

**Paweł MIŚKIEWICZ<sup>a</sup>, Andrzej RYBAK<sup>a</sup>, Jarosław JUNG<sup>a</sup>,  
Ireneusz GŁOWACKI<sup>a</sup>, Adam TRACZ<sup>b</sup>, Klaus MÜLLEN<sup>c</sup> i Jacek ULAŃSKI<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Katedra Fizyki Molekularnej, Politechnika Łódzka, 90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116

<sup>b</sup> Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk,  
90-363 Łódź, ul. Sienkiewicza 112

<sup>c</sup> Max-Planck-Institut für Polymerforschung, D-55128 Moguncja, Niemcy

## Zorientowane warstwy materiałów dyskotycznych do zastosowań w tranzystorach polowych

Związki organiczne zawierające sprzężone wiązania podwójne są obiektem intensywnych badań ze względu na ich potencjalne zastosowanie jako warstwa aktywna w ogniwach słonecznych (PVD) [1], diodach elektroluminescencyjnych (LED) [2] i tranzystorach polowych (FET) [3]. Istotnym problemem ograniczającym praktyczne zastosowanie tych materiałów jest brak wydajnej i taniej metody orientowania molekuł tak, aby transport ładunku był uprzywilejowany w kierunku prostopadłym do elektrod w LEDach i PVD oraz równoległe do elektrod w FETach. Większość materiałów sprzężonych jest nierozpuszczalna i z tego powodu wymaga stosowania technik próżniowych [4], rozpuszczalnych prekursorów [5] lub metod „friction transferred” [6]. Więcej możliwości oferują rozpuszczalne pochodne takie jak poli(3heksylo)tiofen [7], a w szczególności materiały łączące dobre właściwości elektroniczne ze zdolnością do samoorganizacji. Do tej grupy materiałów należą dyskotyczne ciekłe kryształy (DCK) [8], które wykazują tendencje do tworzenia równoległych struktur kolumnowych, wzdłuż których obserwuje się wysoką ruchliwość ładunku [9].

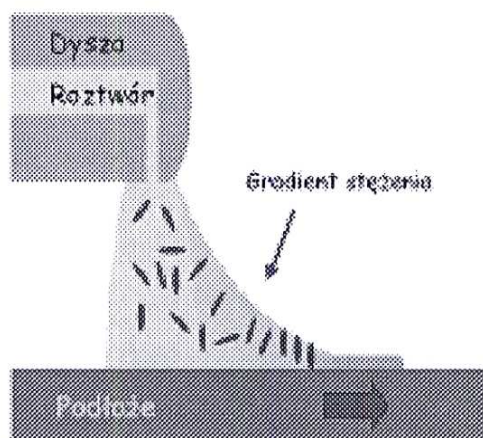


Rys. 1. Orientacja „face-on” (a) oraz „edge-on” (b)

Zorientowane dyskotyczne ciekłe kryształy mogą układać się na podłożu na dwa sposoby: tzw. „face-on” z dyskami leżącymi równoległe do podłoża do zastosowania w LEDach i PVD oraz „edge-on” z dyskami prostopadłymi do podłoża, odpowiednimi do tranzystorów polowych. Struktura „face-on” może

