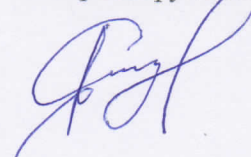


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



СИЗОВ АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**САМОСОБИРАЮЩИЕСЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СЛОИ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
к.х.н. Агина Е.В.

Москва
2017 г.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Самособирающиеся полупроводниковые монослои (ССПМ).....	10
1.1.1 Общие сведения об органических полевых транзисторах	11
1.1.2 Расчет ключевых параметров ОПТ	13
1.1.3 Выбор материалов для ОПТ	18
1.1.4 ОПТ на основе самособирающихся полупроводниковых монослоев	32
1.2 Самособирающиеся интерфейсные слои (СИС)	49
1.2.1 СИС, смещающие пороговое напряжение открытия ОПТ	49
1.2.2 СИС, влияющие на плотность электронных состояний в канале ОПТ	53
1.2.3 СИС для модификации работы выхода проводников	56
1.2.4 СИС в качестве подзатворных диэлектриков ОПТ.....	57
1.2.5 СИС в качестве промоутеров адгезии	60
1.3 Самособирающиеся барьерные покрытия для органической электроники	64
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	70
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	72
2.1 Инструментальные методы	72
2.1.1 Методы исследования морфологии тонких пленок.....	72
2.1.2 Измерение полупроводниковых свойств	72
2.1.3 Рентгеноструктурный анализ	73
2.1.4 Молекулярное моделирование.....	73
2.1.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	73
2.1.6 Измерение квантового выхода, спектров и кинетик фотолюминесценции.....	74
2.1.7 Измерение контактного угла смачивания и расчет поверхностной энергии	74
2.1.8 Оценка адгезии серебряных проводящих структур к подложке	74
2.1.9 Электромеханические испытания.....	74
2.1.10 Плазменная обработка поверхности.....	75
2.1.11 Измерение газопроницаемости методом оптического калиевого теста	75
2.2 Исходные соединения, материалы и растворители	76

2.3	Методика изготовления самособирающихся полупроводниковых монослоев и полевых транзисторов на их основе	78
2.3.1	Изготовление и предварительная обработка подложек для СМОПТ	78
2.3.2	Изготовление самособирающихся полупроводниковых монослоев.....	78
2.4	Методика изготовления самособирающихся интерфейсных слоев и печати на них проводящих структур	79
2.4.1	Формирование интерфейсных слоев из газовой фазы.....	79
2.4.2	Формирование интерфейсных слоев из жидкой фазы.....	79
2.4.3	Печать проводящих структур.....	80
2.5	Методика изготовления самособирающихся барьерных покрытий	80
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....		81
3.1	Самособирающиеся кремнийорганические полупроводниковые монослои	81
3.1.1	Изготовление полупроводниковых монослоев и СМОПТ на их основе	81
3.1.2	Морфология и структура полупроводниковых монослоев.....	98
3.1.3	Зависимость полупроводниковых свойств от химического строения олигомера, метода изготовления слоя и его морфологии	113
3.2	Самособирающиеся кремнийорганические интерфейсные слои (СИС)	118
3.2.1	Изготовление и характеристика СИС	118
3.2.2	Свойства интерфейсных слоев.....	126
3.3	Самособирающиеся кремнийорганические барьерные покрытия	132
3.3.1	Изготовление барьерных слоев и их морфология.....	132
3.3.2	Исследование барьерных свойств покрытий.....	137
ВЫВОДЫ		140
БЛАГОДАРНОСТИ		141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		142

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ОПТ – органический полевой транзистор

ТПТ – тонкопленочный полевой транзистор

МДП-транзистор – «металл-диэлектрик-полупроводник»-транзистор

MISFET – metal-insulator-semiconductor field-effect transistor

MESFET – metal-semiconductor field-effect transistor

TFT – thin film transistor

ЖК-дисплей – жидкокристаллический дисплей

ВАХ – вольтамперная характеристика

ССМ – самособирающийся монослой

ССПМ – самособирающийся полупроводниковый монослой

СМОПТ – самособирающийся монослойный органический полевой транзистор

ОСИД – органический светоизлучающий диод

ОСИТ – органический светоизлучающий транзистор

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ИТО – оксид индия-олова

PEDOT:PSS – комплекс полиэтилендиокситиофен : полистирол-сульфоокислота

ЛБ – метод Ленгмюра-Блоджетт

ЛШ – метод Ленгмюра-Шеффера

СИС – самособирающийся интерфейсный слой

МВП – метод вращающейся подложки

СП – струйная печать

КУС – контактный угол смачивания

СЭП – свободная энергия поверхности

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Самосборка (self-assembly) - спонтанный процесс формирования упорядоченных структур из отдельных компонентов, происходящий независимо от внешнего воздействия и регулирующийся путем дизайна исходных компонент. [1] Упомянутое понятие имеет большое количество определений [2] и в общем случае включает в себя широкий диапазон явлений. Стоит различать самосборку и самоорганизацию (self-organization) – спонтанное формирование при определенных условиях супрамолекулярных структур, имеющих более высокий иерархический уровень организации, чем наблюдавшийся в исходной системе, самопроизвольно или за счет электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий, водородных связей, а также эффектов среды (сольвофобных взаимодействий). [3] Таким образом, «самоорганизация» является частным случаем «самосборки». В качестве примеров самосборки можно привести процессы образования атомов из элементарных частиц, образование двойного липидного слоя в водной среде, а также формирование галактик из звезд. Примерами самоорганизации являются процессы образования молекулярных кристаллов, а также процесс спонтанного сворачивания полипептидной цепи с образованием третичной структуры белка.

Органическая электроника – бурно развивающаяся область науки, находящаяся на стыке химии, физики и наук о материалах. Использование материалов на основе органических соединений открывает перспективы создания инновационных оптоэлектронных устройств, отличительными особенностями которых являются низкая стоимость, легкость, гибкость и прозрачность. В органической электронике процессы самосборки широко используются для создания функциональных слоев для различных типов устройств. Это связано с тем, что применение традиционных для электронной промышленности энергозатратных процессов производства, таких как плазменная обработка, ионное напыление, или химическое осаждение из газовой фазы, в органической электронике затруднено. Во-первых, использование этих 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. Важной задачей органической электроники является поиск новых материалов и методов их переработки, которые в совокупности позволяют создавать электронные устройства нового поколения при помощи исключительно растворных методов.

Полимерные и олигомерные кремнийорганические соединения являются перспективными материалами для использования в устройствах 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. Богатство и универсальность развитых к настоящему моменту методов кремнийорганического синтеза открывают возможность исследования широкого набора новых материалов, которые обладают полупроводниковыми, интерфейсными и барьерными свойствами, а также могут формировать тонкие пленки при помощи быстрых и технологичных растворных методов.

Настоящая диссертационная работа посвящена решению задачи создания активных слоев для устройств органической электроники на основе кремнийорганических олигомеров и полимеров при помощи недорогих и технологичных растворных методов, а также установлению взаимосвязи «структура-свойства» для исследованных соединений и слоев на их основе.

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 сформулированы следующие **задачи**:

1. Создание самособирающихся монослойных органических полевых транзисторов (СМОПТ) на основе кремнийорганических производных олиготиофенов, бензотиенобензотиофенов и бисфенилбитиофенов.
2. Создание адгезионных слоев на основе amino- и меркаптоалкоксисиланов, а также олигомеркаптоалкоксисилоксана для печати серебряных проводящих контактов и проводящих дорожек на гибких полимерных подложках.
3. Создание барьерных покрытий на основе полимерного кремнийорганического силиказоля.
4. Установление влияния химического строения использованных кремнийорганических материалов, методов формирования функциональных слоев на их основе, а также способов предварительной обработки подложки на физические и физико-химические свойства получаемых слоев, а именно электрические и адгезионные свойства, а также влагопроницаемость.

Научная новизна. 1) Впервые показана возможность создания функциональных (полупроводниковых, адгезионных и барьерных) слоев для устройств органической электроники на основе кремнийорганических олигомеров и полимеров с использованием быстрых и технологичных растворных методов. 2) Впервые установлена взаимосвязь между термодинамическими характеристиками сопряженного фрагмента олигомера, морфологией 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.

Апробация результатов. 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:

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.

Результаты работы представлены на 9 международных конференциях:

1. 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.
2. 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.

3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Самособирающиеся монослойные полевые транзисторы на основе пленок Ленгмюра-Блоджетт силоксановых производных сопряженных олигомеров / Сизов А.С., Анисимов Д.С., Агина Е.В [и д.р.] // 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Самособирающиеся полупроводниковые, интерфейсные и барьерные слои в органической электронике

1.1 Самособирающиеся полупроводниковые монослои (ССПМ)

Полупроводниковые материалы, такие как кристаллический и аморфный кремний, германий, арсенид галлия, играют важную роль в современной электронике. Ширина запрещенной зоны для этих материалов обычно находится в диапазоне $1 \div 2$ эВ, то есть меньше, чем у диэлектриков, но больше, чем у проводников. Этот факт позволяет варьировать электрическое сопротивление полупроводников на порядки по величине путем внешнего воздействия. В начале 60-х годов XX века было показано, [4, 5] что органические кристаллы также могут проявлять полупроводниковые свойства при инжекции носителей заряда с электродов, либо путем фотовозбуждения. Стоит отметить, что в традиционном смысле такие соединения являются диэлектриками, поскольку для них ширина запрещенной зоны достаточно велика и обычно лежит в диапазоне $2,4 \div 4$ эВ. Несмотря на это, в литературе широко применяется термин «органический полупроводник», означающий органическое вещество, способное проявлять полупроводниковые свойства.

Одним из основных устройств органической электроники является органический полевой транзистор (ОПТ). Транспорт заряда в ОПТ происходит в полупроводниковой пленке, а значения тока могут меняться на порядки по величине за счет приложения внешнего напряжения на электрод Затвор. Экспериментально показано, что толщина токонесущего слоя в ОПТ составляет 3-5 нм, что соответствует 1-2 монослоям олигомеров. [6, 7] При этом ключевую роль играет нижний слой, находящийся на границе с диэлектриком, а следующий за ним служит в качестве вспомогательного и способствует переносу заряда в областях, содержащих дефекты нижнего слоя. Таким образом, моно- и бислойные органические полевые транзисторы представляют особый интерес [8, 9], поскольку открывают перспективу существенного сокращения расхода полупроводникового материала, без потери его электрических свойств.

Раздел литературного обзора, посвященный SSPM, состоит из 4 частей. В первой части описаны общие сведения об органических полевых транзисторах, т.к. SSPM используются преимущественно в устройствах этого типа. Во второй части приведены отличительные особенности ОПТ с точки зрения расчёта их ключевых параметров, таких как подвижность носителей заряда или пороговое напряжение открытия. В третьей части перечислены известные из литературы наиболее перспективные классы органических полупроводников. В

заклучительной, четвертной части, описаны известные к настоящему моменту классы функциональных олигомеров, способных формировать ССПМ.

1.1.1 Общие сведения об органических полевых транзисторах

Органический полевой транзистор (ОПТ) – электронное устройство, состоящее из электродов Сток, Исток и Затвор, подзатворного диэлектрика и органического полупроводника (см. **рисунок 1**). Архитектура такого устройства аналогична архитектуре тонкопленочного транзистора (ТПТ, TFT – Thin film transistor), впервые предложенного в 1962 г. [10] На сегодняшний день подобные устройства такой геометрии широко применяются для создания цифровых оптоэлектронных устройств относительно больших размеров, такие как жидкокристаллические дисплеи (ЖК-дисплеи) с управляющими транзисторами на основе аморфного кремния. Архитектура ТПТ оптимизирована для работы с полупроводниковыми материалами с низкой проводимостью, поскольку электроды сток и исток напрямую соединены с полупроводником посредством омического контакта. В отличие от двух других распространённых архитектур полевых транзисторов – МДП-транзистора (MISFET = metal-insulator-semiconductor field-effect transistor) и полевого транзистора с барьером Шоттки (MESFET = metal-semiconductor field-effect transistor), – ТПТ транзисторы не имеют обедненной области, отделяющей устройство от остальной части подложки. При этом низкий ток в закрытом состоянии транзистора обеспечивается исключительно низкой проводимостью полупроводникового слоя. Другой важной особенностью тонкопленочных транзисторов является тот факт, что они работают в режиме насыщения, а не в режиме инверсии.



Рисунок 1 – Схема устройства органического полевого транзистора

В конце 90-х годов было показано, что развитая теория работы неорганических МДП-транзисторов может быть применена к ОПТ. [11] При этом уравнения, используемые для описания ВАХ транзисторов, выглядят следующим образом. В линейном режиме:

$$I_{SD} = \frac{W}{L} \mu C (V_G - V_T) V_{SD} \quad (1)$$

а в режиме насыщения:

$$I_{SD} = \frac{W}{2L} \mu C (V_G - V_T)^2 \quad (2)$$

В представленных выражениях I_{SD} и V_{SD} – ток и напряжение между истоком и стоком, V_G – напряжение затвора, V_T – пороговое напряжение, при котором начинает расти ток, C – емкость единицы площади диэлектрика, W и L – ширина и длина проводящего канала соответственно. В ОПТ заряды мигрируют внутри узкого канала (не больше нескольких нм в высоту) на поверхности между органическим полупроводником и диэлектриком. [12] Основными параметрами, извлекаемыми из электрических характеристик ОПТ, являются подвижность μ , соотношения токов включения/выключения ($I_{on/off}$), пороговое напряжение включения (V_T) и предпороговый наклон ($\partial V_G/\partial I_{DS}$). Подвижность определяется как дрейфовая скорость, которую приобретает элементарный заряд при движении в электрическом поле величиной 1 В м^{-1} . Соотношение токов включения/выключения (разница токов между истоком и стоком транзистора в его открытом и закрытом состоянии) определяется большим количеством факторов: максимальной величиной тока в открытом состоянии, зависящей от подвижности носителей заряда, размерами устройства, а также рабочими напряжениями. Малые токи в закрытом состоянии ($< 10^{-11} \text{ А}$) обеспечиваются в первую очередь высокой химической чистотой органического полупроводника, а также его стабильностью при нормальных условиях. [13] Пороговое напряжение включения – это напряжение, при котором, транзистор переходит из закрытого состояния в открытое. Предпороговый наклон обычно измеряется в вольтах на декаду и показывает на сколько вольт нужно изменить напряжение на затворе ОПТ, чтобы величина тока изменилась в 10 раз.

Для оценки ключевых параметров органических полевых транзисторов получают зависимость тока от напряжения на электроде Сток (выходная характеристика) и зависимость тока от напряжения на Затворе (передаточная характеристика). На **рисунке 2** показаны типичные электрические характеристики транзистора p-типа, то есть транзистора, для которого основными носителями заряда в слое полупроводника являются дырки. На серии выходных кривых (см. **рисунок 2а**) хорошо различим линейный режим работы транзистора в области $V_{SD} < V_G - V_T$, при котором ток линейно зависит от напряжения V_{SD} . При определенной величине тока его зависимость от напряжения насыщается, что соответствует переходу в режим насыщения $V_{SD} > V_G - V_T$. На **рисунке 2б** показана типичная передаточная характеристика ОПТ, на которой также различимы упомянутые режимы работы транзистора в указанных диапазонах рабочих напряжений. При этом линейный режим работы ОПТ на передаточной характеристике имеет место при максимальных по модулю величинах V_G . Авторы работы [14] отмечали, что именно в этом режиме удастся получить наиболее достоверные величины подвижности носителей заряда.

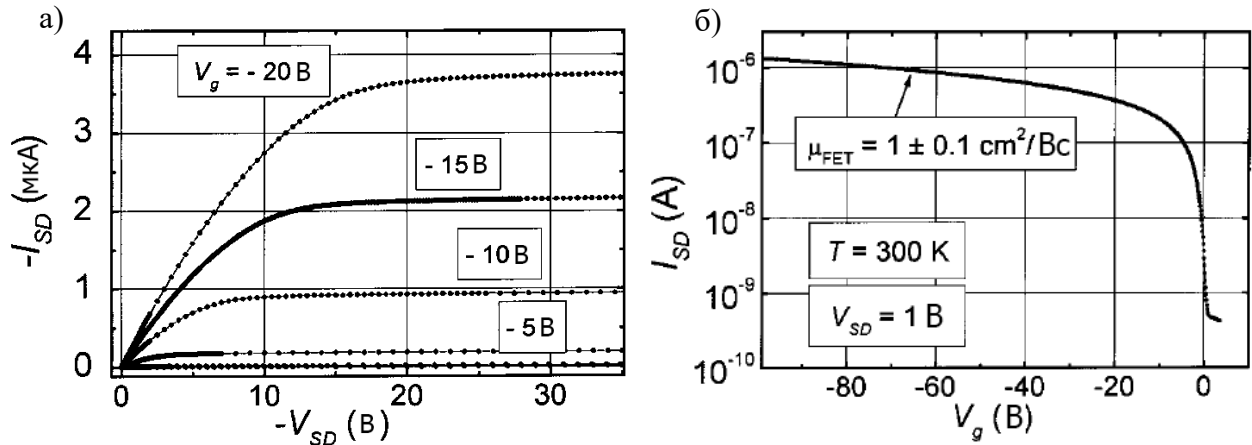


Рисунок 2 – Типичные выходные (а) и передаточные (б) характеристики ОПТ на основе монокристаллического рубрена [14]

1.1.2 Расчет ключевых параметров ОПТ

В современной научной литературе выражения (1) и (2) широко применяются для вычисления ключевых характеристик ОПТ, а именно подвижности носителей заряда и порогового напряжения открытия. Тем не менее, стоит отметить, что данные выражения получены для архитектуры МДП-транзисторов, и их перенос на ТПТ структуру с органическим полупроводником подразумевает ряд дополнительных предположений, не всегда выполняющихся в случае ОПТ. По этой причине вопрос выбора корректного режима испытаний ОПТ и расчета его ключевых параметров становится крайне актуальным.

Пороговое напряжение открытия определяется для МДП-транзисторов как величина напряжения на затворе, при которой происходит переход в режим инверсии и образуется проводящий канал между электродами сток и исток. [11] На языке теории твердого тела пороговое напряжение означает напряжение на затворе, при котором уровень Ферми на границе полупроводник-диэлектрик находится в середине запрещенной зоны полупроводника. В ТПТ транзисторах (к которым относятся органические транзисторы) электроды сток и исток имеют омический контакт с полупроводником, а устройство работает в режиме насыщения. Исходя из этих соображений, пороговое напряжение в ОПТ транзисторах должно отсутствовать. [15] Однако в эксперименте пороговое напряжение все же отлично от нуля. Это явление хорошо известно для ТПТ на основе аморфного кремния, где оно объясняется зависимостью подвижности носителей заряда от напряжения на затворе. Поскольку в запрещенной зоне аморфного кремния имеется высокая плотность локализованных состояний, то при небольших напряжениях на затворе транспорт заряда реализуется по прыжковому механизму между этими локализованными состояниями и характеризуется низкой подвижностью. При увеличении напряжения на затворе такие состояния заполняются и дальнейший транспорт характеризуется зонной проводимостью с высокой подвижностью. В этом случае пороговое напряжение определяется как напряжение

перехода из прыжкового режима транспорта заряда в зонный. Для органических транзисторов ситуация несколько более сложная: во-первых, подвижность носителей заряда сильно зависит от величины электрического поля, что связано с механизмом транспорта заряда в органических полупроводниках. Во-вторых, измеряемое в эксперименте ненулевое пороговое напряжение имеет отличную от МДП-транзисторов физическую интерпретацию и связано с наличием в канале транзистора объемного заряда (допированием органического полупроводника при нормальных условиях). По указанным причинам применение формул (1) и (2) для расчёта подвижности носителей заряда и интерпретация получаемых в эксперименте значений порогового напряжения могут быть ограничены. [11]

В работе коллектива профессора Horowitz [16] построена модель ОПТ, работающего в режиме насыщения носителями заряда. Авторы вводят понятие нулевого напряжения V_0 , определяемого через плотность носителей заряда в отсутствии приложенных напряжений:

$$V_0 = \pm \frac{qn_0d_s}{c} + V_{fb} \quad (3)$$

где q – элементарный заряд, n_0 – плотность носителей заряда в отсутствии приложенных напряжений, d_s – толщина полупроводникового слоя, а V_{fb} – т.н. потенциал плоских зон, учитывающий разность работ выхода между полупроводником и затвором. На практике последним слагаемым зачастую пренебрегают. Знак V_0 определяется типом основных носителей заряда в полупроводнике: знак «+» соответствует дыркам, а знак «-» – электронам. Используя данную модель в предположении слабой зависимости подвижностей носителей заряда от электрического поля и равенстве плотностей свободных и локализованных зарядов в органическом полупроводнике, авторы получили теоретические зависимости, описывающие ВАХ ОПТ в линейном режиме:

$$I_{SD} = \frac{W}{L} \mu C \left[(V_G - V_0) V_{SD} - \frac{V_d^2}{2} \right] \quad (4)$$

и в режиме насыщения:

$$I_{SD} = \frac{W}{2L} \mu C (V_G - V_0)^2. \quad (5)$$

По своему виду формулы (4) и (5) напоминают выражения (1) и (2), однако в случае ОПТ вместо V_T стоит величина V_0 , имеющая другой физический смысл. Тем не менее, для соотнесения результатов данной работы с публикуемыми научным сообществом статьями, в диссертационной работе (кроме данного раздела) будет использоваться обозначение V_T .

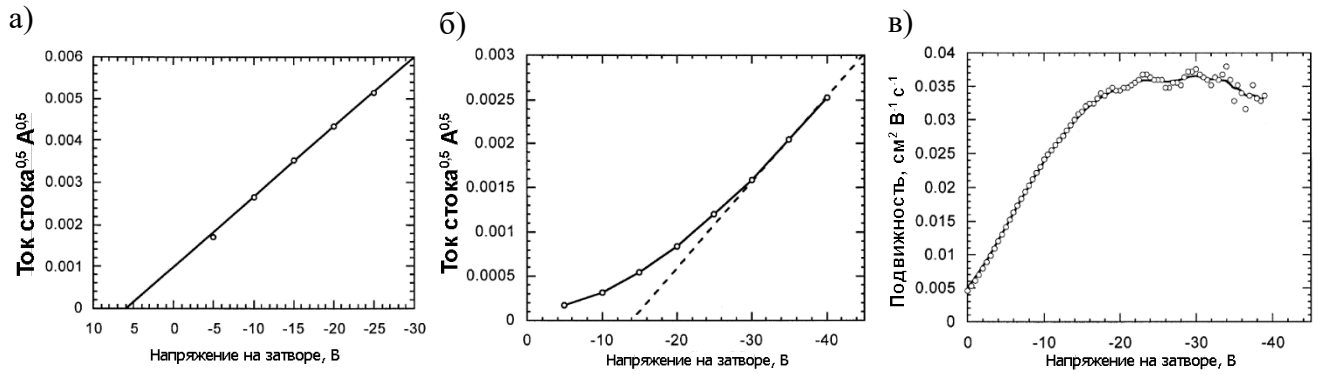


Рисунок 3 – Зависимость корня из тока от напряжения на затворе для ОПТ на основе дигексилсекситиофена при выдержке устройства в воздушной атмосфере (а) и в вакууме (б), а также зависимость подвижности носителей заряда от напряжения на затворе (в) [16]

Для иллюстрации предложенной модели в статье [16] были изучены транзисторы на основе дигексилсекситиофена (ДН6Т), термически напыленного на слой полиметилметакрилата (ПММА), использованного в качестве подзатворного диэлектрика. Были сравнены электрические свойства органических транзисторов при н.у. с их аналогами, которые хранились и испытывались в вакууме. На **рисунке 3а** построена зависимость корня из тока от напряжения на затворе транзистора при н.у. Данная кривая хорошо описывается линейной зависимостью, как предсказывает формула (5), что позволило рассчитать подвижность носителей заряда $0,056 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и величину $V_0 = +5,9 \text{ В}$. Важно, что знак величины V_0 соответствует основному типу носителей заряда в дигексилсекситиофене – дыркам. При этом рассчитанная при $V_g = 0$ величина проводимости составила $0,001 \text{ См/см}$. Аналогичная зависимость, полученная для устройства в условиях вакуума показана на **рисунке 3б**. Форма кривой не соответствует линейной зависимости, а при аппроксимации прямой по трем точкам при максимальных напряжениях на затворе параметры ОПТ имеют значения $0,037 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $V_0 = -13,9 \text{ В}$, а проводимость была очень низкой и составила $10^{-6} \text{ См см}^{-1}$. Полученное напряжение V_0 по знаку не соответствует формуле (3), а его абсолютное значение не коррелирует с низкой проводимостью. Авторы отметили, что большинство реальных ОПТ ведут себя именно как устройства второго типа, то есть демонстрируют нелинейную зависимость корня из тока от напряжения на затворе, что делает неоднозначным расчёт ключевых параметров ОПТ. Для разрешения данной проблемы авторы получили зависимость подвижности носителей заряда от напряжения на затворе. Такая зависимость демонстрирует линейный рост при малых напряжениях и насыщение при высоких напряжениях. Таким образом, авторами был сделан вывод о том, что измеряемая величина порогового напряжения открытия в ОПТ определяется не плотностью носителей заряда в отсутствие приложенных напряжений (величиной V_0), а зависимостью подвижности от величины

электрического поля. Вероятная физическая причина такой зависимости – прыжковый механизм транспорта заряда в органических полупроводниках.

В работе [17] изучалась зависимость подвижности носителей заряда от напряжения на затворе ОПТ для линейных олиготиофенов с различной длиной сопряжения (4, 6 и 8 тиофеновых колец). Такая зависимость была обнаружена для всех изученных соединений. Для корректной оценки подвижности в ОПТ авторами работы [17] было предложено использование численного дифференцирования формулы (4). На практике для расчёта ключевых параметров измерялась передаточная характеристика устройства при малом напряжении на электроде сток (в линейном режиме). Такой подход обеспечивал наиболее постоянное распределение плотности носителей заряда в канале транзистора.

