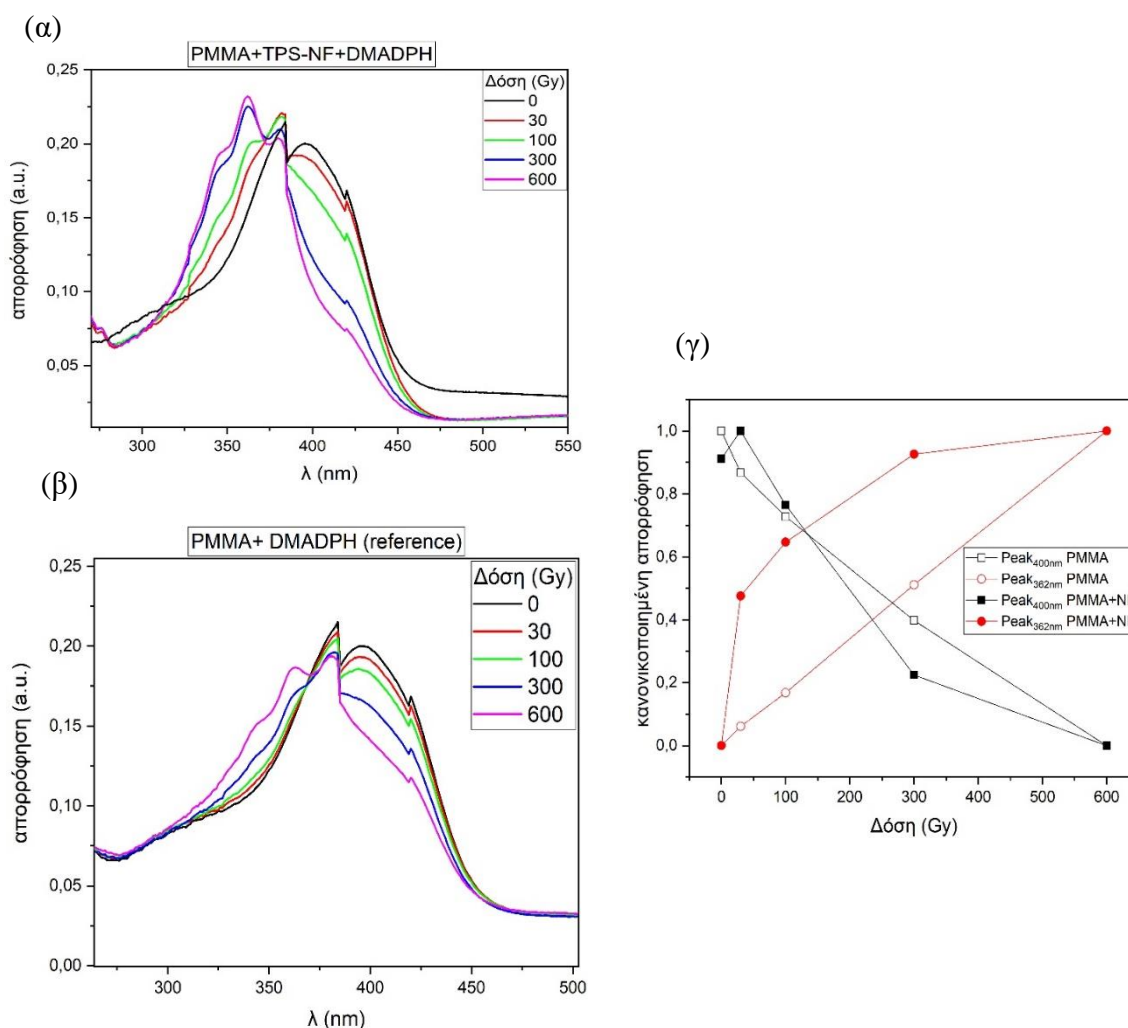
Για τις ακτίνες-X, ενώ στην περίπτωση του υμενίου που περιέχει φωτοπαραγωγό με το ανιόν nonaflate παρατηρείται μια μικρή αύξηση στην κορυφή στα 360 nm του δείκτη DMA-DPH, αυτή μένει σταθερή για χρόνους έκθεσης μετά τα 90 min. Αντίθετα η μη πρωτονιομένη κορυφή του δείκτη μειώνεται σταθερά με την αύξηση του χρόνου έκθεσης (εικόνα 6.12β)

Στο υμένιο όπου προστέθηκε ο φωτοπαραγωγός οξέος με ανιόν το SbF₆ εμφανίζει μόνο μείωση στη μη πρωτονιομένη κορυφή στα 400 nm και πολύ μικρή αύξηση της πρωτονιομένης κορυφής στα 210 min έκθεσης (εικόνα 6.12α)

Η μείωση της κορυφής και στις δύο περιπτώσεις δεν μπορεί να αποκλειστεί ότι προκύπτει από καταστροφή του μορίου του δείκτη από την ακτινοβολία πολύ υψηλής ενέργειας.

Για τις εκθέσεις με ακτίνες-γ οι δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 30, 100, 300, 600 Gy και τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 6.13.

Σε αυτή την περίπτωση, στο υμένιο με τον φωτοπαραγωγό οξέος TPS-NF ο δείκτης πρωτονιώνεται και η κορυφή στα 360 nm αυξάνεται με την αύξηση της δόσης ακτινοβολίας. Το ίδιο φαίνεται να συμβαίνει, όμως, και με το δείγμα αναφοράς όπου απουσία φωτοπαραγωγού οξέος στο υμένιο η κορυφή του δείκτη, επίσης, αυξάνεται. Σημειώνεται ο γραμμικός τρόπος αύξησης της κορυφής στην περίπτωση του υμενίου αναφοράς σε αντίθεση με τον λογαριθμικό τρόπο αύξησης στην περίπτωση του υμενίου που περιέχει φωτοπαραγωγό οξέος. Πιθανώς, βλάβες στη μήτρα του PMMA από την ακτινοβολία, όπως τυχαίο κόψιμο των πολυμερικών αλυσίδων ή/ και αποπολυμερισμός να προκαλούν πρωτονίωση του δείκτη [10].



Εικόνα 6.13 Φάσματα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους για υμένιο PMMA στο οποίο έχει προστεθεί φωτοπαραγωγός οξέος και DMA-DPH και ακτινοβολήθηκε με ακτίνες-γ για χρόνους από 0 έως 150min. (α)με PAG TPS-NF, (β) Χωρίς PAG, δείγμα αναφοράς, (γ) συνολικό γράφημα για τις κορυφές της DMA-DPH που μεταβάλλονται κατά την πρωτονίωση του μορίου.

6.6 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκαν οι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν πριν την κατασκευή των διατάξεων και είχαν σκοπό τον προσδιορισμό των διεργασιών κατασκευής που θα ακολουθείτο για την μετέπειτα κατασκευή τους. Συνεισέφεραν στην επιλογή διαλυτών για τα πολυμερικά υλικά που θα επιστρώνονταν από διάλυμα με σκοπό τη συμβατότητα στην κατασκευή διστρωματικών και πολυστρωματικών δομών. Διαπιστώθηκε, επίσης, ότι η επίστρωση του οργανικού ημιαγωγού, P3HT, με λεπτό υμένιο PMMA συνεισφέρει σημαντικά στην προστασία του από τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Μελετήθηκε η επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας στα 249 nm σε υμένια του πολυμερικού ημιαγωγού. Η ακτινοβολήση έγινε σταδιακά και ενδιάμεσα πραγματοποιούνταν λήψη του φάσματος UV-Vis του ημιαγωγού. Για τη συνολική δόση έκθεσης που ακτινοβολήθηκε, δεν παρατηρήθηκε καμία αλλοίωση στα χαρακτηριστικά του φάσματος UV-Vis του ημιαγωγού P3HT.

Εν συνεχεία, σε υμένιο PMMA που περιείχε φωτοπαραγωγό οξύς προστέθηκε η αμίνη DMA-DPH ως prober σε αναλογία 1:1 με στόχο τον προσδιορισμό της απαιτούμενης δόσης ακτινοβολήσης του φωτοπαραγωγού οξύς. Το υμένιο εκτέθηκε σταδιακά σε υπεριώδη ακτινοβολία και μετά από κάθε έκθεση λαμβάνονταν το φάσμα UV-Vis του υμενίου. Η παραγωγή οξύς καταγραφόταν μέσω της μεταβολής του φάσματος της αμίνης η οποία δέσμευε τα φωτοπαραγόμενα πρωτόνια. Η διαδικασία επαναλήφθηκε με ακτινοβολήση του υμενίου με ακτίνες-X και ακτίνες γ με τα αποτελέσματα όμως να μην είναι τα αναμενόμενα, πιθανόν λόγω καταστροφής του μορίου DMA-DPH από την υψηλής ενέργειας ακτινοβολία, ή/και στην περίπτωση των ακτίνων γ λόγω πρόκλησης βλαβών στο PMMA.

Με τη χρήση της FTIR φασματοσκοπίας έγινε προσπάθεια αξιολόγησης της διπλοστρωματικής δομής ως προς την επίδραση του υμενίου PMMA όταν αυτό επιστρώνεται πάνω από τον ημιαγωγό με τα αποτελέσματα να δείχνουν ότι το φάσμα του υποκείμενου υμενίου δεν αλλοιώνεται. Με χρήση της ίδιας φασματοσκοπίας έγινε προσπάθεια καταγραφής της φωτοχημικής παραγωγής οξύς με υπεριώδη ακτινοβολία σε υμένιο σκέτου φωτοπαραγωγού οξύς και όταν αυτός είχε ενσωματωθεί σε πολυμερική μήτρα PMMA. Στην πρώτη περίπτωση δεν καταγράφηκε καμία μεταβολή στο φάσμα FTIR πιθανότατα γιατί η φωτοχημική αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα όταν τα μόρια του άλατος βρίσκονται μόνα τους σε μορφή υμενίου. Στην περίπτωση που το άλας ήταν διαλυμένο εντός του PMMA και ενώ η φωτοχημική αντίδραση λαμβάνει χώρα, η χαμηλή συγκέντρωση του άλατος σε συνδυασμό με την περιορισμένη διακριτική ικανότητα της μεθόδου, δεν την καθιστά κατάλληλη για την παρακολούθηση της φωτοχημικής αντίδρασης, σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία UV-Vis, όπως δείχτηκε.

6.7 Βιβλιογραφία

- [1] Manceau M, Rivaton A, Gardette J L, Guillerez S, Lemaître N. "The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered". *Polymer Degradation and Stability*. 2009;94:898-907.
- [2] Louis B, Caubergh S, Larsson P O, Tian Y, Scheblykin I G. "Light and oxygen induce chain scission of conjugated polymers in solution". *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018;20:1829-1837.
- [3] Kim D H, Kim Y D. "Oxidation Behaviors of Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) on Indium Tin Oxide Surfaces without and with Additional TiO₂ Thin Films". *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2015;36:798-803.
- [4] Heeger A J. "Semiconducting polymers: The Third Generation". *Chemical Society Reviews*. 2010;39:2354-2371.
- [5] Brown P J, Thomas D S, Köhler A, Wilson J S, Kim J S, Ramsdale C M, et al. "Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene)". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2003;67:1-16.
- [6] Lürer L, Egelhaaf H J, Oelkrug D, Cerullo G, Lanzani G, Huisman B H, et al. "Oxygen-induced quenching of photoexcited states in polythiophene films". *Organic Electronics*. 2004;5:83-89.
- [7] Kalonga G. "Characterization and optimization of poly (3-hexylthiophene-2, 5- diyl) (P3HT) and [6, 6] phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) blends for optical absorption". *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*. 2013;4:93-102.
- [8] An L, Duan Y, Yuan Y, Zhou L, Zhang J. "Effect of thermal annealing on the microstructure of P3HT thin film investigated by RAIR spectroscopy". *Vibrational Spectroscopy*. 2013;68:40-44.
- [9] Pistoris G, Boyatzis S, Chatzichristidi M, Argitis P. "Highly efficient bicolor (green-blue) fluorescence imaging in polymeric films". *Chemistry of Materials*. 2002;14:790-796.
- [10] Iqbal S, Rafique M S, Anjum S, Hayat A, Iqbal N. "Impact of X-ray irradiation on PMMA thin films". *Applied Surface Science*. 2012;259:853-860.

Κεφάλαιο 7

Κατασκευή και χαρακτηρισμός διατάξεων MIS με σύνθετο διηλεκτρικό υμένιο για την ανίχνευση υπεριώδους και ιοντίζουσας ακτινοβολίας

7.1 Εισαγωγή

Οι διατάξεις μετάλλου-ημιαγωγού-μονωτή (Metal-Insulator-Semiconductor, MIS) θεωρούνται βασικές διατάξεις για την κατανόηση της λειτουργίας των τρανζίστορ επίδρασης πεδίου [1]. Είναι πιο απλές στην κατασκευή καθώς έχουν δύο ηλεκτρόδια αντί για τρία και η συσσώρευση φορτίων είναι πιο απλή διαδικασία απ' ό,τι η συσσώρευση και η κίνηση φορτίων που συντελείται στα τρανζίστορ. Εκτός δηλαδή από τη χρησιμότητα που έχουν σαν αυτοτελείς διατάξεις, συνιστούν και μια καλή επιλογή για τη μελέτη επιμέρους μερών της διάταξης, όπως το διηλεκτρικό υλικό, ο ημιαγωγός, η έγχυση φορτίου από τα ηλεκτρόδια και οι αντίστοιχες διεπιφάνειες.

Σε αυτό το πλαίσιο κατασκευάστηκαν διατάξεις MIS με οργανικό ημιαγωγό το πόλυ(3εξυλ-θειοφαίνιο) (P3HT) και διηλεκτρικό το σύνθετο υμένιο πολυμερικής μήτρας PMMA με πρόσθετο φωτοπαραγωγό οξέος. Παρουσιάζεται στη συνέχεια η κατασκευή και ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός διατάξεων πυκνωτών τύπου MIS μέσω καμπυλών χωρητικότητας-τάσης (C-V). Ο οργανικός ημιαγωγός που χρησιμοποιήθηκε είναι το πολύ (3εξυλ-θειοφαίνιο 2,5 διυλ) (P3HT), συνδυστακτικού τύπου και πολύ υψηλής καθαρότητας αγορασμένο από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των διατάξεων αυτών, σε σχέση με άλλους πυκνωτές που χρησιμοποιούν οργανικούς ημιαγωγούς, είναι η ενσωμάτωση ενός σύνθετου διηλεκτρικού υμενίου που αποτελείται από πόλυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA), ως μήτρα, στον οποίο ενσωματώνονται άλατα φωτοπαραγωγών οξέος (Photoacid Generators, PAGs).

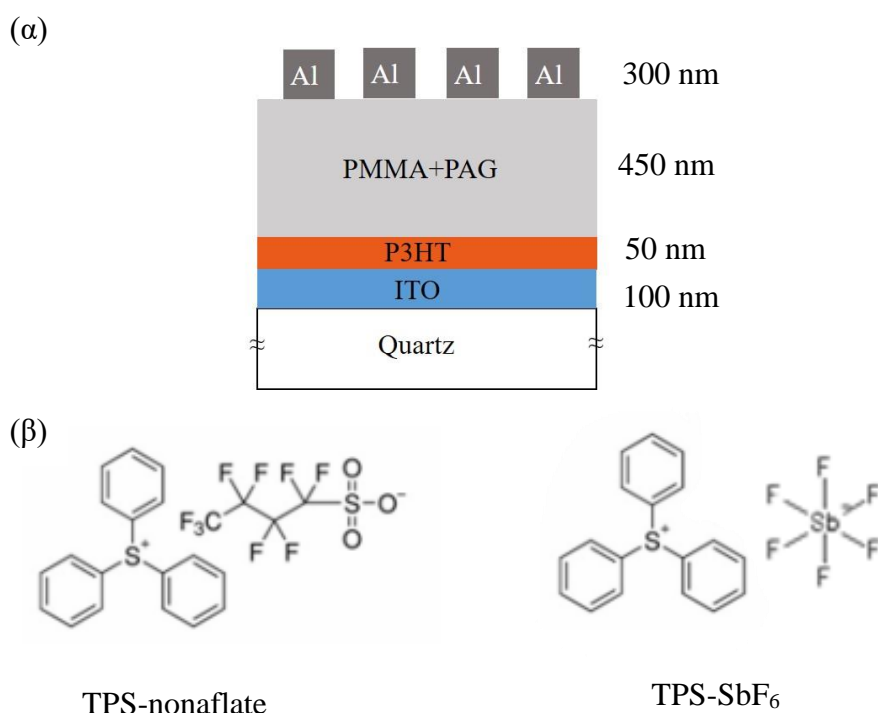
Τα άλατα φωτοπαραγωγών οξέος στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιούνται για την *in situ* παραγωγή ηλεκτρολύτη στο διηλεκτρικό και για την ανίχνευση υπεριώδους και ιοντίζουσας ακτινοβολίας (ακτίνων-Χ και ακτίνων-γ). Η έκθεση των φωτοπαραγωγών οξέος στις παραπάνω ακτινοβολίες προκαλεί την παραγωγή οξέος κατά Bronsted ($H^+ X^-$, όπου X^- το ανιόν του εκάστοτε PAG) εντός του διηλεκτρικού υμενίου. Η κίνηση των ιόντων εξαρτάται από την εφαρμογή τάσης στην πύλη του MIS πυκνωτή. Για παράδειγμα, η εφαρμογή αρνητικής τάσης πύλης θα συσσωρεύσει τα πρωτόνια στη διεπιφάνεια μονωτή/πύλης προκαλώντας τη συσσώρευση επιπλέον θετικών φορτίων στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/μονωτή, ενώ η εφαρμογή θετική τάσης θα συσσωρεύσει τα πρωτόνια στη διεπιφάνεια μονωτή/ημιαγωγού απογυμνώνοντας τον ημιαγωγό. Στις καμπύλες C-V των MIS πυκνωτών η κίνηση των πρωτονίων ως αποτέλεσμα του ηλεκτρικού πεδίου καταγράφεται ως υστέρηση στην κυκλική σάρωση της πύλης μεταξύ $+V_G - -V_G$. Η παραγωγή των πρωτονίων γίνεται σταδιακά,

με αύξηση της δόσης ακτινοβολίας και η υστέρηση των καμπυλών C-V αυξάνεται με συστηματικό τρόπο.

Τέλος, παρατίθενται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων όπου διαπιστώνεται η επίδραση στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των πυκνωτών ανάλογα του είδους της ακτινοβολίας και του χρόνου έκθεσης σε αυτή. Προκύπτει ότι η ανίχνευση υπεριώδους ακτινοβολίας μπορεί να ανιχνευθεί και να ποσοτικοποιηθεί σε διατάξεις οργανικών ημιαγωγών τύπου MIS, καθώς, και ότι υπάρχει παραγωγή πρωτονίων στην περίπτωση των ακτίνων X με την συνεπακόλουθη μεταβολή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των διατάξεων.

7.2 Διεργασία κατασκευής διατάξεων MIS

Στην εικόνα 7.1 παρουσιάζεται η δομή MIS που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και οι μοριακοί τύποι των αλάτων PAG.



Εικόνα 7.1 (α) Σχηματική αναπαράσταση των δομών MIS που κατασκευάστηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων με τα αντίστοιχα πάχη και (β) οι μοριακοί τύποι των φωτοπαραγωγών οξέος που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα με πυκνωτές MIS.

Η απόθεση των υμενίων έγινε από διάλυμα με την τεχνική επίστρωσης δια περιστροφής (spin coating). Σε όλες τις περιπτώσεις το διάλυμα του πολυμερούς κάλυπτε πλήρως το υπόστρωμα και η ταχύτητα περιστροφής ήταν προεπιλεγμένη για να ληφθεί το επιθυμητό πάχος. Με την ολοκλήρωση της περιστροφής ακολουθούσε ένα βήμα θερμικής κατεργασίας για κάθε υμένιο. Η θερμική κατεργασία αποσκοπεί στην πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη, μείωση του ελεύθερου όγκου στο υμένιο και

καλύτερη διευθέτηση των αλυσίδων του πολυμερούς. Πριν τις επιστρώσεις όλα τα διαλύματα είχαν διέλθει από φίλτρο μεμβράνης PTFE πόρων διαμέτρου 0,45 μm .

Τα πάχη των υμενίων κυμαίνονταν για τον οργανικό ημιαγωγό P3HT μεταξύ 50 και 60 nm από διάλυμα 6 mg/ml σε CHCl_3 και για το διηλεκτρικό υμένιο PMMA περίπου 370 nm για την περίπτωση που δεν υπήρχε φωτοπαραγωγός οξέος (διάταξη αναφοράς) ενώ στην περίπτωση που περιέχεται φωτοπαραγωγός οξέος (PAG) στο υμένιο του PMMA, το πάχος του υμενίου αυξάνεται στα περίπου 450 nm για τις ίδιες συνθήκες περιστροφικής επίστρωσης.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο μόρια PAG, το εννιαφθοροβουτυλοσουλφωνικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου (TPS-nonaflate) και το εξαφθοροαντιμονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου (TPS- SbF_6). Σε πρώτη φάση επιλέχτηκαν αυτοί οι δύο φωτοπαραγωγοί οξέος, αφενός γιατί εμφανίζουν παρόμοια επίπεδα οξύτητας στο κατά Brønsted οξύ μετά την ακτινοβολήση και αφετέρου γιατί στην ακτινοβολήση με ακτίνες X υπάρχει η παρουσία του ατόμου Sb στον αντίστοιχο φωτοπαραγωγό και ενδέχεται να ενισχύσει σημαντικά την απορρόφηση τους εξαιτίας του υψηλού ατομικού αριθμού και κατ'επέκταση τη μεταβολή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των πυκνωτών. Η συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε ήταν 20%_{w/w} για το TPS-nonaflate και για το SbF_6 17,8%_{w/w}. Η διαφορετική κατά βάρος συγκέντρωση οφείλεται στα διαφορετικά μοριακά βάρη των δύο μορίων και ότι επιλέχτηκε η ποσότητα του TPS- SbF_6 να είναι ισομοριακή με αυτήν του TPS-nonaflate, έτσι ώστε η παραγωγή πρωτονίων στη μήτρα του PMMA να είναι ίδια για ίδιες δόσεις ακτινοβολίας.

Τελικό βήμα για την κατασκευή των διατάξεων είναι η εναπόθεση του επάνω οπλισμού των πυκνωτών ο οποίος αποτελείται από αλουμίνιο. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε στον καθαρό χώρο του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» με εξάχνωση ηλεκτρονικής δέσμης (e-beam evaporation) μέσω μάσκας (shadow mask) με τρύπες διαμέτρου 550 μm . Το πάχος του αλουμινίου που εναποτέθηκε είναι 300 nm και η γεωμετρική επιφάνεια των πυκνωτών είναι $2,46 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$.

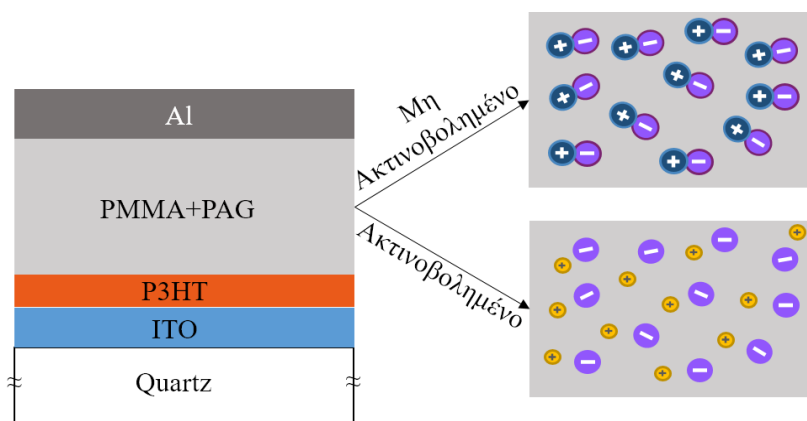
Οι εκθέσεις του διηλεκτρικού σε UV ακτινοβολία πραγματοποιούνταν πριν την εναπόθεση του αλουμινίου, σε κάποιες περιπτώσεις, ως εξής: μετά την ολοκλήρωση των επιστρώσεων των πολυμερικών υμενίων και των αντίστοιχων θερμικών διεργασιών για το κάθε υμένιο, μέρος του δείγματος καλύπτεται με μάσκα αδιαφανή στην UV ακτινοβολία και το ακάλυπτο μέρος του δείγματος εκτίθεται σε UV ακτινοβολία μέσα από φίλτρο στα 249 nm για μέρος του συνολικού χρόνου έκθεσης. Στη συνέχεια καλύπτεται μεγαλύτερο μέρος του δείγματος και το ακάλυπτο μέρος εκτίθεται ξανά σε ακτινοβολία ώστε αθροιστικά να έχει δεχθεί μεγαλύτερη δόση. Στο τέλος το δείγμα είναι χωρισμένο σε περιοχές με διαφορετικές δόσεις έκθεσης. Σε άλλες σειρές δειγμάτων, η έκθεση πραγματοποιούνταν σταδιακά από την πίσω πλευρά του δείγματος (quartz) αφού είχε πραγματοποιηθεί και η εναπόθεση του αλουμινίου. Σε αυτή την περίπτωση λήφθηκε υπ'όψιν και η απορρόφηση του υμενίου ITO στα 294 nm που πραγματοποιούνταν η έκθεση, η οποία έφτανε το 97%.

Για τις εκθέσεις με ακτίνες-Χ και ακτίνες γ, οι εκθέσεις πραγματοποιούνταν αφού η κατασκευή των διατάξεων είχε ολοκληρωθεί και μετά από κάθε έκθεση ακολουθούσε ο ηλεκτρικός τους χαρακτηρισμός σε όλες τις περιπτώσεις.

7.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

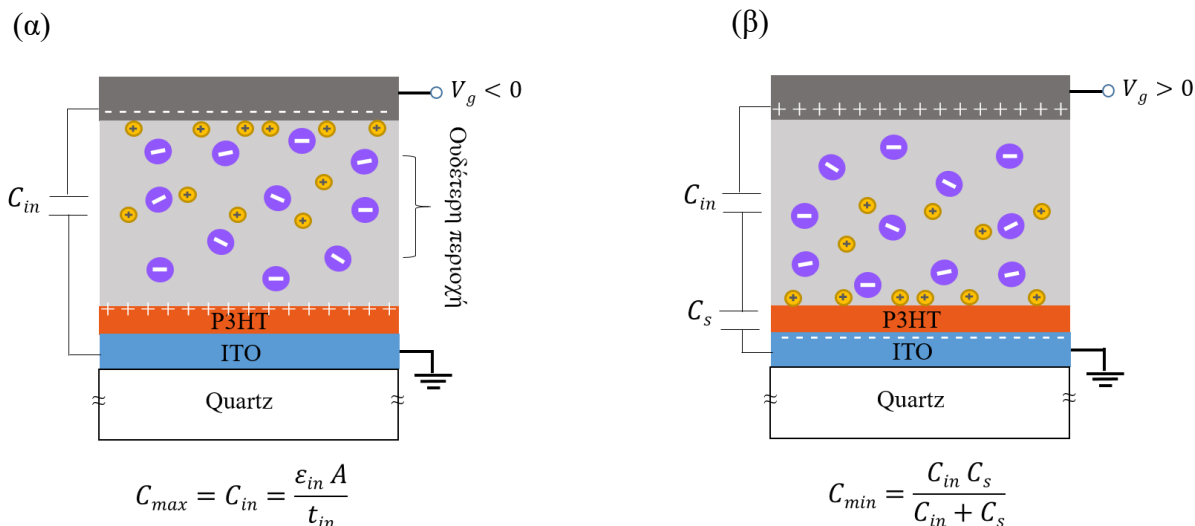
7.3.1 Εκθέσεις σε υπεριώδη ακτινοβολία

Οι διατάξεις χαρακτηρίστηκαν ηλεκτρικά με μετρήσεις χωρητικότητας- τάσης (C-V) σε υψηλή συχνότητα (1MHz) με ρυθμό σάρωσης 0,2 V/s και πλάτος εναλλασσόμενης τάσης 100 mV για διαφορετικές δόσεις ακτινοβολίας UV και ακτίνων Χ. Στην εικόνα 7.2 φαίνεται η δομή ενός πυκνωτή MIS που ενσωματώνει στο διηλεκτρικό του PAG και η κατάσταση του διηλεκτρικού πριν την ακτινοβολήση και αφού έχει ακτινοβοληθεί με δόση ικανή ώστε το σύνολο του PAG να έχουν μετατραπεί σε οξύ κατά Brønsted, δηλαδή σε πρωτόνια και αντισταθμιστικά ιόντα (H^+X^-).



Εικόνα 7.2 Το διηλεκτρικό PMMA στο οποίο έχει προστεθεί φωτοπαραγωγός οξέος στη μη ακτινοβολημένη κατάσταση και αφού έχει ακτινοβοληθεί και το σύνολο του φωτοπαραγωγού οξέος έχει αντιδράσει.

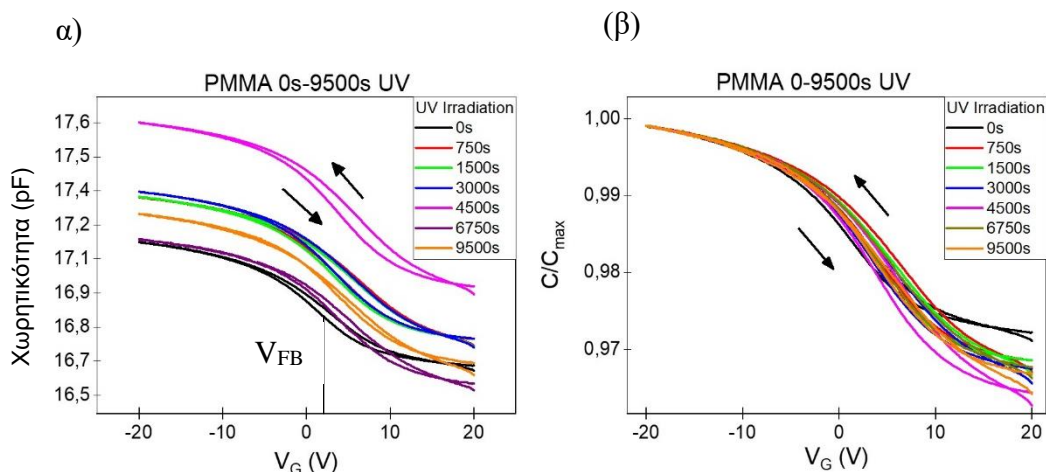
Το ηλεκτρόδιο πύλης των πυκνωτών σαρώνεται συμμετρικά με εφαρμογή τάσης στην πύλη μεταξύ $+V_G - -V_G$ ενώ το ηλεκτρόδιο του ITO παραμένει γειωμένο. Για ημιαγωγό p-τύπου, όταν η τάση που εφαρμόζεται στην πύλη είναι $V_G > 0V$ ο ημιαγωγός απογυμνώνεται από φορείς και συμπεριφέρεται σαν διηλεκτρικό. Η χωρητικότητα της διάταξης γίνεται ο συνδυασμός της χωρητικότητας δύο πυκνωτών σε σειρά, του διηλεκτρικού στρώματος C_{in} και του ημιαγωγού C_s και είναι η ελάχιστη (C_{min}). Όταν η τάση που εφαρμόζεται στην πύλη είναι $V_G < 0V$, σπές εγχέονται από το ηλεκτρόδιο ITO και συσσωρεύονται στην διεπιφάνεια ημιαγωγού/μονωτή και εκεί «πέφτει» όλη η τάση που εφαρμόζεται. Στην περίπτωση αυτή, η χωρητικότητα της διάταξης είναι η χωρητικότητα του διηλεκτρικού αποκλειστικά (C_{in}) και γίνεται μέγιστη (C_{max}).



Εικόνα 7.3 Η διάταξη MIS (α) υπό αρνητική τάση πύλης όπου τα πρωτόνια έλκονται από το ηλεκτρόδιο πύλης απογυμνώνοντας τα αντισταθμιστικά ανιόντα (X) ενισχύοντας τη συσσώρευση οπών στον ημιαγωγό και (β) υπό θετική τάση πύλης όπου τα πρωτόνια ωθούνται προς τον ημιαγωγό προκαλώντας την απογύμνωσή του. Στην περίπτωση (α) η χωρητικότητα του πυκνωτή γίνεται μέγιστη, ενώ στην περίπτωση (β) η χωρητικότητα ελαχιστοποιείται.

Όταν το διηλεκτρικό PMMA+PAG έχει ακτινοβοληθεί και έχουν παραχθεί πρωτόνια στο εσωτερικό του, αυτά έχουν τη δυνατότητα να κινηθούν, με την εφαρμογή τάσης στην πύλη. Η κίνηση των πρωτονίων σε κάθε πλευρά του διηλεκτρικού εξαρτάται από την τάση στην πύλη, για παράδειγμα η θετική τάση πύλης θα ωθήσει πρωτόνια προς τη διεπιφάνεια PMMA/P3HT απογυμνώνοντας των ημιαγωγό από οπές εικόνα 7.3α, ενώ εφαρμόζοντας αρνητική τάση πύλης, τα πρωτόνια κινούνται προς τη διεπιφάνεια PMMA/Al αφήνοντας πίσω εκτεθειμένα ανιόντα τα οποία με το ηλεκτρικό τους πεδίο συσσωρεύουν οπές στον ημιαγωγό. Ο κυρίως όγκος του διηλεκτρικού παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερος καθώς τα πρωτόνια παραμένουν κοντά στο αντισταθμιστικό τους ιόν. Οι δύο ακραίες καταστάσεις του πυκνωτή MIS αναπαρίστανται στην εικόνα 7.3. Μπορεί να ειπωθεί ότι η ακτινοβολία παράγει έναν ηλεκτρολύτη στο διηλεκτρικό αφού τα ιόντα του PAG πριν την ακτινοβολήση είναι πρακτικά ακίνητα.

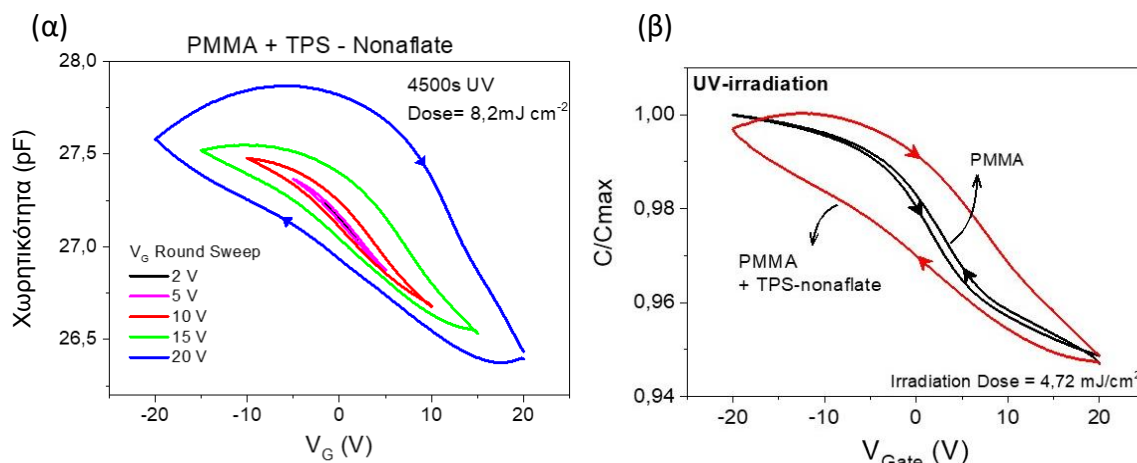
Όλες οι μετρήσεις έγιναν με συμμετρική κυκλική σάρωση εκκινώντας από +20V → -20V → +20V με ρυθμό σάρωσης 1V/s. Τα βέλη χρησιμοποιούνται για να δείχνουν την προς τα εμπρός σάρωση (forward sweep) και την προς τα πίσω σάρωση (backward sweep). Το ρεύμα διαρροής ήταν της τάξης των μερικών pA για τις διατάξεις με PMMA ως διηλεκτρικό, ενώ η προσθήκη PAG αύξανε το ρεύμα διαρροής κατά δύο τάξεις μεγέθους καθώς ο συζυγιακός χαρακτήρας των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου διευκολύνει τη διέλευση ρεύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου ITO και Al. Στην εικόνα 7.4α παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες C-V του δείγματος αναφοράς, όπου το διηλεκτρικό είναι μόνο PMMA με τις καμπύλες να έχουν κανονικοποιηθεί στην εικόνα 7.4β.



Εικόνα 7.4 (α) Καμπύλες C-V πυκνωτή MIS με διηλεκτρικό PMMA από κυκλική σάρωση πύλης για χρόνους έκθεσης από 0s έως 9500s και (β) οι ίδιες καμπύλες κανονικοποιημένες ως προς τη μέγιστη χωρητικότητα.

Παρατηρείται μια συστηματική μετατόπιση της τάσης επίπεδης ζώνης των πυκνωτών, περίπου κατά +2V, ανεξάρτητη της έκθεσης σε UV η οποία παραμένει σταθερή. Με τον όρο «τάση επίπεδης ζώνης» εννοείται η τάση που χρειάζεται να εφαρμοστεί στην πύλη του πυκνωτή ώστε οι ενεργειακές ζώνες να είναι επίπεδες. Σε ιδανικό πυκνωτή που δεν υπάρχουν φορτία-παγίδες φορτίων στο διηλεκτρικό ή στις διεπιφάνειες του και το έργο εξόδου του μετάλλου πύλης συμπίπτει με το έργο εξόδου του ημιαγωγού αυτή η τάση εντοπίζεται στα 0V. Σε άλλη περίπτωση και ανάλογα με το πρόσημο των παγίδων φορτίου ή με τη διαφορά των έργων εξόδου μεταξύ μετάλλου πύλης και ημιαγωγού, η V_{FB} μετατοπίζεται αριστερά ή δεξιά. Στην περίπτωση μας, η μετατόπιση της τάσης επίπεδης ζώνης που παρατηρείται προς θετικές τάσεις οφείλεται κυρίως στη διαφορά έργων εξόδου μεταξύ της πύλης Al και του P3HT, όπου είναι $\phi_m=4,08$ eV και $\phi_s=5,2$ eV αντίστοιχα, αναμένεται να μετατοπίσει την τάση επίπεδης ζώνης κατά περίπου +1,2 V [2, 3]. Η αρχική υστέρηση μπορεί να αποδοθεί στην αργή παγίδευση επαγόμενων φορτίων, χαρακτηριστικό των οργανικών ημιαγωγών [4]. Τέλος, η υστέρηση είναι αντιστροφή (counterclockwise) και δεν μεταβάλλεται με την αύξηση της δόσης.

Για τις διατάξεις που περιέχουν τον φωτοπαραγωγό οξέος στο διηλεκτρικό τους η επίδραση της UV ακτινοβολίας καταγράφεται κατά την κυκλική σάρωση $+V_G \rightarrow -V_G \rightarrow +V_G$ με την υστέρηση που παρουσιάζουν οι καμπύλες C-V, όπως φαίνεται στο γράφημα της εικόνας 7.5α, όπου για δεδομένη δόση UV ακτινοβολίας σε πυκνωτή με διηλεκτρικό PMMA+TPS-nonaflate σαρώθηκε διαδοχικά με τάσεις πύλης από $\pm 2V$ έως $\pm 20V$. Στην εικόνα 7.5β φαίνεται η σύγκριση δύο πυκνωτών φωτισμένων με την ίδια δόση ακτινοβολίας με τον έναν να περιέχει TPS-nonaflate στο διηλεκτρικό και συγκρίνεται με πυκνωτή όπου το διηλεκτρικό ήταν μόνο PMMA. Σημειώνεται ότι στα εκτεθειμένα δείγματα η φορά της υστέρησης έχει αντιστραφεί και από αντιστροφή γίνεται δεξιόστροφη (clockwise).

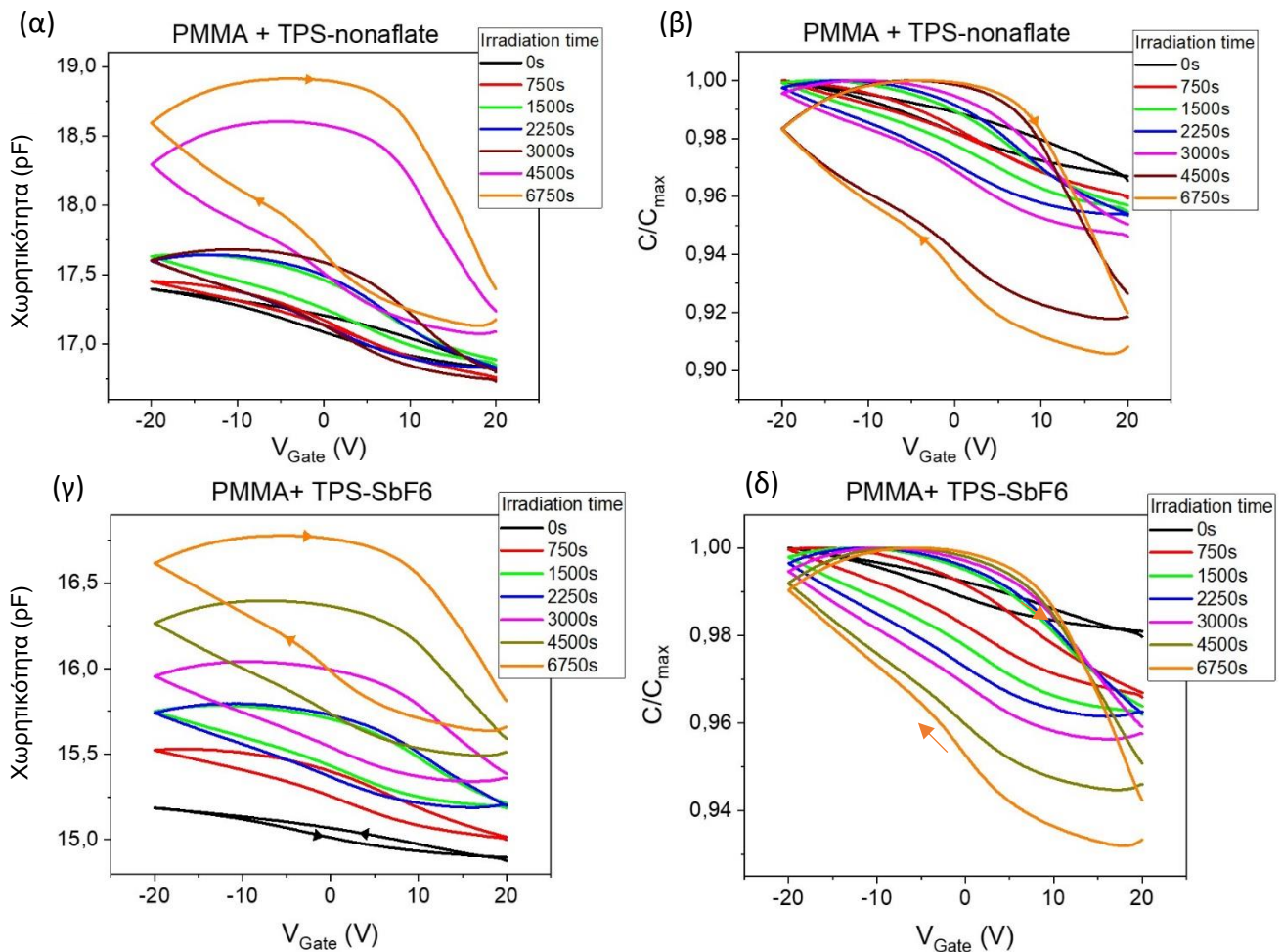


Εικόνα 7.5 (α) Διαδοχικές κυκλικές σαρώσεις πυκνωτή με PAG TPS-nonaflate, εκτεθειμένο σε δόση 8,2mJ/cm², για V_G μεταξύ 2V και 20V. (β) σύγκριση πυκνωτών που έχουν εκτεθεί για ίδιο χρόνο σε UV ακτινοβολία όπου ο ένας περιέχει TPS-nonaflate 20% w/w ενώ ο άλλος μόνο PMMA.

