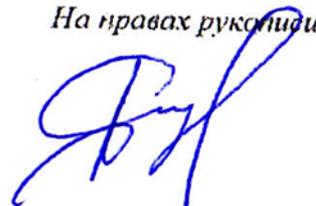


На правах рукописи



Сизов Алексей Сергеевич

**Самособирающиеся кремнийорганические функциональные слои для
органической электроники**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва

2017 г.

Работа выполнена в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Научный руководитель: кандидат химических наук
Агина Елена Валерьевна

Официальные оппоненты: **Годовский Дмитрий Юльевич**
Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров, Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва

Нечаев Михаил Сергеевич
Доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), г. Черноголовка

Защита состоится «25» января 2018 г. на заседании диссертационного совета Д 002.085.01 в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН и на сайте института: <http://www.ispm.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



кандидат химических наук
Бешенко М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Органическая электроника – бурно развивающаяся область науки, находящаяся на стыке химии, физики и наук о материалах. Использование новых материалов на основе органических соединений открывает перспективы создания инновационных оптоэлектронных устройств, отличительными особенностями которых являются низкая стоимость, легкость, гибкость и прозрачность. В современной электронной промышленности широко распространены энергозатратные процессы производства, такие как плазменная обработка, ионное распыление, или химическое осаждение из газовой фазы. Применение таких процессов в органической электронике существенно затруднено по двум причинам. Во-первых, использование указанных методов подразумевает обработку поверхности устройства химически и физически активными компонентами, что негативно сказывается на структуре и свойствах нижележащих органических слоев. Во-вторых, энергозатратность отдельных этапов производства в конечном итоге увеличивает стоимость устройства. По указанным причинам в органической электронике широкое распространение получили растворные методы, совмещающие низкую стоимость и высокую скорость нанесения функциональных слоев.

Полимерные и олигомерные кремнийорганические соединения являются перспективными материалами для использования в качестве основы функциональных слоев органической электроники, поскольку совмещают высокую термическую и термоокислительную стабильность с обширными синтетическими возможностями создания различных химических структур, что позволяет настраивать свойства материала под практические нужды, в том числе для применения быстрых и технологичных растворных методов нанесения. Таким образом, задача создания активных слоев для устройств органической электроники на основе кремнийорганических соединений при помощи недорогих и технологичных растворных методов является крайне актуальной. Исходя из этого, были сформулированы цель и задачи данной работы.

Цель работы и выбор объектов исследования. Цель работы заключалась в создании при помощи быстрых и технологичных растворных методов эффективных функциональных (а именно полупроводниковых, интерфейсных и барьерных) слоев на основе олигомерных и полимерных кремнийорганических соединений для устройств органической электроники, а также выявлении влияния химического строения используемых материалов и методов формирования слоев на их физические и физико-химические свойства. Для достижения цели был выбран ряд объектов исследования (**рисунок 1**) и сформулированы следующие задачи:

1. Создание самособирающихся монослойных органических полевых транзисторов (СМОПТ) на основе кремнийорганических производных олиготиофенов, бензотиенобензотиофенов и

электрическими свойствами полупроводникового монослоя на его основе. 3) Достигнута 100% адгезия высокопроводящих серебряных чернил к деформируемой полимерной подложке за счет ее обработки кремнийорганическими модифицирующими агентами. 4) Впервые разработан подход к использованию силиказоля в качестве гибкого барьерного покрытия и определены факторы, влияющие на газопроницаемость получаемых слоев.

Защищаемые положения. 1) Наличие ковалентной связи между полупроводниковым слоем и подзатворным диэлектриком СМОПТ не является ключевым фактором, необходимым для эффективной работы устройства, тогда как наличие или отсутствие концевых алифатических групп в составе молекулы существенно влияет на их полупроводниковые свойства. 2) Термодинамические характеристики сопряженного олигомера и его способность образовывать водородные связи с водой определяют морфологию полупроводникового монослоя, влияющую на его электрические свойства. 3) Отжиг СМОПТ в парах растворителя и предварительная обработка подложки модифицирующим агентом способны улучшить их электрические свойства. 4) Проводящие серебряные структуры, напечатанные на гибких полимерных подложках поверх интерфейсных слоев, обладают низким сопротивлением, и сохраняют свои свойства при изгибе и многократных растяжениях подложки.

Практическая значимость работы. Созданы высокоэффективные, стабильные в обычных условиях СМОПТ с подвижностью носителей заряда до $0,01 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и воспроизводимыми характеристиками, соответствующими максимальным значениям, полученным для монослойных ОПТ. Проведена локальная модификация поверхности полимера, позволяющая печатать на ней высокопроводящие серебряные чернила и создавать проводящие структуры, выдерживающие многократные изгибы и растяжения без потери электрических свойств. Изготовлены барьерные покрытия на основе молекулярного силиказоля с газопроницаемостью $2,1 \times 10^{-2} \text{ г м}^{-2} \text{ день}^{-1}$, достаточной для инкапсулирования ОПТ.

Личный вклад соискателя. Автор диссертации принимал непосредственное участие во всех этапах диссертационной работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения, оформления и публикации полученных результатов. Автором лично выполнены исследования по характеристике полученных самособирающихся слоев различными методами, исследованы их электрические свойства. Автор благодарит С.А.Пономаренко и О.В.Борщева (ИСПМ РАН) за синтез и предоставление для исследований образцов карбосилан-силоксанов с сопряженными и реакционноспособными группами, С.Н.Чвалуна, М.А.Щербину и А.В.Бакирова (ИСПМ РАН) за предоставление и анализ данных рентгеновского отражения и дифракции для ЛБ монослоев олиготиофенов, М.Н. Кирикову (ИСПМ РАН) за измерение электромеханических характеристик проводящих серебряных

структур, И.Б. Мешкова (ИСПМ РАН) за предоставление образцов тонких пленок молекулярных силиказолей, М.Ю. Яблокова (ИСПМ РАН) за изготовление ячеек для оценки газопроницаемости методом кальциевого теста, Н.М. Сурина (ИСПМ РАН) и А.А. Маннанова (Университет г. Гронинген, Нидерланды) за измерения квантового выхода люминесценции растворов и ЛШ монослоев бисфенилбифениофенов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в журналах из перечня ВАК, 1 международная РСТ заявка на патент, получено 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ. Результаты работы представлены на 9 международных конференциях.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 153 страницах печатного текста, включает 85 рисунков, 6 таблиц и список цитируемой литературы из 133 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** содержится обоснование актуальности проблемы исследования и выбор объектов исследования. Сформулированы основные цели и задачи исследования.

В **литературном обзоре** диссертации, включающем три раздела, представлен анализ литературных данных по самособирающимся функциональным полупроводниковым, адгезионным и барьерным слоям на основе органических соединений различного химического строения.

В **экспериментальной части** описаны методы изготовления самособирающихся монослоев на основе кремнийорганических полупроводниковых олигомеров, а также самособирающихся слоев алкоксисиланов и молекулярных силиказолей. Описаны использованные в работе методики изучения морфологии и структуры полученных слоев, а также методы оценки электрических, электромеханических, адгезионных и барьерных свойств.

Основные результаты диссертации изложены в главе **«Результаты и их обсуждение»**, которая включает в себя три раздела. Первый из них посвящен самособирающимся полупроводниковым монослоям на основе кремнийорганических производных олигофенов, бензотиенобензотиофенов и бисфенилбифениофенов. Описаны структура и морфология монослоев, исследованы их электрические свойства, обсуждается влияние химического строения сопряженных олигомеров, метода нанесения и обработки монослоя на характеристики изготовленных СМОПТ. Во втором разделе описаны изготовление, морфология и адгезионные свойства самособирающихся слоев меркапто-, аминоалкоксисиланов и олигоалкоксисилоксанов, предназначенных для увеличения печатаемости проводящих серебряных чернил и их адгезии к

полимерной подложке. В третьем разделе обсуждаются методы изготовления, морфология и газопроницаемость самособирающихся слоев на основе молекулярного силиказоля для создания барьерных покрытий для устройств органической электроники.

1. Самособирающиеся кремнийорганические полупроводниковые монослои

Данный раздел посвящен созданию СМОПТ с полупроводниковым слоем на основе хлорсилильных и силоксановых производных ряда сопряженных олигомеров, а также установлению зависимости между химическим строением полупроводникового ядра, функциональной якорной группы, наличием концевых алифатических заместителей, а также условиями изготовления монослоев на электрические свойства получаемых устройств.

1.1. Изготовление полупроводниковых монослоев и СМОПТ на их основе

Ранее было показано, что метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) может быть использован для формирования кристаллических монослоев линейного кремнийорганического производного олиготиофена - квинкетиофенхлорсилана [Agina, E. V. *et. al.*, *Langmuir* **2012**, 28, (46), 16186-95]. Кристаллическая структура ЛБ монослоя совпала со структурой монослоя, полученного методом самосборки из раствора при больших временах выдержки (десятки часов) [Smits, E. C. P. *et. al.*, *Nature* **2008**, 455, (7215), 956-959]. В то же время, метод ЛБ является более быстрым и технологичным, что делает его перспективным для практического применения.

В качестве методов изготовления полупроводниковых монослоев были выбраны методы Ленгмюра-Блоджетт, ЛБ (вертикальный перенос, **рисунок 2а**) и Ленгмюра-Шеффера, ЛШ (горизонтальный перенос, **рисунок 2б**). Перенос сформированных на поверхности воды ленгмюровских монослоев на структурированную подложку проводили методами ЛБ или ЛШ при постоянном поверхностном давлении вблизи точки коллапса пленки, но не достигая ее.