Помимо подвижности носителей заряда, авторы работы [17] изучали влияние контактных сопротивлений ОПТ, возникающих на границе полупроводник-электрод на электрические свойства устройства. Отмечалось существенное влияние контактных сопротивлений на измеряемые характеристики устройства. Учет контактных эффектов может быть проведен посредством введения в формулу (4) дополнительного слагаемого:

$$I_{SD} = \frac{W}{L} \mu C (V_G - V_0) (V_{SD} - I_{SD} R_S), \quad (6)$$

где $I_{SD} R_S$ – падение напряжения на контактном сопротивлении. Авторы отмечали, что природа возникновения контактных эффектов не может быть определена однозначно и требует дополнительных исследований. Ими было отмечено две возможные причины этого эффекта: разница между уровнем Ферми электродов и ВЗМО органического полупроводника и возникающий, как следствие, инжекционный барьер, либо диффузия золота в слой полупроводника в процессе напыления электродов. Тем не менее, учет вклада контактных эффектов необходим при оценке электрических свойств ОПТ, поскольку приводит к существенной поправке к значениям измеряемой подвижности носителей заряда. На **рисунке 4а** показаны расчётные значения величины полного контактного сопротивления в зависимости от напряжения на затворе при двух различных нулевых напряжениях V_0 (в данном случае параметр V_0 подбирался эмпирически). Данные зависимости имеют характер насыщения, а величина контактного сопротивления увеличивается с ростом напряжения на затворе. При этом максимальные значения контактного сопротивления одинаковы при различных V_0 , что соответствовало теоретической зависимости для контактного сопротивления:

$$R_S = \frac{1}{g_d} - \frac{L}{W \mu C (V_G - V_0)}, \quad (7)$$

Где $g_d = I_{SD}/V_{SD}$ – т.н. крутизна характеристики прямой передачи.

На **рисунке 4б** показана зависимость подвижности носителей заряда от напряжения на затворе до (белые точки) и после (черные точки) учета поправки, связанной с пороговым

напряжением. Эффект контактного сопротивления существенно сказывается при высоких напряжениях, где для зависимости без учета коррекции наблюдалось насыщение подвижности носителей заряда. В то же время, при учете поправки подвижность демонстрировала линейную зависимость от напряжения на затворе. Такая зависимость наблюдалась ранее для олиготиофенов [18] и пентацена [19], однако в данной работе впервые показано, что насыщение подвижности происходит вследствие наличия контактных эффектов.

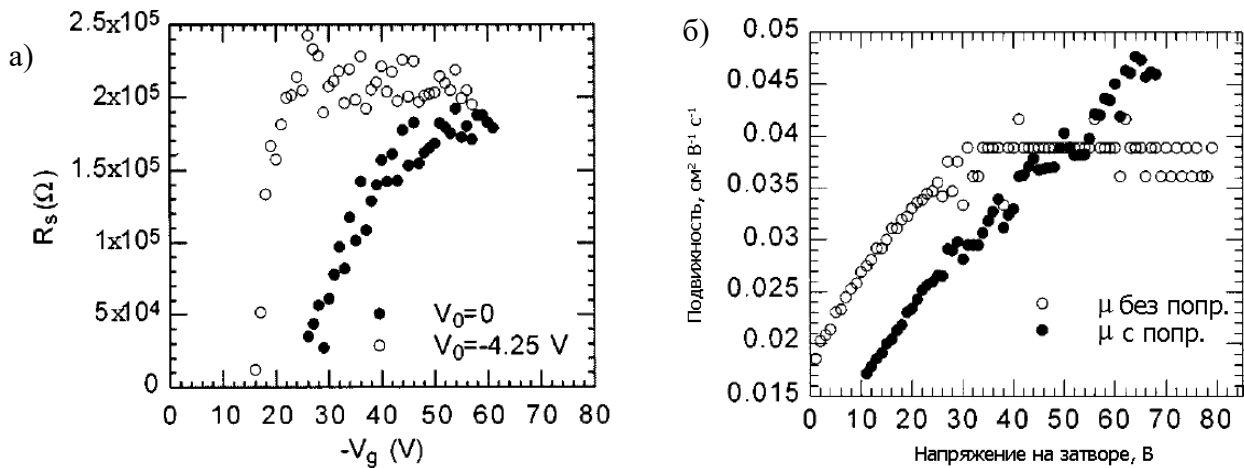


Рисунок 4 – Зависимость контактного сопротивления ОПТ на основе октителиофена (8Т) от величины напряжения на затворе (а) и зависимость величины подвижности носителей заряда от напряжения на затворе без учета контактных эффектов (бел.) и с их учетом (черн.) [17]

Резюмируя данный раздел, стоит сказать, что применение выражений (1) и (2), исходно полученных для МДТ-транзисторов, ограничено. Тем не менее, проанализировав описанные литературные данные, можно сформулировать следующий алгоритм корректной оценки электрических свойств ОПТ, использующий выражения (1) и (2):[20]

1. Изготовить несколько устройств на основе аналогичных полупроводниковых пленок с различными длинами каналов;
2. Для каждого устройства измерить передаточную характеристику при малых напряжениях на затворе (в линейном режиме).
3. Построить зависимость полного сопротивления (сопротивление канала + контактное сопротивление) от длины канала при различных напряжениях на затворе и аппроксимировать полученные данные теоретической зависимостью (7).
4. Рассчитать истинную проводимость канала ОПТ из наклона кривых.
5. Рассчитать величины подвижности носителей заряда и порогового напряжения.

Важно отметить, что данный подход подразумевает абсолютную однородность и изотропность полупроводника и не включает в себя учет влияния доменных границ полупроводниковой пленки. При наличии у пленки доменной структуры алгоритм извлечения

ключевых характеристик может существенно усложниться. В частном случае дискообразных доменов, а также отсутствующих контактных сопротивлений между доменами и на границе домен-электрод такой анализ был проведен в работе [21] и будет детально описан в разделе, посвященном ОПТ на основе ССПМ.

1.1.3 Выбор материалов для ОПТ

Олиготиофены

Олиготиофены являются перспективным классом соединений для применений в качестве полупроводникового слоя в ОПТ благодаря высокой подвижности носителей заряда, хорошей термической и термоокислительной стабильности, а также воспроизводимости электрических характеристик. В статье Halik с соавт. [22] описаны транзисторы на основе бизамещенных α, α' -олиготиофенов с различной длиной сопряжения в конфигурации с нижними электродами нижним затвором (см. **рисунок 5а**) и верхними электродами нижним затвором (см. **рисунок 5б**). Пленки кватро-, квинке- и секситиофена наносились с помощью термического напыления на предварительно заготовленную структурированную подложку. Было установлено, что для всех изученных соединений наилучшие электрические характеристики демонстрируют транзисторы в топологии с нижними электродами. Авторы объясняли это большим сопротивлением на границе полупроводник – электрод, образующимся при нанесении электродов поверх полупроводника. Типичная передаточная характеристика ОПТ на основе производного секситиофена (см. **рисунок 5в**) имеет вид характерный для органических полевых транзисторов р-типа (см. **рисунок 5г**). Для данного соединения удалось получить максимальную подвижность носителей заряда $0,5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, предпороговый наклон $3,1 \text{ В/декада}$ и соотношение токов включения-выключения 10^5 . Более высокие подвижности носителей заряда, превосходящие значения известные ранее для олиготиофенов, авторы работы объясняли высокой гладкостью использованного ими диэлектрика поли-4-винилфенола с шершавостью поверхности около 7 \AA . Авторы также продемонстрировали успешную работы несложных цифровых схем на основе органических транзисторов, таких как инвертер и пятиступенчатый осциллятор, имеющим низкую задержку сигнала 30 мкс на ступень.

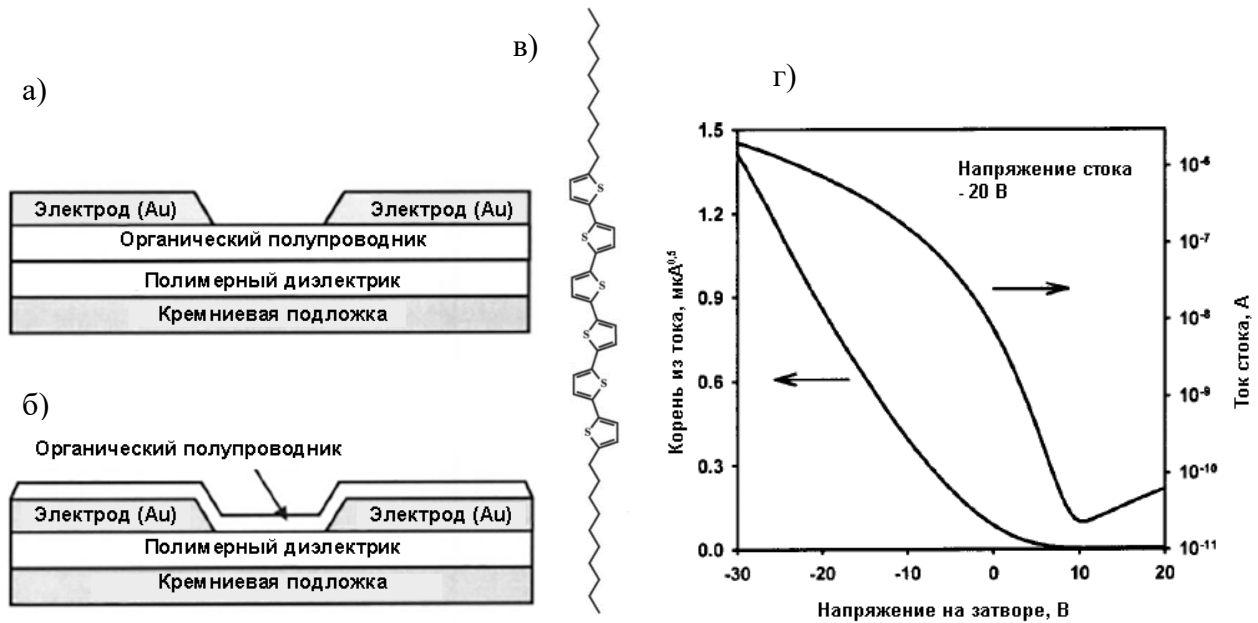


Рисунок 5 – Схематическое изображение конфигурации транзисторов: нижний затвор верхние контакты (а), нижний затвор нижние контакты (б); структурная формула исследованного в работе α, α' -дидецилсексителиофена (в); типичная передаточная характеристика ОПТ на его основе (г) [22]

В другой работе того же коллектива авторов [23] изучалась взаимосвязь между молекулярным строением и электрическими свойствами ОПТ на основе ряда α, α' -олиготиофенов с различными длинами сопряженного фрагмента и симметричных алифатических заместителей (см. **рисунок 6а**). Исследованные конфигурации транзисторов соответствовали тем, что были описаны в предыдущей работе. Было установлено, что в топологии с верхними контактами длина сопряженного фрагмента относительно слабо влияет на электрические свойства ОПТ, в то время как длина алкильных заместителей является определяющим фактом для эффективной работы транзисторов. Авторы объясняли данный факт следующим образом: длинные алкильные цепи создают барьер для инжекции носителей заряда и уменьшают измеряемую подвижность. В топологии с нижними контактами ни длина сопряженного фрагмента, ни длина алкильных заместителей практически не влияют на электрические свойства. Максимальная подвижность носителей заряда была получена для устройств на основе соединений с короткими заместителями и составила $1,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, что явилось рекордом для органических полевых транзисторов на основе полупроводников, отличных от пентацена. Важно отметить, что в случае обеих конфигураций незамещенный сексителиофен демонстрировал минимальную подвижность носителей заряда, что объяснялось важностью алкильных заместителей для оптимальной молекулярной упаковки полупроводника и обеспечения эффективного $\pi - \pi$ взаимодействия.

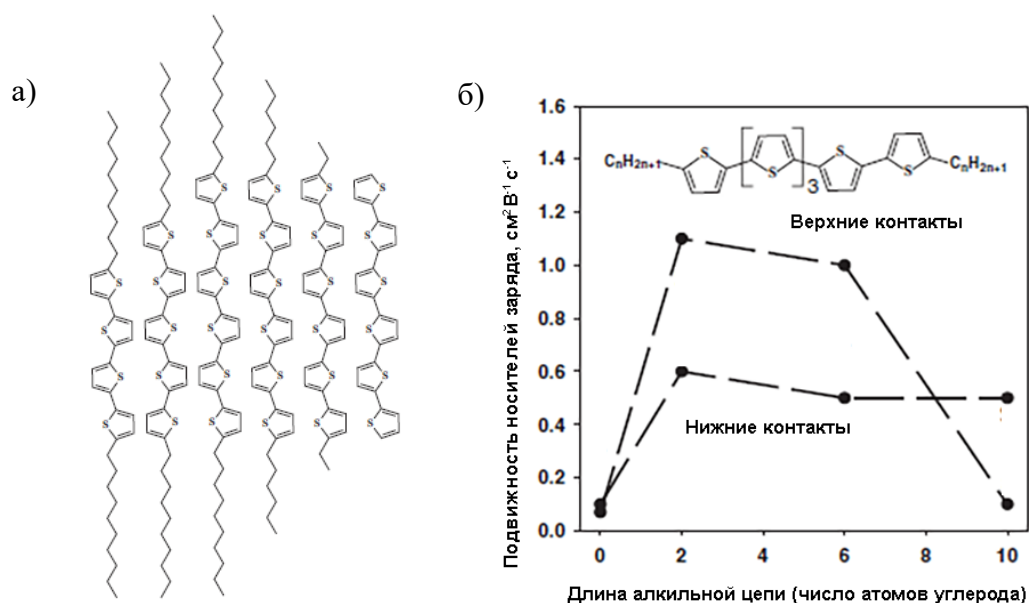


Рисунок 6 – Химическое строение α, α' -олиготиофенов (а) и зависимость подвижности носителей заряда от длины симметричных алкильных заместителей (б) [23]

В работе Xia с соавторами [24] исследовалась морфология тонких пленок α, α' -секситиофенов с длиной алифатических заместителей от 0 до 10 атомов углерода в зависимости от температуры подложки при их термическом напылении. На **Рисунок 7** показано изменение морфологии органической пленки на примере дидецилсекситиофена при увеличении температуры подложки в процессе напыления. Было обнаружено, что при любой температуре подложки морфология пленок имеет доменную структуру. При этом характерный размер домена увеличивается при увеличении температуры образца. Данная зависимость была обнаружена авторами для всех изученных соединений. Стоит отметить, что температура 120 °C находится выше, чем температура плавления для дидецилсекситиофена (98 °C). При данной температуре наблюдался максимальный размер домена порядка 1 мкм. Авторы объясняли это тем, что фазовый переход может служить дополнительным фактором, существенно увеличивающим размер домена в процессе роста пленки.

Интересно, что несмотря на существенные различия в морфологии, исследованные пленки продемонстрировали независимость подвижности носителей заряда от температуры образца в процессе термического напыления. Авторы объяснили этот факт следующим образом: на начальных стадиях роста пленки имеет место послойный рост в соответствии с механизмом Франка — Ван дер Мерве для всего исследованного диапазона температур. Далее, при больших толщинах пленки наблюдается механизм послойного-плюс-островкового роста (Странского — Крыстанова), который определяет видимую методом АСМ морфологию пленок. Авторы предположили, что, морфология поверхности пленки вносит малый вклад в электрические

свойства ОПТ, поскольку лишь 1-2 нижних слоя исследованных полупроводниковых пленок являются токнесущими. Для подтверждения данного предположения авторы работы исследовали тонкие пленки дигексилсекситиофена, толщиной в один мономолекулярный слой вещества. При этом варьировалась степень заполнения подложки от 50% (что соответствовало наполовину заполненному монослою) до 150% (полное заполнение монослоя с неполным вторым слоем). Было установлено, что устройства с 50% заполнением монослоя не демонстрировали электрических свойств, что объяснялось отсутствием единого проводящего канала в транзисторе. При степени заполнения 100% подвижность носителей заряда ОПТ составила $0,05 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что приблизительно на 1 порядок ниже, чем для толстых поликристаллических плёнок того же соединения ($0,67 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Интересно, что при заполнении 150% величины подвижности оказались близки к поликристаллической пленке ($0,25 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Данный факт иллюстрировал важную роль второго слоя в процессе транспорта заряда, а также исходное предположение о том, что основной транспорт заряда в исследованных пленках олиготиофенов происходит в тонком слое на границе диэлектрик-полупроводник.

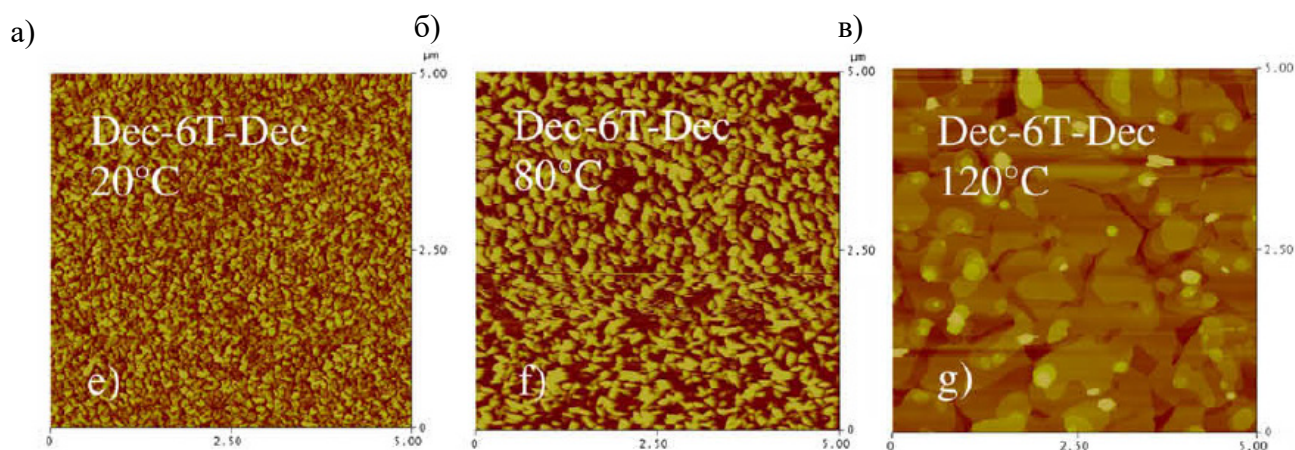


Рисунок 7 – Морфология пленок дидецилсекситиофена, термически напыленных на кремниевую подложку при температурах 20 °С, 80 °С и 120 °С (в), по данным АСМ [24]

В работе [24] также исследовались стабильность электрических характеристик ОПТ на основе производных секситиофена и изменение значений ключевых параметров транзисторов при их работе в условиях повышенных температур. На **рисунке 8а** показана зависимость подвижности от времени выдержки устройства при н.у. Установлено, что все исследованные олигомеры являются стабильными на воздухе в течение как минимум 8 дней. При этом худшую стабильность показал незамещенный секситиофен, что может быть объяснено его способностью к окислению в α -положении. В то же время замещенные олиготиофены показали высокую стабильность до 100 дней выдержки на воздухе. На **рисунке 8б** показана зависимость ключевых характеристик ОПТ на основе поликристаллической пленки дигексилсекситиофена при его работе в условиях

повышенной температуры. Было установлено, что при увеличении температуры в диапазоне от 25 °С до 80 °С подвижность носителей заряда уменьшается вплоть до $0,1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а пороговое напряжение открытия смещается в область положительных значений. Важно, что при хранении устройств в течении 20 часов при комнатной температуре исходные электрические характеристики полностью восстанавливались. Авторы отмечали, что однозначное установление факторов, влияющих на электрические свойства по имеющимся данным невозможно, однако отмечали высокую стабильность устройств и их способность восстанавливать характеристики после термической обработки.

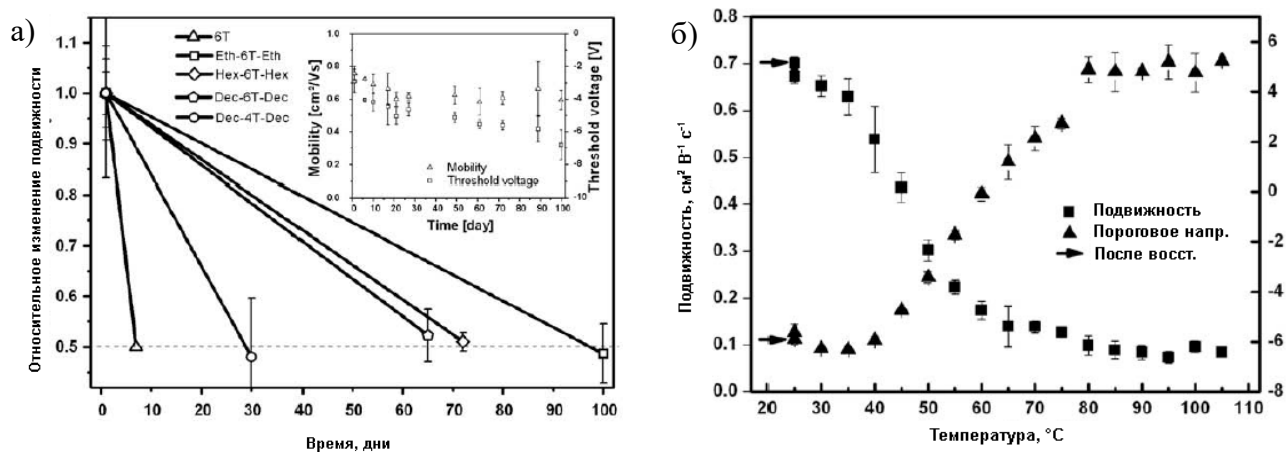


Рисунок 8 – Относительное изменение подвижности носителей заряда в поликристаллических пленках производных секситиофена в зависимости от времени выдержки при н.у. (а) и абсолютные величины подвижности и порогового напряжения открытия в ОПТ на основе пленки дигексилсекситиофена при повышенных температурах (б) [24]

Бензотиенобитиофены

В 2007 г. японскими учеными был впервые предложен новый класс соединений – бензотиенобитиофены (ВТВТ) – для применения в качестве полупроводников в органических полевых транзисторах. [25] В работе был синтезирован и изучен ряд симметричных производных ВТВТ с различной длиной алифатических заместителей (от 5 до 14 атомов углерода в цепи). Было показано, что вне зависимости от длины заместителя производные ВТВТ образуют однородные пленки при их нанесении методом вращающейся подложки на поверхность диоксида кремния. При этом подвижность носителей заряда существенно зависела от длины алифатического заместителя, а наилучшие электрические свойства были получены для алифатической цепи с 12 атомами углерода, что соответствовало подвижности носителей заряда в диапазоне от $1,2 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ до $2,75 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Помимо высокой подвижности, новые соединения обладали высокой растворимостью (до 90 г/л при длине заместителя 9 атомов углерода), что делало их перспективными кандидатами для нанесения с помощью растворных методов. Недостатком новых

материалов явилось высокое пороговое напряжение открытия в ОПТ на основе ВТВТ (около -20 В при использовании золотых электродов Сток и Исток), что явилось следствием низкого положения уровня ВЗМО (-5,5 eВ) для бензотиенобитиофена. [26]

В работе Amin с соавт. [27] изучены бизамещенные производные ВТВТ с длиной алифатического спейсера в 12 и 13 атомов углерода. Авторы ставили перед собой задачу уменьшить рабочие напряжения работы транзисторов на основе производных ВТВТ за счет двух факторов. Во-первых, было предложено использовать сверхтонкий подзатворный диэлектрик на основе оксида алюминия AlO_x нанометровой толщины. Во-вторых, поверхность диэлектрика было предложено обработать самособирающимся интерфейсным монослоем. В качестве основы для этого слоя были выбраны производные фосфорной кислоты: тетрадецилфосфорная кислота (C_{14} -РА) и 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18Н-пентадецилфторооктадецил-фосфорная кислота ($F_{15}C_{18}$ -РА). Молекулы данных соединений имеют дипольный момент, направленный вдоль оси молекулы. Модификация поверхности диэлектрика ОПТ с помощью такого самособирающегося интерфейсного слоя вносит постоянное электрическое поле в активный слой транзистора и может изменить пороговое напряжение открытия транзистора. [28] Таким образом, за счет совмещения двух указанных факторов возможно уменьшение рабочего напряжения устройства.

На **рисунке 9** показаны передаточные характеристики ОПТ на основе C_{13} -ВТВТ- C_{13} с использованием сверхтонкого диэлектрика AlO_x (3,6 нм), а также с использованием гибридного диэлектрика $AlO_x + CSM$. В первом случае удалось существенно уменьшить рабочие напряжения транзистора до $V_g = -3$ В, и $V_d = -2$ В. Как и для «толстых» диэлектриков устройства продемонстрировали достаточно высокие подвижности носителей заряда (до $2 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$), однако соотношение токов включения-выключения уменьшилось с 10^8 до 10^3 - 10^5 преимущественно из-за возросшего тока утечки через затвор вследствие использования сверхтонкого диэлектрика. Далее, были изучены транзисторы на основе гибридного диэлектрика. Стоит отметить, что дополнительный слой CSM уменьшил ток утечки через затвор и, как следствие, увеличил соотношение I_{on-off} . Применение CSM на основе C_{14} -РА практически не изменило порогового напряжения открытия ОПТ, в то время как применение CSM на основе $F_{15}C_{18}$ -РА уменьшило модуль порогового напряжения транзистора с -1,8 В до -0,8 В. Авторы объясняли данный эффект влиянием электрического поля дипольного слоя CSM, которое способствовало насыщению проводящего канала транзистора дырками и способствовало возникновению тока при более низких внешних напряжениях.

