

Ing. Miroslav Novota

**VÝVOJ TECHNOLOGIÍ INTEGROVANÝCH OBVODOV
NA BÁZE ORGANICKÝCH POLOVODIČOV**

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES FOR ORGANIC
SEMICONDUCTOR-BASED INTEGRATED CIRCUITS**

Autoreferát dizertačnej práce

na získanie vedecko-akademickej hodnosti philosophiae doctor

v doktorandskom študijnom programe: elektronika a fotonika

Miesto a dátum: Bratislava, September 2019

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave
Fakulta Elektrotechniky a Informatiky
Ústav Elektroniky a Fotoniky

Ing. Miroslav Novota

**VÝVOJ TECHNOLOGIÍ INTEGROVANÝCH OBVODOV
NA BÁZE ORGANICKÝCH POLOVODIČOV**

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES FOR ORGANIC
SEMICONDUCTOR-BASED INTEGRATED CIRCUITS

Autoreferát dizertačnej práce

na získanie vedecko-akademickej hodnosti philosophiae doctor

v doktorandskom študijnom programe: elektronika a fotonika

Miesto a dátum: Bratislava, September 2019

Dizertačná práca bola vypracovaná na:

Ústave Elektroniky a Fotoniky, FEI STU v Bratislave

Predkladateľ: Ing. Miroslav Novota

Ústav elektroniky a fotoniky,

Fakulta elektrotechniky a informatiky,

Slovenská technická univerzita v Bratislave,

Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Školiteľ: doc. Ing. Martin Weis, DrSc

Ústav elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave

Oponenti: Doc. Ing. Peter Kordoš, DrSc.

Elektrotechnický ústav SAV

Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

Ing. Vojtech Nádaždy, CSc.

Fyzikálny ústav SAV

Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava

Autoreferát bol rozoslaný dňa:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa, o hod. na
Fakulte Elektrotechniky a Informatiky, Slovenskej Technickej
Univerzity v Bratislave, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava.

.....

Prof. Dr. Ing. Miloš Oravec
Dekan FEI STU

1	Úvod	1
2	Tézy dizertačnej práce	2
3	Organické tenkovrstvové tranzistory - OTFT ...	3
3.1	Princíp fungovania OFET	3
4	Dosiahnuté výsledky	5
4.1	Technológia prípravy a charakterizácia nových organických polovodičov	5
4.2	Technológia prípravy a charakterizácia polymérnych dielektrík.....	13
4.2.1	Zosieťovanie vrstvy PVP.....	14
4.2.2	Meranie kontaktného uhla	16
4.2.3	AFM merania – morfológia povrchu.....	17
4.2.4	Meranie zvodových prúdov	19
4.2.5	Určenie relatívnej permitivity.....	21
4.3	OFET štruktúry s polymérnym dielektrikom a samostatnou hradlovou elektródou.....	22
4.4	OFET štruktúry s hybridnou dielektrickou dvojvrstvou	27
4.4.1	S P-typom polovodiča	28
4.4.2	S N- typom polovodiča.....	31
4.5	Návrh, výroba a charakterizácia invertora	35
5	Záver	40
6	Zhrnutie dizertačnej práce	44
7	Zoznam použitej literatúry	47
8	Zoznam publikácií	49

1 Úvod

V posledných rokoch došlo k signifikantnému rozvoju v oblasti organickej elektroniky, z dôvodu jej mimoriadneho potenciálu a vďaka rastúcemu záujmu o využívanie tejto technológie pre veľkoplošné, flexibilné, ekologické a nízko nákladové aplikácie. [1] Obzvlášť výrazná hnacia sila prichádzala z odvetvia výroby displejov, ktoré na zobrazovanie využívali organické elektroluminiscenčné diódy (OLED). Súčasný trend v organickej elektronike je predovšetkým zameraný na výskum a vývoj organických tenkovrstvových tranzistorov (OTFT). Okrem využitia v zobrazovacej technike na výrobu aktívnej matice flexibilných a transparentných displejov, sa dajú použiť pre aplikácie ako chemické senzory plynov, biosenzory, inteligentné označovanie (RFID štítky), pamäťové prvky, logické hradlá. Sú základným stavebným prvkom zložitejších integrovaných obvodov. [2]

Organické tenkovrstvové tranzistory sa veľmi rýchlo stávajú konkurencieschopnou technológiou pre použitie v komerčnej elektronike, najmä tam, kde sú dôležité nízke výrobné náklady a pomerne jednoduchá veľkoobjemová produkcia. [3,4] Organické materiály sú vhodné predovšetkým pre aplikácie, ktoré nevyžadujú vysoký výkon prvkov. Aj pre pomalšie nízkonapäťové obvody je však potrebná dostatočne vysoká pohyblivosť voľných nosičov náboja v organickom polovodiči, uniformita jednotlivých vrstiev OTFT štruktúry a dobrá reprodukovateľnosť výroby prvkov, aby mohlo v obvode spolu spoľahlivo fungovať väčšie množstvo organických tranzistorov. [5] Najlepšie výsledky boli dosiahnuté prípravou tenkých organických vrstiev technológiou tepelného naparovania vo vysokom vákuu (zjednodušene: vákuovej depozície). Alternatívnym a menej komplexným spôsobom výroby je nanášanie z roztoku, kde je požadovaný materiál rozpustený v organickom prchavom rozpúšťadle. Napriek tomu, že bolo demonštrovaných mnoho technológií prípravy OTFT štruktúr z roztoku (odstreďovanie, nanášanie rozprašovaním, ponáraním, povlakovanie cez štrbinu), najslubnejším prístupom, ktorý najlepšie využíva jedinečné vlastnosti organickej elektroniky, je atramentová tlač. [6]

Pre dosiahnutie čo najlepších vlastností OTFT prvkov (pohyblivosť voľných nosičov náboja, prahové napätie tranzistora, kontaktný odpor, pomer prúdov v otvorenom a zatvorenom stave – *z angl.* on/off ratio), je veľmi dôležitá optimalizácia technologického procesu depozície tenkých vrstiev organických polovodičov, precízny návrh výslednej štruktúry, voľba vhodných materiálov ako aj zapuzdrenie vyrobených prvkov.

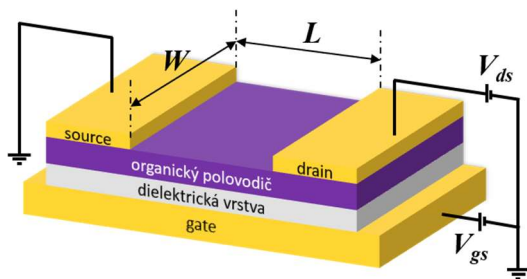
2 Tézy dizertačnej práce

Tézy dizertačnej práce sú definované nasledovne:

- 1) Optimalizujte technológie depozície tenkých vrstiev organických polovodičov pre realizáciu OFET alebo OLED štruktúr štandardných organických polovodičov (napr. pentacén, fullerén, C8-BTBT) a nových typov organických molekúl pre dosiahnutie kvalitatívne nových elektrických vlastností prvkov.
- 2) Optimalizujte technológie prípravy vrstiev hradlových dielektrík. Otestujte depozíciu organických vrstiev pripravených z roztoku alebo depozíciou z pár a anorganických vrstiev. Porovnajte výsledky vzhľadom na elektrické vlastnosti, stabilitu a možnosti konformného pokrytia.
- 3) Pripravte a charakterizujte invertor s využitím organických polovodičov s p- a n-tytom vodivosti. Porovnajte výsledky a optimalizujte technológiu za účelom zlepšenia elektrických vlastností.

3 Organické tenkovrstvové tranzistory - OTFT

Osobitným typom OTFT sú organické poľom riadené tranzistory (OFET), ktorých princíp činnosti je veľmi podobný klasickým MOSFET tranzistorom. OFET sú základnými stavebnými prvkami integrovaných obvodov na báze organických polovodičov. OFET pozostáva z troch elektród – source (emitor), drain (kolektor), gate (hradlo), z tenkej dielektrickej vrstvy a organickej polovodičovej vrstvy. Source a drain sú v priamom kontakte s organickým polovodičom, gate elektródu od polovodiča oddeluje nevodivé dielektrikum. Takáto štruktúra je ilustrovaná na obrázku 1.



Obrázok 1: Štandardná štruktúra organického poľom riadeného tranzistora.

3.1 Princíp fungovania OFET

Typické vyjadrenia prúdu cez kanál v lineárnom a saturačnom režime pre anorganické kremíkové tranzistory, môžu byť jednoducho aplikovateľné aj na organické tranzistory. Rovnica vyjadrujúca I-V charakteristiku v lineárnom režime má tvar:

$$I_{ds} = \frac{W}{L} \mu C_i \left(V_{gs} - V_{th} - \frac{V_{ds}}{2} \right) V_{ds} \quad |V_{ds}| \ll |V_{gs} - V_{th}| \quad (1)$$

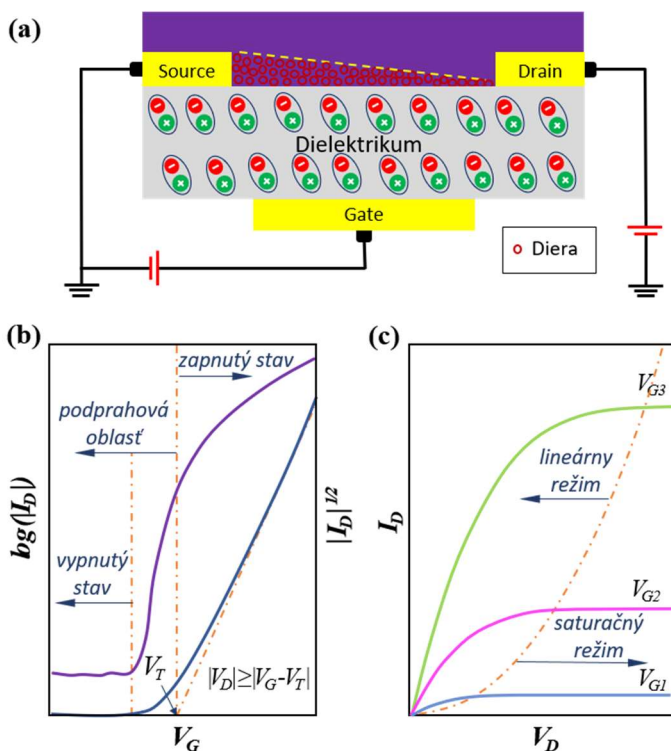
a v saturevanom režime:

$$I_{ds} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_{gs} - V_{th})^2 \quad |V_{ds}| \geq |V_{gs} - V_{th}| \quad (2)$$

kde I_{ds} je prúd cez kanál, V_{gs} – napätie na hradle, W a L predstavujú šírku a dĺžku kanála, μ je pohyblivosť voľných nosičov náboja, C_i je kapacita dielektrickej vrstvy na jednotku plochy a V_{th} je prahové napätie tranzistora. Typické prechodové a výstupné charakteristiky organického poľom riadeného tranzistora sú znázornené na obrázku 2b resp. 2c. Spôsobu transportu náboja v OFET štruktúre s p-typom polovodiča je nasledovný. Source elektróda je uzemnená, na hradlo privedieme záporné riadiace napätia

V_{gs} . Dochádza k injekcii dier z elektródy source a ich akumulácii na rozhraní polovodič-dielektrikum. Vytvorí sa vodivý kanál tranzistora, cez ktorý môže po privedení nezávislého napätia V_{ds} tiecť prúd medzi elektródami source a drain. [7] Zmena napätia V_{gs} na hradle dokážeme ovplyvniť hustotu nosičov náboja na rozhraní polovodič/dielektrikum [8]. V prípade použitia n-typu polovodiča, je potrebné na hradlovú elektródu priviesť kladné napätie, aby dochádzalo k injekcii elektrónov zo source elektródy. Pre správne fungovanie OFET štruktúry je nevyhnutné vhodne zvoliť použité materiály elektród a organické polovodičové materiály. Energetická bariéra medzi HOMO (p-typ), respektíve LUMO (n-typ) hladinou organického polovodiča a Fermiho hladinou kovových elektród musí byť dostatočne nízka. [9]

OFET štruktúra tiež umožňuje priame meranie pohyblivosti voľných nosičov náboja, v dôsledku vytvorenia vodivého kanála tranzistoru priamo cez polovodičový materiál, pričom sa jedná o všeobecne uznávaný štandard.



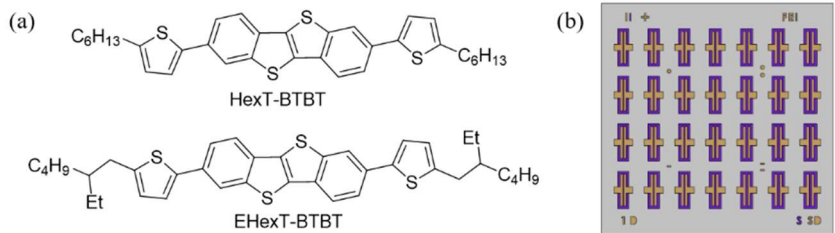
Obrázok 2: (a) Vytvorenie vodivého kanálu v OTFT štruktúre s p-typom polovodiča, (b) typická prechodová charakteristika a (c) výstupná charakteristika OTFT.

4 Dosiahnuté výsledky

4.1 Technológia prípravy a charakterizácia nových organických polovodičov

Dôležitou skupinou veľmi nádejných organických polovodičov sú deriváty benzo[*b*]tieno[*b*]benzotiofenu (BTBT) [10, 11, 12]. Prvé funkčné OFET prvky zo skupiny týchto materiálov využívali materiál 2,7-difenyl-BTBT, ktorého vákuovo deponované vrstvy vykazovali pohyblivosti voľných nosičov náboja na úrovni $2,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [13]. Minemawari a kol. publikovali výsledky tenkovrstvových tranzistorov na báze materiálu C8-BTBT s pohyblivosťami do $16,4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [14]. Výsledkom bolo, že tento materiál sa začal považovať za referenčný pre všetky nové deriváty založené na BTBT jadre. Amin a kol. tiež publikovali výsledky podobného derivátu C13-BTBT, s pohyblivosťou dier na úrovni až $17,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [15]. Okrem vysokých hodnôt pohyblivosti, si priemyselné aplikácie vyžadujú aj možnosť veľkoplošnej depozície organických materiálov s reprodukovateľnou kvalitou vrstiev. Z tohto dôvodu sa určitá časť výskumu venovala skupine 2,7-dialkylových derivátov BTBT, ktoré vykazujú dobrú rozpustnosť a možnosť vytvárania tenkých vrstiev technológiami nanášania z roztoku (mokrémi technológiami). Hoci viaceré materiály malých molekúl s vysokými hodnotami pohyblivosti založené na BTBT jadre už boli publikované, je neustále potrebný a žiaduci výskum nových derivátov organických polovodičových materiálov tejto skupiny, za účelom dosiahnutia kvalitatívne lepších elektrických vlastností prvkov.

V spolupráci s Prírodovedeckou fakultou UK v Bratislave (PRIF UK) boli navrhnuté a syntetizované nové typy organických materiálov založených na BTBT jadre, konkrétne benzo[*b*]tieno[3,2-*b'*][1]benzotiofene modifikovanom postrannými reťazcami aromatických skupín alkyltiofénov v polohách 2,7 s využitím Negishiho „cross couplingovej“ reakcie [13, 16]. Pripravené deriváty s hexylovým bočným reťazcom resp. s hexylovým reťazcom a etylovou skupinou dostali označenie HexT-BTBT a EHexT-BTBT, pričom ich chemická štruktúra je ilustrovaná na obrázku 3a. V spolupráci s PRIF UK boli tiež určené základné elektronické vlastnosti týchto materiálov. Teoretické výpočty na určenie HOMO a LUMO hladín, boli založené na použití teórie funkčnej hustoty (density functional theory - DFT) na úrovni B3LYP/6-31G* hladiny. Experimentálne boli určené z energeticky rozlíšiteľnej elektrochemickej impedančnej spektroskopie (ER-EIS) v spolupráci s FÚ SAV. Poznať hodnoty HOMO a LUMO organických



Obrázok 3: (a) Chemická štruktúra testovaných organických derivátov HexT-BTBT a EHexT-BTBT, (b) topológia rozloženia OFET na substráte.

Tabuľka 1: Základné elektronické vlastnosti materiálov C8-BTBT (referencia), HexT-BTBT a EHexT-BTBT.

Organický polovodič	Výpočet			Experiment		
	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g^a (eV)	E_{HOMO}^b (eV)	E_{LUMO}^b (eV)	E_g (eV)
C8-BTBT	-5,7	-1,4	4,3	-5,7	-2,2	3,3
HexT-BTBT	-5,42	-1,99	3,43	-5,68	-2,4	3,11
EHexT-BTBT	-5,4	-1,9	3,5	-5,62	-2,09	3,53

^a Vypočítané z vypočítaných hodnôt $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ rovnicou: $E_g = (E_{LUMO} - E_{HOMO})$.

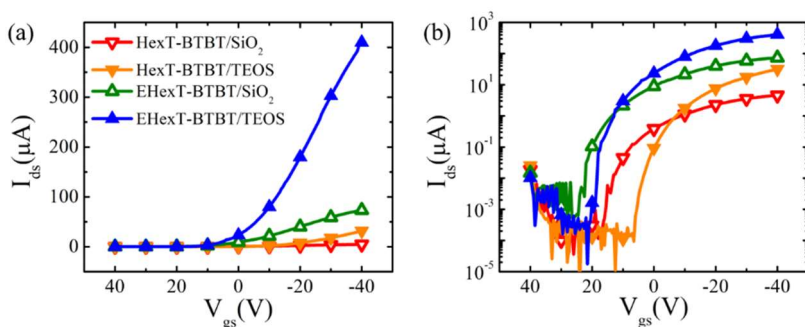
^b Určené z energeticky rozlíšenej elektrochemickej impedančnej spektroskopie.

polovodičov je dôležité pre správny návrh štruktúry organických polom riadených tranzistorov.

Charakterizácia elektrických vlastností nových organických derivátov HexT-BTBT a EHexT-BTBT bola realizovaná v OFET prvkoch s geometriou štruktúry vrchný kontakt – spodné hradlo, ktorá bola pripravená technológiou vákuovej depozície. To si vyžadovalo návrh tieniacich masiek, ktorými sa tvarujú a presne definujú jednotlivé vrstvy deponovanej štruktúry. Tieniace masky boli zhotovené zo 130 μm hrubého nerezového plechu a navrhnutý motív bol vyrezaný laserom (vyrobené v Amset s.r.o. na základe našej technickej dokumentácie). OFET štruktúra pozostávala z vysoko dopovaného kremíkového substrátu, ktorý vďaka vysokej vodivosti plnil aj funkciu hradlovej elektródy (gate). Na substráte bola narastená vrstva termického oxidu (SiO_2) hrúbky 110 nm, ktorá plnila funkciu hradlového dielektrika. Nasledovala vrstva organického polovodiča s hrúbkou 100 nm, deponovaná pri tlaku menšom ako 10^{-5} Pa, rýchlosťou $0,8 \text{ \AA s}^{-1}$. Ako posledná bola deponovaná vrstva zlatých elektród s hrúbkou 80 nm, deponovaná za totožných podmienok ako vrstva organického polovodiča. Dĺžky kanálov vyrobených tranzistorov sa pohybovali od 50 do 200 μm s krokom 25 μm , zatiaľ čo šírka kanála 2,5 mm bola pevne zachovaná. Návrh topológie

substrátu s OFET prvkami je vyobrazený na obrázku 3b. Treba tiež poznamenať, že dielektrická vrstva SiO_2 bola pri niektorých experimentoch modifikovaná SAM vrstvou trietoxy(oktyl)silánu (TEOS). Substrátu bol v takom prípade pred procesom depozície organickej vrstvy najprv umiestnený do pár TEOS a zahriaty na približne 80°C . V priebehu 3 hodín sa na povrch SiO_2 naviazali molekuly TEOS a vytvorili samousporiadanú monovrstvu, za účelom zlepšenia kvality rozhrania dielektrickej vrstvy s organickým polovodičom (možnosť lepšieho usporiadania organického materiálu a následné zlepšenie elektrických vlastností).

Meranie elektrických vlastností tranzistorov bolo realizované na meracom pracovisku, pozostávajúcom z hrotového kontaktovacieho prípravku s mikroposuvmi a polovodičového parametrického analyzátora Keysight B1500A. Prevodové charakteristiky vyrobených OFET so zlatými source a drain elektródami môžete vidieť na obrázku 4. Saturovaná oblasť bola použitá na vyhodnotenie parametrov OFET uvedených v tabuľke 2. Všetky prvky vykazovali tranzistorové správanie (obrázok 5).

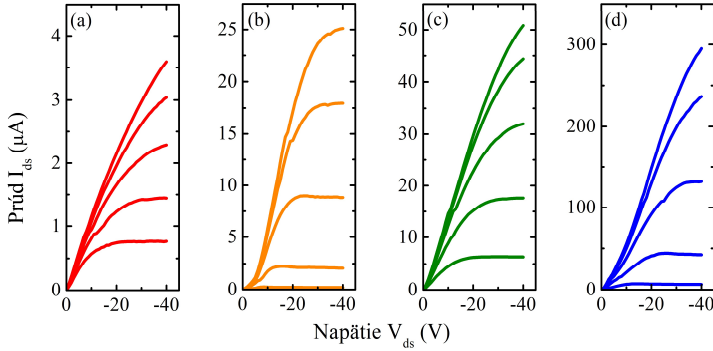


Obrázok 4: Prevodové charakteristiky vyrobených OFET prvkov v (a) lineárnej a (b) semi-logaritmickej mierke pre napätie $V_{ds} = -40\text{V}$. Dĺžka kanála tranzistora všetkých vyobrazených prvkov bola $100\text{ }\mu\text{m}$.