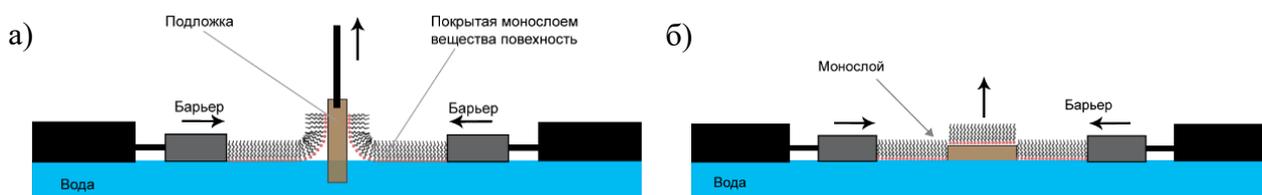


Рисунок 2 – Методы изготовления полупроводниковых монослоев: Ленгмюра-Блоджетт (а), Ленгмюра-Шеффера (б)

ЛБ и ЛШ пленки, нанесенные на кремниевую подложку с золотыми проводящими электродами, были испытаны в качестве полупроводниковых слоев в СМОПТ в топологии с нижними электродами и нижним затвором (**рисунок 3а**). Устройства продемонстрировали типичные для транзисторов р-типа характеристики. На **рисунке 3б** показана серия выходных кривых для монослоя Cl-Si-Und-5T-Et при различных напряжениях затвора, иллюстрирующая

полевой эффект. На графиках различимы линейный режим при малых напряжениях стока, а также режим насыщения при больших напряжениях стока. На **рисунке 3в** показаны передаточные кривые того же устройства. Важно отметить, что форма кривых, а также ключевые параметры, такие как подвижность носителей заряда, соотношение токов включения-выключения, пороговое напряжение близки по значениям к тем, что наблюдались для СМОПТ на основе монослоя Cl-Si-Und-5T-Et, полученного методом самосборки из раствора. [Smits, E. C. P. *et. al.*, Nature **2008**, 455, (7215), 956-959] В последнем случае при формировании полупроводникового слоя образуется ковалентная связь между органическим полупроводником и подзатворным диэлектриком, тогда как ЛБ и ЛШ пленки слабо связаны с диэлектриком посредством Ван-дер-ваальсового взаимодействия. Независимость электрических свойств от наличия ковалентной связи между полупроводником и диэлектриком свидетельствует о малом влиянии природы взаимодействия полупроводника и диэлектрика на эффективность работы СМОПТ. Возможное объяснение заключается в том, что для исследованных молекул граница «полупроводник-диэлектрик» и токонесящий слой пространственно разделены за счет длинного алифатического спейсера.

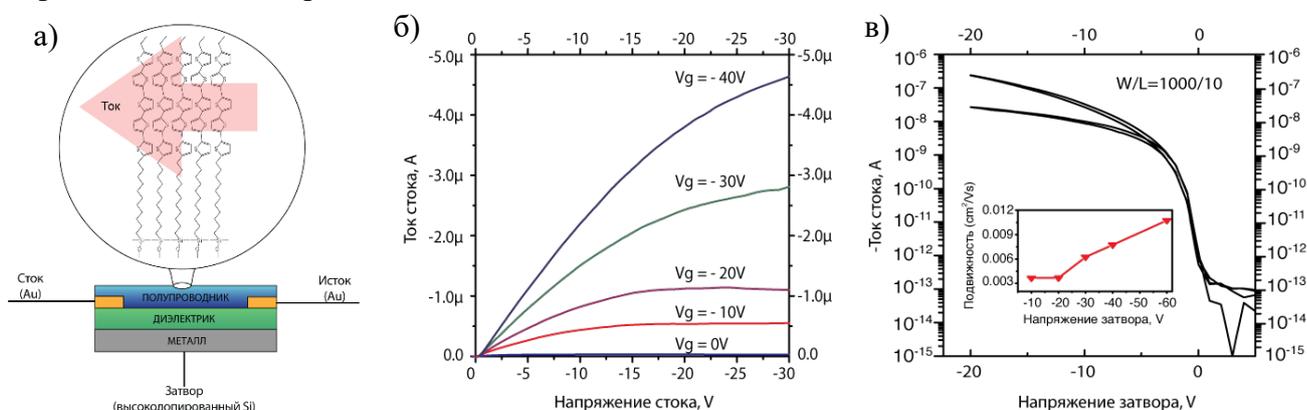


Рисунок 3 – Топология СМОПТ на основе ЛБ монослоя Cl-Si-Und-5T-Et (а), его выходные (б) и передаточные характеристики (в) [1]

На вставке в **рисунке 3в** показана зависимость подвижности носителей зарядов от напряжения на затворе. Экспериментально полученная зависимость характеризуется линейным ростом подвижности с увеличением модуля напряжения, в то время как для неорганических полупроводников подвижность является постоянной величиной и не зависит от напряжения. В результате литературного поиска были найдены теоретические работы, связывающие данный эффект с прыжковым механизмом проводимости, характерным для ОПТ. Обнаруженный факт делает крайне актуальной проблему корректной оценки электрических свойств изготавливаемых транзисторов, поскольку применение традиционной расчётной методики может вести как к систематическому занижению, так и завышению измеряемых значений подвижности. Для решения этой проблемы был специально спроектирован, собран и запущен в эксплуатацию

программно-аппаратный комплекс ProbeStation. Данное оборудование предназначено для электрических испытаний ОПТ и позволяет при проведении измерений учесть зависимость подвижности от напряжения на затворе. Программное обеспечения комплекса [8] обладает функционалом автоматизированного позиционирования зондов, образца и измерения ВАХ транзисторов. Разработанный способ оценки электрических свойств использовался для всех изученных полупроводниковых пленок.

Высокая воспроизводимость свойств монослойных ЛБ пленок позволила создание на их основе устройств органической электроники, состоящих из нескольких СМОПТ, таких как цифровые микросхемы «инвертер» и «осциллятор». На **рисунке 4а** показана серия выходных кривых инвертера, состоящего из двух органических полевых транзисторов. Входное напряжение варьировалось в диапазоне от -10 В до -60 В. Выходной сигнал имеет характерный для такой схемы вид. Наблюдаемый небольшой гистерезис не портит работу инвертера в целом. На **рисунке 4б** изображен выход осциллятора, схемы из семи включенных последовательно инвертеров. Входное напряжение равно -30 В, измеренная частота осцилляций равна 50 кГц.

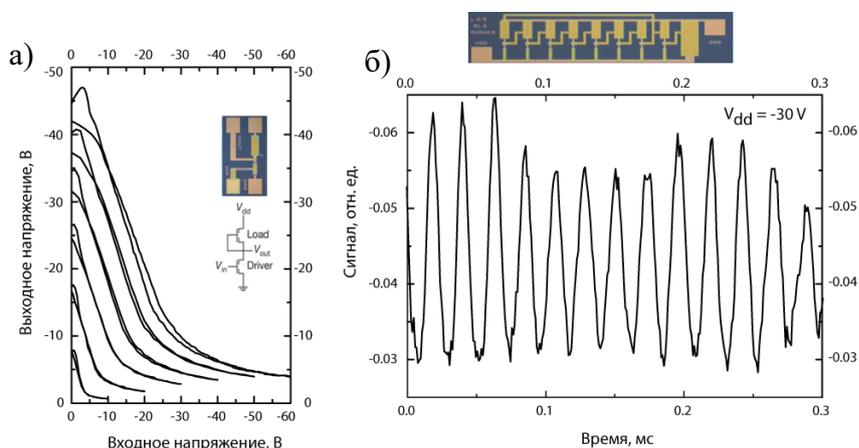


Рисунок 4 – Выходные характеристики цифровых микросхем на основе СМОПТ, с активным полупроводниковым ЛБ слоем Cl-Si-Und-5T-Et: схема типа «инвертер» (а) и типа «осциллятор» (б) [1]

Помимо реакционноспособных хлорсилановых производных олигомеров были исследованы химически инертные дисилоксановые олигомеры. В отличие от первых, такие соединения не могут формировать полупроводниковый монослой путем самосборки из раствора из-за отсутствия реакционноспособных групп, могущих образовывать ковалентные связи с подложкой. В то же время дисилоксаны могут формировать полупроводниковые монослои при нанесении ленгмюровскими методами за счет своей дифильности, обладают высокой (термо)окислительной стабильностью и не требуют инертной атмосферы для хранения и переработки. На **рисунке 5** показаны выходные и передаточные характеристики ЛБ СМОПТ на основе дисилоксанового олигомера $O(Si-Und-4T-Hex)_2$. Как и в случае ЛБ СМОПТ на основе Cl-

Si-Und-5T-Et, кривые имеют типичный для транзисторов р-типа вид. Важным отличием электрических характеристик является положительное пороговое напряжение (около +15 В), что объясняется допированием полупроводникового монослоя при нормальных условиях. Полученные величины подвижности носителей заряда в монослоях O(Si-Und-4T-Hex)₂ (до $3 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ в линейном режиме) близки к тем, что наблюдались в блочных пленках того же соединения, [Anokhin D. V. *et. al.*, J. Phys. Chem. C **2012**, 116 (43), 22727-22736] что свидетельствует о высоком качестве получаемых лэнгмюровских монослоев. Кроме того, электрические характеристики ЛБ СМОПТ на основе димера кватротиофена аналогичны ОПТ на основе монослоев кватротиофенхлорсилана, полученных методом самосборки из раствора. [Ponomarenko S. A. *et. al.*, Organometallics **2010**, 29 (19), 4213-4226] Таким образом, в работе показано, что химическая природа якорной группы очень незначительно влияет на морфологию и электрические свойства полупроводниковых монослоев сопряженных олигомеров. Поскольку электрические свойства СМОПТ на основе дисилоксановых сопряженных олигомеров близки к их хлорсилановым аналогам, то такие дисилоксаны являются более технологичными объектами для практического применения.