Еще один пример перспективного соединения производного ВТВТ описан в работе [29]. Авторами предложено использовать 2-тридецил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен (C_{13} -ВТВТ)

в качестве органического полупроводника для ОПТ. Как и в предыдущей работе, были исследованы транзисторы в топологии с нижним затвором и верхними контактами. При нанесении пленок C13-ВТВТ методом термического напыления на поверхность тонкого диэлектрика AlO_x (3,6 нм) подвижности носителей заряда были близки к тем, что получены для дизамещенного аналога - $1,2 \pm 0,3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. [27] Однако при нанесении полупроводника на диэлектрик, обработанный ССМ C14-РА, подвижности носителей заряда возросли более чем на порядок – до $14,2 \pm 2,6 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

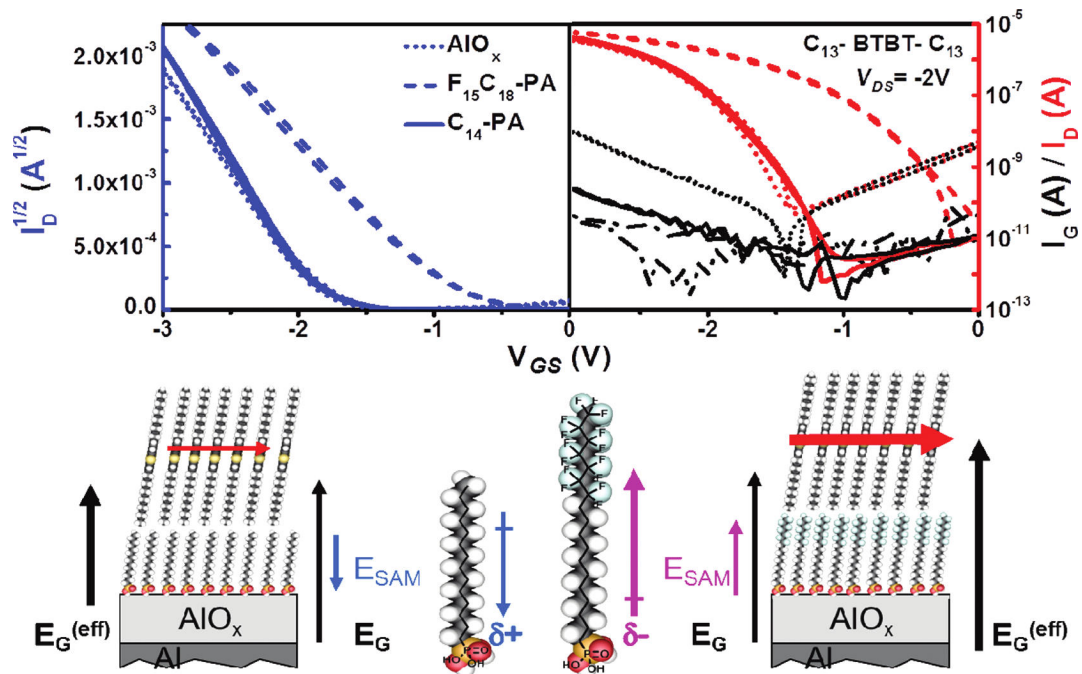


Рисунок 9 – Передаточные характеристики ОПТ на основе C13-ВТВТ-C13 с использованием сверхтонкого диэлектрика AlO_x (3,6 нм), а также с использованием гибридного диэлектрика AlO_x + ССМ; схема ССМ на поверхности оксида алюминия: при модификации C14-РА дополнительное электрическое поле направлено вниз, а при модификации F15C18-РА – вверх [27]

Чтобы объяснить существенное увеличение подвижности носителей заряда при обработке диэлектрика интерфейсным слоем авторы исследовали морфологию пленки C13-ВТВТ на начальной стадии роста при помощи метода АСМ. Отдельные гладкие дискообразные острова пленки имели толщину в 5.1 нм, (см. **рисунок 10а**) что превосходило не только расчётную длину молекулы, но и толщину возможного бислоя при вертикальной ориентации молекул. Это позволило предположить кардинально отличающуюся молекулярную упаковку для монозамещенных производных ВТВТ по сравнению с их дизамещенными аналогами, с сильным π - π взаимодействием и перекрытием алкильных заместителей молекул, принадлежащим разным слоям (**рисунок 10б**). Чтобы более детально понять разницу в молекулярной упаковке C13-ВТВТ с ССМ и без него авторы использовали метод дифракции рентгеновских лучей с применением

модели плотности длины рассеяния (SLD). Наличие периодичности 13-14 Å в полученных распределениях свидетельствовало о повторении в структуре фрагментов с сильным π - π взаимодействием (ВТВТ). Однако, в случае диэлектрика без ССМ плотность в области нижнего слоя вещества была ниже, чем в случае с ССМ. Авторы объясняли этот факт низкой упорядоченностью (рисунк 10в, г) нижнего слоя полупроводника, ответственного за электрический транспорт в ОПТ. По этой причине транзисторы с дополнительным интерфейсным слоем демонстрировали более чем на порядок возросшие подвижности носителей заряда.

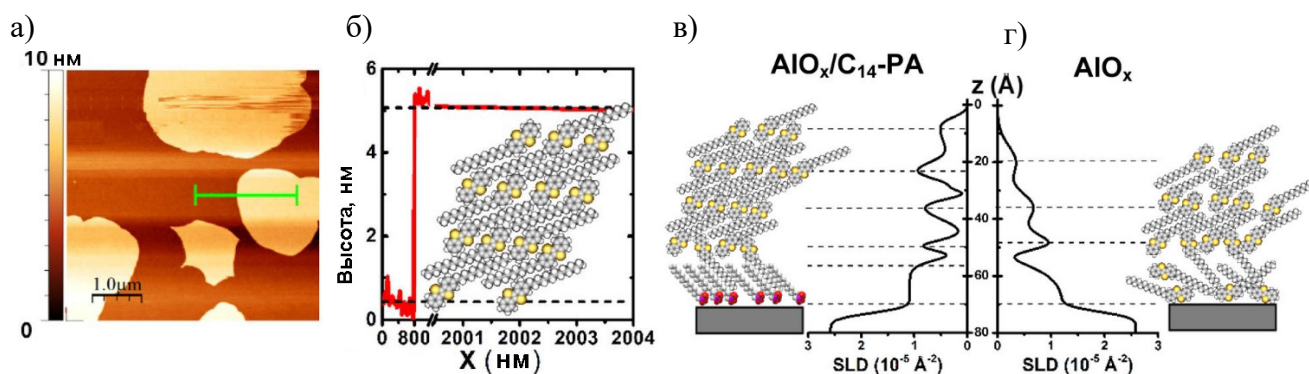


Рисунок 10 – Морфология пленки С13-ВТВТ на начальной стадии роста (а), соответствующее сечение поверхности и предполагаемая молекулярная упаковка (б), результаты исследования тонких пленок С13-ВТВТ методом дифракции рентгеновских лучей с применением модели плотности длины рассеяния (SLD) [29]

Особый интерес представляет работа японских ученых, [30] разработавших подход к выращиванию монокристаллов бизамещенного производного ВТВТ 2,7-диоктил [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (С8-ВТВТ) при помощи метода струйной печати, который отличается высокой скоростью и технологичностью. Важной особенностью получаемых кристаллов явилась исключительно высокая подвижность носителей заряда (среднее значение $16,4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Предложенная авторами методика подразумевает рост пленки из смеси растворителя и осадителя, что позволило создавать органические полупроводниковые монокристаллы. Для создания таких пленок использовались кремниевые подложки с термически выращенным оксидом толщиной 100 нм. Перед процессом струйной печати авторы создавали на подложке изолированные области (паттерны) заданной формы, имеющие высокую гидрофильность поверхности. Методика создания паттернов включала в себя сочетание обработки подложки ультрафиолетом/озоном, роста самособирающегося слоя гексаметилдисилазана, а также нанесение фоторезиста. На рисунке 11 показана схема процесса выращивания монокристаллов. На первом шаге (см. рисунок 11-1) при помощи метода струйной печати на паттернированную подложку наносилась капля осадителя (в работе использовался N,N-диметилформамид). На втором шаге (рисунк 11-2) поверх капли осадителя последовательно

печатались несколько капель полупроводниковых чернил, представлявших собой раствор соединения С8-ВТВТ в дихлорбензоле. Напечатанные таким образом капли смешивались в пределах заранее определенной паттерном области подложки. В процессе испарения смеси растворителей на поверхности капли образовывались центры нуклеации (места образования таких центров в пределах паттерна были распределены случайным образом). Было обнаружено, что путем дизайна формы исходного паттерна можно контролировать положение точки начала нуклеации. Так, в областях с высоким соотношением площади поверхности к объему капли вероятность образования зародыша оказалась высокой, и рост монокристалла происходил посредством медленного движения единого фронта кристаллизации (**рисунок 11-3**) с последующим образованием монокристалла (**рисунок 11-4**).

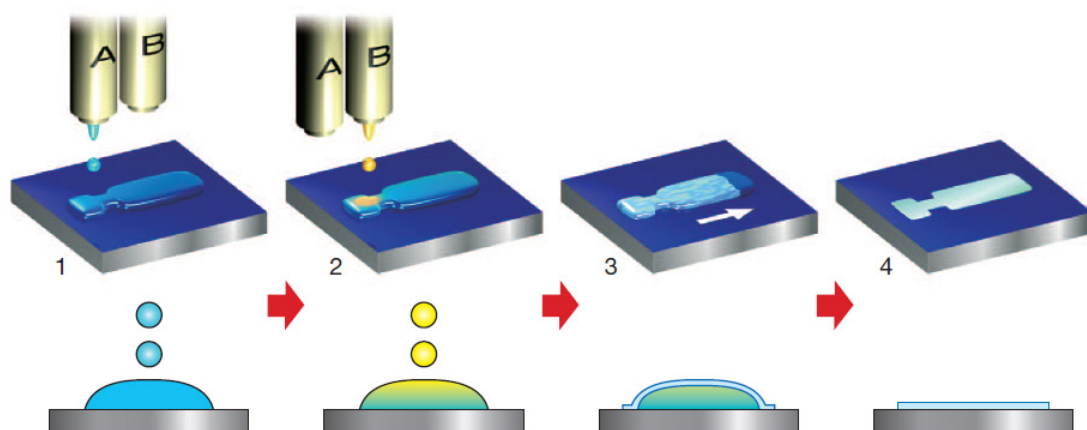


Рисунок 11 – Схема процесса струйной печати монокристаллов С8-ВТВТ [30]

Морфология и структура полученных пленок была исследована методами атомно-силовой микроскопии, оптической микроскопии в скрещенных поляроидах, рентгеновской дифракции, а также спектроскопии оптического поляризованного поглощения. Показано, что полученные пленки являлись монокристаллами с высокой оптической анизотропией. Молекулярная упаковка кристаллов имела структуру "рыбий скелет", аналогично монокристаллам других сопряженных олигомеров, таких как антрацен [31] и пентацен [32].

Полупроводниковые свойства напечатанных монокристаллов С8-ВТВТ были исследованы в ОПТ в топологии с верхними контактами и верхним затвором. В качестве электродов сток и исток были использованы золотые контакты, в качестве подзатворного диэлектрика использовался парилен С. Оценка электрических свойств проводилась в аргоновой атмосфере при температуре 300 К. На **рисунке 12** показана передаточная характеристика полученного ОПТ. Подвижности носителей заряда в режиме насыщения имели среднюю величину $16,4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а максимальное значение подвижности составило $31,3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Величина соотношения токов включения-выключения составила 10^5 - 10^7 , предпороговый наклон 2 В/декада, пороговое напряжение около -10 В. Авторы также отмечали отсутствие существенного гистерезиса на ВАХ устройства. Важно,

что полученные транзисторы показали стабильность электрических характеристик при н.у. в течении 8 месяцев (падение подвижности носителей заряда менее 10%). Однако, стоит отметить сравнительно высокую нелинейность выходных кривых (см. **рисунок 12а**) в области малых напряжений V_{SD} , что свидетельствует о наличии контактного сопротивления на границе раздела электрод-полупроводник. Кроме того, выходные характеристики не демонстрируют насыщения при высоких напряжения V_{SD} , что, вероятно, может быть объяснено наличием достаточно высоких паразитных токов в ОПТ. Расчет ОПТ в режиме насыщения по ВАХ транзисторов с такими особенностями может давать завышенные значения подвижностей носителей заряда. Тем не менее, не вызывают сомнений высокие полупроводниковые свойства полученных монокристаллов, а разработанный авторами подход к их печати является универсальным и может быть применен к широкому классу органических полупроводников.

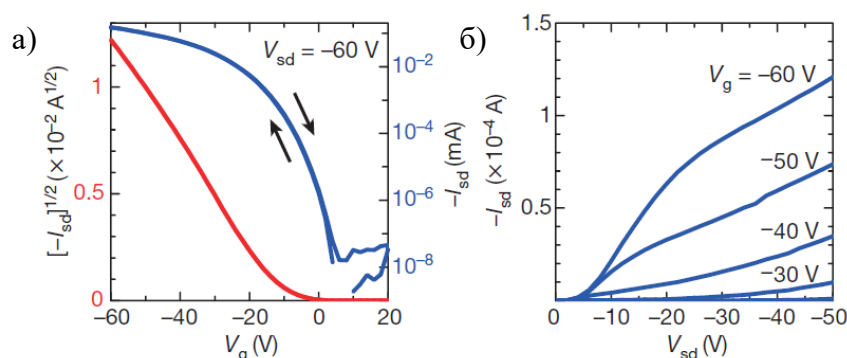


Рисунок 12 – Вольт-амперные кривые ОПТ на основе напечатанных монокристаллов C8-BTBT: передаточная характеристика (а), серия выходных характеристик ОПТ при различных напряжениях на затворе (б) [30]

Тиофенфенилены

Одним из перспективных применений ОПТ является создание на их основе светоизлучающих устройств, т.н. органических светоизлучающих транзисторов (ОСИТ). [33] Несмотря на то, что органические светоизлучающие диоды (ОСИД) уже достаточно давно получили распространение в конечных электронных устройствах, число научных публикаций, посвященных ОСИТ, растет. Интерес ученых к устройствам этого типа обеспечивается, с одной стороны их планарной архитектурой, позволяющей напрямую исследовать процессы рекомбинации носителей заряда и образования экситонов, [34] а с другой, потенциально более высокой квантовой эффективностью, по сравнению с ОСИД. [35]

Высокая эффективность в ОСИТ может быть достигнута за счет совмещения следующих ключевых факторов: высокая плотность экситонов в канале светоизлучающего транзистора, обеспечиваемая высокой подвижностью носителей заряда двух типов, и высокая эффективность люминесценции. Однако совмещение этих двух свойств в одном органическом

полупроводниковом материале на сегодняшний день достигается лишь в исключительных случаях. [36] Этот факт объясняется тем, что, с одной стороны, высокая подвижность носителей заряда обеспечивается плотной молекулярной упаковкой вещества, а с другой, такая упаковка способствует наличию безызлучательных каналов распада экситонов, что снижает квантовую эффективность. [37] Тиофен-фенилены являются классом сопряженных олигомеров, совмещающих умеренную подвижность носителей заряда с высокой эффективностью люминесценции.

В работе Visri с соавторами [38] были выращены монокристаллы α,ω -Бис(бифенил)тертиофена (BP3T), демонстрирующие одновременно высокую эффективность люминесценции (80%) и амбиполярную проводимость. Схема устройства показана на **рисунке 13а**. Монокристаллы BP3T были выращены методом осаждения из газовой фазы, а затем перенесены методом электростатического ламинирования на кремниевую подложку с термически выращенным оксидом, покрытым тонким (4-6 нм) слоем ПММА. Электроды сток и исток были напылены термическим методом с использованием теневой маски. Для эффективной инжекции электронов и дырок в устройстве использовались ассиметричные золотые и кальциевые электроды.

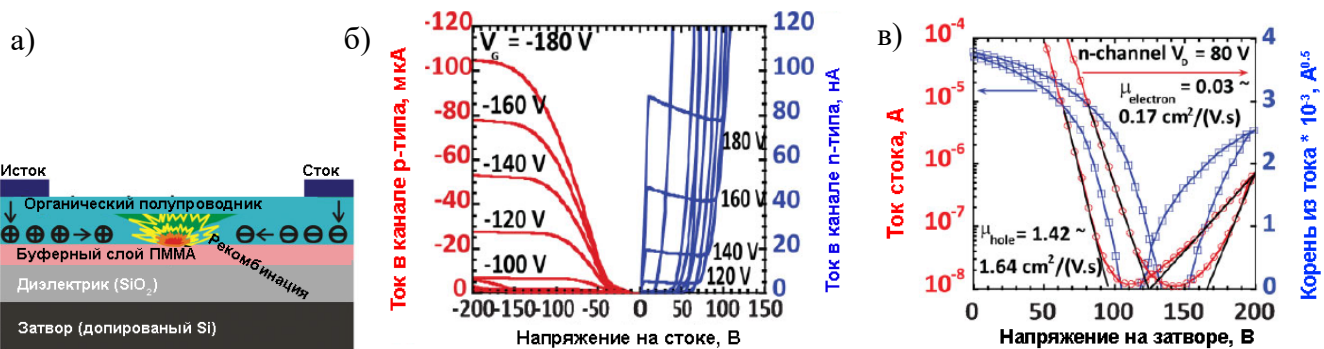


Рисунок 13 – Схема ОСИТ на основе монокристалла BP3T (а), выходные (б) и передаточные (в) характеристики ОСИТ при работе в режиме насыщения дырками (красн.) и режиме насыщения электронами (син.) [38]

Вольтамперные (выходные) кривые устройства показаны на **рисунке 13б**. Полученные ОСИТ демонстрируют амбиполярные полупроводниковые свойства. Стоит отметить высокую нелинейность при работе транзистора в режиме насыщения дырками в области малых напряжений. Данный факт свидетельствует о высоких контактных сопротивлениях на границе электрод-полупроводник. Расчет подвижностей носителей заряда осуществлялся в насыщенном режиме из передаточных характеристик (см. **рисунке 13в**). Средние величины подвижностей носителей заряда составили $1,64 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и $0,17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ для дырок и электронов соответственно. Факторами, обеспечивающими высокие значения подвижностей носителей заряда, авторы

называли наличие буферного слоя ПММА, соответствие положения электронных уровней электродов и полупроводника, а также процесс роста монокристаллов в отсутствии следов влаги и кислорода.

В отличие от ОСИТ опубликованных ранее, [34, 39] устройства на основе ВРЗТ имели максимальную люминесценцию в плоскости, параллельной плоскости кристалла (см. **рисунок 14а**). По этой причине наиболее интенсивно светились грани монокристалла полупроводника. Таким образом сам монокристалл явился волноводом, а оптические потери на поверхностях кристалла минимальны. На **рисунке 14б** показаны спектры фотолюминесценции монокристалла ВРЗТ, а также электролюминесценции 2-х аналогичных ОСИТ на его основе. Стоит отметить соответствие положений пиков фото- и электролюминесценции (578 и 616 нм), что соответствует данным, опубликованным для других светоизлучающих соединений. Относительная интенсивность пиков электролюминесценции варьировалась для различных устройств, изготовленных по одной методике, в частности, зависела от геометрических размеров кристалла.

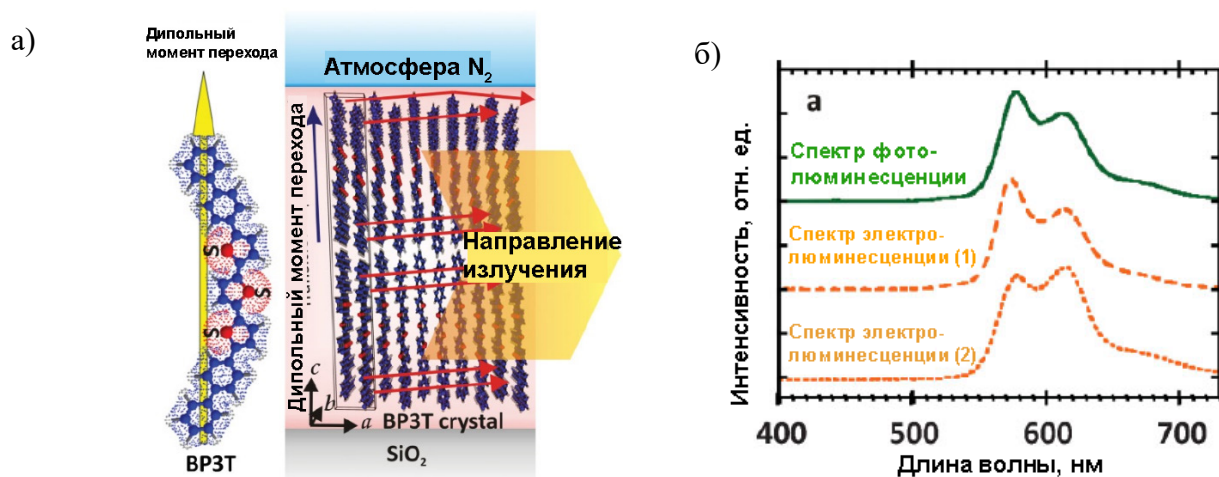


Рисунок 14 – Иллюстрация эффекта волновода для монокристалла ВРЗТ (а), оптические спектры электро- и фотолюминесценции монокристалла ВРЗТ (б) [38]

Еще одной интересной работой того же коллектива является исследование свойств ОСИТ на основе монокристаллов 2,5-бис(4-бифенил)тиофена (ВР1Т) при их работе в режиме переменного тока. [40] В отличие от большинства работ по данной тематике, авторы исследовали электрооптические свойства монокристаллов тиофен-фенилена при подаче на электрод затвор переменного синусоидального напряжения. Схема включения устройства показана на **рисунке 15а**: частота f варьировалась от 2 до 20 Гц, амплитуда напряжения на затворе V_g составляла от 40 до 100 В, постоянное напряжение на электродах сток и исток находилось в диапазоне от 30 до 100 В, знак напряжения соответствовал типу носителей заряда, инжектируемому с данного электрода. При подаче на сток $V_D = 30$ В, исток $V_S = -30$ В, на затвор

переменного напряжения с амплитудой $V_G = 40$ В наблюдалась видимая глазом люминесценция. При достаточно низких частотах (до 200 Гц) наблюдалось моргание, а при больших частотах свечение было непрерывным.

На **рисунке 15б** показана зависимость спектра люминесценции от величины постоянного напряжения на затворе, а также при различных частотах модулированного напряжения V_G . Важно, что даже при малой частоте $f = 2$ Гц интенсивность люминесценции выше, чем для постоянного напряжения. При дальнейшем росте частоты имеет место монотонный рост интенсивности излучения (вплоть до максимального значения частоты, доступного в эксперименте $f = 20$ кГц). Авторами также исследовалась зависимость интегральной интенсивности от напряжения на электроде сток. В данном эксперименте величина V_D варьировалась в диапазоне от 0 до 30 В, при соблюдении условия $V_D = -V_S$. Форма кривой не зависела от частоты, а типичная зависимость при $f = 20$ кГц показана на **рисунке 15в**. Важно, что даже при нулевом напряжении на стоке устройство излучало свет. Кроме того, кривая демонстрировала немонотонный рост, а существенное увеличение интенсивности начиналось при $V_D = 20$ В.

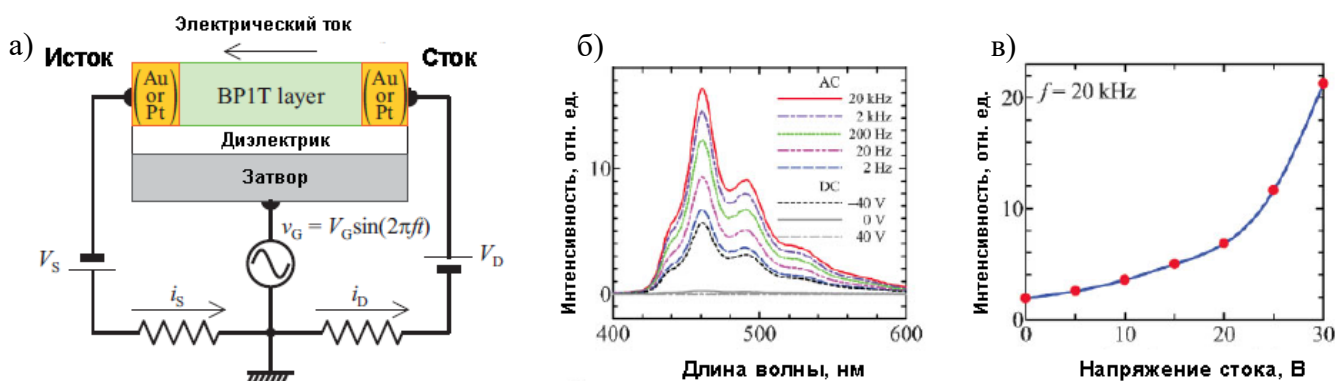


Рисунок 15 – Схема включения ОСИТ в режиме переменного тока на электроде затвор (а), спектры электролюминесценции устройства при различных постоянных напряжениях, а также при переменном напряжении различной частоты (б), зависимость полной интенсивности люминесценции от напряжения на электроде сток [40]

Для того, чтобы объяснить полученные зависимости интенсивности от частоты напряжения на затворе авторы исследовали временные зависимости интенсивности электролюминесценции и тока в канале транзистора от напряжения при различных частотах f (см. **Рисунок 16**). При малых частотах ($f = 20$ Гц) люминесценция полностью коррелировала с током при отрицательных напряжениях v_G . При увеличении частоты f , в области смены знака v_G , возникает еще один слабый пик люминесценции. Далее, с ростом частоты, относительная интенсивность этого пика растет, и при больших частотах этот пик определяет интегральную люминесценцию. Авторы объяснили появление этого пика следующим образом. Для достижения эффективной люминесценции в

канале транзистора должны присутствовать заряды обоих знаков. При этом в области положительных v_G в канал эффективно инжектируются электроны, а при отрицательных v_G – дырки. В случае, когда смена знака происходит достаточно быстро (случай больших частот) носители заряда не успевают диффундировать к электроду, и взаимодействуют с зарядом другого знака, в конечном итоге давая вклад в люминесценцию. Таким образом, авторам удалось добиться сосуществования в органическом монокристалле высоких плотностей зарядов двух знаков, что позволило добиться сильной люминесценции ОСИТ. Данная работа демонстрирует высокий потенциал монокристаллов на основе тиофен-фениленов для приложений в органической оптоэлектронике.

Резюмируя данный раздел, стоит отметить, что олиготиофены, бензотиенобитиофены и тиофены-фенилены являются перспективными классами органических соединений для создания на их основе эффективных самособирающихся полупроводниковых монослоев при помощи быстрых и технологичных растворных методов. Первые два класса соединений имеют высокую термоокислительную стабильность и высокую подвижность носителей заряда в толстых пленках. Последний из указанных классов соединений сочетает умеренные электротранспортные свойства с высокой эффективностью фото- и электролюминесценции.

