

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP HẠT NANO BÁN DẪN HỮU CƠ PTCDA CẤU TRÚC β

SYNTHESIS OF β -PHASE PTCDA ORGANIC SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES

Nguyễn Linh Nam

Trường Cao đẳng Công nghệ, Đại học Đà Nẵng; nlnam911@dct.udn.vn

Tóm tắt - Các vật liệu bán dẫn hữu cơ có cấu trúc đa hạt thường có độ dẫn điện và độ linh động hạt dẫn thấp do quá trình tán xạ hạt dẫn khi hạt dẫn di chuyển từ hạt này sang hạt khác. Để cải thiện các đặc tính này, việc nghiên cứu tổng hợp các vật liệu có cấu trúc đơn hạt rất được quan tâm. Chúng tôi trình bày những kết quả đạt được của quá trình tổng hợp thành công đơn hạt nano PTCDA trên nền đế màng nano Silicon Nitride bằng phương pháp bốc hơi nhiệt trong buồng chân không. Các hạt nano PTCDA có hình dạng cầu với đường kính thay đổi trung bình từ 70÷90 nm. Các kết quả thực nghiệm về phân tích đặc tính cấu trúc bằng kỹ thuật tán xạ tia X và phân tích phổ năng lượng Raman cho thấy hạt PTCDA có dạng cấu trúc β . Kết quả đo đặc tính dẫn điện cho thấy, hạt có độ dẫn điện rất tốt với độ linh động hạt dẫn rất cao.

Từ khóa - PTCDA; hạt nano; bán dẫn hữu cơ; tán xạ tia X; phổ Raman.

1. Giới thiệu

Chất hữu cơ được nghiên cứu rất nhiều gần đây từ các ngành khoa học khác nhau như hóa học, vật lý, khoa học vật liệu đến khoa học kỹ thuật ứng dụng. Ngày càng có sự thu hút quan tâm rất lớn đến các vật liệu hữu cơ có cấu trúc liên hợp π trong nghiên cứu cũng như ứng dụng. Trong khoa học nghiên cứu cơ bản, vật liệu liên hợp π hứa hẹn sẽ cung cấp rất nhiều kiến thức mới dựa trên mối liên hệ giữa đặc tính điện tử π và cấu trúc tinh thể của chúng. Đối với khoa học ứng dụng, đặc tính liên hợp π của chất hữu cơ làm cho chúng có đặc tính dẫn điện của chất bán dẫn giúp chúng có khả năng ứng dụng rất lớn trong các thiết bị điện tử và quang điện tử. Trong tiến trình nghiên cứu ứng dụng vật liệu bán dẫn nhằm hướng đến mục tiêu thay thế công nghệ dựa trên vật liệu silicon, các chất bán dẫn hữu cơ có tiềm năng rất lớn bởi các đặc tính rất đặc biệt của chúng như độ uốn dẻo, giá thành rẻ, rất nhẹ và dễ xử lý trong quá trình chế tạo trên diện tích lớn. Chính nhờ những đặc tính này mà vật liệu bán dẫn hữu cơ được dùng chế tạo nên các thiết bị ứng dụng trong lĩnh vực điện tử và quang tử như màn hình hiển thị [1], linh kiện phát quang [2], thẻ nhận dạng tần số vô tuyến (RFID) [3], pin quang điện [4] và transistor hiệu ứng trường [5]. Trong tất cả các ứng dụng này, hiệu quả của quá trình dẫn điện qua các các lớp bán dẫn hữu cơ đóng một vai trò hết sức quan trọng. Trong diode phát sáng, chúng ta muốn rằng các lỗ trống và electron có độ linh động lớn và giống nhau để ngăn chặn quá trình dập tắt quang điện do sự tái kết hợp hạt dẫn tại các tiếp xúc kim loại - bán dẫn hữu cơ. Trong các tế bào năng lượng mặt trời, đó là hiệu suất của quá trình di chuyển hạt dẫn đến các điện cực và lưu trữ dưới dạng năng lượng điện. Còn trong transistor hiệu ứng trường, thách thức là tổng hợp nên các vật liệu có độ linh động hạt dẫn cao để có thể thiết kế các mạch tích hợp hữu cơ phức tạp. Quá trình di chuyển hạt dẫn trong chất hữu cơ phụ thuộc rất lớn vào đặc tính cấu trúc tinh thể trong quá trình tổng hợp vật liệu. Hầu hết các chất bán dẫn hữu cơ có độ linh động hạt dẫn rất thấp do quá trình tán xạ