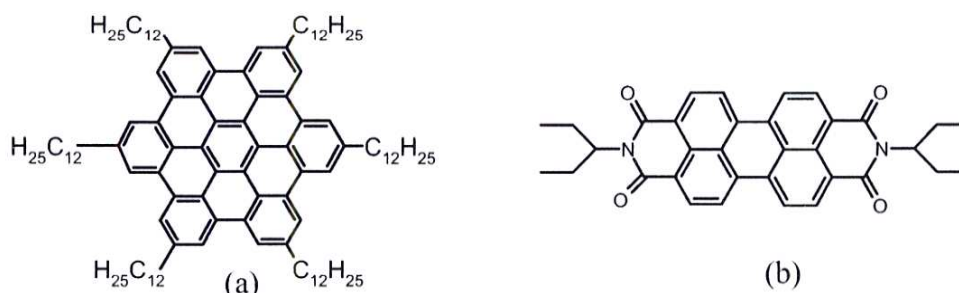


być otrzymana przez powolne schładzanie materiału z fazy ciekłokrystalicznej i przez to „zamrożenie” ułożenia kolumnowego, które, uwzględniając oddziaływanie cząsteczek z podłożem, jest preferowane z energetycznego punktu widzenia. Z tego powodu ułożenie „edge-on” wymaga zastosowania zewnętrznego czynnika, który wymusza mniej korzystne energetycznie ułożenie. Można to osiągnąć stosując technikę LB, ale wymaga to zmian w budowie chemicznej cząsteczki [10]. Inne podejście to modyfikacja podłoża, aby DCK samoczynnie tworzyły formę „edge-on”. To rozwiązanie zostało zastosowane do budowy FETów ze zorientowanych DCK ułożonych na „friction transferred” PTFE [11] – wadą tego rozwiązania jest konieczność wstępnego przygotowania podłoża. Heksa-peri-benzokoroneny są materiałami wykazującymi wysoką ruchliwość ładunku wzdłuż kolumn. Schmidt-Mende i in. [12] zaprezentował PVD zrobione na bazie HBC-PhC12 z kwantową zewnętrzną wydajnością EQE » 34%. Van de Craats i in. [11] opisała FET oparty na zorientowanej warstwie HBC-C8,2 z wykorzystaniem preorientującej warstwy PTFE.



Rys. 2. Schemat metody *zone-casting*

W tym artykule prezentujemy metodę produkowania FETów z DCK jako warstwą aktywną, otrzymane metodą *zone-casting*, jednoetapową metodą strefowego odparowania rozpuszczalnika [13-15]. Ma ona zastosowania do materiałów rozpuszczalnych i nie wymaga użycia warstwy preorientującej.



Rys. 3. Budowa chemiczna HBC-C12 (a) oraz PEDI (b)

Materiały użyte do orientowania techniką *zone-castingu* to: typu *p*: heksa(n-dodecylo)heksa-peri-benzokoronenu (HBC-C12 – rys 3a), otrzymany z Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Moguncja, Niemcy [8], oraz typu *n*: 2,9-



di(pent-3yl)-antra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diizochinolino-1,3,8,10-tetron (PEDI – rys. 3b) otrzymany z SynTec GmbH, Niemcy.

Schemat metody zone-casting jest przedstawiony na rys. 2. Roztwór DCK jest w sposób ciągły wylewany przez nieruchomą dyszę na przesuwające się podłoże. Zmieniając parametry procesu można otrzymać ciągłą, zorientowaną warstwę o powierzchni kilkunastu  $\text{cm}^2$ . Warstwy HBC-C12 otrzymano z THF, PEDI z  $\text{CHCl}_3$ . Do pomiarów efektu polowego przygotowano warstwy na podłożu z domieszkowanego krzemu z 150 nm termicznego  $\text{SiO}_2$ . Szerokość kanału wynosiła od 15 do 125  $\mu\text{m}$  a długość 2 mm. Tranzystory przygotowano w konfiguracji TC ( $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{HBC-C12}/\text{Au}$ ) oraz BC ( $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Au}/\text{HBC-C12}$ ). Elektrody dla BC-FET naniesiono z użyciem procesu fotolitografii. Grubość elektrod wynosiła 150 nm dla TC oraz 17 nm (2 nm Cr + 15 nm Au) dla BC. Pomiarów prowadzono w powietrzu w ciemności. Anizotropię przewodnictwa DC warstw PEDI mierzono z użyciem elektrod Al. Pomiar fotoprądu skrośnego przeprowadzono w konfiguracji planarnej z naniesionymi próżniowo elektrodami Au (wzbudzenie  $\lambda = 355 \text{ nm}$ , czas impulsu 5 ns).