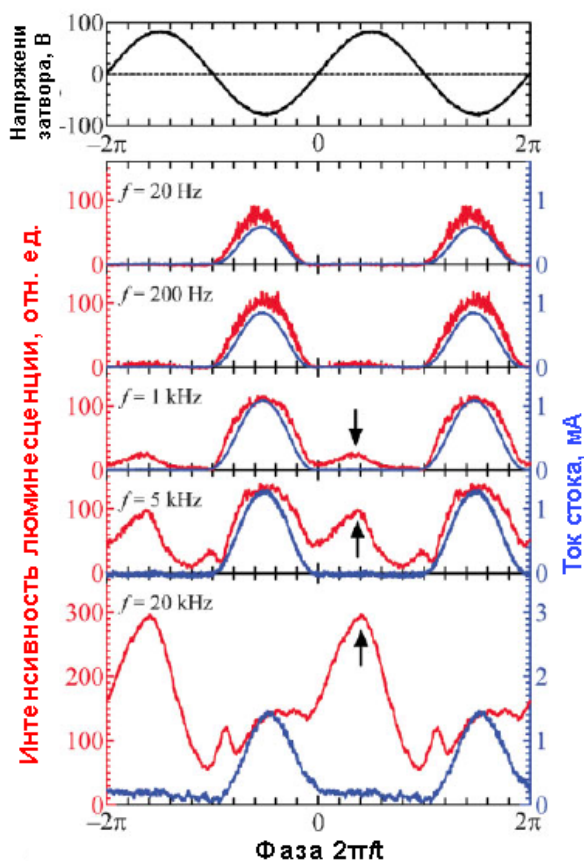


Рисунок 16 – Зависимость интенсивности электролюминесценции и тока сток-исток в ОСИТ от фазы напряжения v_G на затворе при различных частотах напряжения на затворе (f) [40]

1.1.4 ОПТ на основе самособирающихся полупроводниковых монослоев

Как отмечалось во введении, толщина токонесущего слоя в ОПТ составляет 3-5 нм, что соответствует 1-2 монослоям олигомеров. Экспериментальное подтверждение данного факта было впервые дано в работе Dinelli с соавторами. [7] Ими были изучены тонкие пленки сексифенила на кремниевой подложке с термически выращенным диэлектрическим слоем SiO₂ толщиной 200 нм. Перед процессом термического напыления органического полупроводника, на подложку наносились встречно-щелевые Au/Ti электроды, образуя канал транзистора с длиной L от 1 до 40 мкм и шириной W от 1000 до 20000 мкм. Были получены две серии пленок, отличающиеся скоростью напыления F и температурой подложки. Серия 1 была получена при $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ и $F = 0,6\text{ нм/мин}$, серия 2 при $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ и $F = 0,12\text{ нм/мин}$. Для обеих серий наблюдался послойный рост пленок, который характеризовался степенью заполнения Θ , измеряемой в монослоях (для сексифенила толщина 1 монослоя равна 2,4 нм). На **рисунке 17а** показаны передаточные характеристики ОПТ серии 2 с различными Θ . Было установлено, что все транзисторы успешно работают как в вакууме, так и на воздухе. При этом в случае измерений при н.у. ОПТ демонстрировали смещение порогового напряжения в положительную область на 8-10 В и слабый гистерезис вольтамперных кривых. Кроме того, электрические свойства устройств с различными Θ отличались. На **рисунке 17б** показана зависимость подвижности носителей заряда от степени заполнения Θ . Для серии 1 в области $\Theta < 1,5$ подвижность растет экспоненциально. В области $1,5 < \Theta < 2$ подвижность также растет по экспоненциальному закону, однако рост более крутой. При $\Theta \geq 2$ величина подвижности насыщается. Для серии 2 общий характер зависимости аналогичен серии 1, однако насыщение происходит раньше, при $\Theta = 1,3$, а величины подвижностей выше. Таким образом, авторы заключили, что в органических полевых транзисторах транспорт заряда происходит в 1-2 монослоях вещества, а последующие слои не дают вклада в электрический ток.

На сегодняшний день одним из широко применяемых методов для создания полупроводниковых монослоев является их самосборка из функциональных органических молекул. [41-43] Концепция самособирающихся монослоев была предложена в 1946 г., [44] однако лишь в конце 70-х годов был получен хороший монослой на основе кремнийорганических соединений. [45, 46] Для образования самособирающегося полупроводникового монослоя (ССПМ) в структуре исходного соединения должны присутствовать: реакционноспособная группа, отвечающая за химическое связывание с подложкой, сопряженное ядро, отвечающее за полупроводниковые свойства, и алифатический спейсер, позволяющий отдельным молекулам формировать единый кристаллический слой, компенсируя неровности подложки (см. **рисунок 18**).

Стоит отметить, что образование самособирающихся полупроводниковых монослоев, сопровождаемое процессом кристаллизации сопряженных фрагментов, можно также отнести к процессам самоорганизации. Поскольку аморфные полупроводниковые пленки также способны демонстрировать полупроводниковые свойства, а в процессе роста монослоя заранее не известно о наличии в его структуре дальнего порядка, исследуемые в диссертационной работе полупроводниковые монослои называются самособирающимися.

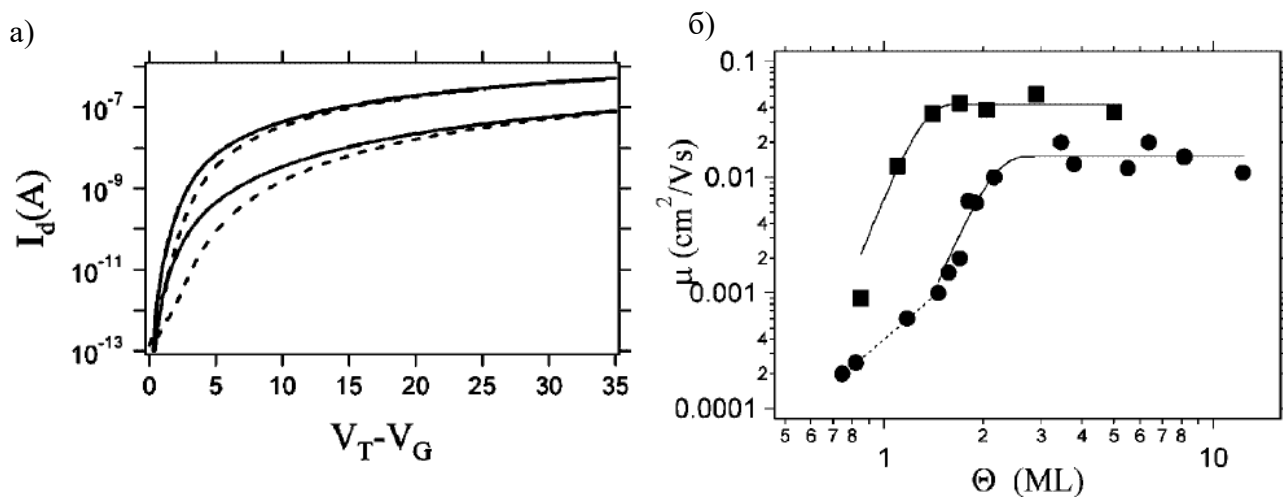


Рисунок 17 – (а) Передаточные характеристики ОПТ на основе сексифенила серии 2, полученные при $V_{SD} = -1$ В (линейный режим). Верхние кривые относятся к транзистору с $\theta = 3$, нижние – с $\theta = 1,1$. Непрерывная и пунктирные линии описывают прямой и обратный ход измерения, соответственно. (б) Зависимость подвижности носителей заряда от степени заполнения θ для серии 1 (нижний график) и серии 2 (верхний график) [7]

Первым ССПМ получил Тулевски с соавторами. [47] Ими было предложено использовать вещества, в которых в качестве полупроводникового ядра выступал тетрацен, в качестве реакционной группы – гидроксильная группа, а алифатический спейсер отсутствовал (см. **рисунок 19**). Авторами изучалась самосборка таких молекул на поверхности оксида алюминия Al_2O_3 . В качестве методов исследования монослоя были использованы рентгеновское отражение, ИК-спектроскопия отражения–поглощения и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Было установлено, что слой представляет из себя плотную структуру, состоящую из вертикально ориентированных молекул. Изготовленные на основе самособирающихся монослоев транзисторы демонстрировали зависимость вольт-амперных кривых от напряжения на затворе, что свидетельствовало о наличии полевого эффекта. Стоит отметить, что форма кривых в области малых напряжений стока (линейный режим работы транзистора) свидетельствует об высоких контактных сопротивлениях, а режим насыщения на кривых не достигался, что сделало невозможным оценку подвижности в таких устройствах. Кроме того, высокая шершавость

подложки и отсутствие в структуре исходного соединения алифатического спейсера позволяли работать лишь устройствам с очень малыми длинами канала (менее 60 нм), что существенно ограничивало возможности практического применения таких монослоев. Воспроизводимость электрических характеристик была низкой (работали около 50% устройств), а ток в открытом состоянии транзистора не превышал 3 нА.

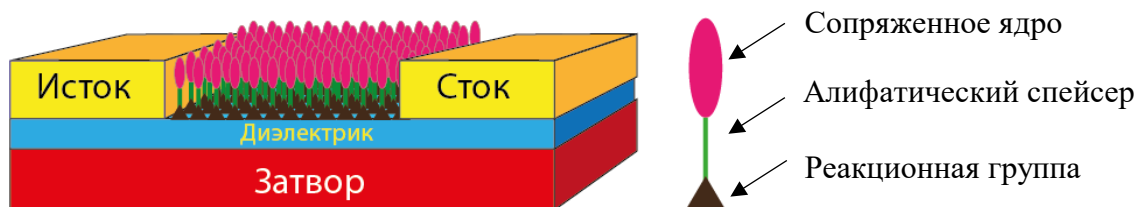


Рисунок 18 – Схема самособирающегося монослойного органического полевого транзистора (СМОПТ) и органического полупроводника, используемого для образования ССПМ

В работе Mottaghi с соавторами [48] было впервые предложено использовать в качестве основы для ССПМ соединения, содержащие алифатический спейсер. В качестве сопряженного ядра использовались кватро- и тертиофены, а в качестве функциональной реакционной группы использовался остаток карбоновой кислоты. Полученный монослой демонстрировал высокие полупроводниковые свойства, а рассчитанные подвижности носителей заряда составили $0,0035 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ в случае кватротиофена и $8 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ для тертиофена. Значения подвижности в полученных ССПМ оказались ниже, чем для соединений с аналогичным полупроводниковым ядром, нанесенных методом термического напыления. Авторы объяснили это тем, что в случае ССПМ образуется менее плотная молекулярная упаковка, чем при напылении, что влечет за собой худшие электрические свойства. Помимо этого, процент работающих транзисторов был очень низок (4%), а измерение электрических характеристик было возможно лишь в изолированной атмосфере. Факторами, ограничивающими электрические свойства транзисторов, авторы назвали высокую концентрацию дефектов в канале транзистора и высокие контактные сопротивления на границе металл-полупроводник. Кроме того, полупроводниковые свойства показывали только устройства с очень короткими каналами ($\leq 100 \text{ нм}$), что сильно ограничивало практическое применение таких устройств.

Перспективным является использование остатка фосфорной кислоты в качестве реакционноспособной группы в органическом самособирающемся полупроводнике, поскольку такие функциональные олигомеры образуют плотные ССМ, в том числе обладающие полупроводниковыми свойствами, на поверхности оксида алюминия, что позволяет создание СМОПТ с лучшими электрическими характеристиками. В работе [42] продемонстрированы ССПМ на основе производного фосфорной кислоты $\text{C}_2\text{-4T-C}_{12}\text{-PA } 5'\text{-этил-2,2':5',2'':5'',2''''-$

кватротиофен-5'''-ил-додецилфосфорная кислота (а), и двух производных фуллерена С60 с различными спейсерами и заместителями (б), (в) Выбор в качестве полупроводниковых олигомеров указанных соединений обусловлен, с одной стороны, способностью остатка фосфатной кислоты реагировать с поверхностью подложки (оксидом алюминия) и образовывать на ней ССПМ, с другой, наличием у известных соединений на основе кватротиофена и фуллерена С60 дырочной и электронной проводимости, соответственно. ССПМ были выращены методом выдержки подложки в растворе ТГФ с исходной концентрацией 1 ммоль. Полученные монослои были изучены методами измерения статического угла смачивания, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии. Кроме того, полупроводниковые свойства таких слоев были изучены в СМОПТ, где наличие плотно упакованного ССПМ является необходимым условием для эффективной работы устройства.

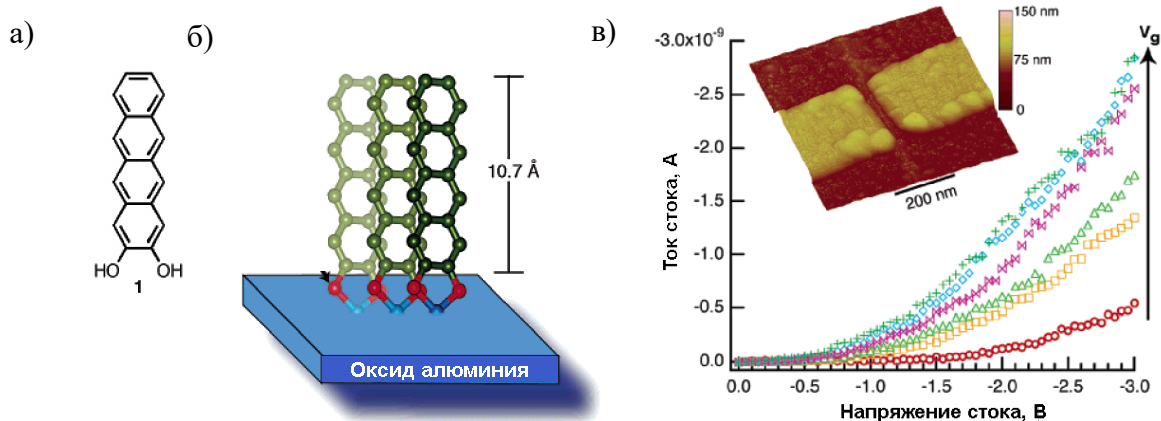


Рисунок 19 – Исходное соединение, использованное для образования монослоя (а), схема ССПМ (б) и вольт-амперные (выходные) кривые СМОПТ на его основе (в) [47]

В работе [42] исследовались два типа устройств – с нижними контактами и коротким (500 нм) каналом (**рисунок 20б**, сверху), с верхними контактами и длинным (10 мкм) каналом (**рисунок 20б**, снизу). В топологии с нижними контактами ССПМ на основе соединения **1** показал дырочную подвижность $1 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, соотношение $I_{on-off} = 10^3$ и относительно большое отрицательное напряжение открытия $V_T = -2,5 \text{ В}$. Слои на основе соединения **2а** показали слабые электропроводящие свойства и быстро деградировали в процессе электрических испытаний из-за высокой чувствительности фуллерена к кислороду и влаге окружающей среды. В то же время, слои на основе соединения **2б** продемонстрировали более высокую стабильность благодаря длинному этиленгликольному заместителю. Измеренные значения подвижности носителей заряда составили $1 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, соотношение $I_{on-off} = 2 \times 10^4$ и пороговое напряжение открытия $V_T = +3 \text{ В}$. Авторы объясняли низкую подвижность носителей заряда в случае ССПМ на основе производного олиготиофенов высокой шершавостью подложки. Ими

отмечалось, что в случае олиготиофенов для эффективного транспорта носителей заряда необходимо наличие в структуре монослоя эффективного π - π сопряжения и дальнего порядка. В случае же производных фуллерена C₆₀ полупроводниковые свойства менее чувствительны к неровностям подложки из-за сферической формы фуллерена, что объясняет хорошую электронную подвижность ССПМ на их основе. Важно, что на основе обоих исследованных фосфатов удалось создать ССПМ с достаточно длинными каналами (10 мкм). При этом устройства продемонстрировали величины подвижностей носителей заряда близкие к тем, что получены в транзисторах топологии с короткими каналами. На основе этих данных авторы сделали вывод о том, что электропроводящие свойства СМОПТ на основе монослоев фосфатов ограничены в первую очередь шершавостью подложки, нежели длиной канала ОПТ.

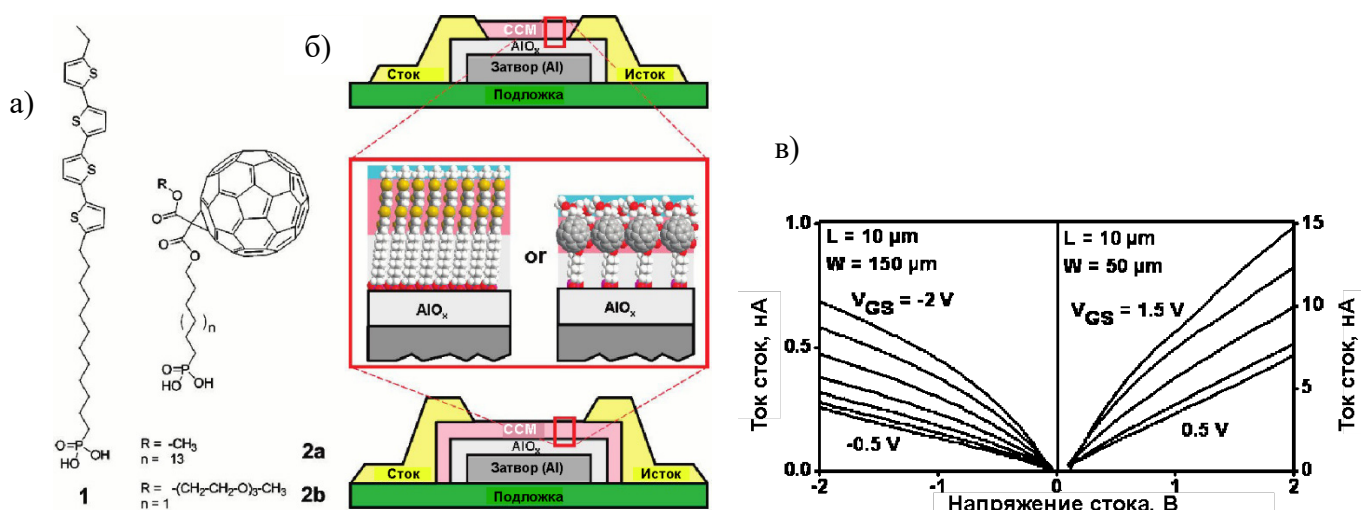


Рисунок 20 – Производные фосфорной кислоты, использованные для создания СМОПТ (а); топологии устройств, в которых проводилась оценка полупроводниковых свойств ССПМ: нижний затвор, нижние контакты, короткий канал (б, верхний рисунок); нижний затвор, верхние контакты, длинный канал (б, нижний рисунок); выходные характеристики СМОПТ на основе соединений 1 (в, лев.) и 2 (в, прав.) [42]

Еще один пример использования производных фосфорной кислоты для полупроводникового слоя СМОПТ описан в работе [43]. Авторами был синтезирован органический полупроводник 11-[N'-(1-гексилгептил)-перилен-3,4,9,10-тетракарбоксилбисимид-N-ил]ундецилфосфорная кислота (РВИ-РА, **рисунок 21а**), способный образовывать ССПМ на поверхности оксида алюминия. Для создания ССПМ были использованы кремниевые подложки с нанесенным на них слоем оксида алюминия толщиной 100 нм. Самособирающиеся монослои вещества были изготовлены путем выдержки таких подложек в растворе ТГФ с концентрацией исходного соединения $1,5 \times 10^{-5}$ М в течении 24 часов с последующим отжигом в атмосфере азота при 120 °С. Наличие на подложке плотного ССПМ с вертикальной ориентацией сопряженных

фрагментов было подтверждено методами АСМ, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифракции при скользящем угле падения. На **рисунке 21б** показаны выходные характеристики СМОПТ с величинами $W = 1000$ мкм, $L = 40$ мкм. Стоит отметить, что их вид типичен для полупроводников n-типа, различимы линейный и насыщенный режимы работы транзистора. При этом имеет место нелинейный вид кривых в области малых напряжений стока-исток, что свидетельствует о высоких контактных сопротивлениях. Причиной их возникновения авторы назвали несоответствие положения уровня НСМО органического полупроводника (3,8 эВ) и работы выхода золотого электрода (~5 эВ), что, тем не менее, не мешало работе устройства в целом. На **рисунке 21в** показаны передаточные характеристики того же устройства при $V_{SD} = +20$ В. Существенная зависимость тока от напряжения на затворе иллюстрирует наличие полевого эффекта. Рассчитанные авторами подвижности в режиме насыщения составили $1,5 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а соотношение $I_{on-off} = 10^4$. Выход работающих устройств составил 100%.

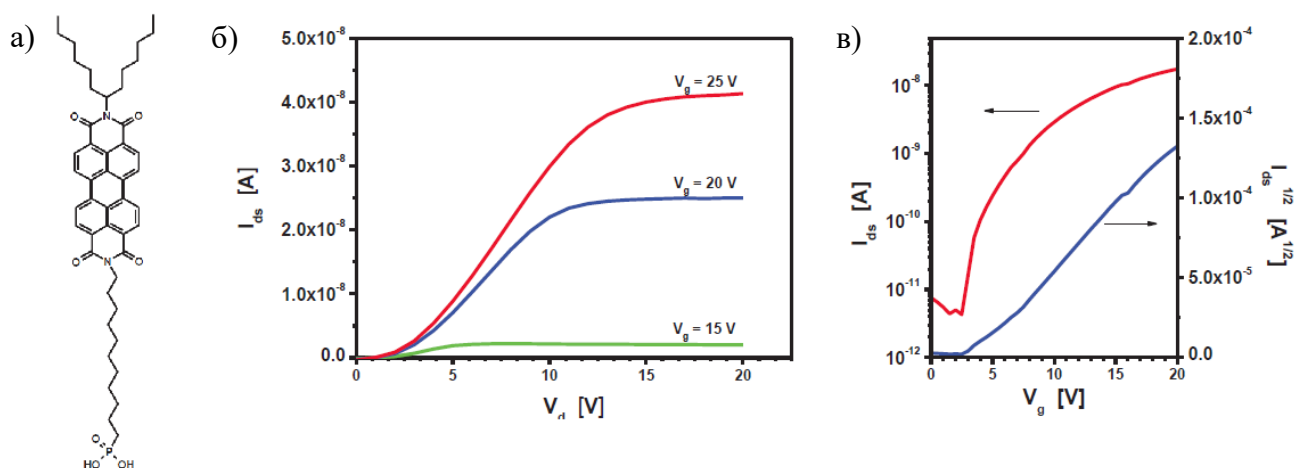


Рисунок 21 – Структурная формула исходного соединения РВИ-РА (а), выходные (б) и передаточные (в) характеристики СМОПТ на его основе [43]

Стоит отметить, что в данной работе впервые показана эффективная работа СМОПТ на основе производных фосфорной кислоты при длинных каналах ($L = 100$ мкм). На **рисунке 22а** показана зависимость подвижности носителей заряда от длины канала в диапазоне от 2 до 100 мкм. При малых длинах канала транспорт заряда ограничен контактным сопротивлением, которое сказывается на величине подвижности. При длине канала $L \geq 40$ мкм подвижность является постоянной величиной, что свидетельствует об эффективном транспорте заряда в плотно упакованном монослое. При этом транспорт не ограничен барьерами, которые могут возникать на доменных границах в структуре полупроводника или вследствие неполного заполнения подложки ССПМ.

Важным достижением авторов работы [43] явилось создание логических схем на основе комплиментарных СМОПТ n- и p-типа. В качестве транзисторов p-типа использовались СМОПТ

опубликованные ранее. [49] Примером такой схемы послужила схема инвертера (см. **рисунок 22в**). Для компенсации различий в подвижности носителей заряда полупроводников были использованы устройства с различными длинами канала: 40 мкм для транзисторов р-типа и 2 мкм для n-типа. На **рисунке 22б** показан выход такого инвертера при различных напряжениях питания V_{dd} в диапазоне от 10 до 30 В с шагом 5 В. Устройство эффективно работало на всем диапазоне напряжений питания, а также продемонстрировало более высокий запас помехоустойчивости, [50] чем в случае однополярных инвертеров на основе СМОПТ лишь р-типа.

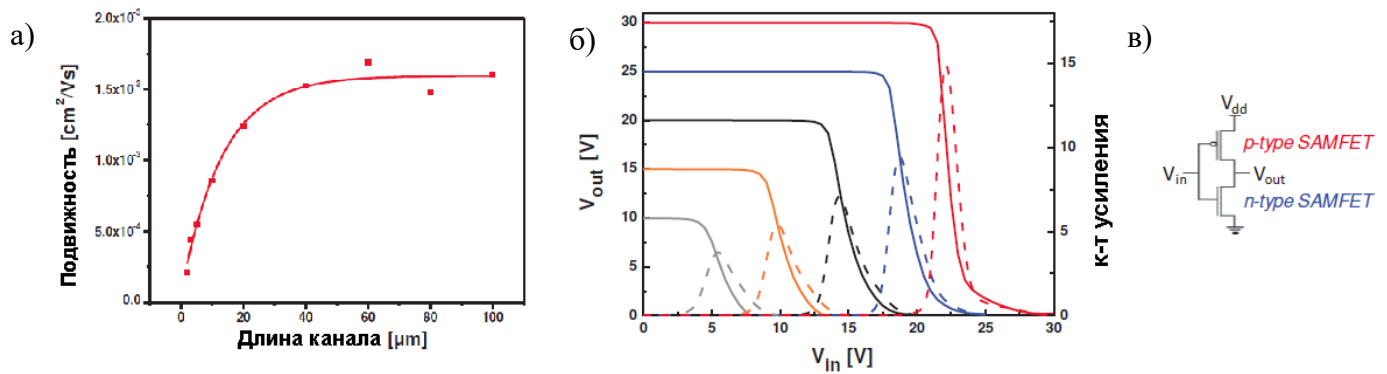


Рисунок 22 – Зависимость подвижности носителей заряда в режиме насыщения от длины канала СМОПТ (а), выходное напряжение инвертера на основе пары комплементарных СМОПТ n- и р-типа (б), электрическая схема инвертера (в) [43]

Пример создания СМОПТ на основе производных фосфорной кислоты на кремниевой, а также гибкой полимерной подложках описан в работе Schmalz с соавт. [51] В качестве органического полупроводника ими была использована [12-(бензотиено[3,2-б][1]бензотиофен-2-ил)додецил]фосфорная кислота (ВТВТ- C_{12} -РА), а в качестве диэлектрика 12-меркаптододецилфосфорная кислота (HS- C_{12} -РА) Схема разработанного процесса изготовления устройства показана на **рисунке 23**. На первом шаге на кремниевую подложку с термически выращенным оксидом SiO_2 , либо на полимерную подложку на основе полиэтиленафталата (ПЭН) напылялся слой алюминия толщиной 30 нм и проводилось его фотолитографическое паттернирование (а). На втором шаге осуществлялась плазменная обработка поверхности для образования плотного слоя оксида алюминия AlO_x (б). На полученной подложке проводилась самосборка молекул 12-меркаптододецил фосфорной кислоты (HS- C_{12} -РА) с целью создания гибридного диэлектрического слоя HS- C_{12} -РА + AlO_x (в). При этом роль HS- C_{12} -РА заключалась, с одной стороны, в уменьшении тока утечки через электрод затвор, а с другой - в увеличении адгезии золотых электродов к подложке. Полученный диэлектрик характеризуется высокой электроёмкостью $C = 0,68 \text{ мкФ см}^{-2}$, толщиной 5,1 нм и делает возможной работу устройства при низких напряжениях (до 3 В). Далее проводилось термическое напыление золотых электродов сток и исток (г), после чего следовала плазменная обработка поверхности для удаления HS- C_{12} -РА из

канала СМОПТ (д). На последнем шаге проводилась самосборка ВТВТ-С₁₂-РА из раствора на полученной подложке для образования активного полупроводникового слоя СМОПТ.