Στη συνέχεια παρατίθενται οι χαρακτηριστικές καμπύλες C-V από τη σύγκριση των δύο φωτοπαραγωγών οξέος, TPS-nonaflate και TPS-SbF₆ για διάφορους χρόνους έκθεσης (εικόνα 7.6). Ανεξάρτητα από τον φωτοπαραγωγό που χρησιμοποιήθηκε, οι πυκνωτές παρουσιάζουν αριστερόστροφη υστέρηση για μηδενική δόση ακτινοβολίας η οποία αντιστρέφεται και αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των πρωτονίων στο διηλεκτρικό. Για τον προσδιορισμό της τιμής της υστέρησης χρησιμοποιείται η τιμή της χωρητικότητας στα 0V (V_C⁰) ακολουθώντας τη φορά της μέτρησης (αριστερόστροφα ή δεξιόστροφα) και στη συνέχεια σημειώνεται η τάση που ο πυκνωτής παίρνει την ίδια τιμή χωρητικότητας (V'_C⁰). Η διαφορά της τάσης πύλης για την ίδια τιμή χωρητικότητας ορίζεται ως η τιμή της υστέρησης, $\Delta V = V'_C{}^0 - V_C{}^0$. Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι όταν η υστέρηση που παρουσιάζεται είναι δεξιόστροφη τότε $\Delta V > 0$ ενώ όταν είναι αριστερόστροφη $\Delta V < 0$.

Σε αυτό το σημείο χρειάζεται να γίνουν δύο παρατηρήσεις. Πρώτον, η διαφορά μεγέθους των ιόντων μετά την ακτινοβολία, δηλαδή πρωτονίων και αντισταθμιστικών ιόντων είναι πολύ μεγάλη. Αυτό πρακτικά συνεπάγεται μεγάλη διαφορά στην ευκινησία των ιόντων εντός της πολυμερικής μήτρας με τα πρωτόνια, το μικρότερο ιοντικό είδος, να έχει πολύ μεγαλύτερη ευκινησία απ' ότι το αντισταθμιστικό ανιόν. Δεύτερον, ο οργανικός ημιαγωγός που χρησιμοποιείται είναι p-τύπου και λειτουργεί σε καθεστώς συσσώρευσης. Σε αυτήν την περίπτωση, το ευκίνητο ιόν του συστήματος, δηλαδή το πρωτόνιο H⁺, δεν μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση οπών. Εφόσον, ιδανικά, ο ημιαγωγός είναι ενδογενής και ο σχηματισμός στρώματος αντιστροφής αποκλείεται λόγω του υψηλού ενεργειακού φραγμού για έγχυση ηλεκτρονίων μεταξύ του έργου εξόδου του ITO και του LUMO του P3HT, συνεπάγεται ότι η παρουσία των ευκίνητων πρωτονίων κοντά στον ημιαγωγό θα έχει μικρή επίδραση. Η σημαντικότερη επίδραση των ευκίνητων πρωτονίων παρατηρείται όταν αυτά θα κινηθούν προς το ηλεκτρόδιο πύλης, αφήνοντας εκτεθειμένα τα αρνητικά αντισταθμιστικά ιόντα (X⁻). Το ηλεκτρικό πεδίο

των ανιόντων θα προκαλέσει τελικά τη συσσώρευση οπών στον ημιαγωγό, φέροντας το υμένιο του ημιαγωγού σε κατάσταση συσσώρευσης.



Εικόνα 7.6 (α),(β) οι C-V χαρακτηριστικές καμπύλες των πυκνωτών με φωτοπαραγωγούς οξείας στο διηλεκτρικό τους μετά από διαδοχικές εκθέσεις σε UV ακτινοβολία και (γ),(δ) τα κανονικοποιημένα γραφήματά τους ως προς τη μέγιστη χωρητικότητα που εμφανίζουν.

Αυτό το φαινόμενο καταγράφεται στις καμπύλες της εικόνας 7.6 ως ασύμμετρη μετατόπιση της τάσης επίπεδης ζώνης των πυκνωτών κατά τον αυξανόμενο χρόνο έκθεσης, όπου κατά την προς τα εμπρός σάρωση του πυκνωτή από $V_G = +20V$ έως $V_G = -20V$ η μετατόπιση της V_{FB} προς τα αριστερά είναι σημαντικά μικρότερη από τη μετατόπιση προς τα δεξιά που συμβαίνει κατά την backward σάρωση $V_G = -20V$ έως $V_G = +20V$. Η προς τα δεξιά μετατόπιση οφείλεται στα ανιόντα που επιδρούν στον ημιαγωγό ενώ η προς τα αριστερά μετατόπιση οφείλεται στη επίδραση των πρωτονίων.

Και στις δύο περιπτώσεις PAG παρατηρούνται επίσης τα εξής: Η μεταβολή της χωρητικότητας ($\Delta C = C_{max} - C_{min}$) της διάταξης κατά τη σάρωση είναι χαμηλή, το οποίο οφείλεται στη μεγάλη διαφορά παχών μεταξύ του διηλεκτρικού και του οργανικού ημιαγωγού. Στην κατάσταση απογύμνωσης (θετικές τάσεις σάρωσης) η συνολική χωρητικότητα είναι:

$$\frac{1}{C_{tot}} = 1/C_{in} + 1/C_s \quad (7.1)$$

και κυριαρχείται από τη χωρητικότητα του διηλεκτρικού C_{in} , πάχους περίπου 450 nm, η οποία είναι πολύ μικρότερη (περίπου 10 φορές) από τη τιμή της χωρητικότητας του ημιαγώγιμου στρώματος που έχει πάχος 50 nm, ενώ σημειώνεται ότι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του PMMA είναι $\epsilon_{PMMA} = 3,9$ [5] και του P3HT $\epsilon_{P3HT} = 3,7$ [6].

Καθώς αυξάνεται η ποσότητα του ηλεκτρολύτη στο διηλεκτρικό μέσω της έκθεσης παρατηρούνται τα εξής:

- Μετατόπιση των τιμών C_{min} και C_{max} προς μεγαλύτερες τιμές χωρητικότητας
- σταδιακή αύξηση της ΔC , ενδεικτικό της αύξησης του πλήθους ευκίνητων φορτίων στο διηλεκτρικό.
- Αύξηση της υστέρησης

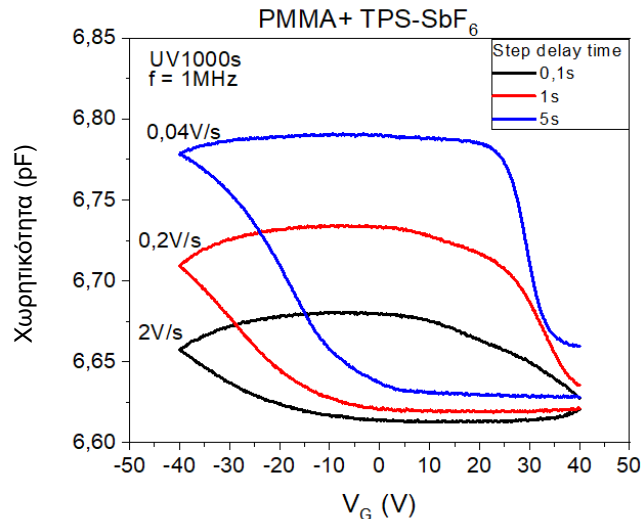
Αναλυτικά, με τη σάρωση της πύλης του πυκνωτή μετά από κάθε έκθεση παρατηρείται συστηματική μετατόπιση των τιμών C_{min} και C_{max} των καμπυλών C-V προς μεγαλύτερες τιμές. Η μετατόπιση των τιμών, δίνεται από την εξίσωση ,

$$C_m = \frac{C}{1+(2\pi f r_s C)^2} \quad (7.2)$$

όπου C_m είναι η μετρούμενη χωρητικότητα και C η πραγματική χωρητικότητα, και είναι πιθανόν να οφείλεται σε μείωση της σειριακής αντίστασης r_s της δομής MIS με την αύξηση της ακτινοβολήσης.

Ενώ η σάρωση της πύλης γίνεται πάντα συμμετρικά και θα περίμενε κανείς τα ανιόντα να επιστρέφουν στην αρχική τους θέση, η μετατόπιση είναι συστηματική σε όλα τα δείγματα. Επίσης, είναι περισσότερο έντονη στους πυκνωτές με TPS-SbF₆ ενώ στους πυκνωτές με TPS-NF είναι επίσης εμφανής αλλά συγκριτικά μικρότερη. Η μέγιστη τιμή της χωρητικότητας εμφανίζεται μετατοπισμένη από τη μέγιστη τιμή της αρνητικής τάσης, δηλαδή την τιμή $V_G = -20V$, που αποτελεί ένδειξη ότι κάποιο από τα ιοντικά είδη στο διηλεκτρικό δεν προλαβαίνει να ανταποκριθεί στο ρυθμό σάρωσης της πύλης (1V/s), με πιθανότερο το ανιόν εξαιτίας του μεγέθους του. Σε αυτό το φαινόμενο, επίσης, εμφανίζεται συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους του ανιόντος αφού η μετατόπιση της μέγιστης χωρητικότητας είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του SbF₆ συγκριτικά με την περίπτωση του ανιόντος nonaflate. Το φαινόμενο γίνεται περισσότερο εμφανές, με την αύξηση του ηλεκτρολύτη στο διηλεκτρικό, στα γραφήματα κανονικοποιημένης χωρητικότητας ($C/C_{max} - V_g$) όπου η μέγιστη τιμή μετατοπίζεται προς τα δεξιά με την αύξηση της δόσης ακτινοβολίας περισσότερο στην περίπτωση του SbF₆ απ' ότι στις διατάξεις με το ανιόν nonaflate στο διηλεκτρικό (εικόνα 7.6 (γ)(δ)). Από τα παραπάνω μπορεί να συμπεραθεί ότι το σύστημα των ιόντων στο διηλεκτρικό δε βρίσκεται σε ισορροπία κατά τη διάρκεια της μέτρησης, άλλα σε μια διαρκώς μεταβαλλόμενη κατάσταση. Η μεταβατική κατάσταση στην οποία βρίσκεται το σύστημα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων είναι υπεύθυνη για την απόσταση των χαρακτηριστικών καμπυλών C-V από την ιδανική περίπτωση όπου το

μέρος της καμπύλης που χαρακτηρίζεται από την απογύμνωση του ημιαγωγού αλλά και το μέρος της καμπύλης που οφείλεται στη συσσώρευση του ημιαγωγού θα ήταν παράλληλα προς τον άξονα των τάσεων. Μειώνοντας δραματικά το ρυθμό σάρωσης και δίνοντας χρόνο στα ιόντα εντός του διηλεκτρικού, μπορούν να ληφθούν γραφήματα $C - V$ πολύ πιο κοντά στις χαρακτηριστικές καμπύλες που αναμένονται από έναν ιδανικό MIS πυκνωτή (εικόνα 7.7).

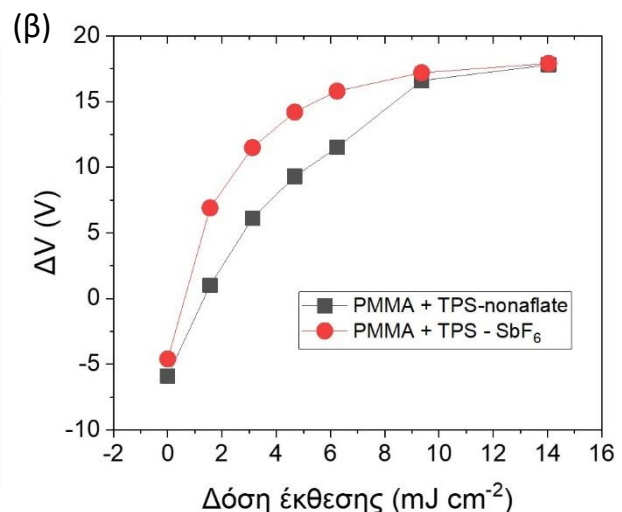


Εικόνα 7.7 Χαρακτηριστικές καμπύλες C-V, για διατάξεις MIS με τον φωτοπαραγωγό οξέος TPS-SbF₆ στο διηλεκτρικό, εκτεθειμένες σε UV ακτινοβολία

Στον πίνακα της εικόνας 7.8 καταγράφονται οι τιμές της υστέρησης που μετρήθηκαν από τις καμπύλες της εικόνας 7.6(α)(β) και στο γράφημα φαίνεται συγκεντρωτικά η πορεία της υστέρησης. Για τη σειρά πειραμάτων που παρουσιάζεται, η ένταση της UV ακτινοβολίας μετρήθηκε να είναι $D=2,09 \mu\text{W cm}^{-2}$.

(α)

Χρόνος έκθεσης UV (sec)	ΔV (V)	
	Nonaflate (C11)	SbF ₆ (C21)
0	-5,9	-4,6
750	1,0	6,9
1500	6,1	11,5
2250	9,3	14,2
3000	11,5	15,8
4500	16,6	17,2
6750	17,8	17,9

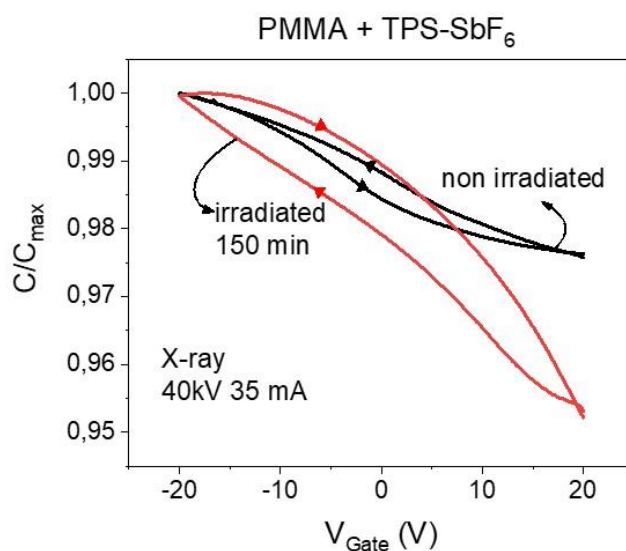


Εικόνα 7.8 (α) Πίνακας με τις τιμές υστέρησης για τους αντίστοιχους χρόνους έκθεσης σε UV ακτινοβολία από δύο σειρές δειγμάτων για τους δύο φωτοπαραγωγούς οξέος, όπως μετρήθηκαν από τα αποτελέσματα των εικόνων 7.6α και 7.6β και (β) η απεικόνιση της υστέρησης (ΔV) συναρτήσει της δόσης της UV ακτινοβολίας.

7.3.2 Εκθέσεις σε ακτίνες-X

Πυκνωτές ίδιας δομής εκτέθηκαν και σε ακτίνες-X πηγής XRD (βλ. Κεφάλαιο 5). Αρχικά δοκιμάστηκαν μικρότεροι χρόνοι έκθεσης, της τάξης των λεπτών, όμως δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στις χαρακτηριστικές καμπύλες C-V των διατάξεων. Αυξάνοντας τους χρόνους έκθεσης, η απορρόφηση των ακτίνων-X από μόρια PAG έγινε εμφανής. Στην εικόνα 7.9 συγκρίνεται η κανονικοποιημένη χαρακτηριστική καμπύλη C-V μη ακτινοβολημένου πυκνωτή με διηλεκτρικό το PMMA + TPS- SbF₆ και η ίδια μετά από 150 λεπτά συνολικής έκθεσης με ακτίνες X.

Όπως και στην περίπτωση των πυκνωτών που εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία, οι μη ακτινοβολημένοι πυκνωτές εκκινούν με αριστερόστροφη υστέρηση που βαίνει μειούμενη, καθώς αυξάνεται ο χρόνος έκθεσης, ενώ στη συνέχεια γίνεται δεξιόστροφη γεγονός που αποδεικνύει την παρουσία του οξέος στο διηλεκτρικό

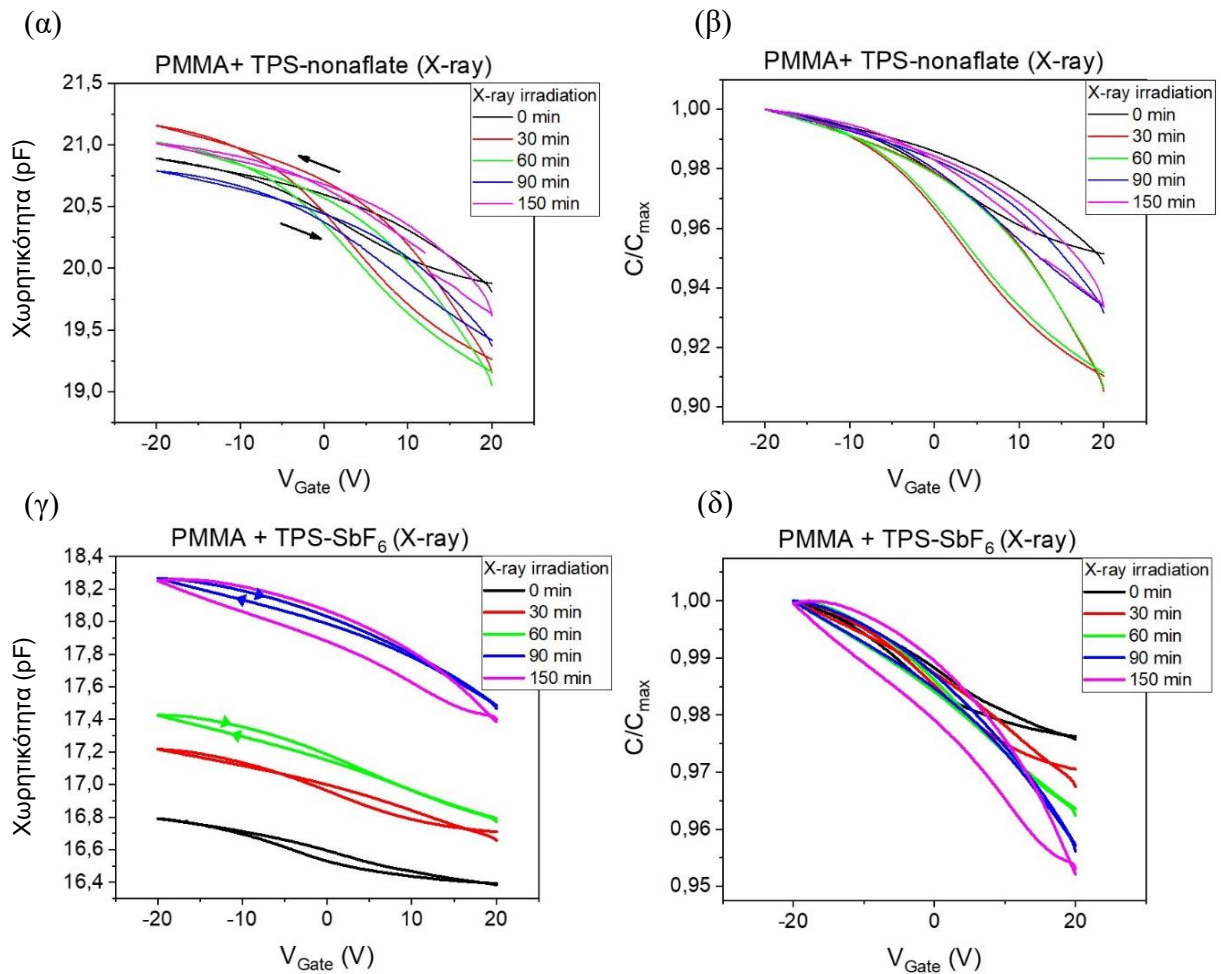


Εικόνα 7.9 Γραφική παράσταση κανονικοποιημένης χωρητικότητας- τάσης από διάταξη MIS με TPS-SbF₆ πριν την έκθεση σε ακτίνες-X και μετά από 150min έκθεσης. Στην διάταξη πριν την έκθεση η υστέρηση είναι αριστερόστροφη (μαύρη καμπύλη) ενώ μετά την έκθεση δεξιόστροφη (κόκκινη καμπύλη)

Και οι δύο φωτοπαραγωγοί οξέος που χρησιμοποιήθηκαν επιδεικνύουν σημαντικά χαμηλότερα ποσοστά απορρόφησης σε σχέση με τη UV ακτινοβολία, καθώς μετά από 150 λεπτά έκθεσης το μέγεθος της υστέρησης που καταγράφεται είναι μικρότερο από το μέγιστο που προέκυψε με την UV ακτινοβολία. Η σημαντικά μικρότερη υστέρηση σε σχέση με αυτήν που καταγράφηκε κατά τις εκθέσεις σε UV ακτινοβολία είναι ένδειξη ότι σημαντικό ποσοστό του φωτοπαραγωγού οξέος δεν έχει αντιδράσει.

Στην εικόνα 7.10 παρουσιάζονται συνολικά τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών καμπυλών C-V των διατάξεων για χρόνους έκθεσης σε ακτίνες X από 0 λεπτά έως 150 λεπτά. Στον πίνακα της εικόνας 7.11α δείχνονται οι τιμές υστέρησης για τους χρόνους έκθεσης που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ στο διάγραμμα 7.11β τα σημεία αναπαριστούν την μέση τιμή της υστέρησης από τις δύο σειρές δειγμάτων πυκνωτών. Παρατηρείται

ότι οι δύο φωτοπαραγωγοί οξέος παρουσιάζουν παρόμοια απορρόφηση με αυτήν των ακτίνων X ενδεικτικό του ότι, όπως και στην περίπτωση της UV ακτινοβολίας, το ανιόν της ιοντικής ένωσης δεν συμμετέχει στον μηχανισμό απορρόφησης.

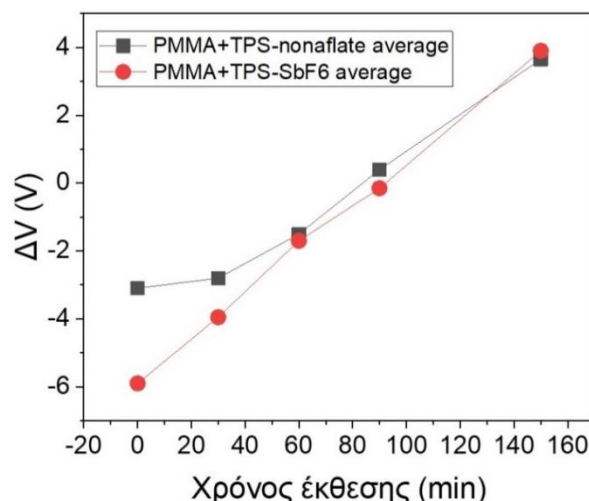


Εικόνα 7.10 Χαρακτηριστικές καμπύλες C-V των πυκνωτών με τους δύο φωτοπαραγωγούς οξέος μετά από διαδοχικές εκθέσεις σε ακτίνες X έως 150min (α),(γ) και (β),(δ) τα αντίστοιχα γραφήματα κανονικοποιημένα ως προς τη μέγιστη χωρητικότητα

(α)

Χρόνος έκθεσης X-ray (min)	ΔV (V)			
	Nonaflate (C12)	SbF ₆ (C27)	Nonaflate (Cxx)	SbF ₆ (C11)
0	-4,2	-3,6	-2,0	-8,2
30	-4,0	-1,6	-1,6	-6,1
60	-3,4	1,7	0,4	-5,0
90	-1,8	2,1	2,6	-2,5
150	-0,8	8,0	8,1	-0,1

(β)



Εικόνα 7.11 (α) Πίνακας με τις τιμές υστέρησης για τους αντίστοιχους χρόνους έκθεσης σε ακτίνες-X από δύο σειρές δειγμάτων για τους δύο φωτοπαραγωγούς οξέος και (β) η απεικόνιση σε διάγραμμα της υστέρησης συναρτήσει του χρόνου έκθεσης.

7.4 Συμπεράσματα

Κατασκευάστηκαν διατάξεις οργανικών πυκνωτών δομής μετάλλου-μονωτή-ημιαγωγού (MIS) με οργανικό ημιαγωγό το P3HT και διηλεκτρικό PMMA στο οποίο ενσωματώθηκαν δύο φωτοπαραγωγοί οξέος σε ισομοριακές συγκεντρώσεις, περίπου (TPS-NF 20 % w/w, TPS-SbF₆ 17,8 % w/w). Οι φωτοπαραγωγοί οξέος που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το TPS-nonaflate και TPS-SbF₆. Οι διατάξεις χαρακτηρίστηκαν ηλεκτρικά μέσω καμπυλών C-V για χρόνους έκθεσης έως 9000s που αντιστοιχούν σε δόση UV ακτινοβολίας 18,8 mJ/cm², ενώ σε ακτίνες-X για χρόνο έκθεσης έως 150min.

Η ακτινοβόληση των διατάξεων με UV ακτινοβολία και ακτίνες-X προκαλεί την in situ παραγωγή ηλεκτρολύτη της μορφής οξέος κατά Brønsted H⁺X⁻. Τα πρωτόνια του ηλεκτρολύτη αποκρίνονται στην τάση πύλης που εφαρμόζεται στις διατάξεις και μετατοπίζονται αντίστοιχα με τη φορά του ηλεκτρικού πεδίου που προκαλεί σημαντική μεταβολή στις C-V χαρακτηριστικές καμπύλες των πυκνωτών η οποία καταγράφεται ως υστέρηση. Η φορά της υστέρησης σε συνδυασμό με τη φορά της σάρωσης (από τα θετικά στα αρνητικά) πιστοποιεί το πρόσημο του ευκίνητου φορτίου στο διηλεκτρικό. Η υστέρηση στις χαρακτηριστικές καμπύλες C-V συσχετίζεται με τη δόση της UV ακτινοβόλησης καθώς και με το χρόνο έκθεσης ακτίνων X οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το σύνθετο διηλεκτρικό μπορεί κατ' αρχήν να χρησιμοποιηθεί σε διατάξεις ανίχνευσης ακτινοβολίας.

Από το χαρακτηρισμό των διατάξεων προκύπτουν ενδείξεις ότι τα ανιόντα των PAG μετατοπίζονται προς τη διεπιφάνεια διηλεκτρικού/ημιαγωγού, αφού έχουν ακτινοβοληθεί, με το φαινόμενο στους πυκνωτές με TPS-SbF₆ να είναι συγκριτικά εντονότερο από αυτούς με TPS-nonaflate στο διηλεκτρικό τους. Ένδειξη του

παραπάνω φαινόμενου προκύπτει από τη μετατόπιση των καμπυλών C-V προς μεγαλύτερες χωρητικότητες μετά από κάθε έκθεση και σάρωση της πύλης που υποδεικνύει ότι σταδιακά ο ημιαγωγός βρίσκεται όλο και περισσότερο σε κατάσταση συσσώρευσης. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται σε ένα βαθμό στη διαφορά των ενεργειακών επιπέδων Fermi μεταξύ του ηλεκτροδίου ITO και του ημιαγωγού P3HT, όπου κατά την ευθυγράμμιση τους θα εμφανιστεί ένα δίπολο στην διεπιφάνειά τους. Το θετικό μέρος του διπόλου θα βρίσκεται προς την πλευρά του ημιαγωγού ενισχύοντας την αρνητική τάση πύλης σε κάθε κυκλική σάρωση και αποδυναμώνοντας τη θετική. Η υπόθεση αυτή χρειάζεται περισσότερη διερεύνηση η οποία πραγματοποιείται στα επόμενα κεφάλαια της διατριβής.

Ο ρυθμός παραγωγής του ηλεκτρολύτη είναι ανεξάρτητος του PAG που χρησιμοποιήθηκε στις διατάξεις και για τη UV ακτινοβολία και για τις ακτίνες X γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας πραγματοποιείται από το κατιόν του άλατος. Στις ακτίνες X η απορρόφηση ήταν περιορισμένη αφού μετά από 150 min ακτινοβολίας δεν είχε αντιδράσει το σύνολό του PAG, όπως προκύπτει από την αύξηση της υστέρησης των διατάξεων στις καμπύλες C-V ενώ στην περίπτωση της UV ακτινοβολίας είχε αντιδράσει σχεδόν το σύνολο του PAG.

Τελικώς, οι διατάξεις MIS που κατασκευάστηκαν κρίνεται ότι συνέβαλλαν στην κατανόηση του συστήματος σύνθετου διηλεκτρικού/ημιαγωγού κατ'αρχήν, αποτυπώνοντας την επίδραση των ακτινοβολημένων διηλεκτρικών στη μεταβολή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του p-τύπου οργανικού ημιαγωγού. Επίσης, δημιουργήθηκαν νέα ερωτήματα για την ακριβή λειτουργία του εν λόγω συστήματος τα οποία θα διερευνηθούν περαιτέρω.

7.5 Βιβλιογραφία

- [1] Manda P K, Karunakaran L, Thirumala S, Chakravorty A, Dutta S. "Modeling of Organic Metal-Insulator-Semiconductor Capacitor". 2018:1-4.
- [2] Possanner S K, Zojer K, Packer P, Zojer E, Schürer F. "Threshold voltage shifts in organic thin-film transistors due to self-assembled monolayers at the dielectric surface". *Advanced Functional Materials*. 2009;19:958-967.
- [3] Dhar B M, Özgün R, Dawidczyk T, Andreou A, Katz H E. "Threshold voltage shifting for memory and tuning in printed transistor circuits". *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2011;72:49-80.
- [4] Brown P G, Sirringhaus H, Harrison M, Shkunov M, Friend R H. "Optical spectroscopy of field-induced charge in self-organized high mobility poly(3-hexylthiophene)". *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2001;63:1-11.
- [5] Zhang H Q, Jin Y, Qiu Y. "The optical and electrical characteristics of PMMA film prepared by spin coating method". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015;87.
- [6] Wang C, Zhang Z, Pejić S, Li R, Fukuto M, Zhu L, et al. "High Dielectric Constant Semiconducting Poly(3-alkylthiophene)s from Side Chain Modification with Polar Sulfinyl and Sulfonyl Groups". *Macromolecules*. 2018;51:9368-9381.

Κεφάλαιο 8

Ενίσχυση της αγωγιμότητας του λεπτού οργανικού υμενίου P3HT σε ηλεκτρονικές διατάξεις δύο τερματικών μέσω *in situ* παραγωγής ηλεκτρολύτη

8.1 Περίληψη

Σε αυτό το κεφάλαιο της Διδακτορικής Διατριβής μελετάται η επίδραση του υπερκείμενου πολυμερικού διηλεκτρικού υμενίου PAG-PMMA στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του λεπτού υμενίου του οργανικού ημιαγωγού P3HT πριν και μετά την *in situ* παραγωγή του ηλεκτρολύτη. Η ανάγκη για την εν λόγω μελέτη προέκυψε όταν κατά την διαδικασία του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των διατάξεων των οργανικών τρανζίστορ λεπτών υμενίων με σύνθετο διηλεκτρικό έγινε η παρατήρηση ότι σε κάποιες περιπτώσεις φωτοπαραγωγών οξέος υπάρχει σημαντική αύξηση της αρχικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας του τρανζίστορ (I_{off}) μετά την παραγωγή του ηλεκτρολύτη στο υμένιο μέσω ακτινοβολήσης.

Πιο συγκεκριμένα, οι διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις μετάλλου/οργανικού ημιαγωγού και οργανικού ημιαγωγού/πολυμερικού ηλεκτρολύτη παίζουν καταλυτικό ρόλο στη λειτουργία διαφόρων ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών διατάξεων. Παρά την εκτεταμένη έρευνα που διενεργείται σε αυτόν τον τομέα, ο αντίκτυπος των εν λόγω διεπιφανειών στη λειτουργία και τα χαρακτηριστικά των διατάξεων συχνά παραβλέπεται ή δεν είναι κατανοητός σε σημαντικό βαθμό. Μπορεί να προκαλέσουν ασυνήθιστα φαινόμενα, όπως αυτό που μελετάται στο παρόν κεφάλαιο για την περίπτωση μετάλλου/οργανικού ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη όπου παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του οργανικού ημιαγωγού έως και τρεις τάξεις μεγέθους. Από τα πειράματα γίνεται εμφανής η ύπαρξη ενός ηλεκτροστατικού δυναμικού στην επιφάνεια του οργανικού ημιαγωγού, το μέγεθος του οποίου εξαρτάται από το πάχος του ηλεκτρολύτη, όπου σε συνδυασμό με τα ευκίνητα ιόντα του ηλεκτρολύτη οδηγούν στη συσσώρευση οπών στην επιφάνεια του οργανικού ημιαγωγού. Οι παρούσες διατάξεις δύο τερματικών διερευνώνται και ως ανιχνευτές ακτινοβολίας ενώ, η μελέτη τους προσφέρει νέες πληροφορίες για την περαιτέρω κατανόηση συστημάτων που περιλαμβάνουν ηλεκτρολύτες στη δομή τους και την εξαγωγή παραμέτρων όπως το πλάτος της περιοχής φορτίου χώρου της διεπαφής μετάλλου/ημιαγωγού.

8.2 Εισαγωγή

Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες πραγματοποιείται συστηματική έρευνα στον τομέα των οργανικών ηλεκτρονικών για την κατανόηση και τον χαρακτηρισμό διατάξεων όπως οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός και τα οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων με επικέντρωση στις διεπιφάνειες μετάλλου/οργανικού ημιαγωγού [1-5]. Η

διεπιφάνεια αυτή διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στη λειτουργία της διάταξης καθώς τα ενεργειακά χαρακτηριστικά της καθορίζουν την έγχυση φορέων από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο και ως ένα βαθμό και τη μεταφορά φορτίου. Ενώ οι ποιοτικές ιδιότητες της επαφής εξαρτώνται, κυρίως, από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και το έργο εξόδου του μετάλλου, παρουσιάζουν σημαντική ευαισθησία και σε άλλες παραμέτρους (συχνά αλληλοσυνδεόμενες) όπως η μορφολογία του οργανικού ημιαγωγού, η προετοιμασία της επιφάνειας του μετάλλου καθώς και η παρουσία ή μη επιφανειακών παγίδων φορτίου. Παρά τη συσσωρευμένη γνώση που υπάρχει στον τομέα γύρω από τα φαινόμενα που συναντώνται σε αυτές τις διεπιφάνειες (π.χ. κάμψη ενεργειακών ζωνών, παρουσία επιφανειακών διπόλων κ.α.) συχνά ο τρόπος που εμφανίζονται και/ή επηρεάζουν τη διάταξη και τη λειτουργία της δεν είναι καλά κατανοητός ή είναι ακόμα υπό συζήτηση.

8.3 Θεωρητικό πλαίσιο

Κατά την επαφή του οργανικού ημιαγωγού με τη μεταλλική επαφή συντελείται μεταφορά φορτίου μεταξύ του μετάλλου και κατειλημμένων ή μη κατειλημμένων θέσεων του οργανικού ημιαγωγού κοντά στη διεπιφάνεια μέχρι την ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi των δύο υλικών. Το εντοπισμένο κοντά στη διεπιφάνεια φορτίο προκαλεί την εμφάνιση ενός τοπικού ηλεκτρικού διπόλου το οποίο μετατοπίζει το ενεργειακό επίπεδο κενού των δύο υλικών. Εάν το φορτίο που εισχώρησε στον ημιαγωγό έχει τη δυνατότητα να κινηθεί, τότε η τοπική ανισορροπία στη συνολική ουδετερότητα του φορτίου προκαλεί ένα χωρικά εξαρτώμενο ηλεκτροστατικό δυναμικό που οδηγεί στην αύξηση της δυναμικής ενέργειας των καταστάσεων εντός του οργανικού ημιαγωγού, η οποία αναπαρίσταται γραφικά ως κάμψη των ενεργειακών επιπέδων (βλ. Κεφάλαιο 3 §3.7.2). Η ενεργειακή μετατόπιση των επιπέδων κενού σε αυτά τα συστήματα που προέρχεται είτε από διεπιφανειακά δίπολα είτε από την κάμψη των ενεργειακών επιπέδων είναι διαπιστωμένη σε διάφορα συστήματα μετάλλου/οργανικού ημιαγωγού μέσω φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων και της τεχνικής Kelvin probe [6-14]. Σημαντική κάμψη των ενεργειακών επιπέδων που εκτείνεται μέχρι και δεκάδες νανόμετρα στον όγκο του οργανικού ημιαγωγού έχει παρατηρηθεί σε διεπιφάνειες με ασθενή αλληλεπίδραση, όπως στην περίπτωση των οργανικών ημιαγωγών, οι οποίοι αποτελούν πολυμερικά συζυγιακά συστήματα που εναποτίθενται από διάλυμα [13-18]. Διάφορα θεωρητικά μοντέλα έχουν προταθεί για την εξήγηση της κάμψης των ενεργειακών επιπέδων, όπως η ακέραια μεταφορά φορτίου (integer charge transfer) αλλά και το μοντέλο Γκαουσιανής αταξίας (Gaussian Disorder Model, GDM) που βασίζεται σε μια γκαουσιανή κατανομή των ηλεκτρονικών καταστάσεων στα επίπεδα HOMO και LUMO του ημιαγωγού, όπου ουρές των αντίστοιχων κατανομών εκτείνονται εντός του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού [10, 16, 19-21].

Ακολουθώντας το μοντέλο GDM [19], η μεταφορά του φορτίου συντελείται μέσω ενός μηχανισμού μεταπήδησης εντός μιας συνεχούς κατανομής πυκνότητας ενεργειακών καταστάσεων η οποία αναπαρίσταται από μια κατανομή τύπου Γκάους. Η κορυφή της κατανομής εντοπίζεται στα ονομαστικά ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO του ημιαγωγού και η ουρά της κάθε κατανομής μπορεί να εκτείνεται εκατοντάδες meV εντός του ενεργειακού χάσματος [16, 19, 21, 22]. Η πλήρωση ή η εκκένωση των καταστάσεων που εντοπίζονται εντός του ενεργειακού χάσματος (δηλαδή στις ουρές της κατανομής που αντιστοιχεί στο επίπεδο HOMO ή LUMO) προκαλεί το σχηματισμό φορτίου περιοχής χώρου και την προαναφερθείσα κάμψη των ενεργειακών ζωνών. Τέλος, από μια γενικότερη σκοπιά που περιλαμβάνει το φορτίο περιοχής χώρου εντός του οργανικού ημιαγωγού και το επιφανειακό δίπολο που σχηματίζεται μεταξύ της μεταλλικής επαφής και του ημιαγωγού, μπορεί να ειπωθεί ότι η συνολική πτώση της ηλεκτροστατικής δυναμικής ενέργειας μεταξύ της επαφής και της άκρης της περιοχής φορτίου χώρου χρειάζεται να εξισορροπεί το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (qV_{bi} , όπου q το φορτίο του ηλεκτρονίου). Στην περίπτωση που συζητείται, αυτό αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ των έργων εξόδου του μετάλλου και του ημιαγωγού. Εφόσον το υμένιο του οργανικού ημιαγωγού είναι αρκετά λεπτό, η περιοχή φορτίου χώρου, δηλαδή ένα εσωτερικό ηλεκτρικό δυναμικό, μπορεί να εκτείνεται σε όλο το μήκος του καταλήγοντας στη δημιουργία ενός ηλεκτροστατικού πεδίου στην επιφάνεια του ημιαγωγού [23-25].

8.4 Διεργασίες κατασκευής διατάξεων δύο τερματικών

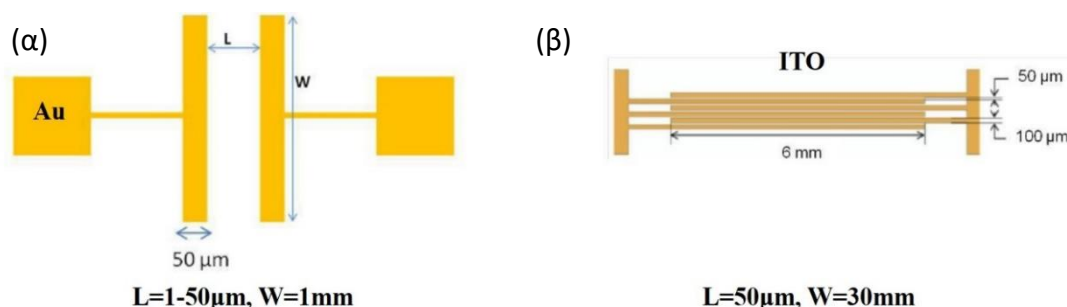
Η κατασκευή των διατάξεων πραγματοποιήθηκε σε υποστρώματα με επίπεδα ηλεκτρόδια με δομή τύπου bottom contact και χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές γεωμετρίες ηλεκτροδίων με διαφορετικό υλικό η κάθε μία. Όλα τα ηλεκτρόδια βρισκόταν σε υπόστρωμα SiO_2 . Το υλικό των ηλεκτροδίων στη μία περίπτωση ήταν οξειδίο Ινδίου-Κασσιτέρου (ITO) πάχους 100 nm. Στη δεύτερη περίπτωση το υλικό των ηλεκτροδίων ήταν χρυσός (Au) πάχους 60 nm. Σημειώνεται ότι ο χρυσός εναποτέθηκε πάνω σε χρώμιο (Cr) πάχους 3 nm, για τη βελτίωση της πρόσφυσης. Εφεξής τα ηλεκτρόδια θα αναφέρονται ως πηγή και απαγωγός. Η γεωμετρία των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν στα δύο υποστρώματα αποτυπώνεται στην εικόνα 8.1.