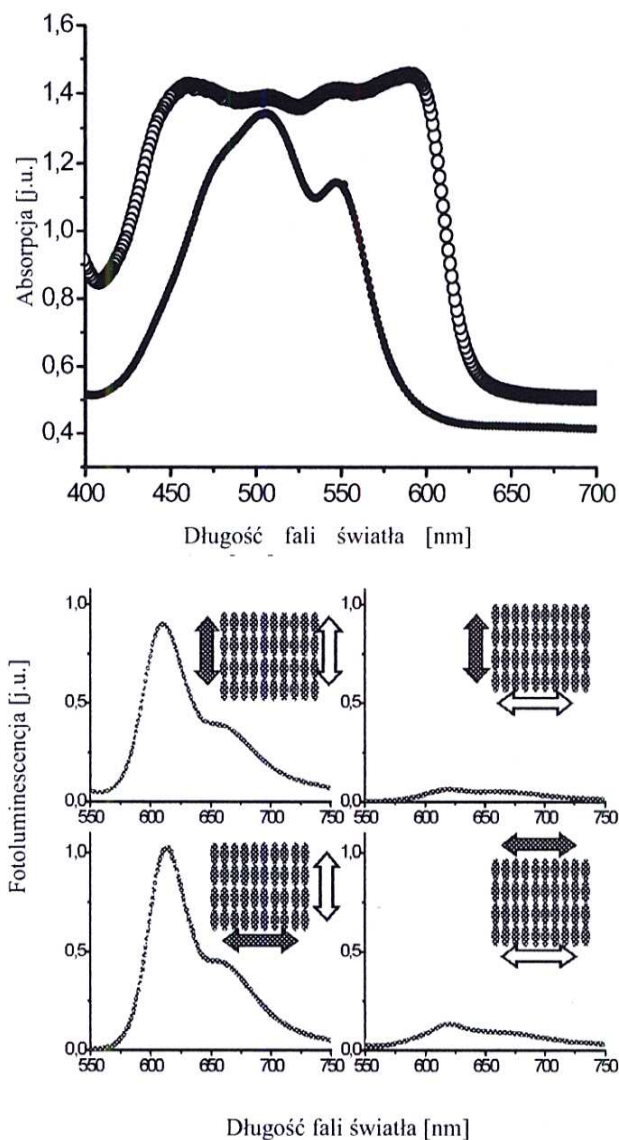
## Wyniki

Wysoce zorientowane warstwy PEDI wykazują wyraźną anizotropię optyczną widoczną w mikroskopie optycznym. Orientacja cząsteczek PEDI jest również potwierdzona przez wyniki pomiarów absorpcji i fotoluminescencji światła spolaryzowanego (rys. 4). W widmie absorpcji kółka czarne oraz białe oznaczają płaszczyznę polaryzacji światła padającego odpowiednio prostopadłą i równoległą do kierunku orientacji; w fotoluminescencji strzałki ciemne oznaczają płaszczyznę polaryzacji światła wzbudzającego, strzałki białe – światła rejestrowanego. Grubość środkowej części zorientowanej warstwy PEDI otrzymanej z roztworu o stężeniu 5 mg/ml wynosiła około 350 nm. Przy zastosowaniu niższych stężeń (poniżej 3 mg/ml) otrzymana warstwa składała się z oddzielnych kryształów. Bliższe obserwacje z użyciem AFM pokazały wysoce zorientowane kryształy z podłużnymi i poprzecznymi pęknięciami. Powierzchnia tych kryształów nie jest płaska w skali nanometrów (rys. 5) i można zaobserwować wieloschodkową strukturę powierzchni z wysokością uskoków około 1,7 nm. Ta wielkość odpowiada dłuższej osi komórki elementarnej obliczonej z rozproszenia promieni X, które pokazuje quasi 2D komórkę prostokątną o wymiarach 1,644 nm x 1,095 nm (rys. 6). Stwierdzono anizotropię przewodnictwa stałoprądowego (rys. 7), lecz nie zaobserwowano wystąpienia efektu polowego.

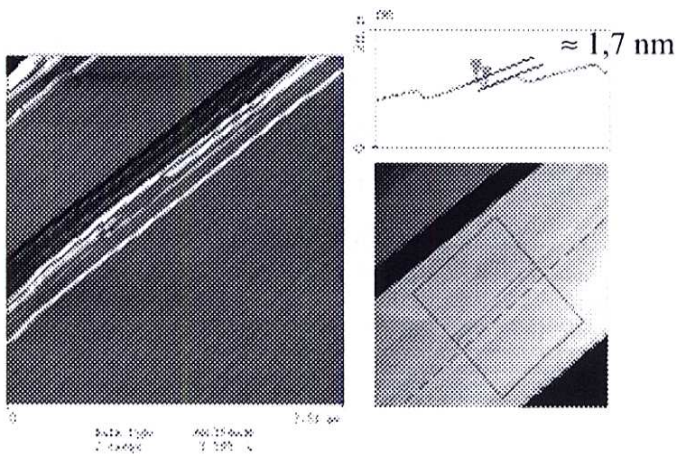
W przypadku zorientowanej warstwy HBC-C12 nie zaobserwowano znaczącej anizotropii absorpcji i fotoluminescencji światła spolaryzowanego. Jest to spowodowane ułożeniem dysków typu „herringbone” z kątem pochylenia około 45 stopni [15]. Pomimo braku anizotropii optycznej zaobserwowano różnice