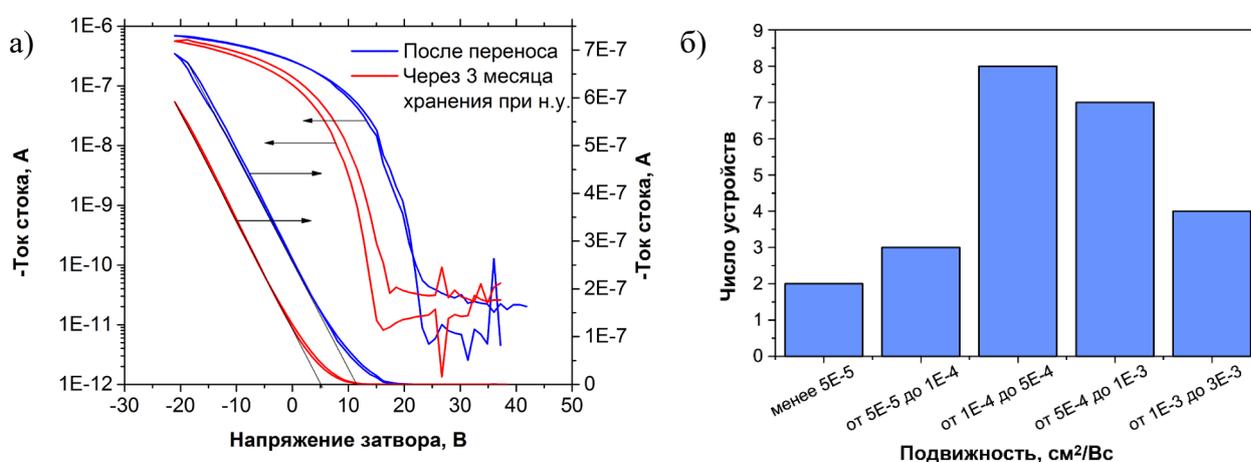


Рисунок 5 – Выходные характеристики (а) и диаграмма распределения подвижности носителей заряда (б) для СМОПТ на основе ЛБ монослоя O(Si-Und-4T-Hex)₂ [2]

Изготовленные транзисторы показали высокую стабильность и воспроизводимость электрических свойств. Хранение в течении 3 месяцев при нормальных условиях практически не изменило подвижность носителей заряда (см. **рисунок 5а**). При этом небольшое смещение порогового напряжения в область положительных значений обусловлено допированием полупроводникового слоя при нормальных условиях. Изготовленные устройства показали очень слабый гистерезис на электрических кривых, видимый только в области малых токов ($V < V_T$). Это является свидетельством стабильности устройств в условиях внешнего приложенного поля. Высокая воспроизводимость устройств характеризуется низким разбросом значений подвижности носителей заряда (**рисунок 5б**).

1.2. Морфология и структура полупроводниковых монослоев

ЛБ и ЛШ монослои на основе ряда сопряженных кремнийорганических олигомеров (**рисунок 1а**) были изучены с помощью поляризационной оптической (ПОМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Данные ПОМ показывают, что ленгмюровские монослои всех изученных соединений являются макроскопически однородными с малым количеством дефектов, что позволяет ожидать от них высоких электрических свойств. Измерения, проведенные методом АСМ (**рисунок 6**) показали, что толщина ленгмюровских монослоев варьируется от 2 до 4 нм, зависит от химического строения исходного соединения и соответствует расчётной длине молекулы для хлорсиланов либо половине длины молекулы для силоксановых димеров, что позволяет предположить близкую к вертикальной ориентацию молекул в слое. Подобная структура наблюдалась для моноклорсилильного производного квинкетиофена Cl-Si-Und-5T-Et при образовании монослоя как путем самосборки из раствора, [Flesch H. G. *et. al.*, Journal of Physical Chemistry, **2011**, 115, (46), 22925-22930] так и методом ЛБ [Agina, E. V. *et. al.*, Langmuir **2012**, 28, (46), 16186-95].

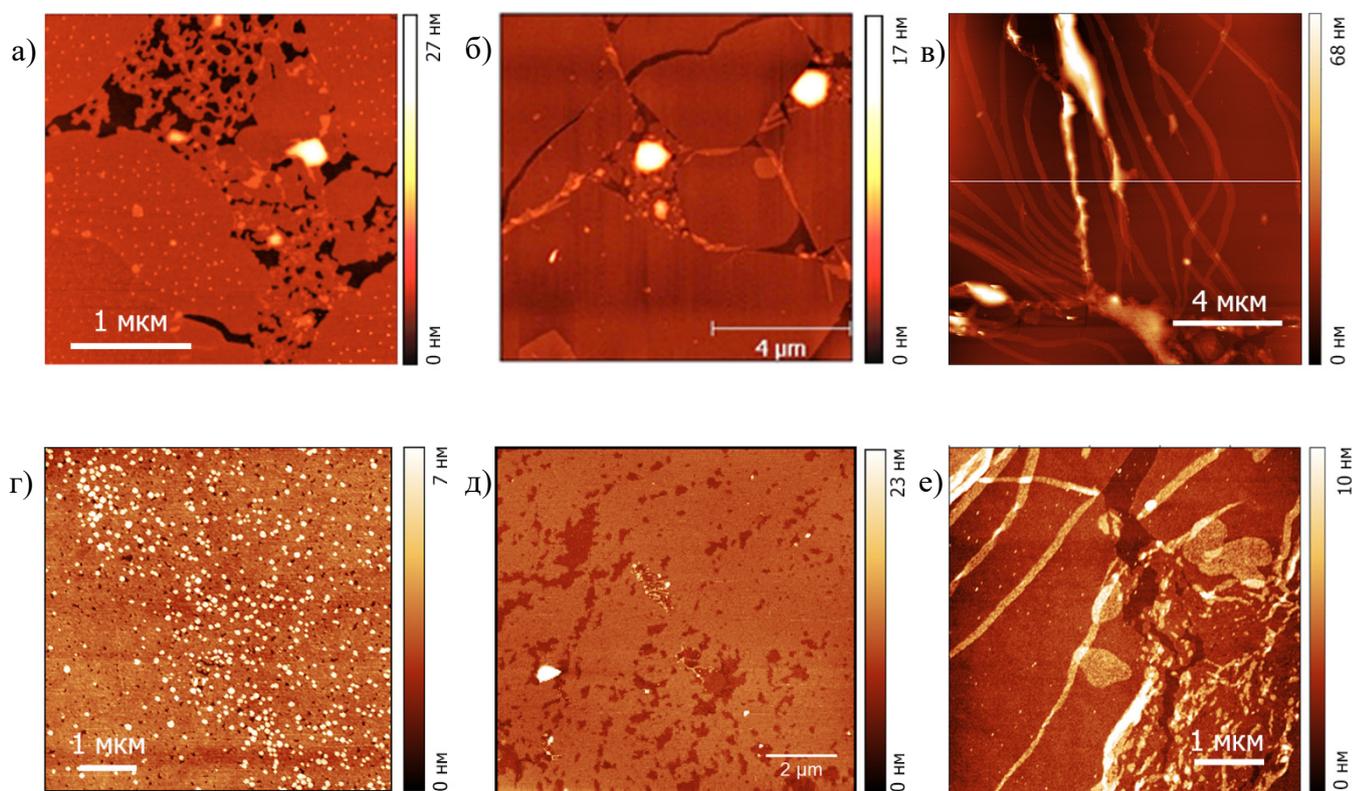


Рисунок 6 – АСМ-изображения ЛБ пленок: Cl-Si-Und-5T-Et (а), O(Si-Und-4T-Hex)₂ (б), O(Si-Und-5T-EH)₂ (в), O(Si-Und-BTBT-Hex)₂ (г), Cl-Si-Und-BTBT-Hex (д), O(Si-Und-PTTP-Hex)₂ (е)

Исследования полученных пленок методом рентгеновской дифракции при скользящем угле падения подтвердили кристаллическую структуру получаемых монослоев, а также вертикальную ориентацию сопряженных фрагментов, ответственных за полупроводниковые свойства.

Было обнаружено, что химическое строение сопряженного полупроводникового ядра существенно влияет на морфологию монослоя. Для производных олиготиофенов и бисфенилбитиофенов наблюдалась доменная структура пленки с характерным размером дискообразных доменов 5-10 мкм (**рисунок ба-в, е**). В отдельных частях пленки домены перекрываются, образуя бислои. Можно предположить, что такая структура пленки формируется в процессе спонтанной кристаллизации дифильных олигомеров на поверхности раздела фаз вода-воздух, и затем, не нарушаясь, переносится на твердую подложку методом ЛБ или ЛШ. Иная ситуация наблюдалась для производных бензотиенобензотиофена (**рисунок бг, д**). Такие соединения образовывали однородную пленку с высокой степенью заполнения нижнего мономолекулярного слоя. При этом просветы в монослое, а также области бислоя в пленке распределены равномерно. Несмотря на различия в микроструктуре, для всех исследованных монослоев коэффициент переноса и степень заполнения подложки монослоем были высоки и не явились факторами, ограничивающими их электрические свойства.