Τα υποστρώματα καθαρίστηκαν πριν τις διαδικασίες επίστρωσης ως εξής:

α) για τα υποστρώματα με ηλεκτρόδια χρυσού: τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων εμβαπτισμένα σε ακετόνη και ισοπροπανόλη διαδοχικά για περίπου 10min και ακολούθησε ξέβγαλμα με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια στεγνώθηκαν με N_2 .

β) Για τα υποστρώματα με ηλεκτρόδια ITO: τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων σε διάλυμα 10 % NaOH (60 °C) για 5min και στη συνέχεια ξεβγάλθηκαν με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων εμβαπτισμένα σε εμπορικό

καθαριστικό διάλυμα (Hellmanex) στους 60 °C. Ακολούθησε ξέβγαλμα με ζεστό απιονισμένο νερό (~50 °C) και τοποθέτηση σε λουτρό υπερήχων εμβαπτισμένα σε διάλυμα ισοπροπανόλης (~50 °C), ξέβγαλμα με ζεστό απιονισμένο νερό και στέγνωμα με N₂.



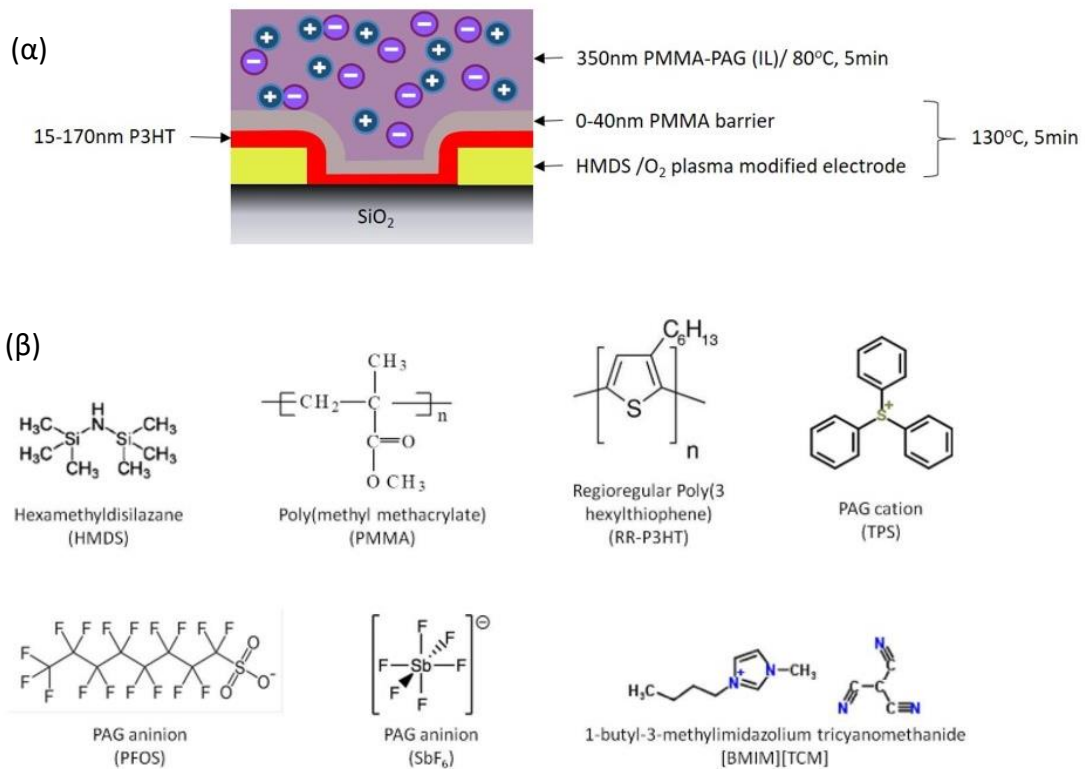
Εικόνα 8.1 Σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή διατάξεων δύο τερματικών επίπεδης και bottom contact δομής. (α) Cr/Au(3nm/60nm πάχος) και (β) αλληλοσυνδεδεμένα ηλεκτρόδια οξειδίου Ινδίου-Κασσιτέρου (ITO) πάχους 100nm.

Ακολουθούν οι διαδικασίες επίστρωσης με τον περιστροφικό επιστρωτή (spin coater) όπου πρώτα επιστρώνεται ένα μονοστρωματικό υμένιο εξαμεθυλοδισιλαζάνης (HMDS) στις 2000 rpm για 30 s, το οποίο ενισχύει την πρόσφυση του οργανικού ημιαγωγού στο υπόστρωμα και βελτιώνει την ποιότητα του υμενίου και τη μορφολογία του. Κάποια από τα δείγματα, για λόγους σύγκρισης, πριν την εναπόθεση του HMDS, εκτέθηκαν σε πλάσμα O₂. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [26-33] η κατεργασία με HMDS και η κατεργασία με πλάσμα O₂ επηρεάζουν το έργο εξόδου των ηλεκτροδίων, μεταβάλλοντας συνεπώς τον φραγμό έγχυσης οπών από τα ηλεκτρόδια στον οργανικό ημιαγωγό. Το έργο εξόδου των ηλεκτροδίων χρυσού που εκτέθηκαν σε πλάσμα O₂ αναμένεται να αυξηθεί από 4,7 eV σε 5,2 eV περίπου, ενώ για τα ηλεκτρόδια ITO από 4,5 eV σε 4,8 eV [26, 31, 34, 35]. Η τροποποίηση της επιφάνειας με HMDS οδηγεί σε μείωση του έργου εξόδου κατά περίπου 0,2 eV [27, 28, 30].

Ο οργανικός ημιαγωγός (P3HT) εναποτέθηκε σε πάχη που κυμαίνονταν από 15 nm έως 170 nm από διάλυμα χλωροφορμίου συγκέντρωσης 5-20 mg ml⁻¹ και ταχύτητες περιστροφικής επίστρωσης μεταξύ 1000 rpm και 4000 rpm

Στη συνέχεια ακολουθεί η περιστροφική επίστρωση υμενίου PMMA (996.000 M_w) από διάλυμα συγκέντρωσης 1 % σε διαλύτη MIBK. Το πάχος του υμενίου διαμορφώνεται στα 20 nm ή 40 nm, ανάλογα με την ταχύτητα περιστροφής που επιλέγεται, 4000 rpm ή 1000 rpm αντίστοιχα. Σε κάποια δείγματα το βήμα αυτό παραλείπεται, όπως θα συζητηθεί στα αποτελέσματα. Ακολουθεί η θερμική κατεργασία του P3HT σε θερμαινόμενη πλάκα (hot plate) ρυθμισμένη στους 130 °C για 5 min. Για τα δείγματα στα οποία έχει επιστρωθεί το υμένιο PMMA η θερμική κατεργασία πραγματοποιείται ταυτόχρονα και για τα δύο υμένια. Ακολούθως, επιστρώνεται το υμένιο PMMA που περιέχει το άλας φωτοπαραγωγού οξέος

(Photoacid generator, PAG). Τα άλατα PAG που χρησιμοποιήθηκαν για τη συγκεκριμένη μελέτη ήταν το εξαφθοροαντιμονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-SbF₆) και το υπερφθοροοκτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-PFOS). Τα άλατα είχαν εκ των προτέρων διαλυθεί σε διάλυμα PMMA 7 %_{w/w} σε ισομοριακές συγκεντρώσεις με τις κατά βάρος συγκεντρώσεις τους να είναι 17,7 % και 27 % για το TPS-SbF₆ και το TPS-PFOS αντίστοιχα. Τα δείγματα που περιέχουν φωτοπαραγωγό οξέος ακτινοβολήθηκαν για 250 s με ένταση ακτινοβολίας 24 μW cm⁻² με φίλτρο στα 254 nm. Το πάχος των υμενίων ήταν ~350 nm όπως μετρήθηκε με το προφιλόμετρο XP-2 της Ambios Technology μετά από περιστροφική επίστρωση στις 8000 rpm και θερμική κατεργασία στους 80 °C για 5 min.



Εικόνα 8.2 (α) Τομή της δομής των διατάξεων δύο θερματικών που κατασκευάστηκαν. (β) Μοριακή δομή των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, HMDS για την τροποποίηση του ηλεκτροδίου και της επιφάνειας SiO₂, PMMA ως πολυμερική μήτρα για τα μόρια PAG και του ιοντικού υγρού, P3HT ο οργανικός ημιαγωγός, TPS το κοινό κατιόν του άλατος φωτοπαραγωγού οξέος, PFOS και SbF₆ τα διαφορετικά ανιόντα που χρησιμοποιήθηκαν και τέλος το ιοντικό υγρό [BMIM][TCM].

Επίσης, κάποια από τα δείγματα με ηλεκτρόδια χρυσού, αντί να επιστρωθούν με το υμένιο PAG-PMMA, χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό υγρό (Ionic Liquid, IL) 1-βουτύλο-3-μεθυλιμιδαζολιοτρίκυανομεθανίδιο, ([1-butyl-3-methylimidazoliumtricyanomethanide, [BMIM][TCM]). Το ιοντικό υγρό είχε προστεθεί σε διάλυμα PMMA 5 % (M_w = 350.000) με διαλύτη MIBK σε αναλογία βάρους 1:1 για την παρασκευή ενός πολυμερικού ηλεκτρολύτη με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα [35]. Η περιστροφική επίστρωση του διαλύματος PMMA-IL έγινε στις 600 rpm για 60 s και η ακόλουθη θερμική κατεργασία τους στους 80 °C για 5min. Στην

εικόνα 8.2 παρουσιάζεται η δομή των τελικών διατάξεων και οι μοριακοί τύποι των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.

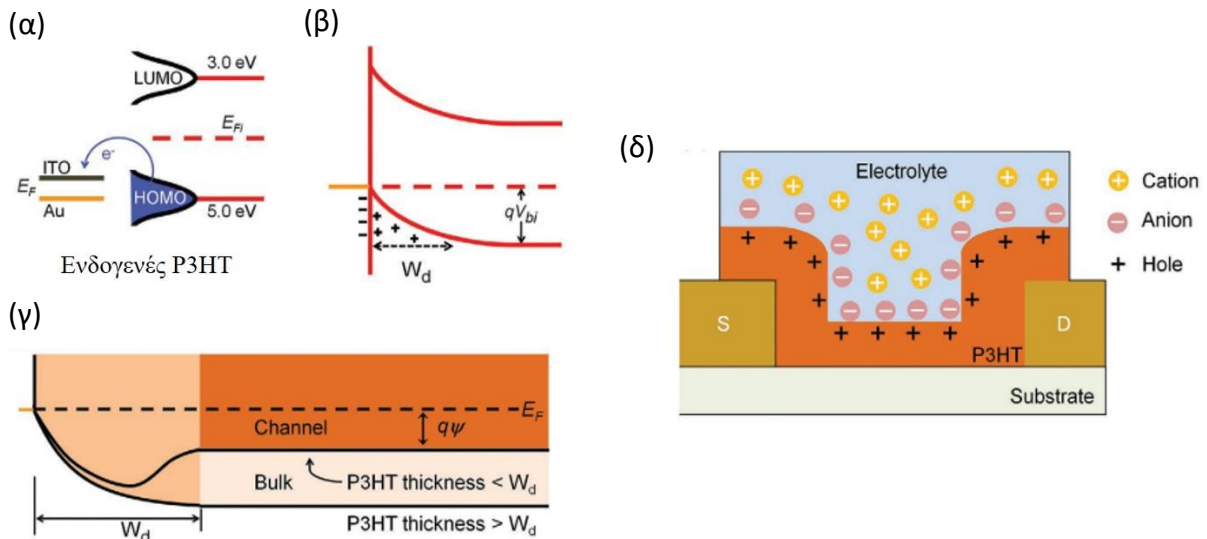
8.5 Παρουσίαση και Συζήτηση των αποτελεσμάτων του Ηλεκτρικού Χαρακτηρισμού των Διατάξεων

8.5.1 Μηχανισμός της επίδρασης της ενεργειακής ευθυγράμμισης μετάλλου/ημιαγωγού στην αγωγιμότητα των διατάξεων

Στην εικόνα 8.3 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα πριν και μετά την επαφή και επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας του ηλεκτροδίου με τον οργανικό ημιαγωγό, όπου χρησιμοποιείται σαν παράδειγμα η περίπτωση ηλεκτροδίων χρυσού μετά από επεξεργασία με πλάσμα O_2 και επιστρωμένο HMDS με έργο εξόδου (Workfunction, WF) $WF=E_F=5,0\text{ eV}$. Τα επίπεδα HOMO (5,0 eV) και LUMO(3,0 eV) του ημιαγωγού αναπαρίστανται ως γκαουσιανές κατανομές πυκνότητας καταστάσεων (DOS) το κέντρο των οποίων βρίσκεται στις αντίστοιχες ονομαστικές ενέργειες. Το ενδογενές επίπεδο Fermi του P3HT βρίσκεται στο μέσο του ενεργειακού χάσματος στα 4,0eV. Πριν την ευθυγράμμιση των επιπέδων Fermi των δύο υλικών ο ημιαγωγός είναι ηλεκτρικά ουδέτερος (εικόνα 8.3α). Με την επαφή του ηλεκτροδίου με τον ημιαγωγό εγχέονται ηλεκτρόνια από την πάνω πλευρά της ουράς του επιπέδου HOMO στο ηλεκτρόδιο έως ότου τα δύο επίπεδα Fermi ευθυγραμμιστούν. Ο ημιαγωγός, πλέον, εμφανίζει μια οξειδωμένη περιοχή ή αλλιώς ένα φορτίο περιοχής χώρου θετικά φορτισμένο με τα ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO να κάμπτονται όπως αποτυπώνεται στην εικόνα 8.3β. Η πυκνότητα των οξειδωμένων δακτυλίων θειοφαινίου του ημιαγωγού μειώνεται, καθώς αυξάνεται η απόσταση από τη διεπιφάνεια ώσπου γίνεται ουδέτερος στον όγκο του υλικού (bulk) και τα ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO γίνονται πάλι επίπεδα. Το πλάτος (W_d) της περιοχής που εντοπίζεται η βαθμίδα συγκέντρωσης φορτίου ορίζει μια περιοχή συσσώρευσης οπών, ή αλλιώς, μια περιοχή απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια [13]. Το προκύπτον εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο αντιστοιχεί στον φραγμό δυναμικού, που τα ηλεκτρόνια χρειάζεται να υπερβούν για να κινηθούν από το επίπεδο HOMO στο μέταλλο και ισούται με $V_{bi} = E_F - E_{Fi} \approx 1\text{ eV}$. Όταν το πάχος του υμενίου του P3HT είναι μικρότερο από το πλάτος W_d , η περιοχή απογύμνωσης εκτείνεται σε όλο το πάχος του ημιαγωγού, με αποτέλεσμα την ύπαρξη ενός θετικού δυναμικού στην επάνω πλευρά του P3HT πάνω από τα ηλεκτρόδια πηγής/απαγωγού.

Με την παρουσία ενός ηλεκτρολυτικού υμενίου πάνω από τον ημιαγωγό όπου τα ανιόντα ή/και τα κατιόντα έχουν τη δυνατότητα να κινηθούν, το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργήθηκε στην επιφάνεια του ημιαγωγού κατά την επαφή με το μεταλλικό ηλεκτρόδιο, θα αναγκάσει τα ιόντα να κινηθούν. Στην περίπτωση που συζητείται, το θετικό φορτίο στην επιφάνεια του ημιαγωγού θα έλξει τα ανιόντα του ηλεκτρολύτη και θα απωθήσει τα κατιόντα. Συνεπώς, η αύξηση του αρνητικού φορτίου κοντά στη διεπαφή πολυμερικού ηλεκτρολύτη/ημιαγωγού μειώνει περαιτέρω τον φραγμό δυναμικού (qV_{bi}) επιτρέποντας περισσότερες οπές να εισέλθουν στον ημιαγωγό. Τα

πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται παρακάτω δείχνουν ότι οι οπές που εγχέονται στον ημιαγωγό παρουσία του ηλεκτρολύτη μπορούν να διαχυθούν έως την επιφάνεια του ημιαγωγού επιδρώντας περαιτέρω στον ηλεκτρολύτη, έλκοντας ανιόντα και απωθώντας κατιόντα. Η εικόνα 8.3δ αποτυπώνει σχηματικά την κατάσταση του συστήματος αφού έχει επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία.



Εικόνα 8.3 Ενεργειακό διάγραμμα Au ($E_F=5,0$ eV)/ ITO ($E_F=4,7$ eV) και P3HT, (α) πριν την επαφή, (β) μετά την επαφή (για την περίπτωση του Au) όπου, εξαιτίας της έγχυσης ηλεκτρονίων από το επίπεδο HOMO του ημιαγωγού στο μέταλλο δημιουργείται μια περιοχή φορτίου χώρου στον ημιαγωγό πάχους W_d . (γ) αποτυπώνει τη μεταβολή του HOMO του ημιαγωγού όταν αυτός είναι καλυμμένος με ηλεκτρολύτη και το πάχος του είναι μικρότερο από το πλάτος απογύμνωσης ($d < W_d$) και η αντιστάθμιση της ενέργειας είναι $q\psi = E_F - E_{HOMO}$. (δ) Τομή της διάταξης δύο τερματικών όταν υπάρχει υμένιο με ηλεκτρολύτη πάνω από τον ημιαγωγό (με $d < W_d$) και έχει επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία.

Η διαδικασία αυτή συνοδεύεται από τη μετατόπιση του επιπέδου Fermi από το μέσο του ενεργειακού χάσματος, εγγύτερα στο επίπεδο HOMO του ημιαγωγού. Στην κατάσταση ισορροπίας δημιουργείται μια ομοιόμορφη κατανομή οπών στο επάνω μέρος του ημιαγωγού, Q_p , με $Q_p = qp$ και $p = N_V \exp\left(-\frac{q\psi}{kT}\right)$. N_V είναι η ενεργός πυκνότητα καταστάσεων του HOMO και $q\psi = E_F - E_{HOMO}$ (εικόνα 8.3γ). Αυτή η ομοιόμορφη κατανομή οπών στον ημιαγωγό εξισορροπείται ηλεκτρικά από τα ανιόντα στην κάτω πλευρά του πολυμερικού ηλεκτρολύτη που βρίσκονται κοντά στη διεπιφάνεια με τον ημιαγωγό. Η διεπιφάνεια χαρακτηρίζεται, δηλαδή, από μια ηλεκτρική διπλοστοιβάδα (electric double layer, EDL) χωρητικότητας $C_{DL} = Q_p/V_p$, με V_p την τάση στα άκρα του πυκνωτή που ισούται με το δυναμικό που συνοδεύει την παρουσία οπών στην επιφάνεια του ημιαγωγού [36].

Αντίστοιχα με τη λειτουργία ενός τρανζίστορ επίδρασης πεδίου η τάση V_p μπορεί να θεωρηθεί ότι δρα ως δυναμικό πύλης το οποίο δημιουργεί ένα αγωγίμο κανάλι ανάμεσα στα ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού. Σε αυτή την περίπτωση η ταχύτητα σχηματισμού της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (EDL), η οποία εξαρτάται από παραμέτρους όπως το επιφανειακό δυναμικό στον ημιαγωγό και η ευκινησία των

ανιόντων να προσεγγίσουν τη διεπιφάνεια, θα παίζει σημαντικό ρόλο στη λειτουργία των διατάξεων δύο τερματικών.

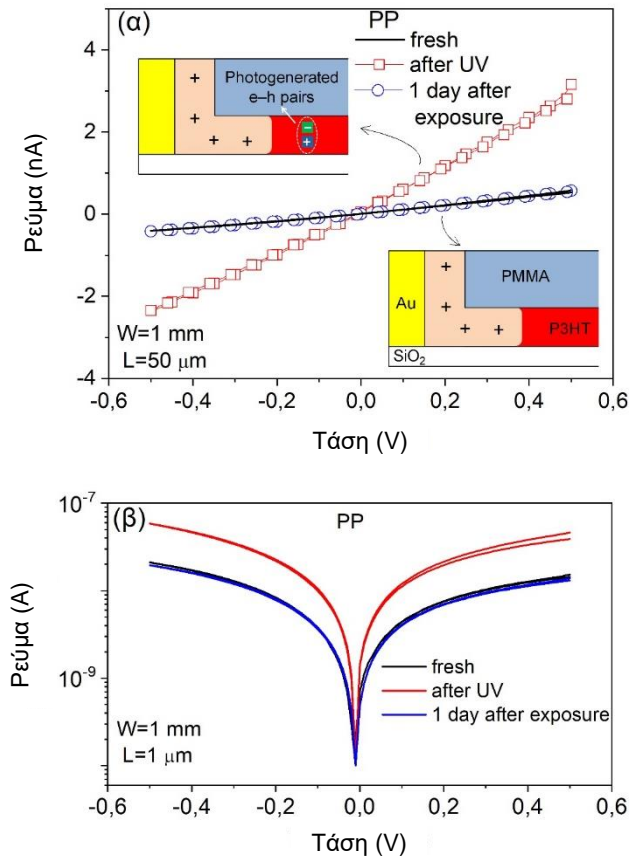
Η χρήση τριών διαφορετικών πολυμερικών ηλεκτρολυτών που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, PMMA-PFOS, PMMA-SbF₆ και PMMA-[BMIM][TCM] σε συνδυασμό με διαφορετικά πάχη στον ημιαγωγό P3HT και διαφορετικές κατεργασίες επιφάνειας των ηλεκτροδίων πηγής-απαγωγού επιτρέπουν τη διερεύνηση των παραμέτρων που σχετίζονται με τη δημιουργία αγώγιμου καναλιού στις διατάξεις.

Όπως δείχτηκε στο Κεφάλαιο 7 των πυκνωτών MIS, τα ιόντα των φωτοπαραγωγών οξέος είναι πρακτικά ακίνητα πριν την έκθεσή τους σε ακτινοβολία κατάλληλη για την παραγωγή οξέος. Η διαδικασία φωτοπαραγωγής οξέος περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4 της παρούσας διατριβής, συνοπτικά όμως, υπεύθυνο για την απορρόφηση ακτινοβολίας είναι το κατιόν [TPS]⁺ του άλατος το οποίο μετασχηματίζεται σε H⁺ και άλλα ηλεκτρικά ουδέτερα προϊόντα. Επίσης, από τις διατάξεις MIS φάνηκε ότι τα υδρογονοκατιόντα έχουν τη δυνατότητα να κινηθούν εντός της πολυμερικής μήτρας PMMA ενώ υπήρχαν και ισχυρές ενδείξεις ότι υπάρχει και κίνηση των ανιόντων. Το γεγονός ότι το αρχικό άλας PAG παραμένει ακίνητο ακόμα και κατά την επιβολή ισχυρού εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου συνιστά σημαντικό πλεονέκτημα για τη μελέτη των διατάξεων δύο τερματικών, καθώς, επιτρέπει τη μελέτη τους σε δύο διαφορετικές καταστάσεις με την ελάχιστη παρέμβαση στο υλικό:

α) Όταν το υμένιο PAG-PMMA είναι μη ακτινοβολημένο και συμπεριφέρεται σαν τυπικό διηλεκτρικό αλλά και

β) αφού έχει ακτινοβοληθεί και συμπεριφέρεται σαν πολυμερικός ηλεκτρολύτης.

Το δείγμα αναφοράς κατασκευάστηκε σε υπόστρωμα με ηλεκτρόδια Au τροποποιημένης επιφάνειας με πλάσμα οξυγόνου και μονοστρωματικό υμένιο HMDS. Το πάχος του ημιαγωγού ήταν 20 nm και ήταν καλυμμένος με προστατευτικό υμένιο 20 nm PMMA. Στην εικόνα 8.4 δείχνεται το γράφημα ρεύματος-τάσης (εικόνα 8.4α I-V, εικόνα 8.4β log(I)-V). Η διάταξη χαρακτηρίστηκε πριν και μετά την έκθεση σε UV ακτινοβολία (250 s) καθώς και μία μέρα μετά την έκθεση. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας συμμετρική τάση στο ένα ηλεκτρόδιο (πηγής) με το δεύτερο ηλεκτρόδιο να παραμένει γειωμένο (απαγωγός). Το ηλεκτρόδιο απαγωγού σαρώθηκε από 0,5 V έως -0,5 V και πάλι 0,5 V με ρυθμό σάρωσης 50 mVs⁻¹. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες εμφανίζονται συμμετρικές και γραμμικές, γεγονός που καταδεικνύει ότι η επαφή Au/P3HT είναι ωμική.



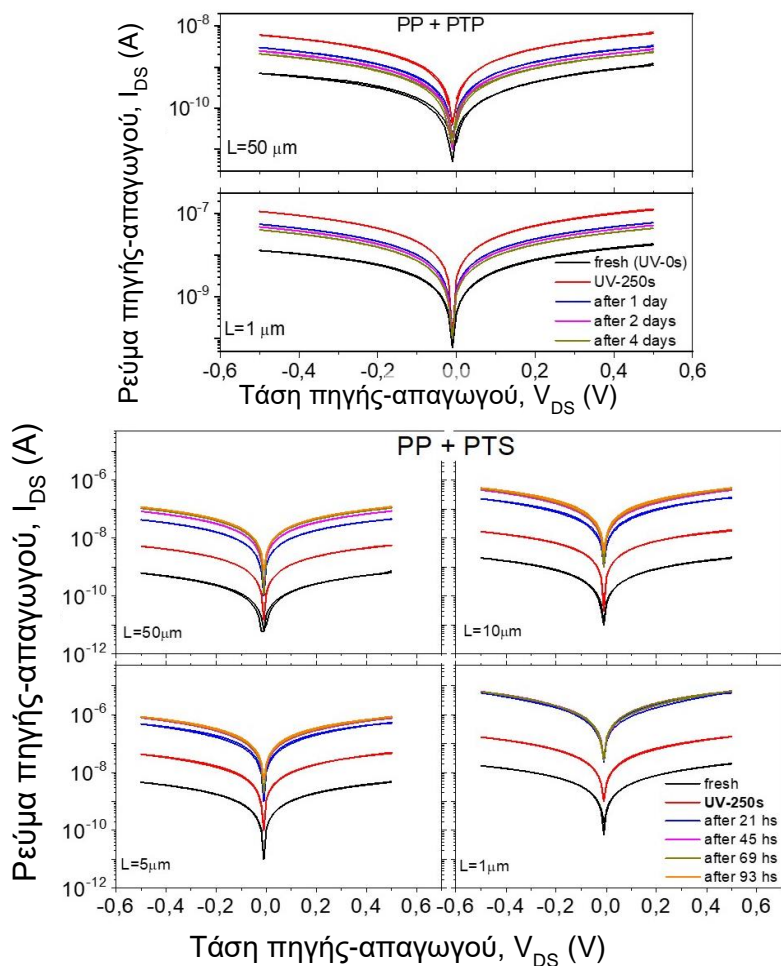
Εικόνα 8.4 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης από διάταξη δύο τερματικών με 20 nm P3HT/20nm PMMA, χωρίς υπερκείμενο υμένιο πολύ-ηλεκτρολύτη πριν και αμέσως μετά την ακτινοβολή, καθώς και μία μέρα μετά. Αυτή η δομή των διατάξεων αναφέρεται ως PP. (α) $(I_{DS} - V_{DS})$ και (β) $\log(I_{DS}) - V_{DS}$. Οι διατάξεις ήταν καλυμμένες με προστατευτικό υμένιο PMMA 20 nm. Η αύξηση του ρεύματος που παρατηρείται αμέσως μετά την έκθεση οφείλεται στη δημιουργία φωτοπαραγόμενων ζευγών οπών-ηλεκτρονίων τα οποία μετά από 24 ώρες έχουν επανασυνδεθεί (ένθετο εικόνας (α)).

Μετά την έκθεση σε UV ακτινοβολία παρατηρείται αύξηση του ρεύματος της διάταξης ενώ το δείγμα επανέρχεται στην προ-ακτινοβολήσης κατάσταση μία μέρα μετά. Η αρχική αύξηση του ρεύματος που παρατηρείται οφείλεται σε φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών στο υμένιο του ημιαγωγού. Τα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής επανασυνδέονται και το ρεύμα της διάταξης επανέρχεται στο επίπεδο προ-ακτινοβολήσης στη μέτρηση που γίνεται 24 ώρες μετά την έκθεση.

8.5.2 Ο ρόλος της ευκινησίας των ιόντων του πολυμερικού ηλεκτρολύτη στην αγωγιμότητα

Τώρα στα δείγματα που είχε προστεθεί υμένιο PMMA με φωτοπαραγωγό οξέος (εφεξής θα αναφέρονται ως PTS και PTP τα υμένα PMMA που έχει προστεθεί το άλας TPS-SbF₆ ή TPS-PFOS αντίστοιχα), πάνω από τον οργανικό ημιαγωγό και το προστατευτικό PMMA υμένιο, η συμπεριφορά του ρεύματος I_{DS} της διάταξης μεταβάλλεται σημαντικά πριν και μετά την παραγωγή ηλεκτρολύτη στο υμένιο. Οι

χαρακτηριστικές καμπύλες $\log(I_{DS}) - V_{DS}$ φαίνονται στην εικόνα 8.5 από μετρήσεις που ελήφθησαν πριν την ακτινοβόληση, αμέσως μετά, έως και τέσσερεις μέρες μετά. Παρατηρείται αφενός η γραμμικότητα και η συμμετρία που εμφανίζεται στα δείγματα αναφοράς, αφετέρου η αγωγιμότητα του ημιαγωγικού υμενίου έχει υπερδιπλασιαστεί ($S=11 \text{ nA V}^{-1}$ για το δείγμα αναφοράς) όταν μετρήθηκαν αμέσως μετά την ακτινοβόληση.

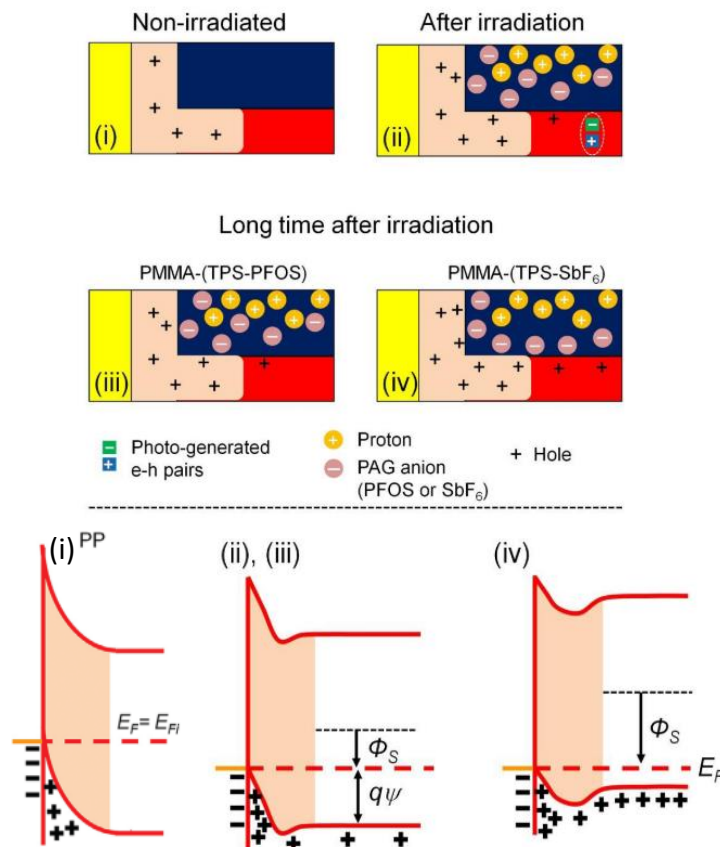


Εικόνα 8.5 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης ($\log(I_{DS})-V_{DS}$) διατάξεων με 20 nm P3HT/20 nm PMMA σε υποστρώματα με τροποποιημένα ηλεκτρόδια Au (πλάσμα O_2 και HMDS), πριν την ακτινοβόληση και για διάφορους χρόνους μετά. Ο διαχωρισμός των ηλεκτροδίων πηγής-απαγωγού είναι (L) ενώ το πλάτος είναι $W=1 \text{ nm}$. (α) διατάξεις PP+PTP, υμένιο πολυμερικού ηλεκτρολύτη (PMMA-(TPS-PFOS)). (β) διατάξεις PP+PTS, υμένιο πολυμερικού ηλεκτρολύτη (PMMA-(TPS-SbF₆)).

Στην περίπτωση δε του δείγματος, PP+PTS παρατηρείται σημαντική αύξηση της αγωγιμότητας μία μέρα μετά την ακτινοβόληση ($S=88 \text{ nA V}^{-1}$). Στην περίπτωση της διάταξης PP+PTP το ρεύμα αυξάνεται στην αρχική φάση αμέσως μετά την ακτινοβόληση, μια μέρα όμως μετά το ρεύμα μειώνεται σε αντίθεση με αυτό που παρατηρήθηκε στο δείγμα PP+PTS. Μέρος της αρχικής αύξησης του ρεύματος συνάδει με την φωτοπαραγωγή ζευγών ηλεκτρονίων-οπών, όπως παρατηρείται και στο δείγμα αναφοράς, στην περίπτωση όμως του PP+PTP το ρεύμα δεν επανέρχεται στο προ-ακτινοβόλησης επίπεδο. Σημειώνεται ότι η αύξηση του ρεύματος συνδέεται

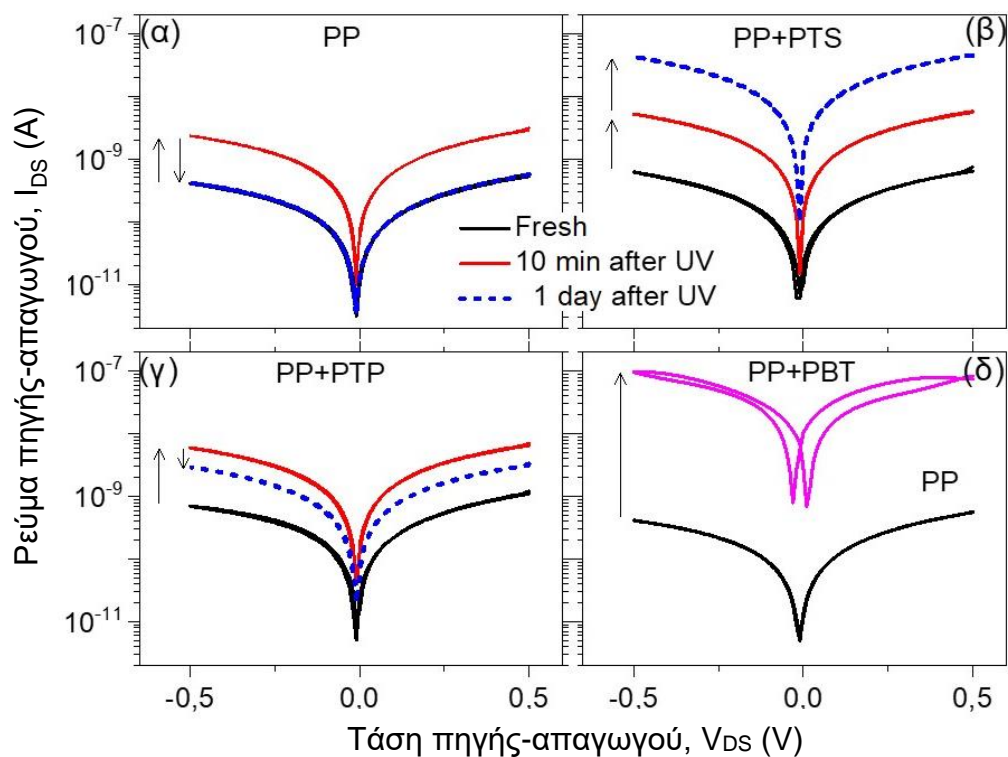
άμεσα με την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής-απαγωγού (δηλαδή τη γεωμετρική διάσταση L των διατάξεων), η οποία θα εξεταστεί στη συνέχεια.

Φαίνεται λοιπόν ότι το θετικό ηλεκτρικό πεδίο που υπάρχει στη διεπιφάνεια Ρ3ΗΤ/ΡΜΜΑ είναι αρκετά ισχυρό, ώστε να απωθήσει τα πρωτόνια που έχουν δημιουργηθεί στο πολυμερικό ηλεκτρολυτικό υμένιο δημιουργώντας έτσι ένα αρνητικό φορτίο χώρου στο κάτω μέρος του υμενίου. Αυτό το αρνητικό φορτίο χώρου μειώνει το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (δηλαδή τον φραγμό δυναμικού των οπών) διευκολύνοντας την περαιτέρω εισαγωγή οπών από το ηλεκτρόδιο. Αντίστοιχα συμβαίνει και στην περίπτωση του ΡΡ+ΡΤS, η αύξηση του ρεύματος, όμως, πιθανά να σχετίζεται με το μικρότερο μέγεθος του ανιόντος όπου το ηλεκτρικό πεδίο της διεπιφάνειας Ρ3ΗΤ/ΡΜΜΑ δεν απωθεί απλώς τα πρωτόνια αλλά έλκει και τα ανιόντα $[SbF_6]^-$ προς αυτή οδηγώντας στο σχηματισμό ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Τα παραπάνω απεικονίζονται σχηματικά με τα αντίστοιχα ενεργειακά διαγράμματα στην εικόνα 8.6.



Εικόνα 8.6 Σχηματική αναπαράσταση της κατάστασης στον ημιαγωγό και το πολυμερικό ηλεκτρολυτικό υμένιο πριν και μετά την ακτινοβόληση καθώς και για πολύ χρόνο μετά για τις διατάξεις ΡΡ+ΡΤΡ και ΡΡ+ΡΤS με το ενεργειακό διάγραμμα που αντιστοιχεί στην κάθε κατάσταση. Σημειώνεται ότι τα ανιόντα στην περίπτωση (iv) είναι πιο ευκίνητα και πλησιάζουν τη διεπιφάνεια, μειώνοντας περαιτέρω τον ενεργειακό φραγμό για τις οπές, ενώ στην περίπτωσή (iii) τα ανιόντα παραμένουν στη θέση που είχαν αμέσως μετά την ακτινοβόληση.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, εάν αντικαθίστατο ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης PAG-PMMA, του οποίου τα κατιόντα, H^+ , παρουσιάζουν σημαντική διαφορά στην ευκινησία απ' ότι τα ανιόντα (όπως διαπιστώθηκε και στις διατάξεις MIS), με έναν πολυμερικό ηλεκτρολύτη με υψηλή και παρόμοια ευκινησία και των δύο ιόντων θα αναμένετο υψηλή αύξηση της αγωγιμότητας του ημιαγωγίου υμενίου σε σύντομο χρονικό διάστημα μετά την ακτινοβολήση. Αυτό ακριβώς παρατηρείται όταν χρησιμοποιείται ως πολυμερικός ηλεκτρολύτης το υμένιο PMMA+[BMIM][TCM] (εφεξής θα αναφέρεται ως PP-PBT). Οι διατάξεις αυτές παρουσιάζουν αγωγιμότητα συγκρίσιμη με αυτές των δειγμάτων PP+PTS μια μέρα μετά την ακτινοβολήση. Για άμεση σύγκριση παρατίθενται στην εικόνα 8.7 τα αποτελέσματα των μετρήσεων αμέσως μετά την ακτινοβολήση και μια μέρα μετά, από τη διάταξη αναφοράς και από τις διατάξεις με τους τρεις διαφορετικούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες.



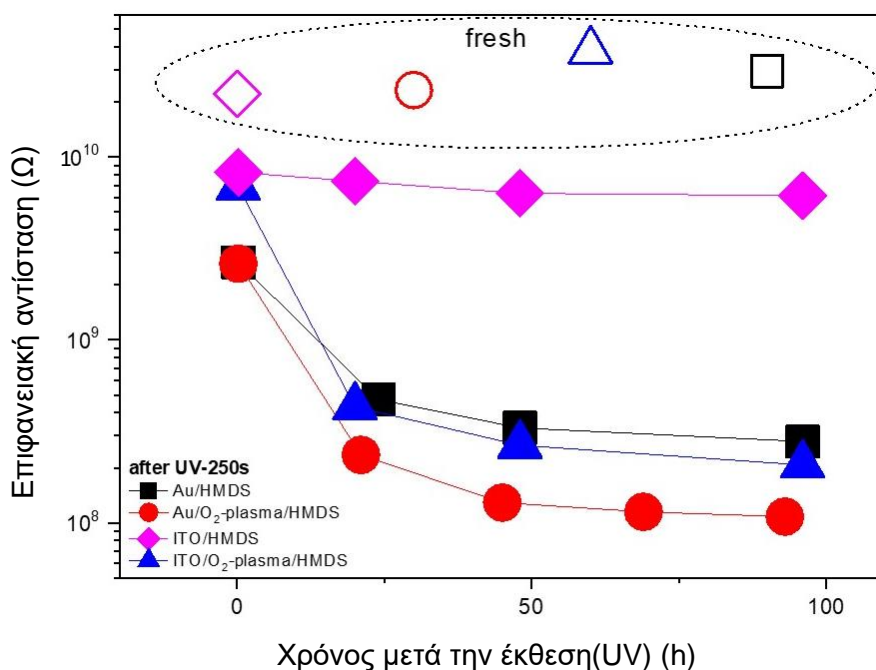
Εικόνα 8.7 $I_{DS} - V_{DS}$ χαρακτηριστικές καμπύλες διατάξεων με $L=50 \mu m$, $W=1 mm$ (α) διστρωματικό P3HT (20 nm)/PMMA (20 nm), (δομή αναφοράς) (β-δ) τριστρωματικό υμένιο, δηλαδή η δομή αναφοράς και τα υμένια πολυμερικών ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιήθηκαν, (PMMA-(TPS-SbF₆)), (PMMA-(TPS-PFOS)), (PMMA-(BMIM-TCM)) αντίστοιχα. Τα πρώτα δύο μετατρέπονται σε ηλεκτρολύτες με την ακτινοβολήση, ενώ το τρίτο είναι εξαρχής.

Η ανηγμένη, ως προς το πάχος, ειδική αντίσταση του υμενίου (Sheet resistance, R_{st}) ή επιφανειακή αντίσταση ορίζεται ως:

$$R_{st} = R_t W / L \quad (8.1)$$

Όπου, R_t είναι η αντίσταση του υμενίου, όπως αυτή εξάγεται από τις χαρακτηριστικές καμπύλες $I_{DS} - V_{DS}$, δηλαδή την κλίση τους. $W=1\text{mm}$ είναι το πλάτος του ηλεκτροδίου. Η τιμή R_{st} είναι ανεξάρτητη της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων (L), όχι μόνο στην προ-ακτινοβόλησης κατάσταση αλλά και μετά την ακτινοβόληση. Απουσία πολυμερικού ηλεκτρολύτη δεν υφίσταται σχηματισμός αγωγίμου καναλιού από τη συσσώρευση οπών στην επιφάνεια του P3HT. Σε αυτήν την περίπτωση το γινόμενο R_{st} ($2-3 \times 10^{10}\Omega$) εξάγεται πριν την ακτινοβόληση για πάχος $d = 20 \text{ nm}$ P3HT και δίνει τιμή ειδικής αντίστασης ($\rho = R_{st}d$) $4-6 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$, τιμή συμβατή με την ενδογενή τιμή της ειδικής αντίστασης του P3HT βιβλιογραφικά.