Je zrejmé, že medzi skúmanými organickými polovodičmi existuje veľký rozdiel, ako aj medzi technológiami povrchovej úpravy. Modifikácia TEOS výrazne posúva prahové napätie z kladných hodnôt smerom k nule a zároveň sa hodnota efektívnej pohyblivosti a pomer prúdu v zapnutom a vypnutom stave (I_{ON}/I_{OFF}) zvýšila približne o jeden rád. To poukazuje na zlepšenie kryštalinity organického polovodiča a redukcii defektov na rozhraní s hradlovým dielektrikom, vďaka modifikácii povrchu substrátu. Efektívne pohyblivosti už dosahujú úroveň, pri ktorej nie je možné úplne zanedbávať vplyv kontaktného odporu elektród. Výstupná práca zlatých elektród injektujúcich náboj sa mení v rozsahu 5,3 až 5,5 eV, v závislosti od roviny

Tabuľka 2: Efektívna pohyblivosť, prahové napätie a pomer prúdu tranzistora v zapnutom a vypnutom stave (I_{on}/I_{off}) určené zo satureovanej oblasti. Uvedené hodnoty predstavujú priemer a štandardnú odchýlku pre a prahové napätie, geometrický priemer pre I_{on}/I_{off} .

Organický polovodič	Efektívna pohyblivosť ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)		Prahové napätie (V)		I_{ON}/I_{OFF}	
	SiO ₂	TEOS	SiO ₂	TEOS	SiO ₂	TEOS
HexT-BTBT	$8,5 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-2}$	$13,3 \pm 1,9$	$-1,6 \pm 0,9$	$2,6 \times 10^4$	$1,6 \times 10^5$
EHexT-BTBT	$1,1 \times 10^{-1}$	$7,9 \times 10^{-1}$	$18,4 \pm 0,7$	$3,4 \pm 3,6$	$1,3 \times 10^5$	$8,7 \times 10^5$



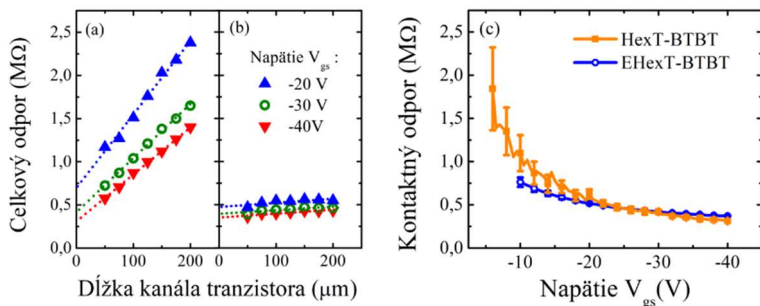
Obrázok 5: Výstupné charakteristiky vyrobených OFET s organickým polovodičom HexT-BTBT na (a) čistom SiO₂ (b) TEOS modifikovanom SiO₂ a polovodičom EHexT-BTBT na (c) čistom SiO₂ a (d) TEOS modifikovanom SiO₂. Napätie V_{gs} sa menilo v rozsahu 0 až -40V s krokom 10V. Dĺžka/šírka kanála vyobrazených prvkov bola 75μm/2,5mm.

kryštálu [17], čo nie je v zhode s hodnotu energetickej hladiny HOMO polovodiča. Rozdiel vytvára energetickú bariéru pre diery injektované do prvku, ktorá môže byť reprezentovaná kontaktným odporom, pričom jeho hodnota môže byť určená metódou rozložených parametrov, označovanou ako TLM (z angl. transmission line method). Predpokladáme pritom, že odpor kanála vykazuje lineárnu závislosť od dĺžky kanála L , pričom hodnota kontaktného odporu R_c je zachovaná. Teda celkový odpor R_{OFET} v lineárnej oblasti vyjadruje rovnica:

$$R_{OFET} = R_c + \frac{L}{WC_g \mu_{Rc-free} (V_{gs} - V_{th})} \quad (3)$$

kde W označuje šírku kanála, C_g kapacitu dielektrika na jednotku plochy a $\mu_{Rc-free}$ vyjadruje pohyblivosť nosičov náboja bez vplyvu kontaktného odporu. Inými slovami, extrapoláciou lineárnej závislosti k nulovej dĺžke kanála je možné určiť kontaktný odpor, zatiaľ čo sklon lineárnej závislosti

súvisí s pohyblivosťou náboja organického polovodiča, neovplyvnenej injekčnými vlastnosťami elektródy. Grafy TLM na obrázku 6a a 6b znázorňujú rozdiely medzi polovodičmi HexT-BTBT a EHexT-BTBT. Aj keď oba vykazujú podobný kontaktný odpor na úrovni približne 0,5 M Ω , materiál EHexT-BTBT dosahuje vyššie hodnoty pohyblivosti, reprezentované nižším sklonom lineárnej závislosti celkového odporu.



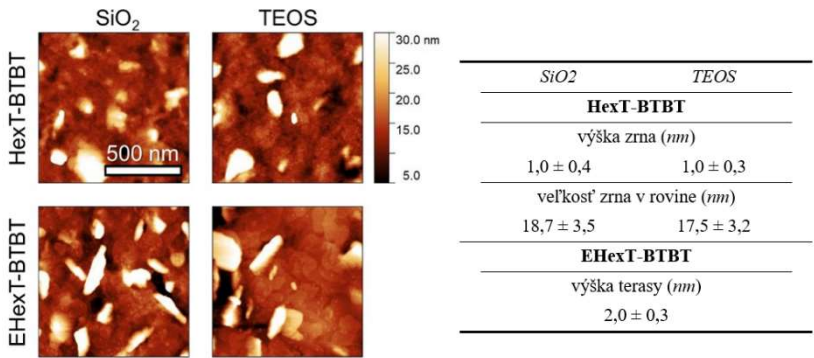
Obrázok 6: Závislosť celkového odpor OFET štruktúry od dĺžky kanála tranzistora s (a) HexT-BTBT a (b) EHexT-BTBT organickým polovodičom deponovanom na TEOS modifikovanom SiO₂ substráte. (c) Vyhodnotená napäťová závislosť kontaktného odporu testovaných organických polovodičov deponovaných na TEOS modifikovanom SiO₂ substráte.

Je nutné poznamenať, že pohyblivosti nosičov náboja môžu byť vyhodnotené z lineárnej (lineárna pohyblivosť) aj saturačnej oblasti (saturačná pohyblivosť). Aj keď ich hodnoty by mali byť rovnaké, vo väčšine prípadov sa líšia, pričom saturačná pohyblivosť je považovaná za intrinzičnú vlastnosť materiálu. Dosahuje vyššie hodnoty a taktiež nie je napäťovo závislá, ako tomu býva v prípade lineárnej pohyblivosti. Pohyblivosť bez vplyvu kontaktného odporu (R_{c-free}) vyhodnotená z TLM analýz je očividne lineárnou pohyblivosťou (t.j. pohyblivosťou v lineárnej oblasti tranzistora), nakoľko sa pre túto analýzu vyžaduje nízke napätie V_{ds} , preto je potrebné pre správne vyhodnotenie vlastností materiálu vzájomné porovnanie lineárnej, saturovanej pohyblivosti (t.j. pohyblivosťou v saturovanej oblasti tranzistora) a pohyblivosti bez vplyvu kontaktného odporu (tabuľka 3). Kontaktný odpor ovplyvňuje polovodič s vysokou pohyblivosťou vo väčšej miere, čo vedie k väčšiemu rozdielu medzi efektívnou a R_{c-free} pohyblivosťou nosičov náboja. Môžeme skonštatovať, že organický polovodič EHexT-BTBT deponovaný na TEOS modifikovanom SiO₂ substráte dosahuje pohyblivosť na úrovni 4,0 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dôvodom vyššej pohyblivosti dier v EHexT-BTBT bolo pravdepodobne vhodné prekrytie HOMO orbitálov, zapríčinené adekvátnym usporiadaním molekúl vo vrstve.

Tabuľka 3: Porovnanie jednotlivých druhov pohyblivosti v skúmaných organických polovodičoch. Uvedené hodnoty boli dosiahnuté pri pripojenom napätí -20V v prípade lineárnej a Rc-free pohyblivosti, saturačná pohyblivosť je napäťovo nezávislá veličina.

Organický polovodič	Lineárna μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)		Saturačná μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)		Rc-free μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	
	SiO ₂	TEOS	SiO ₂	TEOS	SiO ₂	TEOS
HexT-BTBT	$3,6\times10^{-3}$	$4,5\times10^{-2}$	$8,5\times10^{-3}$	$8,7\times10^{-2}$	$8,9\times10^{-3}$	$1,2\times10^{-1}$
EHexT-BTBT	$2,5\times10^{-2}$	$5,0\times10^{-1}$	$1,1\times10^{-1}$	$7,9\times10^{-1}$	$1,9\times10^{-1}$	$4,0\times10^0$

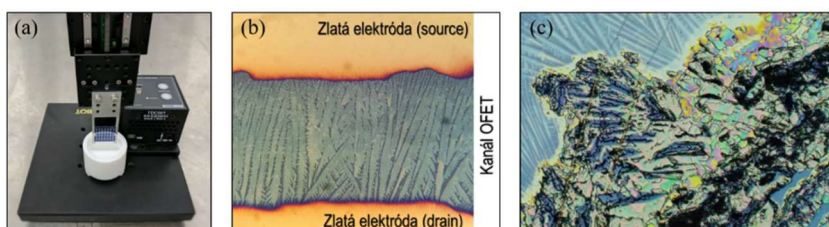
Na overenie tejto teórie bolo potrebné zmerať morfológiu povrchu pomocou mikroskopie atomárných síl - AFM (atomic force microscopy), vykonané v spolupráci s Ústavom jadrového a fyzikálneho inžinierstva FEI STU. Na obrázku 7 sú ilustrované morfológie povrchu tenkých vrstiev skúmaných polovodičových materiálov, nanesených na čistý a TEOS modifikovaný SiO₂ substrát. Snímané plochy o veľkosti 1×1 μm boli dostatočne veľké, aby poskytlí všeobecnú predstavu o variáciách morfológie povrchu v oblasti kanála OFET prvkov.



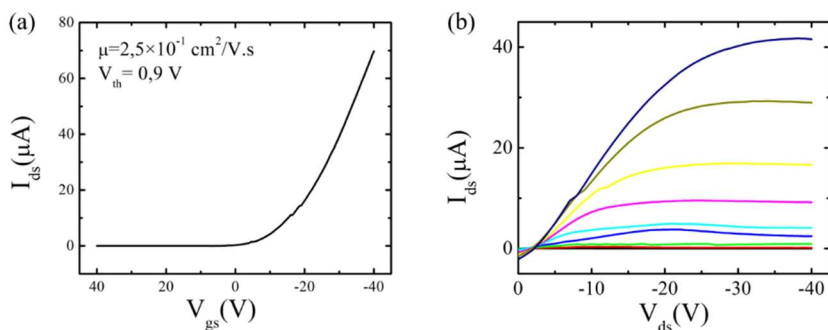
Obrázok 7: AFM snímky tenkých vrstiev materiálov HexT-BTBT a EHexT-BTBT pripravených vákuovou depozíciou na čistom SiO₂ a TEOS modifikovanom SiO₂ substráte.

Snímky naznačujú prítomnosť malých zrníčok materiálu HexT-BTBT (jednoznačne viditeľné len na snímkach s rozlíšením ~150×150 nm), terasovité navrstvenie materiálu EHexT-BTBT, ako aj pomerne veľké výčnelky (biele miesta) na povrchu oboch materiálov. Z nameraných výsledkov vyplýva, že materiál HexT-BTBT má na čistom SiO₂ zrnitejšiu štruktúru povrchu, s priemernou výškou zrna $1,0 \pm 0,4$ nm a veľkosťou zrna v rovine $18,7 \pm 3,5$ nm. Modifikácia povrchu SiO₂ monovrstvou TEOS významne neovplyvňuje štruktúru vrstvy a výška zrna aj veľkosť zrna v rovine zostáva prakticky rovnaká. Na druhej strane materiál EHexT-BTBT

vytvára vrstvy terasovitého charakteru, pričom výška schodu terasy je na úrovni $2,0 \pm 0,3$ nm pre čistý aj TEOS modifikovaný substrát SiO_2 . Je zjavné že každá terasa zodpovedá jednej rovine molekúl. Výsledkom je, že modifikácia substrátu monovrstvou TEOS výrazne nemení molekulárne usporiadanie materiálov. Avšak molekulárna štruktúra silne ovplyvňuje usporiadanie molekúl (molekulárny kryštál). Zdá sa, že amorfnejšia štruktúra polovodiča HexT-BTBT obmedzuje prenos náboja medzi molekulami, zatiaľ čo usporiadanie molekúl EHexT-BTBT umožňuje dobré prekrytie HOMO orbitálov a napomáha transportu náboja pozdĺž vytvorených molekulárných terás vysoko usporiadanej tenkej vrstvy materiálu [18, 19]. Je zaujímavé, že aj pri iných derivátoch BTBT, ako sú C6-Ph-BTBT [20], C8T-BTBT [21] a C8-BTBT [18, 19] boli pozorované podobné úrovne pohyblivosti nosičov náboja, ak vrstvu tvorili molekulárne terasy. Na základe týchto výsledkov je zrejmá kľúčová úloha postranných reťazcov na usporiadanie molekúl a jeho vplyv na transport náboja vo vrstve.



Obrázok 8: (a) Fotografia systému pre depozíciu z roztoku ponáraním (dip-coating) a (b) snímka kanálu OFET prvku s polykryštalickou vrstvou HexT-BTBT polovodiča pripravenou technológiou dip-coating (c) snímka vrstvy materiálu HexT-BTBT, deponovaná kontrolovaným odparovaním rozpúšťadla.



Obrázok 9: (a) Prechodová a (b) výstupná charakteristika organického tranzistora s aktívnou vrstvou organického polovodiča HexT-BTBT, deponovanou kontrolovaným odparovaním rozpúšťadla. Vrstva SiO_2 bola modifikovaná monovrstvou OTS, zlaté elektródy monovrstvou dodekantiolu. Kanál dĺžky $150 \mu\text{m}$ a šírky $2,5 \text{ mm}$.

Nakoľko materiál HexT-BTBT vykazoval dobrú rozpustnosť vo väčšine organických rozpúšťadiel (chloroform, tetrahydrofurán, hexán, heptán), pričom vytváral pomerne homogénne vrstvy bez väčšieho množstva defektov, bola odskúšaná aj depozícia materiálu z roztoku mokrými technológiami. Rozpustnosť materiálu EHexT-BTBT bola na podobnej úrovni, avšak pripravené roztoky nedostatočne zmáčali povrch substrátu a vytvárali nehomogénne vrstvy s veľmi nízkou reprodukovateľnosťou. Navyše bolo k dispozícii iba obmedzené množstvo materiálu, takže dodatočná optimalizácia technológie depozície z roztoku nebola v tomto prípade možná. U materiálu HexT-BTBT bola ako prvá testovaná depozícia organického polovodiča odstreďovaním (spin-coating). Nedokázali sme však vytvoriť dostatočne hrubú vrstvu pre prípravu funkčných OFET prvkov. Optická mikroskopia odhalila veľmi malé nespojitosti vo vykryštalizovanej vrstve materiálu. Problém neodstránila ani zmena rozpúšťadla a parametrov odstreďovania. Zostavili sme zariadenie na nanášanie organických vrstiev z roztoku ponáraním (dip-coating) a následným pomalým vyťahovaním substrátu z roztoku (obrázok 8a). Optimalizáciou technológie ako je modifikácia povrchu SiO₂ substrátu s TEOS a modifikácia povrchu zlatých elektród 1-dodecanthiolom (v prípade štruktúry spodné hradlo - spodný kontakt), sa podarilo pripraviť orientovanú kryštalickú vrstvu, ktorá vytvárala medzi elektródami source a drain kanál tranzistora (obrázok 8b). Optické a elektrické merania však preukázali, že homogenita a hrúbka vrstvy nebola ani v tomto prípade dostatočná. Hodnoty prúdov tečúcich OFET štruktúrou, boli na hranici rozlíšenia použitého analyzátora polovodičových prvkov.

Pri testovaní depozície kontrolovaným odparovaním rozpúšťadla (drop-casting), sa v štruktúre so spodným kontaktom (SiO₂ modifikované s TEOS) podarilo pripraviť hrubšie vrstvy polovodiča (obrázok 8c), ktoré vykazovali mierne lepšie elektrické vlastnosti ako vrstvy pripravené vákuovým naparovaním. Efektívna pohyblivosť voľných nosičov náboja bola na úrovni $2,5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (v prípade depozície polovodiča tepelným naparovaním vo vákuu $8,7 \pm 0,9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a prahové napätie sa mierne posunulo smerom ku kladným hodnotám na úroveň 0,9 V (respektíve -1,6 $\pm$ 0,9 V pre tepelné naparovanie vo vákuu). Prevodové a výstupné charakteristiky sú uvedené na obrázku 9. Treba však poznamenať, že reprodukovateľnosť prípravy vrstiev technológiou kontrolovaného odparovania rozpúšťadla je pomerne nízka. Dosiahnuté výsledky vypovedajú o deriváte HexT-BTBT, ako o perspektívnom materiáli, vhodnom na depozíciu vrstiev z roztoku. Budúcou optimalizáciou technológie depozície by bolo pravdepodobne možné zvýšiť reprodukovateľnosť a výťažnosť procesu prípravy pokročilých OFET štruktúr na báze tohto materiálu.

4.2 Technológia prípravy a charakterizácia polymérnych dielektrík

Pri príprave dielektrických vrstiev boli testované tri polymérne dielektrické materiály: poly(metyl metakrylát) – PMMA (Aldrich, $M_w = 15000$), poly(4-vinylfenol) – PVP (Aldrich, $M_w = 11000$), poly(4-vinylfenol-co-metyl metakrylát) – PcP (Aldrich, $M_w = 8000-12000$). Na zosieťovanie materiálu PVP bol použitý metylovaný poly(melamín-co-formaldehyd) – PMF (Aldrich), pričom takto pripravené vrstvy budeme označovať ako c-PVP (crosslinked-PVP). Všetky materiály boli použité v dodávanom stave, bez akéhokoľvek ďalšieho dočisťovania. Z materiálov boli pripravené roztoky v koncentráciách 2,5 - 15 hm% s krokom 2,5 hm%. Ako rozpúšťadlo bol použitý propylén glykol monometyl éter acetát – PGME (TCI), nakoľko sa v ňom veľmi dobre rozpúšťali všetky testované materiály v požadovaných koncentráciách. Celkovo teda boli testované 4 rôzne polymérne dielektrické materiály, ktoré môžeme rozdeliť do 3 skupín:

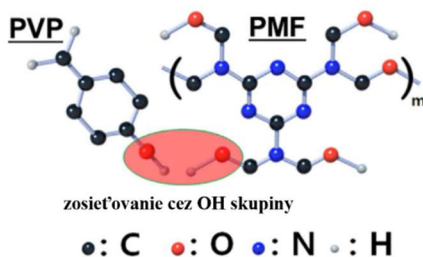
- 2 jednozložkové polymérne dielektriká (PVP a PMMA)
- 1 zosieťované polymérne dielektrikum (c-PVP)
- 1 zmiešané dvojzložkové polymérne dielektrikum (PcP)

Všetky pripravené roztoky boli pred depozíciou filtrované cez 0,22 μ m PTFE filter, na odstránenie nerozpustených zŕn materiálu. Tenké vrstvy boli nanášané technológiou odstredovania na kremíkové substráty s vrstvou termického oxidu 110 alebo 300nm. Tie boli pred depozíciou dôkladne čistené v izopropylalkohole a acetóne, s viacnásobným oplachom v deionizovanej vode počas a na konci čistiaceho procesu. Tesne pred depozíciou boli substráty umiestnené do výboja kyslíkovej plazmy po dobu 2 minút, z dôvodu zlepšenia zmáčavosti ich povrchu, ako aj finálneho odstránenia možných organických kontaminantov. Kombináciou koncentrácie roztoku a nastavených parametrov odstredovania, sme optimalizovali prípravu presne definovaných hrúbok polymérnych dielektrík (50, 100, 150, 250, 350 a 450 nm). Takto vytvorené tenké vrstvy boli žihané na piecke pri 100°C po dobu 5 minút, na zabezpečenie pomalého odparenia všetkých zvyškov rozpúšťadla (bod varu PGME je 120°C). Následne boli vrstvy materiálov PMMA, PVP a PcP ďalej žihané pri zvýšenej teplote na 150°C počas 1 hodiny, za účelom dosiahnutia lepšieho molekulárneho usporiadania dielektrickej vrstvy. Pre materiál c-PVP bola teplota žihania zvýšená až na 180°C po dobu 1 hodiny, aby úspešne prebehla iniciácia a celý

proces teplotného zosieťovania dielektrickej vrstvy. Ten je podrobnejšie vysvetlený v nasledujúcej kapitole.

4.2.1 Zosieťovanie vrstvy PVP

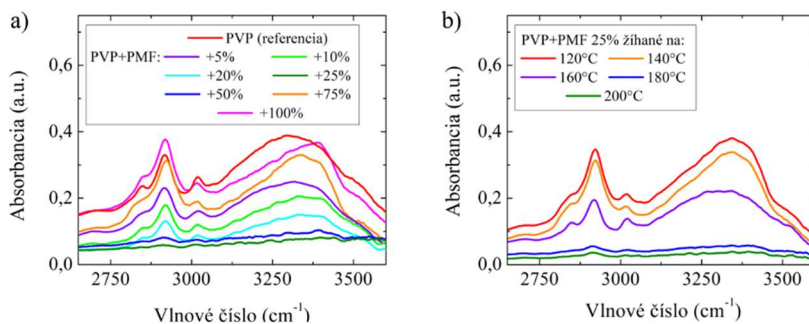
Za účelom zlepšenia elektrických, ale aj mechanických vlastností dielektrických vrstiev sa využíva proces zosieťovania polymérneho dielektrika. Najčastejšie sa používajú tepelne iniciované zosieťovacie činidlá, ako napríklad PMF, ktoré sme použili na zosieťovanie vrstvy PVP aj v tejto práci. Cez hydroxylové (-OH) skupiny ktoré sa nachádzajú v oboch materiáloch (obrázok 10), dochádza k naviazaniu troch až štyroch molekúl PVP na jednu molekulu PMF (cez atómy kyslíka - O) a redukcii hydroxylových jednotiek zmesi vo forme molekúl vody – H_2O ($-\text{OH} + -\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$). K reakcii zosieťovania dochádza vplyvom žihania na teplotách približne 200°C . Po zosieťovaní teda dochádza k významnému zníženiu množstva voľných -OH skupín prítomných v PVP.