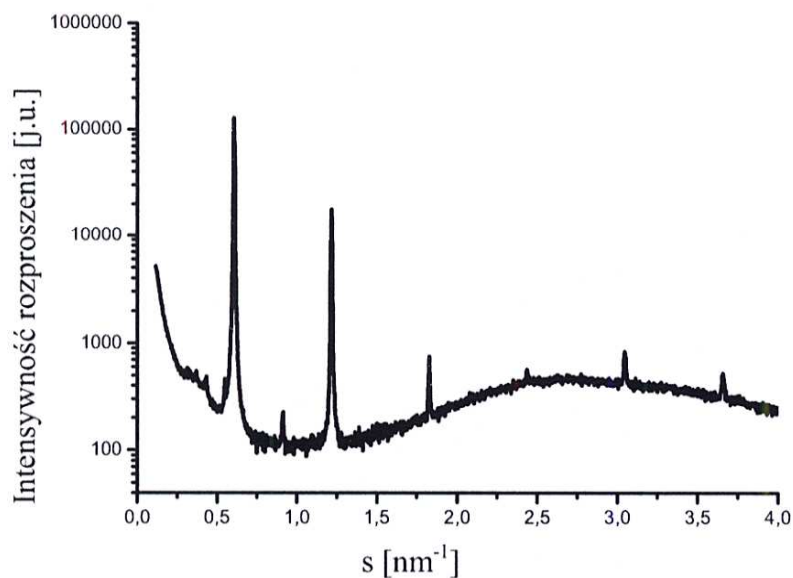
w sygnałach pomiarów fotoprądów skośnych mierzonych w ułożeniu planarnym (rys. 9). Dobra orientacja kolumn HBC-C12 jest widoczna w obrazach skaningowej mikroskopii elektronowej obszaru pomiędzy oraz ponad elektrodami. Przygotowano tranzystory polowe oparte na zorientowanej warstwie HBC-C12 w konfiguracji TC oraz BC i zbadano ich charakterystyki elektryczne.



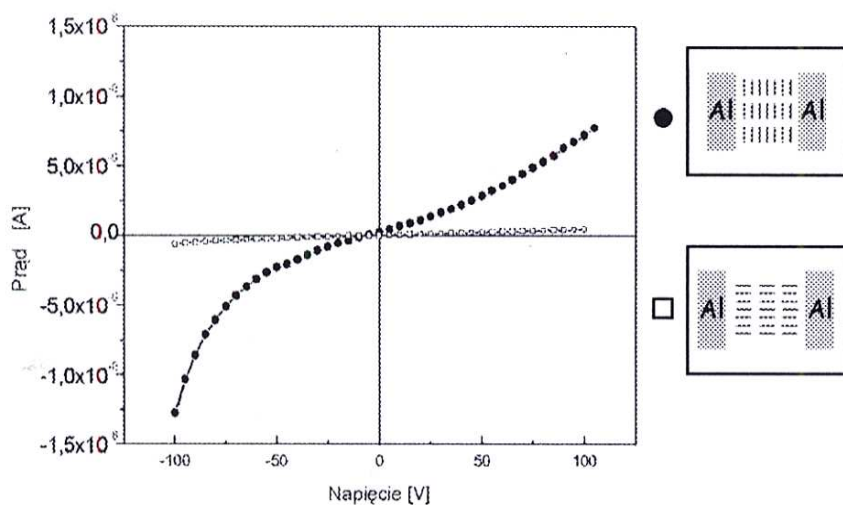
**Rys. 4.** Absorpcja i fotoluminescencja światła spolaryzowanego dla zorientowanych warstw PED1 (opis w tekście)