Abstract - Organic semiconductor materials with multi-grain structures often have low conductivity and low carrier mobility due to grain boundary diffraction. To improve these properties, many studies of synthetic materials with single grain structure have been conducted. In this work, we present the achieved results of the synthesis of single PTCDA nanoparticles on the Silicon Nitride membrane substrate with the method of thermal evaporation in a high vacuum chamber. PTCDA nanoparticles have spherical shape with an average diameter of 70÷90 nm. The experimental results of the structured characteristics analysis using X-ray diffraction and Raman spectral analysis showed that PTCDA particles formed β -phase structure. Furthermore, the particle displayed good conductivity with high mobility.

Key words - PTCDA; nanoparticle; organic semiconductor; X-ray diffraction; Raman spectrum.

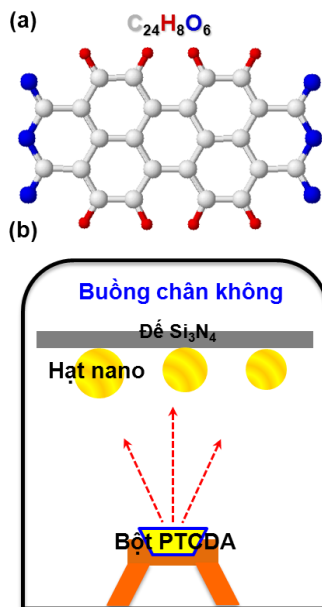
hạt dẫn gây ra bởi khiếm khuyết cấu trúc hoặc tại biên tiếp xúc giữa các hạt. Đặc tính này xuất hiện trong các vật liệu có cấu trúc đa tinh thể hoặc cấu trúc vô định hình. Để giảm sự tán xạ hạt dẫn việc tổng hợp nên các chất bán dẫn hữu cơ có cấu trúc nano/micro đơn tinh rất được quan tâm nghiên cứu [6, 7].

Trong số các vật liệu bán dẫn hữu cơ, tetracarboxylic perylene dianhydride (PTCDA, công thức và cấu trúc hóa học được mô tả trong Hình 1a) là một vật liệu rất được quan tâm nghiên cứu với tiềm năng ứng dụng rất lớn trong lĩnh vực điện tử. PTCDA có đặc tính ổn định nhiệt độ cao, sự tương tác của các π – electron giữa các phân tử rất mạnh cũng như có đặc tính cấu trúc rất tốt trên nhiều loại đế khác nhau. Chính vì vậy, vật liệu này được ứng dụng rất nhiều trong các thiết bị điện tử và quang điện tử như LED hữu cơ, tế bào quang điện [8, 9]. Khảo sát các kết quả nghiên cứu về PTCDA cho thấy, hầu hết các nghiên cứu tổng hợp PTCDA ở dạng cấu trúc màng được cấu thành từ nhiều hạt liên kết với nhau hoặc dây/ ống nano/ micro chứ chưa có một nghiên cứu nào có liên quan đến việc tổng hợp loại vật liệu này ở dạng đơn hạt nano. Có thể thấy rằng, việc sử dụng các đơn hạt làm thành tố chính cấu thành các linh kiện điện tử sẽ có nhiều đặc tính nổi bật hơn so với dùng dây và màng bởi hạt nano có tỉ lệ bề mặt so với thể tích lớn, không có đường ngăn cách giữa các hạt, cũng như chiều dài của hạt nhỏ. Những đặc tính này sẽ giúp các hạt mang điện (electron, lỗ trống) được truyền qua hạt nhanh hơn, tốc độ di chuyển lớn hơn... điều này giúp tạo ra các linh kiện làm việc có tốc độ và hiệu suất cao.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày những kết quả đạt được của quá trình tổng hợp thành công hạt nano PTCDA có cấu trúc β trên nền đế màng nano Silicon Nitride (Si_3N_4). Các hạt nano PTCDA có kích cỡ từ 70÷90 nm được tổng hợp bằng phương pháp bốc hơi nhiệt trong buồng chân không. Các phân tích đặc tính cấu trúc dùng kỹ thuật quét tia X và phân tích phổ Raman cho thấy hạt PTCDA hình thành trên màng Si_3N_4 có dạng cấu trúc