Для установления причин возникновения доменной структуры в ленгмюровских монослоях исследуемых соединений был проведен анализ поведения сопряженных олигомеров на фазовой границе «вода-воздух» с использованием термодинамического подхода. Оценка величин термодинамических характеристик ленгмюровских слоев на поверхности воды проводилась с учетом фазового поведения исследуемых олигомеров в блочных пленках. Процесс формирования упорядоченного монослоя на фазовой границе «вода-воздух» описывали при помощи величины свободной энергии Гиббса ΔG_B с учетом энергии водородных связей, образующихся между олиготиофеном и водой, а также работы барьеров, сжимающих слой. Показано, что для сопряженных олигомеров, для которых $\Delta G_B < 0$, процесс формирования кристаллического монослоя является термодинамически выгодным. В ленгмюровских слоях таких соединений происходит самопроизвольное образование и последующий рост отдельных доменов, которые затем, не разрушаясь, переносятся на подложку. В случае олигомеров, для которых $\Delta G_B \approx 0$, процесс образования кристаллического монослоя не ведет к значительному выигрышу в энергии и происходит лишь при условии высокого внешнего давления барьеров, вследствие чего ленгмюровские слои таких соединений самопроизвольно не кристаллизуются, а при переносе на подложку имеют морфологически однородную поверхность. Таким образом, предложенный термодинамический подход к описанию поведения ленгмюровских слоев кремнийорганических производных сопряженных олигомеров на фазовой границе «вода-воздух», позволяет объяснить наличие или отсутствие доменной структуры в перенесённом на кремниевую подложку полупроводниковом слое.

Сравнение доменных ЛБ и ЛШ пленок производных квинке- и кватротиофена показало, что такие монослои имеют схожую морфологию, однако для пленок ЛШ степень заполнения

монослоя выше, чем для ЛБ. Данный факт объясняется тем, что при переносе методом ЛБ пленка претерпевает изгиб на 90° и вытягивается перпендикулярно поверхности субфазы. При этом наличие в структуре полупроводниковой пленки дискообразных доменов сохраняется, однако коэффициент переноса слабо уменьшается, по сравнению с ЛШ пленкой. В свою очередь для пленок с недоменной морфологией степень заполнения монослоя не зависит от метода переноса. Поскольку измеренная подвижность носителей заряда также практически не зависит от метода переноса лангмюровского монослоя, то можно заключить, что разница в степени заполнения ЛБ и ЛШ монослоев не является ключевым фактором, ограничивающим эффективность получаемых ОПТ.

1.3. Зависимость полупроводниковых свойств от химического строения олигомера и метода изготовления слоя

В работе было систематически изучено влияние химического строения молекулы, методов переноса и дополнительной обработки лангмюровского монослоя, а также его морфологии на полупроводниковые свойства СМОПТ (см. **таблицу 1**). Анализ полученных данных (**таблица 1**) позволил выявить следующие закономерности:

1. Химическое строение полупроводникового ядра является ключевым фактором, определяющим полупроводниковые свойства ЛБ и ЛШ пленок. Максимальные величины подвижности носителей заряда продемонстрировали пленки на основе производных квинкетиофена (5Т-Ет) и бензотиенобензотиофена (ВТВТ-Нех).
2. Наличие концевой алкильного фрагмента в структуре полупроводникового ядра является необходимым условием для обеспечения высоких электрических свойств СМОПТ за счет обеспечения вертикальной ориентации сопряженных фрагментов в монослое.
3. Подвижность носителей заряда в СМОПТ не зависит от метода переноса лангмюровского монослоя (ЛБ или ЛШ). Важно отметить, что пороговые напряжения в СМОПТ на основе ЛШ пленок смещены в область положительных напряжений, а ток в закрытом состоянии транзистора выше, чем для ЛБ пленок того же соединения, что объясняется наличием остаточной воды на границе раздела полупроводник – диэлектрик в ЛШ слое. СМОПТ на основе ЛБ пленок демонстрируют максимальные подвижности непосредственно после переноса, в то время как подвижности в ЛШ пленках растут со временем (при высыхании остаточной воды) и насыщаются при величине, близкой к подвижности для ЛБ слоя.
4. Обработка подложки модифицирующим агентом (октилдиметилхлорсиланом, ОДХС) перед переносом пленки методом ЛШ позволяет увеличить подвижность носителей заряда в СМОПТ, при этом перенос самособирающегося полупроводящего монослоя на обработанную ОДХС подложку методом ЛБ невозможен из-за ее высокой гидрофобности.

5. Отжиг полупроводниковых монослоев в парах растворителя позволяет уменьшить количество дефектов в слое и, как следствие, на порядок увеличить подвижность носителей заряда в них. В случае, когда слой является однородным и бездефектным сразу после переноса увеличения подвижности за счет отжига в парах растворителя не происходит.

Таблица 1 – Электрические свойства ленгмюровских монослоев на основе сопряженных олигомеров

№	Сокращенное название	Метод нанесения	Методы дополнительной обработки	Подвижность носителей заряда, $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	Пороговое напряжение, В	Соотнош. токов вкл./выкл.
1	CI-Si-Und-5T-Et	ЛБ	-	1.1×10^{-2}	0	10^6
2	O(Si-Und-4T-Hex) ₂	ЛБ	-	2.6×10^{-3}	+20	10^5
3		ЛШ	-	3.1×10^{-3}	+35	10^3
4	CI-Si-Und-BTBT-Hex	ЛБ	-	1.4×10^{-2}	-40	10^4
5	O(Si-Und-BTBT) ₂	ЛБ	-	3.8×10^{-5}	-30	10^2
6	O(Si-Und-BTBT-Hex) ₂	ЛБ	-	1.6×10^{-3}	-30	10^4
7		ЛБ	ОДХС ¹	-	-	-
8		ЛБ	ОвПР ²	2.0×10^{-3}	-30	10^4
9		ЛШ	-	1.8×10^{-3}	0	10^3
10		ЛШ	ОДХС	3.0×10^{-3}	0	10^3
11		ЛШ	ОвПР	1.0×10^{-3}	0	10^3
12		ЛШ	ОДХС, ОвПР	1.0×10^{-3}	0	10^3
13	O(Si-Und-PTTP-TMS) ₂	ЛБ	-	-	-	-
14		ЛБ	ОвПР	-	-	-
15		ЛШ	-	-	-	-
16		ЛШ	ОДХС	1.0×10^{-6}	-25	10^2
17		ЛШ	ОДХС, ОвПР	1.0×10^{-5}	-25	10^3
18	CI-Si-Und-PTTP-TMS	ЛШ	ОДХС	1.0×10^{-6}	-25	10^2

¹ОДХС – октилдиметилхлорсилан, ²ОвПР – отжиг в парах растворителя

Показано, что ОПТ на основе нескольких последовательно перенесенных на подложку ленгмюровских монослоев одного соединения демонстрируют худшие полупроводниковые свойства, чем их монослойные аналоги. Данный факт объясняется тем, что транспорт заряда в органических полевых транзисторах осуществляется в тонком (3-5 нм) слое на границе полупроводник-диэлектрик, что соответствует 1-2 монослоям для исследуемых соединений. Добавление вышележащих слоев вносит дополнительные дефекты в полупроводниковую пленку, в том числе за счет появления дополнительных доменных границ, что незначительно уменьшает измеряемую подвижность носителей заряда, однако существенно смещает пороговое напряжение открытия.

Морфология полупроводникового монослоя влияет на его электрические свойства, определяя зависимость подвижности носителей заряда от длины канала транзистора (расстояния между электродами сток и исток). Для пленок с доменной морфологией зависимость подвижности

носителей заряда от длины канала имеет максимум (см. **рисунок 7**), тогда как для однородных пленок наблюдается монотонный рост подвижности от длины канала.

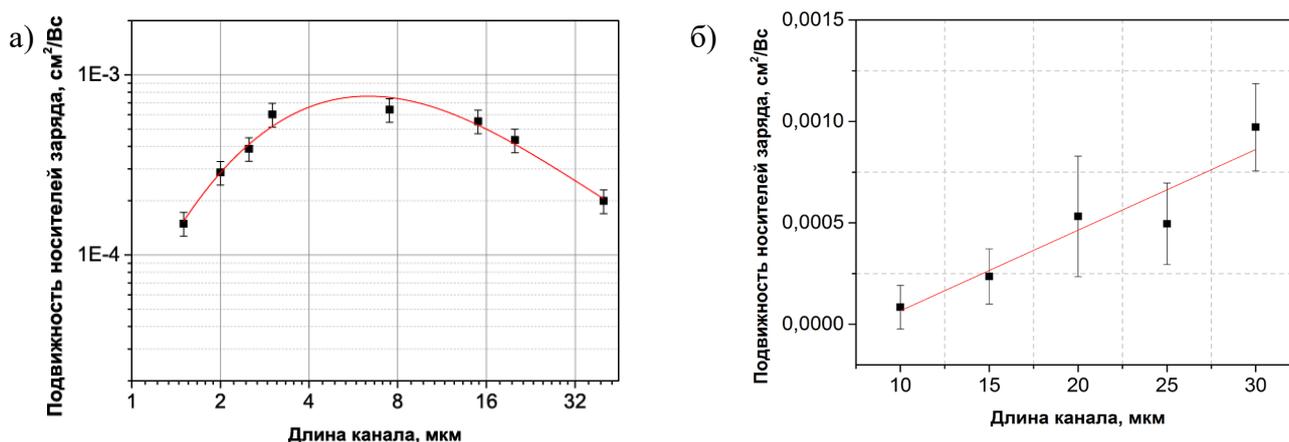


Рисунок 7 – Зависимость подвижности носителей заряда от длины канала для доменной пленки на примере Cl-Si-Und-5T-Et (а) и однородной пленки, на примере O(Si-Und-BTBT-Hex)₂ (б)