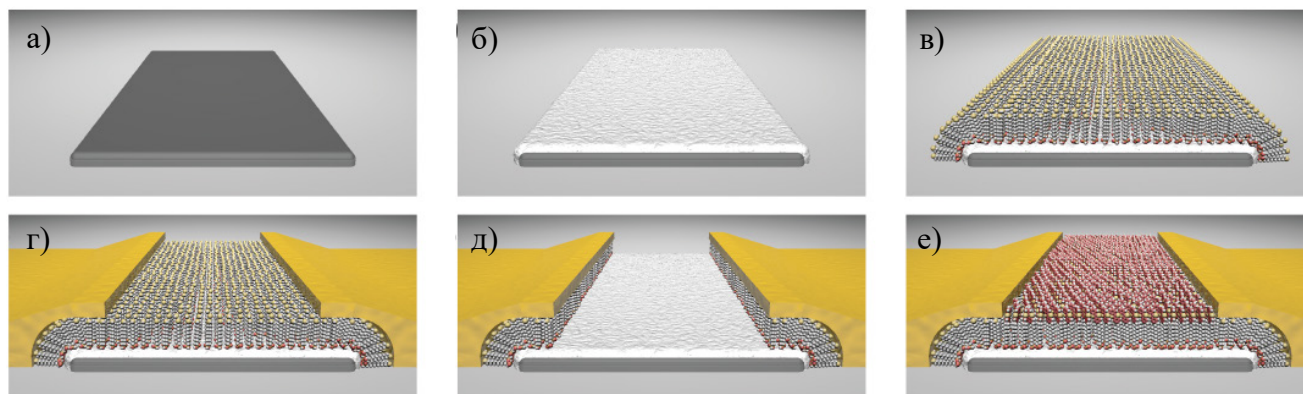


Рисунок 23 – Схема процесса изготовления СМОПТ на основе ВТВТ-С₁₂-РА [51]

На **рисунке 24а** показана зависимость дырочной подвижности в режиме насыщения от длины канала СМОПТ для кремниевой и полимерной подложек. Длина канала в обоих случаях варьировалась в диапазоне от 2 до 100 мкм. Максимальные величины подвижностей составили $1,2 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $1,7 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1}\text{с}^{-1}$ для кремниевой и полимерной подложек соответственно. Полученные величины подвижностей по порядку величины совпадают с лучшими значениями, полученными для монослойных устройств, [49] однако значительно уступают ОПТ на основе производных бензотиенобитиофена, не связанных ковалентно с подложкой. [29, 30] Авторы объяснили это тем, что в случае СМОПТ электрический транспорт подавляется следующими факторами: 1) морфология монослоя и его молекулярная упаковка отличаются от полислойных пленок ВТВТ и характеризуются отсутствием 2D кристаллической структуры; 2) отсутствие второго полупроводникового слоя, роль которого заключается в формировании дополнительных путей транспорта заряда при дефектах нижнего слоя; [7] 3) высокие значения контактного сопротивления R_c ($R_c = 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{мкм}$ для кремниевой подложки и $R_c = 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{мкм}$ для полимерной подложки).

В работе [51] также изучалась зависимость электрических свойств СМОПТ при механических деформациях подложки. Оптические фотографии электрических испытаний транзисторов показаны на **рисунке 24в**. На **рисунке 24б** показаны передаточные характеристики транзистора с длиной и шириной канала 5 и 300 мкм, соответственно, при вогнутом и выгнутом изгибе полимерной подложки, а также в отсутствии механических деформаций. Показано, что при радиусе изгиба до 6 мм характерные величины токов стока и затвора, а также форма кривых в целом, не меняются, что свидетельствует о устойчивости полученных СМОПТ к механическим деформациям. В то же время авторы отмечали, что ими не были получены данные о воспроизводимости электрических свойств при многократных циклических деформациях.

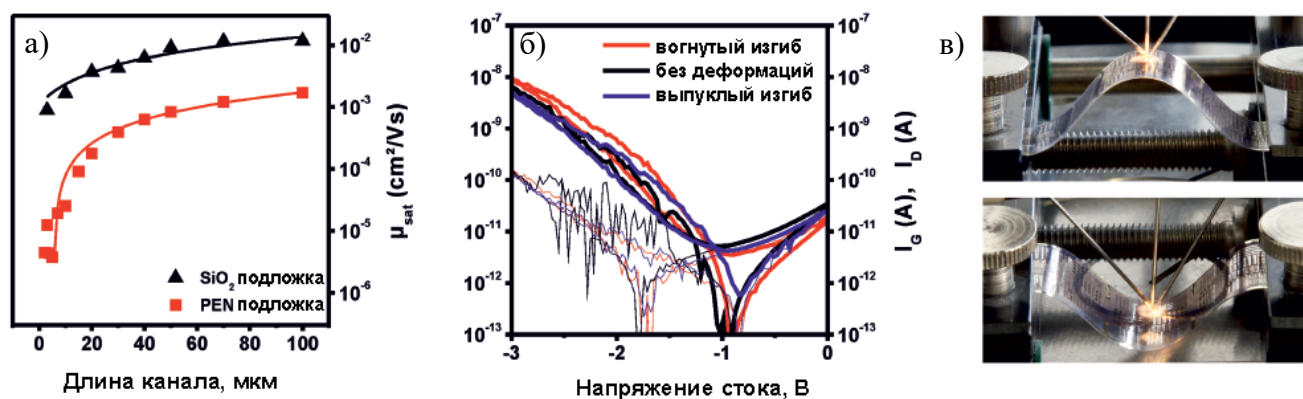


Рисунок 24 – Зависимость дырочной подвижности от длины канала СМОПТ для кремниевой и полимерной подложек (а), передаточные характеристики СМОПТ на полимерной подложке в отсутствии механических деформаций подложки, при ее вогнутом и выгнутом изгибе (б), оптические фотографии электрических испытаний СМОПТ при деформации подложки (в) [51]

В работе Smits с соавторами [41] в качестве основы для ССПМ был предложен ряд кремнийорганических производных олиготиофенов (см. **таблицу 1**). Авторами предложено использовать для создания полупроводникового монослоя органические соединения, имеющие в своем составе: 1) реакционную группу, 2) длинный алифатический спейсер, 3) π -сопряженную мезогенную группу, 4) концевой алкильный заместитель. В работе показано, что образование плотного ССМ на кремниевой подложке возможно только при наличии в составе исходного соединения моноклорсилильной функциональной группы. Авторами также варьировалось число тиофеновых фрагментов в структуре сопряженного ядра (от 4 до 6). Установлено, что длина сопряжения влияет на электрические свойства транзистора: при добавлении одного тиофенового фрагмента подвижность носителей заряда в СМОПТ вырастала на порядок по величине. Однако создание устройств на основе производных секситиофена оказалось невозможным ввиду их низкой растворимости. Было также установлено, что длина алкильного спейсера практически не влияет на величины подвижностей носителей заряда и соотношение токов включения-выключения в ОПТ. Наилучшие электрические свойства продемонстрировали СМОПТ на основе хлоро[11-(5'''-этил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиен-5-ил)ундецил]диметилсилана.

На **рисунке 25** показана схема образования ССМ квинкетиофенхлорсилана на кремниевой подложке. На первом шаге, в присутствии следовых количеств воды, происходит реакция гидролиза олигомера с образованием спирта. На втором шаге, образуется ковалентная связь между подложкой и молекулой ССМ.

Таблица 1 – Электрические свойства СМОПТ на основе кремнийорганических производных олиготиофенов [41]

Якорная группа	Алифатический спейсер	Полупроводниковое ядро	Концевая группа	Полупроводниковые свойства	
				Подвижность, $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	Соотношение $I_{\text{on-off}}$
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-$	$-\text{C}_{11}\text{H}_{22}-$	4Т	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Аморфный диэлектрик	
$\text{CH}_3\text{O}-$ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_{22}-$	4Т	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	Отсутствие СПМ ввиду низкой реакционной способности	
$\text{Cl-Si}(\text{CH}_3)_2-$	$-\text{C}_{11}\text{H}_{22}-$	4Т	$-\text{C}_2\text{H}_5$	3×10^{-3}	10^6
$\text{Cl-Si}(\text{CH}_3)_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_{12}-$	4Т	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	3×10^{-3}	10^5
$\text{CH}_3\text{O}-$ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$	$-\text{C}_{11}\text{H}_{22}-$	5Т	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Отсутствие СПМ ввиду низкой реакционной способности	
$\text{Cl-Si}(\text{CH}_3)_2-$	$-\text{C}_{11}\text{H}_{22}-$	5Т	$-\text{C}_2\text{H}_5$	4×10^{-2}	10^8
$\text{Cl-Si}(\text{CH}_3)_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_{12}-$	5Т	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	2×10^{-2}	10^7
$\text{Cl-Si}(\text{CH}_3)_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_{22}-$	6Т	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	Отсутствие СПМ ввиду низкой растворимости	

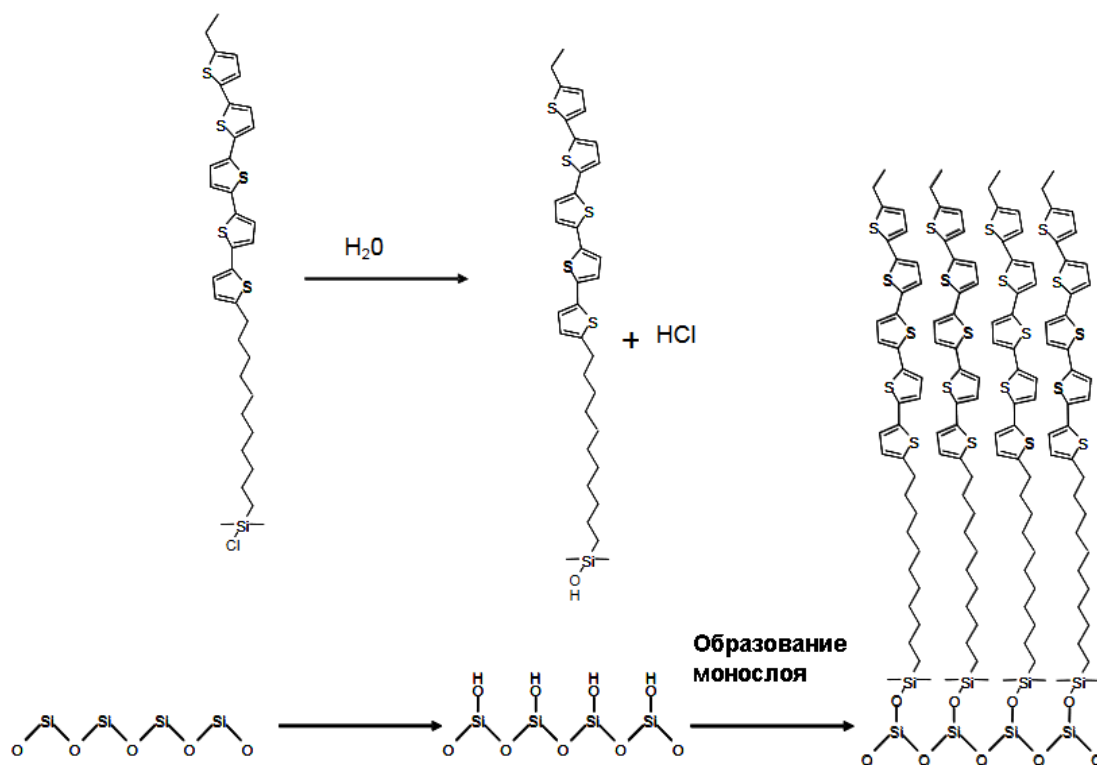


Рисунок 25 – Схема образования ССМ квинкетиофенхлорсилана на кремниевой подложке [41]

На **рисунке 26** показаны электрические характеристики СМОПТ на основе квинкетиофенхлорсилана. Вид кривых соответствует транзисторам р-типа с четко различимым

линейным и насыщенным режимами работы транзистора. Устройства показали слабый гистерезис, видимый лишь в области малых токов. Выходные кривые (см. **рисунок 26б**) в области малых напряжений V_{DS} имеют вид прямой, что означает малое влияние контактных сопротивлений на электрические свойства ОПТ. Подвижность носителей заряда в СМОПТ, рассчитанная по передаточным кривым (см. **рисунок 26а**), достигала значений $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, пороговое напряжение открытия близко к 0 В, а соотношение токов включения-выключения составило 10^8 . Данные характеристики являются рекордными для ОПТ на основе самособирающихся монослоев. Кроме того, подвижность носителей заряда в СМОПТ на основе квинкетиофенхлорсилана была близка к той, что получена для монокристаллических пленок квинкетиофена [23]. Таким образом данная работа экспериментально подтвердила, что в ОПТ основной транспорт заряда происходит лишь в слое толщиной в несколько нанометров, что в случае исследованных олигомеров соответствует одному монослою вещества. С практической точки зрения, важным достижением было то, что высокая кристалличность полученного самособирающегося монослоя и низкая концентрация дефектов позволили работать устройствам с большими длинами канала (до 40 мкм), чего не удавалось добиться в более ранних работах.

Отдельно стоит упомянуть зависимость подвижности от длины канала СМОПТ (вставка в **рисунок 26а**). Как упоминалось ранее в литературном обзоре, в идеальном ОПТ подвижность носителей заряда не зависит от длины канала. В случае наличия существенных контактных эффектов имеет место рост подвижности от длины канала. В случае, если транспорт заряда определяется доменной структурой пленки (потерями на границе доменов), подвижность будет уменьшаться с ростом длины канала. Полученная зависимость подвижности указывает на то, что полученный ССМ является достаточно однородным, а потери на границах доменов незначительны.

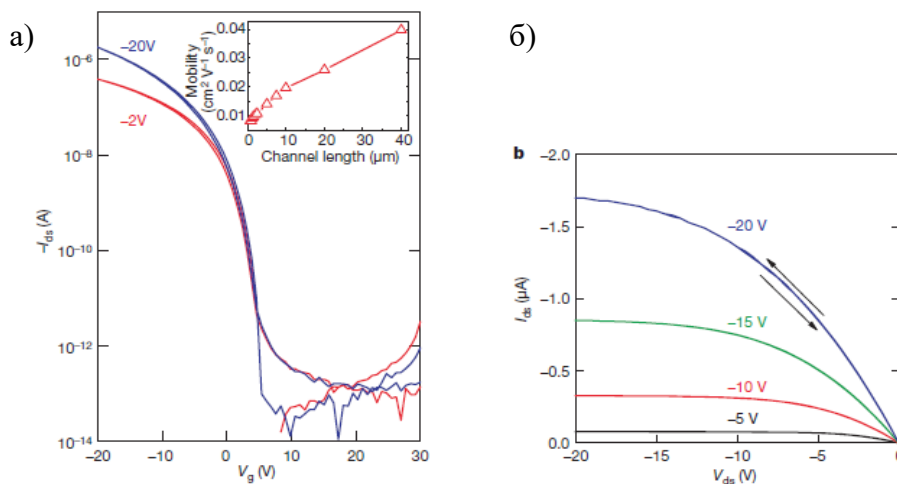


Рисунок 26 – Передаточные (а) и выходные (б) СМОПТ на основе квинкетиофенхлорсилана [41]

Полученные транзисторы характеризовались низким разбросом значений ключевых параметров, таких как подвижность, соотношение токов включения-выключения и пороговое напряжение. Авторами было показано, что на основе таких устройств возможно создание простейших цифровых микросхем, таких как однополярный инвертер, состоящий из 2-х последовательно включенных СМОПТ. На **рисунке 27а** показан выход такого инвертера при различных напряжениях питания V_{dd} в диапазоне от -10 до -20 В с шагом 5 В. При этом устройство эффективно работало на всем диапазоне напряжений питания, а коэффициент усиления достигал 6. Высокая воспроизводимость метода формирования ССМ из раствора позволила создание цифровых микросхем, таких как 15-битный генератор кода, содержащий около 300 СМОПТ (**рисунк 27б**). Сигнал на выходе такой микросхемы соответствовал запрограммированному в нее коду, что свидетельствовало и о возможности создания на основе СМОПТ конечных устройств органической электроники, таких как метки радио идентификации (RFID).

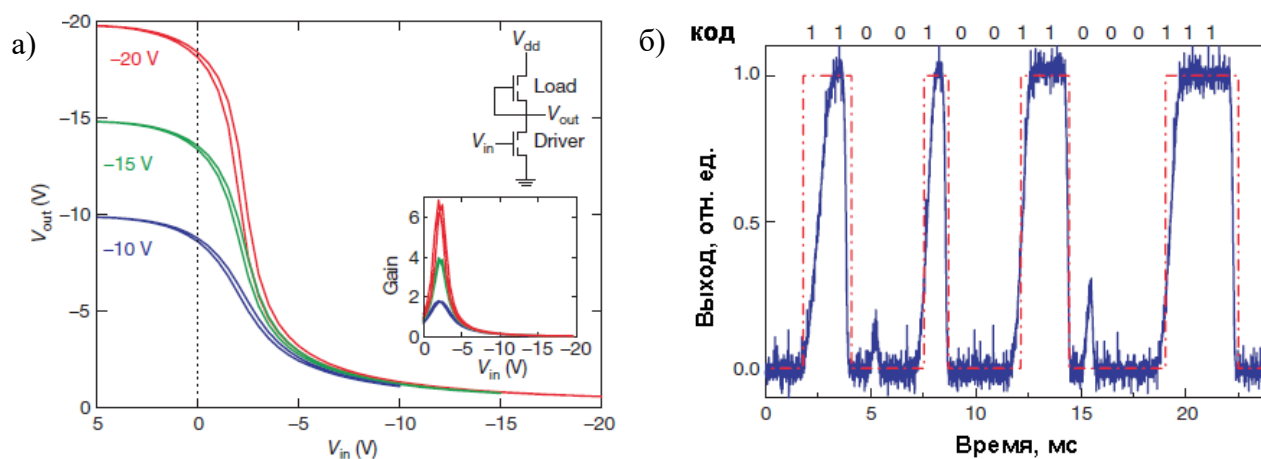


Рисунок 27 – Вольт-амперные (передаточные) характеристики СМОПТ на основе моноклорсилильного производного квинкетиофенхлорсилана (а) и выходная кривая 15-битного генератора кода на основе СМОПТ (б) [41]

В работе Mathijssen с соавт. [21] изучалась зависимость электрических свойств СМОПТ на основе моноклорсилильного производного квинкетиофенхлорсилана от степени заполнения монослоя. Показано, что образование ССМ на поверхности оксида кремния происходит за счет формирования и последующего роста «островов» монослоя. При этом степень заполнения подложки существенно зависит от времени выдержки в растворе, а для достижения 100% заполнения необходима выдержка в течение 15 часов (см. **рисунк 28**). Методом дифракции при скользящем угле падения показано, что на всех стадиях роста монослоя его структура является кристаллической и высокоупорядоченной, а также обладает дальним порядком, что объясняет наличие у таких монослоев высоких электрических свойств.

Авторами работы также изучалась зависимость подвижности носителей заряда от длины канала транзистора при разных степенях заполнения подложки монослоем. Из предложенной авторами теоретической модели следовало, что для частично заполненного монослоя измеряемая подвижность экспоненциально уменьшается при увеличении длины канала. Это обусловлено отсутствием однородного проводящего слоя в канале частично заполненного транзистора. Отдельные домены образуют перколяционный путь для носителей заряда, что уменьшает эффективную (измеряемую) подвижность. В то же время для полностью заполненного монослоя подвижность слабо растет с увеличением канала, что обусловлено уменьшением вклада контактного сопротивления в общее сопротивление транзистора. Полученные экспериментальные данные по электрическим измерениям СМОПТ подтвердили предложенную теоретическую модель. Таким образом, для достижения высоких электрических характеристик в монослойных транзисторах, изготовленных при помощи метода самосборки из раствора, необходимо полное заполнение подложки, что подразумевает выдержку образца в течении десятков часов в растворе. Такой подход не является технологичным и ограничивает перспективы применения СМОПТ.

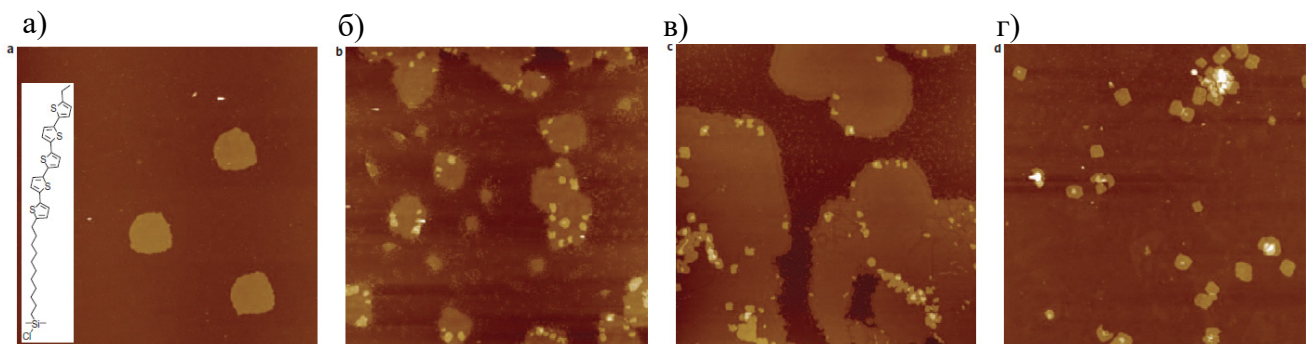


Рисунок 28 – Морфология ССМ при различных временах выдержки в растворе: 15 мин (а), 30 мин (б), 1 час (в), 15 часов (г) [21]

В работе Ghohamrezaie с соавт. [52] показана возможность создания ССМ на основе квинкетиофенхлорсилана на гибкой полимерной подложке покрытой диэлектрическим слоем SU8 (**рисунок 29а**). Выбор диэлектрика был обусловлен его широким применением в устройствах органической электроники и наличием в его структуре эпоксидных групп, которые могут превращаться в гидроксильные группы при выдержке образца в кислородной плазме. Как и в работе [21], после плазменной обработки образец помещался в раствор исходного соединения для образования ССМ. Исследования полученных монослоев методами АСМ, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской дифракции при скользящем угле падения показали наличие высокоупорядоченного ССМ с плотной упаковкой. В отличие от процесса самосборки на поверхности SiO₂, авторы отмечали малую роль гидроксильных групп на поверхности диэлектрика. Согласно их предположению, отдельные молекулы химически связывались с поверхностью SU8, путем взаимодействия с -ОН группами. Такая молекула,

химически связанная с диэлектриком, служила точкой роста монослоя. Движущей силой самосборки в этом случае являлось межмолекулярное взаимодействие алкильных фрагментов, а также $\pi - \pi$ взаимодействие сопряженных тиофеновых фрагментов.

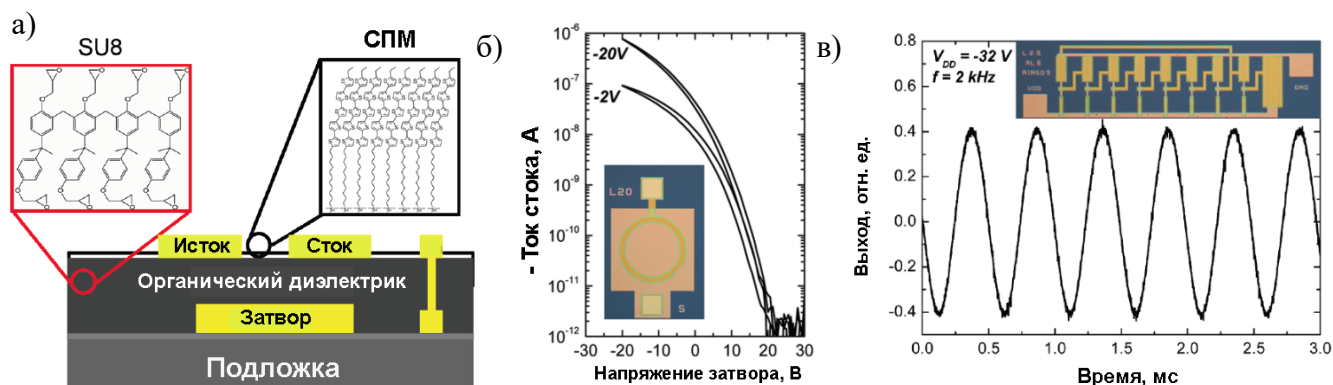


Рисунок 29 – Схема СМОПТ на гибкой полимерной подложке (а), передаточные характеристики транзистора (б), выход схемы "осциллятор" на основе СМОПТ (в) [52]

На **рисунке 29б** показаны передаточные кривые СМОПТ для линейного и насыщенного режимов работы транзистора. Измеренные подвижности носителей заряда составили $2 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что близко к значениям, полученным для ССМ на поверхности диоксида кремния. Стоит отметить, что пороговое напряжение открытия ОПТ составило +20 В и отличалось от значения для диоксида кремния. Изготовленные СМОПТ продемонстрировали низкий разброс значений основных параметров, что позволило создать на их цифровую схему типа «осциллятор» (см. **рисунке 29в**). Измеренная частота осцилляций составила 2 кГц.