Obrázok 10: Schéma molekulárnej štruktúry materiálov PVP a PMF, so znázornenými OH skupinami cez ktoré dochádza k procesu zosieťovania [22].

Podrobnejšie bol skúmaný vplyv koncentrácie materiálu PMF na množstvo -OH skupín vo vrstve zosieťovaného dielektrika PVP (c-PVP), ako aj vplyv teploty žihania na iniciáciu zosieťovania deponovanej vrstvy. V prvom kroku boli testované koncentrácie PMF na úrovni 5, 10, 20, 25, 50, 75 a 100 hm% v 10 hm% roztokoch materiálu PVP s rozpúšťadlom PGMEA. Tieto roztoky boli nakvapkané na kremíkové substráty (drop casting), aby vytvárali vrstvy s hrúbkami niekoľkých jednotiek μm a odžihané pri teplote 200°C po dobu 1 hodiny, ktorá je literatúrou uvádzaná ako dostatočná, na iniciáciu reakcie zosieťovania vrstvy. Vzorky boli následne analyzované pomocou infračervenej spektroskopie s Furiérovou transformáciou (FTIR) (Thermo Scientific iS50), nakoľko jedným z najvýraznejších a ľahko rozpoznateľných vrcholov (píkov) v infračervenom spektre je široká -OH absorpcia alkoholov a fenolov. Na obrázku 11a sú do grafu vynesené

namerané spektrálne charakteristiky meraných vzoriek. Výrazný a široký vrchol absorpcie pri vlnočte $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$ je spôsobený práve -OH skupinami pripojenými na fenolové jadro PVP [23, 24, 25]. Variácie v intenzite vrcholu meraného spektra korešpondujú s očakávaným množstvom -OH skupín prítomných vo vrstve, v závislosti od množstva pridaného PMF. Zvyšovaním koncentrácie PMF v roztoku po úroveň 25-50% sa znižovala koncentrácia -OH skupín v dielektrickej vrstve c-PVP, až sa priblížila k takmer nulovým hodnotám, ako je vidieť z grafu. Ďalším zvyšovaním koncentrácie PMF v roztokoch však dochádzalo k opätovnému nárastu absorpčného vrcholu -OH skupín, teda k nárastu ich počtu vo vrstve. Dôvodom môže byť nedostatočné množstvo voľných molekúl materiálu PVP, s ktorými by mohla prebehnúť reakcia zosieťovania. Vo vrstve začali prevládať -OH skupiny nachádzajúce sa v polymérnych reťazcoch materiálu PMF. Vzhľadom na výsledky experimentu bol stanovený optimálny pomer PVP:PMF na hodnotu 4:1.



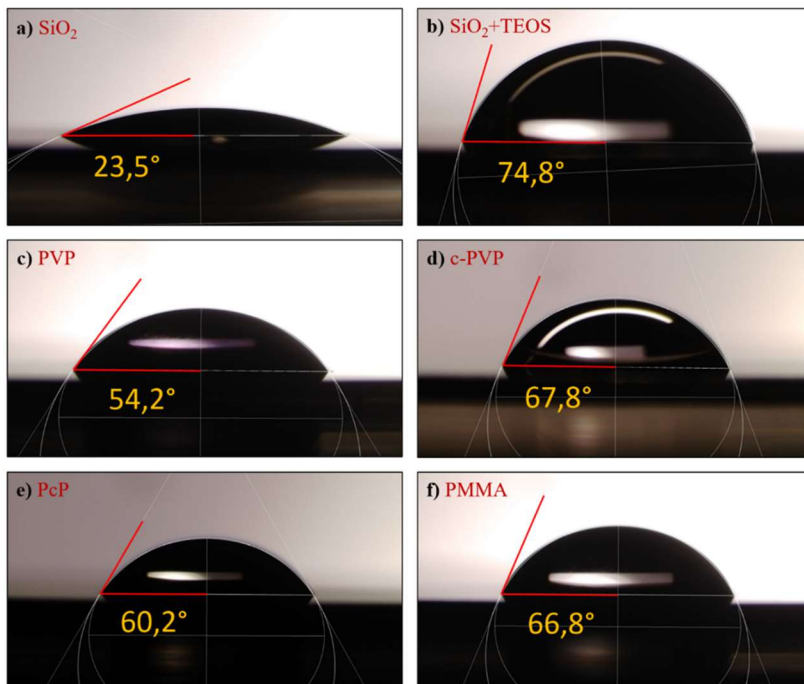
Obrázok 11: FTIR spektrá vrstiev materiálu PVP (a) s rôznou koncentráciou sieťovacieho činidla PMF, žíhaných pri teplote 200°C a (b) PVP s 25 hm% koncentráciou PMF žíhaných pri teplotách $120\text{--}200^{\circ}\text{C}$.

V druhom kroku bol testovaný vplyv teploty žihania na proces zosieťovania vrstvy, pripravenej z 10 hm% roztoku PVP a PMF zmiešaných v pomere 1:4. Doba žihania takto pripravených vrstiev bola 1 hodina, pričom podmienky žihania boli rovnaké pre všetky vzorky. Na obrázku 11b sú do grafu vynesené namerané hodnoty spektier, pričom je evidentné, že so zvyšujúcou sa teplotou dochádzalo k lepšiemu zosieťovaniu a výraznejšiemu poklesu koncentrácie -OH skupín vo vrstve. Spektrá vzoriek žíhaných na $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$ preukázali, že prítomnosť -OH skupín v týchto vrstvách je takmer nulová a rozdiel medzi nimi je minimálny. Nakoľko sa však pri teplotách 200°C začala vrstva pomaly sfarbovať do hnedá, čo môže znamenať postupnú tepelnú degradáciu, bola ako dostatočná teplota iniciácie zosieťovania dielektrika c-PVP zvolená teplota 180°C .

4.2.2 Meranie kontaktného uhla

Povrchová energia dielektrickej vrstvy výrazne ovplyvňuje rast vrstvy organického polovodiča v OFET štruktúrach [26, 27]. Vo všeobecnosti platí, že organické polovodičové materiály vytvárajú kvalitnejšie vrstvy s lepšie definovaným rozhraním na dielektrikách s nižšou povrchovou energiou. Tú je možné určiť z veľkosti kontaktného uhla troch rôznych kvapalín na meranom povrchu. Pre potreby tejto práce však určenie presnej hodnoty povrchovej energie nemá väčší význam. Postačujúce je určenie veľkosti kontaktného uhla deionizovanej vody s dielektrickými vrstvami, keďže sa tento parameter štandardne určuje pre dielektrické tenké vrstvy. Ide o pomerne nenáročný experiment, pri ktorom sa umiestni malá kvapka deionizovanej vody ($20\ \mu\text{l}$) na meraný povrch, ktorý je vo vodorovnej polohe. Povrch s kvapkou je v horizontálnom smere (zboku) snímaný kamerou, ktorá zhotovuje snímky pre následné vyhodnotenie a určenie hodnoty kontaktného uhla s využitím softvérových nástrojov. Na obrázku 12 sú snímky testovaných dielektrických vrstiev aj s ilustráciou určenia hodnoty veľkosti kontaktného uhla. Dielektrikum SiO_2 ošetrované kyslíkovou plazmou, ktorej efekt na zvýšenie povrchovej energie je dobre známy, slúži ako referencia. Malý kontaktný uhol veľkosti $23,5^\circ$ (vysoká povrchová energia) indikuje hydrofilný povrch, na ktorý sa môžu ľahko naviazať molekuly vody, ktoré degradujú následne nanosenú vrstvu organického polovodiča. Aby sa tomu zabránilo, je možné povrch SiO_2 modifikovať napríklad SAM vrstvou TEOS. Tá robí povrch vysoko hydrofóbnym s veľkým kontaktným uhlom na úrovni $74,8^\circ$ (nízka povrchová energia). Väčšina organických polovodičov na takto modifikovanom povrchu štandardne vytvára lepšie usporiadané kryštalické vrstvy s lepšími elektrickými vlastnosťami. Pomerne malý kontaktný uhol materiálu PVP, s hodnotou len $54,2^\circ$, je do značnej miery ovplyvnený veľkým množstvom voľných -OH skupín vo vrstve. Zosieťovaním materiálu dokážeme množstvo -OH skupín zredukovať, ako vidieť v prípade materiálu c-PVP, čo má za následok zníženie hodnoty povrchovej energie a väčší kontaktný uhol $67,8^\circ$. Materiál PMMA, ktorý je známy svojimi hydrofóbnymi vlastnosťami, dosahuje podobnú úroveň s veľkosťou kontaktného uhla $66,8^\circ$. Zaujímavá je aj hodnota kontaktného uhla dielektrika PcP (zmes monomérov PVP a PMMA v pomere $\sim 1:1$), ktorá je na úrovni $60,2^\circ$, čo predstavuje približnú priemernú hodnotu kontaktných uhlov týchto dvoch samostatných materiálov. Z nameraných výsledkov možno predpokladať, že najlepšie bude organický polovodič rásť na dielektrikách c-PVP, PMMA a TEOS modifikovanom SiO_2 . Kontaktný uhol však nie je jediný faktor ktorý ovplyvňuje kvalitu rozhrania dielektrikum/polovodič

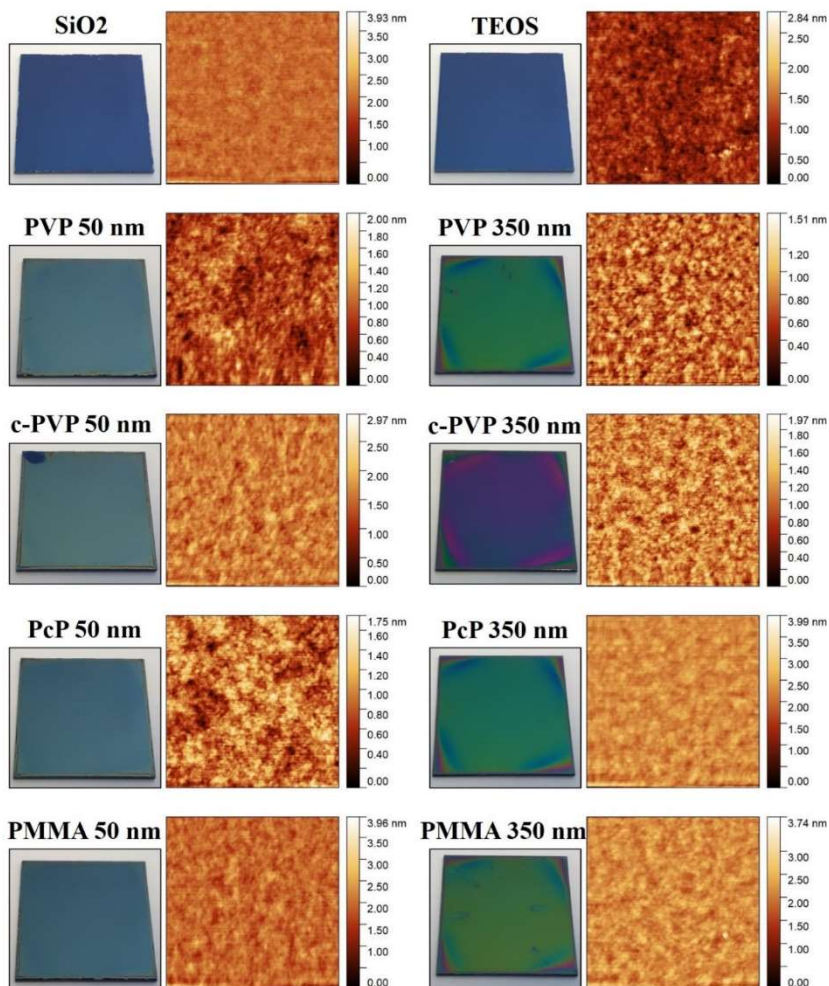
a tým aj elektrické vlastnosti prvkov. Podstatnú úlohu zohráva aj morfológia dielektrickej vrstvy.



Obrázok 12: Snímky zhotovené za účelom určenia veľkosti kontaktného uhla deionizovanej vody na dielektrických vrstvách skúmaných v tejto práci. Presné hodnoty boli získané využitím softvérového nástroja ImageJ.

4.2.3 AFM merania – morfológia povrchu

Drsnosť dielektrickej vrstvy taktiež výrazne ovplyvňuje rast vrstvy organického polovodiča [26, 27]. Meranie drsnosti povrchu bolo vykonané pomocou mikroskopie atomárných síl – AFM, v spolupráci s Ústavom jadrového a fyzikálneho inžinierstva FEI STU. Ako režim snímania bol použitý tzv. tapping mód, veľkosti snímanej plochy 500×500 nm. Snímky morfológie povrchu meraných vrstiev, sú znázornené na obrázku 13. V tabuľke 4 sú tiež uvedené hodnoty RMS (root mean square) drsnosti, ktorá je určená strednou kvadratickou odchýlkou všetkých nameraných hodnôt. Gaussove normálne rozdelenie zastúpenia hustoty pravdepodobnosti výskytu výšky, je bežné pri náhodnej drsnosti ako je to aj v tomto prípade, preto je RMS drsnosť všeobecne akceptovaný prístup ku vyhodnoteniu drsnosti tenkých „hladkých“ vrstiev.



Obrázok 13: Snímky topológie pripravených dielektrických vrstiev meraných pomocou AFM.

Všetky pripravené vrstvy vykazovali minimum defektov, vysokú homogenitu a veľmi hladký povrch s drsnosťou menšou ako 0,5 nm. Je to dôsledok jednak dobre odladenej technológie depozície a prípravy tenkých vrstiev, ako aj ich amorfou štruktúrou. Takto malá drsnosť dielektrickej vrstvy je zvyčajne nedostatočná na to, aby negatívne ovplyvnila rast polovodičovej vrstvy. Je zaujímavé, že ani veľmi tenké vrstvy s hrúbkou len 50 nm neobsahovali nespojitosti a defekty, ako to býva bežné vzhľadom na pomerne veľký voľný objem (nevyplnený objem na konci polymérneho reťazca) polymérnych dielektrík [23].

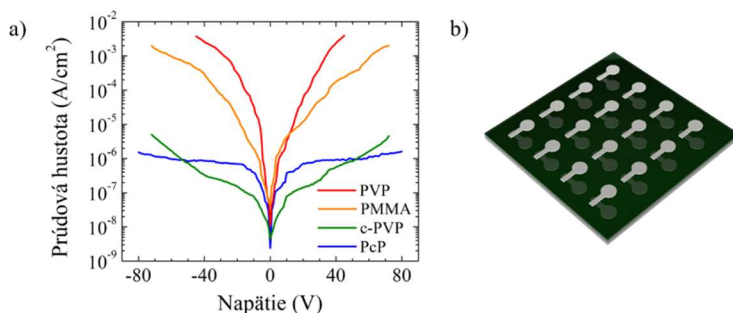
Tabuľka 4: Hodnoty RMS drsnosti meraných dielektrických vrstiev.

	SiO ₂		PVP		c-PVP		PcP		PMMA	
	čistý	TEOS	50 nm	350 nm	50 nm	350 nm	50 nm	350 nm	50 nm	350 nm
RMS drsnosť (nm)	0,165	0,244	0,217	0,182	0,204	0,212	0,236	0,207	0,231	0,218

4.2.4 Meranie zvodových prúdov

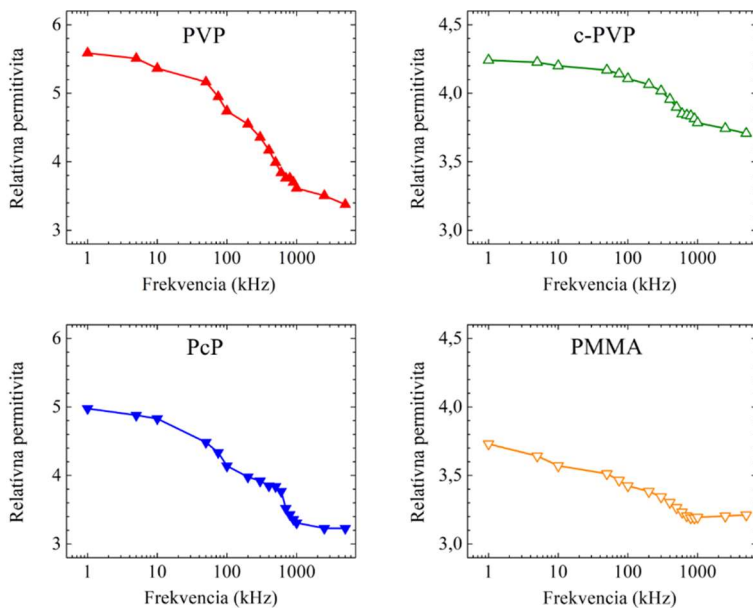
Na obrázku 14a je porovnanie volt-ampérových charakteristík testovaných materiálov. Na charakterizáciu bola použitá MIM štruktúra (z ang. metal-insulator-metal), pripravená na kremíkovom substráte s termickým oxidom. Ako prvé boli pripravené tepelným odparovaním vo vákuu spodné Ag elektródy hrúbky 50 nm, rýchlosťou 1 Ås^{-1} a pri tlaku menšom ako 10^{-5} Pa. Následne bola odstredovaním nanosená vrstva polymérneho dielektrika s hrúbkou ~ 300 nm. Posledným krokom bolo naparenie vrchných Ag elektród (rovnaké podmienky a hrúbka ako v prípade spodných elektród), ktorých orientácia bola pozmenená o 90° , čím sme vytvorili kondenzátory s plochou elektród $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$. Snímka vzorky s pripravenými štruktúrami je uvedená na obrázku 14b. Bola pozorovaná zmena veľkosti zvodového prúdu cez dielektrickú vrstvu pri zmene napätia v kladom aj zápornom smere. Zvodové prúdy sledovali symetrické správanie v každom smere zmeny napätia, u všetkých 4 materiálov. V prípade materiálu PVP bola pozorovaná zmena veľkosti zvodového prúdu rádovo $\sim 10^{-3} - 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ a rozsahu napätí -50 až 50 V, nakoľko pri vyšších napätiach dochádzalo v elektrickom prierazom vrstvy. Vysoko polárne -OH skupiny pripojené k fenolovému jadru materiálu PVP sú príčinou vysokých zvodových prúdov a nízkeho prierazného napätia, nakoľko pôsobia ako pasce pre elektróny [27, 28]. Zosieťovaním PVP dielektrika bolo v tenkých vrstvách c-PVP pozorované signifikantné zníženie zvodových prúdov na úroveň rádovo $10^{-6} - 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ a to aj pri väčšom rozsahu napätí od -80 do 80 V. Zníženie zvodových prúdov po zosieťovaní prisudzujeme zníženiu hustoty -OH skupín pripojených k fenolovému jadru a teda zníženiu zachytu elektrónov v lokalizovaných stavoch na povrchu dielektrika. Materiál PMMA vykazoval podobne veľké zvodové prúdy, ako tomu bolo v prípade PVP, na úrovni $10^{-3} - 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, ale pri vyšších napätiach -80 až 80 V. PMMA síce neobsahuje žiadne -OH skupiny a je vysoko hydrofóbne, napriek tomu sú jeho horšie elektrické vlastnosti dobre známe a pripisované hlavne pomerne veľkému voľnému objemu polymérneho materiálu [8]. Najmenšie

zvodové prúdy na úrovni $10^{-6} - 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ pri napätiach -80 až 80 V boli namerané v prípade tenkých dielektrických vrstiev materiálu PcP. Hodnoty prierazných napätí niektorých vzoriek dokonca prevyšovali 120 V. Ako už bolo spomenuté PcP je zmes monomérov PVP a PMAA v pomere 1:1, preto sme neočakávali takéto dobré výsledky. Vysvetlením však môže byť, že metyl-metakrylátová skupina v PMMA je menej polárna ako fenolová skupina v PVP a jej primiešanie do polymérneho skeletu PVP potláča adsorpciu vody na dielektriku a tiež znižuje počet voľných -OH skupín vo vrstve [29]. Na druhú stranu molekuly PVP vyplňajú voľný objem materiálu PMMA. Vďaka vzájomnej kompatibilite týchto dvoch materiálov s pomerne zlými elektrickými vlastnosťami, sa ich zmiešaním vytvorí kopolymér s jedinečným - oveľa lepšimi elektrickými vlastnosťami, ktoré by málokto očakával.



Obrázok 14: Graf závislosti veľkosti zvodových prúdov od napätia, cez ~300 nm hrubé vrstvy polymérnych dielektrických materiálov PVP, c-PVP, PcP, PMMA a fotografia vzorky s MIM štruktúrami použitej pri meraní.

4.2.5 Určenie relatívnej permitivity



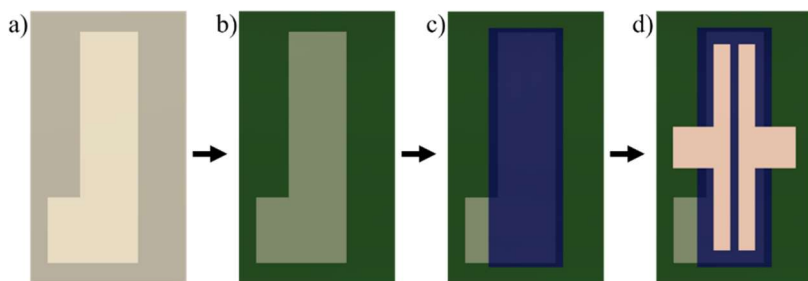
Obrázok 15: Grafy závislosti relatívnej permitivity použitých polymérnych dielektrických materiálov od frekvencie.