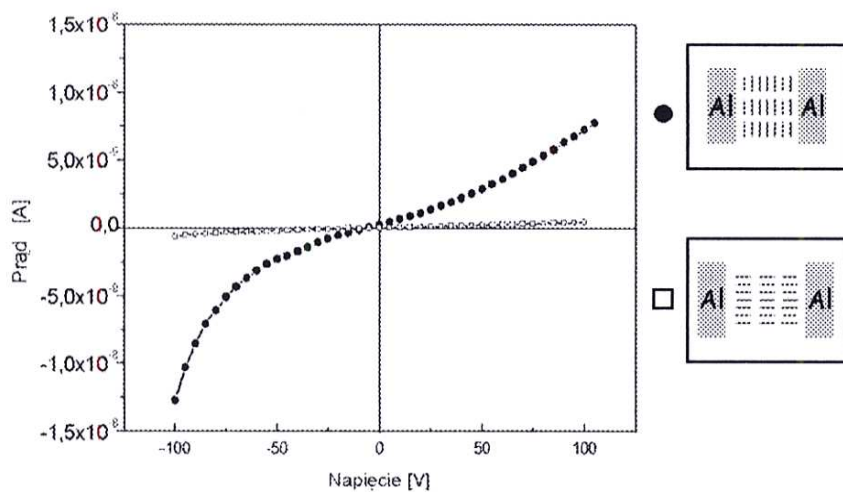
**Rys. 5.** Obraz amplitudowy oraz przekrój otrzymany z AFM zorientowanej warstwy PED1