Данный результат можно интерпретировать следующим образом. Полное сопротивление транзистора рассчитывается как $R_{\text{полн}} = R_{\text{пп}} + R_{\text{конт}} + R_{\text{дг}}$, где $R_{\text{пп}}$ – сопротивление полупроводника (зависящее от напряжения на затворе), $R_{\text{конт}}$ – суммарное контактное сопротивление между полупроводником и электродами, $R_{\text{дг}}$ – суммарное сопротивление всех доменных границ. Первое и последнее слагаемые прямо пропорциональны длине канала транзистора, а $R_{\text{конт}}$ является постоянной величиной и от длины канала не зависит. Поскольку измеряемая подвижность $\mu \sim \frac{1}{R_{\text{полн}}}$, то при малых каналах сопротивление $R_{\text{конт}}$ вносит максимальный вклад в $R_{\text{полн}}$ и наблюдается падение подвижности. При увеличении длины канала относительный вклад этого сопротивления падает, давая в случае доменных пленок максимум подвижности при длине канала в 5-10 μm , что совпадает с характерным размером домена, оцененным по АСМ. При длинных каналах ($>10 \mu\text{m}$) подвижность падает, что объясняется влиянием вклада $R_{\text{дг}}$. Поскольку расстояние между электродами становится больше, чем характерный размер домена монослойной пленки, то контактные сопротивления на границах доменов $R_{\text{дг}}$ начинают значимо влиять на транспорт заряда, что влечет за собой падение измеряемой величины подвижности. Иная ситуация имеет место для однородных пленок. В них также присутствует эффект контактного сопротивления электродов, однако, ввиду отсутствия потерь на доменных границах ($R_{\text{дг}} = 0$), подвижность не падает для длинных каналов.

Таким образом, с практической точки зрения однородные монослои имеют более высокий потенциал, т.к. для изготовления коротких каналов требуются дорогостоящие процессы литографии, что в конечном итоге увеличивает стоимость устройства и нивелирует преимущества от использования органического полупроводника. В то же время транзисторы с

длинными каналами (более 30 мкм) могут быть изготовлены с использованием исключительно печатных технологий.

2. Самособирающиеся кремнийорганические интерфейсные слои

Данный раздел посвящен созданию интерфейсных слоев на основе кремнийорганических олигомеров с целью улучшения печатаемости проводящих серебряных наночернил на химически инертную поверхность полимера и повышения адгезии проводящего слоя к подложке в устройствах органической электроники.

2.1. Изготовление интерфейсных слоев

Для повышения печатаемости проводящих чернил на гидрофобных полимерах необходимо оптимизировать гидрофильность их поверхности за счет обработки модифицирующим агентом. Увеличение адгезии может быть достигнуто путем образования ковалентных или координационных связей между подложкой, модифицирующим слоем и слоем серебра. В качестве модифицирующих агентов в работе были выбраны (3-меркаптопропил)триметоксисилан (МПТС), (3-аминопропил)триметоксисилан (АПТС) и олиго(3-меркаптопропил)(метокси)силоксан (ОМПМС). Благодаря наличию метоксисилильных функциональных групп указанные соединения могут формировать ковалентные связи с гидроксильными группами на поверхности полимера, предварительно обработанного в плазме. С другой стороны, предложенные соединения содержат в своем составе тиольную или аминогруппы, способные ковалентно или координационно связываться с атомами серебра. Таким образом, АПТС, МПТС и ОМПМС могут выступать в качестве промоутеров адгезии для серебряных чернил на полимерной подложке. В качестве полимерных подложек были использованы полиэтиленфталат (ПЭН) и полидиметилсилоксан (ПДМС) ввиду их широкой распространенности в органической электронике.

На **рисунке 8** показана общая схема модификации поверхности полимера кремнийорганическими материалами АПТС/МПТС/ОМПМС. На первом этапе химически инертный полимер обрабатывали в кислородной плазме, обеспечивающей формирование гидроксильных групп на поверхности. На втором этапе промоутер адгезии наносили на полимер осаждением из газовой фазы, методом вращающейся подложки (МВП) или при помощи струйной печати (СП), формируя самособирающийся полислой за счет взаимодействия силоксановых групп между собой и с гидроксильными группами поверхности. Первый из указанных методов прост и не требует дорогостоящего оборудования для модификации подложки. К его недостаткам относится длительность процесса (десятки часов) и отсутствие возможности для локальной модификации, поскольку обрабатывается вся поверхность полимера. Для проведения

модификации из газовой фазы были использованы низкомолекулярные высоколетучие АПТС и МПТС. Два других предложенных метода, МВП и СП, подразумевают модификацию из жидкой фазы с использованием олигомера ОМПМС и являются достаточно быстрыми для практического применения. Дополнительным преимуществом метода струйной печати является возможность модификации заранее заданных участков на поверхности полимера, что является крайне важным фактором при создании гибких и растяжимых микросхем. На третьем этапе поверх модифицирующего слоя методами струйной и трафаретной печати были напечатаны, а затем спечены проводящие структуры с использованием серебряных чернил на водной и органической основе. Оценка адгезии чернил к полимерной подложке проводилась методом стандартизированного скотч-теста.

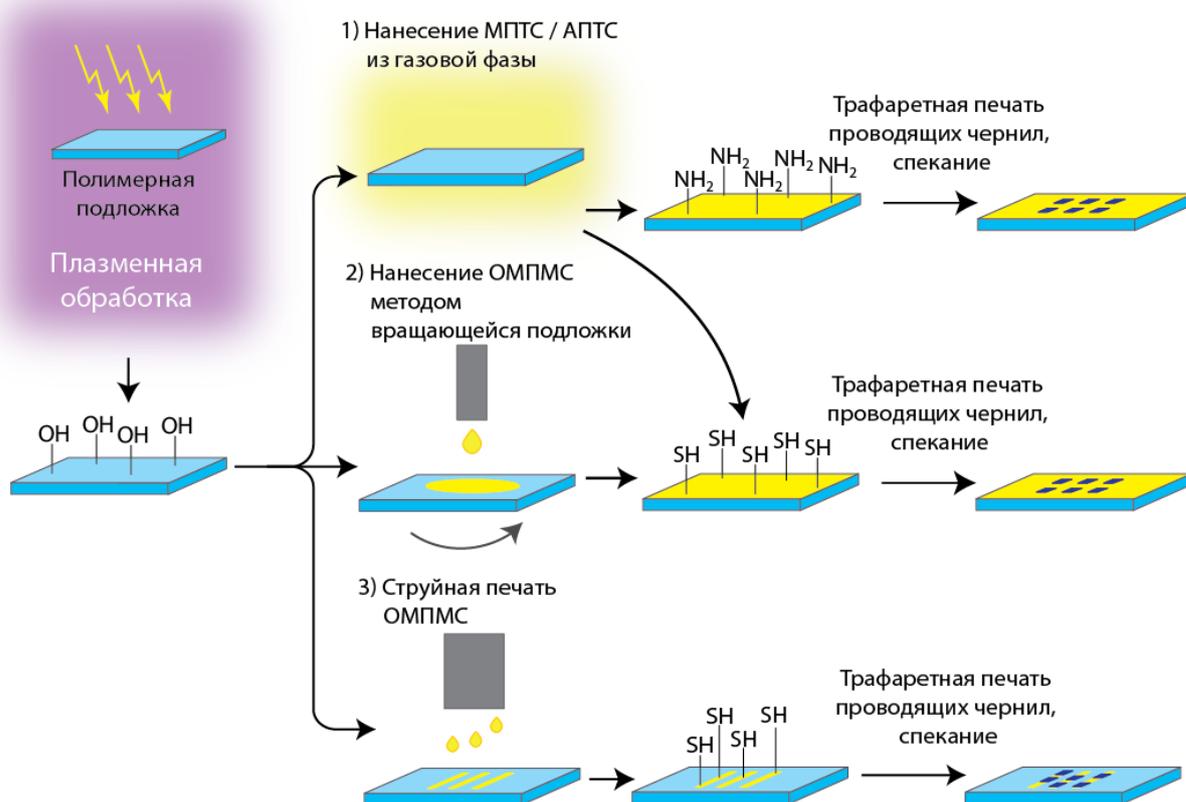


Рисунок 8 – Схема модификации поверхности полимера промоутерами адгезии АПТС/МПТС/ОМПМС [4, 5]

Полученные самособирающиеся адгезионные кремнийорганические слои были изучены методами АСМ, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, их гидрофильность оценена путем измерения контактного угла. На **рисунке 9** показана морфология пленки ПДМС до (а) и после (б) модификации МПТС из газовой фазы и после модификации ОМПМС методом вращающейся подложки из жидкой фазы (в). Анализ морфологии в разных частях подложек позволил подтвердить высокую однородность поверхности полимера после модификации. Существенные различия в морфологии исходного и модифицированного ПДМС позволили

сделать вывод о формировании на поверхности самособирающегося интерфейсного слоя. Толщина слоя не может быть достоверно определена методом АСМ из-за высокой шероховатости исходной подложки. Максимальный перепад высот для исходной подложки составил более 1,2 мкм, тогда как для модифицированной МПТС и ОМПС поверхности составил 200 и 500 нм, соответственно. Данный результат объясняется заполнением пор в исходном ПДМС в процессе образования самособирающегося слоя и представляет дополнительный положительный эффект от модификации промоутером адгезии, поскольку повышение гладкости подложки должно потенциально улучшить ее свойства, в качестве основы для устройств печатной электроники.

