

University of Groningen

Transistors based on ordered organic semiconductors

Schoonveld, Willem Alexander; Klapwijk, T.M

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1999

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Schoonveld, W. A., & Klapwijk, T. M. (1999). Transistors based on ordered organic semiconductors s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Transistors based on ordered organic semiconductors

Alex Schoonveld

This thesis is typeset in Times Roman with L^AT_EX.

The cover picture consists of two separate images. In the background, an Atomic Force Microscope Image of a pentacene thin film (70 nm) is shown. The inset shows a full colour image, obtain by an optical microscope with polarizing elements, of a quaterthiophene single crystal.

The reading committee for this thesis consists of Prof. dr. ir. J.E. Mooij, Prof. dr. D. Fichou, and Prof. dr. T.T.M. Palstra.

This work was performed at the Department of Applied Physics of the University of Groningen and supported by the Nederlandse Organisatie voor Wetenschappelijk Onderzoek (NWO) through the Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM).

Rijksuniversiteit Groningen

Transistors based on ordered
organic semiconductors

Proefschrift

ter verkrijging van het doctoraat in de
Wiskunde en Natuurwetenschappen
aan de Rijksuniversiteit Groningen
op gezag van de
Rector Magnificus dr. D.F.J. Bosscher
in het openbaar te verdedigen op
maandag 13 september 1999
om 16.00 uur

door

Willem Alexander Schoonveld
geboren op 25 juli 1971
te Groningen

Promotor: Prof. dr. ir. T.M. Klapwijk

Dankwoord

Het is een zeer goed gevoel om nu, na vier jaar te beseffen, dat met het schrijven van dit meest gelezen stukje van een proefschrift, de voltooiing van mijn onderzoek er bijna op zit en dat dit de gelegenheid is om iedereen te bedanken, die heeft bijgedragen aan de totstandkoming hiervan.

Teun, tijdens een van onze eerste gesprekken maakte jij mij al snel enthousiast voor een promotieonderzoek met betrekking tot de elektrische eigenschappen van organische materialen. Wat ik mij op dat moment nog niet realiseerde, maar wel snel achterkwam, was dat het onderzoek dusdanig vaag was geformuleerd dat het eigenlijk alle kanten uit kon. Dit, samen met het feit dat er nog weinig apparatuur beschikbaar was, maakte dit project tot een enorme uitdaging, waarbij alles van de grond af aan moest worden opgebouwd. Achteraf gezien heb ik deze situatie als zeer prettig en leerzaam ervaren, aangezien dit de gelegenheid bood om met meerdere aspecten van het onderzoek kennis te maken. Tijdens onze, helaas spaarzame, wetenschappelijke discussies heb ik veel geleerd en genoten van het feit, dat jij altijd weer in staat was om elk probleem tot het laatste detail te ontleden en vervolgens feilloos de vinger op de zwakke plek kon leggen. Hierbij wil ik je bedanken voor een zeer leerzame en leuke promotietijd in Groningen, waarbij ik zowel mijn wetenschappelijke als topografische horizon flink heb verruimd en wens ik je veel succes met het voortzetten van dit onderzoek in Delft.

Hans, ik wil jou bedanken voor alles wat je voor mij en mijn onderzoek hebt betekend. Ik heb zeer veel geleerd van de talloze discussies die wij hebben gevoerd over allerlei onderwerpen. Zelfs onderwerpen die op mij als volkomen vanzelfsprekend overkwamen, wist jij mij telkens weer aan te zetten tot verder nadenken, wat steevast leidde tot meer inzicht en beter begrip. Ik heb onze samenwerking zowel op persoonlijk als op wetenschappelijk vlak altijd als zeer positief en stimulerend ervaren, iets wat voor mij een blijvende herinnering zal zijn.

De grote diversiteit aan onderwerpen behandeld in dit proefschrift had niet tot stand kunnen komen zonder de grote motivatie en inzet van *mijn* studenten. Ik heb het als een voorrecht beschouwd om voor ieder van jullie een zelfstandig project te verzinnen. Ik heb veel geleerd van de verschillende manieren waarop een ieder van jullie de projecten hebben opgepakt en tot de uiteindelijke resultaten zijn gekomen (de één zat als een tijger op het onderzoek en de ander schitterde door afwezigheid). Ik hoop, dat jullie ook het nodige van mij hebben opgestoken en dat je kunt terug kijken op een leuke afstudeertijd. Remko, Diederik, Igor, Eduard, Jeroen, Adriaan en tevens Hans, Arne en Jan-Anton enorm bedankt voor jullie inspanningen.