Relatívna permitivita testovaných materiálov bola vypočítaná z kapacitných meraní, ktoré boli realizované pri napätiach od -1V do 1V a frekvenčnom rozsahu 1 kHz až 5 MHz (maximálny rozsah použitého polovodičového parametrického analyzátora). Na obrázku 15 sú uvedené grafy závislostí relatívnej permitivity od frekvencie pre jednotlivé polymérne dielektriká. Použitá bola rovnaká MIM štruktúra, ako pri meraní zvodových prúdov cez dielektrikum. Na základe vykonaných meraní sa experimentálne určené hodnoty relatívnej permitivity jednotlivých materiálov približujú hodnotám relatívnej permitivity uvádzanej v literatúre. Mierne odchýlky môžu byť spôsobené použitím rozdielneho rozpúšťadla, ako aj technológiou depozície a kvalitou pripravenej vrstvy. Kapacita a teda aj permitivita sú frekvenčne závislé veličiny, pričom pre potreby tejto práce a všetky ďalšie výpočty sú použité hodnoty permitivity pri frekvencii 1 kHz. Najvyššia hodnota permitivity - 5,6 pri frekvencii 1 kHz, bola nameraná u materiálu PVP, čo potvrdzuje prítomnosť veľkého počtu voľných -OH skupín, ktoré spôsobujú vysokú polarizovateľnosť materiálu a teda vysokú permitivitu [30]. S rastúcou frekvenciou hodnota permitivity PVP poklesla

najvýraznejšie a to až na úroveň 3,35 pri 5 MHz. Zosieťovaním a znížením podielu -OH skupín vo vrstve c-PVP, sa znížila aj hodnota relatívnej permitivity materiálu na 4,25 – 3,7 (1 kHz – 5 MHz). Najnižšia relatívna permitivita na úrovni 3,7 (1 kHz), bola nameraná v prípade materiálu PMMA. To len potvrdzuje domnienky, že za horšími elektrickými vlastnosťami materiálu je jeho pomerne veľký voľný objem. Na druhú stranu pokles permitivity s narastajúcou frekvenciou bol pri PMMA najmenší, pričom pri 5 MHz bola jej hodnota iba 3,2. Dielektrická vrstva PcP, ktorá predstavuje zmes monomérov PVP a PMMA, vykazovala relatívnu permitivitu s hodnotou 5 pri 1 kHz, resp. 3,3 pri 5 MHz. Samotná veľkosť relatívnej permitivity však žiadnym jednoznačným spôsobom neovplyvňuje výslednú kvalitu pripravených prvkov, avšak vedieť jej reálnu hodnotu je potrebné pre ďalšie výpočty parametrov OFET prvkov.

4.3 OFET štruktúry s polymérnym dielektrikom a samostatnou hradlovou elektródou

Polymérne dielektrické vrstvy boli taktiež využité pri optimalizácii technológie výroby a charakterizácii OFET prvkov. Zvolená bola architektúra vrchný kontakt - spodné hradlo, pričom bol realizovaný aj návrh a výroba tieniacich masiek potrebných na prípravu OFET štruktúry. Ako substrát bol už štandardne zvolený kremíkový wafer rozmerov $18 \times 18 \text{ mm}$, s termickým oxidom hrúbky 110 nm. Ako prvá vrstva štruktúry bola tepelným odparovaním vo vákuu pripravená spodná hradlová elektróda zo striebra, pri tlaku menšom ako 10^{-5} Pa a rýchlosťou depozície $0,5 \text{ Ås}^{-1}$ (obrázok 16a). Optimalizáciou technologického procesu depozície s dôrazom na dokonalú spojitosť vrstvy, bola zvolená hrúbka hradlovej elektródy 50 nm.



Obrázok 16: Technologický postup prípravy OFET štruktúry so samostatný hradlom na kremíkovom substráte s termickým oxidom. (a) Strieborná hradlová elektróda (b) pokrytá 250 nm vrstvou polymérneho dielektrika, (c) cez tieniacu masku nanosená vrstva organického polovodiča (d) medené horné elektródy source a drain.

Hradlová elektróda tejto hrúbky má taktiež minimálny negatívny vplyv na následný proces depozície polymérnej dielektrickej vrstvy, pripravenej technológiou odstreďovania s konečnou hrúbkou ~250 nm (obrázok 16b), aby bolo zabezpečené čo najkonformnejšie pokrytie celej plochy vzorky. Pripravené dielektrické vrstvy jednotlivých materiálov boli následne odžihávané na piecke podľa postupu popísaného v kapitole 7.2. Na prípravu aktívnej polovodičovej vrstvy bol zvolený materiál na báze malých molekúl – pentacén, ktorý vďaka dobre preštudovaným vlastnostiam slúži v organickej elektronike aj ako referencia, pri testovaní nových OFET štruktúr. Jedná sa o materiál s dierovou vodivosťou, vysokou pohyblivosťou voľných nosičov náboja a veľmi dobrou stabilitou. Polovodičová organická vrstva konečnej hrúbky 60 nm, bola cez tieniacu masku nanosená tepelným odparovaním vo vákuu, rýchlosťou $0,4 \text{ Ås}^{-1}$ a pri tlaku menšom ako 10^{-5} Pa (obrázok 16c). Za rovnakých podmienok bola nanosená aj posledná vrstva štruktúry – vrchné Cu elektródy source a drain hrúbky 80 nm (obrázok 16d). Ako referencia nám slúžila najjednoduchšia OFET štruktúra na substráte z vysokodopovaného kremíka, ktorý zároveň plnil funkciu hradlovej elektródy. Na substráte bola narastená vrstva termického oxidu 110 nm, ktorý plnil úlohu hradlového dielektrika. Nasledovala vákuovým naparovaním deponovaná 60 nm hrubá vrstva pentacénu a ako posledná vrstva štruktúry - Cu horné elektródy. Procesy vákuovej depozície prebiehali za rovnakých podmienok ako v prípade OFET štruktúry so samostatným hradlom. Dĺžky kanálov tranzistorov všetkých vyrobených OFET štruktúr sa pohybovali od 50 do 200 μm s krokom 25 μm , zatiaľ čo šírka kanála 2,5 mm bola pevne zachovaná. Jedna vzorka tak z dôvodu lepšej štatistiky obsahovala 4 rady po 7 tranzistorov s odstupňovanou dĺžkou kanála (spolu 28 tranzistorov). Meranie elektrických vlastností tranzistorov bolo realizované na meracom pracovisku pozostávajúcom z hrotového kontaktovacieho prípravku s mikroposuvmi a polovodičového parametrického analyzátora Keysight B1500A.

Tabuľka 5: Zhrnutie dosiahnutých parametrov realizovaných OFET prvkov so samostatnou hradlovou elektródou využívajúcich polymérne dielektrické vrstvy materiálov PVP, c-PVP, PcP a PMMA.

	SiO ₂ (referencia)	PVP	c-PVP	PcP	PMMA
μ_{sat} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	0,18	0,18	0,14	0,13	0,17
V_{th} (V)	-2	-2,3	2,4	-0,1	-1,2
$I_{\text{on/off}}$	6×10^5	2×10^2	2×10^2	8×10^2	8×10^2
S_{th} (dec/V)	0,452	0,085	0,11	0,127	0,146
$S_{\text{s-th}}$ (V/dec)	2,21	11,76	9,1	7,87	6,84

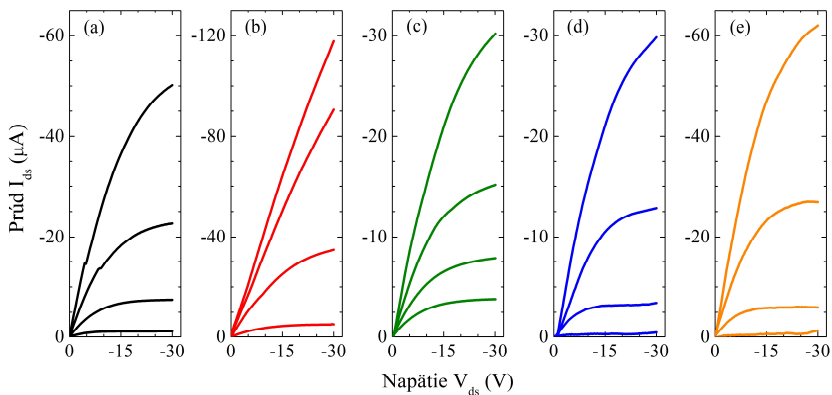
Na vyhodnotenie parametrov OFET, ktoré sú uvedené v tabuľke 5, bola použitá saturovaná oblasť charakteristiky tranzistorov, kde napätie V_{ds} je oveľa väčšie ako napätie V_{gs} na hradle, znížené o hodnotu prahového napätia V_{th} . Všetky vyrobené prvky vykazovali tranzistorové správanie (obrázok 17). Prevodové charakteristiky vyrobených OFET prvkov môžete vidieť na obrázku 18. Efektívna pohyblivosť voľných nosičov náboja bola určená z prevodových charakteristík modifikáciou rovnice (2) na tvar:

$$(I_{ds})^{1/2} = (WC_i\mu_{sat}/2L)^{1/2}(V_{gs} - V_{th}) \quad (4)$$

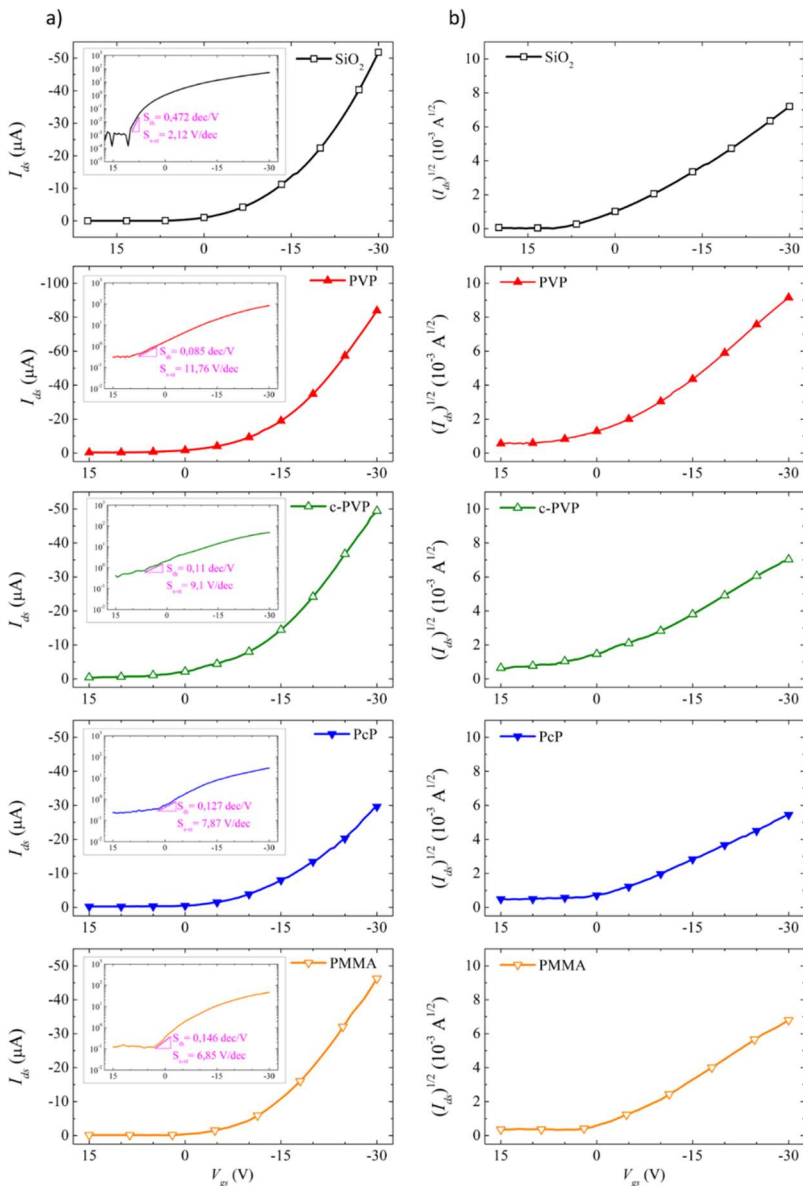
Pohyblivosť voľných nosičov náboja v saturovanej oblasti je lineárne úmerná sklonu lineárnej časti závislosti druhej odmocniny prúdu I_{ds} od hradlového napätia V_{gs} . Prahové napätie je definované ako lineárna extrapolácia tejto funkcie k nulovému prúdu. Efektívnu pohyblivosť je možné určiť z grafu $(I_{ds})^{1/2}$, ako funkcia V_{gs} použitím sklonu lineárnej časti rovnice (4) [31]:

$$\mu_{sat} = 2L/WC_i(d(I_{ds})^{1/2}/dV_{gs})^2 \quad (5)$$

Pri napätí V_{gs} menšom ako je V_{th} by mal byť kanál tranzistora zatvorený a nepretekáť ním prúd. V skutočnosti sa však stále dajú merať veľmi malé prúdy v tzv. podprahovej oblasti tranzistora. Z prevodovej charakteristiky v semi-logaritmickej mierke sa lineárnou regresiou určí hodnota podprahového sklonu prúdu - S_{th} (z ang. subthreshold slope). Ideálne by mal byť čo najstrmší. Zvyčajne sa však uvádza hlavne recipročná hodnota podprahového sklonu prúdu, pričom tento parameter označujeme S_{s-th} (z ang. subthreshold swing). Ten udáva schopnosť prechodu tranzistora zo zatvoreného do otvoreného stavu a jeho hodnota vyjadruje veľkosť napätia



Obrázok 17: Výstupné charakteristiky OFET prvkov (a) s dielektrickou vrstvou SiO₂ (referencia) a polymérnou dielektrickou vrstvou materiálu (b) PVP, (c) c-PVP, (d) PcP, (e) PMMA hrúbky 250 nm, so samostatnou hradlovou elektródou. Rozsah napätia V_{gs} od 0 do -30 V s krokom 10 V, dĺžka / šírka kanála vyobrazených prvkov 100 μm / 2,5 mm.



Obrázok 18: (a) Prevodové charakteristiky OFET prvkov s dielektrikom SiO₂ (referencia) a s polymérnymi dielektrickými vrstvami materiálov PVP, c-PVP, PcP, PMMA so samostatnou hradlovou elektródou pre napätie $V_{ds} = -30$ V (vložený graf zobrazuje rovnakú prevodovú charakteristiku v semi-logaritmickej mierke), (b) odmocnina z prúdu rovnakých prevodových charakteristík. Dĺžka/sírka kanála vyobrazených tranzistorov 100 $\mu m/2,5$ mm.

potrebného na nárast prúdu o jednu dekádu. Parameter S_{s-th} taktiež vypovedá o kvalite rozhrania medzi dielektrikom a organickým polovodičom, avšak môže byť do veľkej miery ovplyvnený zvodovými prúdmi cez dielektrickú vrstvu [32].

Referenčná OFET štruktúra dosahovala efektívnu pohyblivosť $\mu_{sat} = 0,18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ s prahovými napätiami $V_{th} = -2,25 \text{ V}$, čo sú štandardne dosahované hodnoty aj vo svete [33-35]. Pomer prúdov v zapnutom a vypnutom stave – $I_{on/off}$, ktorý charakterizuje spínacie vlastnosti tranzistorov, dosahoval úroveň medzi 10^5 až 10^6 , čo už predstavuje dostatočné hodnoty aj na aplikačné použitie. Štandardne sa v najlepších OFET prvkoch dosahujú hodnoty $I_{on/off}$ medzi 10^5 až 10^8 . Podprahový sklon prúdu vykazoval strmosť na úrovni $0,452 \text{ dec/V}$, čo je nedostatočná hodnota pre reálne aplikácie. Indikuje tiež horšiu kvalitu rozhrania dielektrika s polovodičom a záchyt náboja v lokalizovaných stavoch, vzhľadom na zlú vzájomnú kompatibilitu anorganických a organických materiálov. Prevodové charakteristiky všetkých OFET štruktúr využívajúcich polymérne dielektrické vrstvy boli merané za podmienok: $V_{gs} = 15$ až -30 V , $V_{ds} = -30 \text{ V}$. Pri meraniach s väčším rozsahom napätí $V_{gs} = 40$ až -40 V a $V_{ds} > -30 \text{ V}$, sa totiž prejavovala pomerne výrazná polarizácia polymérnych dielektrických vrstiev, ako aj prítomnosť náhodných defektov v štruktúre spôsobujúcich vysoké zvodové prúdy, prípadne záchyt náboja a následný prieraz prvku. Taktiež reprodukovateľnosť prípravy týchto štruktúr bola pomerne zlá, navyše s veľmi malou výťažnosťou.

Pomerne často tiež po pripojení napätí dochádzalo k prierazu dielektrickej vrstvy v mieste štruktúry, kde horná elektróda source/drain prekrýva hranu spodnej hradlovej elektródy. V týchto miestach s najväčšou pravdepodobnosťou dochádzalo k akumulácii náboja, zahriatiu polymérneho materiálu a následnému prierazu štruktúry. Meranie hrúbky dielektrickej vrstvy na okrajoch hradlovej elektródy profilometrom Veeco Dektak 150 však nepreukázalo nerovnomerné pokrytie elektród a ich hrán polymérnym dielektrikom, ktoré sme považovali za možnú príčinu. Ostatné funkčné prvky však dosahovali pomerne vysoké prúdy cez kanál tranzistora, aj napriek 2-násobnej hrúbke dielektrickej vrstvy (v porovnaní s referenciou), čo naznačuje usporiadanejši rast vrstvy organického polovodiča na polymérnom dielektriku a vznik kvalitnejšieho rozhrania medzi dielektrikom a polovodičom. Vypočítané pohyblivosti voľných nosičov náboja však dosahovali len porovnateľné hodnoty s referenčnou štruktúrou, v rozmedzí $0,13 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ u materiálu PcP, až po $0,18 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pre materiál PVP. Je to dôsledok horších izolačných vlastností polymérnej dielektrickej vrstvy. Prahové napätia tranzistorov však boli dostatočne nízke, pričom sa pohybovali v rozmedzí $-2,27 \text{ V}$ (PVP), až $2,4 \text{ V}$ (c-PVP). Horšie izolačné

vlastnosti polymérnych materiálov sa prejavili v prípade parametra $I_{on/off}$, ktorý dol o 2-3 rády menší ako v prípade referencie, na úrovni len $10^2 - 10^3$. Rovnako podprahový sklon prúdu vykazoval veľmi malú strmosť od 0,085 dec/V (PVP) po 0,146 dec/V (PMMA), čo naznačuje prítomnosť množstva náhodných dipólov na rozhraní dielektrikum/polovodič, spôsobujúcich záchyt náboja.

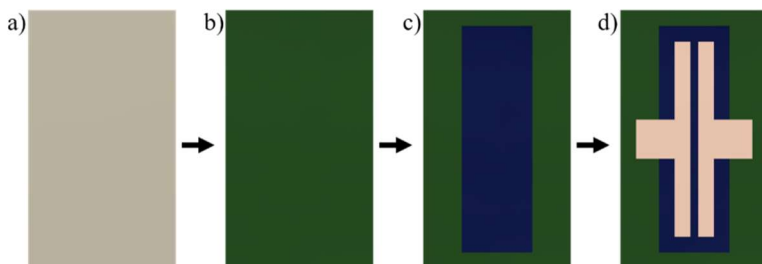
Správanie sa OFET prvkov počas merania, ako aj namerané parametre na jednej strane naznačujú dobrú kompatibilitu polymérneho dielektrika s organickým polovodičom (usporiadanejší rast polovodičovej vrstvy na polymérnom dielektriku, kvalitnejšie rozhranie), na strane druhej nepostačujúce dielektrické vlastnosti polymérnych vrstiev (polarizácia dielektrickej vrstvy, výskyt zvodových prúdov spôsobených náhodnými defektami v štruktúre, prítomnosť náhodných dipólov na rozhraní, záchyt náboja). Čiastočným riešením by mohla byť hrubšia dielektrická vrstva, čo by však vyžadovalo podstatne vyššie riadiace napätia tranzistorov a zníženie potenciálu aplikačného využitia takýchto prvkov. Preto sme sa rozhodli niektoré zistené nedostatky polymérnych dielektrických vrstiev riešiť ich nahradením hybridnou dielektrickou dvojvrstvou, s menšou celkovou hrúbkou a s lepšími dielektrickými vlastnosťami.

4.4 OFET štruktúry s hybridnou dielektrickou dvojvrstvou

Hybridná dielektrická dvojvrstva (tzv. hybridné dielektrikum) sa skladá z vrstvy anorganického a organického dielektrického materiálu, pričom umožňuje využitie najlepších dielektrických vlastností a zároveň elimináciu negatívnych vlastností oboch skupín materiálov. Navrhnutá OFET štruktúra (obrázok 19) bola tvorená vysoko dopovaným kremíkovým substrátom, ktorý plnil aj funkciu spoločnej hradlovej elektródy pre všetky prvky na vzorke. Na ňom bola narastená 110 nm hrubá vrstva termického oxidu SiO_2 , pre zabezpečenie dobrých izolačných vlastností, na ktorú bola odstredovaním nanosená ~50 nm hrubá vrstva jedného polymérneho materiálu (PVP, c-PVP, PcP alebo PMMA). Tá má zabezpečiť lepšie ukladanie molekúl a celkový rast vrstvy organického polovodičového materiálu, čím sa má doceliť vznik kvalitnejšieho rozhrania medzi dielektrickou a polovodičovou vrstvou.

Vrstva organického polovodiča hrúbky 60 nm, bola nanosená tepelným odparovaním vo vákuu cez tieniacu masku, rýchlosťou $0,4 \text{ Ås}^{-1}$ a pri tlaku menšom ako 10^{-5} Pa . Tento typ štruktúry bol charakterizovaný s využitím p-typu organického polovodiča pentacénu, ako aj n-typu polovodiča – fullerénu C60. V závislosti od typu použitého polovodiča, bola v poslednom kroku prípravy prvkov nanosená kovová vrstva horných elektród (Cu pre pentacén a Ca pre fullerén C60), rýchlosťou depozície 1 Ås^{-1} a pri tlaku

menšom ako 10^{-5} Pa. Dĺžky kanálov tranzistorov boli rovnaké ako v prípade predchádzajúcej štruktúry, 50 - 200 μm s krokom 25 μm a šírka kanála 2,5 mm.