β . Kết quả đo điện cho thấy, hạt có đặc tính dẫn điện rất tốt với độ linh động hạt dẫn rất cao so với vật liệu PTCDA có cấu trúc màng.

2. Vật liệu và phương pháp



Hình 1. (a) Cấu trúc hóa học của PTCDA,

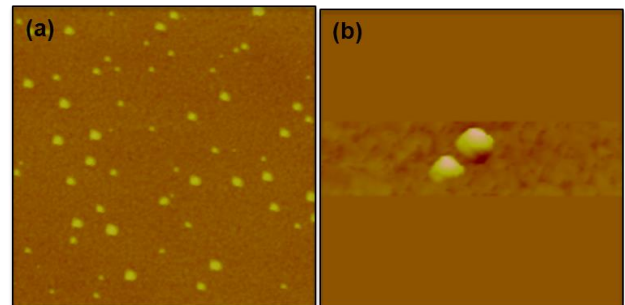
(b) Quá trình tổng hợp hạt nano PTCDA trong buồng chân không

Trong bước đầu tiên, màng Si_3N_4 sẽ được chế tạo bằng kỹ thuật quang khắc chuẩn. Để mạch Si phủ 30 nm Si_3N_4 trên 2 bề mặt được dùng để chế tạo màng Si_3N_4 . Trước tiên, một mặt đế sẽ được phủ chất phản quang và chiếu sáng bằng tia UV trong thời gian 8,5s qua tấm cản quang với hình dáng đã được định sẵn. Sau đó phần chất cản quang bị chiếu sẽ bị hòa tan trong dung môi MF319. Phần Si_3N_4 trên bề mặt đó bị ăn mòn bằng kỹ thuật khắc ion (RIE - reactive ion etching). Bản mạch sẽ tiếp tục được ngâm trong dung dịch KOH trong thời gian 8 tiếng để KOH ăn mòn phần Si ở giữa từ mặt này sang mặt kia của đế. Quá trình chế tạo này sẽ tạo ra một màng Si_3N_4 30 nm với diện tích khoảng $80 \times 80 \mu\text{m}^2$. Đế màng này sau đó được đưa vào buồng chân không có chứa sẵn bột PTCDA (độ tinh khiết 97%, Sigma-Aldrich) trong nồi nấu kim loại được làm nóng theo phương pháp tiếp xúc nhiệt trực tiếp với cuộn dây dẫn điện quấn quanh nồi. Sau khi hút chân không sao cho áp suất trong buồng đạt đến 1.0×10^{-8} mbars quá trình bốc hơi bột PTCDA sẽ được thực hiện như mô tả trong Hình 1b. Trong quá trình bay hơi này, nhiệt độ đế màng Si_3N_4 được duy trì ở mức 27°C , nhiệt độ của nồi kim loại chứa bột PTCDA sẽ được điều khiển ổn định ở mức 400°C để duy trì tốc độ bay hơi khoảng $1 \text{ \AA/s}$. Sau khi cho bay hơi khoảng 25 nm PTCDA thì quá trình sẽ được dừng lại cho hệ thống áp suất và nhiệt độ trong buồng trở lại như trạng thái ban đầu. Đế màng Si_3N_4 có chứa PTCDA bay hơi trên bề mặt sẽ được lấy ra khỏi buồng và đem đi phân tích đặc tính hình dạng cũng như cấu trúc.