Μετά την ακτινοβόληση, η τιμή R_{st} βαίνει μειούμενη συναρτήσει του χρόνου από $2-3 \times 10^9$ σε $0,9-1,3 \times 10^8 \Omega$ για χρόνους 10 min και 4 μέρες μετά την ακτινοβόληση αντίστοιχα. Για όλες τις διατάξεις, η τιμή R_{st} έρχεται κοντά σε κόρο περίπου δύο μέρες μετά την ακτινοβόληση, εικόνα 8.8, με τιμή πάνω από δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από την αρχική.



Εικόνα 8.8 Γραφική παράσταση της επιφανειακής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου μετά την ακτινοβόληση (R_{st} vs time) για διατάξεις PP+PTS με ηλεκτρόδια Au και ITO και διαφορετική κατεργασία επιφάνειας πριν την επίστρωση του P3HT. Τα ανοιχτά σύμβολα αντιστοιχούν σε διατάξεις πριν την ακτινοβόληση. Για τις διατάξεις με ηλεκτρόδια Au $L=1, 5, 10, 50 \mu\text{m}$ και $W=1 \text{ mm}$, και για τις διατάξεις με ηλεκτρόδια ITO $L=50 \mu\text{m}$ και $W=30 \text{ mm}$. Οι τιμές αποτελούν τον μέσο όρο πέντε διατάξεων

8.5.3 Η επίδραση της θερμικής κατεργασίας και της συγκέντρωσης των ιόντων στην αγωγιμότητα

Σύμφωνα με αυτά που έχουν συζητηθεί πριν, η μείωση της R_{st} οφείλεται στη συσσώρευση οπών κοντά στην επιφάνεια του P3HT και το σχηματισμό πυκνωτή

ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια [P3HT/PMMA]/[PMMA-(TPS-SbF₆)]. Η εξάρτηση μετά το χρόνο ακτινοβόλησης που παρατηρείται σχετίζεται με το χρόνο που απαιτείται για την μετατόπιση των ανιόντων [SbF₆]⁻, συγκεκριμένα της σχετικής ευκινησίας τους (μ_a), εντός της πολυμερικής μήτρας PMMA. Η τιμή μ_a για ελεύθερα κινούμενα είδη εντός της πολυμερικής μήτρας μπορεί να συσχετιστεί με τον συντελεστή διάχυσης D_a , σύμφωνα με την εξίσωση Nernst-Einstein:

$$\mu_a = qD_a/kT \quad (8.2)$$

Όπου, T η απόλυτη θερμοκρασία και k η σταθερά του Boltzmann. Η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης D_a από τη θερμοκρασία στα στερεά πολυμερή δίνεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$D_a = D_{0a} \exp\left(-\frac{Q_a}{kT}\right) \quad (8.3)$$

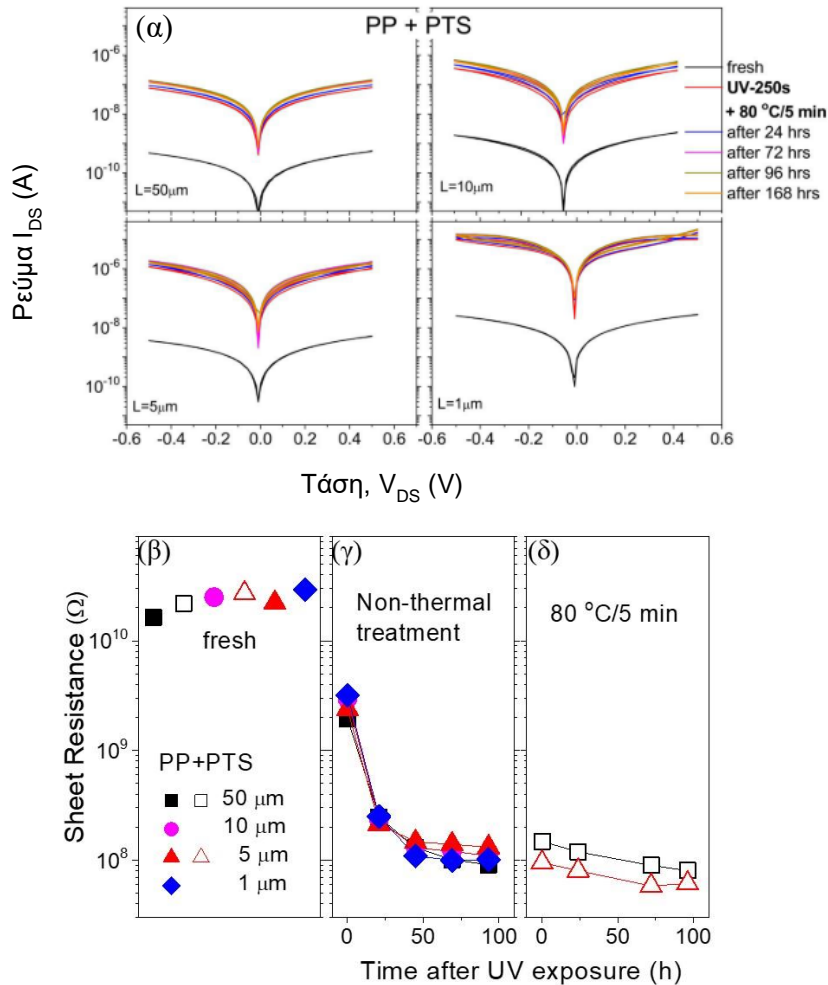
Όπου, Q_a η ενέργεια ενεργοποίησης για την κίνηση των ανιόντων. Συνεπώς, αναμένεται αύξηση της ευκινησίας των ανιόντων με παράλληλη μείωση της R_{st} , αν αυξηθεί η θερμοκρασία μετά την ακτινοβόληση. Για το έλεγχο της παραπάνω υπόθεσης, διατάξεις PP+PTS υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 80 °C για 5 min μετά την έκθεση σε ακτινοβολία και στη συνέχεια χαρακτηρίστηκαν ηλεκτρικά. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 8.9.

Οι διατάξεις PP+PTS επαληθεύουν την παραπάνω υπόθεση αφού ήδη από τη μέτρηση που πραγματοποιήθηκε αμέσως μετά την ακτινοβόληση και τη θερμική κατεργασία, η τιμή του ρεύματος είναι πολύ κοντά στην τιμή κόρου και σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν έως και επτά μέρες μετά, η τιμή του ρεύματος μεταβάλλεται ελάχιστα.

Σε αυτό το σημείο χρειάζεται να τονιστεί ότι ο σχηματισμός ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας εξαρτάται όχι μόνο από την ευκινησία των ανιόντων, αλλά και από τη συγκέντρωσή τους, δηλαδή την ανιοντική συνιστώσα της συνολικής ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη, η οποία μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

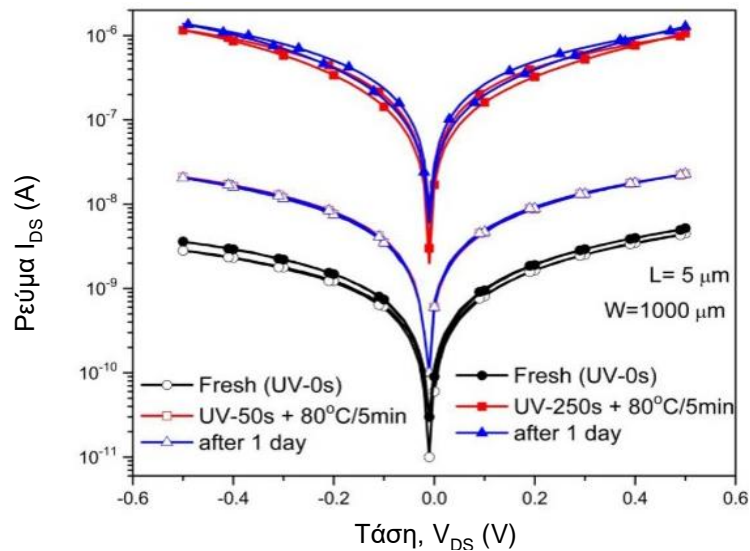
$$\sigma_a = q N_a \mu_a \quad (8.4)$$

Όπου, N_a , η συγκέντρωση των ανιόντων που έχουν τη δυνατότητα να κινηθούν από το κάθετο πεδίο που δημιουργείται στη διεπιφάνεια του P3HT. Γίνεται έτσι φανερό ότι η μεταβολή στη συγκέντρωση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη θα επηρεάσει την αγωγιμότητα του πολυμερικού ηλεκτρολύτη και κατ' επέκταση την τιμή R_{st} των διατάξεων.



Εικόνα 8.9 (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης, ($\log(I_{DS}) - V_{DS}$) διατάξεων δομής PP+PTS με P3HT, PMMA 20nm σε τροποποιημένα ηλεκτρόδια Au με πλάσμα $O_2/HMDS$, πριν την ακτινοβόληση (fresh) και σε διάφορους χρόνους μετά για διάφορα L. (Κάτω) Γραφική παράσταση επιφανειακής αντίστασης vs χρόνου για διατάξεις PP+PTS για $L=1, 5, 10, 50\mu m$, (β) πριν την ακτινοβόληση, (γ) συναρτήσει του χρόνου μετά την ακτινοβόληση, (δ) συναρτήσει του χρόνου με θερμική ανόπτηση αμέσως μετά την ακτινοβόληση.

Η συγκέντρωση των ανιόντων μπορεί να ελεγχθεί με δύο τρόπους, είτε μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του φωτοπαραγωγού στο υμένιο PMMA, είτε μεταβάλλοντας τον χρόνο ακτινοβόλησης. Εδώ θα ελεγχθεί ο δεύτερος τρόπος, μειώνοντας το χρόνο έκθεσης σε 50s αντί για 250s. Θερμαίνοντας τις διατάξεις στους 80°C για 5min μετά την ακτινοβόληση, η τιμή R_{st} των διατάξεων PP+PTS μειώνεται, συγκρινόμενη με το μη ακτινοβολημένο δείγμα αναφοράς, εικόνα 8.10. Όπως στην περίπτωση των διατάξεων που παρουσιάστηκαν πιο πάνω και είχαν εκτεθεί για 250s και είχαν υποστεί θερμική κατεργασία, η τιμή ρεύματος κόρου επιτυγχάνεται αμέσως μετά.



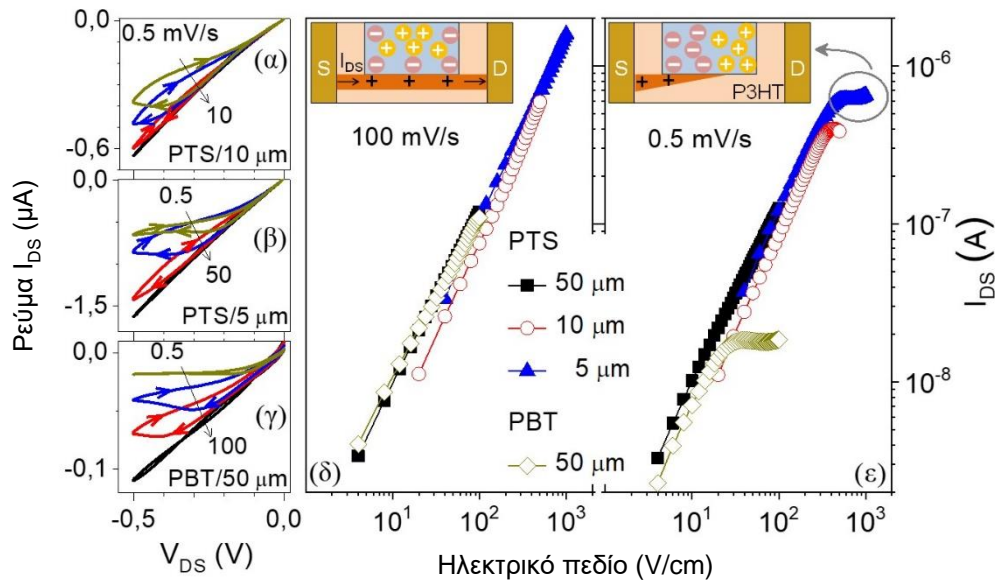
Εικόνα 8.10 Χαρακτηριστικές καμπύλες $\log(I_{DS}) - V_{DS}$ διατάξεων PP+PTS που ακτινοβολήθηκαν για 50s (κενά σύμβολα) και για 250s (γεμάτα σύμβολα). Και οι δύο διατάξεις μετά την ακτινοβολήση θερμάνθηκαν στους 80 °C για 5 min. Οι διατάξεις με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ανιόντων (200 s ακτινοβολήση) παρουσιάζουν το πολύ μιάμιση τάξη μεγέθους υψηλότερη αγωγιμότητα σε σύγκριση με αυτές που έχουν μικρότερη συγκέντρωση ανιόντων (50 s ακτινοβολήση).

Σαν αποτέλεσμα της μειωμένης παραγωγής οξέος στο υμένιο, άρα και ιοντικής αγωγιμότητας, η τιμή R_s δε μειώνεται παραπάνω, όπως αυτή συγκρίνεται με τις διατάξεις αναφοράς από μία τάξη μεγέθους σε αντίθεση με τα δείγματα που εκτέθηκαν για 250 s.

8.5.4 Επίδραση του ρυθμού σάρωσης της τάσης στις χαρακτηριστικές καμπύλες

Στην καμπύλη ρεύματος-τάσης της διάταξης PP+PBT που δείχτηκε στην προηγούμενη ενότητα (εικόνα 8.7δ) η χαρακτηριστική καμπύλη εμφανίζει υστέρηση, φαινόμενο το οποίο έως τώρα δε συζητήθηκε. Για την περαιτέρω διερεύνηση του φαινομένου μεταβλήθηκε ο ρυθμός σάρωσης ($V s^{-1}$) των διατάξεων PP+PTS και PP+PBT. Οι διατάξεις σαρώθηκαν από 0 έως -0,5 V και πάλι 0 V με ρυθμό σάρωσης από 0,5 έως 100 $mV s^{-1}$. Για τις διατάξεις PP+PTS οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν αφού το ρεύμα I_{DS} βρισκόταν σε κατάσταση κόρου, δηλαδή τέσσερις μέρες μετά την ακτινοβολήσή τους. Στην εικόνα 8.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.

Καθώς ο ρυθμός σάρωσης της τάσης μειώνεται, το ρεύμα I_{DS} της διάταξης μειώνεται υπογραμμικά υποδεικνύοντας τη μείωση παρουσίας οπών στο κανάλι. Η μείωση των οπών προκαλεί την υστέρηση στις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης που παρατηρείται και στο δείγμα PP+PTS και στο δείγμα PP+PBT. Η μείωση των οπών μπορεί να γίνει κατανοητή από τα ένθετα σχήματα των εικόνων 8.11(δ,ε).



Εικόνα 8.11 (α)-(γ) $I_{DS}-V_{DS}$ και (δ)-(ε) $I_{DS}-E$ χαρακτηριστικές καμπύλες διατάξεων PP+PTS και PP+PBT με L από 5–50 μm για διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης ($0,5-100\text{mV s}^{-1}$). E είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ πηγής και απαγωγού ($E=V_{DS}/L$). Οι ένθετες εικόνες (δ,ε) απεικονίζουν σχηματικά τη λειτουργία των διατάξεων δύο τερματικών με πάχος $P3HT < W_d$ και πολυμερικό ηλεκτρολύτη από πάνω. Η κατανομή των ανιόντων μπορεί να γίνει ανομοιογενής (ε) για $V_D < 0V$ και χαμηλούς ρυθμούς σάρωσης με αποτέλεσμα την αποκοπή του καναλιού (ρεύμα κόρου)

Όπως περιγράφηκε νωρίτερα, σε συνθήκες ισορροπίας (εικόνα 8.3δ), μια ομοιόμορφη κατανομή σπών κατά μήκος της επάνω επιφάνειας του P3HT υφίσταται παράλληλα με μια αντίστοιχη κατανομή ανιόντων στο κάτω μέρος του πολυμερικού ηλεκτρολυτικού υμενίου. Η αρνητική τάση που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο του απαγωγού για τη διεξαγωγή της μέτρησης προκαλεί ένα διαμήκες ηλεκτρικό πεδίο έντασης $E = V_{DS}/L$ μεταξύ πηγής-απαγωγού και δύναται να προκαλέσει ροή ανιόντων και κατιόντων προς τα ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού αντίστοιχα.

Ανάλογα με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, την ευκινησία των ιόντων και το μέγεθος του ρυθμού σάρωσης της τάσης V_{DS} , μπορεί η κατανομή ιόντων (αρα και σπών) στο κανάλι να γίνει σημαντικά ανομοιογενής έως τελικά τη δημιουργία περιοχής απογυμνωμένης από ανιόντα κοντά στην επαφή του απαγωγού και αποκοπή του καναλιού (pinch-off) (ένθετο εικόνας 8.11ε). Σε σημαντικό βαθμό η κατάσταση αυτή ομοιάζει με τη λειτουργία ενός συμβατικού τρανζίστορ επίδρασης πεδίου που λειτουργεί σε κατάσταση κόρου (saturation regime). Σε αυτήν την κατάσταση, δεν παρατηρείται αύξηση του ρεύματος I_{DS} με την αύξηση της τάσης V_{DS} και η κλίση της καμπύλης $I_{DS}-V_{DS}$ τείνει στο μηδέν. Η κατάσταση αυτή απεικονίζεται στη γραφική παράσταση ρεύματος-ηλεκτρικού πεδίου, I_{DS} vs E , της εικόνας (8.11ε) όπου για χαμηλό ρυθμό σάρωσης της τάσης ($0,5\text{mV s}^{-1}$) το ρεύμα I_{DS} αρχικά αυξάνεται γραμμικά με την τάση με κλίση αντιστρόφως ανάλογη του μήκους καναλιού, L , ενώ στη συνέχεια τείνει στο μηδέν. Για τους υψηλότερους ρυθμούς σάρωσης η κλίση της χαρακτηριστικής καμπύλης του ρεύματος παραμένει σταθερή καταδεικνύοντας την

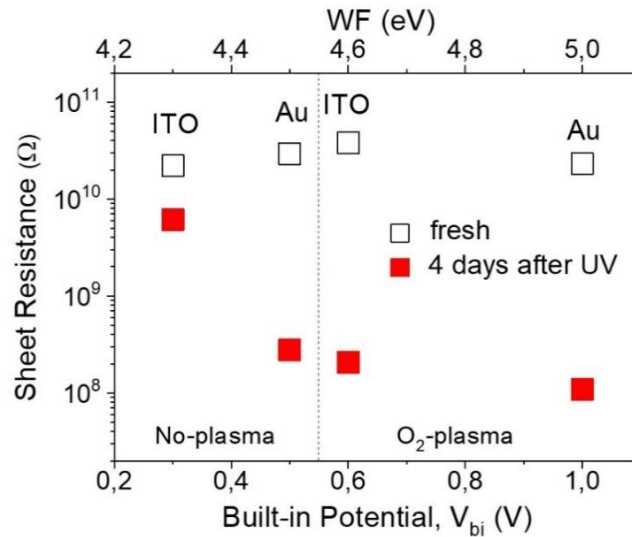
ομοιόμορφη κατανομή οπών στο κανάλι και αντίστοιχα για την κατανομή των ανιόντων στο κάτω μέρος του πολυμερικού ηλεκτρολύτη και άρα το φαινόμενο δεν παρατηρείται. Αναλυτικά, η υπογραμμική περιοχή της καμπύλης ρεύματος εκκινεί σε $E=18 \text{ V cm}^{-1}$ και $E \geq 360 \text{ V cm}^{-1}$ για τις διατάξεις PP+PBT και PP+PTS αντίστοιχα. Η χαρακτηριστική καμπύλη της διάταξης PP+PTS με $L=50\mu\text{m}$ παραμένει γραμμική, ένα χαρακτηριστικό που αποδίδεται στο μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο που μπορεί να επιτευχθεί πειραματικά ($E=100 \text{ V cm}^{-1}$) για τη δεδομένη σάρωση. Η απαρχή της περιοχής κόρου για το ρεύμα I_{DS} (αποκοπή καναλιού) σημειώνεται σε $E=28, 380, 450 \text{ V cm}^{-1}$ για τις περιπτώσεις PP+PTB ($L=50\mu\text{m}$) και PP+PTS ($L=5, 10\mu\text{m}$) αντίστοιχα. Σημειώνεται επίσης ότι επιλέγεται το ρεύμα να δείχνεται συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου και όχι της τάσης, ως κανονικοποίηση για τις διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής απαγωγού ώστε να παρατεθούν τα αποτελέσματα από όλες τις διατάξεις ανεξαρτήτως της διάστασης L .

Οι σημαντικές διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των διατάξεων PP+PBT και PP+PTS όσον αφορά το επίπεδο επίτευξης κόρου για το I_{DS} όσο και την τάση στην οποία επέρχεται ο κόρος είναι συμβατές με την υπόθεση κίνησης των ανιόντων, εξαιτίας του διαμήκους ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής και απαγωγού. Η αυξημένη ευκινησία των ανιόντων $[\text{TCM}]^-$ (υμένιο PBT) συγκριτικά με την ευκινησία των ανιόντων $[\text{SbF}_6]^-$ (υμένιο PTS) συνάδει με την επίτευξη ρεύματος κόρου ευκολότερα για τις διατάξεις PP+PBT. Επίσης, η χαμηλότερη τιμή ρεύματος κόρου των διατάξεων PP+PBT σε σχέση με τις διατάξεις PP+PTS είναι ενδεικτική της μεγαλύτερης περιοχής απογύμνωσης (δηλαδή μεγαλύτερο μήκος αποκοπής του καναλιού) πάνω από το ηλεκτρόδιο απαγωγού. Τέλος, για ρυθμό σάρωσης 100 mV s^{-1} η γραμμικότητα των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος υποδεικνύει ότι τα ανιόντα $[\text{SbF}_6]^-$ και $[\text{TCM}]^-$ είναι πρακτικά ακίνητα για $E \leq 1000$ και 100 V cm^{-1} αντίστοιχα, με αποτέλεσμα η κατανομή των οπών στο κανάλι να παραμένει ομοιόμορφη (εικόνα 8.11δ).

8.5.5 Επίδραση των επιφανειακών κατεργασιών και πάχους προστατευτικού PMMA στην αγωγιμότητα

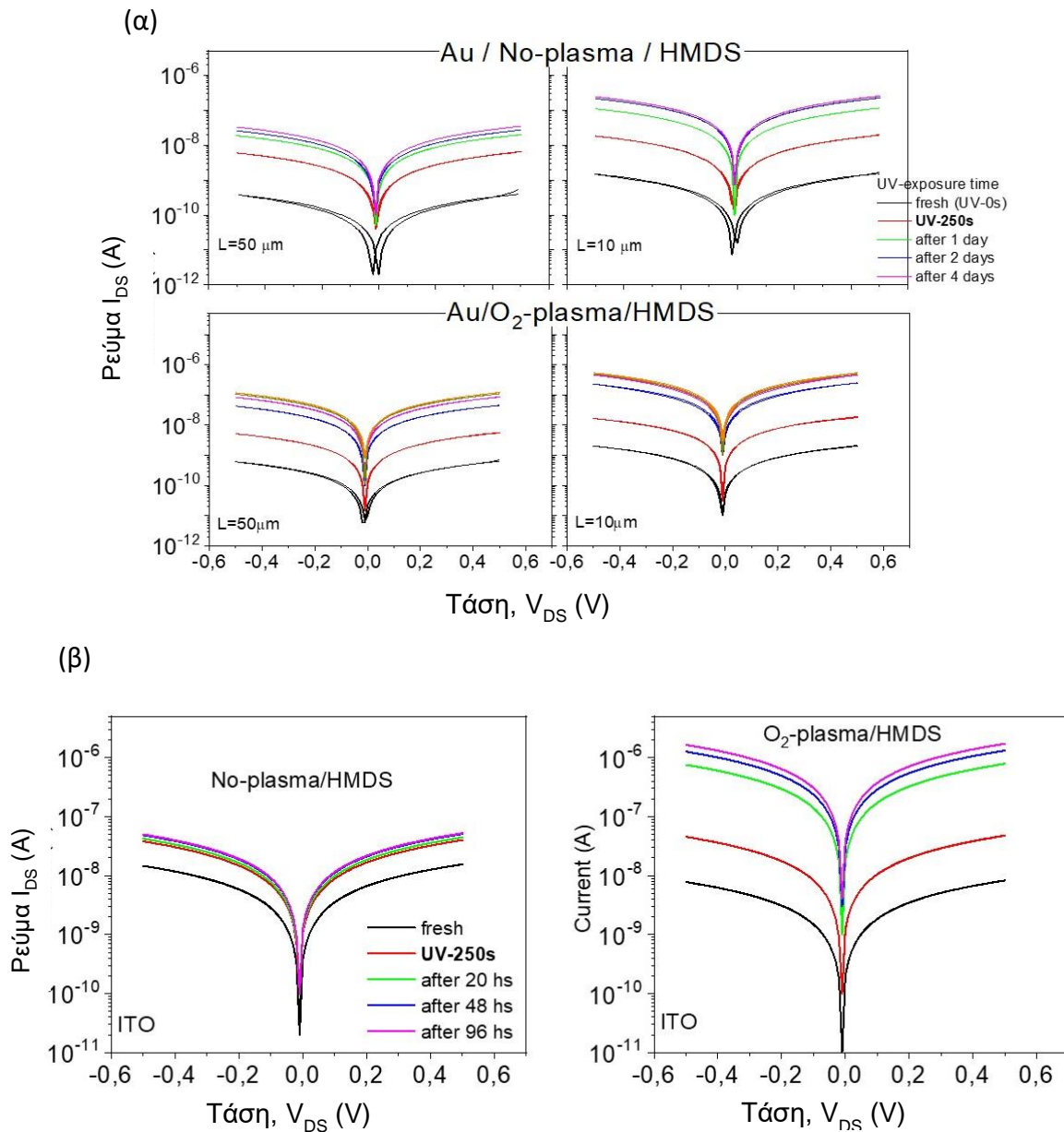
Όπως έχει συζητηθεί έως τώρα, ο σχηματισμός του καναλιού και η αγωγιμότητα εξαρτώνται όχι μόνο από την ιοντική αγωγιμότητα του πολυμερικού ηλεκτρολύτη, αλλά και από το μέγεθος του ηλεκτροστατικού πεδίου που σχηματίζεται με την επαφή οργανικού ημιαγωγού/ηλεκτροδίου, ως αποτέλεσμα της ενεργειακής ευθυγράμμισης των επιπέδων Fermi των δύο υλικών. Για υμένια P3HT με ίδιο πάχος, η διαφορά στο εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που σχηματίζεται θα επιδράσει στην επιφανειακή αγωγιμότητα (R_{ST}) των διατάξεων. Στην εικόνα 8.12 παρουσιάζονται συνολικά τα αποτελέσματα της επίδρασης του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στην τιμή R_{ST} συναρτήσει του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στον ημιαγωγό και του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου, ακτινοβολημένων διατάξεων PP+PTS με ηλεκτρόδια

Au ($qV_{bi} \approx 0,5$ eV), ITO (0,3 eV), κατεργασμένα με πλάσμα O₂ ηλεκτρόδια Au (1,0eV) και ITO (0,6 eV). Σημειώνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις έχει εφαρμοστεί και μονοστρωματικό υμένιο HMDS πριν την εναπόθεση του P3HT, το οποίο μειώνει το έργο εξόδου του ηλεκτροδίου κατά περίπου 0,2eV.



Εικόνα 8.12 Η επιφανειακή αντίσταση (R_{st}) διατάξεων PP+PTS (πάχος P3HT, PMMA 20nm) πριν και μετά την ακτινοβολία συναρτήσει (επάνω άξονας) του έργου εξόδου των τροποποιημένων ηλεκτροδίων (πλάσμα O₂/HMDS) Au και ITO και (κάτω άξονας) του αντίστοιχου εσωτερικού δυναμικού, $V_{bi} = (WF - E_{Fi})/q$.

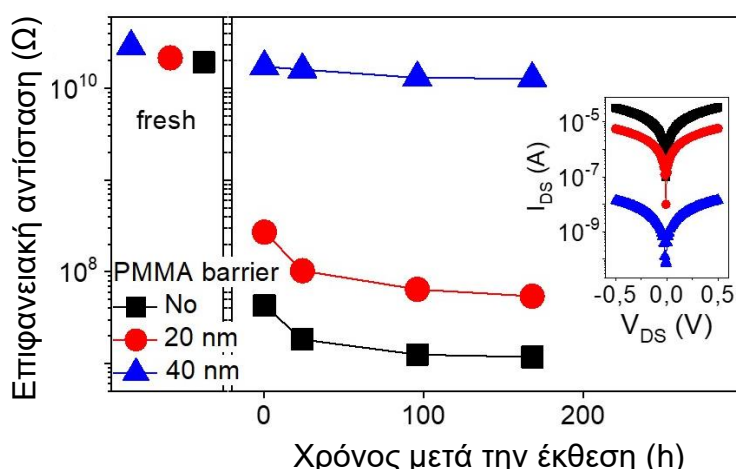
Στην εικόνα 8.13 φαίνονται οι πειραματικές χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος των ίδιων διατάξεων, PP+PTS, και η εξέλιξή τους έως τέσσερις μέρες μετά την ακτινοβολία, για ηλεκτρόδια από ITO και Au με τροποποιημένη με πλάσμα O₂ επιφάνεια και χωρίς.



Εικόνα 8.13 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης διατάξεων PP+PTS πριν και μετά την ακτινοβολή (α) σε ηλεκτρόδια Au τροποποιημένα με O_2 -plasma και μη. (β) διατάξεις PP+PTS σε ηλεκτρόδια ITO που δεν έχουν τροποποιηθεί με κατεργασία πλάσματος (αριστερά) και που έχουν τροποποιηθεί με κατεργασία πλάσματος (δεξιά).

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην εικόνα 8.12 που απεικονίζει συνολικά την τιμή R_{st} για όλες τις περιπτώσεις, όσο μεγαλύτερος είναι ο φραγμός δυναμικού για τις σπές (qV_{bi}) τόσο μειώνεται η τιμή κόρου της επιφανειακής αντίστασης. Χρειάζεται να τονιστεί σε αυτό το σημείο η παρουσία του προστατευτικού υμενίου PMMA πάχους 20 nm σε όλα τα πειραματικά αποτελέσματα που έχουν παρουσιαστεί έως τώρα μεταξύ του ημιαγωγού και του πολυμερικού ηλεκτρολύτη, το οποίο προφανώς επηρεάζει το επιφανειακό δυναμικό που «βλέπουν» τα ιόντα, αφού ουσιαστικά τα απομακρύνει από αυτό. Συνεπώς, επηρεάζει την αγωγιμότητα του καναλιού (εφόσον

σχηματίζεται). Στην εικόνα 8.14 παρουσιάζεται η εξέλιξη της τιμής R_{st} με το χρόνο (μετά την ακτινοβόληση) για πάχη προστατευτικού υμενίου PMMA 0, 20, 40nm. Οι διατάξεις PP+PTS είχαν ηλεκτρόδια τροποποιημένα με πλάσμα $O_2/HMDS$. Οι διατάξεις που δεν είχαν καθόλου υμένιο PMMA πάχους 20 nm να παρεμβάλλεται, εμφανίζουν τιμή κόρου της R_{st} 1,2 και $5,4 \times 10^7 \Omega$ αντίστοιχα. Οι διατάξεις που είχαν υμένιο PMMA πάχους 40 nm να παρεμβάλλεται μεταξύ του ημιαγωγού και του πολυμερικού ηλεκτρολύτη η τιμή κόρου της R_{st} είναι $1,27 \times 10^{10} \Omega$, η οποία είναι αρκετά κοντά σε αυτή των μη ακτινοβολημένων δειγμάτων (fresh) $2,87 \times 10^{10} \Omega$. Ως εκ τούτου φανερώνεται η απουσία επίδρασης του επιφανειακού δυναμικού στο κάτω μέρος του πολυμερικού ηλεκτρολύτη και το αγωγίμο κανάλι δεν σχηματίζεται.

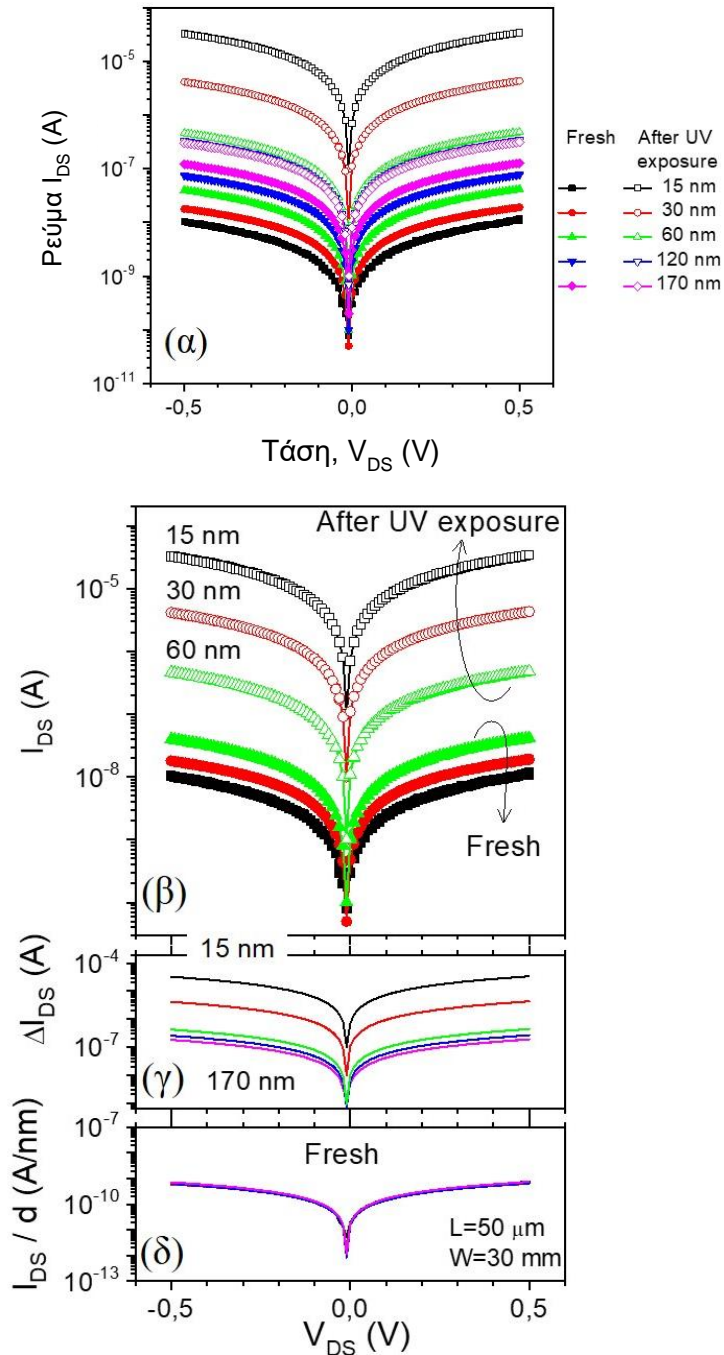


Εικόνα 8.14 Γραφική παράσταση της επιφανειακής τάσης R_{st} συναρτήσει του χρόνου μετά την ακτινοβόληση διατάξεων PP+PTS με πάχη παρεμβαλλόμενου PMMA 0, 20, 40nm. Στο ένθετο γράφημα είναι απευθείας οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης των τριών διατάξεων μετρημένες επτά μέρες μετά την ακτινοβόληση για σύγκριση.

8.5.6 Επίδραση του πάχους του υμενίου P3HT στην αγωγιμότητα

Ο επόμενος παράγοντας που εξετάζεται και μπορεί να επηρεάσει τη αγωγιμότητα της διάταξης είναι το πάχος του πολυμερικού ημιαγωγού. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν διατάξεις όπου το πάχος του υμενίου του P3HT κυμαίνεται από 15 έως 170 nm και εναποτίθεται σε τροποποιημένα με πλάσμα $O_2/HMDS$ ηλεκτρόδια ITO. Όλες οι διατάξεις χρησιμοποιούν ηλεκτρολυτικό υμένιο PMMA-(TPS-SbF₆), χωρίς υμένιο PMMA να παρεμβάλλεται μεταξύ ημιαγωγού και πολυμερικού ηλεκτρολύτη.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 8.15α, όλες οι ακτινοβολημένες διατάξεις (οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν επτά μέρες μετά) παρουσιάζουν αυξημένη αγωγιμότητα συγκρινόμενες με τις μη ακτινοβολημένες διατάξεις. Η ενίσχυση της αγωγιμότητας παρουσιάζεται να είναι πολύ ευαίσθητη ως προς το πάχος του ημιαγωγού, όπως θα αναμένονταν, σύμφωνα με όσα έχουν περιγραφεί παραπάνω, και τείνει προς μια τιμή κόρου για πάχη ημιαγωγού μεγαλύτερα από 60 nm.



Εικόνα 8.15 (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες I_{DS} - V_{DS} διατάξεων PP+PTS για πάχη υμενίου P3HT από 15–170 nm, χωρίς παρεμβαλλόμενο υμένιο PMMA και πολυμερικό ηλεκτρολύτη PMMA-(TPS-SbF₆) σε ηλεκτρόδια ITO. (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες I_{DS} - V_{DS} πριν και μετά την ακτινοβόληση για πάχη P3HT 15, 30, 60 nm. (γ) Γραφική παράσταση ΔI_{DS} - V_{DS} ($\Delta I_{DS} = I_{DS}(\text{after UV}) - I_{DS}(\text{fresh})$), και (δ) γραφική παράσταση I_{DS}/d - V_{DS} πριν την ακτινοβόληση για πάχη $15 \leq d \leq 170$ nm.

Η αγωγιμότητα (σ_0) εξάγεται από τις χαρακτηριστικές καμπύλες I_{DS} - V_{DS} . Για τις μη ακτινοβολημένες διατάξεις η τιμή που προκύπτει είναι περίπου $2,1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ ενώ σημειώνεται και η πάρα πολύ καλή υπέρθεση των καμπυλών $(I_{DS}/d) - V_{DS}$ στη γραφική παράσταση της εικόνας 8.15δ. Η αντίστοιχη τιμή της επιφανειακής αντίστασης (που αναφέρεται στον όγκο του υλικού, $R_{sb} = 1/(\sigma_0 d)$) συναρτήσει του πάχους, d , φαίνεται στην εικόνα 8.16β (ανοιχτοί κύκλοι). Ενδιαφέρον παρουσιάζει

ότι ο λόγος των ρευμάτων (για δεδομένο V_{DS}) των ακτινοβολημένων διατάξεων σχετίζεται με τον κύβο του αντίστροφου λόγου των παχών, d , δηλαδή $\frac{I_{DS,j}}{I_{DS,i}} = (d_j/d_i)^3$ με $i, j = 15, 30, 60\text{nm}$. Συνεπώς, οι καμπύλες $(I_{DS} \times d^3) - V_{DS}$ συμπίπτουν επακριβώς και το ρεύμα πηγής-απαγωγού μπορεί να εκφραστεί ως $I_{DS} = (A/d^3)V_{DS}$, για $d \leq 60\text{nm}$, όπου A είναι μια σταθερά αναλογίας των διαστάσεων W, L της διάταξης. Το εύρημα αυτό είναι ενδιαφέρον γιατί μπορεί να εκτιμηθεί το μέγεθος της κάμψης της ζώνης HOMO (αψ, εικόνα 8.16α). Αυτό δεν ισχύει για πάχη μεγαλύτερα από 60nm, το οποίο είναι ένδειξη της συνεισφοράς του ρεύματος I_{DS} , που μπορεί να αποδοθεί στον όγκο του υλικού (bulk), $I_{DS,b} = \left(\frac{V_{DS}}{R_{sb}}\right)\left(\frac{W}{L}\right)$. Το I_{DS} μπορεί τότε να εκφραστεί ως άθροισμα των δύο συνιστωσών ρευμάτων, $I_{DS,b}$ και $I_{DS,c}$ όπου, το τελευταίο αντιστοιχεί το ρεύμα του καναλιού που δίνεται από $(A/d^3)V_{DS}$. Αν θεωρηθεί το κύκλωμα ως παράλληλα συνδεδεμένους αντιστάτες τότε προκύπτει:

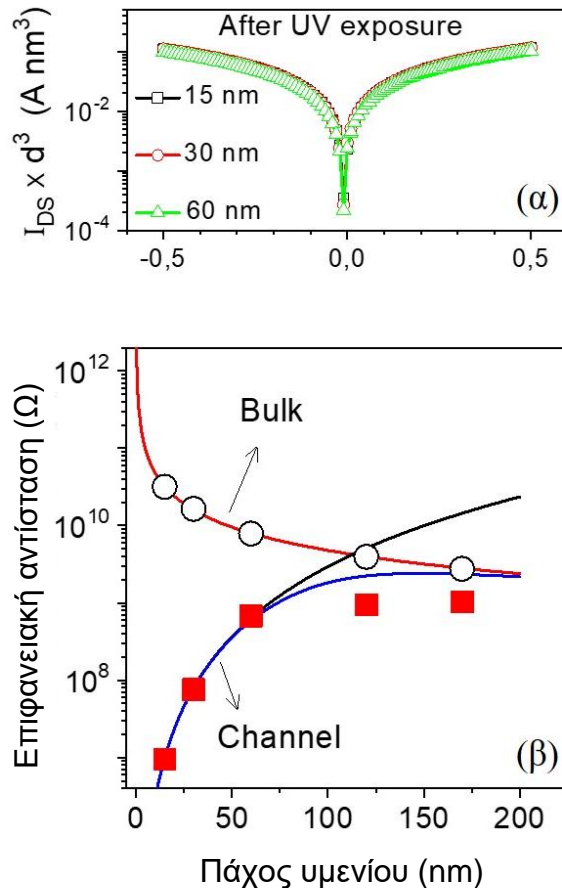
$$I_{DS} = \left(\frac{W}{L}\right)(V_{DS}/R_{st}) \quad (8.5)$$

$$\text{με } R_{st} = \frac{R_{sc} \cdot R_{sb}}{R_{sc} + R_{sb}} \quad (8.6)$$

όπου, R_{sc} είναι η επιφανειακή αντίσταση του καναλιού και $R_{sc} = d/B$, όπου B μια σταθερά ανεξάρτητη των W, L . Ακολουθώντας την παραδοχή κλιμακωτού καναλιού (gradual channel approximation) που εφαρμόζεται στις διατάξεις τρανζίστορ επίδρασης πεδίου η επιφανειακή αντίσταση του καναλιού θα ισούται με:

$$R_{sc} = 1/\mu_p C_{DL} V_p \quad (8.7)$$

με μ_p την ευκινησία των οπών. Στην εικόνα 8.16β παρουσιάζεται η παραπάνω προσέγγιση όπου η R_{st} είναι συνάρτηση του πάχους του P3HT των ακτινοβολημένων διατάξεων. Οι προσομοιώσεις των καμπυλών $R_{sc} - d$ και $R_{st} - d$, όπου χρησιμοποιήθηκε μόνο μία ελεύθερη παράμετρος ($B = 3,4 \times 10^{-4} \text{ nm}^3 \Omega^{-1}$) βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Γίνεται φανερό ότι η R_{st} αυξάνει με το πάχος και τείνει στην R_{sb} όταν το πάχος του P3HT γίνεται μεγαλύτερο από το πάχος απογύμνωσης W_d και κάτω από αυτές τις συνθήκες το ηλεκτρικό πεδίο που παράγεται από το οξειδωμένο P3HT τείνει στο μηδέν στη διεπιφάνεια P3HT/PMMA(TPS-SbF₆).