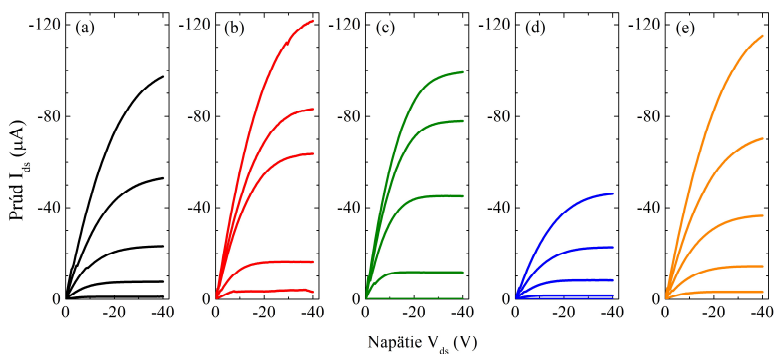


Obrázok 19: Príprava OFET štruktúry s hybridnou dielektrickou dvojvrstvou, na vysoko dopovanom kremíkovom substráte, tvorenou (a) 110 nm SiO₂ + (b) 50 nm polymérneho dielektrika. (c) Cez tieniacu masku nanosená vrstva organického polovodiča a (d) vrstva horných kovových elektród source a drain.

4.4.1 S P-typom polovodiča

Na obrázku 20 sú zobrazené výstupné charakteristiky meraných OFET prvkov, pričom všetky jasne vykazovali tranzistorové správanie. Vyhodnotené parametre zo saturovanej oblasti charakteristiky tranzistorov s p-typom vodivosti, v štruktúre s hybridným dielektrikom, sú uvedené v tabuľke 6. Prevodové charakteristiky z ktorých boli určené jednotlivé parametre OFET prvkov môžete vidieť na obrázku 21.

Referenčná OFET štruktúra s dielektrikom SiO₂ ostala v tomto prípade rovnaká, s dosiahnutými parametrami: $\mu_{ef} = 0,17 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, prahové napätie tranzistorov $V_{th} = -2 \text{ V}$, $I_{on/off} = 6 \times 10^5$, podprahový sklon prúdu $S_{th} = 0,47 \text{ dec/V}$ a $S_{s-th} = 2,12 \text{ V/dec}$ (recipročná hodnota S_{th}). Prúd prechádzajúci tranzistorom bol približne -100 μA . Nanesením polymérneho materiálu na vrstvu SiO₂ a vytvorením OFET štruktúr s hybridným dielektrikom, došlo v prípade vzoriek s materiálmi PVP, c-PVP a PMMA k zlepšeniu elektrických vlastností a dôležitých parametrov tranzistorov. Výnimkou boli vzorky s materiálom PcP, pri ktorých bolo pozorované mierne zhoršenie niektorých parametrov. Už počas merania bolo evidentné zvýšenie veľkosti prúdov pretekajúcich kanálom tranzistora a to aj napriek väčšej výslednej hrúbke dielektrika (160 nm oproti 110 nm u referencie), čo naznačovalo lepšie usporiadanie vrstvy organického polovodiča. Efektívna pohyblivosť voľných nosičov náboja taktiež vzrástla takmer na dvojnásobnú hodnotu, konkrétne v štruktúrach s materiálom PVP $\mu_{ef} = 0,333 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, pre materiál c-PVP $\mu_{ef} = 0,307 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a PMMA $\mu_{ef} = 0,336 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

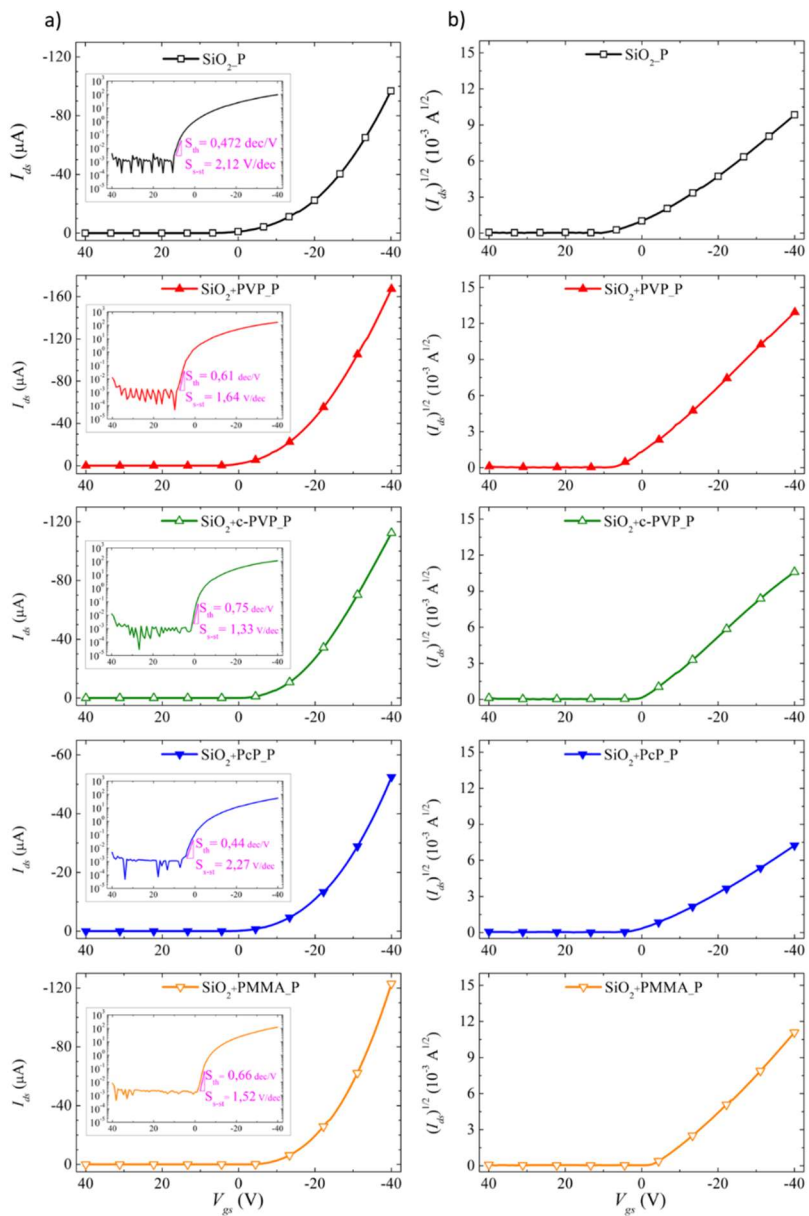


Obrazok 20: Výstupné charakteristiky vyrobených OFET s organickým polovodičom p-typu (pentacén) na (a) čistom SiO₂ (referencia) a na hybridnom dielektriku z SiO₂ + polymérneho materiálu (b) PVP (c) c-PVP (d) PcP a (e) PMMA. Napätie V_{gs} sa menilo v rozsahu 0 až -40V s krokom 10V. Dĺžka/šírka kanála vyobrazených prvkov bola 100μm/2,5mm.

Tabuľka 6: Dosiahnuté parametre vyrobených OFET prvkov s organickým polovodičom p-typu (pentacén), využívajúcich hybridné dielektrické dvojvrstvy pozostávajúce z SiO₂ + vrstvy polymérneho materiálu PVP, c-PVP, PcP alebo PMMA.

	SiO ₂ (referencia)	PVP	c-PVP	PcP	PMMA
μ_{sat} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	0,175	0,333	0,307	0,126	0,336
V_{th} (V)	-2	1,7	-1,9	-0,5	-4,5
$I_{on/off}$	6×10 ⁵	1×10 ⁵	9×10 ⁴	1×10 ⁵	8×10 ⁴
S_{th} (dec/V)	0,47	0,61	0,75	0,44	0,66
S_{s-th} (V/dec)	2,13	1,64	1,33	2,27	1,52

Prahové napätia ostali na pomerne nízkych hodnotách, pričom v porovnaní referenciou, došlo v prípade materiálu PVP k posunu ku kladným hodnotám $V_{th} = 1,7$ V, pre materiál c-PVP nedošlo k výraznejšej zmene $V_{th} = -1,9$ V a u materiálu PMMA bol pozorovaný nárast smerom k záporným hodnotám na $V_{th} = -4,5$ V. V prípade parametru $I_{on/off}$ došlo k veľmi miernemu poklesu oproti referencii na úroveň 1×10^5 pre materiál PVP, 9×10^4 pre c-PVP a 8×10^4 pre PMMA. Podprahový sklon, ktorý tiež indikuje kvalitu rozhrania medzi dielektrikom a polovodičom, sa zvýšil a dosahoval hodnoty: PVP - $S_{th} = 0,61$ dec/V, c-PVP - $S_{th} = 0,75$ dec/V, PMMA - $S_{th} = 0,66$ dec/V. Znemaná to lepšiu schopnosť prechodu tranzistorov zo zatvoreného do otvoreného stavu, pričom na zmenu – nárast prúdu o jednu dekádu, potrebujú menšie veľkosti napätia: PVP - $S_{s-th} = 1,64$ V/dec, c-PVP $S_{s-th} = 1,33$ V/dec a PMMA - $S_{s-th} = 1,52$ V/dec.



Obrázok 21: (a) Prevodové charakteristiky OFET prvkov s organickým polovodičom p-typu (pentacén) na dielektriku SiO₂ (referencia) a na hybridnom dielektriku (SiO₂ + polymér PVP, c-PVP, PcP alebo PMMA) pre napätie $V_{ds} = -40$ V (vložený graf zobrazuje rovnakú prevodovú charakteristiku v semi-logaritmickej mierke), (b) odmocnina z prúdu rovnakých prevodových charakteristík. Dĺžka/šírka kanála vyobrazených tranzistorov 100 $\mu m/2,5$ mm.

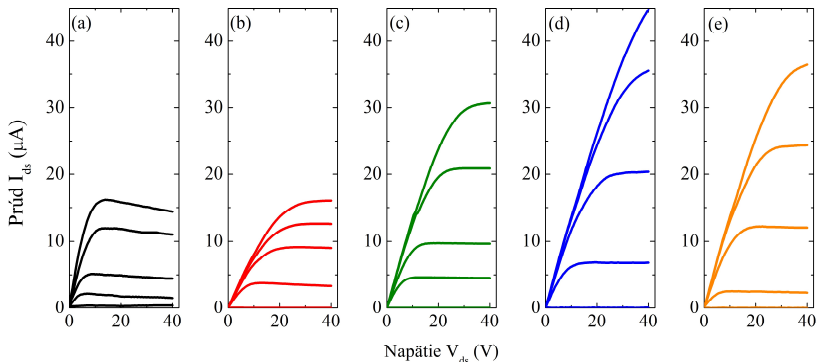
Len v prípade hybridného dielektrika z materiálu PcP boli výsledné hodnoty parametrov tranzistora horšie ako v prípade referenčnej štruktúry, pričom ich pokles mohol byť spôsobený hrubšou dielektrickou vrstvou, nakoľko prúd cez kanál tranzistora klesol na úroveň približne $-50 \mu\text{A}$, nie horším rozhraním medzi dielektrikom a polovodičom. Znížila sa aj efektívna pohyblivosť na úroveň $0,126 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $I_{\text{on/off}}$ klesol na hodnotu 1×10^5 a s tým aj podprahový sklon $S_{th} = 0,44 \text{ dec/V}$, respektíve vzrástlo $S_{s-th} = 2,27 \text{ V/dec}$. Pridaním polymérneho materiálu došlo aj k miernemu posunu prahového napätia smerom k nule na $V_{th} = -0,5 \text{ V}$.

Z týchto výsledkov je evidentné, že použitím hybridného dielektrika došlo k výraznému zlepšeniu elektrických vlastností tranzistorov, v porovnaní s prvkami využívajúcimi len polymérne dielektrikum. Najlepšie parametre, obzvlášť efektívnu pohyblivosť voľných nosičov náboja, dosahovali štruktúry s materiálmi PVP, c-PVP a PMMA, ktoré vykazujú veľmi dobrú kompatibilitu s p-tytom organického polovodiča. Len mierne horšie, alebo porovnateľné parametre s referenciou boli dosiahnuté v prípade hybridného dielektrika s materiálom PcP, pričom sa ale stále jedná o pomerne uspokojivé výsledky.

4.4.2 S N- typom polovodiča

Vzhľadom na dobré výsledky dosiahnuté pri predchádzajúcich experimentoch, rozhodli sme sa hybridné dielektriká otestovať aj v OFET štruktúre s n-tytom organického polovodiča. Zlá stabilita týchto materiálov však významne komplikuje prípravu a charakterizáciu prvkov. Tie sú oveľa citlivejšie na environmentálne vplyvy, ako aj vzájomnú kompatibilitu materiálov použitých pri výrobe štruktúr, v porovnaní s p-tytom polovodiča. Hrotový kontaktovací prípravok bol počas charakterizácie tranzistorových prvkov s n-tytom organického polovodiča umiestnený v rukavicovom boxe s inertnou dusíkovou atmosférou a koncentráciou O_2 a H_2O pod úrovňou 1 ppm (z angl. parts per million). Použitá bola rovnaká OFET štruktúra s hybridnou dielektrickou dvojvrstvou, ktorá bola detailne popísaná v predchádzajúcej podkapitole. Ako materiál aktívnej polovodičovej vrstvy sme sa rozhodli použiť fullerén C60. Jedná sa o komerčne dostupný polovodič n-tytu, s pomerne dobre známymi vlastnosťami a prijateľnou cenou. Na prípravu horných elektród source a drain bol použitý vápnik (Ca), ktorý je dostupný a má vhodnú hodnotu výstupnej práce kovu (2.87 eV). Ako súčasť procesu optimalizácie technológie prípravy štruktúry, bolo pred samotnou depozíciou polovodiča vykonané odžihanie substrátov s pripravenými dielektrickými vrstvami vo vákuu, pri teplote 150°C po dobu 1 hodiny, za účelom odstránenia adsorbovaných a absorbovaných molekúl

H₂O a O₂ z povrchu, respektíve objemu dielektrickej vrstvy. Tie totiž v počiatočných fázach experimentu zapríčiňovali nefunkčnosť, prípadne veľmi rýchlu degradáciu pripravovaných OFET štruktúr. Výstupné charakteristiky potvrdzujúce tranzistorové správanie vyrobených OFET prvkov sú zobrazené na obrázku 22. Prevodové charakteristiky, z ktorých boli vyhodnocované jednotlivé parametre, sú uvedené na obrázku 23.

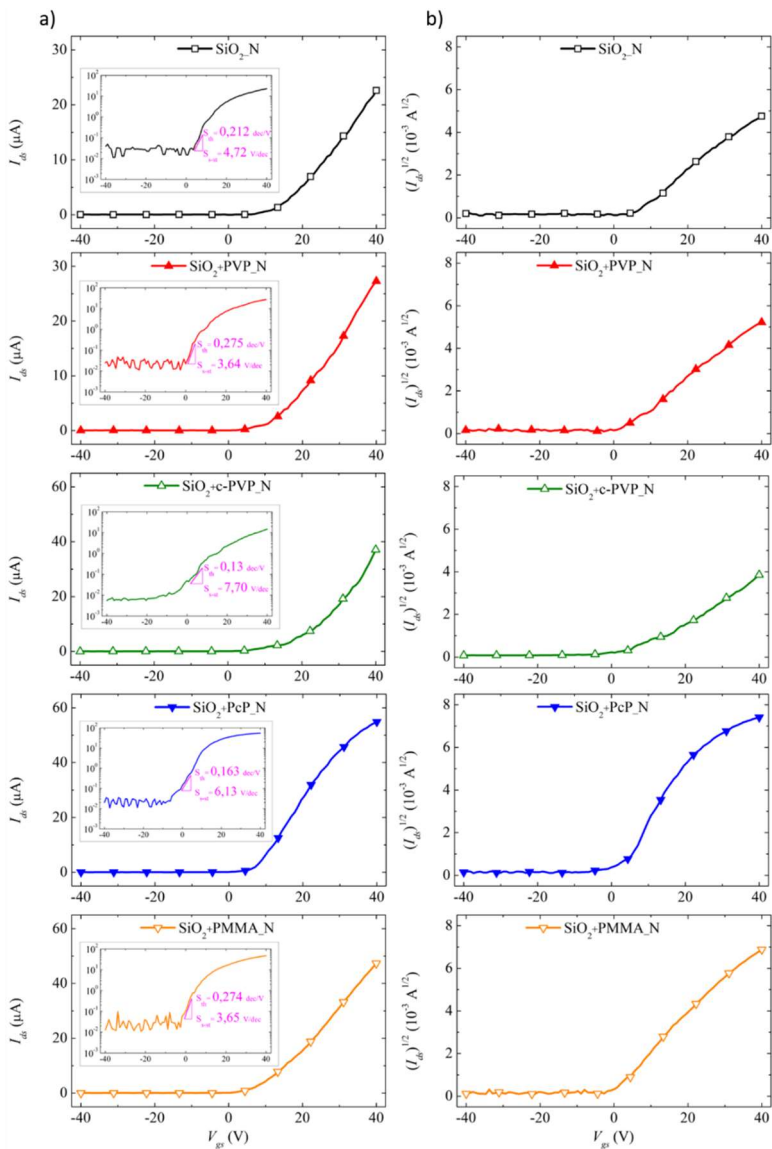


Obrázok 22: Výstupné charakteristiky vyrobených OFET s organickým polovodičom n-typu (fullerén C60) na (a) čistom SiO₂ (referencia) a na hybridnom dielektriku z SiO₂ + polymérneho materiálu (b) PVP (c) c-PVP (d) PcP a (e) PMMA. Napätie V_{gs} sa menilo v rozsahu 0 až -40V s krokom 10V. Dĺžka/šírka kanála vyobrazených prvkov bola 100μm/2,5mm.

Tabuľka 7: Dosiahnuté parametre vyrobených OFET prvkov s organickým polovodičom n-typu (fullerén C60), využívajúcich hybridné dielektrické dvojvrstvy z SiO₂ + vrstvy polymérneho materiálu PVP, c-PVP, PcP alebo PMMA.

	SiO ₂ (referencia)	PVP	c-PVP	PcP	PMMA
μ_{sat} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	0,066	0,046	0,064	0,225	0,167
V_{th} (V)	5,7	3,5	7,3	3,2	0,1
$I_{on/off}$	1×10 ³	3×10 ³	3×10 ³	5×10 ³	2×10 ³
S_{th} (dec/V)	0,212	0,275	0,13	0,163	0,274
S_{s-th} (V/dec)	4,72	3,64	7,70	6,13	3,65

Zhrnutie dosiahnutých parametrov OFET prvkov využívajúcich n-typ polovodiča v štruktúre s hybridným dielektrikom, sa nachádza v tabuľke 7. Referenčná štruktúra využívajúca len dielektrickú vrstvu SiO₂, dosahovala pomerne nízke hodnoty jednotlivých parametrov, čo bolo badateľné už počas charakterizácie tranzistorov. V porovnaní s referenčnou štruktúrou s p-typom



Obrázok 23: (a) Prevodové charakteristiky OFET prvkov s organickým polovodičom n-typu (fullerén C60) na dielektriku SiO₂ (referencia) a na hybridnom dielektriku (SiO₂ + polymér PVP, c-PVP, PcP alebo PMMA) pre napätie $V_{ds} = -40$ V (vložený graf zobrazuje rovnakú prevodovú charakteristiku v semi-logaritmickej mierke), (b) odmocnina z prúdu rovnakých prevodových charakteristík. Dĺžka/šírka kanála vyobrazených tranzistorov 100 $\mu m/2,5$ mm.

polovodiča, tiekli kanálom tranzistora niekoľko-násobne menšie prúdy, na úrovni len $\sim 25 \mu\text{A}$. Klesla aj hodnota efektívnej pohyblivosti približne o jeden rád, na $\mu_{ef.} = 0,066 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, pokles o 2 rády zaznamenal $I_{on/off}$ len na 1×10^3 a menší bol aj podprahový sklon prúdu $S_{th} = 0,212 \text{ dec/V}$, resp. $S_{s-th} = 4,72 \text{ V/dec}$ (recipročná hodnota S_{th}). Prahové napätie sa posunulo k vyšším kladným hodnotám na $V_{th} = 5,7 \text{ V}$. Tieto výsledky naznačujú horšiu kvalitu rozhrania dielektrika s polovodičom a pomerne veľký záchyt náboja v lokalizovaných stavoch, čo je spôsobené značnou nekompatibilitou anorganického SiO_2 s organickým polovodičom.