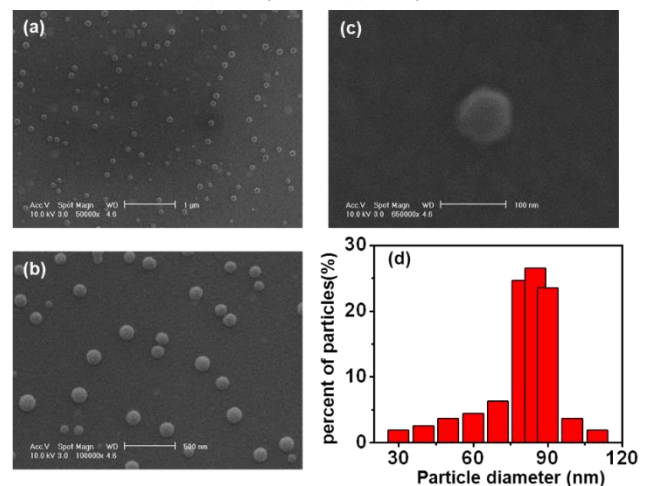
3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Trong bước phân tích đầu tiên, để bảo vệ vật liệu hữu cơ thường có tính chất mềm, kỹ thuật phân tích ảnh bề mặt bằng máy phân tích lực phân tử AFM được sử dụng, kết quả phân

tích bề mặt của màng Si_3N_4 có chứa PTCDA bay hơi cho thấy có sự hình thành những cấu trúc vật liệu PTCDA rất nhỏ trên bề mặt màng (Hình 2a). Quá trình quét bề mặt bằng máy AFM được tiến hành trong vùng diện tích nhỏ hơn trong Hình 2b cho thấy cấu trúc này là những hạt nhỏ PTCDA cách ly nhau với kích cỡ dao động từ $60 \div 100 \text{ nm}$.



Hình 2. Ảnh AFM (Atomic Force Microscope) bề mặt màng Si_3N_4 có chứa PTCDA bay hơi trên diện tích (a) $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ và (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$

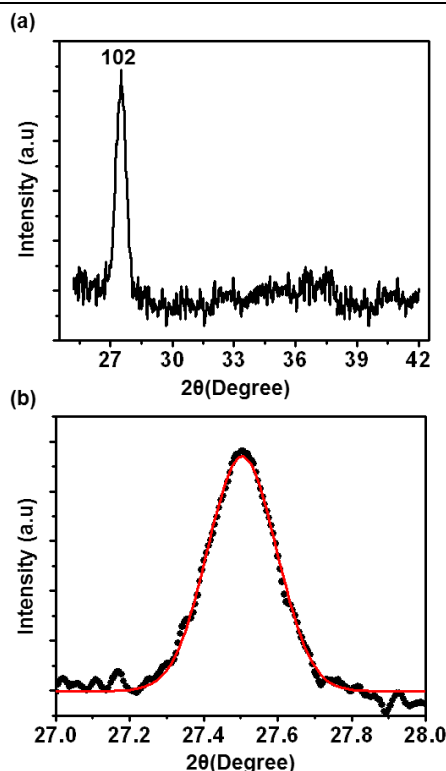


Hình 3. Ảnh SEM hạt PTCDA hình thành

trong quá trình bay hơi trên bề mặt màng Si_3N_4

(a) Ảnh nhìn trực tiếp, (b) Ảnh chụp ở góc nghiêng, (c) Ảnh đơn hạt, (d) Mật độ phân bố kích thước hạt trên ảnh SEM (a)