Veel apparatuur is gedurende het onderzoek bedacht en uit-ontwikkeld. Minte, jouw bijdrage in het maken van alle experimentele opstellingen met betrekking tot de vacuüm en de meetopstellingen is van onschatbare waarde geweest. Bij alles wat ik nodig had of wanneer iets veranderd moest worden, was jouw kenmerkende reactie: "Oké, komt voor elkaar.". Beter kon ik niet wensen. Joop, het is elke keer weer verrassend te zien hoe jij de tekeningen van Minte wist om te zetten tot iets tastbaars wat werkelijk werkt. Bedankt voor al je inspanningen om bij elke haastklus te zorgen dat mijn onderzoek zo snel mogelijk verder kon. Bernard (kleintje), er is geen opstelling die jij niet van bedrading hebt voorzien en geen cryostaat waar jij niet iets aan hebt veranderd. (Toch blijft het jammer dat er met die optische opstelling verder niets meer is gebeurd.) Siemon, Wouter en Joost bedankt voor het inwijden van dit groentje in de clean room.

Het hebben van materialen met de juiste zuiverheidsgraad is geen kinderspel. Mijn dank gaat daarvoor uit naar Wolter ten Hoeve en Prof. H. Wijnberg van Syncom B.V. voor het synthetiseren van de thiofeen oligomeren, Denis Fichou for subliming the large quantities of sexithiophene en Jurjen Wildeman voor het zuiveren van pentaceen en DH-4T. Tevens wil ik Prof. Georges Hadziioannou bedanken voor het beschikbaar stellen van zijn experimentele apparatuur.

Ik wil de Philips-connectie, bestaande uit Dago de Leeuw, Marco Matters en Gilles Vissenberg, bedanken voor hun altijd constructieve bijdrage in de wetenschappelijke discussies betreffende de organische transistoren. Bart bedankt voor je bijdrage in de interpretatie van de temperatuursafhankelijke metingen in termen van het Coulomb blokkade model. I thank the reading committee Hans Mooij, Thom Palstra and Denis Fichou for reading and

approving of this thesis. Robert, Diederik en Frank bedankt voor het kritisch doorlezen van dit proefschrift. Harry Vos bedankt voor het begeleiden van mijn manuscript tot een volwaardig boek.

Natuurlijk wil ik de mede *lotgenoten* van FDL bedanken voor alles. Ik noem met name Frank (Yosemite Park, I'm not an Albert Hein...), Robert (pionier in het uiteindelijke onderzoek van geordende organische transistoren), Diederik (één keer Vals Alarm en je bent verslaafd), Eduard, Walter en Brian. Danny, Alberto en Pieter bedankt voor de onvergetelijke en fantastische tijd in de Dolomieten. Marianne bedankt voor alles wat je voor mij hebt geregeld en veel plezier met je nieuwe baan. Ook bedank ik de rest van FDL die tot nu toe nog niet zijn genoemd.

Veel van mijn vrije tijd heb ik doorgebracht bij mijn volleybal-vrienden van Veracles. Hierbij wil ik iedereen en met name Toon & Dianne, mijn huidige- en ex-teamgenoten van Heren 1, trainer Hans Geene en *mijn* bestuur (Annieke, Mirko, Sebastiaan, Jonel en Dietha) bedanken voor alle sportiviteit, gezelligheid, goede gesprekken, etentjes, Davos, zeilen en ga zo maar door...

Mijn ouders ben ik zeer dankbaar voor hun steun en vertrouwen, dat ik altijd als vanzelfsprekend heb beschouwd. Mijn broer en zus, Tim en Miranda wil ik bedanken voor hun rol als paranimf. Gabe en Tineke voor hun bijdrage in de samenvatting.

Jan Willem en José bedankt voor de vele gezellige avonden en in het bijzonder voor het regelen van mijn toekomstige echtgenote Bianca als partner voor het volleybal-gala van het afgelopen jaar.