Rys. 6. Dyfraktogram zorientowanej warstwy PEDOT

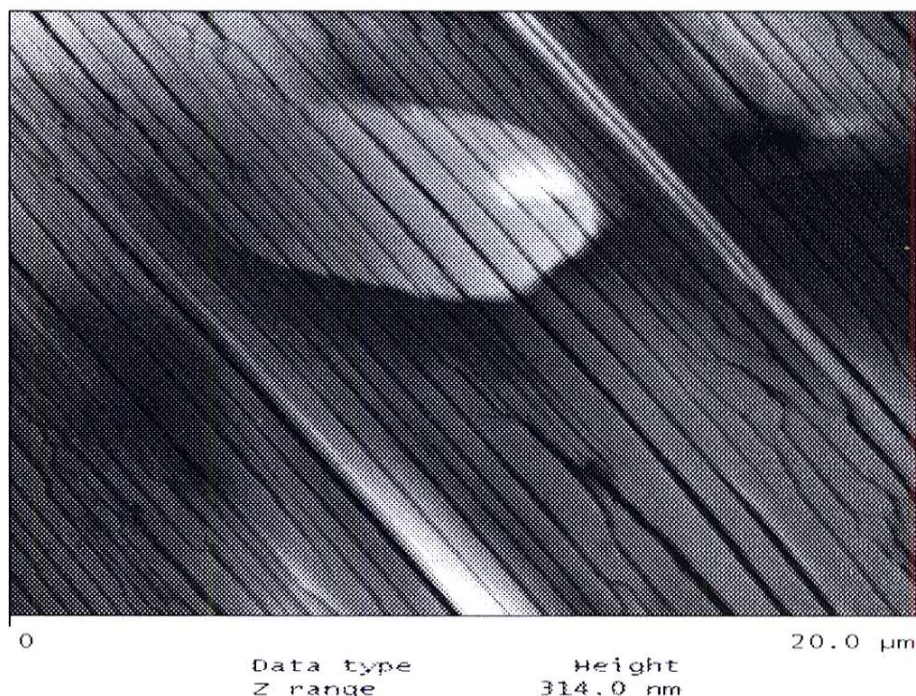


Rys. 7. Anizotropia przewodnictwa stałoprądowego zorientowanej warstwy PEDOT

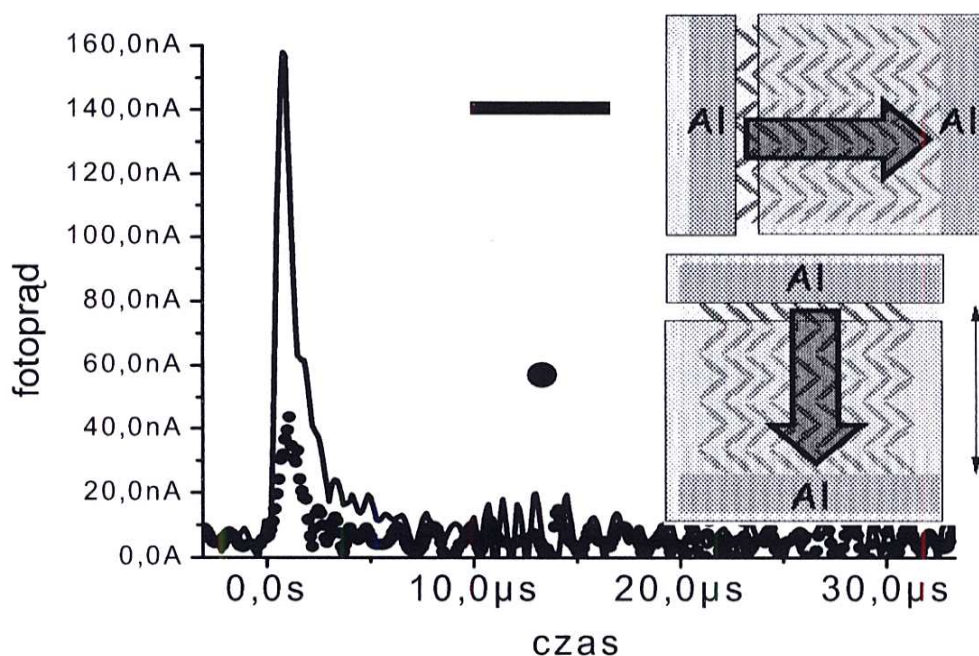


Rys. 7. Anizotropia przewodnictwa stałoprądowego zorientowanej warstwy PEDOT





Rys. 8. Obraz wysokościowy AFM dla zorientowanej próbki PEDI



Rys. 9. Anizotropia fotopiędów skośnych dla zorientowanej warstwy HBC-C12

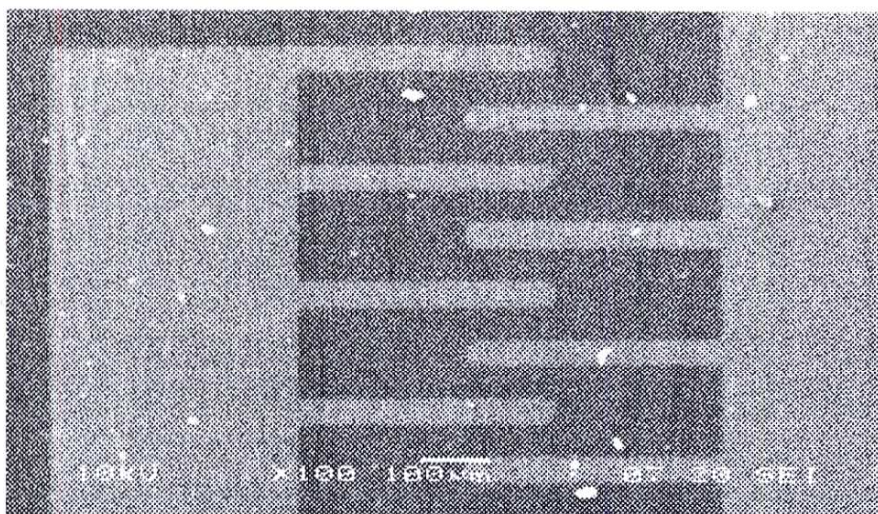
## Dyskusja

Pomiary absorpcji fotoluminescencji i przewodnictwa stałopiędowego wykonane dla zorientowanych warstw PEDI wykazały anizotropię tych warstw, jednak nie zaobserwowano efektu polowego, prawdopodobnie ze względu na nieciągłość warstwy. Można przypuszczać, że w pierwszej chwili zestawiania się PEDI jest tworzony rodzaj monokrystalicznej płytki, która następnie pęka ze



względu na napięcie powierzchniowe. Ta hipoteza może być wsparta obrazami mikroskopii sił atomowych: można zauważyć obszary, w których monokryształiczna płytka pękła i jej części rozsunęły tworząc „układankę” (rys. 8). W widmach fotoluminescencji wyraźna jest prawidłowość, że intensywność sygnału zależy od płaszczyzny rejestracji, a nie od płaszczyzny wzbudzenia. Podobną zależność zaobserwował Bolognesi [16] dla zorientowanych warstw poli[3-(6-metoksyheksylo)tiofenu]. Zjawisko to jest tłumaczone procesem migracji ekscytanu ze słabiej skoniugowanych segmentów do segmentów o wyższym stopniu sprzężenia.

Na obrazach SEM BC FET opartego na HBC-C12 (rys. 10) można zauważyć, że mimo nierówności powierzchni (elektrody o grubości 17 nm) zestawienie materiału nie jest zakłócone i otrzymujemy zorientowaną warstwę, co jest istotne z punktu widzenia ewentualnych zastosowań tej metody do komercyjnych celów.