Kết quả phân tích hình dạng của hạt PTCDA được kiểm tra kỹ hơn bằng kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscope). Các kết quả phân tích này được trình bày trên Hình 3. Ảnh SEM Hình 3a cho thấy những hạt PTCDA hình tròn có độ cách ly rất tốt với nhiều kích cỡ được phân bố đều trên bề mặt. Khi chụp ở góc nghiêng thì chúng ta thấy rất rõ ràng các hạt PTCDA này có hình dạng cầu (Hình 3b). Hình 3c là ảnh SEM cận cảnh một hạt PTCDA có đường kính khoảng 80nm. Từ ảnh này ta có thể nhận thấy rằng hạt nano có cấu trúc liên kết khối rất tốt và hầu như hạt không bị biến dạng vật lý dưới tác động từ chùm tia electron bắn ra từ máy SEM. Kết quả phân tích kích thước hạt từ ảnh SEM trong Hình 3a cho thấy hầu hết các hạt có kích thước trong khoảng từ 70nm đến 90nm (Hình 3d). So với ảnh AFM chịu tác động bởi độ chính xác của đầu dò lực dẫn đến hình dạng vật thể có thể thiếu chính xác (đặc biệt là ở kích thước nano), kết quả ảnh SEM cho thấy các hạt PTCDA có cấu trúc hình cầu rất đồng nhất. Các kết quả phân tích hình ảnh bằng AFM và SEM cho thấy chúng tôi đã tổng hợp thành công các hạt nano PTCDA hình dạng cầu với kích thước $70 \div 90 \text{ nm}$.

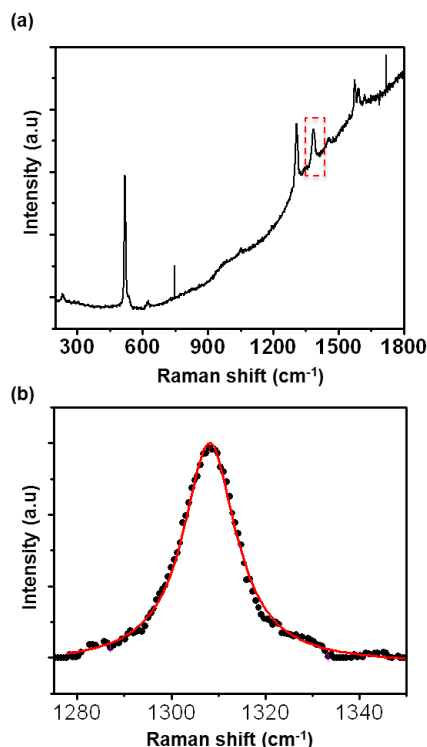


Hình 4. (a) Phổ tán xạ tia X của hạt PTCDA. Đỉnh tín hiệu tương ứng với ảnh tán xạ từ mặt tinh thể [102] của hạt nano PTCDA. (b) Phân tích chi tiết tín hiệu đỉnh (102) trong phổ, điểm tròn đen là kết quả đo, đường liền màu đỏ là kết quả làm đúng bằng hàm Gaussian

Đặc tính cấu trúc của hạt nano PTCDA được tìm hiểu bằng cách sử dụng các kỹ thuật phân tích tán xạ tia X (XRD: X-ray Diffraction) và phổ năng lượng liên kết phân tử Raman. Đây cũng là các phương pháp phân tích cấu trúc vật liệu được dùng rất phổ biến trong các công trình nghiên cứu về vật liệu nói chung, cũng như vật liệu bán dẫn hữu cơ như PTCDA nói riêng [10,11]. Kết quả phân tích hạt nano PTCDA bằng máy quét tia X (dùng nguồn Cu:K α , $\lambda=1.5415$ Å) được thể hiện trong Hình 4a. Từ phổ tán xạ XRD của hạt nano PTCDA chúng ta thấy rằng, chỉ có một đỉnh phổ xuất hiện trong khoảng 2θ từ 27° đến 28° , tương ứng với mặt (102) trong cấu trúc tinh thể của PTCDA [10,11], ngoài ra không có thêm một đỉnh phổ tán xạ nào khác được ghi nhận, chứng tỏ hạt nano PTCDA được hình thành theo định hướng cấu trúc đồng nhất trên đế màng Si $_3$ N $_4$. Các kết quả nghiên cứu tương tự về vật liệu PTCDA cũng cho cùng kết quả tương ứng mà nguyên nhân là do cấu trúc PTCDA thường hình thành có tính định hướng rất cao trên nhiều loại bề mặt khác nhau. Hình 4b mô tả chi tiết hơn về cấu trúc của đỉnh tán xạ này. Kết quả làm đúng dữ liệu đo thực nghiệm bằng hàm đơn đỉnh Gaussian cho thấy, tín hiệu đạt đỉnh tại $2\theta=27,5^\circ$, tương ứng với đỉnh tán xạ ghi nhận cho PTCDA có cấu trúc β [11]. Chúng ta biết rằng, đối với vật liệu PTCDA, cấu trúc tinh thể của vật liệu này chỉ tồn tại ở hai dạng α hoặc β do sự khác biệt về các thông số của các đơn tế bào hình thành cấu trúc tinh thể [12]. Tương ứng với hai dạng cấu trúc tinh thể này, kết quả phân tích phổ tán xạ tia X tại (102) cho thấy, nếu cấu trúc là α thì giá trị đỉnh sẽ xuất hiện tại 2θ khoảng $27,81^\circ$, và ngược lại nếu cấu trúc ở dạng β thì đỉnh sẽ được ghi nhận