V prípade vzoriek s hybridným dielektrikom, od ktorého sa očakávalo zlepšenie kvality rozhrania a celkové zlepšenie parametrov tranzistorov, boli dosiahnuté výsledky nasledovné. V prípade materiálu PVP ostali veľkosti prúdov cez tranzistor rovnaké $\sim 25 \mu\text{A}$, aj napriek väčšej hrúbke hybridného dielektrika oproti referencii. Efektívna pohyblivosť nosičov náboja dosahovala najnižšiu úroveň iba $0,046 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, prahové napätie sa posunulo smerom k nule na $V_{th} = 3,5 \text{ V}$, $I_{on/off}$ mierne vzrástlo na 3×10^3 , ako aj podprahový sklon prúdu na $S_{th} = 0,275 \text{ dec/V}$ ($S_{s-th} = 4,72 \text{ V/dec}$). Polymérne dielektrikum síce je už vo svojej podstate kompatibilnejší materiál pre rast polovodičovej vrstvy, čo aj naznačujú získané parametre, avšak konkrétne materiál PVP obsahuje veľké množstvo voľných -OH skupín. Tie spôsobujú záchyt náboja nakoľko pôsobia ako pasce pre elektróny - voľné nosiče náboja v n-type polovodičov, preto pre nich tento typ dielektrika nie je vhodný. V prípade zosieťovaného materiálu c-PVP mierne vzrástol prúd kanálom tranzistora na približne $37 \mu\text{A}$, s ním aj $\mu_{ef.} = 0,064 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. $V_{th} = 7,3 \text{ V}$ bolo najvyššie spomedzi všetkých testovaných prvkov, $I_{on/off}$ ostalo na úrovni 3×10^3 , pričom podprahový sklon prúdu dosahoval oveľa nižšiu hodnotu iba $S_{th} = 0,13 \text{ dec/V}$ ($S_{s-th} = 7,7 \text{ V/dec}$), čo znamená zlé spínacie vlastnosti týchto prvkov. Najväčšie prúdy okolo $55 \mu\text{A}$ cez kanál tranzistora boli namerané na vzorkách s materiálom PcP, ktoré na jednu stranu vykazovali najvyššiu efektívnu pohyblivosť na úrovni $0,225 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a najvyššie $I_{on/off} = 5 \times 10^3$ pri $V_{th} = 3,2 \text{ V}$, avšak na stranu druhú, podprahový sklon prúdu s hodnotu iba $S_{th} = 0,163 \text{ dec/V}$ ($S_{s-th} = 6,13 \text{ V/dec}$) naznačoval veľmi zlú kvalitu rozhrania s polovodičom, resp. výrazný záchyt náboja.

Ako optimálnu voľbu pre n-typ tranzistorov s hybridným dielektrikom, môžeme vzhľadom na výsledky považovať materiál PMMA, ktorý dosiahol najlepšiu kombináciu parametrov tranzistora spomedzi všetkých testovaných materiálov. Prúdy cez kanál sa pohybovali na úrovni $50 \mu\text{A}$, s efektívnou pohyblivosťou $0,167 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ako aj veľmi nízke hodnoty prahového napätia len $0,1 \text{ V}$, čo je porovnateľné s tranzistorami s p-typom polovodiča. Hoci parametre $I_{on/off} = 2 \times 10^3$ a $S_{th} = 0,274 \text{ dec/V}$ ($S_{s-th} = 3,65 \text{ V/dec}$)

nedosahujú takú úroveň ako v štruktúrach s p-typom polovodiča, stále patria medzi najlepšie dosiahnuté výsledky v prvkoch s n-typom vodivosti.

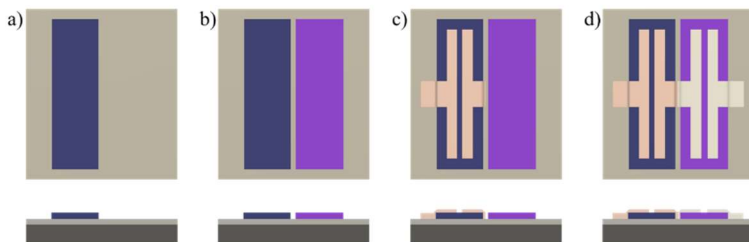
4.5 Návrh, výroba a charakterizácia invertora

Pri návrhu organického invertora sme vychádzali z otestovaných a funkčných OFET štruktúr, využitých aj pri predchádzajúcich experimentoch. Do úvahy pripadala možnosť návrhu unipolárnej, ako aj komplementárnej architektúry invertora, využívajúcej dva samostatné OFET prvky. V unipolárnej architektúre sa využíva jeden typ organického polovodiča. Väčšinou sa jedná o polovodiče p-typu, nakoľko dosahujú lepšie pohyblivosti voľných nosičov náboja a sú environmentálne stabilnejšie ako polovodiče n-typu. Táto architektúra si však vyžaduje OFET prvky so samostatným hradlom, aby bolo možné spínať jednotlivé tranzistory samostatne. Vzhľadom na naše problémy spojené s ich prípravou, nedostatočnou kvalitou testovaných samostatných polymérnych dielektrických vrstiev, ako aj zlé výsledné vlastnosti takýchto OFET prvkov, sme od tejto možnosti upustili.

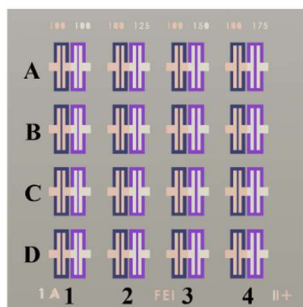
Na druhú stranu komplementárna architektúra nám umožňuje využitie OFET štruktúr so spoločným hradlom a s rozdielnymi typmi organického polovodiča, nakoľko v závislosti od pripojeného napätia, je spínaný vždy len jeden z dvojice tranzistorov (n-typ/p-typ). Určitou nevýhodou sú však horšie vlastnosti, parametre a stabilita organických polovodičov n-typu. Navrhnutá štruktúra komplementárnych invertorov je ilustrovaná na obrázku 24. Pozostávala z vysoko dopovaného Si substrátu rozmerov 18×18 mm, ktorý slúžil aj ako hradlová elektróda, s vrstvou termického oxidu SiO₂ hrúbky 110 nm, ktorý plnil úlohu hradlového dielektrika. Pred samotnou depozíciou boli substráty žihané v depozičnej komore pri teplote 150°C po dobu 1 hodiny. Dôvodom bola nutnosť odstránenia adsorbovanej vody z povrchu, ktorá by neskôr spôsobila degradáciu polovodiča n-typu, prípadne nefunkčnosť celej vzorky. Následne po ochladnutí substrátov, boli v dvoch krokoch cez samostatné tieniace masky deponované vrstvy organického polovodiča n-typu (fullerén C60) a p-typu (pentacén), s výslednou hrúbkou 60 nm. Rýchlosť depozície vrstiev organických polovodičov bola 0,5 Ås⁻¹ pri tlaku menšom ako 10⁻⁵ Pa. Depozícia vrchných elektród source a drain bola taktiež realizovaná v dvoch krokoch, cez samostatné tieniace masky. Zvolené boli materiály Cu pre pentacén a Ca pre fullerén C60. Výsledná hrúbka vrstvy elektród bola 100 nm, pri rýchlosti depozície 1 Ås⁻¹ a tlaku menšom ako 10⁻⁵ Pa. Pripravené vzorky boli v inej dusíkovej atmosfére prenesené do rukavicového boxu za účelom elektrickej charakterizácie. Meracie

pracovisko pozostávalo z polovodičového parametrického analyzátoru Keysight B1500A a hrotového kontaktovacieho prípravku s mikroposuvmi.

Pri návrhu geometrie jednotlivých tranzistorov v invertorovej štruktúre, je potrebné brať do úvahy niekoľko faktorov. Nakoľko pohyblivosti voľných nosičova náboja ako aj prahové napätia tranzistorov p-typu a n-typu sú väčšinou rozdielne, treba vhodnou voľbou dĺžky a šírky kanála tranzistora zabezpečiť, aby mali oba typy tranzistorov podobne veľké hodnoty riadiacich prúdov (saturačných prúdov). Čím väčší je rozdiel riadiacich prúdov tranzistorov, tým menší je výsledný zisk invertora, preto iba dodržaním tejto podmienky dokážeme pripraviť invertor s dostatočným ziskom. Okrem toho dĺžka kanála tranzistorov ovplyvňuje aj invertujúce napätie V_{inv} - bod prevodovej charakteristiky, kedy $V_{in} = V_{out}$ (ideálne $V_{inv} = \frac{1}{2}V_{DD}$).



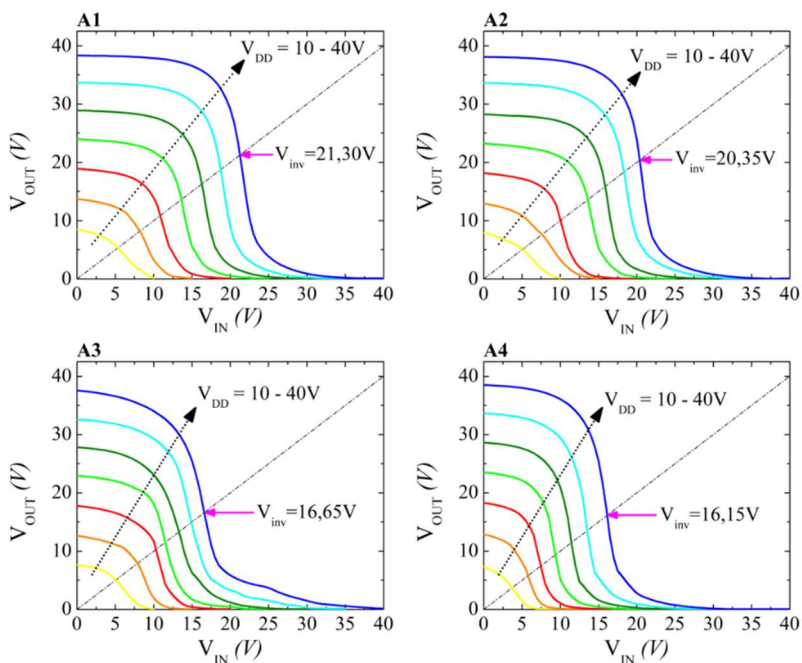
Obrázok 24: Topológia a postup prípravy štruktúry invertora na Si substráte s termickým oxidom. (a) Cez tieniacu masku naparená vrstva organického polovodiča pentacénu, (b) doparená vrstva fullerénu C60, (c) vrchné elektródy source a drain z Cu (d) doparené elektródy z Ca.



Obrázok 25: Topológia rozloženia invertorových štruktúr s rôznou dĺžkou kanálov n-typu tranzistorov na vzorke.

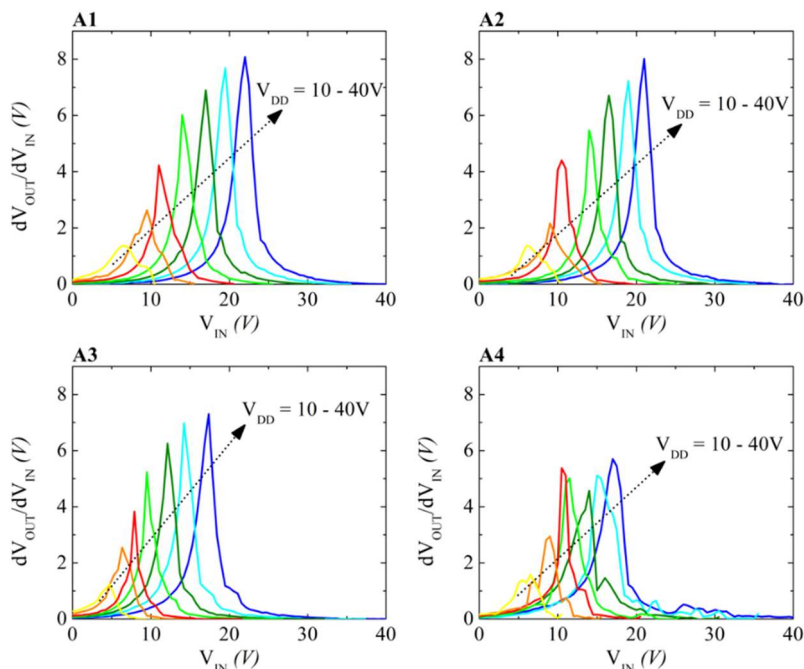
V porovnaní s predchádzajúcimi experimentmi sme použili rozdielny Si substrát, na ktorom bol pozorovaný pomerne veľký rozptyl pohyblivosti

elektrónov v n-type polovodiča, ktoré často krát, pomerne neštandardne, dosahovali lepšie hodnoty ako v prípade dier u p-typu polovodiča. Navrhli sme preto invertorové štruktúry, v ktorých mali pentacénové tranzistory pevnú dĺžku kanála 100 μm , pričom dĺžky kanálov fullerénových tranzistorov sa menili od 100 - 175 μm s krokom 25 μm . Takto sme dokázali spolu na jednom substráte pripraviť až 16 organických invertorov, v 4 rôznych konfiguráciách. Topológia substrátu je ilustrovaná na obrázku 25. Pripravené invertorové štruktúry sme označovali podľa ich umiestnenia na vzorke v radoch A-D a stĺpcoch 1-4. Na porovnanie dosiahnutých parametrov sme vybrali invertorové štruktúry A1-A4. Prevodové charakteristiky vyrobených invertorov pri napájacích napätiach $V_{DD} = 10 - 40$ V môžete vidieť na obrázku 26. Je evidentné, že so zväčšujúcou sa dĺžkou kanála klesá úroveň invertujúceho napätia V_{inv} z 21,30 V pre invertor A1, len na 16,15 V pre invertor A4. Najideálnejšie hodnoty približujúce sa $V_{inv} = \frac{1}{2}V_{DD}$ boli dosiahnuté v invertorovej štruktúre A2.



Obrázok 26: Prevodové charakteristiky invertorov s konštantnou dĺžkou kanála p- typu tranzistora 100 μm a rôznymi dĺžkami kanálov n-typu tranzistorov A1=100 μm , A2=125 μm , A3=150 μm a A4=175 μm , pri hodnotách napätia $V_{DD}=10\text{-}40\text{V}$ s krokom 5V.

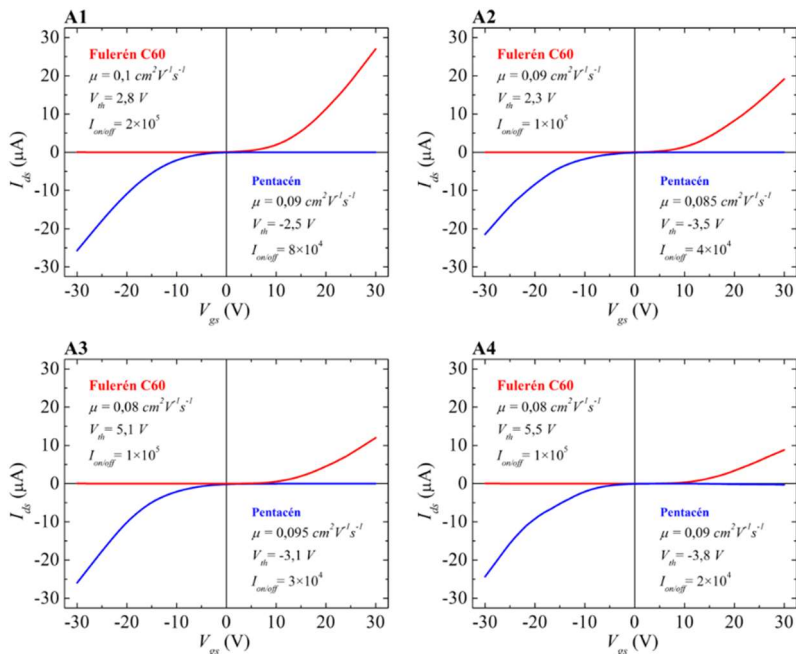
Na obrázku 27 sú zobrazené grafy zisku charakterizovaných invertorov pri napájacích napätiach $V_{DD} = 10 - 40$ V. Najväčší zisk bol dosiahnutý taktiež v prípade invertora A2, na úrovni 8,3 pri napätí $V_{DD} = 40$ V. Veľmi podobný výsledok však zaznamenal aj invertor A1, pričom hodnota zisku pri $V_{DD} = 40$ V bola 8, čo je veľmi malý rozdiel. Najhorší výsledok dosiahol invertor A4 s najväčšou dĺžkou kanál n-typu tranzistora. Výsledky korešpondujú s veľkosťou a so vzájomným pomerom riadiacich prúdov jednotlivých typov tranzistorov.



Obrázok 27: Celkový zisk pripravených invertorových štruktúr s konštantnou dĺžkou kanála p-typu tranzistora $100\ \mu\text{m}$ a rôznymi dĺžkami kanálov n-typu tranzistorov A1= $100\ \mu\text{m}$, A2= $125\ \mu\text{m}$, A3= $150\ \mu\text{m}$ a A4= $175\ \mu\text{m}$, pri hodnotách napätia $V_{DD}=10\text{--}40\text{V}$ s krokom 5V .

Riadiace prúdy tranzistorov sú vynesené a vzájomne porovnané v grafoch na obrázku 28, v ktorých sú uvedené aj základné parametre jednotlivých OFET prvkov. So zväčšujúcou sa dĺžkou kanála fullerénového tranzistora dochádzalo k postupnému znižovaniu riadiacich prúdov tranzistorov z 28 na $10\ \mu\text{A}$, znižovaniu efektívnej pohyblivosti voľných nosičov náboja z $0,1$ na $0,08\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ako aj k posunu prahového napätia tranzistorov ($2,3 - 5,5\text{V}$). V prípade pentacénových tranzistorov s konštantnou dĺžkou kanála, sa hodnoty riadiacich prúdov pohybovali len

minimálne v intervale 22 až 27 μA , pohyblivosť nosičov náboja bola vždy na úrovni $\sim 0,09 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a prahové napätia od -2,5 do -3,8 V.



Obrázok 28: Prevodové charakteristiky samostatných tranzistorov z invertorov A1-A4.

Zmena dĺžky kanála tranzistora s n-typom polovodiča fullerén C60 mala priamy vplyv na zmenu všetkých vyhodnocovaných parametrov invertorov. V našom prípade sa ako najlepšia voľba pre výrobu invertora s maximálnym ziskom ukázala kombinácia 100 μm kanála tranzistora s p-typom polovodiča a 125 μm kanála tranzistora s n-typ polovodiča. Takto navrhnutý prvok mal porovnateľne veľké radiacie prúdy tranzistorov, invertujúce napätie veľmi blízke ideálnej hodnote $V_{inv} = \frac{1}{2}V_{DD}$ a úroveň zisku presahujúcu hodnotu 8,3. Je však potrebné si uvedomiť, že návrh geometrie kanála jednotlivých tranzistorov v invertore je veľmi individuálny a závisí aj od vlastností použitých materiálov v štruktúre.

5 Záver

Úvodná časť tejto dizertačnej práce sa venuje súhrnu základných poznatkov o štruktúrach organických tenkovrstvových tranzistorov, princípe fungovania OFET prvkov a ich vlastnostiach, ktoré sú charakterizované súborom niekoľkých dôležitých parametrov. Teoretická časť taktiež obsahuje prehľad materiálov používaných na výrobu OFET prvkov, rozdelených na tri základné skupiny: organické polovodičové materiály, dielektrické materiály a materiály kontaktov. Pojednáva o spôsoboch prípravy tenkých vrstiev prvkov organickej elektroniky technológiami vákuovej depozície a nanášaním z roztoku, ako aj ich optimalizáciou za účelom príprava pokročilých OFET štruktúr s lepšími vlastnosťami. Taktiež sa zoberá návrhom geometrie pokročilých OFET štruktúr, ako aj návrhom komplexnejších štruktúr organických integrovaných obvodov, konkrétne organických invertorov. Na základe analýzy súčasného stavu problematiky, boli pre potreby prvotných experimentov navrhnuté nové OFET štruktúry, navrhnutý technologický postup prípravy štruktúr a zvolené vhodné a kompatibilné materiály použiteľné na výrobu OFET prvkov.

V prvej kapitole experimentálnej časti sú prezentované dosiahnuté výsledky prípravy a charakterizácie OFET prvkov, využívajúcich nové doposiaľ necharakterizované organické polovodiče na báze benzotienobenzotiofenu – HeXT-BTBT a EHexT-BTBT. Výskum sa zameriaval predovšetkým na optimalizáciu technológie prípravy tenkých vrstiev nových organických polovodičov, za účelom dosiahnutia čo najlepších elektrických vlastností tranzistorov. Pre depozíciu vákuovým naparovaním, bola zvolená a navrhnutá horizontálna OFET štruktúra vrchný kontakt – spodné hradlo. Pri depozícii z roztoku bola pri niektorých experimentoch využitá aj štruktúra spodný kontakt – spodné hradlo. Ako materiál kontaktov bolo v oboch štruktúrach použité zlato. Po dôkladnej analýze nameraných prechodových charakteristík tranzistorov môžeme skonštatovať, že organický polovodič EHexT-BTBT deponovaný na TEOS modifikovanom SiO_2 substráte, dosahuje najlepšiu pohyblivosť voľných nosičov náboja bez vplyvu kontaktného odporu na úrovni $4,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, pri $V_{\text{th}} = 3,4 \text{ V}$ a $\text{Ion/off} = 8,7 \times 10^5$. AFM merania potvrdili, že dôvodom vyššej pohyblivosti dier v deriváte EHexT-BTBT bolo vhodné prekrytie HOMO orbitálov, zapríčinené adekvátnym terasovitým usporiadaním molekúl vo vrstve (výška schodu terasy $2,0 \pm 0,3 \text{ nm}$), ktoré napomáha transportu náboja pozdĺž vytvorených molekulárnych terás vysoko usporiadanej tenkej vrstvy materiálu.

V prípade materiálu HexT-BTBT deponovanom odparovaním vo vákuu, boli najlepšie výsledky dosiahnuté na TEOS modifikovanom SiO_2 substráte,

s pohyblivosťou voľných nosičov náboja bez vplyvu kontaktného odporu na úrovni $1,2 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, $V_{\text{th}} = -1,6 \text{ V}$ a $I_{\text{on/off}} = 1,6 \times 10^5$. Pri testovaní depozície materiálu kontrolovaným odparovaním rozpúšťadla (drop-casting), sa v štruktúre so spodným kontaktom (SiO_2 modifikované s TEOS) podarilo dosiahnuť ešte lepší výsledok, s efektívnou pohyblivosťou voľných nosičov náboja na úrovni $2,5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ a $V_{\text{th}} = 0,9 \text{ V}$.

Je zrejmé, že medzi skúmanými organickými polovodičmi existuje pomerne veľký rozdiel, ako aj medzi technológiami povrchovej úpravy. Modifikácia povrchu dielektrika TEOS výrazne posúvala prahové napätia smerom k nule a zároveň sa hodnota efektívnej pohyblivosti a $I_{\text{on/off}}$ zvýšili približne o jeden rád. Výsledky naznačujú, že oba materiály majú potenciál využitia pri výrobe pokročilých OFET prvkov.