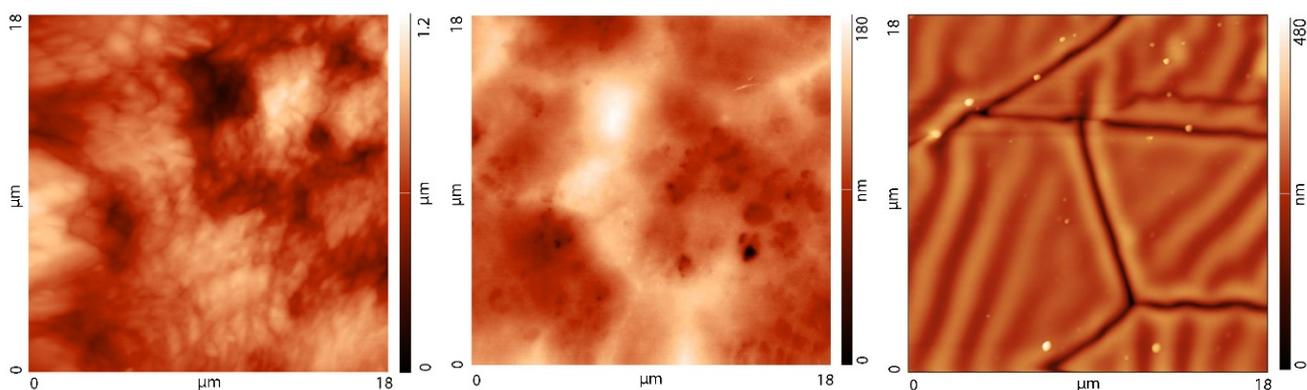


Рисунок 9 – Морфология ПДМС до (а) и после (б) модификации МПТС из газовой фазы и после модификации ОМПС методом вращающейся подложки (в) [4, 5]

Результаты сравнения спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов исходных и модифицированных полимерных подложек (ПЭН и ПДМС) также подтвердили формирование на поверхности полимеров самособирающихся интерфейсных слоев.

Данные измерений угла смачивания подтвердили успешную модификацию поверхности ПДМС (см. **рисунок 10**). Исходный полимер является гидрофобным материалом с величиной контактного угла $118 \pm 5^\circ$. После обработки в плазме подложка становится супергидрофильной с контактным углом близким к 0° , а после модификации промоутером адгезии контактный угол увеличивается. Было установлено, что при модификации из газовой фазы МПТС контактный угол зависит от времени модификации и равен $107 \pm 3^\circ$ и $99 \pm 3^\circ$ при времени модификации 2 и 72 ч, соответственно. Такая зависимость объясняется ростом средней толщины самособирающегося слоя, содержащего в своем составе как гидрофобные силоксановые, так и гидрофильные амино-группы, а также уменьшением шероховатости поверхности полимера.

2.2. Свойства интерфейсных слоев

Под печатаемостью серебряных чернил на поверхности полимера понимается их способность формировать однородные проводящие структуры заданной формы. Под адгезией к подложке – способность сформированных печатных дорожек после спекания не отслаиваться от подложки. Оценка адгезии проводящих структур проводилась методом стандартизованного скотч-теста, в соответствии со стандартом ASTM D3359. На **рисунке 10** показана зависимость доли оставшихся после скотч-теста чернил от времени модификации полимера промоутером МПТС из газовой фазы. Высокая степень адгезии (70%) достигается даже при малых временах обработки (2 ч) и увеличивается практически до 100% после 72 ч модификации. Полученная зависимость коррелирует с уменьшением контактного угла при увеличении времени модификации (см. **таблицу 2**) и сопровождается увеличением свободной энергии поверхности при образовании на поверхности полимера самособирающегося адгезионного слоя.

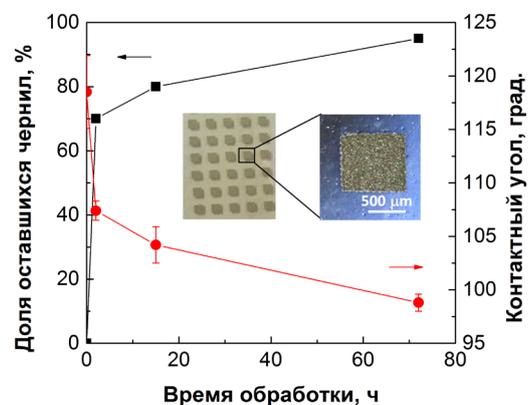


Рисунок 10 – Оценка адгезии серебряных чернил методом скотч-теста и величина контактного угла в зависимости от времени модификации

На **рисунке 11а** приведена оптическая микрофотография чернил на водной основе, нанесенных на исходную поверхность ПДМС методом трафаретной печати. Видимое на фотографии несмачивание полимера, а также результаты последующих испытаний методом скотч-теста,

Промоутер адгезии	ПДМС		ПЭН	
	Время модификации, ч	Контактный угол, град.	Время модификации, ч	Контактный угол, град.
Исх. подложка	-	118±5	-	54±3
АПТС	2	116±3	2	63±3
	15	110±3	15	63±3
	72	110±3	72	63±3
МПТС	2	107±3	2	66±3
	15	104±3	15	69±3
	72	99±3	72	79±3

Таблица 2 – Зависимость контактного угла смачивания от времени модификации

свидетельствуют об отсутствии адгезии чернил к исходной поверхности ПДМС. После обработки поверхности полимера модифицирующим агентом МПТС (**рисунк 11б и 11в**) смачиваемость чернилами поверхности полимера увеличивается за счет повышения ее гидрофильности, а взаимодействие серебряных чернил с $-SH$ или $-NH_2$ группами в составе самособирающегося слоя, ведет к повышению адгезии. Полученные серебряные структуры имеют четкие границы, гладкость которых определяется преимущественно разрешением техники трафаретной печати.

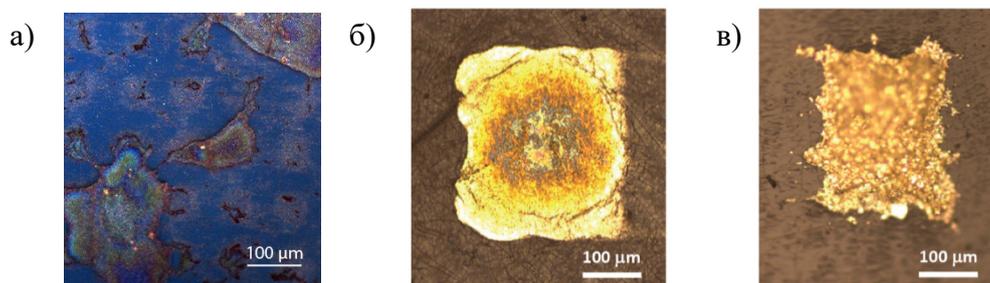


Рисунок 11 – Оптические микрофотографии структур, напечатанных с использованием серебряных наночернил на водной (а, б) и органической (в) основе на немодифицированной (а) и модифицированной МПТС (б, в) поверхности ПДМС [4]

На **рисунке 12а** показаны результаты оценки адгезии проводящих структур на основе водных и органических наночернил к полимерной подложке, модифицированной различными промоутерами адгезии из газовой и жидкой фазы. Исходный ПДМС показывает нулевую адгезию для обоих типов чернил, в то время как модификация из газовой и жидкой фазы позволила добиться 90% и 100%-й адгезии соответственно. Промоутеры, имеющие в своей химической структуре тиольную ($-SH$) группу, сильнее повышают адгезию чернил, чем аминоксодержащие ($-NH_2$). Данный результат может быть объяснен большим сродством серебра к тиольным группам, чем к аминным, за счет образования прочных ковалентных связей в первом случае и комплексообразования во втором случае.

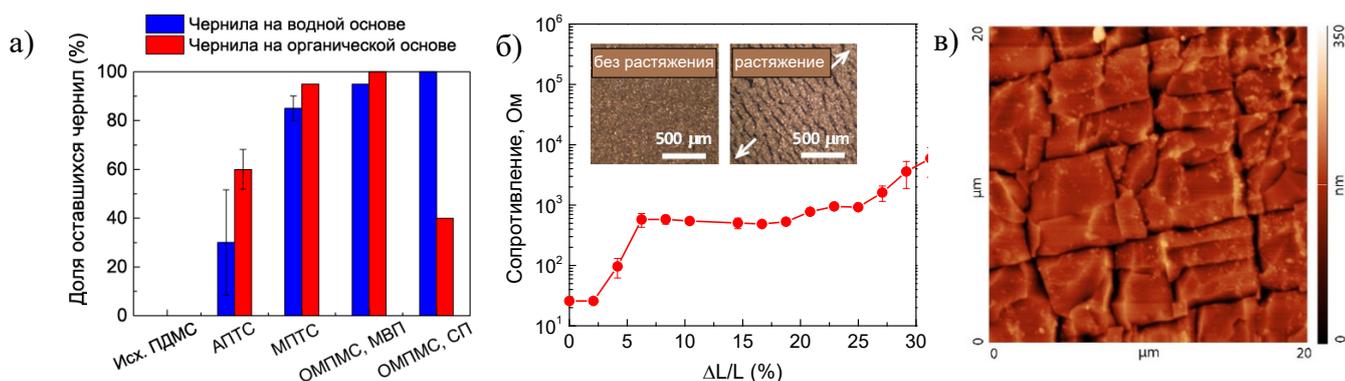


Рисунок 12 – Оценка адгезии чернил методом скотч-теста для различных промоутеров адгезии и методов нанесения (МВП - метод вращающейся подложки, СП – струйная печать) (а), зависимость сопротивления серебряных проводящих структур от относительного удлинения модифицированной МПТС подложки (б), морфология серебряных чернил после растяжения (в)[4,5]

На **рисунке 12б** показана зависимость сопротивления серебряных проводящих структур, напечатанных на модифицированной МПТС подложке ПДМС от относительного удлинения полимера. Электропроводящие свойства чернил сохраняются вплоть до величин относительного растяжения в 30%. В то же время растяжение подложки создает большое количество трещин в проводящей пленке (см. **рисунке 12в**), что существенно увеличивает полное сопротивление. Тем не менее, чернила показали высокую адгезию к подложке и выдержали 1000 циклов растяжения-

сжатия без видимых следов деламинации, что свидетельствует о возможности применения полученных интерфейсных слоев в микросхемах органической электроники, испытывающих умеренные растяжения.

