



Doctoral Thesis

Electric characterization of organic semiconducting interfaces

Author(s):

Mathis, Thomas

Publication Date:

2014

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010276748> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 22034

Electric characterization of organic semiconducting interfaces

A dissertation submitted to the
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
THOMAS MATHIS
Mag.rer.nat

born November 15th, 1979
citizen of Erlen — Schweiz

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Bertram Batlogg, examiner
Prof. Dr. Christian Kloc, co-examiner

2014

Abstract

In this work two different organic interface configurations are studied, a charge transfer interface and insulator-semiconductor interface.

When a TTF (tetrathiofulvalene) crystal is placed onto a TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) crystal at room temperature, a highly conducting layer is formed. In this segment we explore to what degree this is due to physical contact or transfer by sublimation of one species onto the other crystal. We have performed a variety of time-dependent surface conductivity measurements, including TTF lamination on TCNQ at room temperature and low temperatures, as well as deposition of TTF molecules from the gas phase. Crystal-to-crystal contact insignificantly modifies material conductivity while TTF sublimation onto TCNQ is shown to dominate electronic modification.

In the next segment the interface between organic semiconductor and insulators are studied. We report on the electrical properties of organic field-effect transistors (FET) based on a new class of organic semiconductors. The molecules consist of the same thieno[2,3-*b*][1]benzothiophene (TBT) building blocks, connected by different π -bridge spacers (ethylene, phenylene and fluorophenylene). Molecular orbitals and HOMO/LUMO energies were calculated and compared with results from cyclic voltammetric and UV-vis absorption measurements. In order to study the influence of the bridge groups on the molecular arrangement and surface interaction, the thin film transistor performance on a wide range of dielectrics has been investigated in detail. These include as grown SiO_2 and Al_2O_3 and also treated with OTS and ODP, as well as Cytop and Parylene C. An extended study of the multitude of combinations of these materials revealed mobilities up to $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, measured for devices made of the phenylene-bridged compound (PHEN). Surprisingly the mobility was quite independent of the supporting gate dielectric. Stability over time has been observed with no degradation after 5 month. By eliminating the hysteresis using Cytop we were able to show that some of the molecules form films without long-term charge carrier trapping. Single crystal transistor studies revealed trap densities as low as $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ for the PHEN crystal. These are interesting features for practical industrial processing of organic electronics.

Zusammenfassung

In dieser Studie wurden zwei verschiedene Grenzflächen untersucht. Die Ladungstransfer Grenzschicht und die Isolator-Halbleiter Grenzschicht.

Legt man einen TTF (tetrathiofulvalene) Kristall auf einen TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) Kristall so bildet sich an der Grenzfläche eine leitfähige Schicht. In dieser Arbeit untersuchen wir unter anderem bis zu welchem Grad diese Leitfähigkeit vom echten physikalischen Kontakt oder von der Sublimation des einen Kristalls auf den Anderen abhängt. Dazu haben wir die Oberflächenleitfähigkeit zeitaufgelöst gemessen, sowohl für bei tiefen Temperaturen laminierte TTF auf TCNQ Kristallen, als auch für aus der Gasphase abgelagerte Kristalle. Es zeigt sich, dass der Kontakt von Kristall auf Kristall die Leitfähigkeit unwesentlich beeinflusst, wohingegen die Sublimation von TTF auf TCNQ die Erhöhung der Leitfähigkeit dominiert. Des Weiteren untersuchen wir die Grenzschicht zwischen organischen Halbleitern und Isolatoren. Bearbeitet werden hierfür Feld-Effekt-Transistoren basierend auf einer neuen Klasse von organischen Halbleitern. Diese Halbleiter bestehen aus dem selben Grundbaustein thieno[2,3-*b*]benzothiophene (TBT) welcher jedoch über verschiedene Brücken (ethylene, phenylene and fluorophenylene) verbunden ist. Zusätzlich wurden die Molekül-Orbitale und die HOMO/LUMO-Energien dieser Halbleiter berechnet und verglichen mit den Ergebnissen aus der Zyklischen Voltammetrie und UV-vis Absorptionsmessungen. Die sich durch die unterschiedlichen Brücken unterscheidenden Halbleiter wurden auf mehreren Dielektrika nämlich SiO₂ und Al₂O₃ sowohl unbehandelt als auch mit OTS und ODPA, sowie Cytop und Parylene C behandelt, im Detail untersucht. Aus all diesen verschiedenen Kombinationen von Materialien zeigte sich, dass der Phenylene-überbrückte Halbleiter (PHEN), fast unabhängig vom Dielektrikum, Mobilitäten von bis zu $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht. Auch nach 5 Monaten waren die Feld-Effekt-Transistoren noch funktionsfähig und nicht schwächer. Wurde Cytop als Dielektrikum benutzt, so konnten Dünnschichten hergestellt werden, welche keine Ladungen in Langzeit-Störstellen einfangen und somit zu hysteresefreien Transferkurven führen. Untersuchungen von Einkristalltransistoren zeigen, dass Störstellendichten von $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ für PHEN möglich sind. Diese Eigenschaften sind wichtig für mögliche industrielle Anwendungen von organischen Halbleitern.