Εικόνα 8.16 (α) $I_{DS} \times d^3 - V_{DS}$ χαρακτηριστικές καμπύλες μετά την ακτινοβολήση για πάχη $15 \leq d \leq 60$ nm. (β) Πειραματικά σημεία της τιμής R_{sb} (ανοιχτοί μαύροι κύκλοι) και η τιμή R_{st} (γεμάτα κόκκινο τετράγωνο) συναρτήσεως του πάχους του υμενίου P3HT, όπως εξήχθησαν από τις $I_{DS}-V_{DS}$ χαρακτηριστικές καμπύλες μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων διατάξεων αντίστοιχα. Η κόκκινη, η μαύρη και η μπλέ γραμμή δείχνουν τις προσομοιωμένες τιμές των R_{sb} , R_{sc} , και R_{st} , αντίστοιχα. Όλες οι μετρήσεις ρεύματος πραγματοποιήθηκαν 7 μέρες μετά την ακτινοβολήση.

Τα παραπάνω αποτελέσματα συνηγορούν στο ότι μια p-νοθευμένη περιοχή του P3HT εκτείνεται σημαντικά στον όγκο του υλικού με ένα ενεργό πάχος απογύμνωσης περίπου 60 nm για τις διατάξεις που διερευνήθηκαν με ηλεκτρόδιο τροποποιημένου ITO σε επαφή με το P3HT. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται επίσης σε καλή συμφωνία με το αποτέλεσμα της αναφοράς [17] όπου βρίσκεται πάχος απογύμνωσης (≈ 40 nm) για ηλεκτρόδια ITO τροποποιημένα με πλάσμα O₂ και μετρήθηκε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, UPS).

Τέλος, χρειάζεται να τονιστεί ότι, σε συμφωνία με τα παραπάνω, σε διατάξεις OFET (top gate – bottom contact), κάτω από συνθήκες μη μηδενικού δυναμικού στην επιφάνεια οργανικών ημιαγωγών (p-τύπου ή n-τύπου) αναμένεται ένα ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής και απαγωγού ακόμα και με μηδενικό δυναμικό στην πύλη. Αυτό το, σταθερής κατάστασης, ρεύμα μπορεί να εξαλειφθεί με αύξηση του πάχους του ημιαγωγού λαμβάνοντας όμως υπόψη το κόστος, ότι θα επηρεαστεί αρνητικά η

έγχυση και εξαγωγή φορέων από τα ηλεκτρόδια πηγής και απαγωγού αντίστοιχα και κατά συνέπεια η απόδοση της διάταξης.

8.6 Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο της διατριβής, κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ηλεκτρονικές διατάξεις δύο τερματικών όπου χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες, PMMA-(TPS-PFOS), PMMA-(TPS-SbF₆) και PMMA-([BMIM][TCM]) πάνω από τον οργανικό ημιαγωγό P3HT. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης, δύο διαφορετικά υλικά ως ηλεκτρόδια πηγής – απαγωγού, Au και ITO, στα οποία πραγματοποιήθηκαν κατεργασίες τροποποίησης επιφάνειας για να μελετηθεί η επίδρασή τους στη λειτουργία των διατάξεων.

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάστηκαν πειραματικές αποδείξεις για την παρουσία ηλεκτροστατικού πεδίου στην επιφάνεια λεπτών υμενίων P3HT όταν αυτό εναποτίθεται πάνω σε μεταλλικά ηλεκτρόδια. Αποδείχτηκε ότι η ένταση (ή παρουσία) αυτού του ηλεκτροστατικού πεδίου εξαρτάται σημαντικά από το πάχος του υμενίου P3HT, το υλικό του μεταλλικού ηλεκτροδίου καθώς και την επιφανειακή κατεργασία που μπορεί να έχει υποστεί.

Όταν τοποθετήθηκε πολυμερικός ηλεκτρολύτης πάνω από τον ημιαγωγό, δείχτηκε ότι η παρουσία του ηλεκτροστατικού πεδίου που προκύπτει από την επαφή μετάλλου/ημιαγωγού μπορεί να έλξει τα ανιόντα και παράλληλα να απωθήσει τα κατιόντα του ηλεκτρολύτη ενισχύοντας με αυτό τον μηχανισμό την αγωγιμότητας του ημιαγωγού και ενισχύοντας την έγχυση οπών από το ηλεκτρόδιο. Οι οπές που εγχέονται εξαιτίας του αρνητικού φορτίου των ανιόντων κοντά στην επιφάνεια του ημιαγωγού σχηματίζουν ένα λεπτό αγωγίμο κανάλι μεταξύ πηγής-απαγωγού, όπως συμβαίνει στα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, χωρίς όμως τη χρήση ηλεκτροδίου πύλης. Η αγωγιμότητα των διατάξεων είναι τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα δείγματα αναφοράς. Στο εύρος των τάσεων V_{DS} που εφαρμόστηκαν στα πειράματα, οι χαρακτηριστικές καμπύλες $I_{DS} - V_{DS}$ είναι σχεδόν γραμμικές και εξαρτώνται όχι μόνο από το συνδυασμό ηλεκτροδίου/ημιαγωγού αλλά και από την ιοντική αγωγιμότητα του πολυμερικού ηλεκτρολύτη.

Τα πειράματα έδειξαν ότι η αγωγιμότητα των διατάξεων είναι αντιστρόφως ανάλογη του κύβου του πάχους και ότι το πλάτος της ζώνης απογύμνωσης του ημιαγωγού μπορεί να φτάσει και τα 60 nm στον όγκο του υλικού, ανάλογα με τα ενεργειακά χαρακτηριστικά του μετάλλου-ημιαγωγού (υλικό ηλεκτροδίου, τροποποίηση επιφάνειας).

Συνολικά, τα συμπεράσματα της παρούσας πειραματικής μελέτης προσφέρουν στοιχεία για την καλύτερη κατανόηση των φαινομένων που σχετίζονται με την επαφή

μετάλλου/ημιαγωγού, η οποία είναι κρίσιμης σημασίας για τις οργανικές ηλεκτρονικές διατάξεις και ιδιαίτερο ζήτημα για τα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου και την απόδοσή τους. Επίσης, η ιδιότητα των συγκεκριμένων διατάξεων ως προς την σημαντική αύξηση της αγωγιμότητας τους υπό συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να εξεταστεί για διάφορες εφαρμογές, όπως η ανίχνευση ακτινοβολίας, ο χαρακτηρισμός ιοντικών ειδών (πχ, συγκέντρωση, ευκινησία ιόντων) και τον προσδιορισμό του πλάτους της ζώνης απογύμνωσης για διάφορους συνδυασμούς οργανικών ημιαγωγών/ηλεκτροδίων.

8.7 Βιβλιογραφία

- [1] Fahlman M, Fabiano S, Gueskine V, Simon D, Berggren M, Crispin X. "Interfaces in organic electronics". *Nature Reviews Materials*. 2019;4:627-650.
- [2] Koch N. "Electronic structure of interfaces with conjugated organic materials". *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*. 2012;6:277-293.
- [3] Natali D, Caironi M. "Charge injection in solution-processed organic field-effect transistors: Physics, models and characterization methods". *Advanced Materials*. 2012;24:1357-1387.
- [4] Xu Y, Sun H, Noh Y-y. "Schottky Barrier in Organic Transistors". 2017;XX:1-12.
- [5] Zhang Z, Yates J T. "Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces". *Chemical Reviews*. 2012;112:5520-5551.
- [6] Tengstedt C, Osikowicz W, Salaneck W R, Parker I D, Hsu C H, Fahlman M. "Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces". *Applied Physics Letters*. 2006;88:1-3.
- [7] Bao Q, Fabiano S, Andersson M, Braun S, Sun Z, Crispin X, et al. "Energy Level Bending in Ultrathin Polymer Layers Obtained through Langmuir-Shäfer Deposition". *Advanced Functional Materials*. 2016;26:1077-1084.
- [8] Braun S, Salaneck W R, Fahlman M. "Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces". *Advanced Materials*. 2009;21:1450-1472.
- [9] Crispin A, Crispin X, Fahlman M, Berggren M, Salaneck W R. "Transition between energy level alignment regimes at a low band gap polymer-electrode interfaces". *Applied Physics Letters*. 2006;89.
- [10] Hwang J, Wan A, Kahn A. "Energetics of metal-organic interfaces: New experiments and assessment of the field". *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009;64:1-31.
- [11] Ishii H, Hayashi N, Ito E, Washizu Y, Sugi K, Kimura Y, et al. "Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: Examination of fermi level alignment". *Physica Status Solidi (A) Applied Research*. 2004;201:1075-1094.
- [12] Mao H Y, Bussolotti F, Qi D C, Wang R, Kera S, Ueno N, et al. "Mechanism of the Fermi level pinning at organic donor-acceptor heterojunction interfaces". *Organic Electronics*. 2011;12:534-540.
- [13] Shallcross R C, Stubhan T, Ratcliff E L, Kahn A, Brabec C J, Armstrong N R. "Quantifying the extent of contact doping at the interface between high work function electrical contacts and poly(3-hexylthiophene) (P3HT)". *Journal of Physical Chemistry Letters*. 2015;6:1303-1309.
- [14] Wenderott J K, Green P F. "Self-Assembled Monolayers at the Conjugated Polymer/Electrode Interface: Implications for Charge Transport and Band-Bending Behavior". *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2018;10:21458-21465.
- [15] Khim D, Baeg K J, Caironi M, Liu C, Xu Y, Kim D Y, et al. "Control of ambipolar and unipolar transport in organic transistors by selective inkjet-printed chemical doping for high

- performance complementary circuits". *Advanced Functional Materials*. 2014;24:6252-6261.
- [16] Lange I, Blakesley J C, Frisch J, Vollmer A, Koch N, Neher D. "Band bending in conjugated polymer layers". *Physical Review Letters*. 2011;106:1-4.
- [17] Schneider M, Wagenpfahl A, Deibel C, Dyakonov V, Schöll A, Reinert F. "Band bending at the P3HT/ITO interface studied by photoelectron spectroscopy". *Organic Electronics*. 2014;15:1552-1556.
- [18] Wenderott J K, Dong B X, Green P F. "Band bending in conjugated polymer films: Role of morphology and implications for bulk charge transport characteristics". *Journal of Materials Chemistry C*. 2017;5:7446-7451.
- [19] Bässler H. "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study". *Physica Status Solidi (B)*. 1993;175:15-56.
- [20] Blakesley J C, Greenham N C. "Charge transfer at polymer-electrode interfaces: The effect of energetic disorder and thermal injection on band bending and open-circuit voltage". *Journal of Applied Physics*. 2009;106:1-8.
- [21] Oehzelt M, Koch N, Heimel G. "Organic semiconductor density of states controls the energy level alignment at electrode interfaces". *Nature Communications*. 2014;5:1-8.
- [22] Sueyoshi T, Fukagawa H, Ono M, Kera S, Ueno N. "Low-density band-gap states in pentacene thin films probed with ultrahigh-sensitivity ultraviolet photoelectron spectroscopy". *Applied Physics Letters*. 2009;95:3-6.
- [23] Mankel E, Hein C, Kühn M, Mayer T. "Electric potential distributions in space charge regions of molecular organic adsorbates using a simplified distributed states model". *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2014;211:2040-2048.
- [24] Paasch G, Peisert H, Knupfer M, Fink J, Scheinert S. "Mixing of interface dipole and band bending at organic/metal interfaces in the case of exponentially distributed transport states". *Journal of Applied Physics*. 2003;93:6084-6089.
- [25] Simmons J G. "Theory of metallic contacts on high resistivity solids-I. Shallow traps". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1971;32:1987-1999.
- [26] Chkoda L, Heske C, Sokolowski M, Umbach E, Steuber F, Staudigel J, et al. "Work function of ITO substrates and band-offsets at the TPD/ITO interface determined by photoelectron spectroscopy". *Synthetic Metals*. 2000;111:315-319.
- [27] De Boer B, Hadipour A, Mandoc M M, Van Woudenberg T, Blom P W M. "Tuning of metal work functions with self-assembled monolayers". *Advanced Materials*. 2005;17:621-625.
- [28] Hsiao C C, Chang C H, Hung M C, Yang N J, Chen S A. "Self-assembled monolayer modification of indium tin oxide anode surface for polymer light-emitting diodes with poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4- phenylene vinylene] for high performance". *Applied Physics Letters*. 2005;86:1-3.
- [29] Jimison L H, Himmelberger S, Duong D T, Rivnay J, Toney M F, Salleo A. "Vertical confinement and interface effects on the microstructure and charge transport of P3HT thin films". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2013;51:611-620.
- [30] Kim J S, Park J H, Lee J H, Jo J, Kim D Y, Cho K. "Control of the electrode work function and active layer morphology via surface modification of indium tin oxide for high efficiency organic photovoltaics". *Applied Physics Letters*. 2007;91:1-4.
- [31] Rentenberger S, Vollmer A, Zojer E, Schennach R, Koch N. "UV/ozone treated Au for air-stable, low hole injection barrier electrodes in organic electronics". *Journal of Applied Physics*. 2006;100.
- [32] Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, Nielsen M M, Bechgaard K, Langeveld-Voss B M W, et al. "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers". *Nature*. 1999;401:685-688.

- [33] Sugiyama K, Ishii H, Ouchi Y, Seki K. "Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies". *Journal of Applied Physics*. 2000;87:295-298.
- [34] Stadlober B, Haas U, Gold H, Haase A, Jakopic G, Leising G, et al. "Orders-of-magnitude reduction of the contact resistance in short-channel hot embossed organic thin film transistors by oxidative treatment of Au-electrodes". *Advanced Functional Materials*. 2007;17:2687-2692.
- [35] Tamarasari P, Ramaprabhu S. "Stretchable supercapacitors based on highly stretchable ionic liquid incorporated polymer electrolyte". *Materials Chemistry and Physics*. 2014;148:48-56.
- [36] Stallina P, Gomes H L. "Metal contacts in thin-film transistors". *Organic Electronics*. 2007;8:300-304.

Κεφάλαιο 9

Κατασκευή και μελέτη διατάξεων OFET για ανίχνευση ακτινοβολίας

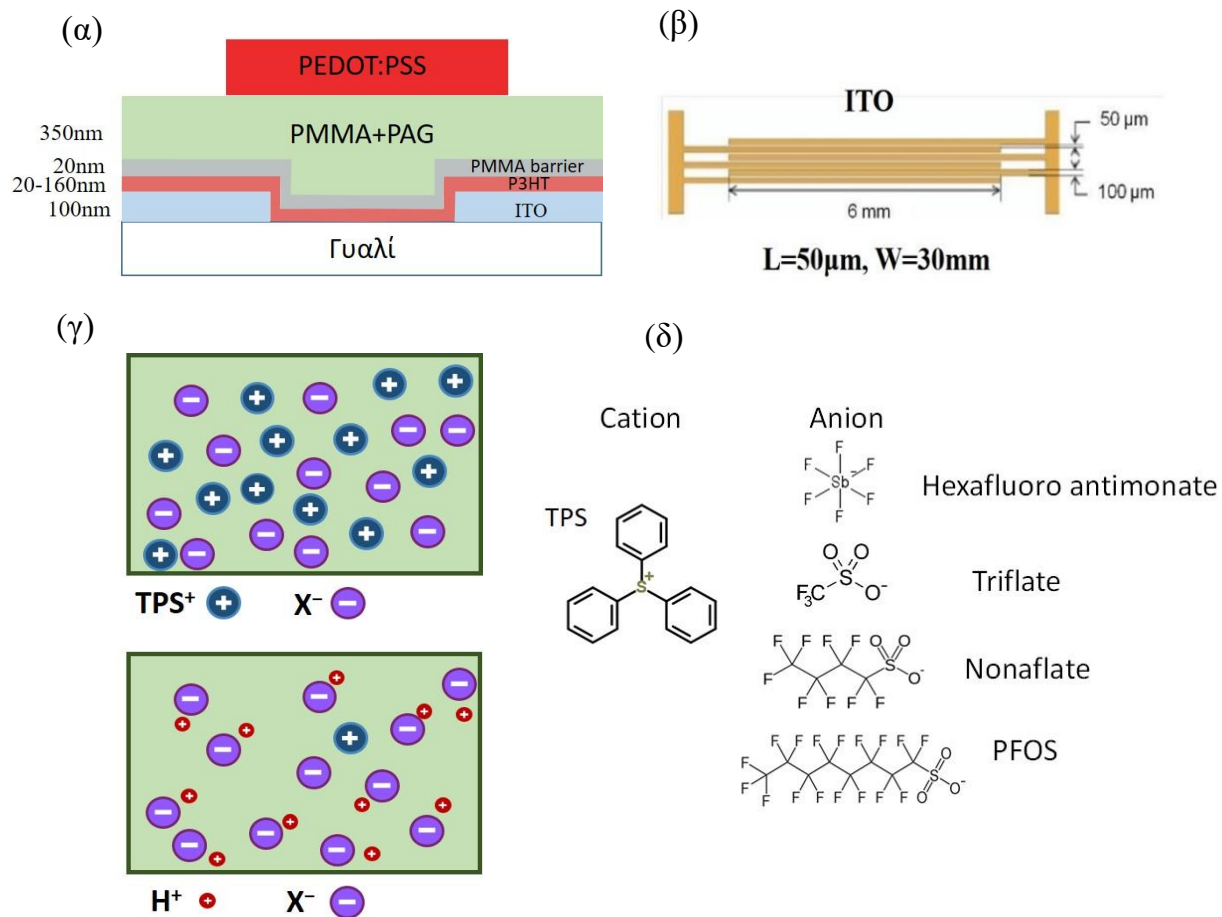
9.1 Περίληψη

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η εφαρμογή των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου, TPS^+X^- , ενσωματωμένων σε πολυμερικό διηλεκτρικό πύλης πολυ-μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, PMMA, που είναι μέρος οργανικών τρανζίστορ λεπτών υμενίων. Τα άλατα χρησιμοποιούνται για την επιτόπια (in situ) παραγωγή ευκίνητων ιόντων στο διηλεκτρικό στρώμα και εξετάζεται η χρήση των διατάξεων για εφαρμογές που βασίζονται στη διαμόρφωση του ρεύματος με τη βοήθεια των ευκίνητων ιόντων του διηλεκτρικού. Όπως φάνηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, η ακτινοβολήση των αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου ενσωματωμένων σε διηλεκτρικό PMMA δύναται, υπό προϋποθέσεις, να παράξει εκτός από ευκίνητα κατιόντα H^+ και ευκίνητα ανιόντα τα οποία είναι ιδιαιτέρως χρήσιμα σε συνδυασμό με τον p-τύπου οργανικό ημιαγωγό P3HT. Στα οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων η κίνηση των ιόντων του ηλεκτρολύτη γίνεται με εφαρμογή τάσης στο ηλεκτρόδιο πύλης η οποία εξαναγκάζει τα ιόντα να μετατοπιστούν ανάλογα με το ηλεκτρικό τους φορτίο, είτε προς τη διεπιφάνεια ημιαγωγού/διηλεκτρικού είτε προς τη διεπιφάνεια διηλεκτρικού/πύλης. Η διαμόρφωση του ρεύματος απαγωγού (I_{DS}) που επιτυγχάνεται φτάνει τις τρεις τάξεις μεγέθους για εφαρμοζόμενες τάσεις -1V μεταξύ πηγής-απαγωγού (V_{DS}) και από -5V έως -20V για τάση πύλης (V_{GS}). Διερευνάται, επίσης, η βελτιστοποίηση των διατάξεων μέσω της συσχέτισης του μεγέθους του ανιόντος που χρησιμοποιείται κάθε φορά με τη δυνατότητα διαμόρφωσης του ρεύματος I_{DS} , καθώς, και η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτωσης της πολυμερικής μήτρας στην ευκινησία των ανιόντων. Δείχνεται ότι με την αποκοπή της τάσης πύλης το τρανζίστορ εμφανίζει φαινόμενα μνήμης παραμένοντας σε κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας για κάποια από τα άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου και προσαρμόζοντας τα βήματα κατασκευής της διάταξης (π.χ. πάχη υμενίων, θερμοκρασίες ανόπτωσης) σε συνδυασμό με την επιλογή κατάλληλων αλάτων τριφαινυλοσουλφωνίου τα χαρακτηριστικά της διάταξης μπορούν να ρυθμιστούν κατάλληλα για εφαρμογές ανίχνευσης ακτινοβολίας και εφαρμογές μνήμης. Τέλος, όλες οι διεργασίες πραγματοποιούνται από διάλυμα, γεγονός που καθιστά τη συγκεκριμένη προσέγγιση ελκτική για εφαρμογή σε μεθόδους κατασκευής μεγάλης επιφάνειας (large area manufacturing).

9.2 Εισαγωγή

Σημαντικό μέρος της έρευνας που πραγματοποιείται στον τομέα των οργανικών τρανζίστορ αφορά σε νέα ηλεκτρολυτικά διηλεκτρικά υλικά αλλά και νέες στρατηγικές εφαρμογής τους [1-3]. Το κύριο κίνητρο πίσω από αυτήν την έρευνα είναι ότι η τιμή της χωρητικότητας των ηλεκτρολυτικών διηλεκτρικών μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη από τα ευρέως εμπορικά διαθέσιμα διηλεκτρικά χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς, όπως το PMMA ($k=3,2-3,5$) αλλά ακόμα και από υλικά υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (high-k υλικά). Σημαντικό πλεονέκτημα των ηλεκτρολυτικών διηλεκτρικών είναι, επίσης, η χαμηλή τάση λειτουργίας των διατάξεων που τα ενσωματώνουν η οποία μπορεί να είναι χαμηλή έως και 1V, καθώς και ότι, τις περισσότερες φορές είναι δυνατή η επεξεργασία τους από διάλυμα. Οι υψηλές τιμές χωρητικότητας και η χαμηλή τάση λειτουργίας επιτυγχάνονται μέσω της διάστασης ιοντικών χημικών οντοτήτων που βρίσκονται στο διηλεκτρικό υμένιο, κατά την εφαρμογή τάσης, και του σχηματισμού των ηλεκτρικών διπλοστοιβάδων στις διεπιφάνειες του διηλεκτρικού. Η επιτυχημένη ενσωμάτωση ηλεκτρολυτικών διηλεκτρικών σε οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων μπορεί να οδηγήσει σε διατάξεις χαμηλής κατανάλωσης, παράγοντα κρίσιμο για την εμπορευματοποίηση οργανικών ηλεκτρονικών διατάξεων [4].

Σε αυτό το κεφάλαιο κατασκευάζεται και μελετάται η δομή οργανικού τρανζίστορ λεπτών υμενίων που βασίζονται στη δομή MIS που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 7. Χρησιμοποιώντας τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των διατάξεων MIS και εξετάζοντας περαιτέρω την μετατόπιση των ανιόντων, μελετάται η επίδρασή τους στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων οργανικών τρανζίστορ λεπτών υμενίων. Η πολυμερική μήτρα του διηλεκτρικού αποτελείται από PMMA στην οποία, κάθε φορά ενσωματώνεται διαφορετικό άλας φωτοπαραγωγού οξέος (PAG). Συνολικά, χρησιμοποιούνται τέσσερα διαφορετικά άλατα φωτοπαραγωγών οξέος και μελετάται η επίδρασή τους στα χαρακτηριστικά της διάταξης μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία της φασματικής περιοχής των 254 nm. Σε πρώτη φάση οι διατάξεις ακτινοβολούνται με δόση που μετατρέπει το σύνολο του άλατος σε οξύ και συγκρίνονται τα χαρακτηριστικά του κάθε άλατος. Στη συνέχεια επιλέγεται το άλας PAG με τα πιο πρόσφορα χαρακτηριστικά για τις εφαρμογές που ερευνώνται και οι διατάξεις ακτινοβολούνται σταδιακά μέχρι την πλήρη μετατροπή του άλατος σε οξύ. Παράλληλα μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης του διηλεκτρικού στο ρεύμα I_{DS} των διατάξεων, όπου η συσχέτισή της με την ευκινησία των ανιόντων γίνεται εμφανής. Τα αποτελέσματα υποστηρίζονται από πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, όπου εμφανίζεται η συσχέτιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του σύνθετου διηλεκτρικού με την ευκινησία των ανιόντων στην πολυμερική μήτρα. Για την επιλογή του βέλτιστου από πλευράς επίδρασης στο τρανζίστορ άλατος φωτοπαραγωγού οξέος μελετάται, επίσης, και η συγκέντρωσή του στην πολυμερική μήτρα.



Εικόνα 9.1 (α) Δομή οργανικού τρανζίστορ λεπτών υμενίων, κάτω επαφής- επάνω πύλης (top gate-bottom contact), (β) Κάτοψη των ηλεκτροδίων ITO με σημειωμένες τις διαστάσεις τους, (γ) το διηλεκτρικό υμένιο πριν (επάνω) και μετά(κάτω) την ακτινοβολήση, όπου X⁻ ένα από τα ανιόντα και (δ) το κατιόν του άλατος PAG και τα τέσσερα διαφορετικά ανιόντα που χρησιμοποιήθηκαν.

Ο οργανικός ημιαγωγός που χρησιμοποιήθηκε είναι το P3HT, τα ηλεκτρόδια πηγής/απαγωγού αποτελούνται από ITO και βρίσκονται στο κάτω μέρος της διάταξης (bottom contact) ενώ η πύλη στο πάνω μέρος (top gate), συνολικά δηλαδή η δομή του τρανζίστορ είναι της αρχιτεκτονικής top gate-bottom contact, όπως φαίνεται στην εικόνα 9.1α. Ενώ και τα δύο είδη ιόντων που υπάρχουν στο διηλεκτρικό επηρεάζουν τη λειτουργία της διάταξης, η εκδήλωση της συμπεριφοράς τους γίνεται με διαφορετικό τρόπο και εξαρτάται από παραμέτρους όπως η ευκινησία τους ή η δυνατότητα διεϊσδυσής τους στο στρώμα του ημιαγωγού. Η παρουσία υστέρησης στις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης είναι ένα τυπικό φαινόμενο που παρουσιάζεται σε τρανζίστορ με ευκίνητα ιόντα [5-8]. Τα χαρακτηριστικά της υστέρησης, όπως η φορά και το μέγεθος παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για το συνολικό μηχανισμό λειτουργίας της διάταξης και ως ένδειξη για το τι μπορεί να αναμένεται από το συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό σύστημα. Ένα λιγότερο συχνό φαινόμενο, χαρακτηριστικό όμως σε ηλεκτρολυτικά τρανζίστορ, είναι η μετατόπιση των χαρακτηριστικών καμπυλών $I_{DS}-V_{GS}$ προς υψηλότερα ρεύματα μετά από

διαδοχικές μετρήσεις. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να προκύψει είτε από τη μόνιμη μετατόπιση των ανιόντων προς τη διεπιφάνεια διηλεκτρικού/ημιαγωγού, από την παγίδευση πρωτονίων στη διεπιφάνεια διηλεκτρικού/πύλης ή τέλος από τη διείσδυση ανιόντων στον οργανικό ημιαγωγό. Παρότι η ακριβής ταυτοποίηση του μηχανισμού είναι εξαιρετικά δύσκολη και βιβλιογραφικά παραμένει ανοιχτό ζήτημα, ιδιαίτερα μεταξύ των περιπτώσεων διείσδυσης των ιόντων στον ημιαγωγό ή τη δημιουργία ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, δίνεται αρκετή σημασία στην πληρέστερη κατανόηση και εξήγηση των φαινομένων που εμφανίζονται, καθώς έχει μεγάλη αξία για την περαιτέρω ανάπτυξη των υλικών και τη βελτιστοποίηση των διατάξεων. Πέρα από τη χρήση διαφορετικών φωτοπαραγωγών οξέος, μελετάται και η επίδραση του πάχους του ημιαγωγίμου υμενίου στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά.

Από τη μελέτη προκύπτει ότι τα ανιόντα των φωτοπαραγωγών οξέος μετατοπίζονται με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου από την πύλη της διάταξης, αφού έχουν εκτεθεί σε ακτινοβολία ώστε να παραχθεί το οξύ τύπου Brønsted, ενώ πριν την ακτινοβολία και τα δύο ιοντικά είδη είναι πρακτικά ακίνητα. Συμπεραίνεται ότι τα ανιόντα που έχουν ενσωματωθεί στο διηλεκτρικό παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τη δυνατότητα διαμόρφωσης του ρεύματος I_{DS} , όπως καταγράφεται από μετρήσεις ρεύματος-χρόνου και χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς του τρανζίστορ, και ότι η δυνατότητα αυτή συσχετίζεται με το μέγεθος του ανιόντος. Βρίσκεται επίσης, ότι ευκινησία των ανιόντων επηρεάζεται σημαντικά και από τη θερμική κατεργασία του διηλεκτρικού υμενίου που έχει προηγηθεί. Τέλος, μέσω της μελέτης της σταδιακής ακτινοβολίας των διατάξεων και της συγκέντρωσης του φωτοπαραγωγού άλατος, εξετάζεται η δυνατότητα χρήσης των διατάξεων σε εφαρμογές ανίχνευσης ακτινοβολίας.

9.3 Διεργασία κατασκευής των διατάξεων και πειραματικές μετρήσεις

Για την κατασκευή των διατάξεων OFET χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα που αγοράστηκαν από την εταιρία Ossila Inc. (βλ. κεφάλαιο 4). Τα υποστρώματα αποτελούνται από γυαλί με επικάλυψη από χαλαζία (quartz) πάχους 20nm πάνω στον οποίο έχουν εναποτεθεί αλληλεπικαλυπτόμενα (interdigitated) ηλεκτρόδια πηγής-απαγωγού με $\frac{W}{L} = 600$ από οξειδίο ινδίου-κασσιτέρου (ITO). Η επικάλυψη με χαλαζία επιτρέπει τη χρήση μονοστρωματικών υμενίων (Self-Assembled Monolayers, SAM's) τα οποία έχει βρεθεί ότι μπορούν να ενισχύσουν την έγχυση φορτίου από τα ηλεκτρόδια καθώς και να βελτιώσουν τη μορφολογία του υμενίου ως προς τη μεταφορά φορτίου αλλά και την τραχύτητα της επιφάνειας [9].

Αρχικά, επιστρώνεται στο υπόστρωμα δια περιστροφής (spin coating) στις 2000 rpm για 30 sec ένα μονοστρωματικό υμένιο από διάλυμα HMDS, το οποίο ενισχύει την πρόσφυση του ημιαγωγού και βελτιώνει τη μικροδομή στη διεπιφάνεια. Ακολουθεί

η επίστρωση του οργανικού ημιαγωγού P3HT, και ελέγχοντας τη συγκέντρωση (5-15mg ml⁻¹) και την ταχύτητα περιστροφής κατά το spin coating κατασκευάζονται υμένια πάχους 20-160 nm. Ο διαλύτης επιλέγεται κάθε φορά ανάλογα με το πάχος που χρειάζεται να επιτευχθεί. Υψηλότερο σημείο ζέσης του διαλύτη ευνοεί τη δημιουργία λεπτότερων υμενίων και, αντίστροφα, χαμηλότερο σημείο ζέσης του διαλύτη ευνοεί τη δημιουργία υμενίων με μεγαλύτερο πάχος. Το 1, 2, 4-τριχλωροβενζόλιο (TCB) επιλέγεται για τα λεπτότερα υμένια καθώς έχει υψηλό σημείο ζέσης, 214 °C, ενώ το χλωροφόρμιο (CF), με σημείο ζέσης 61°C, επιλέγεται για τα πιο παχιά υμένια. Το πάχος των υμενίων προσδιορίζεται κάθε φορά με προφίλομετρία με το όργανο XP-2 της Ambios Technologies.

Στη συνέχεια επιστρώνεται ένα λεπτό υμένιο PMMA πάχους 20 nm (στρώμα αποκλεισμού) από διάλυμα PMMA 1 %_{w/w} με διαλύτη 4-μέθυλ-2-πεντανόνη (MIBK), εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά. Την εναπόθεση του ημιαγωγού και του στρώματος αποκλεισμού ακολουθεί ένα βήμα θερμικής ανόπτησης των υμενίων στους 130 °C για 5 λεπτά.

Το διηλεκτρικό υμένιο εναποτίθεται, επίσης, με περιστροφική επίστρωση από διάλυμα PMMA 7 %_{w/w} σε διαλύτη MIBK, στο οποίο προστίθεται κάθε φορά διαφορετικό άλας φωτοπαραγωγού οξέος μεταξύ των TPS-Nonaflate, TPS-SbF₆, TPS-Triflate και TPS-PFOS. Σημειώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των αλάτων είναι ισομοριακές, μεταξύ των διαλυμάτων, ώστε σε ίσες δόσεις ακτινοβολίας να παράγονται ίσες ποσότητες οξέος. Η συγκέντρωση που χρησιμοποιείται σαν αναφορά είναι αυτή του διαλύματος PMMA+TPS-Nonaflate και είναι 20 %_{w/w}, ως προς το βάρος του πολυμερούς, ενώ για τις υπόλοιπες υπολογίζεται η ποσότητα που χρειάζεται να προστεθεί ώστε να προκύπτουν ισομοριακές ποσότητες PAG στο διάλυμα και κατ' επέκταση στο τελικό διηλεκτρικό. Το τελικό πάχος κάθε φορά του διηλεκτρικού υμενίου που περιέχει τον φωτοπαραγωγό οξέος είναι περίπου 350nm. Η ανόπτηση του διηλεκτρικού υμενίου γίνεται μεταξύ των 80 °C και 130 °C για 5 λεπτά σε θερμαινόμενη πλάκα (πίνακας 9.1).

Πίνακας 9.1 Πίνακας των αλάτων PAG που χρησιμοποιήθηκαν, με τις κατά βάρος αναλογίες τους ως προς τη μάζα του πολυμερούς, το μοριακό τους βάρος και ο όγκος van der Waals των ανιόντων [10].

Φωτοπαραγωγός οξέος	Wt % (ως προς τη μάζα του πολυμερούς)	Μοριακό βάρος άλατος	Όγκος van Der Waals ανιόντων (Å ³)
TPS-nonaflate	20	562,47	118
TPS-antimonate	17,7	499,13	75
TPS-triflate	14,5	412,45	77
TPS-PFOS	27	762,58	253

Η έκθεση των δειγμάτων σε UV ακτινοβολία γίνεται σε λάμπα Xe-Hg μέσα από φίλτρο στα 254nm, και η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας προσδιορίστηκε με

ακτινομετρία σε $D = 6,7 \times 10^{-5} \text{ W/cm}^2$. Οι διατάξεις ακτινοβολήθηκαν για έως 200 s που συνεπάγεται μέγιστη δόση ακτινοβολήσης $13,4 \text{ mJ/cm}^2$. Μετά την έκθεση του διηλεκτρικού υμενίου εναποτίθεται με ρίψη σταγόνας εμπορικό διάλυμα PEDOT:PSS (PH1000) υψηλής αγωγιμότητας (1000S) ως ηλεκτρόδιο πύλης των τρανζίστορ και τα δείγματα τοποθετούνται σε κενό όλη τη νύχτα για την εξάτμιση του διαλύτη.

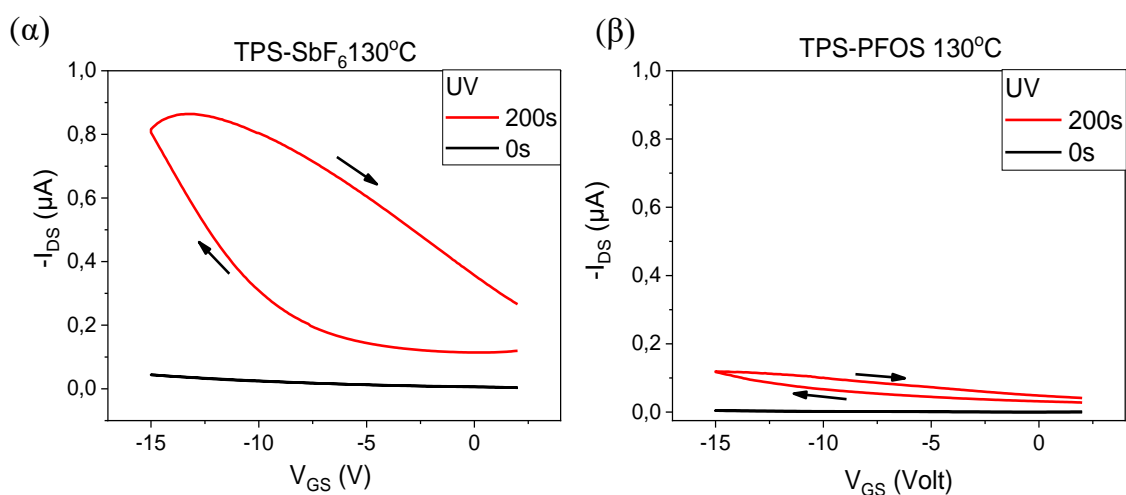
Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, T_g , του σύνθετου διηλεκτρικού χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διαμορφούμενης διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (temperature modulated differential scanning calorimetry, TMDCS). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στον Τομέα Φυσικοχημείας του INN σε συνεργασία με την Δρ. Κυριακή Παπαδοκωστάκη, Διευθύντρια Ερευνών, στο όργανο MDSC 2920 της TA instruments που διαθέτει το εργαστήριο. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής. Σε δισκίο πυριτίου 4 in προετοιμάστηκαν υμένια με το σύνθετο διηλεκτρικό στις ίδιες συνθήκες επίστρωσης και ανόπτησης με τις οποίες πραγματοποιήθηκαν για τις διατάξεις OFET. Στην συνέχεια το υμένιο αφαιρέθηκε μηχανικά (με απόξεση) από το δισκίδιο πυριτίου και ποσότητα γνωστής μάζας τοποθετήθηκε σε ειδικό καψίδιο για τη μέτρηση. Τα δείγματα μετρήθηκαν σε περιβάλλον αζώτου και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν 5°C/min εκκινώντας από τους 20°C μέχρι τους 170°C . Η διαμόρφωση του συνημιτονοειδούς θερμικού σήματος ήταν $\pm 0,80^\circ\text{C/min}$.

Οι διατάξεις χαρακτηρίστηκαν ηλεκτρικά με το πικοαμπερόμετρο HP4140B για τις χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς ($I_{DS} - V_{GS}$). Για τις μετρήσεις ρεύματος συναρτήσεως του χρόνου (I_{DS} vs time) χρησιμοποιήθηκε επίσης το HP4140A ως αμπερόμετρο και πηγή τάσης για το ηλεκτρόδιο πύλης, ενώ για την εφαρμογή τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής-απαγωγού χρησιμοποιήθηκε το όργανο Keithley 230 voltage source. Σε όλες τις περιπτώσεις, η καταγραφή των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε μέσω προσαρμοσμένου προγράμματος LAB VIEW.

9.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

Στην εικόνα 9.2 παρουσιάζονται οι τυπικές χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς ακτινοβολημένων και μη ακτινοβολημένων τρανζίστορ για δύο φωτοπαραγωγούς οξέος με μεγάλη διαφορά ως προς τα μεγέθη τους, TPS-SbF₆ και TPS-PFOS, για θερμοκρασία ανόπτησης τους 130°C . Τα μη ακτινοβολημένα τρανζίστορ δεν εμφανίζουν υστέρηση ενώ τα ακτινοβολημένα παρουσιάζουν υστέρηση, η φορά της οποίας καταδεικνύεται από τα βέλη. Η σάρωση του ηλεκτροδίου πύλης έγινε κυκλικά εκκινώντας από +2V έως -15V και πάλι πίσω με ρυθμό σάρωσης $0,5 \text{ V/s}$ και η τάση στο ηλεκτρόδιο απαγωγού ήταν -5V με το ηλεκτρόδιο πηγής να παραμένει γειωμένο. Όπως είναι αναμενόμενο για τρανζίστορ με p-τύπου οργανικό ημιαγωγό, η συσσώρευση φορτίου στο κανάλι γίνεται όταν το δυναμικό της πύλης αυξάνεται σε

περισσότερο αρνητικές τιμές με αποτέλεσμα την ενίσχυση του ρεύματος στον απαγωγό, I_{DS} .

