

SUMMARY

doctoral thesis MSc. Urszula Bielecka entitled “Field effect in poly(3-hexylthiophene) optoelectronic investigation”

The doctoral dissertation aims at contributing to the broad topic of electrical properties of organic systems based on polymer nanoaggregates. As a representative material poly(3-hexylthiophene) (p3ht) was chosen. To identify the structure - charge carriers mobility relation, studies on the aggregation processes, thin films morphology changes, optoelectrical features of solutions and layers and parameters determining the charge carrier transport were carried out.

First part of PhD thesis regards morphology imaging and detailed analysis of aggregation process(es). The kinetics formation of the p3ht nanofibers in chloroform solutions, as a function of nominal p3ht concentration, by following the temporal evolution of red-shifted satellites of the main peak in the UV-Vis spectra was analysed. An autocatalytic reaction as a model for the kinetics of the aggregation of p3ht was suggested. The solutions, differing in the nominal concentrations of p3ht and in the storage time, have been used to fabricate oFETs. The charge carrier mobilities (μ_{FET}) were determined from the saturation regime of transfer characteristics. In samples fabricated using freshly made solutions, μ_{FET} was of the order of 10^{-5} - 10^{-4} cm^2/Vs , whereas use of aged solutions leads to a substantial increase of μ_{FET} (up to 10^{-2} cm^2/Vs), depending on the nominal p3ht concentration. Additionally, the long-term stability of the solutions and evolution of each time measured μ_{FET} (from 10^{-4} to 10^{-1} cm^2/Vs) over four years were examined. Moreover, author presents comparative study of p3ht based on the organic field effect transistors fabricated by spin coating using fresh and aged chloroform solutions with anisole addition. Three order of magnitude improvement in μ_{FET} is exhibited.

The morphology of thin film, and its electrical properties is essentially affected by the deposition method. Thus, a special emphasis was put on various methods of deposition. In the case of spin coated transistors, statistical analysis of mobility data revealed the existence of two maxima which have been attributed to two possible orientations of the transistor channel in relation to centrifugal force: perpendicular (10^{-3} cm^2/Vs) and parallel (10^{-2} cm^2/Vs) to the oFET channel.

To make use of the high conductivity along the fibres one needs to look for simple methods of ordered nanofibers deposition. In the dissertation spray coating technique was described. In the experiment both spin and spray coated samples containing nanofibres exhibited hole mobilities higher than those in devices made from “just prepared” p3ht chloroform solution without any aggregates. The spray coating of aged solution resulted in no ordering and crushing of fibers during deposition. Thus, obtained carrier mobilities were lower than μ_{FET} of spin coated thin films and has order of magnitude of 10^{-3} cm^2/Vs . Results allow to conclude that not only the presence of p3ht nanofibers affects the thin film mobility. The length and orientation of structures in the oFET channel are decisive factors for achieving high charge carrier transport parameters. To analyze the effect of nanoaggregates orientation within the oFET channel samples fabricated using the "conventional" spin-coating were compared with those obtaining with other frequently employed techniques, such as painting and printing. The mobilities in printed and painted transistors in which nanofibres were ordered (without crushing) along the channel were a few times higher than those in samples with fibres perpendicular to the oFET channel. However, each of presented techniques has limits, e.g. high thickness and layer inequality (for painted thin films) and high cost and sophisticated equipment (for printed layers).

STRESZCZENIE

pracy doktorskiej mgr inż. Urszuli Bieleckiej

“Wykorzystanie efektu polowego w badaniach właściwości elektrycznych poli(3-heksylotiofenu)”

Prezentowana dysertacja poświęcona jest zagadnieniom właściwości elektrycznych komercyjnie dostępnego poli(3-heksylotiofenu) (p3ht), ze szczególnym uwzględnieniem polimerowych agregatów. Obecność nanostruktur p3ht w warstwie wpływa na jej morfologię, a co za tym idzie także na jej właściwości elektryczne. By w pełni zrozumieć zależność właściwości elektrycznych od morfologii cienkiej warstwy przeprowadzono i przedstawiono w pracy analizy procesu agregacji p3ht w roztworze, morfologii cienkich warstw i ich optoelektrycznych właściwości, w tym ruchliwość nośników ładunku wyznaczanych z charakterystyk przejściowych organicznych tranzystorów z efektem polowym (oFETs).