Nasledujúca kapitola experimentálnej časti práce bola zameraná na optimalizáciu technológie prípravy a charakterizáciu polymérnych dielektrických vrstiev. Zvolené boli štyri polymérne dielektrické materiály: PVP, c-PVP, PcP a PMMA, ktoré boli nanášané z roztoku PGMEA technológiou odstred'ovania. Postupnou optimalizáciou sa podarilo pripraviť presne definované, homogénne a hladké vrstvy s hrúbkou od 50 do 500 nm. Za účelom zhodnotenia izolačných vlastností a stability dielektrických vrstiev, ako aj schopnosti vytvárať kvalitné rozhranie s vrstvou organického polovodiča, bola vykonaná charakterizácia veľkosti zvodových prúdov cez dielektrikum, meranie veľkosti kontaktného uhla deionizovanej vody s povrchom dielektrika, skúmaná morfológia povrchu vytvorených vrstiev pomocou AFM meraní a experimentálne určená hodnota relatívnej permitivity testovaných dielektrických materiálov.

Vzhľadom na získane výsledky, boli tieto dielektriká použité v navrhutej OFET štruktúre (vrchný kontakt-spodné hradlo) so samostatnou hradlovou elektródou zo striebra, polymérnou dielektrickou vrstvou, aktívnou vrstvou polovodiča p-typu – pentacénu a vrchnými medenými elektródami source a drain. Podrobná analýza nameraných parametrov, ako aj správanie sa OFET prvkov počas merania, na jednej strane naznačujú dobrú kompatibilitu polymérnych dielektrík s organickým polovodičom (usporiadanejší rast polovodičovej vrstvy na polymérnom dielektriku, kvalitnejšie rozhranie), na strane druhej nepostačujúce dielektrické vlastnosti samostatných polymérnych vrstiev (polarizácia dielektrickej vrstvy, výskyt zvodových prúdov spôsobených náhodnými defektami v štruktúre, prítomnosť náhodných dipólov na rozhraní, záchyt náboja). Tieto nedostatky mali taktiež výrazný vplyv na zlú reprodukovateľnosť a veľmi malú výťažnosť pripravovaných OFET štruktúr.

S cieľom dosiahnuť lepšie dielektrické vlastnosti, bol modifikovaný návrh OFET štruktúry, ktorý následne využíval hybridné dielektrikum,

zložené z vrstvy SiO_2 pokrytej tenkou vrstvou polymérneho dielektrického materiálu. Tým boli zabezpečené dostatočné izolačné vlastnosti a zároveň dobrá kompatibilita dielektrickej a polovodičovej vrstvy. Tento typ štruktúry využíval ako hradlovú elektródu vysoko dopovaný kremikový substrát. Z výsledkov je zrejmé, že použitím hybridného dielektrika namiesto čisto polymérneho, došlo k výraznému zlepšeniu elektrických vlastností tranzistorov s p-typom polovodiča. Takto pripravenými OFET prvkami pretekali väčšie riadiace prúdy, pričom najlepšie parametre, obzvlášť efektívnu pohyblivosť, dosahovali štruktúry s materiálmi PVP, c-PVP a PMMA, ktoré vykazujú veľmi dobrú kompatibilitu s p-typom organického polovodiča. Len mierne horšie, alebo porovnateľné parametre s referenciou (dielektrická vrstva tvorená čistým SiO_2) boli dosiahnuté v prípade štruktúry s materiálom PcP, pričom sa však stále jedná o pomerne uspokojivé výsledky s možnosťou aplikácie v praxi.

Vzhľadom na dobré výsledky OFET štruktúry s hybridnou dielektrickou vrstvou, sme sa rozhodli použiť ju aj na optimalizáciu technológie depozície n-typu organického polovodiča – fullerénu C60. Ako súčasť procesu optimalizácie technológie prípravy štruktúry, bolo pred samotnou depozíciou polovodiča vykonané odžihanie substrátov s pripravenými dielektrickými vrstvami vo vákuu, pri teplote 150°C po dobu 1 hodiny, za účelom odstránenia adsorbovaných a absorbovaných molekúl H_2O a O_2 z povrchu, respektíve objemu dielektrickej vrstvy, s cieľom predĺžiť životnosť vyrobených prvkov. Aj keď je polymérne dielektrikum už vo svojej podstate kompatibilnejší materiál pre rast polovodičovej vrstvy (v porovnaní s referenciou – čistý SiO_2), namerané výsledky poukazujú na horšiu kvalitu rozhrania dielektrika s polovodičom v prípade materiálov PVP, c-PVP a PcP, spôsobenú pomerne veľkým záchytným nábojom v lokalizovaných stavoch na povrchu dielektrika. Napríklad materiál PVP obsahuje veľké množstvo voľných -OH skupín, ktoré spôsobujú záchyt náboja nakoľko pôsobia ako pasce pre elektróny v n-type polovodičov. Ako optimálnu voľbu pre n-typ tranzistorov s hybridným dielektrikom môžeme považovať materiál PMMA, ktorý dosiahol najlepšiu kombináciu parametrov tranzistora spomedzi všetkých testovaných materiálov. Prúdy kanálom tranzistora, efektívna pohyblivosť a veľkosť prahového napätia dosahovali hodnoty porovnateľné s tranzistorami s p-typom polovodiča. Hoci ostatné parametre ako pomer prúdu v zapnutom a vypnutom stave a podprahový sklon nedosahovali úroveň porovnateľnú s tranzistorami s p-typom polovodiča, stále patrili k najlepším dosiahnutým výsledkom v OFET prvkoch s n-typom vodivosti.

Na základe nadobudnutých poznatkov o optimalizácii technológie prípravy polovodičových vrstiev a návrhu pokročilých OFET štruktúr, bol v poslednej kapitole experimentu realizovaný návrh geometrie

komplementárnej invertorovej štruktúry. Tá pozostávala z vysoko dopovaného Si substrátu - hradlová elektróda, vrstvy SiO_2 – dielektrická vrstva, vrstvy organického polovodiča n-typu (fullerén C60), resp. p-typu (pentacén) a vrchných elektród source a drain z Ca pre fullerén C60 a Cu pre pentacén. Bolo potrebné zabezpečiť podobne veľké hodnoty riadiacich prúdov jednotlivých tranzistorov v štruktúre, za účelom dosiahnutia maximálneho možného zisku invertora, čo sa docielilo vhodnou voľbou dĺžky a šírky kanála tranzistorov. Dĺžka kanála bola pre pentacénové tranzistory konštantná 100 μm , pričom dĺžky kanálov fullerénových tranzistorov sa menili od 100 - 175 μm s krokom 25 μm . Šírka kanála všetkých tranzistorov bola 2,5 mm. Charakterizácia vlastností zhotovených invertorov prebiehala v inertnej dusíkovej atmosfére v rukavicovom boxe.

Z výsledkov je evidentné, že so zväčšujúcou sa dĺžkou kanála fullerénových tranzistorov klesá úroveň invertujúceho napätia, ako aj hodnota celkového zisku invertora, pričom najideálnejšie hodnoty približujúce sa $V_{inv} = \frac{1}{2}V_{DD}$, boli dosiahnuté v invertorovej štruktúre A2, so šírkou kanála fullerénového tranzistora 125 μm . Takto navrhnutý prvok taktiež dosahovala najväčší zisk na úrovni 8,3. Ako preukázali merania vlastností jednotlivých OFET prvkov invertorovej štruktúry A2, tie dosahovali porovnateľne veľké riadiace prúdy tranzistorov ($\sim 20 \mu\text{A}$), efektívne pohyblivosti na úrovni $0,09 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $V_{th} = 2,3 \text{ V}$ (fullerén) resp. - 3,5 V (pentacén) a $I_{on/off} = 4 \times 10^4$ až 1×10^5 . Z toho vyplýva, že optimálnou voľbou je geometria tranzistorov so šírkou kanála 2,5 mm a dĺžkou kanála 100 μm (p-typ) resp. 125 μm (n-typ), v prípade navrhutej invertorovej štruktúry využívajúcej polovodičové materiály pentacén a fullerén C60. Je totiž potrebné si uvedomiť, že návrh geometrie kanála jednotlivých tranzistorov v invertore je veľmi individuálny a závisí od vlastností použitých materiálov v štruktúre.

Vykonanými experimentmi bolo preukázané, že optimalizáciou technológie prípravy organických dielektrických a polovodičových vrstiev, správnym návrhom štruktúry, ako aj vhodnou modifikáciou rozhrania dielektrikum/organický polovodič, je možné výrazne zlepšiť elektrické vlastnosti prvkov, s potenciálom ich využitia pri výrobe organických integrovaných obvodov.

6 Zhrnutie dizertačnej práce

Hlavné ciele a prínosy dosiahnuté v tejto dizertačnej práci sú nasledovné:

- optimalizované technologické procesy vákuovej depozície nových organických polovodičových derivátov na báze benzo[3,2-b][1]benzotiofenu – HexT-BTBT a EHexT-BTBT a otestované technológie nanášania tenkých vrstiev z roztoku odstred'ovaním, ponáraním a kontrolovaným odparovaním rozpúšťadla
- charakterizácia morfológie a elektrických vlastností tenkých polovodičových vrstiev OFET štruktúr, čo prispelo k nadobudnutiu nových poznatkov o týchto doposiaľ nepreskúmaných materiáloch
- vykonané experimenty preukázali perspektívu využitia materiálu EHexT-BTBT v pokročilých OFET prvkoch, vzhľadom na jeho veľmi dobré elektrické vlastnosti, ktoré sú porovnateľné s podobnými komerčne dostupnými materiálmi
- bola optimalizovaná technológia depozície tenkých vrstiev polymérnych dielektrických materiálov z roztoku, charakterizácia ich elektrických vlastností, stability a kvality konformného pokrytia povrchu substrátu
- boli navrhnuté, vyrobené a charakterizované OFET štruktúry využívajúce p-typ aj n-typ organického polovodiča v kombinácii s polymérnymi a hybridnými dielektrikami
- experimenty potvrdili možnosť vzniku kvalitnejšieho rozhrania medzi dielektrikom/polovodičom v OFET prvkoch využívajúcich polymérne dielektrické materiály v štruktúrach s hybridnou dielektrickou dvojvrstvou, pričom v prípade štruktúr využívajúcich iba tenké polymérne dielektrické vrstvy, sa prejavil vplyv nedostatočných izolačných vlastností samostatných polymérnych dielektrík
- na základe nadobudnutých poznatkov bola navrhnutá štruktúra organického komplementárneho invertora (využíva OFET s p- aj n- typom vodivosti) a vyvinuté technologické postupy výroby invertorov, s dôrazom na zabezpečenie porovnateľne veľkých riadiacich prúdov tranzistorov, za účelom dosiahnutia čo najväčšieho zisku
- vykonané merania potvrdili možnosť využitia týchto prvkov v reálnych aplikáciách, nakoľko vhodnou optimalizáciou geometrie štruktúry bola úroveň zisku ~ 6 až 8

Summary

Main objectives and achievements of the dissertation thesis are as follows:

- optimized technological processes of vacuum deposition of new organic semiconductor derivatives based on benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene - HexT-BTBT and EHexT-BTBT and tested thin film deposition techniques: spin-coating, dip-coating and controlled solvent evaporation
- characterization of the morphology and electrical properties of semiconductor thin films in OFET structures, which contributed to the acquisition of new knowledge about these hitherto unexplored materials
- experiments have shown the possibility of using EHexT-BTBT in advanced OFET elements due to its very good electrical properties, which are comparable to similar commercially available materials
- optimized technology of thin film deposition of polymer dielectric materials, characterization of their electrical properties, stability and quality of conformal surface coverage
- OFET structures using p-type and n-type organic semiconductors in combination with polymer and hybrid dielectric layers were designed, manufactured and characterized
- experiments confirmed the possibility of better dielectric layer/organic semiconductor interface formation in OFETs, using polymeric dielectric materials in structures with hybrid dielectric bilayer, while in the case of structures using only thin films of single polymer dielectrics, the effect of insufficient insulating properties was observed
- based on the acquired knowledge, the structure of an organic complementary inverter (using OFETs with p- and n-type conductivity) was designed and technological processes for the production of inverters have been developed, with an emphasis on providing comparatively large control currents of transistors in order to achieve the highest possible profit
- performed measurements confirmed the possibility of using these elements in real applications, since due to a suitable optimization of the structure geometry, a gain level of ~ 6 to 8 was achieved

Zusammenfassung

Die wichtigsten Ziele und Leistungen der Dissertation sind:

- optimierte technologische Prozesse der Vakuumabscheidung neuer organischer Halbleiter-Derivate auf der Basis von Benzothieno [3,2-b] [1] benzothiophen - HexT-BTBT und EHexT-BTBT und getestete Dünnschicht-Abscheidungstechniken: Spin-Coating, Dip-Coating und Controlled Verdampfung des Lösungsmittels
- Charakterisierung der Morphologie und der elektrischen Eigenschaften von Halbleiterdünnschichten in OFET-Strukturen, die zur Gewinnung neuer Erkenntnisse über diese bislang unerforschten Materialien beigetragen haben
- Experimente haben gezeigt, dass EHexT-BTBT aufgrund seiner sehr guten elektrischen Eigenschaften, die mit vergleichbaren handelsüblichen Materialien vergleichbar sind, in fortgeschrittenen OFET-Elementen eingesetzt werden kann
- Optimierte Technologie der Dünnschichtabscheidung von dielektrischen Polymermaterialien, Charakterisierung ihrer elektrischen Eigenschaften, Stabilität und Qualität der konformen Oberflächenbedeckung
- OFET-Strukturen mit organischen Halbleitern vom p- und n-Typ in Kombination mit dielektrischen Polymer- und Hybridschichten wurden entworfen, hergestellt und charakterisiert
- Experimente bestätigten die Möglichkeit einer besseren Bildung der Grenzfläche zwischen dielektrischer Schicht und organischem Halbleiter in OFETs unter Verwendung von polymeren dielektrischen Materialien in Strukturen mit hybrider dielektrischer Doppelschicht, während im Fall von Strukturen, die nur dünne Filme aus einzelnen Polymerdielektrika verwenden, der Effekt unzureichender Isoliereigenschaften bestand beobachteten
- Basierend auf dem erworbenen Wissen wurde die Struktur eines organischen komplementären Wechselrichters (unter Verwendung von OFETs mit p- und n-Leitfähigkeit) entworfen und technologische Verfahren zur Herstellung von Wechselrichtern entwickelt, wobei der Schwerpunkt auf der Bereitstellung vergleichsweise großer Steuerströme von liegt Transistoren, um den höchstmöglichen Gewinn zu erzielen
- Durchgeführte Messungen bestätigten die Möglichkeit, diese Elemente in realen Anwendungen einzusetzen, da durch eine geeignete Optimierung der Strukturgeometrie ein Verstärkungsgrad von ~ 6 bis 8 erreicht wurde

7 Zoznam použitej literatúry

- [1] GELINCK, Gerwin H. et al. Organic transistors in optical displays and microelectronic applications. *Advanced materials*, 2010, 22.34: 3778-3798.
- [2] DIMITRAKOPOULOS, Christos D.; MALENFANT, Patrick RL. Organic thin film transistors for large area electronics. *Advanced materials*, 2002, 14.2: 99-117.
- [3] GELINCK, Gerwin H., et al. Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nature materials*, 2004, 3.2: 106.
- [4] STEUDEL, Soeren, et al. Comparison of organic diode structures regarding high-frequency rectification behavior in radio-frequency identification tags. *Journal of applied physics*, 2006, 99.11: 114519.
- [5] EDER, Florian, et al. Organic electronics on paper. *Applied Physics Letters*, 2004, 84.14: 2673-2675.
- [6] KO, Seung H., et al. All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles. *Nanotechnology*, 2007, 18.34: 345202.
- [7] PIERRET, Robert F. Semiconductor device fundamentals. Pearson Education India, 1996. 816 p. ISBN-13 978-8177589771.
- [8] LI, Jinhua, et al. Solution-processable organic and hybrid gate dielectrics for printed electronics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2018, 127: 1-36.
- [9] KLAUK, Hagen (ed.). Organic electronics: materials, manufacturing, and applications. John Wiley & Sons, 2006. ISBN: 978-3-527-31264-1.
- [10] YU, Han, et al. Benzothienobenzothiophene-based conjugated oligomers as semiconductors for stable organic thin-film transistors. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, 6.7: 5255-5262.
- [11] NIEBEL, Claude, et al. Thienoacene dimers based on the thieno [3, 2-b] thiophene moiety: synthesis, characterization and electronic properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3.3: 674-685.
- [12] MORI, Takamichi, et al. Consecutive thiophene-annulation approach to π -extended thienoacene-based organic semiconductors with [1] benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophene (BTBT) substructure. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135.37: 13900-13913.
- [13] TAKIMIYA, Kazuo, et al. 2, 7-Diphenyl [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene, a new organic semiconductor for air-stable organic field-effect transistors with mobilities up to 2.0 cm² V⁻¹ s⁻¹. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128.39: 12604-12605.
- [14] MINEMAWARI, Hiromi, et al. Inkjet printing of single-crystal films. *Nature*, 2011, 475.7356: 364.
- [15] AMIN, Atefeh Y., et al. Low-voltage organic field effect transistors with a 2-tridecyl [1] benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophene semiconductor layer. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134.40: 16548-16550.
- [16] TISOVSKÝ, Pavol, et al. Synthesis and characterization of new [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene derivatives with alkyl-thiophene core for application in organic field-effect transistors. *Organic Electronics*, 2019, 68: 121-128.
- [17] LIDE, David R. *CRC handbook of chemistry and physics*. 89th Edition. CRC press, 2011.

- [18] KANO, Masataka; MINARI, Takeo; TSUKAGOSHI, Kazuhito. All-solution-processed selective assembly of flexible organic field-effect transistor arrays. *Applied Physics Express*, 2010, 3.5: 051601.
- [19] KOTSUKI, Kenji, et al. The importance of spinning speed in fabrication of spin-coated organic thin film transistors: Film morphology and field effect mobility. *Applied Physics Letters*, 2014, 104.23: 89_1.
- [20] HE, Yaowu, et al. Molecular phase engineering of organic semiconductors based on a [1]benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophene core. *RSC Advances*, 2016, 6.97: 95149-95155.
- [21] IINO, Hiroaki; KOBORI, Takeo; HANNA, Jun-ichi. High uniformity and high thermal stability of solution-processed polycrystalline thin films by utilizing highly ordered smectic liquid crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, 51.11S: 11PD02.
- [22] LIM, Myung-Hoon; JUNG, Woo-Shik; PARK, Jin-Hong. Curing temperature-and concentration-dependent dielectric properties of cross-linked poly-4-vinylphenol (PVP). *Current Applied Physics*, 2013, 13.8: 1554-1557.
- [23] NOH, Yong-Young; SIRRINGHAUS, Henning. Ultra-thin polymer gate dielectrics for top-gate polymer field-effect transistors. *Organic Electronics*, 2009, 10.1: 174-180.
- [24] PARK, Jaehoon, et al. Effects of interfacial charge depletion in organic thin-film transistors with polymeric dielectrics on electrical stability. *Materials*, 2010, 3.6: 3614-3624.
- [25] LEE, Cheon An, et al. Hysteresis mechanism in pentacene thin-film transistors with poly (4-vinyl phenol) gate insulator. *Applied physics letters*, 2006, 89.26: 262120.
- [26] YANG, Sang Yoon; SHIN, Kwonwoo; PARK, Chan Eon. The effect of gate-dielectric surface energy on pentacene morphology and organic field-effect transistor characteristics. *Advanced functional materials*, 2005, 15.11: 1806-1814.
- [27] KIM, So Yeon, et al. Surface modified polymeric gate insulators for pentacene organic thin-film transistors. *Current Applied Physics*, 2009, 9.5: 913-918.
- [28] KIM, Chang Su, et al. Surface-modified high-k oxide gate dielectrics for low-voltage high-performance pentacene thin-film transistors. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17.6: 958-962.
- [29] ZAN, Hsiao-Wen; HSU, Ting-Yu. Stable encapsulated organic TFT with a spin-coated poly (4-vinylphenol-co-methyl methacrylate) dielectric. *IEEE Electron Device Letters*, 2011, 32.8: 1131-1133.
- [30] KAJI, Hirotake, et al. Effect of Hydroxyl Group of Polymer Gate Insulators on Characteristics of Dihexylsextiophene Organic Field-Effect Transistors Using Poly (p-silsesquioxane) Derivatives. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47.2S: 1311.
- [31] MINARI, Takeo; NEMOTO, Takashi; ISODA, Seiji. Temperature and electric-field dependence of the mobility of a single-grain pentacene field-effect transistor. *Journal of applied physics*, 2006, 99.3: 034506.
- [32] VERES, J. et al., Gate insulators in organic field effect transistors, *Chem. Mater.* 16, 4543–4555, 2004.
- [33] WEIS, Martin, et al. Thermionic emission model for contact resistance in organic field-effect transistor. *Thin Solid Films*, 2009, 518.2: 795-798.
- [34] XU, Yong, et al. Understanding thickness-dependent charge transport in pentacene transistors by low-frequency noise. *IEEE Electron Device Letters*, 2013, 34.10: 1298-1300.
- [35] XU, Yong, et al. Direct evaluation of low-field mobility and access resistance in pentacene field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107.11: 114507.