ở khoảng $27,44^\circ$ [10]. So sánh với kết quả đo từ mẫu hạt nano, ta thấy rõ ràng cấu trúc hạt hình thành trên đế màng Si $_3$ N $_4$ ở dạng β .

Cấu trúc β của hạt nano PTCDA được kiểm tra kỹ hơn bằng cách dùng máy đo phổ năng lượng Raman. Kết quả đo phổ Raman dùng nguồn sáng có bước sóng 532 nm được trình bày trong Hình 5. Kết quả đo trong Hình 5a cho thấy có nhiều đỉnh phổ xuất hiện tương ứng với nhiều loại liên kết giữa các phân tử trong cấu trúc hóa học của PTCDA. Như đỉnh phổ tại mức năng lượng 1570 cm^{-1} và 1780 cm^{-1} , tương ứng với năng lượng liên kết hình thành giữa hai phân tử C-C và C=O [11]. Đặc biệt chúng ta chú ý đến đỉnh phổ trong khoảng năng lượng xung quanh 1310 cm^{-1} , tương ứng với năng lượng liên kết hình thành giữa hai phân tử C-H cũng là liên kết quyết định đến sự khác biệt trong cấu trúc của vật liệu PTCDA. Các kết quả nghiên cứu [10,11] đã báo cáo cho thấy nếu cấu trúc là α thì giá trị đỉnh sẽ xuất hiện tại mức năng lượng khoảng 1302 cm^{-1} , và ngược lại nếu cấu trúc ở dạng β thì đỉnh sẽ được ghi nhận tại mức năng lượng 1306 cm^{-1} . Kết quả làm đúng dữ liệu đo thực nghiệm phổ đỉnh Raman tại 1310 cm^{-1} bằng hàm đơn đỉnh Lorentzian cho thấy (Hình 5b), tín hiệu đạt đỉnh tại mức năng lượng 1308 cm^{-1} , cho thấy hạt nano PTCDA có cấu trúc β . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích dạng cấu trúc bằng phổ XRD đã trình bày ở trên.



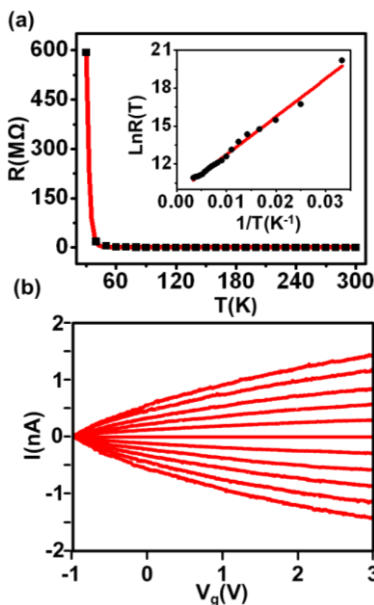
Hình 5. (a) Phổ năng lượng Raman của hạt PTCDA. Đỉnh tín hiệu trong hình chữ nhật nét đứt màu đỏ tương ứng năng lượng liên kết δ_{C-H} của vật liệu PTCDA. (b) Phân tích chi tiết tín hiệu đỉnh δ_{C-H} trong phổ, điểm tròn đen là kết quả đo, đường liền màu đỏ là kết quả làm đúng bằng hàm Lorentzian