Одним из наиболее перспективных практических приложений для СМОПТ являются высокочувствительные газовые сенсоры. [53] Принцип действия таких устройств основан на селективной сорбции детектируемого газа (аналита) на поверхности полупроводника. Поскольку толщина полупроводникового слоя в самособирающихся транзисторах составляет единицы нанометров, то молекулы газа взаимодействуют непосредственно с проводящим каналом ОПТ и даже малая концентрация аналита существенно влияет на электрические свойства СМОПТ. По указанной причине монослойные транзисторы могут быть использованы для детектирования сверхнизких концентраций опасных газов вплоть до десятков миллиардных долей (ppb). Стоит также отметить, что в общем случае ОПТ является мультипараметрическим газовым сенсором, поскольку все ключевые характеристики транзистора могут меняться при изменении состава окружающей среды независимо.

Недостатком СМОПТ в качестве газового сенсора являлся дрейфт порогового напряжения транзистора ввиду его взаимодействия с различными газами, присутствующими в атмосферном воздухе. Для того, чтобы увеличить чувствительность сенсора к одному газу – оксиду азота – авторами было предложено нанести поверх полупроводникового монослоя пленку рецептора –

порфирина железа. Выбор данного рецептора был обусловлен его способностью селективно связываться с молекулами оксида азота. На **рисунке 30а** показана серия передаточных кривых транзистора с дополнительным рецепторным слоем при его выдержке в атмосфере азота с содержанием диоксида азота. Наиболее существенно меняется пороговое напряжение открытия транзистора, что авторы объясняют наличием электростатического взаимодействия сорбированного аналита с полупроводниковым каналом. Это, в свою очередь, обуславливало его допирование и влекло за собой сдвиг порогового напряжения открытия. На вставке в **рисунк 30а** показана зависимость сдвига порогового напряжения от концентрации детектируемого газа (NO). Зависимость имеет характер насыщения, а порог чувствительности сенсора составил 50 ppb. Данное значение ниже, чем опубликованный ранее порог чувствительности для NO сенсоров на основе органических полевых транзисторов. [54]

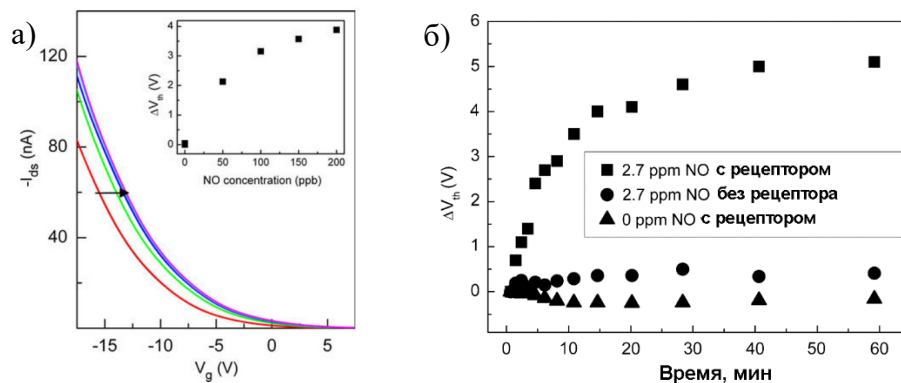


Рисунок 30 – Серия передаточных характеристик СМОПТ при различных концентрациях аналита NO в атмосфере (а), зависимость сдвига порогового напряжения СМОПТ от времени с дополнительным слоем рецептора и без него (б) [53]

На **рисунке 30б** показана временная зависимость сдвига порогового напряжения СМОПТ с рецепторным слоем и без него. Характер зависимости одинаков для обоих испытанных устройств, однако максимальное значение сдвига порогового напряжения существенно выше для СМОПТ с рецептором. Данный факт позволил заключить, что помимо селективности, рецепторный слой может увеличить соотношение сигнал/шум для сенсоров на основе монослойных транзисторов. При этом именно сочетание низкой толщины полупроводникового слоя и наличие рецептора позволило достичь рекордных значений чувствительности для сенсоров на основе ОПТ.

В работе Flesch с соавт. [55] изучалась структура и фазовое поведение ССМ на основе квинкетиофенхлорсилана. Было установлено, что молекулярная упаковка слоя имеет структуру типа «herringbone», что типично для олиготиофенов. Элементарная ячейка слоя непосредственно после самосборки имела следующие параметры: $a = 5.6 \text{ \AA}$, $b = 7.2 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$. После отжига при 400К в течении 60 мин. в вакууме параметры ячейки изменились: $a = 5.6 \text{ \AA}$, $b = 8.1 \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$. Важно, что угол наклона молекул менялся при отжиге, а именно увеличивался от 0° до 13° . Стоит

отметить, что СМОПТ на основе слоя с большим углом наклона в 13° демонстрировали максимальную подвижность носителей заряда.

В работе Пономаренко с соавт. [56] изучалась возможность изготовления ССМ на основе квинкетиофенхлорсилана при помощи быстрых растворных методов. Было показано, что метод вращающейся подложки и метод Ленгмюра-Блоджетт являются перспективными для создания высокоупорядоченных кристаллических слоев функционального производного квинкетиофена. При помощи методов рентгеновской дифракции, рентгеновского рассеяния и молекулярного моделирования было установлено влияние условий формирования монослоя на его структуру, подобраны оптимальные условия формирования монослойных пленок. Авторы отмечали, что метод Ленгмюра-Блоджетт не позволяет создавать монослои линейных нефункциональных олигомеров (таких как α , α' -диалкилолиготиофены), то есть наличие хлорсилильной группы является ключевым для формирования упорядоченной структуры слоя. Был также сделан вывод о том, что предложенный подход позволит создавать ленгмюровские слои на основе аналогичных кремнийорганических соединений и потому является универсальным.

В работе [56] было изучено фазовое поведение квинкетиофенхлорсилана на границе раздела фаз вода-воздух. На **рисунке 31а** показаны изотермы Ленгмюра квинкетиофенхлорсилана на поверхности воды для 1 и 2 циклов сжатия-разжатия. В первую очередь авторы отмечали тот факт, что два цикла не совпадают и имеют ярко выраженный гистерезис. Такой эффект может объясняться спонтанной кристаллизацией сопряженных фрагментов молекулы, или, более вероятно, образованием дисилоксановых димеров вследствие гидролиза силоксанов и последующей димеризацией. Авторы предположили, что на первом цикле сжатия-разжатия ленгмюровский монослой состоит преимущественно из продуктов гидролиза – силанола, в то время как при втором сжатии слой состоит из дисилоксанов. На первом цикле наблюдалось начало роста давления при площади на молекулу $33 \text{ \AA}^2/\text{мол}$. Данному давлению соответствует горизонтальное положение отдельных молекул, что проиллюстрировано на **рисунке 31а**. Атомы кислорода и серы в составе олигомера формируют водородные связи с поверхностью воды. При дальнейшем росте давления происходит последовательная переориентация молекул в вертикальное состояние, что сопровождается отрывом от поверхности воды тиофеновых фрагментов. Далее, при площади на молекулу более $23 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ происходит сжатие пленки, в которой все молекулы монослоя ориентированы вертикально. На **рисунке 31б** показаны фотографии монослоя квинкетиофенхлорсилана на поверхности воды при различных давлениях, полученные при помощи брьюстеровского микроскопа. Установлено, что при давлении монослоя более 45 мН/м происходит коллапс пленки. Был сделан вывод о том, что при данном давлении образуется наиболее плотно упакованная структура используемого соединения, поэтому для

переноса пленок и последующих исследований структуры монослоя авторы использовали более низкие давления. Исследования пленок квинкетиофенхлорсилана рентгеновского рассеяния позволили установить, что толщина ленгмюровской пленки составляла $39,6 \text{ \AA}$, что близко к расчетной длине молекулы исходного соединения. Путем восстановления электронной плотности было обнаружено, что сопряженный тиофеновый фрагмент наклонен относительно подложки на угол 13° . Данная величина угла соответствовала той, что была обнаружена для монослоев квинкетиофенхлорсилана, изготовленных методом самосборки из раствора и обработанных путем термического отжига. [55] Описанные результаты позволяли ожидать от ленгмюровских монослоев квинкетиофенхлорсилана высоких электрических свойств в ОПТ.

Анализ литературы, посвященной самособирающимся полупроводниковым монослоям, показал, что кремнийорганические соединения являются перспективной основой для создания монослойных органических полевых транзисторов. В частности, наилучшие на сегодняшний день электрические свойства в СМОПТ получены с использованием ССМ на основе квинкетиофенхлорсилана. Известно, что данное соединение способно формировать упорядоченные монослои при помощи метода Ленгмюра-Блоджетт, который является быстрой и технологичной альтернативой применяемой традиционно самосборке из раствора. Актуальным является изучение возможности создания ленгмюровскими методами полупроводниковых слоев на основе квинкетиофенхлорсилана и других кремнийорганических соединений, имеющих гидрофильную якорную группу и гидрофобный сопряженный фрагмент. При этом наиболее перспективной основой для таких слоев являются хлорсилановые и дисилоксановые производные олиготиофенов, бензотиенобитиофенов и тиофен-фениленов, ввиду их высоких электротранспортных и фотолуминесцентных свойств.

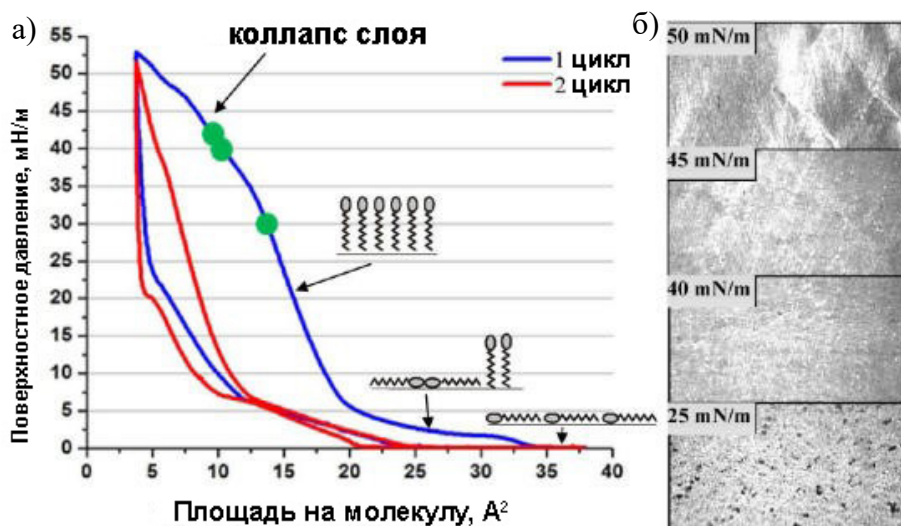


Рисунок 31 – Изотермы Ленгмюра квинкетиофенхлорсилана на поверхности воды (а), фотографии монослоя при различных давлениях, полученные при помощи брьюстеровского микроскопа (б) [56]

1.2 Самособирающиеся интерфейсные слои (СИС)

Настоящий раздел литературного обзора посвящен самособирающимся интерфейсным слоям в устройствах органической электроники. Такие слои позволяют менять поверхностные свойства материала, что крайне важно при создании многослойных устройств, которыми являются современные органические полевые транзисторы, органические солнечные батареи и органические светоизлучающие диоды. Возможные функциональные назначения самособирающихся интерфейсных слоев включают модификацию работы выхода материала, снижение свободной энергии поверхности, смещение порогового напряжения в ОПТ, увеличение адгезии проводящих структур к подложке, диэлектрическому или полупроводниковому слоям. [57] Как будет показано далее в литературном обзоре, во многих исследовательских работах интерфейсные слои выполняют одновременно несколько функций, например, одновременно меняют поверхностную энергию подложки и смещают пороговое напряжение открытия ОПТ. В данном разделе будут описаны современное состояние исследований в области применения интерфейсных слоев для различных практических приложений. Особое внимание будет уделено роли интерфейсных слоев для увеличения адгезии проводящих структур к полимерным подложкам, поскольку проблема печатаемости проводящих чернил на химически инертной поверхности полимера широко известна, а ее решение необходимо для создания гибких и прозрачных устройств органической электроники.

1.2.1 СИС, смещающие пороговое напряжение открытия ОПТ

Одной из важных фундаментальных работ, посвященных интерфейсным слоям в ОПТ является исследование группы профессора де Лео, Исследовательская Лаборатория Phillips, Нидерланды. [58] Авторы использовали интерфейсный слой гексаметилдисилазана (ГМДС), нанося его из газовой фазы на поверхность оксида кремния, предварительно выдержанного в токе озона в течении 10 минут. Перед нанесением интерфейсного слоя на кремниевых подложках были сформированы золотые электроды сток и исток методом фотолитографии с шириной канала 2500 мкм и длиной 10 мкм. В эксперименте авторы регулировали степень покрытия оксида кремния ГМДС путем варьирования времени выдержки. В качестве органического полупроводника ОПТ использовался политриариламин (ПТАА), что позволило создавать устройства с подвижностью носителей заряда $10^{-3} \div 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Схема устройства и химическая формула использованного полупроводника показана на вставке в **рисунок 32а**.

В работе авторы исследовали стабильность электрических характеристик ОПТ. Ими показано, что в отсутствие интерфейсного слоя ГМДС происходит постепенная деградация устройства, а именно смещение передаточных кривых в область отрицательных напряжений

(см. **рисунок 32а**). Авторы объясняли данный эффект присутствием ловушек носителей заряда на поверхности оксида кремния. При приложенном внешнем напряжении заряды инжектировались с электродов в полупроводниковый слой, а затем, переходя в локализованные на поверхности диэлектрика состояния, смещали пороговое напряжение ОПТ. На **рисунке 32б** показана зависимость порогового напряжения транзистора от времени. Основываясь на сделанном предположении об образовании ловушек зарядов, авторы предложили теоретическое описание данного процесса и вывели уравнение зависимости порогового напряжения от времени:

$$\Delta V_t = 1 - \exp(-(t/\tau)^\beta), \quad (8)$$

где ΔV_t – изменение порогового напряжения с течением времени, τ – временная постоянная, β – параметр дисперсии, связанный с температурой как $\beta = T/T_0$, T_0 определяется из спектральной ширины плотности состояний ловушек зарядов. Полученные экспериментальные зависимости (**рисунок 32б**) хорошо аппроксимируются выведенным уравнением, давая значения параметров $\tau = 1000$, $\beta = 0,5$.

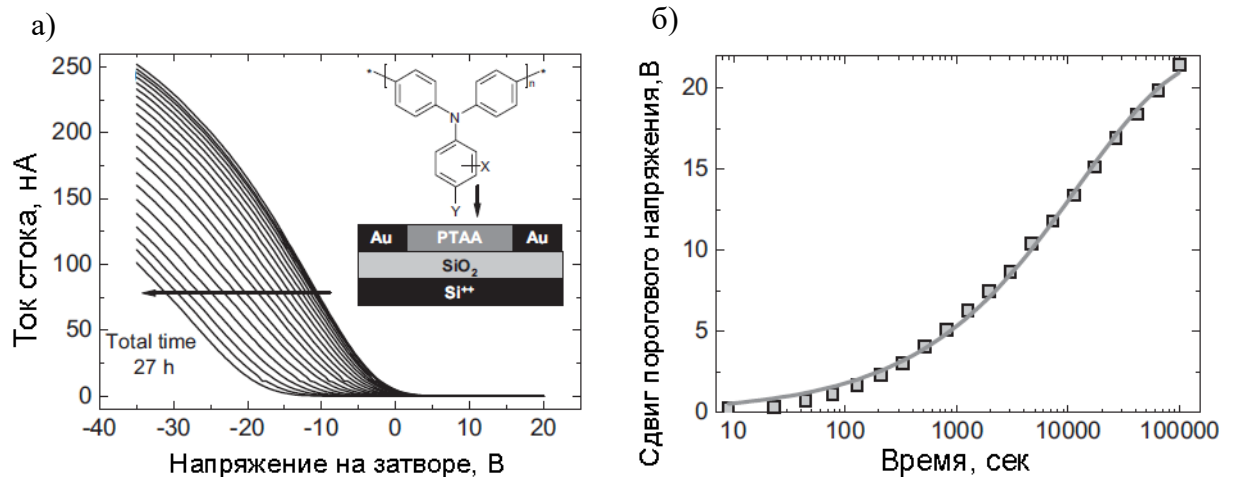


Рисунок 32 – Серия передаточных кривых транзистора без интерфейсного слоя при постоянных напряжениях в течении 27 часов непрерывных испытаний (а), зависимость порогового напряжения ОПТ от времени (б) [58]

Авторами также было установлено, что нанесение интерфейсного слоя ГМДС позволяет существенно подавить влияние ловушек и, как следствие, уменьшить деградацию устройства. На **рисунке 33** показано распределение локального потенциала в канале транзистора на кремниевой подложке с интерфейсным слоем ГМДС в отсутствие слоя полупроводника при различных степенях покрытия ГМДС, снятое методом сканирующей зондовой Кельвиновской микроскопии. В эксперименте кривые снимались последовательно, с интервалом 6 сек. Потенциал электрода сток поддерживался равным 10 В, а исток и затвор были заземлены. При заполнении ГМДС 53% (**рисунок 33а**) подложки наблюдался резкий скачок локального потенциала, который не менялся

со временем. При уменьшении степени покрытия оксида кремния интерфейсным слоем наблюдалось постепенное размытие потенциала со временем (см. **рисунок 33б** и **рисунок 33в**). Авторы объясняли данный эффект заполнением ловушек заряда за счет носителей, попадающих на поверхность SiO_2 в случае, когда интерфейсный слой отсутствует. При наличии ГМДС поверхностные состояния (гидроксильные группы на поверхности) отсутствуют и размытие потенциала не происходит. В доказательство своей гипотезы авторы также рассчитали коэффициент β в отсутствие полупроводника и его значение совпало с β , рассчитанным из зависимости порогового напряжения ОПТ от времени (**рисунок 32б**), что свидетельствует об одной природе этих явлений. Это позволило авторам сделать вывод о том, что именно поверхностные ловушки смещают порог в ОПТ. При этом добавление интерфейсного слоя ГМДС позволяет подавить этот процесс.

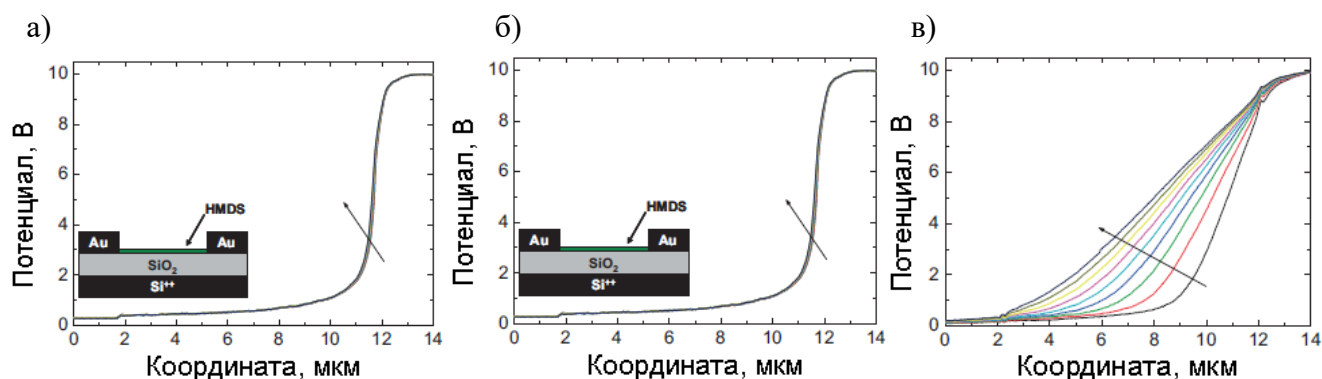


Рисунок 33 – Распределение локального потенциала в канале транзистора на кремниевой подложке с интерфейсным слоем ГМДС в отсутствие слоя полупроводника при различных степенях покрытия ГМДС: 53% (а), 42% (б), 14% (в) [58]

В другой работе этих же авторов исследовалось влияние химического строения интерфейсного слоя на пороговое напряжение открытия ОПТ. [59] Авторы исследовали устройства аналогичной использованной ранее архитектуры, при этом в химической структуре самособирающегося слоя варьировалась концевая группа. Ими были исследованы три различных силосана: $(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, и $(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Для трех указанных соединений методами рентгеновского рассеяния, атомно-силовой микроскопии, а также путем измерения угла смачивания показано образование на поверхности SiO_2 самособирающегося слоя. Толщина слоя, рассчитанная из данных рентгеновского рассеяния, соответствовала расчётной длине молекулы. Авторами было установлено, что наличие интерфейсного слоя существенно меняет пороговое напряжение работы транзистора: при использовании слоя с концевой $-\text{CH}_3$ группой устройство открывается при 0 В, при слое с концевой $-\text{F}$ группой порог существенно смещен в область отрицательных напряжений (-18 В), а при слое с

концевой $-NH_2$ группой порог смещен в область положительных напряжений (+14 В, см. **рисунок 34а**). Для выявления причин такого существенного смещения порога, авторы провели следующий эксперимент. На первом шаге измерялись передаточная кривая ОПТ, модифицированного интерфейсным слоем. Далее, на втором шаге, полупроводник удалялся при помощи клейкой ленты с поверхности подложки. На последнем этапе проводились исследования распределения поверхностного потенциала в канале транзистора при помощи метода сканирующей зондовой микроскопии (**рисунок 34б**). Было установлено, что наличие интерфейсного слоя существенно влияет на распределение потенциала, а именно: при использовании слоя с концевой $-CH_3$ группой потенциал равен нулю, при слое с концевой $-F$ группой в канале остается отрицательный заряд, а при слое с концевой $-NH_2$ группой в канале остается положительный заряд. Авторы провели детальный анализ наблюдаемого эффекта. Численные расчеты показали, что столь большие величины остаточного потенциала не могут возникать вследствие лишь наличия у молекулы интерфейсного слоя дипольного момента. Изучение подложки с интерфейсом, без предварительного электрического измерения, подтвердили результаты моделирования, а максимальная величина потенциала в канале не превосходила 2 В (**рисунок 34в**). Анализируя временные зависимости потенциала в канале ОПТ, а также влияние относительной влажности воздуха на его кинетику, авторы пришли к выводу, что смещение порога ОПТ происходит вследствие захвата носителей заряда интерфейсным слоем в процессе измерения. Важным практическим результатом работы явилась демонстрация возможность смещать величину порога ОПТ при помощи интерфейсного слоя.