3. Самособирающиеся кремнийорганические барьерные покрытия

Данный раздел посвящен созданию барьерных покрытий для органической электроники на основе молекулярного кремнийорганического силиказоля с помощью растворных методов. Необходимость в создании барьерных покрытий обусловлена проблемой деградации устройств органической электроники, происходящей в том числе за счет чувствительности органических проводников и полупроводников к парам воды и воздействию кислорода.

3.1. Изготовление барьерных слоев и их морфология

Барьерные покрытия изготавливались на основе молекулярного силиказоля, являющегося формой кремнезема, способного находиться в растворенном виде в среде безводного растворителя в виде отдельных наночастиц [Воронина Н. В. *с соавт.*, Российские нанотехнологии. **2008**, 3, (5-6), 77-85]. При осаждении этих частиц на поверхность полимера (например, полиэтиленнафталата (ПЭН)) с последующей выдержкой в парах аммиака наночастицы могут сшиваться с образованием единого слоя нанометровой толщины, что позволяет добиться необходимого баланса между гибкостью покрытия и его барьерными свойствами. В качестве способа нанесения в работе использовались методы осаждения из раствора и вращающейся подложки. С целью повышения адгезии покрытия к полимерной подложке и более равномерного распределения частиц золя по поверхности были использованы методы обработки подложки в плазме или модифицирующим агентом АПТС.

На **рисунке 13** показаны результаты исследования морфологии сформированных покрытий методом АСМ. Для пленок, нанесённых методом осаждения из раствора, было обнаружено, что покрытие состоит из отдельных наночастиц. При этом распределение частиц по размерам было одинаковым для всех образцов и составило 50-100 нм, что близко к значениям, полученным для раствора силиказоля методом малоуглового рентгеновского рассеяния [Патент РФ №2140393 (1999)]. Молекулярный силиказоль, нанесённый методом осаждения из раствора на необработанный полимер (см. **рисунок 13а**) продемонстрировал высокую неоднородность в различных частях подложки с шероховатостью от 70 до 200 нм. При этом наночастицы образовали кластеры размером 1-5 мкм. Последующее сшивание покрытия в аммиаке не увеличило однородности покрытия (**рисунок 13б**).

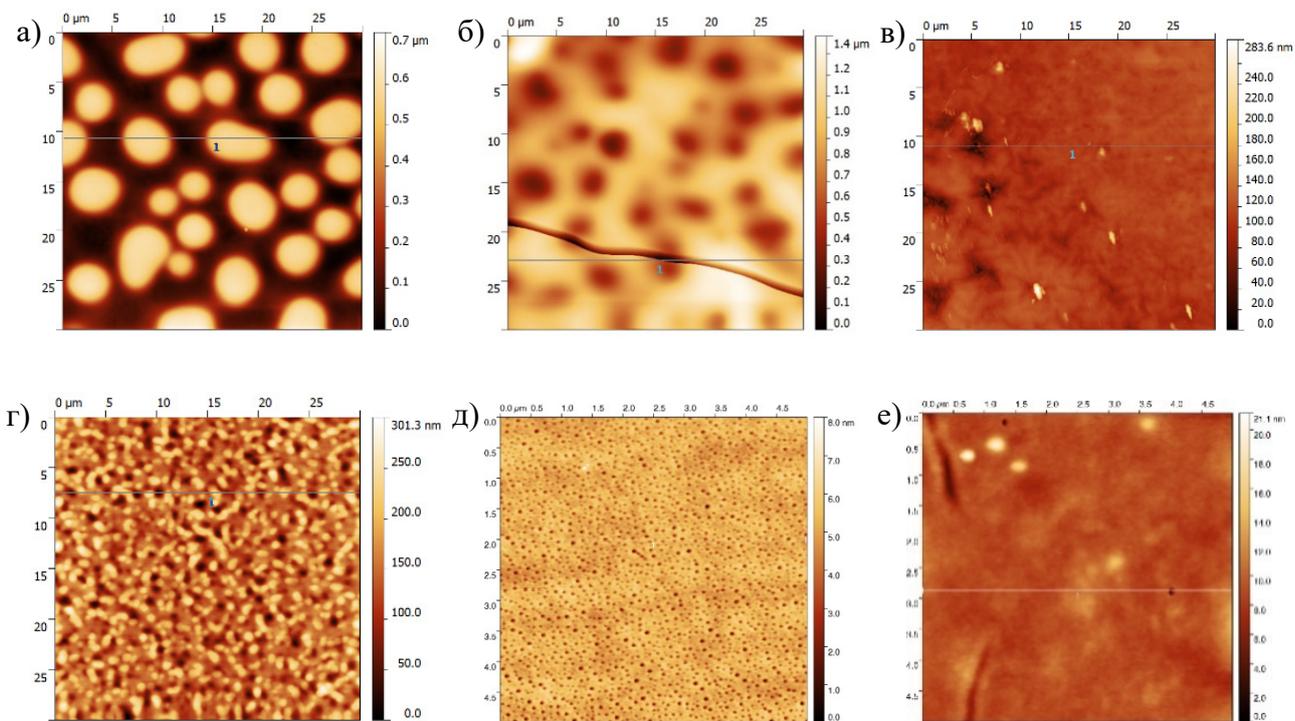


Рисунок 13 – Морфология барьерных покрытий, нанесённых методом осаждения из раствора на необработанную подложку до (а) и после (б) обработки аммиаком, на подложку, обработанную в плазме (в), на подложку, обработанную в АПТС (г); методом вращающейся подложки на АПТС из смеси ТГФ-диглим с долей диглима 0% (д) и 30% (е) [6]

Применение методов предварительной обработки поверхности (плазма и АПТС) позволило добиться макроскопической однородности поверхности, а также низких значений шероховатости, что позволяет ожидать от них высоких барьерных свойств (**рисунок 13в, г**). При этом наиболее однородные пленки образовывались при обработке поверхности полимера АПТС. В результате последующей сшивки силиказоля аммиаком морфология покрытия меняется: видимые по АСМ следы наночастиц исчезают, что свидетельствует о формировании блочного покрытия. При формировании покрытия методом вращающейся подложки получаемые пленки имели высокую плотность пор (**рисунок 13д**), потенциально повышающую их газопроницаемость. Образование пор было связано с быстрой кинетикой испарения растворителя. Использование методики добавления высококипящего растворителя к раствору кремнезема в тетрагидрофуране при изготовлении барьерного покрытия методом вращающейся подложки позволило сбалансировать кинетики испарения растворителя и образования пленки, обеспечив создание однородных покрытий с низкой плотностью пор (**рисунок 13е**).

3.2. Исследование барьерных свойств покрытий

Оценка барьерных свойств полученных покрытий проводилась с помощью оптического кальциевого теста, схема которого показана на **рисунке 14**. Газопроницаемость покрытия была рассчитана из уравнения кинетики окисления кальциевого слоя $N(t) = N_0(1 - S\omega t/m_{H_2O})$, где

$N(t)$ – число молекул кальция в данный момент времени, S – площадь покрытия, m_{H_2O} – масса молекулы воды, t – время, ω – газопроницаемость покрытия.

В таблице 3 приведено сравнение свойств барьерных покрытий на основе силиказолей, полученных различными методами. Газопроницаемость силиказоля, нанесенного на слой АПТС, оказалась практически в 2 раза ниже, чем покрытия с предварительной обработкой в плазме ($2,5 \times 10^{-2}$ г м⁻² день⁻¹ и $4,6 \times 10^{-2}$ г м⁻² день⁻¹ соответственно). Данный результат коррелирует с результатами исследований покрытий методом АСМ, согласно которым слой на подложке с АПТС представляет собой однородную пленку с малым количеством дефектов. Использование высококипящего растворителя (диглима) позволило достичь высокооднородного покрытия с измеренной газопроницаемостью $2,1 \times 10^{-2}$ г м⁻² день⁻¹.