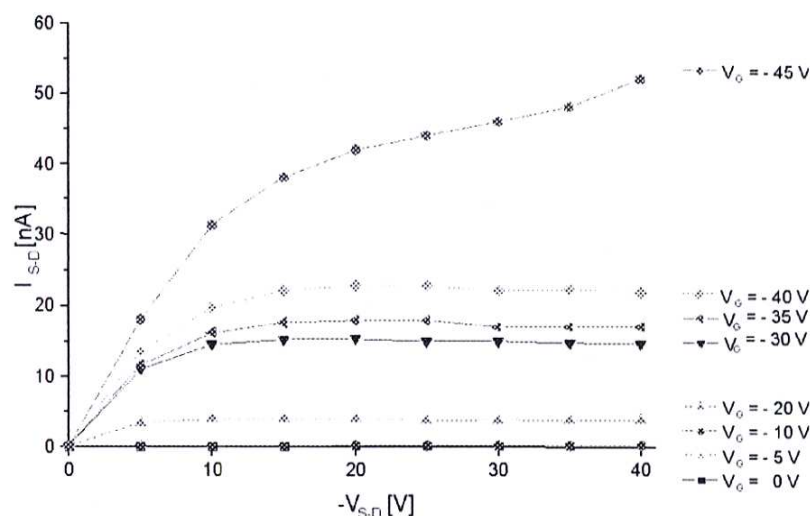
Rys. 10. Obraz SEM zorientowanej warstwy HBC-C12 w układzie BC-FET

W pomiarach przejściowych fotoprądów skrośnych nie oczekiwano zaobserwowania czasu przelotu ze względu na znaczną odległość między elektrodami (3 mm) oraz defekty ułożenia kolumn. Z tych względów sygnał przejściowych fotoprądów skrośnych wykazywał charakter dyspersyjny, niemniej można zaobserwować anizotropię fotoprądu. Fotogeneracja jest taka sama w obydwu konfiguracjach, więc różnica w sygnale dla transportu wzdłuż i w poprzek kolumn wynika z różnic w ruchliwości ładunku, co jest bezpośrednim dowodem, że transport ładunku w zorientowanych warstwach otrzymanych metodą zone-castingu jest anizotropowy.

Ze względu na dyspersyjny charakter fotoprądu, ruchliwość ładunku została obliczona z obszaru nasycenia charakterystyki wyjściowej tranzystora (rys. 11) na podstawie równania  $\mu_{\text{FET}} = 2I_{\text{DS}}L / \{W \cdot C_i (V_G - V_0)^2\}$  i wynosi  $\mu_{\text{FET}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . Jest to wartość niższa niż otrzymana w pomiarach czasowo rozdzielczej radiolizy impulsowej [11], ale wynika to z bardziej makroskopowego



pomiaru w przypadku obliczania ruchliwości ładunku z charakterystyki tranzystora polowego.



Rys. 11. Charakterystyki wyjściowe TC-FET opartego na zorientowanej warstwie HBC-C12

Praca finansowana przez Komisję Europejską, projekt DISCEL (G5RD-CT-200-00321)

## Literatura

1. Hongchao Li et al., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **205**, 247, (2004).
2. Yang X., Neher D., Hertel D., Däubler T.K., *Adv. Mater.*, **16**, 161, (2004).
3. Shaked S. et al., *Adv. Mater.*, **15**, 913, (2004).
4. Dimitrakopoulos C.D., *Science*, **283**, 822, (1999).
5. Fuchigami H., Tsumura A., Koezuka H., *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1372 (1993).
6. Nobutaka Tanigaki, Kiyoshi Yase, Akira Kaito, *Thin Solid Films*, **273**, 263, (1996).
7. Sirringhaus H., Tessler N., Friend R., *Science*, **280**, 1741, (1998).
8. Simpsco C.D. et al., *J. Mater. Chem.*, **14**, 494 (2004).
9. Adam D. et al., *Nature*, **371**, 141 (1994).
10. Laursen B.W. et al., *Langmuir*, 2004, **20**, 4139 (2004).
11. van de Craats A.M. et al., *Adv. Mater.*, **15**, 495 (2003).
12. Schmidt-Mende L. et al., *Science*, **293**, 1119 (2001).
13. Tracz A. et al. *J. Mater. Sci.*, **14**, 181 (1988).
14. Miśkiewicz P. et al., *Synth. Met.*, **137**, 905 (2003).
15. Tracz A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1682 (2003).
16. Bolognesi A. et al., *Organic Electronics*, **1**, 27 (2000).