Đặc tính dẫn điện của hạt nano PTCDA cũng được khảo sát. Quá trình chế tạo và đo thông số dòng áp của linh kiện đơn hạt nano PTCDA bằng cấu hình transistor hiệu ứng trường được trình bày trong tài liệu tham khảo số 13. Kết quả khảo sát sự thay đổi theo điện trở của hạt với nhiệt độ

(Hình 6a) cho thấy có một sự thay đổi điện trở rất lớn khi nhiệt độ giảm xuống mức 30–40K. Và sự phụ thuộc điện trở theo nhiệt độ có thể được làm đúng bằng hàm năng lượng kích thích nhiệt $\exp(-E_a/k_B T)$, trong đó E_a , k_B , và T lần lượt là mức năng lượng kích thích hạt dẫn, hằng số Boltzmann và nhiệt độ đo. Sự gia tăng điện trở theo hàm lũy thừa e với nhiệt độ là một đặc tính đặc trưng của các chất bán dẫn. Điều này cho thấy, kết quả đo được ghi nhận từ quá trình di chuyển hạt dẫn qua hạt nano PTCDA. Trong cấu trúc linh kiện transistor hiệu ứng trường đơn hạt PTCDA, sự thay đổi giá trị dòng điện (I) tại các mức điện áp đặt khác nhau theo điện áp cực cổng (V_g) được khảo sát và kết quả đo được trình bày trên Hình 6b. Chúng ta thấy rằng, khi điện áp cổng càng tăng theo chiều dương thì giá trị dòng điện càng tăng, điều này chứng tỏ hạt có đặc tính của bán dẫn loại n, đây cũng chính là đặc tính tự nhiên của chất bán dẫn hữu cơ PTCDA. Từ kết quả đo sự phụ thuộc dòng điện theo điện thế cổng, độ linh động hạt dẫn qua hạt nano PTCDA có thể được xác định theo công thức:

$$\mu = \frac{dG}{dV_g} \frac{L^2}{C_g}$$

Trong đó L và C_g lần lượt là độ dài kênh dẫn và điện dung cực cổng. Với giá trị trung bình chiều dài kênh dẫn $L=(35\div45)\sqrt{2}\text{nm}$ và $C_g=8\text{ aF}$ [13] ta có thể xác định độ linh động hạt dẫn tại mức áp đặt 20 mV là khoảng $0,012\div0,016\text{ cm}^2/\text{Vs}$. Giá trị này cao hơn rất nhiều so với độ linh động của màng mỏng PTCDA ($10^{-4}\sim10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$) [14] do bởi nhiều hạt liên kết hình thành. Điều này cũng dễ hiểu bởi khi hạt dẫn di chuyển từ hạt này sang hạt khác, nó sẽ bị tán xạ tại mặt tiếp xúc của các hạt dẫn đến làm giảm độ linh động hạt dẫn.



Hình 6. (a) Sự phụ thuộc điện trở của hạt theo nhiệt độ, hình nhỏ trình bày kết quả làm đúng dữ liệu đo điện trở bằng hàm năng lượng kích thích nhiệt; (b) Sự thay đổi dòng điện theo điện áp cổng tại các mức điện áp đặt khác nhau thay đổi từ -20 mV đến 20 mV với từng bước thay đổi 4 mV cho từng kết quả đo tính từ dưới lên trên. Kết quả đo được thực hiện tại 300 K