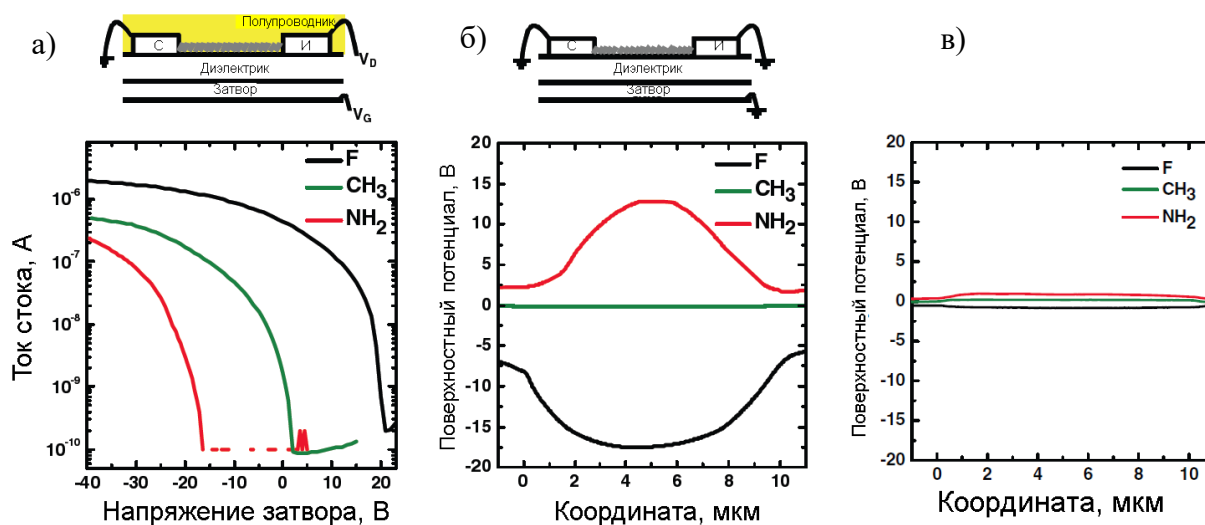


Рисунок 34 – Зависимость электрических свойств ОПТ от химического строения интерфейсного самособирающегося слоя (а) и зависимость распределения потенциала в канале ОПТ от химического строения интерфейсного самособирающегося слоя после удаления полупроводника (б), зависимость распределения потенциала в канале ОПТ от химического строения интерфейсного самособирающегося слоя в отсутствие полупроводника (в) [59]

1.2.2 СИС, влияющие на плотность электронных состояний в канале ОПТ

Помимо смещения порогового напряжения ОПТ важным применением для интерфейсных слоев является функционализация поверхности диэлектрика затвора с целью уменьшения плотности ловушек носителей заряда. Данный подход был успешно применен в ряде экспериментальных работ с использованием интерфейсных слоев различной химической природы. [60-63] Особого внимания заслуживает публикация ученых из университета Калифорнии, США, [64] в которой авторы исследовали процессы захвата зарядов в канале ОПТ диэлектриком SiO₂ методом кельвиновской микроскопии, а также влияние интерфейсного слоя на наличие поверхностных электронных состояний. В качестве полупроводникового слоя ими было использовано производное квинкетиофена 4-(5-децил-2,2',5',2";5",2";5",2""-квинкетиофен-5""-ил)бутановая кислота (D5TBA). Выбор соединения бы обусловлен, с одной стороны, высокими электрическими свойствами, известными для олиготиофенов, а с другой, наличием гидрофильной карбоксильной группы в исходном соединении, что позволило изготовить на его основе монослой методом Ленгмюра-Блоджетт. Транзисторы были изготовлены в топологии ТПТ с нижними контактами и нижним затвором, толщина оксида кремния составляла 300 нм, длина и ширина канала 10 мкм и 1000 мкм соответственно. После переноса полупроводника методом Ленгмюра-Блоджетт образцы выдерживались в атмосфере аргона в течении 24 ч для удаления остаточной воды. Измерения методом кельвиновской микроскопии проводились в атмосфере азота с относительной влажностью менее 0,5%. Для получения информации о плотности поверхностных состояний на границе диэлектрик-полупроводник авторы исходили из следующих соображений. Применяя модель плоского конденсатора к ОПТ, можно выразить плотность состояний как $N = \frac{C}{tq} [(V_g - V_t) - V_{sf}]$, где C - емкость диэлектрического слоя, t – его толщина, q – элементарный заряд, V_g и V_t – напряжение на затворе и напряжение открытия соответственно, V_{sf} - поверхностный локальный потенциал. Принимая во внимание связь между энергией и потенциалом $E = qV_{sf}$, можно рассчитать плотность состояний в канале как

$$\frac{dN}{dE} = \frac{C}{tq^2} \left(\frac{1}{\frac{dV_{sf}}{dV_g}} - 1 \right). \quad (9)$$

Таким образом, измеряя с помощью кельвиновской микроскопии зависимость V_{sf} от V_g , можно получать информацию о плотности состояний в ОПТ. Перед каждым последующим измерением электроды транзистора поддерживались при потенциале 0 В для достижения электростатического равновесия. Изменение напряжения затвора проводилось со скоростью 10-20 мВ/с, зонд был зафиксирован над поверхностью на расстоянии 10 нм. В первом эксперименте исследовался ОПТ без интерфейсного слоя, схематично изображенный на **рисунке 35с**. На вставке

в **рисунок 35а** отмечена точка над полупроводниковым доменом, в которой проводились измерения поверхностного потенциала. На **рисунке 35а** показана зависимость поверхностного потенциала от напряжения на затворе, имеющая ярко выраженный нелинейный характер. Тем не менее, в области $V_g - V_t > 0$ кривая имеет линейный вид, что объясняется отсутствием электронной проводимости в D5TBA. При $-18 \text{ В} < V_g - V_t < 0$ поверхностный потенциал имеет постоянное значение, а при $V_g - V_t < -18 \text{ В}$ немного уменьшается и достигает постоянного значения, что объясняется инжекцией носителей заряда и экранированием потенциала затвора. Используя выражение для плотности состояний, соответствующее распределение было построено для ОПТ без интерфейсного слоя (см. **рисунок 35б**). На графике стоит отметить валентную зону, где угол наклона кривой составляет 0,12 эВ, что соответствовало литературным данным. Кроме того, наблюдался пик плотности состояний на 0,87 эВ, который авторы связывали с наличием на поверхности оксида кремния гидроксильных групп. Для того, чтобы подтвердить сделанное предположение, авторы модифицировали подложки с помощью интерфейсного слоя на основе АПТС, как схематично показано на **рисунок 35е**. Наличие слоя было доказано методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и путем измерения контактного угла смачивания. Как и в случае необработанной подложки, снималась зависимость поверхностного потенциала от напряжения на затворе. В области $V_g - V_t > 0$ кривая имеет линейный вид, что объясняется отсутствием электронной проводимости в пленке D5TBA. В области $V_g - V_t < 0$ потенциал медленно падает, достигая значение 0,4 В, что совпало с соответствующим значением для необработанной подложки. При расчёте спектра плотности состояний (**рисунок 35д**) было установлено, что пик, соответствующий -ОН группам на 0,87 эВ исчез. При этом сохранился пик валентной зоны, который авторы соотнесли с уровнем ВЗМО D5TBA. Характерная энергия этого пика составила 0,10 эВ, что близко к значению, полученному ранее для немодифицированной подложки. В то же время для модифицированной подложки в спектре обнаружена моноэкспоненциальная зависимость плотности состояний с характерной энергией 0,38 эВ, которая была соотнесена авторами с объемными ловушками заряда в диоксиде кремния. Таким образом, в данной работе была продемонстрирована техника измерения локальной плотности состояний в монослойных ОПТ при помощи кельвиновской микроскопии, а также возможность подавления ловушек заряда на поверхности диоксида кремния при помощи интерфейсного слоя АПТС.

В одной из последних работ французских ученых исследовалось влияние химического строения интерфейсного слоя на основе ряда карбоновых кислот на электрические свойства ОПТ. [65] В качестве полупроводника авторы использовали хорошо изученный пентацен, а в качестве диэлектрика использовался оксид алюминия Al_2O_3 ввиду возможности его применения в гибких

устройствах органической электроники. В качестве основы для интерфейсного слоя был использован карбоновые кислоты общей формулы $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, где $n = 9, 14, 18$. Наличие слоя на поверхности оксида алюминия было установлено при помощи методов АСМ, рентгеновской дифракции, а также путем измерения угла смачивания. Было установлено, что наиболее однородные самособирающиеся слои образуются при использовании длинных алкильных цепей ($n=18$, арахидоновая кислота). При этом алкильные цепи молекул упорядочены практически перпендикулярно поверхности подложки. Данный факт также подтверждался высокой подвижностью носителей заряда в устройствах с таким интерфейсным слоем (кривые 1 и 2 на рисунке 36).

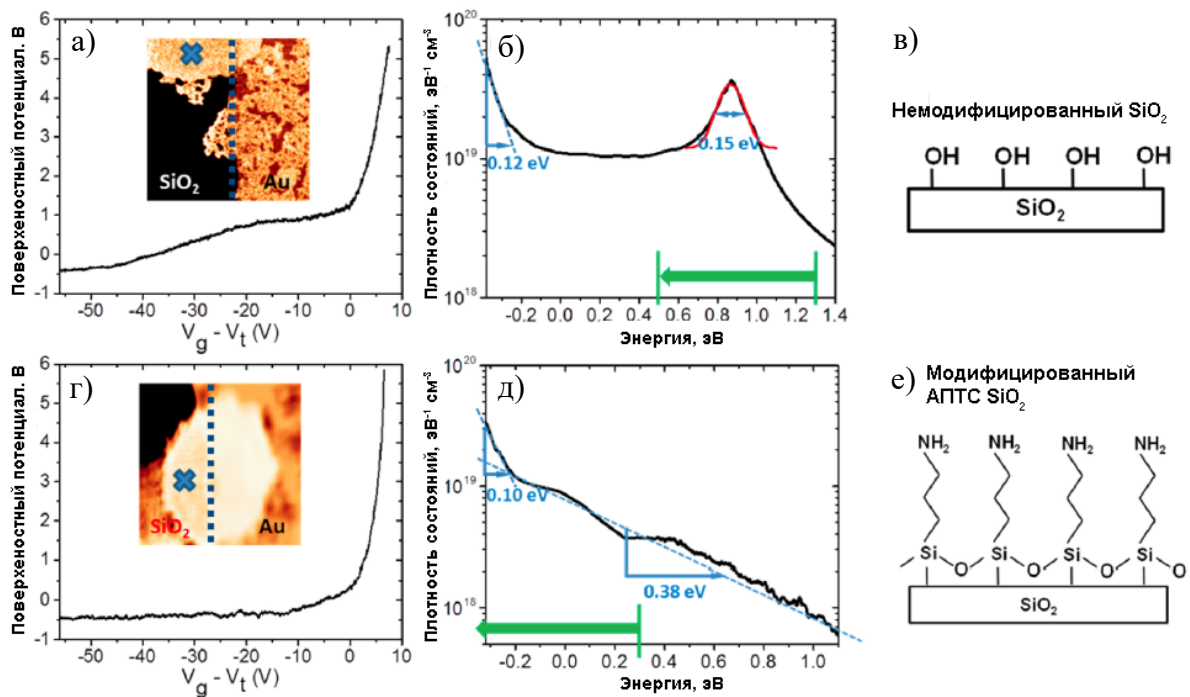


Рисунок 35 – Зависимость поверхностного потенциала от напряжения на затворе для ОПТ на немодифицированной (а) и модифицированной АПТС подложке (г); энергетический спектр плотности электрон-ных состояний ОПТ немодифицированной (б) и модифицированной АПТС подложки (д); схематичное изображение немодифицированной (в) и модифицированной АПТС подложки (е) [64]

Стоит также отметить, что в отсутствие интерфейсного слоя электрические свойства транзистора значительно деградировали со временем (кривые 3 и 4 на рисунке 36). В то же время, авторы утверждали, что устройства с интерфейсным слоем демонстрировали высокую воспроизводимость и стабильность характеристик. В последнюю очередь стоит отметить тот факт, что транзисторы с интерфейсным монослоем на основе арахидоновой кислоты демонстрировали гораздо более высокие характеристики, чем их аналоги с полислоем того же соединения. Резюмируя полученные данные, авторы сделали вывод о том, что при помощи интерфейсного слоя

можно увеличить значение подвижности носителей заряда в ОПТ, а также улучшить электрические характеристики ОПТ, такие как их стабильность и воспроизводимость.

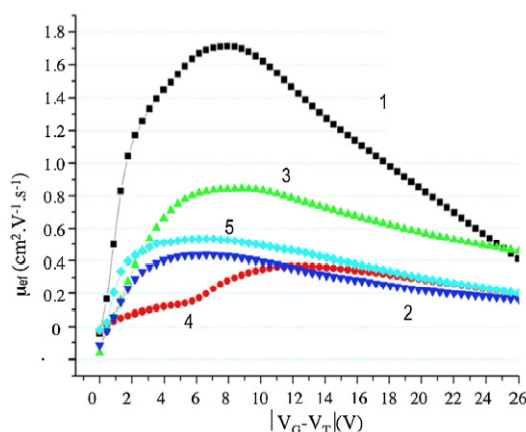


Рисунок 36 – Зависимость подвижности носителей заряда ОПТ на основе пентацена от напряжения на затворе: 1 – интерфейсный слой на основе арахидиновой кислоты (монослой), 2 – интерфейсный слой на основе ундециловой кислоты (монослой), 3 – Al_2O_3 без интерфейсного слоя, сразу после изготовления, 4 – Al_2O_3 без интерфейсного слоя, через час выдержки на воздухе, 5 – интерфейсный слой на основе арахидиновой кислоты (полислой) [65]

1.2.3 СИС для модификации работы выхода проводников

Еще одним важным приложением самособирающихся интерфейсных слоев является модификация работы выхода проводников. Группой ученых под руководством профессора Киппелена был предложен универсальный метод создания электродов с низкой работой выхода для органической электроники. [66] Их подход основан на физической сорбции тонкого ($1\div 10$ нм) слоя полимера с амино-группами на поверхность проводника. Такой полимер является диэлектриком, поэтому не является инжекционным слоем, а представляет собой модификатор поверхности электрода. При нанесении тонкого слоя полимера, дипольные моменты отдельных звеньев цепи самособираются на поверхности электрода, давая суммарный вклад в дипольный момент интерфейсного слоя и меняя работу выхода электрода.

В качестве основы для самособирающегося интерфейсного слоя были использованы этоксилированный полиэтиленимин (PEIE) и разветвленный полиэтиленимин (PEI), см. **рисунок 37а**. Выбор указанных полимеров обусловлен высоким содержанием аминных групп, что позволяло ожидать от таких слоев высокого суммарного дипольного момента. На **рисунке 37б** показаны результаты измерения работы выхода проводящих электродов из различных материалов методом ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии до и после модификации PEIE. Полученные спектры демонстрируют уменьшение работы выхода от 4,95 эВ до 3,32 эВ в случае электрода на основе PEDOT:PSS (марка PH1000), от 4,4 эВ до 3,3 эВ для ИТО и от 4,7 эВ до 3,4 эВ

для золота. Данные результаты были также подтверждены исследованиями методом кельвиновской микроскопии. Авторы также исследовали устойчивость получаемых интерфейсных слоев при их выдержке в воде, а также при ультразвуковой обработке (**рисунок 37в**). Было установлено, что при выдержке модифицированных ИТО электродов в воде работа выхода растет со временем. Тем не менее, даже при больших временах выдержки в 50 мин наличие остаточного самособирающегося слоя свидетельствовало о сильном взаимодействии полимерной пленки с электродом. В то же время, при выдержке в ультразвуковой ванне слой PEIE полностью удалялся со временем, что является свидетельством того, что интерфейсный слой слабо связан с проводником. Авторы заключили, что наличие такой слабой связи позволяет рассматривать предложенный метод модификации как универсальный, применимый к любому материалу электродов. Для демонстрации применимости разработанного принципа авторы изготовили конечные устройства органической электроники – инвертированные солнечные ячейки и органические полевые транзисторы с полупроводником n-типа. В обоих случаях удалось добиться высоких электрических свойств за счет применения предложенных интерфейсных слоев, что указывает на практическую значимость разработанного подхода.

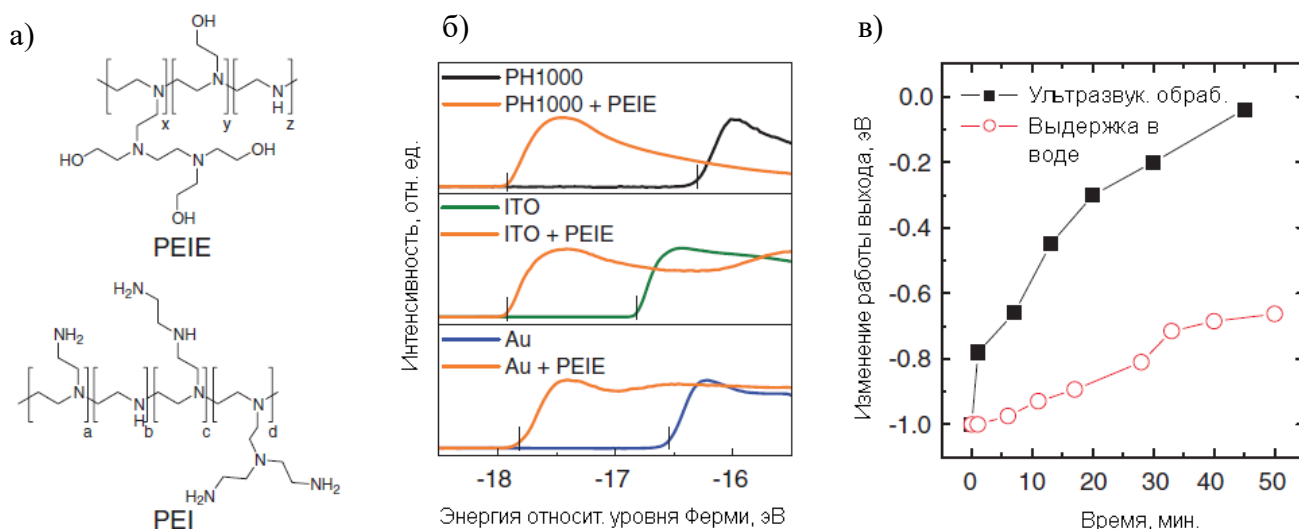


Рисунок 37 – Структурные формулы соединений, использованных для создания самособирающегося интерфейсного слоя: этоксилированный полиэтиленимин (PEIE) и разветвленный полиэтиленимин (PEI), (а); Результаты измерения работы выхода проводящих электродов из различных материалов методом ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии до и после модификации PEIE (б); изменение работы выхода электродов на основе ИТО при выдержке в воде и при ультразвуковой обработке (в) [66]

1.2.4 СИС в качестве подзатворных диэлектриков ОПТ

Еще одним важным применением самособирающихся интерфейсных слоев является создание на их основе тонких (в том числе монослойных) органических диэлектриков,

используемых в ОПТ. Такой подход позволяет, с одной стороны, менять поверхностные свойства подложки что сказывается на электрических характеристиках транзистора, а с другой, значительно уменьшить рабочее напряжение ОПТ благодаря снижению толщины диэлектрика до единиц нанометров. Наличие у самособирающегося диэлектрического слоя дипольного момента может существенно смещать пороговое напряжение открытия транзистора и влиять на подвижность носителей заряда, что было экспериментально показано для широкого ряда органических полупроводников. [29, 67-70] Одной из последних работ в данном направлении является исследование немецких ученых, в котором изучалось влияние химического строения самособирающегося диэлектрического слоя на электрические свойства полевых транзисторов на основе одностенных углеродных нанотрубок. [71] В качестве исходных соединений авторами были использованы производные фосфорной кислоты, структурные формулы которых показаны на **рисунке 38а**. Наличие в структуре молекулы остатка фосфорной кислоты позволяло выращивать интерфейсные монослои на поверхности оксида алюминия, а различные концевые группы позволяли регулировать свойства поверхности. Одностенные углеродные нанотрубки диаметром $0,9 \div 1,9$ нм были диспергированы в поли(9,9-дидодецилфлуоренил-2,7-диил)е, а затем нанесены на поверхность интерфейсного слоя из раствора в толуоле методом вращающейся подложки или методом осаждения из раствора, сеть с полупроводниковыми свойствами. Для изучения электрических свойств полученных структур были изготовлены транзисторы с верхними электродами и нижним затвором, схема которых показана на **рисунке 38б**. Золотые электроды толщиной 30 нм наносились на полупроводниковый слой путем фотолитографии.

Авторами работы [71] было показано, что процесс образования полупроводниковой сети из одностенных углеродных нанотрубок, нанесенных из растворителя, определяется строением интерфейсного слоя, выращенного на поверхности оксида алюминия. Наиболее плотные полупроводниковые сети из нанотрубок получались при использовании слоев с гидроксильной и имидазольной группами. Однако эффективность работы ПТ не определялась исключительно плотностью получаемой сети, а зависела от химического строения диэлектрика. Наилучшие характеристики (проводимость в открытом состоянии транзистора, низкая концентрация поверхностных ловушек, возможность изготовления транзисторов с короткими каналами) показали устройства с диэлектриком, содержащим гидроксильную группу. На **рисунке 38в** показаны выходные кривые таких ПТ. На них удалось добиться низких рабочих напряжений (до 2 В), слабого гистерезиса и низких контактных сопротивлений, что проиллюстрировано высокой линейностью кривых в области малых напряжений.

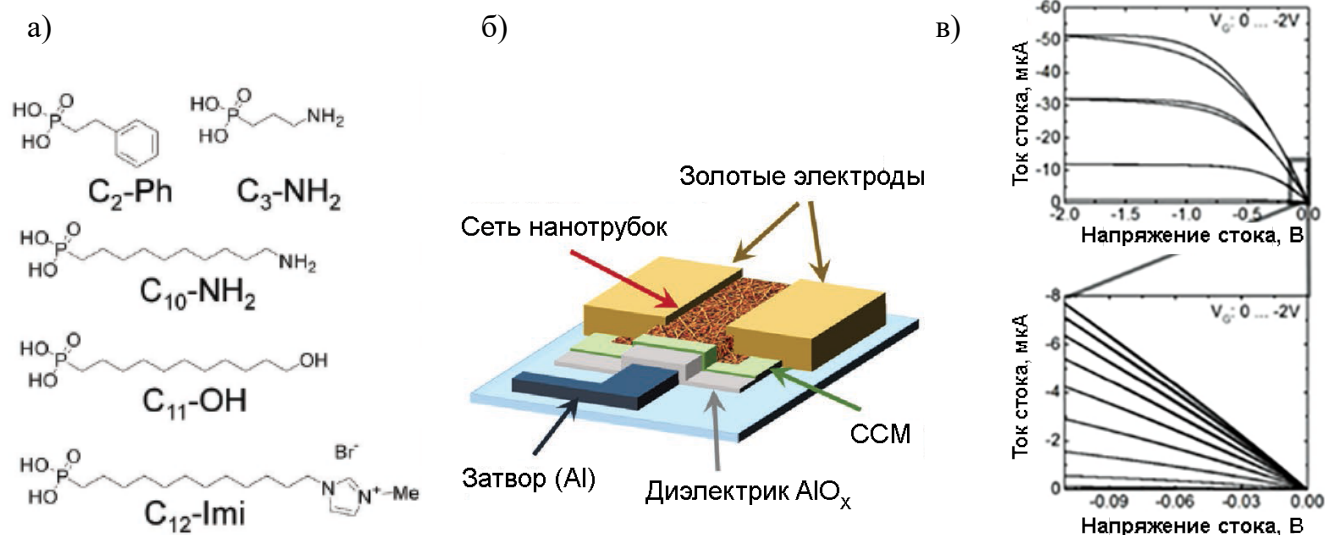


Рисунок 38 – Исходные соединения, использованные в качестве основы для самособирающихся диэлектрических слоев (а), общая схема ПТ на основе одностенных углеродных нанотрубок (б), выходные характеристики ПТ с диэлектрическим слоем, содержащим гидроксильные группы (в)

[71]

В другой работе, посвященной интерфейсным диэлектрическим слоям, исследовалась возможность создания гибридных органо-неорганических структур, в которых диэлектрик ОПТ представлял из себя чередующиеся слои органических производных фосфорной кислоты и оксида алюминия (**рисунок 39а**). [72] Такой подход позволил авторам существенно повысить подвижность носителей заряда в транзисторах, а также увеличить стабильность получаемых полупроводниковых устройств. Авторам также удалось установить, что существует пороговая величина шершавости поверхности диэлектрика, меньше которой дополнительные слои гибридного диэлектрика улучшают электрические свойства ОПТ, однако выше которой дополнительные слои ухудшают свойства транзистора.

На **рисунке 39б** показана зависимость подвижности носителей заряда от числа слоев гибридного диэлектрика для трех использованных производных фосфорной кислоты. В случае однослойных гибридных диэлектриков в ОПТ химическое строение слоя (длина алкильной цепи) слабо влияло на свойства транзистора. Однако при увеличении числа слоев гибридного диэлектрика CCM/Al₂O₃ наблюдалось различное влияние длины алкильной цепи на подвижность носителей заряда. В частности, для длинной цепи C₁₈ подвижность в ОПТ резко падала даже при использовании 2-х слоев диэлектрика. Авторы объяснили этот эффект высокой шершавостью поверхности CCM при нанесении 2-го слоя. В то же время для цепи C₁₀ наблюдался максимум подвижности, связанный с достижением при 4 слоях гибридного диэлектрика наибольшего размера домена полупроводника. Данный эффект авторы также отнесли к достижению оптимальной шершавости поверхности диэлектрика (5 нм). Наконец, для слоя с алкильной цепью

С₁₄ удалось добиться максимальной подвижности носителей заряда, опубликованной для использованного полупроводника динафто[2,3-б:2',3'-f]тиено[3,2-б]тиофен. Данный факт позволяет сделать вывод о перспективности практического применения гибридных диэлектрических слоев ССМ/Al₂O₃ для создания устройств органической электроники.

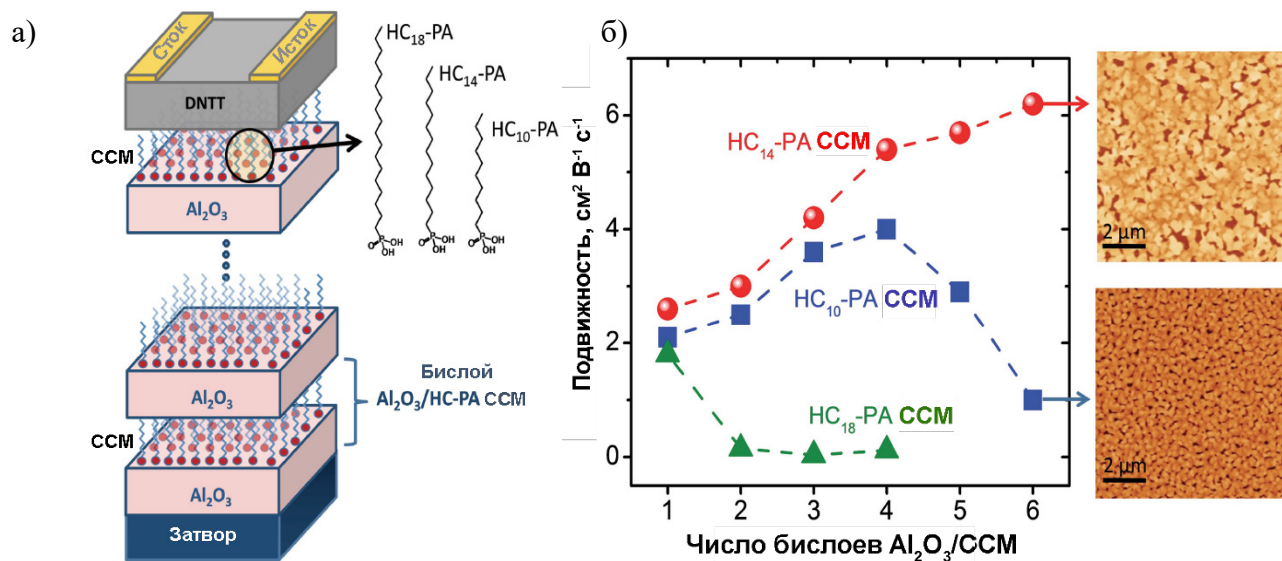


Рисунок 39 – Схематичное изображение ОПТ с однослойным и полислойным гибридным диэлектриком ССМ/Al₂O₃, структурные формулы соединений, использованных в качестве основы для диэлектрических слоев (а); зависимость подвижности носителей заряда от числа слоев гибридного диэлектрика, а также морфология полупроводникового слоя (б) [72]

1.2.5 СИС в качестве промоутеров адгезии

Среди приложений интерфейсных слоев в органической электронике особого внимания заслуживает создание на их основе промоутеров адгезии проводящих структур к химически инертной поверхности полимерной подложки. Данная задача актуальна в частности, для создания гибких микросхем, где проводящие дорожки являются одним из базовых блоков устройства и потому необходима разработка методов их изготовления при помощи струйной печати или аэрозольного распыления. Одной из пионерских работ в области органических интерфейсных адгезионных слоев для микроэлектронных устройств является публикация ученых компании IBM, США. [73] Авторами использовался самособирающийся слой на основе меркаптопропилтриметоксисилана (МПТС) для увеличения адгезии меди к оксиду кремния, а также для подавления процесса диффузии меди в объем SiO₂. Стоит отметить, что использованный авторами МПТС может быть также потенциально применен для полимерных подложек. Интерфейсный слой был изготовлен путем обработки SiO₂ в озонной плазме и последующим погружением в раствор МПТС концентрацией 5 ммоль/л. Наличие слоя было доказано методами эллипсометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения. Далее

медь наносилась поверх интерфейсного слоя путем химического газофазного осаждения. Механические характеристики полученных образцов, а также образцов без МПТС были изучены путем снятия зависимости нагрузка-смещение (**рисунок 40а**). Было установлено, что добавление интерфейсного слоя позволяет увеличить энергию связи с $3,1 \text{ Дж/м}^2$ до $9,2 \text{ Дж/м}^2$. Кроме того, авторами были изучены зависимости токов утечки от времени отжига образцов, являющиеся индикатором процесса диффузии меди в объем SiO_2 (см. **рисунок 40б**). Было показано, что добавление слоя МПТС позволяет существенно подавить диффузию, что является важным практическим результатом для производства микроэлектронных устройств.