8 Zoznam publikácií

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

- ADC01 DONOVAL, Martin [12 %] - MIČJAN, Michal [8 %] - NOVOTA, Miroslav [8 %] - NEVŘELA, Juraj [8 %] - KOVÁČOVÁ, Soňa [8 %] - PAVÚK, Milan [8 %] - JUHÁSZ, Peter [8 %] - JAGELKA, Martin [8 %] - KOVÁČ, Jaroslav jr. [8 %] - JAKABOVIČ, Ján [8 %] - CIGÁŇ, Marek [8 %] - WEIS, Martin [8 %]. Relation between secondary doping and phase separation in PEDOT:PSS films. In *Applied Surface Science*. Vol. 395, (2017), s. 86-91. ISSN 0169-4332 (2017: 4.439 - IF, 1 - JCR Best Q, 1.093 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: CC: 000390428300015.
- ADC02 JUHÁSZ, Peter [20 %] - NEVŘELA, Juraj [5 %] - MIČJAN, Michal [5 %] - NOVOTA, Miroslav [5 %] - UHRÍK, Ján [15 %] - STUHLÍKOVÁ, Ľubica [15 %] - JAKABOVIČ, Ján [15 %] - HARMATHA, Ladislav [5 %] - WEIS, Martin [15 %]. Charge injection and transport properties of an organic light-emitting diode. In *Beilstein Journal of Nanotechnology*. Vol. 7, (2016), s. 47-52. ISSN 21904286. V databáze: CC: 000368133100001.
- ADC03 MIŠIČÁK, Róbert [15 %] - NOVOTA, Miroslav [15 %] - WEIS, Martin [10 %] - CIGÁŇ, Marek [10 %] - ŠÍFALOVIČ, Peter [10 %] - NÁDAŽDY, Peter [10 %] - KOŽÍŠEK, Jozef [5 %] - KOŽÍŠKOVÁ, Júlia [5 %] - PAVÚK, Milan [10 %] - PUTALA, Martin [10 %]. Effect of alkyl side chains on properties and organic transistor performance of 2,6-bis(2,2'-bithiophen-5-yl)naphthalene. In *Synthetic Metals*. Vol. 233, (2017), s. 1-14. ISSN 0379-6779 (2017: 2.526 - IF, 2 - JCR Best Q, 0.672 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: CC: 000414880100001 ; DOI: 10.1016/j.synthmet.2017.08.010 ; SCOPUS: 2-s2.0-85029287745.
- ADC04 NEVŘELA, Juraj [12 %] - MIČJAN, Michal [12 %] - NOVOTA, Miroslav [12 %] - KOVÁČOVÁ, Soňa [11 %] - PAVÚK, Milan [11 %] - JUHÁSZ, Peter [11 %] - KOVÁČ, Jaroslav Jr. [11 %] - JAKABOVIČ, Ján [10 %] - WEIS, Martin [10 %]. Secondary doping in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(4-styrenesulfonate) thin films. In *Journal of polymer science. Part B. Polymer physics*. Vol. 53, No. 16 (2015), s. 1139-1146. ISSN 0887-6266 (2015: 3.318 - IF, 1 - JCR Best Q). V databáze: CC: 000357287100006.

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

- AFD01 JAGELKA, Martin [50 %] - JUHÁSZ, Peter [10 %] - MIČJAN, Michal [10 %] - NOVOTA, Miroslav [10 %] - NEVŘELA, Juraj [10 %] - WEIS, Martin [10 %]. Organické vodivé polyméry pre senzorické aplikácie. In *Fotonika 2017 : 12. výročný vedecký seminár Medzinárodného laserového centra*. Senec, Slovakia. 09.-10. február 2017. Bratislava : Medzinárodné laserové centrum, 2017, S. 56-60. ISBN 978-80-972238-1-6.
- AFD02 JUHÁSZ, Peter [30 %] - UHRÍK, Ján [10 %] - MIČJAN, Michal [10 %] - NEVŘELA, Juraj [10 %] - NOVOTA, Miroslav [10 %] - STUHLÍKOVÁ, Ľubica [5 %] - VÁRY, Michal [5 %] - WEIS, Martin [20 %]. Charge behaviour in materials for OLED application. In *ADEPT 2016 : 4th International conference on advances in electronic and photonic technologies*. Tatranská Lomnica, Slovakia. June 20-23, 2016. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2016, S. 75-78. ISBN 978-80-554-1226-9.
- AFD03 JUHÁSZ, Peter [20 %] - MIČJAN, Michal [20 %] - NOVOTA, Miroslav [20 %] - VÁRY, Michal [20 %] - WEIS, Martin [20 %]. Determination of charge relaxation times in organic diode by small- and large signal analysis. In *ADEPT 2017 : 5th International conference on advances in electronic and photonic technologies*. Podbanské, Slovakia. June 19-22, 2017. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2017, S. 163-166. ISBN 978-80-554-1342-6.
- AFD04 JUHÁSZ, Peter [40 %] - MIČJAN, Michal [15 %] - NOVOTA, Miroslav [15 %] - NEVŘELA, Juraj [15 %] - WEIS, Martin [15 %]. Injekcia a transport elektrického náboja v OLED prvkoch. In *Fotonika 2017 : 12. výročný vedecký seminár Medzinárodného laserového centra*. Senec, Slovakia. 09.-10. február 2017. Bratislava : Medzinárodné laserové centrum, 2017, S. 65-68. ISBN 978-80-972238-1-6.
- AFD05 JUHÁSZ, Peter [25 %] - MIČJAN, Michal [25 %] - NOVOTA, Miroslav [25 %] - WEIS, Martin [25 %]. Temperature dependence of electrical properties of organic transistors. In *ADEPT 2018 : 6th International conference on advances in electronic and photonic technologies*. Tatranská Lomnica, Slovakia. June 18-21, 2018. 1. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo Spektrum STU, 2018, S. 212-215. ISBN 978-80-554-1450-8.

- AFD06 MIČJAN, Michal [25 %] - NEVŘELA, Juraj [15 %] - NOVOTA, Miroslav [15 %] - FLICKYNGEROVÁ, Soňa [5 %] - JUHÁSZ, Peter [10 %] - UHRÍK, Ján [5 %] - JAKABOVIČ, Ján [10 %] - WEIS, Martin [15 %]. Ferroelectric polymer films for flexible memory devices. In ASDAM 2014 : The 10th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems. Smolenice Castle, Slovak Republic, October 20-22, 2014. 1.vyd. Danvers : IEEE, 2014, s. 93-96. ISBN 978-1-4799-5474-2.
- AFD07 MIČJAN, Michal [25 %] - NOVOTA, Miroslav [25 %] - JUHÁSZ, Peter [25 %] - WEIS, Martin [25 %]. Contact resistance of organic field-effect transistors: The effect of metal work-function. In ADEPT 2017 : 5th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Podbanské, Slovakia. June 19-22, 2017. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2017, S. 76-79. ISBN 978-80-554-1342-6.
- AFD08 MIČJAN, Michal [40 %] - JUHÁSZ, Peter [15 %] - NOVOTA, Miroslav [15 %] - NEVŘELA, Juraj [15 %] - WEIS, Martin [15 %]. Organické feroelektrické diódy ako pamäťové prvky. In Fotonika 2017: 12. výročný vedecký seminár Medzinárodného laserového centra. Senec, Slovakia. 9.-10. február 2017. Bratislava: Medzinárodné laserové centrum, 2017, S.45-50. ISBN 978-80-972238-1-6.
- AFD09 MIČJAN, Michal [40 %] - JUHÁSZ, Peter [15 %] - NOVOTA, Miroslav [15 %] - NEVŘELA, Juraj [15 %] - WEIS, Martin [15 %]. Vplyv kontaktného odporu v organických tranzistoroch. In Fotonika 2017 : 12. výročný vedecký seminár Medzinárodného laserového centra. Senec, Slovakia. 09.-10. február 2017. Bratislava: Medzinárodné laserové centrum, 2017, S.51-55. ISBN 978-80-972238-1-6.
- AFD10 MIČJAN, Michal [30 %] - NOVOTA, Miroslav [25 %] - JUHÁSZ, Peter [20 %] - WEIS, Martin [25 %]. Evaluation of organic semiconductor parameters in organic field-effect transistors devices. In ADEPT 2018 : 6th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Tatranská Lomnica, Slovakia. June 18-21, 2018. 1. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo Spektrum STU, 2018, S. 140-143. ISBN 978-80-554-1450-8.
- AFD11 NEVŘELA, Juraj [25 %] - MIČJAN, Michal [15 %] - NOVOTA, Miroslav [10 %] - FLICKYNGEROVÁ, Soňa [10 %] - KOVÁČ, Jaroslav Jr. [10 %] - PAVŮK, Milan [5 %] - JUHÁSZ, Peter [5 %] - JAKABOVIČ, Ján [10 %] - WEIS, Martin [10 %]. Technology of conductive polymer PEDOT:PSS films. In ASDAM 2014 : The 10th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems. Smolenice Castle, Slovak Republic, October 20-22, 2014. 1.vyd. Danvers : IEEE, 2014, s. 29-32. ISBN 978-1-4799-5474-2.
- AFD12 NEVŘELA, Juraj [20 %] - MIČJAN, Michal [20 %] - NOVOTA, Miroslav [20 %] - KOVÁČOVÁ, Soňa [5 %] - JUHÁSZ, Peter [10 %] - KOVÁČ, Jaroslav Jr. [5 %] - JAKABOVIČ, Ján [5 %] - WEIS, Martin [10 %] - PAVŮK, Milan [5 %]. Využitie a tvarovanie vodivého polyméru PEDOT:PSS. In 19. škola vákuovej techniky : Vákuum a nové materiály. Štrbské Pleso, Slovensko. 9.-12. november 2016. Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2016, S. 119-122. ISBN 978-80-971179-7-9.
- AFD13 NOVOTA, Miroslav [20 %] - MIČJAN, Michal [10 %] - NEVŘELA, Juraj [10 %] - FLICKYNGEROVÁ, Soňa [10 %] - JUHÁSZ, Peter [10 %] - MIŠIČÁK, Róbert [10 %] - PUTALA, Martin [10 %] - JAKABOVIČ, Ján [10 %] - WEIS, Martin [10 %]. New phenanthrene-based organic semiconductor material for electronic devices. In ASDAM 2014 : The 10th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems. Smolenice Castle, Slovak Republic, October 20-22, 2014. 1.vyd. Danvers : IEEE, 2014, s. 97-100. ISBN 978-1-4799-5474-2.
- AFD14 NOVOTA, Miroslav [40 %] - MIČJAN, Michal [20 %] - JUHÁSZ, Peter [20 %] - WEIS, Martin [20 %]. Nové organické polovodiče pre prvky organickej elektroniky. In Fotonika 2017 : 12. výročný vedecký seminár Medzinárodného laserového centra. Senec, Slovakia. 09.-10. február 2017. Bratislava : Medzinárodné laserové centrum, 2017, S. 61-65. ISBN 978-80-972238-1-6.
- AFD15 NOVOTA, Miroslav [25 %] - WEIS, Martin [20 %] - TISOVSKÝ, Pavol [10 %] - GÁPLOVSKÝ, Anton [10 %] - JUHÁSZ, Peter [15 %] - MIČJAN, Michal [20 %]. Electrical characterization of a [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene-based derivatives with different side chains. In ADEPT 2018 : 6th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Tatranská Lomnica, Slovakia. June 18-21, 2018. 1. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo Spektrum STU, 2018, S. 136-139. ISBN 978-80-554-1450-8.
- AFD16 WEIS, Martin [12 %] - NEVŘELA, Juraj [11 %] - MIČJAN, Michal [11 %] - NOVOTA, Miroslav [11 %] - FLICKYNGEROVÁ, Soňa [11 %] - KOVÁČ, Jaroslav Jr. [11 %] - PAVŮK, Milan [11 %]

- JUHÁSZ, Peter [11 %] - JAKABOVIČ, Ján [11 %]. The role of doping in high-conductive PEDOT:PSS films. In ADEPT 2014 : 2nd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies; Tatranská Lomnica, Slovakia; June 1-4, 2014. 1.vyd. Žilina : University of Žilina, 2014, s. 1-4. ISBN 978-80-554-0881-1.

AFD17 WEIS, Martin [20 %] - JUHÁSZ, Peter [16 %] - MIČJAN, Michal [16 %] - NOVOTA, Miroslav [16 %] - NEVŘELA, Juraj [16 %] - PAVŮK, Milan [16 %]. Secondary doping of polymer films. In ADEPT 2017 : 5th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Podbanské, Slovakia. June 19-22, 2017. 1. vyd. Žilina : University of Žilina, 2017, S. 5-8. ISBN 978-80-554-1342-6.

AFD18 WEIS, Martin [20 %] - JUHÁSZ, Peter [20 %] - NOVOTA, Miroslav [20 %] - MIČJAN, Michal [20 %] - TELEK, Peter [10 %] - DONOVAL, Martin [10 %]. Activation energy analysis of injection and transport processes in organic field-effect transistor. In ASDAM 2018 : 12th International conference on advanced semiconductor devices and microsystems. Smolenice, Slovakia. November 13-16, 2016. 1. ed. Danvers : IEEE, 2018, S. 199-202. ISBN 978-1-5386-7488-8. V databáze: IEEE: 8544473 ; WOS: 000468753600044.

BFA Abstrakty odborných prác zo zahraničných podujatí (konferencie...)

BFA01 DONOVAL, Martin [16 %] - NEVŘELA, Juraj [12 %] - NOVOTA, Miroslav [12 %] - MIČJAN, Michal [12 %] - JUHÁSZ, Peter [12 %] - PAVŮK, Milan [12 %] - JAKABOVIČ, Ján [12 %] - WEIS, Martin [12 %]. Phase separation in PEDOT:PSS films as a consequence of secondary doping. In ICOE 2016 : Book of Abstracts : 12th International conference on organic electronics. Bratislava, Slovakia. June 13-15, 2016. 1. vyd. Bratislava : STU, 2016, S. 16. ISBN 978-80-227-4571-0.

BFA02 JUHÁSZ, Peter [20 %] - NEVŘELA, Juraj [10 %] - MIČJAN, Michal [10 %] - NOVOTA, Miroslav [10 %] - UHRÍK, Ján [10 %] - STUHLÍKOVÁ, Ľubica [10 %] - HARMATHA, Ladislav [5 %] - JAKABOVIČ, Ján [5 %] - WEIS, Martin [20 %]. Charge transport properties of organic light emitting diode. In ECOF-14 [elektronický zdroj] : 14th European conference on organized films. Genova, Italy. June 29 - July 2, 2015. Genova : University of Genova, 2015, USB, [069].

BFA03 JUHÁSZ, Peter [30 %] - UHRÍK, Ján [10 %] - MIČJAN, Michal [10 %] - NEVŘELA, Juraj [10 %] - NOVOTA, Miroslav [10 %] - WEIS, Martin [20 %] - STUHLÍKOVÁ, Ľubica [5 %] - VÁRY, Michal [5 %]. Layer by layer electrical analysis of organic light emitting diodes OLED. In ICOE 2016 : Book of Abstracts : 12th International conference on organic electronics. Bratislava, Slovakia. June 13-15, 2016. 1. vyd. Bratislava : STU, 2016, S. 36-37. ISBN 978-80-227-4571-0.

BFA04 JUHÁSZ, Peter [40 %] - MIČJAN, Michal [20 %] - NOVOTA, Miroslav [20 %] - WEIS, Martin [20 %]. Small- and large-signal analysis of relaxation times in pentacene diode. In ICOE 2017 : Book of Abstracts : 13th International conference on organic electronics. Saint Petersburg, Russia. June 4-8, 2017. Saint Petersburg : Printeltech LLC, 2017, S. 115.

BFA05 JUHÁSZ, Peter [25 %] - MIČJAN, Michal [25 %] - NOVOTA, Miroslav [25 %] - WEIS, Martin [25 %]. Contact resistance temperature dependence of organic transistor. In IFSOE-2018 : 4th International fall school on organic electronics and satellite event "IFSOE sensor day". Book of abstracts. Moscow region, Russia. September 16-21, 2018. Moscow : Lomonosov Moscow State University, 2018, S. 82.

BFA06 MIČJAN, Michal [12 %] - JUHÁSZ, Peter [11 %] - UHRÍK, Ján [11 %] - NEVŘELA, Juraj [11 %] - NOVOTA, Miroslav [11 %] - VÁRY, Michal [11 %] - PAVŮK, Milan [11 %] - DONOVAL, Martin [11 %] - WEIS, Martin [11 %]. Application of ferroelectric polymers for memory devices. In ICOE 2016 : Book of Abstracts : 12th International conference on organic electronics. Bratislava, Slovakia. June 13-15, 2016. 1. vyd. Bratislava : STU, 2016, S. 54. ISBN 978-80-227-4571-0.

BFA07 MIČJAN, Michal [40 %] - NOVOTA, Miroslav [20 %] - JUHÁSZ, Peter [20 %] - WEIS, Martin [20 %]. Influence of electrode material on contact resistance of organic field-effect transistors. In ICOE 2017 : Book of Abstracts : 13th International conference on organic electronics. Saint Petersburg, Russia. June 4-8, 2017. Saint Petersburg : Printeltech LLC, 2017, S. 137.

BFA08 MIČJAN, Michal [30 %] - JUHÁSZ, Peter [20 %] - NOVOTA, Miroslav [20 %] - WEIS, Martin [30 %]. Electrode material impact on contact resistance of organic field-effect transistor. In ISFOE 18 : 11th International symposium on flexible organic electronics. Book of abstracts. Thessaloniki, Greece. July 2-5, 2018. Thessaloniki : PRAXI Network, 2018, S. [1].

- BFA09 NEVŘELA, Juraj [16 %] - MIČJAN, Michal [12 %] - NOVOTA, Miroslav [12 %] - JUHÁSZ, Peter [12 %] - UHRÍK, Ján [12 %] - PAVÚK, Milan [12 %] - DONOVAL, Martin [12 %] - WEIS, Martin [12 %]. High-conductive PEDOT:PSS films for OLED applications. In ICOE 2016 : Book of Abstracts : 12th International conference on organic electronics. Bratislava, Slovakia. June 13-15, 2016. 1. vyd. Bratislava : STU, 2016, S. 55. ISBN 978-80-227-4571-0.
- BFA10 NOVOTA, Miroslav [16 %] - MIŠIČÁK, Róbert [12 %] - NEVŘELA, Juraj [12 %] - MIČJAN, Michal [12 %] - DONOVAL, Martin [12 %] - JAKABOVIČ, Ján [12 %] - PUTALA, Martin [12 %] - WEIS, Martin [12 %]. Application of phenanthrene derivatives with alkyl bithiophene arms for organic devices. In ICOE 2016 : Book of Abstracts : 12th International conference on organic electronics. Bratislava, Slovakia. June 13-15, 2016. 1. vyd. Bratislava : STU, 2016, S. 56. ISBN 978-80-227-4571-0.
- BFA11 NOVOTA, Miroslav [40 %] - MIČJAN, Michal [10 %] - PAVÚK, Milan [10 %] - MIŠIČÁK, Róbert [10 %] - PUTALA, Martin [10 %] - JUHÁSZ, Peter [10 %] - WEIS, Martin [10 %]. Characterization of naphthalene derivatives with different alkyl side chains. In ICOE 2017 : Book of Abstracts : 13th International conference on organic electronics. Saint Petersburg, Russia. June 4-8, 2017. Saint Petersburg : Printeltech LLC, 2017, S. 144.
- BFA12 NOVOTA, Miroslav [30 %] - WEIS, Martin [15 %] - TISOVSKÝ, Pavol [15 %] - GÁPLOVSKÝ, Anton [15 %] - JUHÁSZ, Peter [5 %] - MIČJAN, Michal [10 %] - PAVÚK, Milan [10 %]. Electrical characterization of [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene-based derivatives with different side chains. In ISFOE 18 : 11th International symposium on flexible organic electronics. Book of abstracts. Thessaloniki, Greece. July 2-5, 2018. Thessaloniki : PRAXI Network, 2018, S. [1].
- BFA13 WEIS, Martin [16 %] - FLICKYNGEROVÁ, Soňa [14 %] - NEVŘELA, Juraj [14 %] - MIČJAN, Michal [14 %] - NOVOTA, Miroslav [14 %] - JUHÁSZ, Peter [14 %] - JAKABOVIČ, Ján [14 %]. High-conductive PEDOT:PSS films: The true role of doping. In ICOE 2014 [elektronický zdroj] : Book of Abstracts. 10th International Conference on Organic Electronics. Modena, Italy, June 11-13, 2014. Modena : Universita di Modena, 2014, online, [2] p.
- BFA14 WEIS, Martin [40 %] - JUHÁSZ, Peter [15 %] - NOVOTA, Miroslav [15 %] - MIČJAN, Michal [15 %] - PAVÚK, Milan [15 %]. Making polymers conductive by secondary doping. In ICOE 2017 : Book of Abstracts : 13th International conference on organic electronics. Saint Petersburg, Russia. June 4-8, 2017. Saint Petersburg : Printeltech LLC, 2017, S. 26.

FAI Redakčné a zostavovateľské práce knižného charakteru (bibliografie, encyklopédie, katalógy, slovníky, zborníky...)

- FAI01 NEVŘELA, Juraj [20 %] - (ed.) - MIČJAN, Michal [20 %] - (ed.) - NOVOTA, Miroslav [20 %] - (ed.) - KOVÁČ, Jaroslav jr. [20 %] - (ed.) - SZOBOLOVSKÝ, Robert [20 %] - (ed.). International workshop on devices and applications project : Escel ju Osiris. Bratislava, Slovakia. December 14-15, 2017. 1. vyd. Bratislava : Desidia Tech I.t.d, 2017. 42 s. ISBN 978-80-972928-1-2.
- FAI02 NEVŘELA, Juraj [25 %] - (ed.) - MIČJAN, Michal [25 %] - (ed.) - NOVOTA, Miroslav [25 %] - (ed.) - KOVÁČ, Jaroslav jr. [25 %] - (ed.). ADEPT 2018 : 6th International conference on advances in electronic and photonic technologies. Tatranská Lomnica, Slovakia. June 18-21, 2018. 1. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo Spektrum STU, 2018. 234 s. ISBN 978-80-554-1450-8.

Štatistika: kategória publikačnej činnosti

ADC	Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch	4
AFD	Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách	18
BFA	Abstrakty odborných prác zo zahraničných podujatí (konferencie...)	14
FAI	Redakčné a zostavovateľské práce knižného charakteru (bibliografie, encyklopédie, katalógy, slovníky, zborníky...)	2
Súčet		38