Agregacja w roztworze jest jedną z wielu technik otrzymywania nanostruktur polimerowych. W ramach dysertacji przeanalizowano proces agregacji p3ht w chloroformie, obserwując w widmach UV-Vis roztworów wzrost pasm charakterystycznych dla nanostruktur. Zaproponowano mechanizm agregacji oparty na kinetyce reakcji autokatalitycznej. Przebieg tej reakcji jest ściśle związany ze stężeniem początkowym, które z kolei dodatkowo wpływa na szybkość wzrostu nanostruktur. Z analizowanych roztworów po okresie starzenia naniesiono metodą powlekania wirowego warstwy aktywne dla organicznych tranzystorów z efektem polowym. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych dowiodło, iż im wyższe stężenie początkowe przechowywanego roztworu p3ht, a tym samym większa ilość nanostruktur w kanale przewodzącym, tym wyższa jest notowana ruchliwość nośników ładunku μ_{FET} . Dodatkowo, na przestrzeni czterech lat starzenia wykonywano pomiary widm UV-Vis roztworów. W tym samym czasie dokonywano również regularnie pomiarów ruchliwości nośników ładunku metodą organicznych tranzystorów z efektem polowym, obserwując wzrost μ_{FET} do wartości rzędu $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Co więcej, przeprowadzono analizę zależności między procentową zawartością anizolu w roztworze p3ht w chloroformie, a właściwościami elektrycznymi cienkich warstw otrzymanych z tychże roztworów. Warto podkreślić, iż dodanie do już zestarzonych roztworów p3ht anizolu wywołało ich wysycenie, co dodatkowo wpłynęło na wartości parametrów elektrycznych cienkich warstw.

Morfologia cienkich warstw jest ściśle związana z procesami ich wytwarzania. W procesie powlekania wirowego obserwuje się istotny wpływ siły odśrodkowej na sposób ułożenia nanostruktur polimerowych w warstwie, a tym samym przy odpowiednio przygotowanym podłożu, w kanale przewodzącym organicznego tranzystora. Z analizy metody powlekania wirowego wynika, iż ułożenie nanostruktur wzdłuż kanału przewodzącego ułatwia transport nośników ładunku między elektrodami źródła i drenu, co w konsekwencji zwiększa wartości ruchliwości nośników ładunku (powyżej $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Gdy nanostruktury polimerowe są ułożone w poprzek kanału, ruchliwość nośników ładunku jest kilkukrotnie niższa i osiąga wartości rzędu $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

W pracy zaprezentowano wyniki pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych warstw naniesionych techniką natryskiwania, która w przeciwieństwie do nanoszenia wirowego umożliwia pokrywanie dużych powierzchni. Co jednak warto podkreślić technika natryskiwania nie zapewnia orientacji nanostruktur w warstwie, a w procesie nakładania następuje znaczne skrócenie wymiarów nanoagregatów. Uzyskane wyniki pokazały, iż nie tylko obecność nanostruktur w kanale przewodzącym i ich orientacja, ale też ich długość istotnie wpływają na właściwości elektryczne warstw. W pracy przedstawiono dwie techniki, które eliminują główne wady techniki natryskiwania: malowanie i drukowanie. Jednak i one, choć zapewniają orientację nanoagregatów wzdłuż kanału przewodzącego tranzystora (a tym samym μ_{FET} rzędu $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), mają swoje ograniczenia. W przypadku malowania są to nierówności i niejednorodność warstw oraz ich grubość. W przypadku nadruku przeszkodą staje się odpowiednia, droga i skomplikowana infrastruktura.