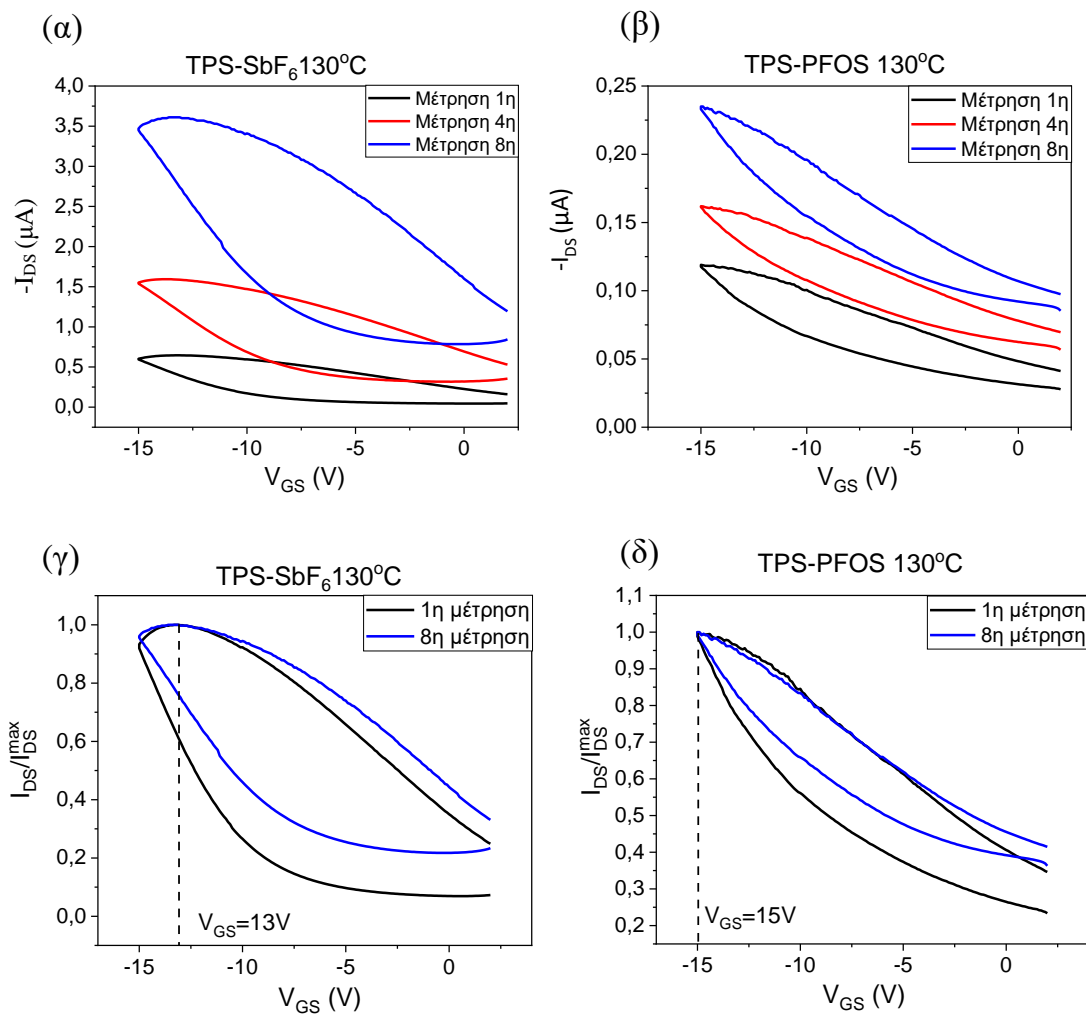


Εικόνα 9.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες μετάφορας των οργανικών τρανζίστορ μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων με τα άλατα (α) PMMA+TPS-SbF₆ και (β) TPS-PFOS, σε θερμοκρασία ανόπτησης 130 °C.

Η υστέρηση που παρατηρείται στα ακτινοβολημένα τρανζίστορ είναι ενδεικτική της παρουσίας των ευκίνητων ιόντων που παράγονται μέσω της απορρόφησης ακτινοβολίας από το άλας τριφαινυλοσουλφονίου, μιας φωτοχημικής διαδικασίας που έχει συζητηθεί εκτενώς στα προηγούμενα κεφάλαια. Συγκεκριμένα, για τις διατάξεις που εξετάζονται εδώ, το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει από την αρνητική τάση πύλης διαχωρίζει τα πρωτόνια από τα αντισταθμιστικά τους ιόντα αφήνοντας τα τελευταία εκτεθειμένα. Καθώς η αρνητική τάση αυξάνεται δημιουργείται μια περιοχή με αυξημένο αρνητικό φορτίο κοντά στη διεπιφάνεια διηλεκτρικού/ημιαγωγού, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση αντίθετου, θετικού φορτίου (οπές), στο κανάλι του ημιαγωγού που εγχέεται από το ηλεκτρόδιο πηγής. Όταν η τάση μειώνεται, τα πρωτόνια επιστρέφουν κοντά στα αντισταθμιστικά ιόντα και ο αριθμός φορέων στο κανάλι μειώνεται αντίστοιχα. Αυτός ο μηχανισμός υστέρησης θα μπορούσε να αποδοθεί στην κίνηση των πρωτονίων εντός του διηλεκτρικού, ή με άλλα λόγια, στο χρόνο απόκρισης των πρωτονίων στις συνθήκες σάρωσης της πύλης. Έως εδώ ο μηχανισμός λειτουργίας είναι πανομοιότυπος με αυτόν των πυκνωτών τύπου MIS.

Ένα ενδιαφέρον φαινόμενο, όμως, παρουσιάζεται κατά τις διαδοχικές σαρώσεις ακτινοβολημένων τρανζίστορ το οποίο δεν μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στην κίνηση των πρωτονίων και υποδεικνύει την συνεισφορά των ανιόντων στον μηχανισμό υστέρησης. Στην εικόνα 9.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διαδοχικών σαρώσεων ακτινοβολημένων τρανζίστορ με PMMA+TPS-SbF₆ και PMMA+TPS-PFOS, εφεξής PTS και PTP αντίστοιχα, όπου παρατηρείται ότι υπάρχει συνολική μετατόπιση των χαρακτηριστικών καμπυλών μετάφορας προς υψηλότερα

ρεύματα με κάθε διαδοχική σάρωση. Για τις διατάξεις με PTS και PTP το μέγιστο ρεύμα της όγδοης σάρωσης είναι περίπου 5 φορές και 2 φορές μεγαλύτερο αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται ότι το μέγιστο ρεύμα της διάταξης με υμένιο PTS, δεν επιτυγχάνεται στην μέγιστη τάση της εμπρός σάρωσης όπως θα ήταν αναμενόμενο, αλλά σε τάση $V_{GS} = -13$ V κατά την επιστροφή. Αντίθετα, η διάταξη με υμένιο PTP παρουσιάζει μέγιστο σε $V_{GS} = -15$ V, όπως ήταν αναμενόμενο. Τα δύο αυτά φαινόμενα δύσκολα μπορούν να αποδοθούν στην κίνηση των πρωτονίων αποκλειστικά, δεδομένου ότι για ίσους χρόνους έκθεσης παράγεται ίσος αριθμός πρωτονίων. Για την περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού λειτουργίας των ηλεκτρολυτικών τρανζίστορ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος χρόνου.

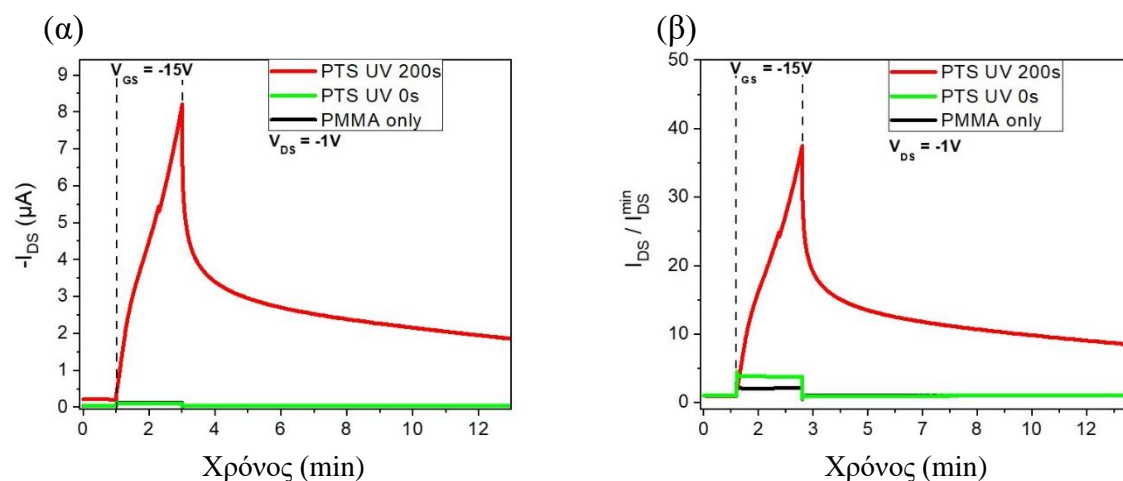


Εικόνα 9.3 Διαδοχικές μετρήσεις χαρακτηριστικών μεταφοράς από ακτινοβολημένα τρανζίστορ με άλατα φωτοπαραγωγού οξέος (α) $TPS-SbF_6$ και (β) $TPS-PFOS$, όπου φαίνεται η μετατόπιση προς υψηλότερα ρεύματα των χαρακτηριστικών καμπυλών. (γ),(δ) φαίνονται αντίστοιχα η 1^η και η 8^η μέτρηση των προηγούμενων γραφικών παραστάσεων σε κανονικοποιημένα γραφήματα όπου σημειώνεται η τάση του μέγιστου ρεύματος.

Στην εικόνα 9.4 δείχνεται η καταγραφή του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για διατάξεις με υμένιο PTS, ακτινοβολημένο και μη. Καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης

εφαρμόζεται τάση στο ηλεκτρόδιο απαγωγού $V_{DS} = -1V$, για το πρώτο λεπτό δεν εφαρμόζεται τάση στο ηλεκτρόδιο πύλης ενώ στη συνέχεια εφαρμόζεται τάση $V_{GS} = -15V$ για δύο λεπτά. Τέλος διακόπτεται η τάση πύλης και το ρεύμα συνεχίζει να καταγράφεται για 10 λεπτά. Η μη ακτινοβολημένη διάταξη παρουσιάζει ασήμαντη μεταβολή στο ρεύμα I_{DS} όταν εφαρμόζεται τάση πύλης.

Το αποτέλεσμα αυτό καταδεικνύει ότι τα ιόντα του άλατος $TPS-SbF_6$ δεν δύνανται να διαχωριστούν όταν εφαρμόζεται τάση V_{GS} , τουλάχιστον για τις συγκεκριμένες συνθήκες, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς, όπου δεν παρατηρείται ουσιαστική υστέρηση. Συνεπώς το διεσπαρμένο στο PMMA άλας δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ηλεκτρολύτης. Αντίθετα, στην διάταξη που έχει ακτινοβοληθεί και έχει παραχθεί ηλεκτρολύτης εντός της διηλεκτρικής μήτρας, η εφαρμοζόμενη τάση στην πύλη προκαλεί μια συνεχόμενη αύξηση στο ρεύμα του καναλιού για όσο αυτή διαρκεί. Μια ακόμα σημαντική παρατήρηση αφορά στο ότι το ρεύμα I_{DS} , ακόμα και 10 λεπτά μετά την αποκοπή της τάσης V_{GS} δεν επιστρέφει στην αρχική του τιμή αλλά προσεγγίζει ασυμπτωτικά μια νέα κατάσταση ισορροπίας.



Εικόνα 9.4 (α) Γραφική παράσταση μέτρησης ρεύματος – χρόνου για ακτινοβολημένο και μη ακτινοβολημένο δείγμα με υμένιο PTS και χωρίς φωτοπαράγωγο οξύς, ανοιχτημένο στους 130 °C. (β) ίδια γραφική παράσταση κανονικοποιημένη ως προς το ελάχιστο ρεύμα (αρχικό).

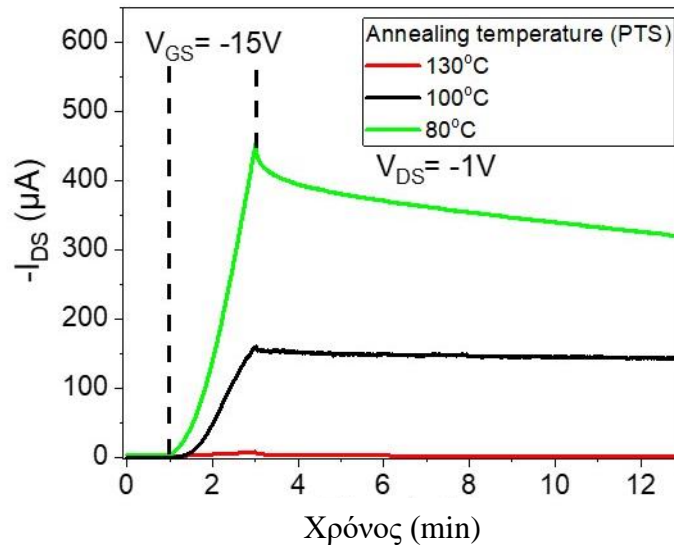
Οι παραπάνω παρατηρήσεις δεν μπορούν να αποδοθούν αποκλειστικά στην κίνηση των πρωτονίων, τα οποία αρχικά θεωρούνταν τα μόνα ευκίνητα ιόντα στο διηλεκτρικό. Συγκεκριμένα, αν η αύξηση του ρεύματος οφειλόταν αποκλειστικά στα πρωτόνια θα περίμενε κανείς, όταν η τάση πύλης αποκόπτεται, να επιστρέψουν στην αρχική τους θέση, δίπλα στα (ακίνητα) αντισταθμιστικά τους ανιόντα. Συνεπώς, το ρεύμα I_{DS} θα επέστρεφε στην αρχική τιμή, πριν την εφαρμογής τάσης στην πύλη. Πειραματικά φαίνεται, όμως, ότι το ρεύμα της διάταξης τείνει σε μια νέα τιμή, μεγαλύτερη από την αρχική. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι φορείς που εισήχθησαν στον ημιαγωγό παραμένουν, αυξάνοντας την αγωγιμότητά του. Η νέα ισορροπία που

καταγράφεται στις μετρήσεις ρεύματος-χρόνου μετά την αποκοπή της τάσης και σε συνδυασμό με τη συστηματική μετατόπιση των διαδοχικών χαρακτηριστικών καμπυλών μεταφοράς, συνιστούν αρκετά δεδομένα για να αποκλειστεί αυτό το ενδεχόμενο.

Με δεδομένο ότι ο οργανικός ημιαγωγός είναι p-τύπου συσσώρευσης, συνεπάγεται ότι απαιτείται αρνητικό φορτίο για να βρεθούν οπές στο κανάλι. Εφόσον, η κίνηση των πρωτονίων, και η συνεπακόλουθη απογύμνωση των ανιόντων, δεν είναι ικανή να εξηγήσει τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα δε μένει παρά η κίνηση των ανιόντων. Κατά τη διάρκεια εφαρμογής τάσης πύλης και παράλληλα με την κίνηση των πρωτονίων (προς αντίθετη κατεύθυνση) αυτά μετατοπίζονται με αργό ρυθμό προς τον ημιαγωγό προκαλώντας την αύξηση των φορέων στο κανάλι. Όταν η τάση πύλης αποκόπτεται, αυτά δεν επιστρέφουν στην αρχική τους θέση, σε αντίθεση με τα πρωτόνια που επιστρέφουν δίπλα στα αρνητικά ιόντα. Ο μόνιμος χαρακτήρας της μετατόπισης των ανιόντων καταγράφεται πειραματικά με δύο τρόπους, πρώτον ως η μετατόπιση των χαρακτηριστικών καμπυλών μεταφοράς και δεύτερον ως η νέα τιμή του ρεύματος της διάταξης στις μετρήσεις ρεύματος-χρόνου.

Σε αυτό το σημείο χρειάζεται να αναφερθεί ένα ακόμη πιθανό ενδεχόμενο. Ότι αντί για μόνιμη μετατόπιση των ανιόντων εντός του διηλεκτρικού στρώματος, τα ιόντα να διατηρούν τον ημιαγωγό με αποτέλεσμα την αλλαγή λειτουργίας του τρανζίστορ από επίδρασης πεδίου σε ηλεκτροχημικής λειτουργίας. Το ενδεχόμενο αυτό δεν είναι εύκολο να αποκλειστεί και θα συζητηθεί παρακάτω, σημειώνεται όμως ότι οι διατάξεις που έχουν συζητηθεί έως τώρα φέρουν υμένιο PMMA 20 nm ανάμεσα από το σύνθετο διηλεκτρικό και τον ημιαγωγό.

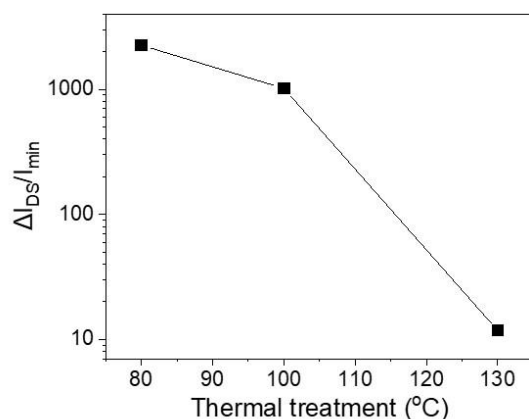
Για να διερευνηθεί περαιτέρω η υπόθεση μετατόπισης των ανιόντων, προετοιμάστηκε σειρά δειγμάτων όπου η θερμική επεξεργασία του σύνθετου διηλεκτρικού στρώματος PTS έγινε σε 80 °C, 100 °C και 130 °C. Η μήτρα PMMA «ψημμένη» σε υψηλότερη θερμοκρασία και για περισσότερο χρόνο γίνεται περισσότερο άκαμπτη, αφού δίνεται περισσότερος χρόνος και θερμική ενέργεια για την αναδιάταξη των πολυμερικών αλυσίδων του υλικού. Ο ελεύθερος όγκος μειώνεται και το καλύτερο πακετάρισμα των αλυσίδων αναμένεται να δυσχεραίνει την κίνηση των ανιόντων. Αντίθετα, η χαμηλότερη θερμοκρασία ανόπτησης συνεπάγεται περισσότερο ελεύθερο όγκο στο υλικό και μεγαλύτερη ευχέρεια κίνησης των ανιόντων. Στην περίπτωση που μόνο τα πρωτόνια έχουν τη δυνατότητα να κινηθούν από την εφαρμογή τάσης πύλης, δεν αναμένεται να παρατηρηθεί σημαντική διαφοροποίηση στο ρεύμα I_{DS} των διατάξεων εξαιτίας της διαφορετικής θερμοκρασίας ανόπτησης. Τα πρωτόνια είναι πολύ μικρότερα από τα αντισταθμιστικά τους ιόντα και η μεταπήδησή τους μεταξύ γειτονικών ανιόντων ή οξυγόνων της εστερικής ομάδας του PMMA γίνεται εύκολα κατά την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου από την πύλη. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 9.5.



Εικόνα 9.5 (α) Μετρήσεις ρεύματος – χρόνου από τρία τρανζίστορ με θερμοκρασίες ανόπτησης διηλεκτρικού 80°C, 100°C και 130 °C, όπου φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης στην αύξηση του ρεύματος των διατάξεων. Εφαρμόστηκε τάση $V_{GS} = -15V$ για δύο λεπτά και τάση $V_{DS} = -1V$ καθ'όλη τη διάρκεια της μέτρησης.

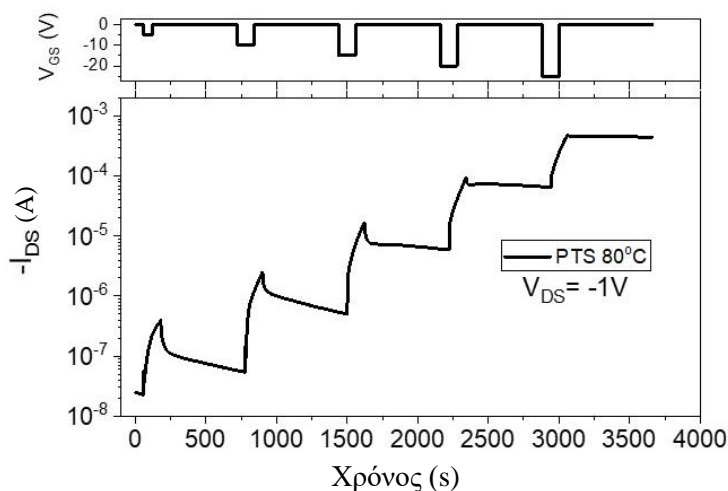
Οι διατάξεις χαρακτηρίστηκαν με τις ίδιες παραμέτρους, δηλαδή, καταγραφή του αρχικού ρεύματος I_{DS} για 1 λεπτό σε τάση $V_{DS} = -1V$, εφαρμογή τάσης πύλης $V_{GS} = -15V$ για 2 λεπτά και τέλος αποκοπή της τάσης πύλης και καταγραφή του ρεύματος I_{DS} για 10 λεπτά. Στο γράφημα της εικόνας 9.5 παρατηρείται σημαντική αύξηση του ρεύματος, όσο μειώνεται η θερμοκρασία ανόπτησης του υμενίου PTS. Οι διατάξεις στις οποίες η ανόπτηση έγινε στη χαμηλότερη θερμοκρασία εμφανίζουν τη μεγαλύτερη αύξηση του ρεύματος, ενδιάμεση αύξηση αυτές στις οποίες η ανόπτηση έγινε στους 100 °C και τη μικρότερη αυτές στις οποίες έγινε στους 130 °C.

Στο γράφημα της εικόνας 9.6 αποτυπώνεται η διαφορά του ρεύματος της διάταξης συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης του υμενίου PTS. Η διαφορά του ρεύματος ορίζεται ως $\Delta I_{DS} = (I_{DS} \text{ 10 λεπτά μετά την αποκοπή της τάσης πύλης}) - (I_{DS} \text{ πριν την εφαρμογή της τάσης πύλης})$ και φτάνει τις 2,5 τάξεις μεγέθους για τις ακραίες περιπτώσεις των 80 °C και 130 °C για τα 2 λεπτά εφαρμογής της τάσης πύλης.



Εικόνα 9.6 Γράφημά της διαφοράς αρχικού και τελικού ρεύματος των διατάξεων για τις τρεις θερμοκρασίες ανόπτησης του διηλεκτρικού. Η διαφορά ορίζεται ως $\Delta I_{DS} = (I_{DS} \text{ 10 λεπτά μετά την αποκοπή της τάσης πύλης}) - (I_{DS} \text{ πριν την εφαρμογή της τάσης πύλης})$.

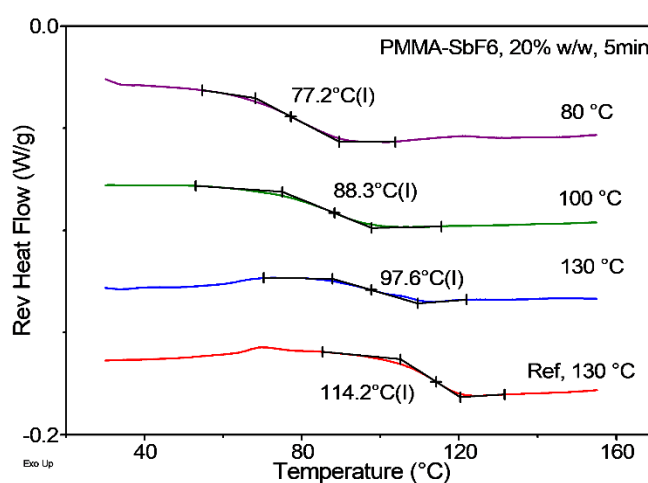
Στη συνέχεια ετοιμάστηκε νέο δείγμα με το υμένιο PTS και θερμοκρασία ανόπτησης τους 80 °C. Αυτή τη φορά η μέτρηση του ρεύματος I_{DS} συναρτήσε του χρόνου πραγματοποιήθηκε αυξάνοντας την τάση πύλης σε διαδοχικά βήματα από -5 V για 2 λεπτά έως -20 V με κάθε βήμα να αυξάνεται η τάση κατά -5 V. Μετά από την εφαρμογή τάσης στην πύλη, καταγραφόταν το ρεύμα I_{DS} για κάθε 10 λεπτά. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα της εικόνας 9.7 όπου φαίνεται ο μόνιμος χαρακτήρας της αύξησης του ρεύματος I_{DS} μετά από κάθε εφαρμογή τάσης. Η αύξηση του ρεύματος συνεπάγεται την αύξηση των φορέων αγωγιμότητας στον ημιαγωγό.



Εικόνα 9.7 (α) Μέτρηση ρεύματος - χρόνου από οργανικό τρανζίστορ με υμένιο PTS ανοπτημένο στους 80 °C, όπου εφαρμόζεται διαδοχικά μεγαλύτερη τάση πύλης.

Λαμβάνοντας υπ'όψιν πώς η θερμοκρασία ανόπτησης επηρεάζει την οργάνωση των πολυμερικών αλυσίδων του PMMA, η βελτιωμένη απόκριση των διατάξεων στις οποίες η ανόπτηση έγινε στη χαμηλότερη θερμοκρασία μπορεί να γίνει καλύτερα κατανοητή. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα

πολυμερικό υλικό ενισχύει την δυνατότητα αναδιάταξης των πολυμερικών αλυσίδων. Η λεγόμενη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) σηματοδοτεί τη θερμοκρασία στην οποία οι αλυσίδες έχουν αρκετή θερμική ενέργεια έτσι ώστε τα τμήματα των αλυσίδων να αρχίσουν να κινούνται σημαντικά, ή αλλιώς μειώνεται δραματικά η ακαμψία της αλυσίδας. Χαμηλότερη τιμή T_g σε ένα υλικό μπορεί να μεταφραστεί ως ένδειξη μικρότερης ακαμψίας των αλυσίδων. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης δεν είναι αυστηρά ενδογενής ιδιότητα του υλικού άμεσα συσχετιζόμενη με την χημική του σύσταση, άλλα εξαρτάται και από παραμέτρους όπως το μοριακό βάρος, η διασπορά μοριακών βαρών, η θερμική ιστορία του υλικού κ.α.. Συνεπώς, το πιο πυκνό πακετάρισμα των πολυμερικών αλυσίδων και η μεγαλύτερη ακαμψία τους εξαιτίας της υψηλότερης θερμοκρασίας ανόπτησης θα έχει επίδραση σε μεταγενέστερη μέτρηση του T_g του υλικού, καθώς, και αρνητική επίδραση στην κίνηση των ανιόντων, γεγονός που διαπιστώθηκε και πειραματικά. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μετρήθηκε μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για υμένιο PMMA με 0 % PAG και για υμένια PMMA με 20 % PAG που είχαν όμως προηγουμένως ανοπτηθεί σε θερμοκρασίες 80 °C, 100 °C και 130 °C. Σημειώνεται ότι η προσθήκη αλάτων PAG τα οποία επιδρούν ως πλαστικοποιητές στο υμένιο PMMA αναμένεται να οδηγεί σε μειωμένο T_g σε σύγκριση με υμένιο PMMA στο οποίο δεν έχει γίνει προσθήκη αλάτων [11-13]. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων (εικόνα 9.8) έδειξαν ότι τα T_g των υλικών διαφοροποιούνταν σημαντικά και μάλιστα ακολουθούσαν την πτωτική πορεία που συμβαδίζει με τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού, δηλαδή $T_g^{80} < T_g^{100} < T_g^{130}$. Όντως, λοιπόν, φαίνεται να επιβεβαιώνεται ότι ο αυξημένος ελεύθερος όγκος, το λιγότερο πυκνό πακετάρισμα και η μικρότερη ακαμψία των αλυσίδων PMMA, όπως αποτυπώνεται στην τιμή T_g των υμενίων PTS ενισχύει την κίνηση των ανιόντων στο διηλεκτρικό [14, 15].



Εικόνα 9.8 Πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων MDSC από υμένιο PMMA χωρίς PAG (κόκκινη γραμμή) και από υμένιο PMMA με ~20% w/w TPS-SbF₆ ανοπτημένο στους 130°C (μπλέ γραμμή), 100 °C (πράσινη γραμμή) και 80 °C (μωβ γραμμή). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης προσδιορίστηκε με τη μέθοδο του σημείου καμπής της καμπύλης (inflection point)

Επιπρόσθετα, μπορεί να ειπωθεί ότι η κίνηση των ανιόντων μέσα στη διηλεκτρική μήτρα ομοιάζει με την κίνηση ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου εντός κρυσταλλικού πλέγματος όταν εφαρμόζεται εξωτερική τάση. Το ηλεκτρόνιο επιταχύνεται ανταποκρινόμενο στο ηλεκτρικό πεδίο και εξαιτίας φαινομένων σκέδασης αποκτά μια σταθερή ταχύτητα ολίσθησης (V_{drift}). Η ταχύτητα ολίσθησης είναι ανάλογη του παράγοντα ευκινησίας, μ . Στην περίπτωση του διηλεκτρικού υμενίου PTS, η ευκινησία των φωτοπαραγόμενων ανιόντων εξαρτάται από τη θερμοκρασία ανόπτωσης ή αλλιώς, για δεδομένη θερμοκρασία ανόπτωσης είναι ανάλογη της τάσης V_{GS} .

Συνεπώς, η αύξηση του ρεύματος που παρατηρείται δεν μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στην κίνηση των πρωτονίων και κατ' επέκταση στην απογύμνωση των αντισταθμιστικών ιόντων, ενώ ο συνεχής χαρακτήρας της αύξησης καθ' όλη τη διάρκεια εφαρμογής της τάσης πύλης, πρέπει να οφείλεται στην σχετικά αργή μετατόπιση των αντισταθμιστικών ιόντων SbF_6^- προς τον ημιαγωγό. Επίσης, όσον αφορά την παρατήρηση ότι στις χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς των διατάξεων με υμένιο PTS το μέγιστο ρεύμα παρατηρείται σε τάση χαμηλότερη από τη μέγιστη και κατά τη σάρωση επιστροφής, ενώ στις διατάξεις με υμένιο PTP δεν υπήρχε αυτή η παρατήρηση, πιθανόν να σχετίζεται με την ευκινησία του ανιόντος και θα εξεταστεί στη συνέχεια. Τέλος το ερώτημα διάτρησης του προστατευτικού υμενίου και του ημιαγωγού δεν μπορεί ακόμα να αποκλειστεί πλήρως.

9.5 Σύγκριση ευκινησίας διαφορετικών ανιόντων στο διηλεκτρικό σε βελτιστοποιημένες συνθήκες ανόπτωσης

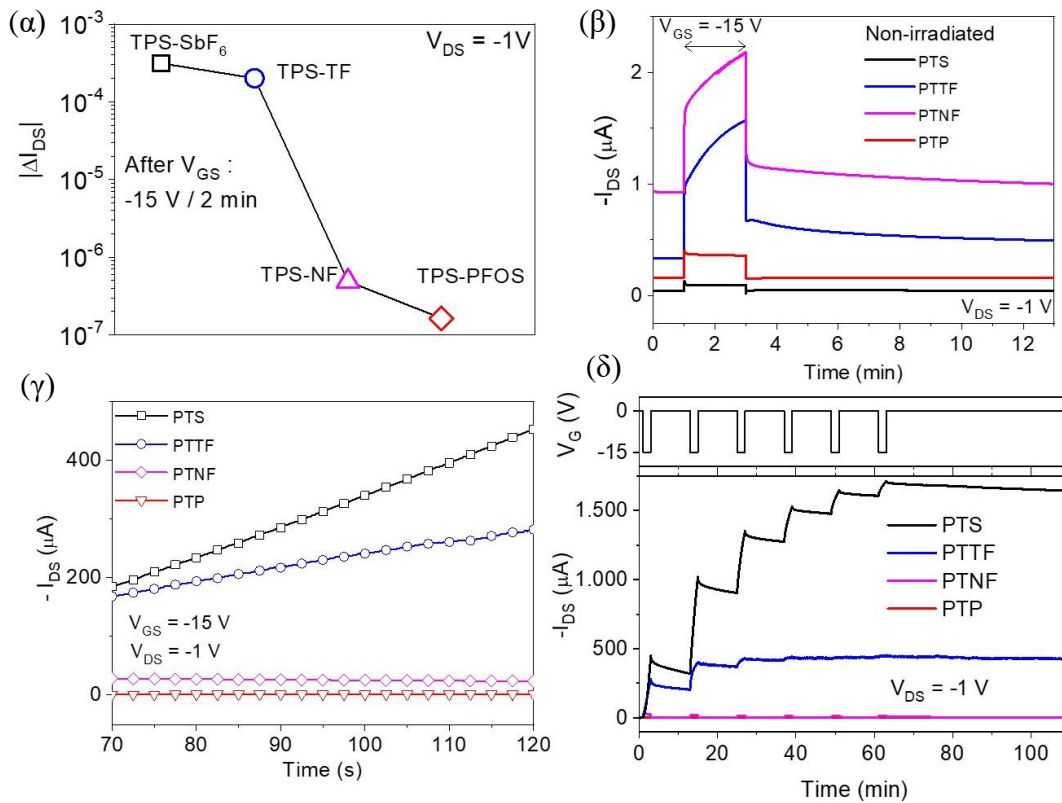
Αφού έχει τεκμηριωθεί σε ικανοποιητικό βαθμό η υπόθεση ότι η μετατόπιση των ανιόντων είναι υπεύθυνη τόσο για την συνεχή αύξηση του ρεύματος όταν εφαρμόζεται τάση πύλης στα τρανζίστορ, όσο και για την μετατόπιση των χαρακτηριστικών καμπυλών μεταφοράς όταν πραγματοποιούνται διαδοχικές σαρώσεις, σε αυτή την ενότητα εξετάζεται η διαφορετική ευκινησία των ανιόντων σε πολυμερική μήτρα PMMA. Αφού διαπιστώθηκε ότι η μείωση της θερμοκρασίας ανόπτωσης ενισχύει την κίνηση των ανιόντων, επιλέγεται η χαμηλότερη θερμοκρασία ανόπτωσης, 80 °C. Κατασκευάστηκαν διατάξεις με τέσσερα διαφορετικά άλατα τριφαινυλοσουλφωνίου τα οποία διέφεραν ως προς το μέγεθος του ανιόντος και χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρικές μετρήσεις ρεύματος-χρόνου. Τα ανιόντα του άλατος τριφαινυλοσουλφωνίου ήταν τα εξής: SbF_6^- , nonaflate, triflate και PFOS, εικόνα 9.1δ.

Σημειώνεται ότι, το μέγεθος που χρησιμοποιήθηκε για να προκύψει μια ποσοτικοποίηση του μεγέθους του κάθε ανιόντος είναι ο λεγόμενος όγκος van der Waals. Όγκος van der Waals ονομάζεται η περιοχή του χώρου που περικλείει ένα μόριο (η άτομο) και αποκλείει άλλα μόρια (ή άτομα) από το να εισέλθουν σε αυτόν και καθορίζεται από την ακτίνα van der Waals του κάθε ατόμου. Η προσέγγιση αυτή

αποτελεί περισσότερο συμβατική έννοια παρά προσεγγίζει τον πραγματικό όγκο ατόμων η μορίων καθώς περιέχει απλοποιημένες γενικές παραδοχές (π.χ. ότι όλα τα άτομα έχουν σφαιρικό σχήμα), έχει όμως αποδειχθεί χρήσιμη στο παρελθόν στη μελέτη φυσικοχημικών παραμέτρων συμπυκνωμένης ύλης. Οι τιμές για κάθε ανιόν παρατίθενται στον πίνακα 9.1.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στην εικόνα 9.9 όπου παρατηρείται ότι η αύξηση του ρεύματος, για ίδιους χρόνους εφαρμογής τάσης πύλης, είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους του ανιόντος. Στην εικόνα 9.9α φαίνεται η διαφορά αρχικού και τελικού ρεύματος I_{DS} για τις διατάξεις με διαφορετικό ανιόν, με το SbF_6^- να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διαφορά και το PFOS τη μικρότερη. Οι δύο ενδιάμεσες τιμές, παρουσιάζουν επίσης την ίδια σχέση μεγέθους – μεταβολής ρεύματος με το ανιόν TF να παρουσιάζει μεγαλύτερη τελική διαφορά στο ρεύμα από το μεγαλύτερο NF.

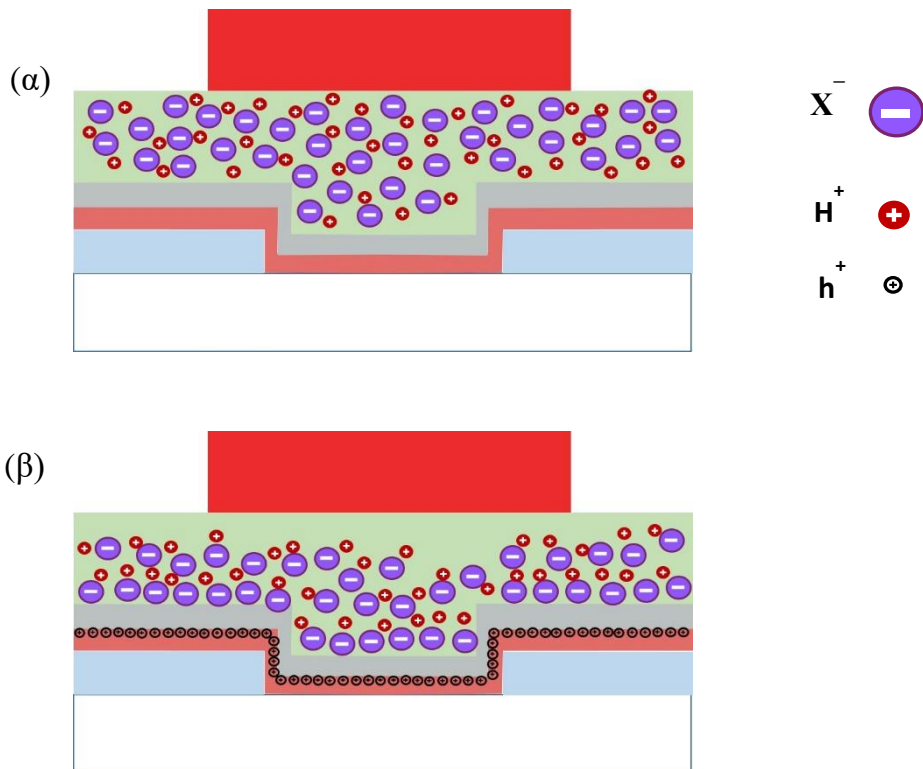
Στην εικόνα 9.9β, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για μη ακτινοβολημένα δείγματα, παρατηρείται μια μικρή αύξηση στο ρεύμα, περίπου 0,5 μA για τις διατάξεις με NF και TF ή οποία πιθανόν να οφείλεται σε προσανατολισμό του διπόλου του άλατος. Με την αποκοπή της τάσης όμως η τελική διαφορά είναι μικρότερη από 0,1 μA . Οι μη ακτινοβολημένες διατάξεις με SbF_6^- και PFOS δεν παρουσιάζουν καμία απόκριση στην τάση πύλης. Συνολικά, φαίνεται ότι το κατιόν TPS που είναι κοινό σε όλους τους φωτοπαραγωγούς, δεν επιτρέπει την κίνηση του ανιόντος δρώντας ουσιαστικά ως άγκυρα.



Εικόνα 9.9 Σύγκριση των διατάξεων με τους τέσσερις διαφορετικούς παραγωγούς οξέος στο διηλεκτρικό στρώμα και ανοπτημένο στους 80 °C. (α) Διαφορά αρχικού και τελικού ρεύματος μετά από 2 min πόλωσης της πύλης με τάση 15 V. (β) Πόλωση και αποπόλωση μη ακτινοβολημένων διατάξεων. (γ) Αύξηση της κλίσης του γραμμικού τμήματος των καμπυλών ρεύματος με το μειούμενο μέγεθος των ανιόντων. (δ) Καμπύλες ρεύματος χρόνου για όλες τις διατάξεις όπου σημειώνεται η διάρκεια και η τιμή πόλωσης της πύλης.

Στην εικόνα 9.9γ φαίνεται το γραμμικό τμήμα της αύξησης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου για την πρώτη εφαρμογή τάσης, όπου φαίνεται ο μεγαλύτερος ρυθμός αύξησης του ρεύματος όσο μικραίνει το μέγεθος του ανιόντος. Συνολικά, γίνεται εμφανές ότι η συσσώρευση φορέων στο κανάλι του τρανζίστορ τείνει να γίνεται πιο εύκολη όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του ανιόντος. Στην εικόνα 9.10 συνοψίζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός διαμόρφωσης του ρεύματος της διάταξης πριν και μετά την εφαρμογή της τάσης πύλης.

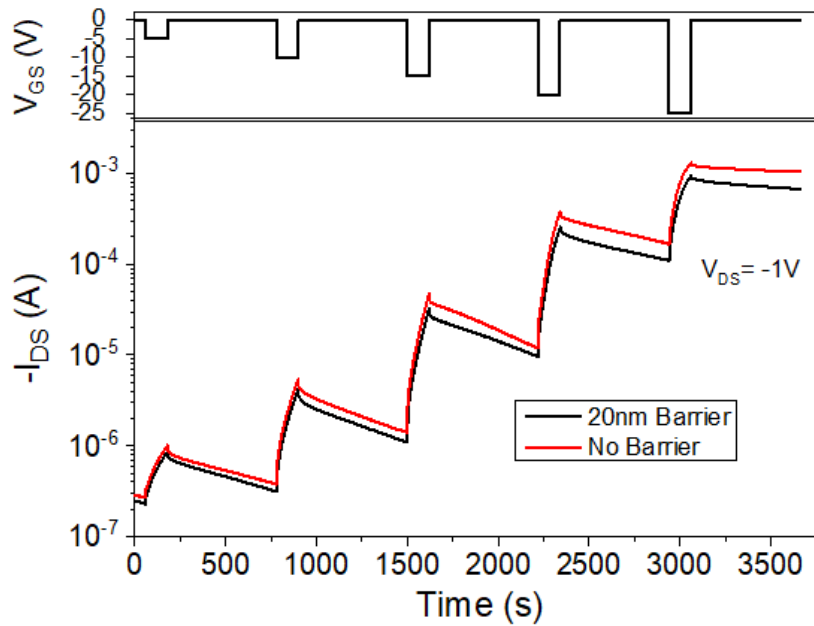
Η μείωση του ρεύματος που παρατηρείται πειραματικά μπορεί να αποδοθεί σε δύο παράγοντες. Πρώτα, η γρήγορη φάση της μείωσης αποδίδεται στα πρωτόνια, τα οποία επιστρέφουν στα αντισταθμιστικά τους ιόντα εξουδετερώνοντας το ηλεκτρικό τους φορτίο το οποίο πριν αύξανε τον αριθμό των ευκίνητων φορέων στο κανάλι. Στη συνέχεια, εξαιτίας της υψηλότερης πλέον επιφανειακής πυκνότητας αρνητικού φορτίου κοντά στην κάτω διεπιφάνεια του διηλεκτρικού, αναπτύσσονται απωστικές δυνάμεις οι οποίες τείνουν να μειώσουν αυτό το φορτίο. Όταν οι απωστικές δυνάμεις εξισορροπηθούν με την αντίσταση στην κίνηση που προκαλεί η μήτρα του PMMA στα ανιόντα, το ρεύμα της διάταξης σταθεροποιείται πλήρως.



Εικόνα 9.10 (α) Η κατάσταση στο διηλεκτρικό της διάταξης αμέσως μετά την ακτινοβόληση και (β) μετά την πόλωση της πύλης με αρνητική τάση για αρκετό χρόνο. Τα ανιόντα έχουν προσεγγίσει το ημιαγωγικό στρώμα και έχουν προκαλέσει συσσώρευση φορτίου στον ημιαγωγό.