Bianca, de extra dimensie die jij aan mijn leven toevoegt kan moeilijk onder woorden worden gebracht. Het is een geweldig gevoel, dat onder andere al heeft geleid tot het besluit om te gaan trouwen op 15 September aanstaande. Jouw bijdrage aan dit proefschrift is, naast de omslag en het corrigeren van de samenvatting, dan ook terug te vinden in een grote, niet te omschrijven, verrijking van mijn gevoelsleven.

Alex

Groningen, 5 juli 1999.

Contents

Dankwoord	v
1 Introduction	1
1.1 Organic Molecular Crystals	1
1.2 Organic thin-film transistors	3
1.2.1 Operation principles of a thin-film transistor	5
1.2.2 Charge transport properties of organic TFTs	9
1.3 Outline of this thesis	12
2 Structure and growth of vacuum-evaporated organic thin films	15
2.1 Introduction	16
2.2 Experimental	16
2.2.1 Overview of organic materials	17
2.2.2 High-vacuum evaporation setup	17
2.2.3 Structure of ordered organic thin-films	18
2.2.4 Growth and morphology of ordered organic thin-films	22
2.2.5 Discussion and conclusions	27
3 Identification of the morphology of the thin film phases of vacuum evaporated pentacene on SiO₂ substrates	31
3.1 Introduction	32
3.2 Morphology and structure of pentacene thin films	33
3.2.1 Experimental conditions	33
3.2.2 Thin-film structure at various substrate temperatures	33
3.2.3 Morphology identification of the crystallographic phases	34
3.2.4 Optimization of single crystal domains of the thin film phase	36
3.2.5 Morphology of purified pentacene thin films	37

3.3	Discussion and conclusions	40
4	Single crystallites in 'planar polycrystalline' oligothiophene films: determination of orientation and thickness by polarization microscopy	43
4.1	Introduction	44
4.2	Experiment	45
4.2.1	Film structure: planar polycrystalline	46
4.2.2	Optical appearance of the individual crystallites	48
4.2.3	Identification of the <i>b</i> and <i>a</i> axes in a crystallite	52
4.2.4	Confirmation by AFM	53
4.2.5	Applicability to α 6-T thin films	54
4.3	Discussion	54
4.3.1	Polarizability tensor	54
4.3.2	Wavelength dependence	55
4.3.3	Conclusions	55
4.4	Appendices	56
4.4.1	Recipe to determine crystal axes	56
4.4.2	Discrimination of crystal structures	56
5	Electrical characterization of organic (single-)crystal thin-film transistors	59
5.1	Introduction	60
5.2	Fabrication of (single)-crystal TFTs	61
5.2.1	Preparation of lithographically predefined substrates	61
5.2.2	Determining the TFT morphology	63
5.3	Electrical characterization of TFTs	63
5.3.1	Experimental setup	63
5.3.2	Origin of hysteresis in <i>IV</i> -measurements	66
5.3.3	Analysis of TFT <i>IV</i> -characteristics	68
5.3.4	Effects of material purity and grain boundaries on the TFT characteristics	74
5.3.5	Non-ohmic current injecting contacts	76
5.3.6	Concept of threshold voltage in organic TFTs	76
5.3.7	Gate dependence of the channel conductivity	77
5.4	Discussion and conclusions	77

6	Intrinsic charge transport properties of an organic single-crystal determined using a multi-terminal thin-film transistor	83
6.1	Introduction	84
6.2	Device layout and fabrication	84
6.3	Conductivity of a single-crystal TFT determined using a multi-terminal geometry	85
6.4	Conductivity of a quaterthiophene single-crystal TFT	89
6.5	Discussion and conclusions	91
7	Charge-trapping instabilities of ordered organic thin-film transistors	93
7.1	Introduction	94
7.2	Experimental	95
7.2.1	Device structure	95
7.2.2	Characterization of charge trapping instabilities in TFT devices	96
7.3	Discussion and conclusions	101
8	Coulomb blockade transport in single-crystal organic thin-film transistors	107
8.1	Introduction	108
8.2	Experimental	108
8.2.1	Sample layout and transport measurements	108
8.2.2	Coulomb blockade model	112
8.3	Discussion and conclusions	114
	Summary	119
	Samenvatting	121
	List of publications	127