4. Kết luận

Tóm lại, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã trình bày các kết quả đạt được trong việc tổng hợp hạt nano PTCDA. Các hạt nano PTCDA được tổng hợp bằng phương pháp bốc hơi nhiệt. Kết quả phân tích hình dạng bằng kỹ thuật AFM và SEM cho thấy các hạt nano có cấu trúc hình cầu với đường kính dao động trung bình từ 70÷90 nm. Qua phân tích đặc tính cấu trúc của hạt bằng kỹ thuật phân tích phổ tán xạ tia X và phổ năng lượng liên kết phân tử Raman, chúng ta thấy rằng các hạt nano PTCDA có cấu trúc β đồng nhất. Khảo sát đặc tính dẫn điện cho thấy, hạt có đặc tính dẫn điện bán dẫn rất tốt với độ linh động hạt dẫn rất cao. Sự thành công của nghiên cứu này mở ra khả năng ứng dụng rất lớn của việc sử dụng vật liệu hạt nano bán dẫn hữu cơ trong các ứng dụng điện tử và quang điện tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. H. Ju, J. F. Li, J. Liu, P. C. Chen, Y. G. Ha, F. Ishikawa, H. K. Chang, C. W. Zhou, A. Facchetti, D. B. Janes, and T. J. Marks, "Transparent Active Matrix Organic Light-Emitting Diode Displays Driven by Nanowire Transistor Circuitry", *Nano Lett.* 8, 997–1004, 2008.
- [2] H. Kubota, S. Miyaguchi, S. Ishizuka, T. Wakimoto, J. Funaki, Y. Fukuda, T. Watanabe, H. Ochi, T. Sakamoto, T. Miyake, M. Tsuchida, I. Ohshita, T. Tohma, "Organic LED full color passive-matrix display", *Journal of Luminescence* 87–89, 56–60, 2000.
- [3] T. N. Jackson, "Organic Semiconductors: Beyond Moore's Law", *Nature Mater.* 4, 581 – 582, 2005.
- [4] D. Wöhrle and D. Meissner, "Organic solar cells", *Adv. Mater.* 3, 129–138, 1991.
- [5] G. Horowitz, "Organic Field-Effect Transistors", *Adv. Mater.* 10, 365–377, 1998.
- [6] Y. Zhou, L. Wang, J. Wang, J. Pei, and Y. Cao, "Highly Sensitive, Air-Stable Photodetectors Based on Single Organic Sub-micrometer Ribbons Self-Assembled through Solution Processing", *Adv. Mater.* 20, 3745–3749, 2008.
- [7] H. Yu, Z. Bao, and J. H. Oh, "High-Performance Phototransistors Based on Single-Crystalline n-Channel Organic Nanowires and Photogenerated Charge-Carrier Behaviors", *Adv. Funct. Mater.* 23, 629–639, 2013.
- [8] Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulović, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices", *Science* 276, 2009–2011, 1997.
- [9] K. Y. Law, "Organic photoconductive materials: recent trends and developments", *Chem. Rev.* 93, 449, 1993.
- [10] A. Das, G. Salvan, T. U. Kampen, W. Hoyer, and D. R. T. Zahn, "Influence of substrate surfaces on the growth of organic films", *Appl. Surf. Sci.* 212–213, 433–437, 2003.
- [11] G. Salvan, D. A. Tenne, A. Das, T. U. Kampen, and D. R. T. Zahn, "Influence of deposition temperature on the structure 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride thin films H-passivated silicon probed by Raman spectroscopy" *Org. Electron.* 1, 49–56, 2000.
- [12] B. Krause, A. C. Dürr, K. Ritley, F. Schreiber, H. Dosch, and D. Smilgies, "Structure and growth morphology of an archetypal system for organic epitaxy: PTCDA on Ag(111)", *Phys. Rev. B* 66, 235404, 2002.
- [13] L. N. Nguyen, S. K. Pradhan, C. N. Yen, M. C. Lin, C. H. Chen, C. S. Wu, K. S. Chang-Liao, M.T. Lin, and C. D. Chen, "High performance phototransistors based on single crystalline PTCDA nanoparticle", *Appl. Phys. Lett.* 103, 183301–5, 2013.
- [14] J. R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A. J. Lovinger, E. W. Kwock, T.M. Miller, M. Galvin, M. Berggren, and H. E. Katz, "Conductivity-type anisotropy in molecular solids", *J. Appl. Phys.* 81, 6804, 1997.