9.6 Τρόπος λειτουργίας των διατάξεων: ηλεκτροχημικός ή επίδρασης πεδίου;

Για να ελεγχθεί αν τα ανιόντα εισέρχονται στον ημιαγωγό κατά την εφαρμογή αρνητικής τάσης από την πύλη, αρχικά κατασκευάστηκαν διατάξεις με πάχη ημιαγωγού 15 nm, με και χωρίς υμένιο αποκλεισμού PMMA. Όπως και στις διατάξεις που έχουν αναφερθεί έως τώρα, το υμένιο αποκλεισμού επιστρώνεται αμέσως μετά τον ημιαγωγό και στη συνέχεια η θερμική κατεργασία γίνεται ταυτόχρονα και στα δύο υμένια στους 130 °C. Το διηλεκτρικό των διατάξεων ήταν υμένιο PTS πάχους 350 nm ανοπτημένο στους 80 °C. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος - χρόνου όπου εφαρμόζοταν διαρκώς τάση $V_{DS} = -1$ V και διαδοχικά αυξανόμενη τάση πύλης από -5 V έως -25 V με βήμα -5 V για δύο λεπτά. Ανάμεσα από τα διαδοχικά βήματα τάσης της πύλης μεσολαβούσαν 10 λεπτά συνεχούς καταγραφής του ρεύματος. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος - χρόνου των διατάξεων της παρουσιάζονται στην εικόνα 9.11.



Εικόνα 9.11 Μετρήσεις ρεύματος – χρόνου από διατάξεις OTFT με και χωρίς υμένιο αποκλεισμού.

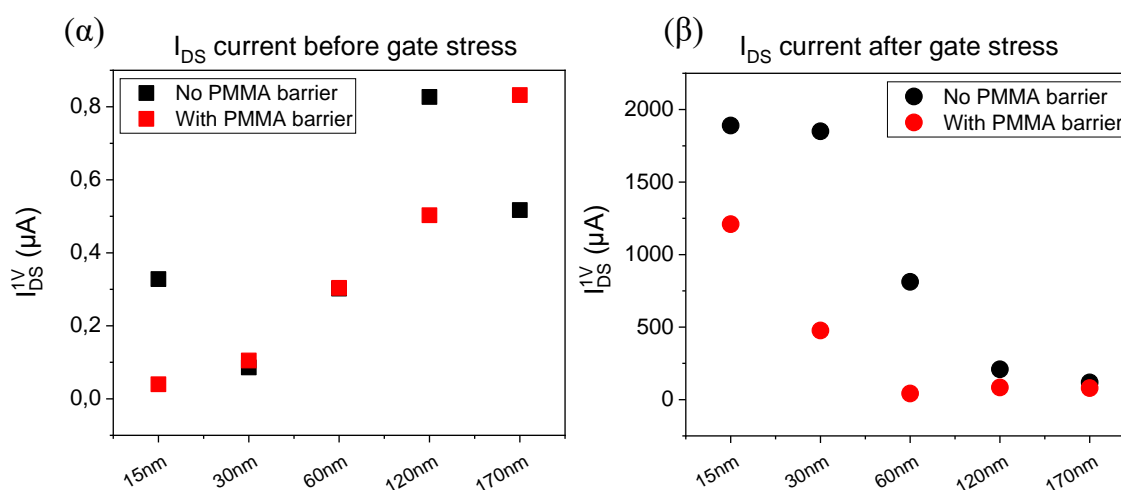
Οι καμπύλες και των δύο διατάξεων εμφανίζονται πανομοιότυπες, με αποτέλεσμα να μη μπορεί να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα για καμία από τις δύο περιπτώσεις. Είτε, δηλαδή, τα ιόντα διατρήουν τον υμένιο αποκλεισμού με σχετική ευκολία και στη συνέχεια τον ημιαγωγό, είτε δεν διατρήουν ούτε το υμένιο αποκλεισμού ούτε τον ημιαγωγό. Αξίζει να σημειωθεί ότι το PMMA αποκλεισμού έχει ανοπτηθεί στους 130 °C, όπου, όπως δείχτηκε παραπάνω, η ευκινησία των ιόντων είναι σημαντικά μειωμένη σε σύγκριση με το υμένιο PTS που είχε ανοπτηθεί στους 80 °C. Επίσης, είναι γνωστό από τις μετρήσεις θερμοδομετρίας ότι το T_g του καθαρού PMMA είναι 114,2 °C δηλαδή σημαντικά υψηλότερο σε σύγκριση με τα υμένια PTS που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές τις διατάξεις και είχαν ανοπτηθεί στους 130 °C και 80 °C, όπου το T_g βρέθηκε 97,69 °C και 77,15 °C αντίστοιχα. Αναμένεται, δηλαδή, ακόμα χαμηλότερη ευκινησία σε σέκο υμένιο PMMA που ανοπτηθεί στους 130 °C. Κάτι τέτοιο δεν αποτυπώνεται στη χαρακτηριστική καμπύλη της διάταξης με υμένιο αποκλεισμού PMMA, όπως θα αναμένετο, ως χαμηλότερος ρυθμός ανόδου στο ρεύμα, όταν τα ιόντα θα εισέρχονταν στο υμένιο αποκλεισμού. Από την άλλη, θα αναμένετο, το μέγιστο ρεύμα της διάταξης χωρίς υμένιο αποκλεισμού να είναι ελαφρώς υψηλότερο, γιατί τα ανιόντα έχουν τη δυνατότητα να πλησιάσουν πιο κοντά στον ημιαγωγό και να δημιουργούν ηλεκτρική διπλοστοιβάδα υψηλότερης χωρητικότητας. Παρ' όλα αυτά, η διαφορά είναι μικρή και εντός του πειραματικού σφάλματος της διακύμανσης μεταξύ των διατάξεων.

Μια ένδειξη ηλεκτροχημικού ντοπαρίσματος του ημιαγωγού που αναφέρεται βιβλιογραφικά αποτελεί η εξάρτηση του ρεύματος I_{DS} από το πάχος του ημιαγωγού [16, 17]. Σε περίπτωση διάτρησης του ημιαγωγού από τα ιόντα, η φόρτιση που θα προκαλέσουν αφορά τον όγκο του ημιαγωγού, συνεπώς το ρεύμα που θα συλλέγεται

στο ηλεκτρόδιο απαγωγού θα αυξάνεται συναρτήσει του πάχους, και μάλιστα με γραμμική εξάρτηση [16, 17].

Για το λόγο αυτό κατασκευάστηκαν δύο σειρές διατάξεων με πέντε διαφορετικά πάχη ημιαγωγού, από 15 nm έως 170 nm. Η μία σειρά είχε στη δομή της υμένιο αποκλεισμού PMMA πάχους 20 nm που ανοιπήθηκε ταυτόχρονα με το υμένιο του ημιαγωγού στους 130 °C. Στη δεύτερη σειρά διατάξεων δεν προστέθηκε στρώμα αποκλεισμού PMMA και το διηλεκτρικό στρώμα εναποτέθηκε απευθείας πάνω στον ημιαγωγό αφού είχε ανοιπήθει. Το διηλεκτρικό ήταν υμένιο PTS το οποίο είχε ανοιπήθει στους 80 °C. Οι διατάξεις χαρακτηρίστηκαν ηλεκτρικά μετρώντας το ρεύμα $I_{DS} - V_{DS}$ από -1 V έως 1 V μετά την ακτινοβόληση τους με υπεριώδη ακτινοβολία και στη συνέχεια εφαρμόστηκε τάση πύλης -25 V για 10 λεπτά. Μετά την εφαρμογή της τάσης, μετρήθηκε πάλι το ρεύμα $I_{DS} - V_{DS}$ στη νέα κατάσταση του τρανζίστορ.

Στα γραφήματα της εικόνας 9.12 παρουσιάζονται οι τιμές του ρεύματος I_{DS} σε $V_{DS} = -1V$ πριν την εφαρμογή της τάσης πύλης, εικόνα 9.12α και μετά, εικόνα 9.12β. Και στις δύο σειρές διατάξεων, με και χωρίς στρώμα αποκλεισμού, παρατηρείται αύξηση του ρεύματος I_{DS} συναρτήσει του πάχους του ημιαγωγού, όπως είναι αναμενόμενο. Σε περίπτωση ηλεκτροχημικού ντοπαρίσματος, αντίστοιχη αύξηση στο ρεύμα I_{DS} θα έπρεπε να παρατηρηθεί και μετά την εφαρμογή δυναμικού στην πύλη, με τα πειραματικά δεδομένα όμως να δείχνουν τα αντίθετα αποτελέσματα, ήτοι μείωση του μέγιστου ρεύματος συναρτήσει του πάχους, και στις διατάξεις με στρώμα αποκλεισμού αλλά και χωρίς.

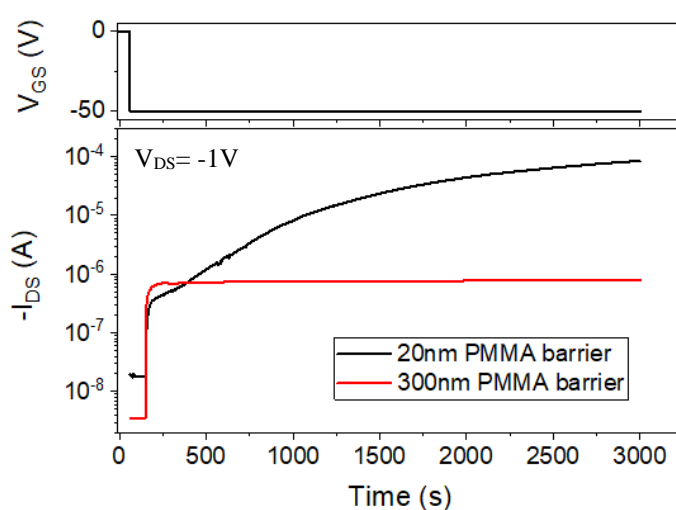


Εικόνα 9.12 Το ρεύμα των διατάξεων σε τάση $V_{DS} = 1V$, (α) πριν τη εφαρμογή τάσης πύλης και (β) μετά την εφαρμογή τάσης $V_{GS} = -25V$ για 10 λεπτά. Σε περίπτωση ηλεκτροχημικού ντόπινγκ το ρεύμα θα αύξανε γραμμικά με το πάχος, ενώ εδώ παρατηρείται το φαινόμενο παρασιτικής αντίστασης πρόσβασης, χαρακτηριστικό των τρανζίστορ επίδρασης πεδίου.

Η μείωση του ρεύματος που παρατηρείται, ιδιαίτερα για πάχη μεγαλύτερα από 30 nm, μπορεί να αποδοθεί στη λεγόμενη παρασιτική αντίσταση πρόσβασης (parasitic access resistance) η οποία παρατηρείται στα τρανζίστορ με αρχιτεκτονική κάτω ηλεκτροδίων – πάνω πύλης (top gate bottom contact) [18]. Ουσιαστικά αντικατοπτρίζει τη δυσκολία των οπών που εγχέονται από το ηλεκτρόδιο πηγής να διασχίσουν τον όγκο του υλικού μέχρι να φτάσουν στο αγωγίμο κανάλι που βρίσκεται στο πάνω μέρος του ημιαγωγού. Το φαινόμενο αυτό αφορά διατάξεις των οποίων ο τρόπος λειτουργίας είναι επίδρασης πεδίου και όχι ηλεκτροχημικός.

Τέλος, κατασκευάστηκαν διατάξεις με στρώμα αποκλεισμού PMMA πάχους 300 nm και 20 nm και ανοπτημένο στους 130 °C. Το συνολικό πάχος του διηλεκτρικού ήταν περίπου 650 nm, και το υμένιο PTS είχε πάχος 350 nm και είχε ανοπτηθεί στους 130 °C. Το πάχος του ημιαγωγού ήταν 40 nm. Στις διατάξεις εφαρμόστηκε τάση στο ηλεκτρόδιο πύλης $V_{GS} = -50$ V για 3000 s ενώ συνεχώς καταγραφόταν το ρεύμα I_{DS} με $V_{DS} = -1$ V.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο γράφημα της εικόνας 9.13. Η διάταξη με 300 nm υμένιο αποκλεισμού παρουσιάζει σταθερή τιμή ρεύματος I_{DS} η οποία επιτυγχάνεται σε σύντομο χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή της τάσης πύλης και η οποία δεν μεταβάλλεται για το υπόλοιπο της μέτρησης. Αντίθετα, η διάταξη με υμένιο αποκλεισμού 20 nm δείχνει συνεχή αύξηση του ρεύματος I_{DS} η οποία τείνει να σταθεροποιηθεί. Η υψηλότερη τιμή ρεύματος είναι ενδεικτική της μεγαλύτερης εγγύτητας των ανιόντων στον ημιαγωγό. Αντίστοιχα στη διάταξη με 300 nm στρώμα αποκλεισμού, η τιμή του ρεύματος είναι χαμηλότερη, δείχνοντας προς μικρότερη εγγύτητα ανιόντων, και σταθερή απόσταση των ανιόντων από τον ημιαγωγό.



Εικόνα 9.13 Μετρήσεις ρεύματος χρόνου για δείγματα με 20nm και 300nm υμένιο αποκλεισμού. Αν τα ανιόντα εισχωρούσαν σημαντικά στο υμένιο αποκλεισμού, θα έπρεπε να παρατηρείται αύξηση του ρεύματος και στο δείγμα με το παχύ υμένιο αποκλεισμού.

Το πείραμα αυτό είναι συμπληρωματικό προς αυτά που παρουσιάστηκαν παραπάνω όπου δείχτηκε ότι δεν υπάρχει καμία από τις αναμενόμενες ενδείξεις ηλεκτροχημικού ντοπαρίσματος του ημιαγωγού, ενώ αντίθετα παρατηρήθηκε το φαινόμενο της παρασιτικής αντίστασης πρόσβασης.

Συμπερασματικά, η απουσία γραμμικής εξάρτησης του ρεύματος συναρτήσει του πάχους του ημιαγωγού, η συστηματικά χαμηλότερη μέγιστη τιμή του ρεύματος στις διατάξεις χωρίς υμένιο αποκλεισμού όταν συγκρίνονται με αντίστοιχες που έχουν υμένιο αποκλεισμού, η πειραματική παρατήρηση ότι το μέγιστο ρεύμα I_{DS} μειώνεται με αύξηση του πάχους και τέλος η σταθερή τιμή του ρεύματος που περιγράφηκε σε διάταξη με παχύ στρώμα αποκλεισμού, όπως περιγράφηκε παραπάνω, δεν αφήνουν σημαντικό περιθώριο αποδοχής της ηλεκτροχημικής λειτουργίας του τρανζίστορ. Το υμένιο αποκλεισμού φαίνεται να μην επιτρέπει στα ανιόντα να διέλθουν και να φτάσουν τον ημιαγωγό. Όσον αφορά στη διαπερατότητα του ημιαγωγού από τα συγκεκριμένα ανιόντα, μπορεί να αποκλειστεί η διείσδυση των ανιόντων στο σύνολο του πάχους (bulk electrochemical doping) του, καθώς δεν παρουσιάζεται η αναμενόμενη αύξηση του ρεύματος συναρτήσει του πάχους. Η εισχώρηση, όμως, των ανιόντων έως ένα βάθος της τάξης των 5-7 nm στον ημιαγωγό δεν μπορεί να αποκλειστεί πλήρως, ιδιαίτερα για διατάξεις χωρίς υμένιο αποκλεισμού.

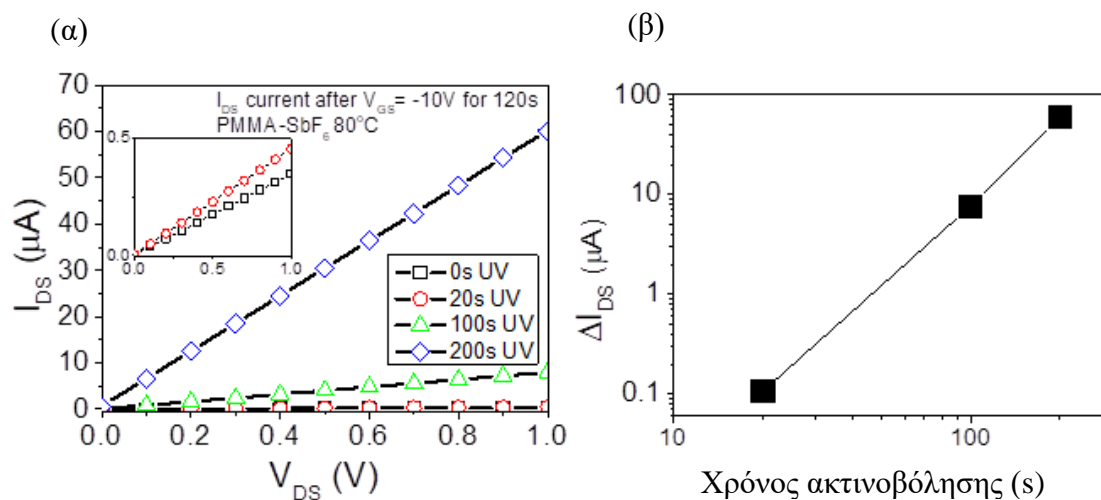
9.7 Οι διατάξεις OFET ως ανιχνευτές/δοσίμετρα υπεριώδους ακτινοβολίας

Για την αξιολόγηση των διατάξεων ως προς την ανίχνευση ακτινοβολίας επιλέχτηκε το άλας TPS-SbF_6 αφού εμφάνισε την μεγαλύτερη ευκινησία εντός του PMMA, συνεπώς και την ευκολότερη αλλαγή στη φόρτιση του καναλιού του ημιαγωγού.

Σε κάθε υπόστρωμα που περιέχει 5 διατάξεις, ακτινοβολήθηκαν ξεχωριστά τρεις διατάξεις κάθε φορά για 20, 100 και 200 δευτερόλεπτα και δύο διατάξεις δεν ακτινοβολήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως διατάξεις αναφοράς. Για τον χαρακτηρισμό των διατάξεων εφαρμόστηκε τάση $V_{GS} = -10 \text{ V}$ για 120 s και στη συνέχεια μετρήθηκε το ρεύμα της διάταξης μέσω της χαρακτηριστικής καμπύλης $I_{DS}-V_{DS}$. Η κατά βάρος συγκέντρωση του άλατος ήταν περίπου 20 %, όπως συζητήθηκε παραπάνω.

Η αυξανόμενη δόση ακτινοβολίας καθιστά περισσότερα ανιόντα ευκίνητα με αποτέλεσμα η αύξηση του ρεύματος I_{DS} , μετά την εφαρμογή της τάσης V_{GS} , να μπορεί να συσχετιστεί με τη δόση ακτινοβολίας. Στη γραφική παράσταση της εικόνας 9.14 αποτυπώνεται το ρεύμα I_{DS} συναρτήσει της σάρωσης τάσης V_{DS} έως 1V για τις διατάξεις με διαφορετική δόση ακτινοβολίας. Η εκθετική απομείωση του φωτοπαραγωγού οξέος στο διηλεκτρικό έχει σαν αποτέλεσμα την πολύ καλή

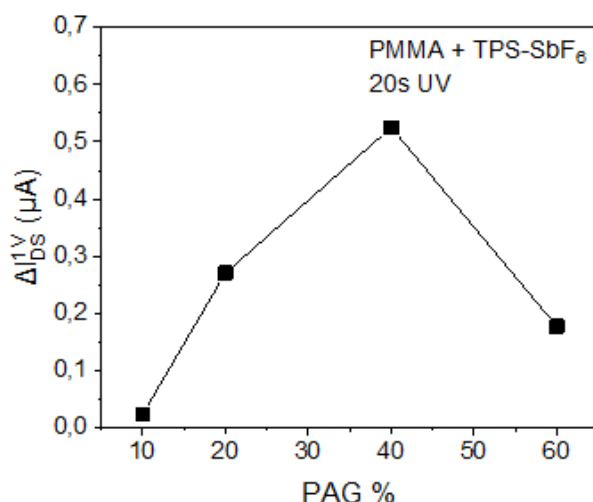
γραμμική προσαρμογή των δεδομένων σε γράφημα $\log(\Delta I_{DS}) - \log(t)$, όπως φαίνεται στο γράφημα της εικόνας 9.14β



Εικόνα 9.14 (α) Γραφικές παραστάσεις $-I_{DS} - V_{DS}$ διατάξεων που έχουν εκτεθεί σε UV ακτινοβολία για διαφορετικούς χρόνους, στο ένθετο δείχνονται οι δόσεις 0s και 20s. (β) Η διαφορά του αρχικού και τελικού ρεύματος για τους διαφορετικούς χρόνους έκθεσης σε διάγραμμα $\log-\log$.

Τέλος, ελέγχεται αν μπορεί να αυξηθεί η ευαισθησία της διάταξης στις χαμηλότερες δόσεις μεταβάλλοντας το κατά βάρος ποσοστό του φωτοπαραγωγού οξέος στο διηλεκτρικό. Για το σκοπό αυτό, κατασκευάστηκαν διατάξεις που περιείχαν 10 %, 20 %, 40 % και 60 % w/w άλας TPS-SbF₆ και εκτέθηκαν σε υπεριώδη ακτινοβολία για 20 s, δηλαδή τον ελάχιστο χρόνο έκθεσης, που χρησιμοποιήθηκε στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων. Χρειάζεται να σημειωθεί ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης του άλατος στο διηλεκτρικό μεταβάλει και το τελικό πάχος για τις ίδιες συνθήκες περιστροφικής επίστρωσης. Για το λόγο αυτό, μετρήθηκε το τελικό πάχος κάθε υμενίου ξεχωριστά και η τάση πύλης που εφαρμόστηκε διορθώθηκε ανάλογα ώστε να καταλήγει σε ισοδύναμο ηλεκτρικό πεδίο.

Το γράφημα ΔI_{DS} vs PAG % (εικόνα 9.15) αποτυπώνει τη διαφορά ρεύματος των διατάξεων πριν την εφαρμογή της τάσης πύλης και 10 λεπτά μετά την αποκοπή της συναρτήσεως του ποσοστού άλατος PAG στο διηλεκτρικό. Η ευαισθησία της διάταξης βαίνει αυξανόμενη έως τη συγκέντρωση 40 %, μετά την οποία μειώνεται.

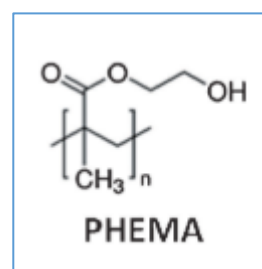


Εικόνα 9.15 Γράφημα της διαφοράς ρεύματος $I_{DS} - V_{DS}$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις του άλατος $TPS-SbF_6$ σε $PMMA$, για το χαμηλότερο χρόνο έκθεσης που χρησιμοποιήθηκε.

Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης δεν οδήγησε σε μεγαλύτερη ευαισθησία των διατάξεων. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται κατά ένα μέρος στη σημαντική αύξηση του ρεύματος διαρροής από την πύλη, πιθανόν εξαιτίας του συζυγιακού χαρακτήρα του κατιόντος TPS [19]. Επίσης, η υψηλή συγκέντρωση του άλατος, και ιδιαίτερα του ποσοστού που δεν έχει μετατραπεί σε οξύ, ίσως, να εμποδίζει την κίνηση των αποδεσμευμένων ανιόντων.

9.8 Πόλυ(2-υδρόξυεθυλ μεθακρυλικός εστέρας) (PHEMA) ως πολυμερική μήτρα για τους φωτοπαραγωγούς οξέος

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται αποτελέσματα πειραμάτων όπου η πολυμερική μήτρα των φωτοπαραγωγών οξέος από $PMMA$ αντικαταστάθηκε με διαφορετικό πολυμερές, το πολύ(2-υδρόξυεθυλ μεθακρυλικό εστέρα) (PHEMA), (εικόνα 9.16) ως μήτρα για τον φωτοπαραγωγό οξέος $TPS-SbF_6$. Κατασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν ηλεκτρικά διατάξεις οργανικών τρανζίστορ με ημιαγωγό το $P3HT$ και σύνθετο διηλεκτρικό το $PHEMA+PAG$.



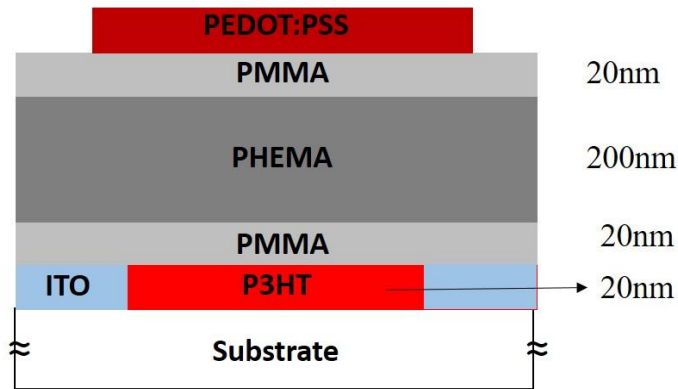
Εικόνα 9.16 Χημική δομή του πολύ(2-υδρόξυεθυλ μεθακρυλικού εστέρα) (PHEMA)

Το πολυμερές PHEMA ανήκει σε μια κατηγορία πολυμερών γνωστές ως υδρογέλες. Τα πολυμερή αυτά, όταν έχουν σχηματίσει σταυροδεσμούς, έχουν την ιδιότητα να συγκρατούν στο εσωτερικό τους σημαντικό ποσοστό του βάρους τους σε νερό. Είναι ένα πολυμερές που έχει μελετηθεί εκτενώς και έχει βρει εφαρμογές κυρίως ως βιοϋλικό, όπως σε οπτικούς φακούς επαφής, υλικό επικάλυψης σε ιατρικά εργαλεία και εφαρμογές μεταφοράς και παράδοσης φαρμακευτικών ουσιών (drug delivery) [20]. Επίσης, έχει

δοκιμαστεί και ως υλικό φωτολιθογραφίας [21, 22], ενώ η χρήση του ως διηλεκτρικό σε οργανικές διατάξεις δεν έχει ερευνηθεί εκτενώς [23-26].

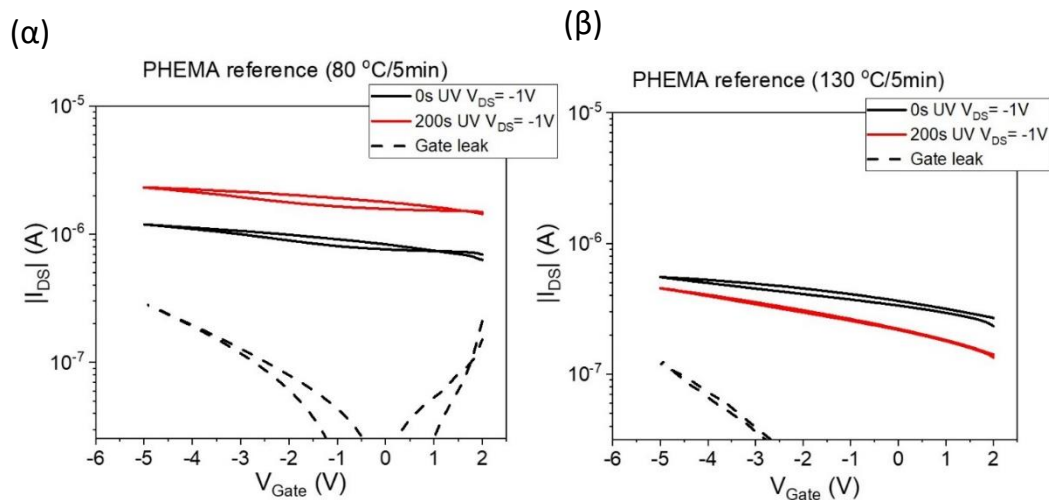
Στην εικόνα 9.17 παρουσιάζεται η δομή των τρανζίστορ που κατασκευάστηκαν. Το υμένιο του PHEMA βρίσκεται ανάμεσα από δύο λεπτά υμένια PMMA το καθένα από τα οποία έχει διαφορετικό ρόλο στη δομή. Ενώ αρχικά οι διατάξεις κατασκευάστηκαν με ίδια δομή με αυτές που χρησιμοποιούσαν PMMA ως κύριο διηλεκτρικό, στην περίπτωση του PHEMA αντίστοιχες δομές παρουσίαζαν σημαντικά προβλήματα διαρροής ρεύματος από το ηλεκτρόδιο πύλης καθιστώντας ουσιαστικά αδύνατες τις ηλεκτρικές μετρήσεις. Σημειώνεται ότι η παρουσία των υδροξυλομάδων στο μόριο του PHEMA (εικόνα 9.16) του δίνουν έναν σημαντικά υδρόφιλο χαρακτήρα σε αντίθεση με το PMMA. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι και το ηλεκτρόδιο πύλης, PEDOT:PSS, είναι ένα υδατοδιαλυτό πολυμερές υπάρχει σημαντική πιθανότητα ανάμιξης των δύο υμενίων όταν αυτά έρθουν σε επαφή. Για αυτόν το λόγο προστέθηκε ένα λεπτό υμένιο PMMA, πάχους περίπου 20 nm, στην πλευρά του υμενίου όπου εναποτίθεται το ηλεκτρόδιο πύλης με ρίψη σταγόνας με σκοπό την προστασία του πρώτου. Όπως αναφέρθηκε, σε διατάξεις που κατασκευάστηκαν με απευθείας επαφή του PEDOT:PSS με το PHEMA το ρεύμα διαρροής ήταν καταστροφικό για τη λειτουργία των διατάξεων. Το κάτω υμένιο PMMA, δρα προστατευτικά ως προς τον ημιαγωγό, P3HT, για να περιορίσει την επαφή του ημιαγωγού με τον ατμοσφαιρικό αέρα και την υγρασία κατά τη διάρκεια της κατασκευής, όπως και στις διατάξεις που έχουν παρουσιαστεί ως τώρα, ενώ επίσης πειράματα έδειξαν ότι όταν το PHEMA βρίσκεται σε επαφή με τον ημιαγωγό, παραμορφώνει τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης προκαλώντας απόκλιση από τη γραμμικότητα των I-V χαρακτηριστικών καμπυλών. Σημειώνεται, επίσης, ότι για την ανόπτηση του PHEMA χρησιμοποιήθηκαν δύο θερμοκρασίες, 80 °C και 130 °C, καθώς όπως είχε φανεί και από τα αποτελέσματα με το διηλεκτρικό PMMA η θερμοκρασία ανόπτησης του διηλεκτρικού μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην ευκινησία των ιόντων εντός της πολυμερικής μήτρας. Το σύνολο των διεργασιών κατασκευής πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Η ακτινοβόληση των διατάξεων με UV πραγματοποιήθηκε με το φίλτρο 254 nm που συνεπάγεται ότι ο χρόνος έκθεσης 200 s είναι αρκετός για την σχεδόν πλήρη μετατροπή των αλάτων PAG σε οξύ. Σε κάθε υπόστρωμα υπάρχουν πέντε διατάξεις, δύο δεν ακτινοβολούνται και χρησιμοποιούνται ως διατάξεις αναφοράς (για κάθε ξεχωριστή περίπτωση PAG) και δύο ακτινοβολούνται για 200s, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά.



Εικόνα 9.17 Δομή διατάξεων οργανικών τρανζίστορ με κύριο διηλεκτρικό το πολύ(2-υδροξυεθυλ μεθακρυλικό εστέρα) (PHEMA).

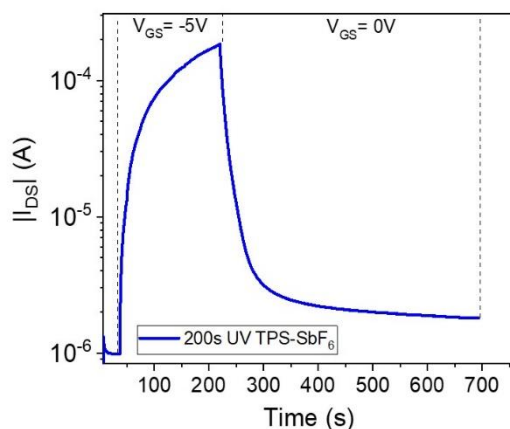
Οι διατάξεις χαρακτηρίστηκαν ηλεκτρικά με τις χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς του τρανζίστορ και με χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος συναρτήσεως του χρόνου. Στην εικόνα 9.18 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς (V_{GS} vs I_{DS}) των διατάξεων αναφοράς (χωρίς PAG).



Εικόνα 9.18 Χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς διατάξεων αναφοράς με διηλεκτρικό PHEMA, χωρίς PAG, για χρόνους ακτινοβολήσεως 0 s και 200 s και $V_{DS} = -1$ V. α) Ανόπτηση του διηλεκτρικού στους 80 °C για 5 λεπτά και β) ανόπτηση του διηλεκτρικού στους 130 °C για 5 λεπτά. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει το ρεύμα διαρροής από την πύλη.

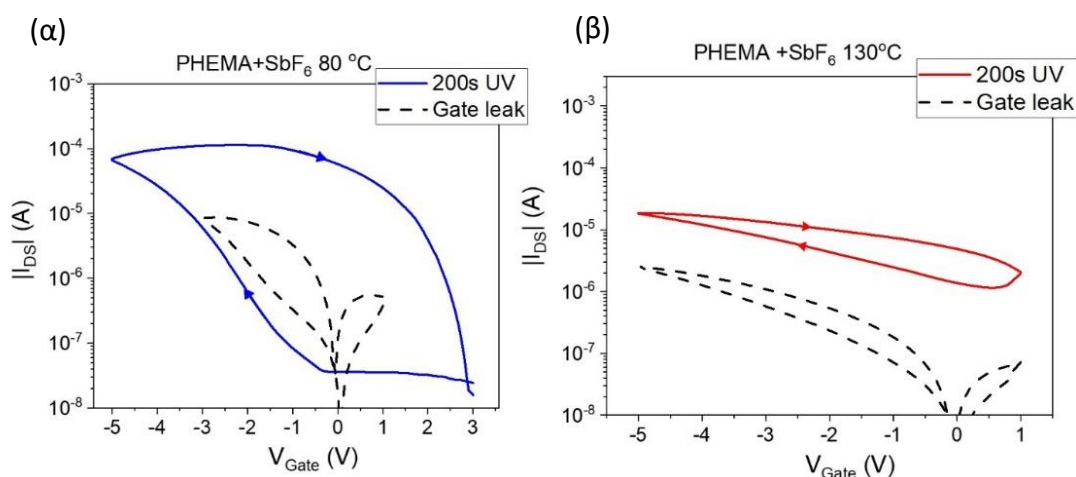
Η σάρωση του ηλεκτροδίου πύλης έγινε κυκλικά εκκινώντας από θετική τάση +2V έως -5V και πάλι στην τάση εκκίνησης ενώ η τάση μεταξύ ηλεκτροδίων πηγής και

απαγωγού ήταν $V_{DS} = -1V$. Τα δείγματα αναφοράς και για τις δύο θερμοκρασίες ανόπτησης του διηλεκτρικού δεν παρουσιάζουν υστέρηση μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται εν γένει σε οργανικές ηλεκτρονικές διατάξεις. Το ρεύμα διαρροής από την πύλη παραμένει σε επίπεδα περίπου μίας τάξης μεγέθους χαμηλότερα από το ρεύμα I_{DS} . Για τη δεδομένη σάρωση του ηλεκτροδίου πύλης δεν παρατηρείται σχηματισμός αγώγιμου καναλιού γεγονός που, όμως, δεν προκαλεί εντύπωση καθώς οι τάσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι πολύ χαμηλές συγκρινόμενες με τις τάσεις που απαιτούνταν για τα αντίστοιχα οργανικά τρανζίστορ με διηλεκτρικό το PMMA.



Εικόνα 9.19 Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-χρόνου για ακτινοβολημένη διάταξη με διηλεκτικό PHEMA+TPS-SbF₆. Η τάση του απαγωγού είναι $V_{DS} = -1V$.

Σε διατάξεις που προστέθηκε ο φωτοπαραγωγός οξέος TPS-SbF₆ και η θερμική κατεργασία του υμενίου ήταν 80 °C η χαρακτηριστική καμπύλη μεταφοράς των τρανζίστορ παρουσιάζει αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά (εικόνα 9.19). Ο λόγος I_{ON}/I_{OFF} είναι περίπου 4 με την τάση πύλης (V_{GS}) να περιορίζεται στα 5V και την τάση απαγωγού, $V_{DS} = -1V$, εικόνα 9.20α. Στην περίπτωση που το κύριο διηλεκτρικό υμένιο θερμάνθηκε στους 130 °C τα χαρακτηριστικά της διάταξης αλλάζουν δραματικά με το λόγο I_{ON}/I_{OFF} να είναι χαμηλότερος από 1 (εικόνα 9.20β).



Εικόνα 9.20 Χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς OFET με κύριο διηλεκτρικό PHEMA+TPS-SbF₆. (α) ανόπτηση στους 80 °C και (β) ανόπτηση στους 130 °C. Με διακεκομμένη γραμμή απεικονίζεται το ρεύμα διαρροής από την πύλη των διατάξεων.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεγάλη διαφορά στο μέγεθος της υστέρησης, παρότι οι διατάξεις περιέχουν στο διηλεκτρικό τους ίση ποσότητα PAG και έχουν ακτινοβοληθεί για ίσους

χρόνους. Έχοντας ως δεδομένο τη σημαντική βελτίωση της ευκινησίας των ανιόντων [SbF₆]⁻ σε διηλεκτρικό PMMA, όταν αυτό υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία 80°C σε σύγκριση με υψηλότερες θερμοκρασίες, η υστέρηση στην περίπτωση των διατάξεων με PHEMA φαίνεται να οφείλεται σε παρόμοιο φαινόμενο ενίσχυσης της ευκινησίας των όπως στην περίπτωση του PMMA. Επίσης, η σημαντική διαφοροποίηση στο μέγεθος της υστέρησης αποτελεί επίσης ισχυρή ένδειξη ότι η υστέρηση που καταγράφεται οφείλεται κατά κύριο λόγο στην κίνηση των ανιόντων και όχι των πρωτονίων. Τα τελευταία πιθανόν να παρουσιάζουν πολύ υψηλή ευκινησία, η οποία δεν καταγράφεται για τον ρυθμό σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε, εξαιτίας της παρουσίας των υδροξυλομάδων στην πολυμερική μήτρα.

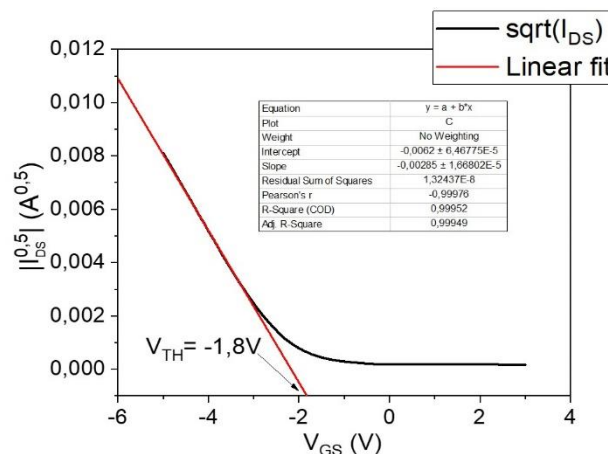
Επίσης, σε αντίθεση με το φαινόμενο μνήμης που παρουσιάζεται στις διατάξεις με PMMA+PAG διηλεκτρικό, όπου το ρεύμα I_{DS} παρέμενε υψηλό ακόμα και μετά τη διακοπή της εφαρμοζόμενης τάσης στην πύλη, στις διατάξεις αυτές το ρεύμα μειώνεται στο αρχικό επίπεδο όταν η τάση της πύλης αποκόπτεται (εικόνα 9.19).

Για την περίπτωση της χαρακτηριστικής καμπύλης μεταφοράς με τα καλύτερα χαρακτηριστικά, προσδιορίστηκε η τάση κατωφλίου του τρανζίστορ χρησιμοποιώντας την προέκταση της γραμμικής περιοχής στην γραφική παράσταση $\sqrt{I_{DS}}$ vs V_{GS} , όπως φαίνεται στην εικόνα 9.21. Η τάση κατωφλίου προσδιορίστηκε στα $V_{TH} = -1,8$ V. Το τρανζίστορ βρίσκεται στη γραμμική περιοχή για $V_{DS} = -1$ V αφού για τάση πύλης έως -5 V ισχύει η εξής συνθήκη: $V_{DS} < V_{GS} - V_{TH}$

Το ρεύμα του τρανζίστορ στη γραμμική περιοχή δίνεται από τη σχέση:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_i \left(V_{GS} - V_{TH} - \frac{V_{DS}}{2} \right) V_{DS} \quad (9.1)$$

Όπου, C_i η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας ($F \text{ cm}^{-2}$), η οποία υπολογίστηκε κατά προσέγγιση για το συνολικό διηλεκτρικό PMMA/PHEMA/PMMA με διηλεκτρική σταθερά για το PMMA και το PHEMA 3,9 και 8,6 αντίστοιχα [23]. Η ευκινησία των φορέων υπολογίζεται σε $7,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, τιμή εντός των βιβλιογραφικών αναφορών για το P3HT.



Εικόνα 9.21 Γραφική παράσταση $\sqrt{I_{DS}}$ vs V_{GS} για την διάταξη με PHEMA+TPS-SbF₆ και θερμοκρασία ανόπτησης τους 80 °C. Από την προέκταση της γραμμικής προσαρμογής στο γραμμικό τμήμα της καμπύλης προκύπτει η τάση κατωφλίου του τρανζίστορ.

Συμπερασματικά, η χρήση του PHEMA ως κύριο διηλεκτρικό των διατάξεων εμφανίζει ελκυστικά χαρακτηριστικά για την περαιτέρω διερεύνησή του ως πολυμερική μήτρα PAG ή και άλλων αλάτων για την χρήση του ως πολυμερικό ηλεκτρολύτη σε διατάξεις OFET. Οι διατάξεις που κατασκευάστηκαν παρουσίασαν λόγο I_{ON}/I_{OFF} περίπου 4 έχοντας παράλληλα μειωμένη τάση λειτουργίας σε σχέση με τις διατάξεις με διηλεκτρικό PMMA. Παρατηρείται ότι η βελτίωση του λόγου I_{ON}/I_{OFF} προέρχεται σε σημαντικό βαθμό από την ελαχιστοποίηση του I_{OFF} . Το φαινόμενο αυτό χρήζει περαιτέρω διερεύνησης και πιθανόν να προέρχεται από τη σημαντικά αυξημένη ευκινησία των πρωτονίων. Σημαντικές διαφοροποιήσεις σημειώθηκαν, επίσης, και ως προς την κίνηση των ανιόντων SbF_6^- ως προς την ευκινησία τους η οποία καταγράφεται μέσω της χαμηλότερης τάσης πύλης που απαιτείται για την επίτευξη ρεύματος κόρου στις χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς αλλά και της επιστροφής των διατάξεων στην αρχική κατάσταση μετά την διακοπή της τάσης πύλης. Στα μειονεκτήματα των διατάξεων που κατασκευάστηκαν με PHEMA ως διηλεκτρικό χρειάζεται να αναφερθεί η πολύ χαμηλή επαναληψιμότητα στα χαρακτηριστικά των διατάξεων η οποία πιθανόν απαιτεί βελτιστοποίηση στη διεργασία κατασκευής των διατάξεων ή/και χρήση διαφορετικών αλάτων πέραν των PAG.