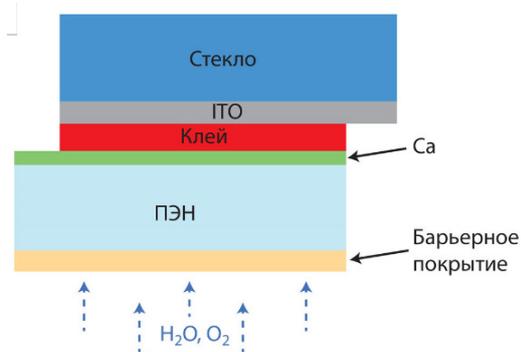


Рисунок 14 – Принципиальная схема испытаний барьерных покрытий методом оптического кальциевого теста

Таблица 3 – Сравнение свойств барьерных покрытий на основе молекулярного силиказоля, полученных различным методами [6]

	Тип покрытия	Шероховатость, нм	Размер наночастиц, нм	Водопроницаемость, г м ⁻² день ⁻¹
	ПЭН	1-2	-	$6,5 \times 10^{-2}$
Метод осаждения из раствора	ПЭН + Золь	70-200	50-100	-
	ПЭН + плазма + Золь	15	50-100	-
	ПЭН + плазма + Золь + NH_3	8	-	$4,6 \times 10^{-2}$
	ПЭН + АПТС + Золь	25	50-100	$2,5 \times 10^{-2}$
	ПЭН + АПТС + Золь + NH_3	50	-	-
Метод вращающейся подложки	ПЭН + плазма + Золь	5	-	-
	ПЭН + АПТС + Золь	1,8	-	-
	ПЭН + АПТС + Золь (диглим)	1,8	-	$2,1 \times 10^{-2}$

Таким образом, разработанный подход позволил изготовить барьерные покрытия с газопроницаемостью порядка 10^{-2} г м⁻² день⁻¹, а наилучшее покрытие, нанесенное методом вращающейся подложки, позволило увеличить время полного окисления кальция в 3 раза. Полученные значения газопроницаемости достаточны для инкапсуляции органических полевых транзисторов. [Encapsulation Nanotechnologies, глава 7 (под ред. V. Mittal), 2013, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, США]

ВЫВОДЫ

1. Впервые решена задача создания при помощи быстрых и технологичных растворных методов эффективных самособирающихся монослойных полупроводниковых, а также интерфейсных и барьерных слоев на основе кремнийорганических олигомеров и полимеров различного строения для устройств органической электроники.
2. Изготовлены самособирающиеся полупроводниковые ЛБ и ЛШ монослои на основе представительного ряда тиофенсодержащих кремнийорганических сопряженных олигомеров с подвижностями носителей заряда до $10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что близко к рекордным значениям, полученным для СМОПТ. Показано, что электрические свойства монослоев на основе реакционно способных хлорсиланов незначительно отличаются от их химически инертных дсилоксановых аналогов, являющихся более перспективными для практического применения. Сделан вывод о непринципиальности наличия ковалентной связи между полупроводниковым слоем и диэлектриком для эффективной работы СМОПТ.
3. Показано, что термодинамические характеристики сопряженного олигомера и его способность образовывать водородные связи с водой определяют морфологию полупроводникового монослоя, влияющую на его электрические свойства, а наличие концевой алифатической группы в составе органического полупроводника является принципиальным фактором для высоких электрических свойств СМОПТ. Выявлено, что подвижности носителей заряда в ЛБ и ЛШ монослоях близки, в то время как соотношение токов включения-выключения выше для ЛБ слоев, при этом отжиг в парах растворителя и предварительная обработка подложки ОДХС могут улучшить электрические свойства СМОПТ на порядок по величине.
4. Создан программно-аппаратный комплекс в полуавтоматическом режиме реализующий алгоритм испытаний транзисторов с произвольной геометрией электродов и осуществляющий объективную оценку их электрических свойств с учетом особенностей органических полупроводников.
5. Методами осаждения из газовой фазы, вращающейся подложки и струйной печати изготовлены интерфейсные слои на основе меркапто- и амино-алкоксисиланов и олигоалкоксисилоксана с адгезией к серебряным чернилам достигающей 100%. Проводящие серебряные структуры, напечатанные на гибких полимерных подложках поверх таких слоев, обладают низким сопротивлением, и сохраняют свои свойства при изгибе и многократных растяжениях подложки.
6. На основе молекулярных силиказолей с помощью растворных методов изготовлены барьерные покрытия для органической электроники, показавшие газопроницаемость порядка $10^{-2} \text{ г м}^{-2} \text{ день}^{-1}$, что позволяет использовать их для инкапсуляции ОПТ.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. Monolayer organic field-effect transistors prepared by Langmuir-Blodgett technique [Text] / A.S. Sizov, E. V. Agina, F. Gholamrezaie [et al.] // Applied Physics Letters. – 2013. – №103. – P. 043310.
2. Easily processable highly ordered Langmuir-Blodgett films of quaterthiophene disiloxane dimer for monolayer organic field-effect transistors [Text] / A. S. Sizov, D. S. Anisimov, E. V. Agina [et al.] // Langmuir. – 2014. – Vol. 30. – №50. – P. 15327–15334.
3. Thiophene-based monolayer OFETs prepared by Langmuir techniques [Text] / E. V. Agina, A. S. Sizov, D. S. Anisimov [et al.] // Proc. of SPIE. – 2015. – № 9568. – P. 95680Z-1.
4. Polymer surface engineering for efficient printing of highly conductive metal nanoparticle inks [Text] / E. V. Agina, A. S. Sizov, M. Y. Yablokov [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – №22. – P. 11755-11764.
5. Direct-write printing of reactive oligomeric alkoxy silanes as an affordable and highly efficient route for promoting local adhesion of silver inks on polymer substrates [Text] / M. N. Kirikova, E. V. Agina, A. A. Bessonov, A. S. Sizov [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2016. – Vol. 4. – №11. – P. 2211-2218.
6. Барьерные покрытия для устройств органической электроники на основе молекулярного силиказоля [Текст] / А.С. Сизов, И.Б. Мешков, М.Ю. Яблоков [и др.] // Российские Нанотехнологии. – 2016. – №9-10. – С. 70-75.
7. Synthesis of organosilicon derivatives of [1]Benzothieno[3,2-b][1]-Benzothiophene for efficient monolayer Langmuir-Blodgett organic field effect transistors [Text] / O. V. Borshchev, A. S. Sizov, E. V. Agina [et al.] // Chem. Comm. – 2017. – Vol. 53. – № 5. – P. 885-888.
8. Программа для ЭВМ «ProbeStation» // А. С. Сизов / Свид. № 2016610108, дата регистрации 11 января 2016 г.
9. Silylated benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene derivatives, method for manufacturing them and electronic devices comprising them / A.A. Bessonov, M.N. Kirikova, E.V. Agina, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, A.S. Sizov // WO/2016/064292 (International Application No.: PCT/RU2014/000789, publication date: 28.04.2016).
10. Luminescent Organic Semiconducting Langmuir Monolayers [Text] / E. V. Agina, A. A. Mannanov, A. S. Sizov [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – №21. – P. 18078-18086.
11. Monolayer oligothiophene field-effect transistors prepared with Langmuir-Blodgett technique / A.S. Sizov, E. V. Agina, O. V. Borshchev [et al.] // European Conference on Molecular Electronics

- 2013: Book of abstracts, 3-7 September 2013, London / Imperial College London. – London, 2013. – P. 176.
12. Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors from Organosilicon Derivatives of Oligothiophenes / Sizov A. S., Agina E. V., Shcherbina M. [et al.] // NANO-2014: Book of abstracts, 13-18 July 2014, / M.: M.V. Lomonosov Moscow State University (MSU). – Moscow, 2014. – P. 29.
 13. Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors from Organosilicon Derivatives of Oligothiophenes / A. S. Sizov, E. V. Agina, M. Shcherbina [et al.] // ICOE – 2014 Book of abstracts, 11-13 July 2014, Modena / University of Modena. – Modena, Italy, 2014. – p. 41 < http://archivio.edunova.it/icoe2014/images/file/ICOE2014_book_of_abstract.pdf>, Access date 01.12.2015.
 14. Langmuir Techniques for Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors / E. V. Agina, A. S. Sizov, D. S. Anisimov [et al.] // IFSOE – 2014 Book of abstracts, 21-26 September 2014, Kostrovo // N.S. Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2014. – P. 30.
 15. Electrical characterization of monolayer field-effect transistors based on Langmuir films / A.S. Sizov, D.S. Anisimov, E.V. Agina [et al.] // DOM-2015: Book of abstracts, 24-30 September. 2015, Yerevan / Yerevan State University. – Yerevan, 2015. – P. 78-79.
 16. Самособирающиеся монослойные полевые транзисторы на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт силоксановых производных сопряженных олигомеров / Сизов А.С., Анисимов Д.С., Агина Е.В [и др.] // V Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров: материалы международной шк.-конф., 1 - 6 июня 2015 г., г. Волгоград / Институт проблем химической физики РАН. – г. Черноголовка, 2015. – С. 113.
 17. Self-assembled monolayer field-effect transistors based on Langmuir films of organosilicon-containing of conjugated oligomers / A.S. Sizov, D.S. Anisimov, E.V. Agina [et al.] // IFSOE– 2015: Book of abstracts, 20-25 September 2015, Kostrovo // N.S. Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2015. – P. 41.
 18. The effect of chemical structure and deposition technique on the performance of Langmuir monolayer field-effect transistors from conjugated thiophene-based oligomers / A.S. Sizov, E. V. Agina, O. V. Borshchev [et al.] // International Conference on Organic Electronics 2016: Book of abstracts, 13-15 June 2016, Bratislava / Slovak University of Technology in Bratislava. – Bratislava, 2016. – P. 73.
 19. Electrical characterization of self-assembled monolayer field-effect transistors based on Langmuir films of organosilicon conjugated oligomers / A. S. Sizov, D. S. Anisimov, E. V. Agina [et al.] // IFSOE – 2016: Book of abstracts, 18-23 September 2016, Kostrovo // N.S. Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2016. – P. 103.