9.9 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα από την κατασκευή διατάξεων OFET με σύνθετο διηλεκτρικό υμένιο που περιείχε άλατα φωτοπαραγωγών οξέος. Για την κατασκευή του υμενίου χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά άλατα φωτοπαραγωγών οξέος, με το ανιόν του καθενός να διαφέρει ως προς το μέγεθος.

Δείχτηκε ότι τα μη ακτινοβολημένα ιόντα του άλατος δεν διαχωρίζονται από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου πύλης του τρανζίστορ μέσω χαρακτηριστικών καμπυλών μεταφοράς όπου δεν παρατηρείται υστέρηση και μέσω μετρήσεων ρεύματος – χρόνου, όπου δεν σημειώνεται αύξηση του ρεύματος. Για τις περιπτώσεις των αλάτων NF και TF, η μικρή αύξηση που παρατηρήθηκε κατά την εφαρμογή τάσης, είχε αποσβεστεί σχεδόν πλήρως μετά από 10 λεπτά. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται σε προσανατολισμό του ηλεκτρικού διπόλου του άλατος.

Στη συνέχεια, οι ακτινοβολημένες διατάξεις που περιείχαν τα μικρότερα σε μέγεθος ανιόντα (SbF_6^- και triflate) δείχτηκε ότι παρουσιάζουν σημαντική ενίσχυση του ρεύματος έως περίπου τρεις τάξεις μεγέθους, για τις συγκεκριμένες τάσεις λειτουργίας, με το ανιόν SbF_6^- να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς το μέγιστο ρεύμα και το ρυθμό αύξησής του. Συμπερασματικά, η ευκινησία των ανιόντων που χρησιμοποιήθηκαν ενισχύεται όσο μικραίνει το μέγεθος. Ο μηχανισμός αύξησης του ρεύματος διερευνήθηκε σε βάθος και δείχτηκε ότι οφείλεται κυρίως στην μετατόπιση

των ανιόντων προς τον ημιαγωγό, παρά στην κίνηση των πρωτονίων, στην οποία κυρίως οφείλεται η υστέρηση που παρατηρείται στις χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς. Η αύξηση της πυκνότητας των αρνητικών ιόντων κοντά στο υμένιο του ημιαγωγού προκαλεί την έγχυση οπών από τα ηλεκτρόδιο πηγής και τη συσσώρευση οπών στο επάνω μέρος του υμενίου P3HT προς εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου.

Η θερμοκρασία της θερμικής κατεργασίας του σύνθετου διηλεκτρικού αποδείχτηκε ότι είναι κρίσιμης σημασίας στη λειτουργία της διάταξης. Συγκεκριμένα, οι υψηλότερες θερμοκρασίες ανόπτησης είχαν σαν αποτέλεσμα την χειρότερη επίδοση των διατάξεων ως προς την αύξηση του ρεύματος I_{DS} το οποίο αποδίδεται στο πυκνότερο πακετάρισμα των πολυμερικών αλυσίδων PMMA και τον μειωμένο ελεύθερο όγκο εντός του. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, T_g , των υμενίων που πραγματοποιήθηκαν μετά τη θερμική τους κατεργασία σε συνθήκες ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνταν για την κατασκευή των διατάξεων.

Η λειτουργία των διατάξεων είναι πιθανότατα επίδρασης πεδίου και όχι ηλεκτροχημική. Η εμφάνιση παρασιτικής αντίστασης πρόσβασης, αποτελεί χαρακτηριστικό φαινόμενο λειτουργίας επίδρασης πεδίου ενώ, παράλληλα, δεν παρουσιάζεται γραμμική εξάρτηση της μέγιστης τιμής του ρεύματος συναρτήσει του πάχους του ημιαγωγού όπως θα αναμένονταν για τον ηλεκτροχημικό τρόπο λειτουργίας. Η διάταξη με στρώμα αποκλεισμού πάχους 300 nm απέκλεισε επίσης τη διείσδυση των ανιόντων στο σύνολο του όγκου του ημιαγωγού αφού παρουσίαζε σταθερή τιμή ρεύματος καθ' όλη τη διάρκεια εφαρμογής τάσης στο ηλεκτρόδιο πύλης.

Οι διατάξεις δοκιμάστηκαν ως δοσίμετρα υπεριώδους ακτινοβολίας, όπου μετρήθηκαν δόσεις ακτινοβολίας από 0,48 mJ cm⁻². Σε αυτήν τη δόση, η τιμή ΔI_{DS} ενισχύθηκε 10 φορές όταν αυξήθηκε η κατά βάρος συγκέντρωση του άλατος TPS-SbF₆ σε 40 % από 10 % και 2,5 φορές από 20 %. Βρέθηκε, επίσης, ότι μεγαλύτερη αύξηση της συγκέντρωσης έχει αρνητικά αποτελέσματα στην ευαισθησία της διάταξης.

Τέλος, παρουσιάστηκαν αποτελέσματα από τη χρήση PHEMA αντί για PMMA ως κύριο διηλεκτρικό διατάξεων OFET όπου σημειώνεται η χαμηλή τάση λειτουργίας που απαιτούνταν για τη λειτουργία της διάταξης και βελτιωμένος λόγος I_{ON}/I_{OFF} στις χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς. Μετά την ακτινοβολία των διατάξεων παρατηρήθηκε σημαντικά αυξημένη ευκινησία των ιόντων στην πολυμερική μήτρα, η οποία καταγράφεται στις ηλεκτρικές μετρήσεις ως μειωμένη τάση λειτουργίας των OFET και ως προς την επαναφορά του ρεύματος στο αρχικό επίπεδο πριν την εφαρμογή της τάσης πύλης στις μετρήσεις I-t.

9.10 Βιβλιογραφία

- [1] Thiburce Q, Campbell A J. "Low-Voltage Polyelectrolyte-Gated Polymer Field-Effect Transistors Gravure Printed at High Speed on Flexible Plastic Substrates". *Advanced Electronic Materials*. 2017;3.
- [2] Wang D, Noël V, Piro B. "Electrolytic gated organic field-effect transistors for application in biosensors—A review". *Electronics*. 2016;5.
- [3] Zhang Q, Leonardi F, Casalini S, Temiño I, Mas-Torrent M. "High performing solution-coated electrolyte-gated organic field-effect transistors for aqueous media operation". *Scientific Reports*. 2016;6:39623.
- [4] Facchetti A, Yoon M-H, Marks T J. "Gate dielectrics for organic field-effect transistors: New opportunities for organic electronics". *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*. 2005;17:1705-1725.
- [5] Egginger M, Bauer S, Schwödiauer R, Neugebauer H, Sariciftci N S. "Current versus gate voltage hysteresis in organic field effect transistors". *Monatshefte fur Chemie*. 2009;140:735-750.
- [6] Gather M C, Köhnen A, Falcoy A I, Becker H, Meerholz K. "Solution-processed full-color polymer organic light-emitting diode displays fabricated by direct photolithography". *Advanced Functional Materials*. 2007;17:191-200.
- [7] Panzer M J, Frisbie C D. "Polymer electrolyte-gated organic field-effect transistors: Low-voltage, high-current switches for organic electronics and testbeds for probing electrical transport at high charge carrier density". *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129:6599-6607.
- [8] Toss H, Suspène C, Piro B, Yassar A, Crispin X, Kergoat L, et al. "On the mode of operation in electrolyte-gated thin film transistors based on different substituted polythiophenes". *Organic Electronics: physics, materials, applications*. 2014;15:2420-2427.
- [9] Casalini S, Bortolotti C A, Leonardi F, Biscarini F. "Self-assembled monolayers in organic electronics". *Chemical Society Reviews*. 2017;46:40-71.
- [10] Georgiadou D G, Palilis L C, Vasilopoulou M, Pistolis G, Dimotikali D, Argitis P. "Influence of the anion on the optoelectronic characteristics of triphenylsulfonium salts modified polymer light emitting devices". *Synthetic Metals*. 2013;181:37-44.
- [11] Chen H-W, Lin T-P, Chang F-C. "Ionic conductivity enhancement of the plasticized PMMA/LiClO₄ polymer nanocomposite electrolyte containing clay". *Polymer*. 2002;43:5281-5288.
- [12] Kalachandra S, Turner D T. "Depression of the glass transition temperature of poly(methyl methacrylate) by plasticizers: Conformity with free volume theory". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1987;25:1971-1979.
- [13] Zulkepely N R, Majid S R, Osman Z. "Effect of Adding Plasticizer on Ionic Conductivity and Glass Transition Temperature of PMMA + Lithium Iodide Complexes". 2010:205-208.
- [14] Süvegh K, Klapper M, Domján A, Mullins S, Wunderlich W, Vértes A. "Free Volume Distribution in Monodisperse and Polydisperse Poly(methyl methacrylate) Samples". *Macromolecules*. 1999;32:1147-1151.
- [15] Zulkepely N R, Majid S R, Osman Z. "Investigation of Ionic Conduction and Morphological Properties of PMMA-Based Polymer Electrolytes Containing Lithium Iodide". *Advanced Materials Research*. 2012;545:264-268.
- [16] Kim S H, Hong K, Lee K H, Frisbie C D. "Performance and stability of aerosol-jet-printed electrolyte-gated transistors based on poly(3-hexylthiophene)". *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2013;5:6580-6585.
- [17] Larsson O, Laiho A, Schmickler W, Berggren M, Crispin X. "Controlling the Dimensionality of Charge Transport in an Organic Electrochemical Transistor by Capacitive Coupling". *Advanced Materials*. 2011:4764-4769.

- [18] Kano M, Minari T, Tsukagoshi K, Maeda H. "Control of device parameters by active layer thickness in organic field-effect transistors". *Applied Physics Letters*. 2011;98:2009-2012.
- [19] Georgiadou D G, Palilis L C, Vasilopoulou M, Pistolis G, Dimotikali D, Argitis P. "Incorporating triphenyl sulfonium salts in polyfluorene PLEDs: an all-organic approach to improved charge injection". *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21:9296.
- [20] Narasimha G. "Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) based nanoparticles for drug delivery applications: A review". *Nano Science and Nano Technology*. 2012;6:5-7.
- [21] Douvas A M, Kapella A, Dimotikali D, Argitis P. "Photochemically-induced acid generation from 18-molybdodiphosphate and 18-tungstodiphosphate within poly(2-hydroxyethyl methacrylate) films". *Inorganic Chemistry*. 2009;48:4896-4907.
- [22] Douvas A M, Yannakopoulou K, Argitis P. "Thermally-induced acid generation from 18-molybdodiphosphate and 18-tungstodiphosphate within poly(2-hydroxyethyl methacrylate) films". *Chemistry of Materials*. 2010;22:2730-2740.
- [23] Chen Y-C, Su Y-K, Yu H-C, Huang C-Y, Huang T-S. "Nonvolatile memory characteristics of organic thin film transistors using poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based polymer multilayer dielectric". *Applied Physics Letters*. 2011;99:143308.
- [24] Yu H C, Chen Y C, Huang C Y, Su Y K. "Investigation of nonvolatile memory effect of organic thin-film transistors with triple dielectric layers". *Applied Physics Express*. 2012;5.
- [25] Park J, Park S Y, Shim S O, Kang H, Lee H H. "A polymer gate dielectric for high-mobility polymer thin-film transistors and solvent effects". *Applied Physics Letters*. 2004;85:3283-3285.
- [26] Mohamed K, Gerasimov T G, Moussy F, Harmon J P. "A broad spectrum analysis of the dielectric properties of poly (2-hydroxyethyl methacrylate)". 2005;46:3847-3855.

Κεφάλαιο 10

Συμπεράσματα - προοπτικές

10.1 Γενικά συμπεράσματα

Οι εφαρμογές των οργανικών ημιαγωγών, σήμερα, μπορεί να αναφέρονται σε συνήθεις διατάξεις τύπου OFET, OLED ή OPV, ή σε νέου τύπου διατάξεις που στοχεύουν σε συγκεκριμένη κάθε φορά εφαρμογή, όπως η ανίχνευση ακτινοβολίας ή η αποθήκευση πληροφορίας. Και στις δύο περιπτώσεις, συχνά είναι απαραίτητη η χρήση υμενίων που αποσκοπούν στη μεταφορά φορτίου από και προς τα ηλεκτρόδια, όπως, κυρίως, στις περιπτώσεις OLED και OPV ή στη χρήση σύνθετων διηλεκτρικών και υμενίων SAM στην περίπτωση των OFET. Η ειδοποιός διαφορά στην ερευνητική προσπάθεια που αναφέρεται στη χρήση αυτών των υλικών, μεταξύ των συνήθων «συμβατικών» διατάξεων και των εξειδικευμένων σύνθετων διατάξεων, έγκειται στο ότι στην πρώτη περίπτωση η ερευνητική προσπάθεια αποσκοπεί στη βελτίωση των χαρακτηριστικών λειτουργίας της εκάστοτε διάταξης, ενώ στην περίπτωση των νέου τύπου διατάξεων, η χρήση τους αποσκοπεί στην απόδοση νέων χαρακτηριστικών ώστε η τελική διάταξη να πραγματοποιεί μία εντελώς νέα λειτουργία, έξω από τα πλαίσια της εκπομπής φωτός (OLEDs), ενίσχυσης ρεύματος (OFETs) ή μετατροπής ενέργειας (OPVs).

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή ο στόχος ήταν η χρήση οργανικών ημιαγωγών σε διατάξεις όπου η λειτουργικότητα τους δεν εμπίπτει απαραίτητα σε κάποια από τις συνήθεις κατηγορίες που αναφέρθηκαν. Σε αυτό το πλαίσιο, διερευνήθηκαν ηλεκτρονικές διατάξεις που χρησιμοποιούσαν τον οργανικό ημιαγωγό πολυ(3-εξυλοθειοφάνιο) ως το ημιαγωγό στρώμα και ένα διηλεκτρικό υμένιο πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) στο οποίο υπήρχαν διεσπαρμένα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου. Τα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου είναι γνωστό ότι δρουν ως φωτοπαραγωγοί οξέος. Ο συνδυασμός αυτών των δύο υμενίων μελετήθηκε σε διατάξεις πυκνωτών τύπου Μέταλλο-Διηλεκτρικό-Ημιαγωγός (MIS), σε διατάξεις δύο τερματικών και σε διατάξεις τύπου οργανικού τρανζίστορ (OFET).

Σε πρώτο στάδιο, διενεργήθηκε μια σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων για τον προσδιορισμό υλικών (π.χ. διαλύτες, χρόνοι έκθεσης) και των βημάτων διεργασίας κατασκευής των διατάξεων. Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάστηκαν τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για αυτούς τους σκοπούς. Μελετήθηκε η επίδραση υμενίου PMMA πάνω από το υμένιο του ημιαγωγού και επιλέχτηκε ο καταλληλότερος διαλύτης για το PMMA, ώστε να προκαλείται το δυνατόν η ελάχιστη βλάβη στον ημιαγωγό. Αποδείχτηκε η προστασία του ημιαγωγού από την επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα όταν αυτός καλύπτεται με υμένιο PMMA, πρακτική που ακολουθήθηκε στην πλειονότητα των επόμενων πειραμάτων.

Αποδείχτηκε ότι ο ημιαγωγός δεν αλλοιώνεται από την υπεριώδη ακτινοβολία (249 nm και 254 nm) για τους χρόνους έκθεσης που θα χρησιμοποιούνταν μετέπειτα. Στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι δόσεις ακτινοβολίας που απαιτούνταν για τη μετατροπή των αλάτων τριφαινυλοσουλφονίου σε οξύ με υπεριώδη ακτινοβολία με χρήση της αμίνης DMA-DPH ως ουσίας της οποίας το φάσμα απορρόφησης είναι ευαίσθητο στην παραγωγή οξέος. Έγινε μια πρώτη διερεύνηση της πιθανότητας χρήσης των συγκεκριμένων διατάξεων και σε συνθήκες ακτινοβολήσεως μέσω ακτίνων-Χ και ακτίνων-γ. Διαπιστώθηκε, όμως, ότι η επίδραση της ακτινοβολίας υψηλής ενέργειας στον οργανικό ημιαγωγό δεν μπορεί να αγνοηθεί στις συνθήκες που απαιτούνται για τη συγκεκριμένη εφαρμογή και αποφασίστηκε να επικεντρωθεί ή παρούσα έρευνα στη διερεύνηση διατάξεων που βασίζονται σε έκθεση στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας και δευτερευόντως στην περιοχή των ακτίνων Χ, κυρίως για λόγους σύγκρισης.

Οι πυκνωτές MIS ήταν οι πρώτες ηλεκτρονικές διατάξεις που κατασκευάστηκαν για τη μελέτη του συνδυασμού υλικών P3HT/PAG-PMMA. Επιλέχτηκε αρχικά η κατασκευή πυκνωτών ως πρώτο βήμα, καθώς οι διατάξεις αυτές είναι πιο απλές, διατάξεις δύο τερματικών, σε σύγκριση με τις διατάξεις OFET που είναι τριών τερματικών, και ως εκ τούτου αποτελούν μια καλή επιλογή για τη μελέτη των βασικών ιδιοτήτων του ακτινοβολημένου και μη- ακτινοβολημένου σύνθετου υμενίου PMMA+PAG ως διηλεκτρικού στρώματος.

Στο διηλεκτρικό στρώμα ενσωματώθηκαν δύο άλατα φωτοπαραγωγών οξέος, το TPS-Nonafate και το TPS-SbF₆, τα οποία διαφέρουν ως προς την ισχύ του φωτοπαραγόμενου οξέος με το TPS-SbF₆ να υπερτερεί. Σε πρώτη φάση διαπιστώθηκε η επίδραση της παρουσίας του οξέος στις καμπύλες C-V των διατάξεων. Με αυξανόμενη δόση ακτινοβολίας οι καμπύλες εμφάνιζαν αυξανόμενη υστέρηση, συμβατή με την παρουσία των ευκίνητων πρωτονίων στο διηλεκτρικό στρώμα. Η συσχέτιση που προκύπτει μεταξύ της αύξησης της υστέρησης και της δόσης ακτινοβολίας μπορεί να συσχετισθεί για την ποσοτικοποίηση της τελευταίας, ιδιαίτερα στη γραμμική περιοχή απόκρισης του συστήματος. Συγκρίνοντας την υστέρηση μεταξύ των διατάξεων με τους διαφορετικούς φωτοπαραγωγούς οξέος δεν διαπιστώθηκε διαφοροποίηση στο μέγεθός της, ανεξάρτητα της δόσης της UV ακτινοβολίας.

Οι ίδιες διατάξεις ακτινοβολήθηκαν και με ακτίνες-Χ όπου, επίσης, διαπιστώθηκε παραγωγή οξέος στο διηλεκτρικό, μέσω αύξησης της υστέρησης στις καμπύλες C-V. Παρ' ότι η αύξηση της υστέρησης ήταν σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τη UV ακτινοβολία, σημειώνεται, επίσης, ο γραμμικός χαρακτήρας της αύξησης για το σύνολο του χρόνου έκθεσης. Σημειώνεται επίσης ότι ο οργανικός χαρακτήρας των υλικών της διάταξης (υλικά χαμηλού ατομικού αριθμού), σε συνδυασμό με τα μικρά πάχη των υμενίων μειώνουν δραματικά την πιθανότητα απορρόφησης των ακτίνων-

Χ. Και στην περίπτωση των ακτίνων-Χ δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση στο μέγεθός της υστέρησης που προκαλείται από την ακτινοβόληση του διηλεκτρικού μεταξύ των δύο φωτοπαραγωγών οξέος. Εξαιτίας της παρουσίας του ατόμου Sb ($Z=51$), θα περίμενε κανείς να δει ενίσχυση στην απορρόφηση των ακτίνων-Χ, το μικρό πάχος, όμως, του διηλεκτρικού υμενίου (~300 nm) σε συνδυασμό με τη χαμηλή συγκέντρωση των ατόμων Sb στον όγκο του υμενίου δεν συνεισέφεραν αρκετά στην απορρόφηση ώστε να παρατηρηθεί αξιοσημείωτη διαφορά στην παραγωγή οξέος στο διηλεκτρικό.

Οι διατάξεις MIS συνολικά κατέδειξαν ότι, αρχικά ο ημιαγωγός αποκρίνεται στην παραγωγή του οξέος στο διηλεκτρικό στρώμα, μέσω της εμφάνισης υστέρησης, ενώ έδειξαν, επίσης, ότι η αύξησή της είναι σταδιακή και συσχετίζεται με την ποσότητα οξέος που παράγεται στο διηλεκτρικό στρώμα. Από τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των διατάξεων προέκυψαν, επίσης, ενδείξεις μετατόπισης των ανιόντων. Αυτό αποτυπωνόταν μέσω της μετατόπισης των καμπυλών με διαδοχικές σαρώσεις του ηλεκτροδίου πύλης. Επίσης, το χαρακτηριστικό αυτό ήταν περισσότερο έντονο στις διατάξεις με TPS-SbF₆. Στα επόμενα πειράματα η υπόθεση αυτή διερευνήθηκε σε βάθος, καθώς ο p-τύπου χαρακτήρας του ημιαγωγού τον καθιστά σημαντικά πιο ευαίσθητο στην παρουσία των αρνητικών ιόντων σε σχέση με την παρουσία των θετικών και η αξιοποίηση της μετατόπισης των ανιόντων θα έδινε νέες δυνατότητες στις ηλεκτρονικές διατάξεις.

Στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζεται η μελέτη από την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων δύο τερματικών όπου μελετάται η αγωγιμότητα του ημιαγωγίμου στρώματος αφού έχει επιστρωθεί από πάνω του ένας πολυμερικός ηλεκτρολύτης. Οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ακτινοβολημένα άλατα TPS-SbF₆ και TPS-PFOS ενσωματωμένα σε μήτρα PMMA ή το ιοντικό υγρό [BMIM][TCM] ενσωματωμένο, επίσης, σε πολυμερική μήτρα PMMA, ενώ χρησιμοποιήθηκαν και δύο διαφορετικά υλικά για τα ηλεκτρόδια των διατάξεων, Au και ITO. Στόχος της μελέτης ήταν η διερεύνηση διεπιφανειακών φαινομένων που εμφανίζονται στην επαφή ηλεκτροδίου/ημιαγωγού, υπό συνθήκες, όμως, που επιδρούν στο υπερκείμενο υμένιο του πολυμερικού ηλεκτρολύτη, μεταβάλλοντας τελικά σημαντικά την αγωγιμότητα του ημιαγωγού. Η ανάγκη για τη μελέτη του εν λόγω φαινομένου προέκυψε από τις εξής παρατηρήσεις: α) η μετατόπιση των καμπυλών C-V στις διατάξεις MIS αποτελούν ένδειξη μετατόπισης των ανιόντων πλησιέστερα στον ημιαγωγό προκαλώντας συσσώρευση θετικού φορτίου και β) κατά την κατασκευή διατάξεων OFET (οι οποίες συζητούνται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 8) παρατηρούνταν αύξηση στην αγωγιμότητα του ημιαγωγού πριν και μετά την ακτινοβόληση του διηλεκτρικού χωρίς να έχει εφαρμοστεί τάση στην πύλη.

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αποδείχτηκε η ύπαρξη ηλεκτροστατικού πεδίου που σχηματίζεται κατά την επαφή του ημιαγωγού με το ηλεκτρόδιο και το

οποίο έχει τη δυνατότητα να έλκει τα ανιόντα του πολυμερικού ηλεκτρολύτη όταν το πάχος του ημιαγωγού δεν ξεπερνούσε τα 60 nm. Μέσω αυτού του μηχανισμού η αγωγιμότητα του ημιαγωγού αυξήθηκε έως και τρεις τάξεις μεγέθους σε σύγκριση με διατάξεις που δεν είχαν πολυμερικό υμένιο ηλεκτρολύτη πάνω από τον ημιαγωγό. Δείχτηκε, επίσης, ότι η αύξηση του ρεύματος εξαρτάται και από την ευκινησία των ιόντων στο πολυμερές, με το TPS-PFOS να είναι πρακτικά ακίνητο υπό την επίδραση του εν λόγω ηλεκτρικού πεδίου. Αποδείχτηκε επίσης ότι η τελική αγωγιμότητα των διατάξεων ήταν αντιστρόφως ανάλογη του κύβου του πάχους των διατάξεων και ότι το πλάτος της ζώνης απογύμνωσης του ημιαγωγού, που αποδίδεται στη μεταφορά φορτίου κατά την επαφή του με το ηλεκτρόδιο, μπορεί να εκτείνεται έως και 60 nm εντός του.

Συνολικά, η μελέτη συνεισέφερε στην καλύτερη κατανόηση φαινομένων που αναπτύσσονται στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/ηλεκτροδίου, τα οποία είναι κρίσιμα για την περαιτέρω ανάπτυξη οργανικών διατάξεων και για τα οποία υπάρχει σημαντικό ενδιαφέρον στην ερευνητική κοινότητα. Ιδιαίτερα για τις διατάξεις που ενσωματώνουν ηλεκτρολύτες στη δομή τους η παρουσία φορτίου χώρου στην επιφάνεια του ημιαγωγού είναι καθοριστική για τη λειτουργία τους και τον σχεδιασμό τους. Η αύξηση της αγωγιμότητας κατά τρεις τάξεις μεγέθους που καταγράφεται πριν και μετά την ακτινοβολία διατάξεων με υμένιο PMMA που περιέχει TPS-SbF₆ και η οποία παραμένει σταθερή, μπορεί να αξιοποιηθεί προς την κατεύθυνση διατάξεων ανίχνευσης ακτινοβολίας, όπως επίσης και για χαρακτηρισμό ιοντικών ειδών (π.χ. ευκινησία) ή για τον προσδιορισμό του πλάτους απογύμνωσης οργανικών ημιαγωγών για διαφορετικούς συνδυασμούς ημιαγωγών και ηλεκτροδίων.

Στη συνέχεια το σύνθετο διηλεκτρικό πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) με ενσωματωμένα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου χρησιμοποιήθηκε σε δομές τύπου OFET ως διηλεκτρικό στρώμα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής άλατα: εννιαφθοροβουτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-nonaflate), τριφθορομεθυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-triflate), εξαφθοροαντιμονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-SbF₆) και υπερφθοροοκτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφονίου (TPS-PFOS). Η σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των αλάτων έγκειται κυρίως στο διαφορετικό μέγεθος του ανιόντος αλλά, στην τελευταία περίπτωση, και στη διαφοροποιημένη χημική φύση του ανιόντος.

Αρχικά, οι διατάξεις ακτινοβολήθηκαν με κατάλληλη δόση UV ακτινοβολίας έως την εξ ολοκλήρου μετατροπή των αλάτων στο αντίστοιχο τους οξύ κατά Brønsted. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς των τρανζίστορ με τα δύο ανιόντα με τη μεγαλύτερη διαφορά μεγέθους (TPS-SbF₆ και TPS-PFOS) παρουσίασαν το φαινόμενο της μετατόπισης των χαρακτηριστικών καμπυλών προς υψηλότερα ρεύματα όταν

αυτές λαμβάνονταν διαδοχικά. Η επίδραση του διαφορετικού μεγέθους των ανιόντων αποτυπώθηκε στο μέγεθος της μετατόπισης των χαρακτηριστικών καμπυλών, όπου οι διατάξεις εμφάνισαν δύο και πέντε φορές μεγαλύτερο ρεύμα για το μεγαλύτερο και μικρότερο ανιόν αντίστοιχα, μετά από ίδιο αριθμό σάρωσης του ηλεκτροδίου πύλης.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρεύματος-χρόνου, όπου εφαρμόζεται σταθερή τάση πύλης για ορισμένο χρονικό διάστημα, σε αντίθεση με τις χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς όπου η τάση πύλης μεταβάλλεται με σταθερό ρυθμό, καταγράφοντας παράλληλα το ρεύμα μεταξύ πηγής και απαγωγού. Με αυτό το είδος μετρήσεων δίνεται όσος χρόνος χρειάζεται στο σύστημα να αποκριθεί στην εφαρμοζόμενη τάση πύλης, όπου, πλέον, καταγράφεται σημαντική διαφορά στο ρεύμα μεταξύ των διατάξεων που περιείχαν τα δύο παραπάνω ανιόντα, μετά από δύο λεπτά εφαρμογής της τάσης.

Η μείωση της θερμοκρασίας ανόπτησης του διηλεκτρικού στρώματος ενισχύει σημαντικά την αύξηση του ρεύματος των διατάξεων, όπως θα αναμένονταν αν αυτή σχετιζόταν με τη μετατόπιση των ανιόντων. Σε συνδυασμό με το χαρακτηρισμό των διηλεκτρικών υμενίων με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης παρατηρείται ότι συσχετίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του υλικού με τον ρυθμό αύξησης του ρεύματος των διατάξεων. Στις ηλεκτρικές μετρήσεις αυτό αποτυπώθηκε όταν σε διατάξεις με τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης του διηλεκτρικού καταγράφεται η μεγαλύτερη αύξηση στη διάταξη που είχε ανοπτηθεί στη χαμηλότερη θερμοκρασία. Αφού διαπιστώθηκε ότι η χαμηλότερη θερμοκρασία ανόπτησης ενισχύει σημαντικά το φαινόμενο, κατασκευάστηκαν διατάξεις με τους τέσσερεις διαφορετικούς φωτοπαραγωγούς οξέος που αναφέρθηκαν και συγκρίθηκαν μεταξύ τους. Συμπερασματικά, οι διατάξεις με το μικρότερο σε μέγεθος ανιόν παρουσίασαν τη ταχύτερη αύξηση του ρεύματος για το χρόνο εφαρμογής της τάσης πύλης που είχε επιλεχθεί και συνεπώς και τη μεγαλύτερη διαφορά στην τιμή του.

Αποδείχτηκε ότι ο μηχανισμός αύξησης του ρεύματος βασίζεται στη δημιουργία ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια ημιαγωγού/διηλεκτρικού ενώ παράλληλα αποκλείστηκε πειραματικά η ηλεκτροχημική λειτουργία του τρανζίστορ, δηλαδή η διείσδυση των ανιόντων στο ημιαγωγίμο υμένιο στις πειραματικές συνθήκες που διερευνήθηκαν.

Τέλος δοκιμάστηκαν οι διατάξεις ως δοσίμετρα υπεριώδους ακτινοβολίας στα 254 ± 10 nm όπου ανιχνεύτηκαν δόσεις ακτινοβολίας από $0,48 \text{ mJ cm}^{-2}$, με βελτιστοποιημένη τη συγκέντρωση του άλατος στο διηλεκτρικό και βρέθηκε, επίσης, ότι περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης έχει αρνητική επίδραση στην ευαισθησία των διατάξεων.

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο αυτής της διατριβής, έδωσε τη δυνατότητα να διερευνηθούν νέα φαινόμενα σε διατάξεις οργανικών ημιαγωγών, η κατανόηση των οποίων επιτρέπει τη βελτιστοποίηση σχετικών διατάξεων και ανοίγει το δρόμο για τη κατασκευή οργανικών διατάξεων νέου τύπου. Αντιμετωπίστηκαν δυσκολίες που σχετίζονται με βασικά φαινόμενα, που ακόμα μελετώνται στη διεθνή βιβλιογραφία, όπως τα φαινόμενα που εμφανίζονται κατά την επαφή μετάλλου/οργανικού ημιαγωγού και τη διάκριση μεταξύ ηλεκτροχημικής και επίδρασης πεδίου λειτουργίας των τρανζίστορ.

Έχει συσσωρευθεί σημαντική πειραματική εμπειρία για τις διαδικασίες κατασκευής, που παρουσιάζουν σημαντικές ιδιαιτερότητες λόγω της φύσης των οργανικών υλικών, όσο και για τα υλικά και τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη βελτιστοποίηση των διατάξεων. Παρ' όλες τις δυσκολίες, όμως, οι καλύτερες από τις διατάξεις που κατασκευάστηκαν μπορεί να ειπωθεί ότι βρίσκονται ένα βήμα πριν την κατασκευή τους με εξ ολοκλήρου οργανικά υλικά, αντικαθιστώντας απλώς τα γυάλινα υποστρώματα με πλαστικά, π.χ. PET. Ένα σημαντικό βήμα για την εμπορευματοποίηση μια διάταξης, αλλά και για την περαιτέρω αξιοποίηση των δυνατοτήτων των οργανικών ηλεκτρονικών.

10.2 Προοπτικές

Μια κατεύθυνση που θα μπορούσε να έχει ως συνέχεια η παρούσα διατριβή θα μπορούσε να αφορά το φαινόμενο μνήμης που παρουσιάζουν οι διατάξεις αφού, όπως δείχτηκε, ο ημιαγωγός τείνει να παραμένει σε κατάσταση συσσώρευσης για σημαντικό χρονικό διάστημα. Ενώ η επαναφορά του αποδείχτηκε δύσκολη και μη αξιόπιστα επαναλήψιμη διαδικασία, θα μπορούσαν να αξιολογηθούν ως μνήμες τύπου WORM (Write Once - Read Many).

Επίσης, η τεχνολογία παρακολούθησης στη μεταβολή της αγωγιμότητας ενός οργανικού ημιαγωγού θα μπορούσε να βρει εφαρμογή στον τομέα της λιθογραφίας ως μη καταστροφικός έλεγχος φωτοευαίσθητων υμενίων. Ιδιαίτερα στην περίπτωση όπου για την αλλαγή διαλυτότητας των υμενίων χρησιμοποιείται η μέθοδος του κατιοντικού πολυμερισμού στην οποία η εκκίνηση της αντίδρασης γίνεται με την παραγωγή οξέος. Τα φωτοευαίσθητα υμένια θα ενσωματώνονται σε μια διάταξη τύπου OFET, ως διηλεκτρικό ή μέρος του διηλεκτρικού υμενίου, όπου οι φυσικοχημικές μεταβολές στο υμένιο μετά από έκθεση σε κατάλληλη ακτινοβολία θα καταγράφονται ως μεταβολές στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της διάταξης ή/και μεταβολές στις διηλεκτρικές ιδιότητες του διηλεκτρικού.

Τέλος, αν και τα άλατα τριφαινυλοσουλφονίου σε συνδυασμό με τον πολύ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) δεν ενδείκνυνται για την κατασκευή κλασικών διατάξεων OFET όπου απαιτείται η πόλωση του διηλεκτρικού σε χρόνους $< ms$, η

αλλαγή της πολυμερικής μήτρας μπορεί να δώσει θετικότερα αποτελέσματα σε αυτόν τον τομέα. Στην ίδια κατεύθυνση, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί οργανικός ημιαγωγός n-τύπου, που τα τελευταία λίγα χρόνια κατασκευάζονται όλο και πιο αξιόπιστα μόρια. Στην περίπτωση του n-τύπου ημιαγωγού, τα σαφώς πιο ευκίνητα από τα ανιόντα, πρωτόνια θα προκαλούσαν τη συσσώρευση φορτίου και η απόκριση του ημιαγωγού σε αυτά, σε συνδυασμό με την *in situ* παραγωγή ηλεκτρολύτη σίγουρα παρουσιάζει ενδιαφέρον.

Συντομογραφίες

ALD	Atomic Layer Deposition	Εναπόθεση Ατομικού Στρώματος
AFM	Atomic Force Microscopy	Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης
BHJ	Bulk Heterojunction	Ετεροεπαφή κύριου όγκου
DOS	Density Of States	πυκνότητα καταστάσεων
EA	Electron Affinity	Ηλεκτρονιακή συνάφεια
ETL	Electron Transport Layer	Στρώμα Μεταφοράς Ηλεκτρονίων
EIL	Electron Injection Layer	Στρώμα Έγχυσης Ηλεκτρονίων
EDL	Electric Double Layer	Ηλεκτρική Διπλοστοιβάδα
FWHM	Full Width at Half Maximum	Εύρος στο ήμισυ του ύψους της κορυφής
GDM	Gaussian Disorder Model	Μοντέλο Γκαουσιανής Αταξίας
GND	Ground	Γείωση
HIL	Hole Injection Layer	Στρώμα Έγχυσης Οπών
HTL	Hole Transport Layer	Στρώμα Μεταφοράς Οπών
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
IPES	Inverse Photoemission Spectroscopy	Φασματοσκοπία ανάστροφης εκπομπής
IL	Ionic Liquid	Ιοντικό υγρό
ITO	Indium Tin Oxide	Οξειδίο Ινδίου-Κασσιτέρου
LCD	Liquid Crystal Display	Οθόνη Υγρών Κρυστάλλων
LED	Light Emitting Diode	Δίοδος Εκπομπής Φωτός
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Χαμηλότερο μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor	Μέταλλο-Οξειδίο-Ημιαγωγός
MIS	Metal-Insulator-Semiconductor	Μέταλλο-Πυκνωτής-Ημιαγωγός
MIM	Metal-Insulator-Metal	Μέταλλο-Μονωτής-Μέταλλο
MISFET	Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor	Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου Μετάλλου-Μονωτή-Ημιαγωγού
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor	Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου Μετάλλου-Οξειδίου-Ημιαγωγού
MDSC	Modulated Differential Scanning Calorimetry	Διαμορφούμενη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης
MTR	Multiple Trap and Release	Πολλαπλή παγίδευση και απελευθέρωση

NNH	Nearest Neighboring Hopping	Μεταπήδηση Εγγύτερης Θέσης
OFET	Organic Field Effect Transistor	Οργανικό Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου
OTFT	Organic Thin Film Transistor	Οργανικό Τρανζίστορ Λεπτών Υμενίων
OECT	Organic Electrochemical Transistor	Οργανικό Ηλεκτροχημικό Τρανζίστορ
OLED	Organic Light Emitting Diode	Οργανική Δίοδος Εκπομπής Φωτός
OPV	Organic Photovoltaic	Οργανικό Φωτοβολταϊκό
PMMA	Poly(methyl methacrylate)	Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)
PHEMA	Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)	Πολυ (2-υδροξυαιθυλ μεθακρυλικός εστέρας)
P3HT	Poly(3-hexylthiophene, 2,5diyl)	Πολύ(3-εξυλθειοφαίνιο-2,5 διυλ)
PNDI-2T	Poly[[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)]	Πόλυ[[N,N'-δισ(2-οκτυλοδοδέκυλο)ναφθαλένιο-1,4,5,8-δισ(δικαρβόξυιμίδιο)-2,6-διυλ]-alt-5,5'-(2,2'-διθειοφαίνιο)]
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate, PEDOT:PSS)	πολυ(3,4-αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο):πολύ(σουλφονικό στυρένιο),
TE	Transport Energy	Μοντέλο μεταφοράς ενέργειας
TPS-SbF₆	Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate	Εξαφθοροαντιμονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου
TPS-Tf	Triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate	Τριφθορομεθυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου
TPS-Nf	Triphenylsulfonium perfluoro-1-butananesulfonate	Εννιαφθοροβουτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου
TPS-PFOS	Triphenylsulfonium perfluoro-1-octanesulfonate	Υπερφθοροοκτυλοσουλφονικό άλας τριφαινυλοσουλφωνίου
Ac	Acetone	Ακετόνη
IPA	Isopropyl Alcohol	Ισοπροπανόλη
DIW ή DI	Deionized water	Απιονισμένο νερό
MIBK	Methyl Isobutyl Ketone	Μεθυλο ισοβουτυλική κετόνη
CF	Chloroform	Χλωροφόρμιο
TCB	1,2,4 trichlorobenzene	1,2,4 τριχλωροβενζόλιο
EL	Ethyl-2-hydroxypropanoate/ ethyl lactate	Γαλακτικός αιθυλεστέρας

Δημοσιευμένο έργο

Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά

1. Kapetanakis E., Katsogridakis C., Dimotikali D., Argitis P., Normand P., ‘‘Ion-activated greatly enhanced conductivity of thin organic semiconducting films in two-terminal devices’’, *Advanced Electronic Materials*. 6 (2020) 2000238
2. Verykios A., Soultati A., Turlouki K., Katsogridakis C., Alexandropoulos D., Vidali V. P., Panagiotakis S., Yannakopoulou K., Dimotikali D., Fakis M., Palilis L. C., Stathopoulos N., Pistoris G., Skandamis P.N., Argitis P and Vasilopoulou M., ‘‘Commercially available chromophores as low-cost efficient electron injection layers for organic light emitting diodes’’ *J. Phys. D: Appl. Phys.* 55 215106
3. Katsogridakis C., Kapetanakis E., Dimotikali D., Papadokostaki K., Douvas A.M., Marinakis I., Argitis P. and Normand P., ‘‘Organic thin-film transistors using radiation-generated electrolyte gate dielectrics’’, Submitted at *Physical Review Applied* (2022)

Ανακοινώσεις σε διεθνή και ελληνικά συνέδρια

1. Kapetanakis E., Douvas A.M., Katsogridakis C., Kaliakatsos C., Argitis P., Normand P. ‘‘Ionizing radiation dosimetry based on the concept of radiation-induced generation of protons in organic gate dielectrics’’ (ABSTRACT: J.P.II Poster) E-MRS 2013- Spring, Strasbourg, France, May 27-31
2. Kapetanakis E., Kaliakatsos J., Katsogridakis C., Douvas A. M., Koliopoulou S., Speliotis A., Psycharis V., Argitis P., Normand P. (Oral) ‘‘Radiation sensors based on the generation of protons in polymeric gate dielectrics’’ 30th Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, September 21-24, 2014, Heraklion, Crete.
3. Kapetanakis E., Katsogridakis C., Douvas A. M, Koliopoulou S., Psycharis V., Saltas V., Kaliakatsos J., Dimotikali D., Argitis P., Normand P. ‘‘Radiation microdosimeters based on the generation of protons in polymer dielectrics’’ 8th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE15), Thessaloniki, Greece, 6-9 July, 2015
Katsogridakis C. I., Kapetanakis E., Douvas A.M., Psycharis V., • Dimotikali D., Argitis P., Normand P ‘‘Radiation-sensitive OFET based on the generation of mobile protons and anions in polymeric gate dielectrics’’. E-MRS 2017- Spring, Strasbourg, France, May 22-26, Oral II-9.1