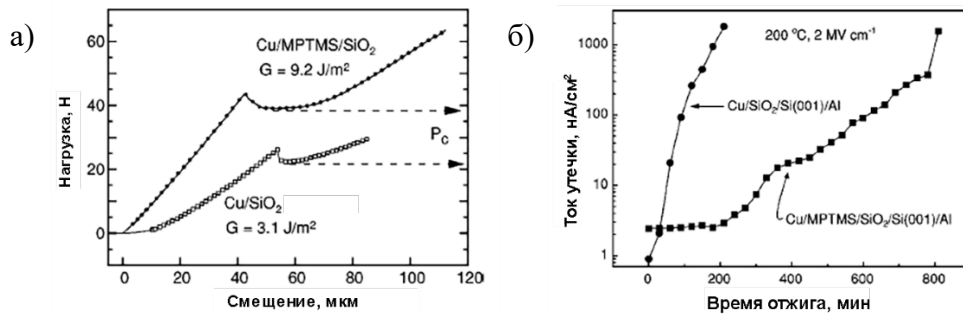


Рисунок 40 – Зависимость нагрузки от смещения структур Cu/APTC/SiO_2 и Cu/SiO_2 (а), зависимость тока утечки от времени отжига для структур $\text{Cu/APTC/SiO}_2/\text{Si}/\text{Al}$ и $\text{Cu/SiO}_2/\text{Si}/\text{Al}$ (б)

[73]

В работе китайских ученых [74] описан метод селективной металлизации полимерных подложек при помощи интерфейсного слоя на основе полиэтиленimina, полиакриловой кислоты и платинового катализатора. Схема процесса показана на **рисунке 41**. На первом шаге подложки на основе ПЭТ, ПЭН или ПИ очищались в ацетоне и подвергались воздействию γ -излучения с целью образования на них поверхностных радикалов (А). Далее, на втором шаге, подложка помещалась в раствор акриловой кислоты, где в токе азота при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2-х часов проходила поверхностная полимеризация (В) с образованием полиакриловой кислоты, химически связанной с подложкой. Далее, на третьем шаге, химически инертная маска наносилась на модифицированную поверхность при помощи трафаретной печати, формируя заданную структуру. Подложка с маской выдерживалась в 10% водном растворе полиэтиленimina (С). Далее, на последнем шаге, подложка выдерживалась в растворе, содержащем палладиевый катализатор PdCl_2 . Палладиевый катализатор затем активировался, и на подложку при помощи электролиза наносились медные структуры исключительно в области, содержащие палладий. Полученные интерфейсные слои и структуры на их основе были охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии, измерением контактного угла, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Адгезия медных чернил к подложке была измерена при помощи стандартизованного скотч-теста в соответствии со стандартом ASTM

D3359B-02. Авторы сделали вывод о том, что разработанный метод имеет высокие перспективы практического применения ввиду высокой механической стойкости получаемых структур, возможности применения печатных методов для модификации полимера и универсальности подхода.

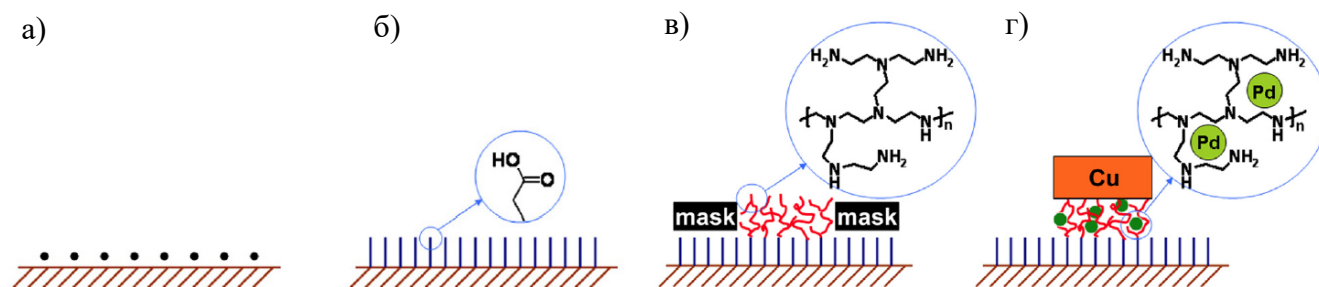


Рисунок 41 – Схема изготовления медных проводящих структур на полимерной подложке, включающая модификацию поверхности адгезионным интерфейсным слоем на основе полиэтиленimina, полиакриловой кислоты и платинового катализатора [74]

Еще одним подходом к нанесению проводящих покрытий является совместное использование самособирающихся слоев 6-(3-триэтоксисилилпропиламино)-1,3,5-триазин-2,4-азида (P-TES) и 6-(3-триэтоксисилилпропиламино)-1,3,5-триазин-2,4-дитиола натрия (N-TES), описанное в ряде работ [75-77]. Пример успешного использования таких интерфейсных слоев описан в совместной работе японских и китайских ученых [77], где разработан подход к послойному нанесению серебряных чернил на поверхность полимера, что позволило добиться высокой степени адгезии проводящих структур к подложке на основе акрилонитрилбутадиенстирола (АБС-пластика). Схема процесса представлена на **рисунке 42**. На первой стадии происходит модификация полимера самособирающимся слоем P-TES. Для этого подложки погружали в спиртовой раствор P-TES концентрации 2 ммоль/л, а затем подвергали ультрафиолетовому облучению, после чего обрабатывали в ультразвуковой ванне. После этого модифицированные подложки погружали в водный раствор N-TES концентрации 2 ммоль/л на 10 мин при температуре 70° С. В результате реакции конденсации на поверхности полимера образовывался единый самособирающийся интерфейсный слой с тиольными группами на поверхности, что позволяло ожидать от подложки высокой адгезии к серебру. Процесс образования серебряных проводящих структур основан на реакции «серебряного зеркала», в которой происходит восстановление серебра в реактиве Толленса. При добавлении восстановителя, содержащего глиоксаль, образовывалось металлическое серебро. В опубликованной работе реактив Толленса и восстановитель наносили последовательно при помощи аэрозольного распыления, при этом варьировали количество циклов распыления каждой из указанных компонент для достижения оптимального покрытия.

В результате проведенных исследований получаемых интерфейсных слоев авторами был установлен механизм нуклеации и последующего роста образующихся при распылении наночастиц серебра. Были подобраны оптимальные условия изготовления проводящих покрытий для достижения наилучшей механической стойкости. Анализ получаемых покрытий методами рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при переменном угле сбора показал, что покрытия содержали малую долю оксида, находящуюся преимущественно в приповерхностном слое. Установлено, что полученное покрытие ковалентно связано с подложкой, что обеспечивает его высокую адгезию к АБС-пластику. К сожалению, авторы не привели электрических характеристик получаемых структур, однако исходя из метода нанесения серебра, можно предположить, что они были невысокими. Кроме того, к недостаткам описанного данного подхода можно отнести необходимость нанесения двух химически активных соединений, а также отсутствие локальности модификации.

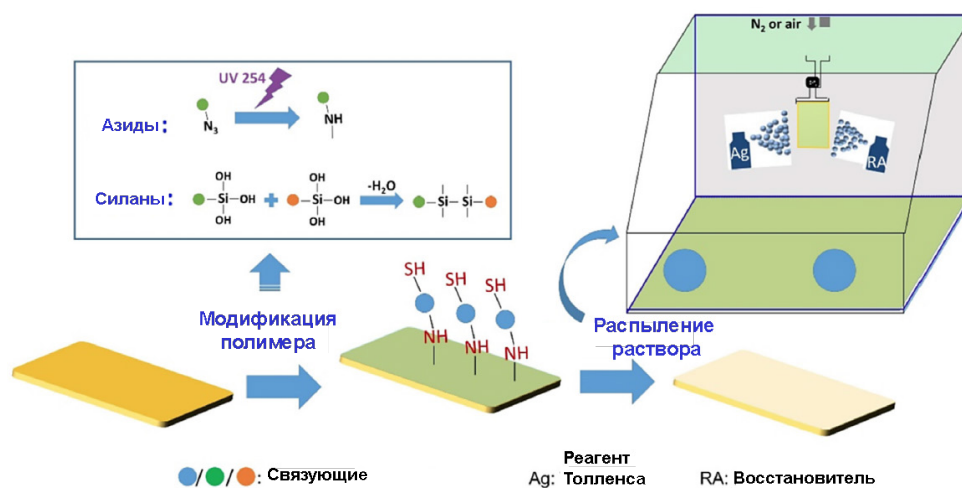


Рисунок 42 – Схема модификации АБС-пластика при помощи самособирающихся интерфейсных слоев и изготовление проводящих структур на основе серебра методом аэрозольной печати из двух растворов [77]

Резюмируя данный раздел литературного обзора, стоит отметить, что самособирающиеся интерфейсные слои нашли широкое применение в органической электронике. Такие слои могут выполнять различные функции в конечных устройствах, значительная часть из которых освещена в обзоре. Анализ литературы показал, что одним из наиболее востребованных приложений для самособирающихся интерфейсных слоев является их применение в качестве промоторов адгезии для печати серебряных проводящих контактов и проводящих дорожек на гибких полимерных подложках. При этом олигомерные и полимерные кремнийорганические соединения являются перспективными материалами для решения такого рода задач.

1.3 Самособирающиеся барьерные покрытия для органической электроники

Одним из факторов, ограничивающим повсеместное распространение устройств органической электроники является проблема стабильности их характеристик. [78-80] Для различных устройств заявленная проблема деградации проявляется по-разному и, в общем случае, определяется как падение величин ключевых характеристик со временем вплоть до полной потери функциональности. Так, для органических полевых транзисторов характерно падение со временем величины подвижности носителей заряда, [24] соотношения токов включения-выключения [81] и смещение порогового напряжения. [78] Одной из причин деградации является высокая чувствительность органических проводников и полупроводников ко влаге и воздействию кислорода. [82] Для обеспечения защиты материала от указанных факторов было разработано большое количество подходов, включающих химическую модификацию материала для его большей стабильности, [83, 84] создание новых полупроводников, в которых процесс диффузии воды и кислорода происходит медленно (создание кинетического барьера), [85, 86] введение в структуру устройства дополнительного функционального слоя, выступающего в роли барьерного покрытия. Такой подход является наиболее универсальным, поскольку может быть применен для широкого спектра устройств органической электроники. [87]

Наиболее простые барьерные покрытия основаны на создании т.н. ламинирующего объема, который заполняется инертным газом. [80] Само покрытие при этом представляет из себя стекло или металл, и потому существенно ограничивает возможность создания таких устройств печатными методами, рассчитанными на большие рабочие площади, а также их гибкость. В качестве альтернативы предложено использовать тонкие (20-40 нм) пленки оксидов и нитридов переходных металлов – Al_2O_3 , [88] Si_3N_4 , [89] или SiO_2 . [90] Однако указанные покрытия достаточно затратны в изготовлении и в конечном итоге сильно удорожают стоимость устройства. Важно, что увеличение толщины такого покрытия не позволяет существенно улучшить его барьерные свойства. Это связано с наличием нанометровых и микронных дефектов, образующихся на начальной стадии формирования пленки в области контакта с нижележащим функциональным слоем. Такие дефекты не исчезают в процессе роста пленки, а образуют диффузионные каналы в покрытии. [91] Ряд научных групп предложил использовать барьерные покрытия на основе органических соединений. [92, 93] Такие покрытия обеспечивают умеренные величины газопроницаемости, что оказывается достаточным для отдельных устройств органической электроники, в частности, для органических полевых транзисторов. [94] Наиболее современным подходом к барьерным покрытиям является создание гибридных инкапсулирующих слоев, [95, 96] в которых органические слои чередуются с неорганическими. Такой подход позволяет совместить низкие величины газопроницаемости с высокой механической устойчивостью. [97, 98] Однако его

применение подразумевает чередование вакуумных и невакуумных процессов нанесения пленок, что увеличивает стоимость технологии. Для достижения низкой стоимости конечного устройства наиболее перспективными являются покрытия, изготовленные с помощью исключительно растворных технологий. Настоящий раздел литературного обзора посвящен анализу опубликованных исследований в области барьерных покрытий для органической электроники с целью обоснования выбора исходных соединений для создания самособирающихся барьерных покрытий в рамках диссертационной работы.

Среди публикаций, посвященных органическим барьерным покрытиям стоит упомянуть работу немецких ученых, [93] где исследовалась возможность инкапсуляции органических полевых транзисторов для их работы в водном растворе. В качестве основы для барьерного покрытия авторы использовали тетратетраконтан ($C_{44}H_{90}$). Выбор данного соединения обусловлен его хорошими диэлектрическими свойствами, химической инертностью, биосовместимостью, а также способностью образовывать высококристаллические пленки при термическом осаждении. В качестве полупроводника был использован пентацен, ввиду высоких значений подвижности носителей заряда, известных для данного соединения. Авторы отмечали высокую чувствительность данного соединения ко влаге, что препятствовало его использованию во влажном воздухе и, тем более, в жидкой среде. В то же время устройства органической электроники имеют потенциал применения в области детектирования биомолекул, что делает важной возможность их эксплуатации в водной ионной среде.

Термически напыленное барьерное покрытие было исследовано методами атомно силовой микроскопии, рентгеновской дифракции, а также путем измерения контактного угла смачивания. На **рисунке 43а** показана морфология ОПТ на основе пентацена с барьерным покрытием. Установлено, что получаемое покрытие представляет собой стержни размером около 100нм. Слой тетратетраконтана практически полностью покрывал подложку, а его толщина составила около 50 нм. Методом циклической вольтамперометрии было также установлено, что наличие покрытия из тетратетраконтана существенно подавляет окислительно-восстановительные реакции в жидкой среде и инъекцию дырок в органический полупроводник.

Авторы работы [93] продемонстрировали стабильную работу ОПТ с барьерным слоем в 1 мМ водном растворе NaCl (см. **рисунок 43б, в**), тогда как устройства без барьерного слоя не работали в таких условиях. На **рисунке 43б** показана серия выходных кривых транзистора в водной среде. Стоит отметить линейность кривых в области малых напряжений, что является признаком низкого вклада контактных эффектов в работу ОПТ. Зависимость формы кривых от напряжения на затворе иллюстрирует полевой эффект в транзисторе. Авторы отмечали, что подвижности носителей заряда в изготовленном ОПТ соответствовали тем, что получены для

данного соединения, и это означает успешность предложенного ими подхода. На **рисунке 43в** показаны передаточные характеристики транзистора, работающего на воздухе с и без барьерного покрытия, транзистора с барьерным покрытием, работающим в водной среде. Нанесение барьерного покрытия слабо влияло на электрические свойства транзистора, что важно для практических применений. При этом транзистор в водной среде демонстрировал смещение порогового напряжения открытия и увеличение тока в закрытом состоянии по отношению к характеристикам, полученным на воздухе. Данный результат соответствовал опубликованным ранее данным о работе ОПТ на основе пентацена во влажном воздухе. [99]

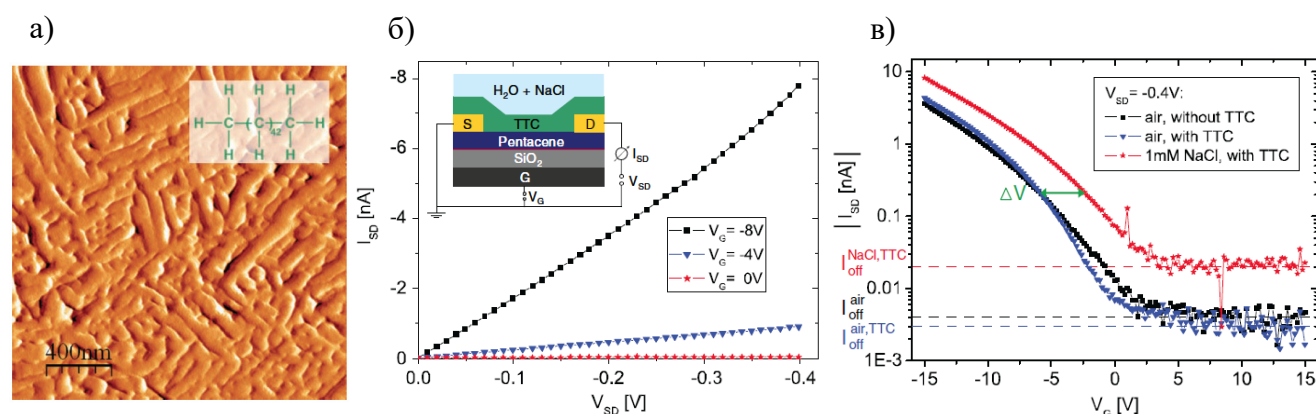


Рисунок 43 – Морфология ОПТ на основе пентацена с 50 нм слоем барьерного покрытия тетраэтраконтана, полученная при помощи АСМ (а), выходные кривые ОПТ, работающего в водном растворе (б), сравнение передаточных характеристик транзистора, работающего на воздухе с и без барьерного покрытия, транзистора с барьерным покрытием, работающим в водной среде [93]

Другой публикацией, посвящённой органическим барьерным покрытиям и их применению для увеличения стабильности ОПТ, является работа корейских ученых. [92] Авторы изучали зависимость электрических характеристик транзисторов на основе пентацена от времени выдержки при н.у. В качестве основы для барьерного покрытия ими использовался тетраэтраконтан. В эксперименте сравнивались характеристики устройств без барьерного покрытия и с тонким защитным слоем. Как и в предыдущей работе, слой тетраэтраконтана наносился поверх пленки пентацена при помощи метода термического напыления. На **рисунке 44а, б** показаны выходные и передаточные характеристики ОПТ с барьерным слоем. Вид кривых соответствует характеристикам типичным для транзистора р-типа с явно выраженным насыщением. Зависимости, снятые непосредственно после изготовления, а также через 40 дней хранения на воздухе близки друг к другу, однако наблюдался сдвиг порогового напряжения на 2 В в положительную область, что повлекло за собой увеличение тока в открытом состоянии. Стоит отметить, что устройства без барьерного слоя полностью теряли работоспособность в

течении 10 дней, что означает успешную реализацию инкапсуляции ОПТ слоем тетратетраконтана. На **рисунке 44в** показана зависимость подвижности носителей заряда от времени для ОПТ без и с барьерным слоем. Покрытие тетратетраконтаном позволило транзистору успешно функционировать в течение как минимум 50 дней без значительных изменений величины подвижности. Сравнивая характерные времена падения электрических свойств, авторы сделали вывод о том, что барьерное покрытие позволило замедлить деградацию ОПТ в 10 раз, что явилось важным практическим достижением.

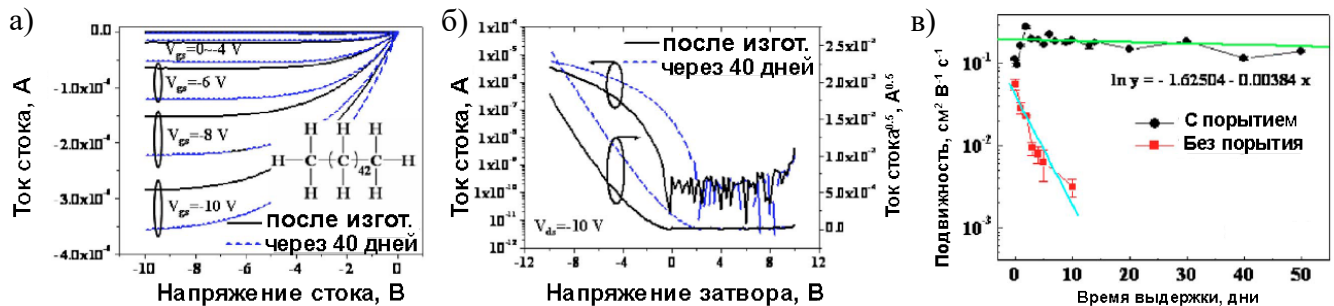


Рисунок 44 – Выходные (а) и передаточные (б) характеристики ОПТ с барьерным покрытием, зависимость подвижности носителей заряда от времени для ОПТ без и с барьерным слоем (в)

[92]

Несмотря на то, что органические барьерные покрытия позволяют существенно увеличить стабильность устройств органической электроники, наилучшее сочетание газопроницаемости и механических характеристик транзисторов достигается при помощи многослойных покрытий, в которых органические слои чередуются с неорганическими. Пример такого покрытия описан в работе корейских исследователей, [97] где авторы систематически исследовали влияние на стабильность ОПТ многослойного гибридного покрытия, изготовленного на основе полимеризованного в плазме метилциклогексана (pp-MCH) и оксида алюминия Al_2O_3 , нанесенного при помощи атомно-слоевого осаждения. В первую очередь, авторами была проверена зависимость электрических свойств ОПТ от числа последовательно нанесённых слоев барьерного покрытия (см. **рисунке 45а**). Было установлено, что увеличение числа инкапсулирующих слоев увеличивает соотношение токов включения-выключения ввиду значительного уменьшения тока в закрытом состоянии. Также отмечалось смещение порогового напряжения открытия в область отрицательных напряжений. Оба обнаруженных эффекта авторы отнесли к уменьшению величины проводимости пленки пентацена в канале ОПТ, явившееся следствием нанесения слоя pp-MCH. Однако, термический отжиг образца при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 минут позволил сократить плотность ловушек заряда на границе раздела pp-MCH – пентацен, что улучшило характеристики транзистора с гибридным многослойным барьерным покрытием.

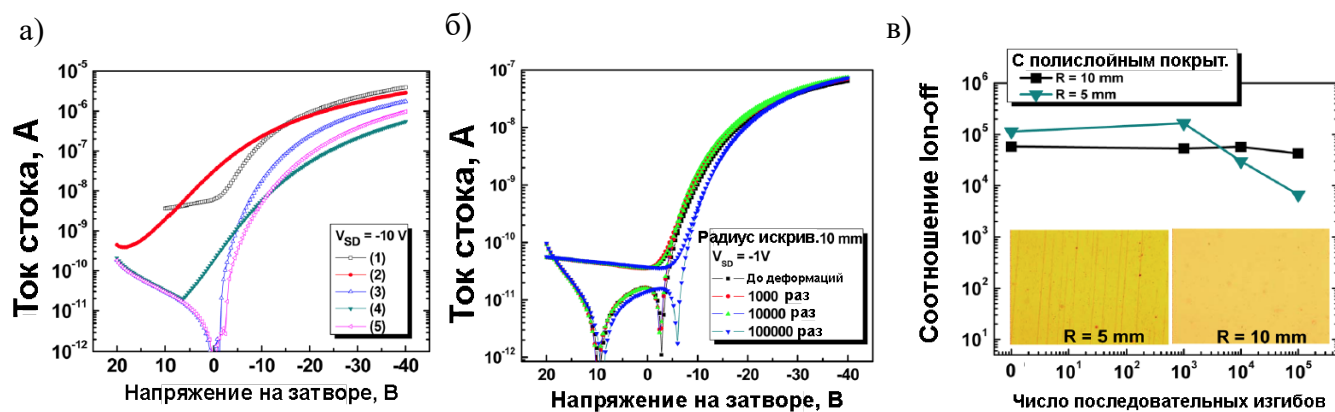


Рисунок 45 – Передаточные характеристики ОПТ с различным числом слоев барьерного покрытия (а): 1 – без покрытия, 2 – pp-MCH (100 нм), 3 – pp-MCH (100 нм) / Al_2O_3 (20 нм), 4 – pp-MCH (100 нм) / Al_2O_3 (20 нм) / pp-MCH (100 нм), 5 – pp-MCH (100 нм) / Al_2O_3 (20 нм) / pp-MCH (100 нм) после термического отжига при 150 °С; зависимость передаточных характеристик ОПТ с барьерным покрытием от числа последовательных деформаций (б); соотношение токов включения-выключения ОПТ с барьерным покрытием в зависимости от числа последовательных деформаций [97]

На **рисунке 45б** показана серия передаточных характеристик ОПТ с барьерным покрытием pp-MCH (100 нм) / Al_2O_3 (20 нм) / pp-MCH (100 нм) после термического отжига при 150 °С, измеренных после 10^3 , 10^4 и 10^5 последовательных деформаций с радиусом кривизны 10 мм. Полученные кривые совпадают с высокой степенью точности, что свидетельствует о высокой стабильности полученных устройств с инкапсулирующим слоем. Однако, при увеличении радиуса кривизны до 5 мм электрические характеристики ОПТ деградировали, что проиллюстрировано на **рисунке 45в**. Авторы объясняли данный эффект образованием трещин в покрытии, и, как следствие, нарушением герметичности инкапсуляции. Ими отмечено, что оптимизация методики изготовления покрытия, в том числе количества и толщины пленок pp-MCH и Al_2O_3 , может помочь улучшить механические свойства гибридного барьерного слоя.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают барьерные покрытия на основе наночастиц оксида кремния, диспергированных в полимерной матрице. Такие гибридные покрытия позволяют добиться исключительных сочетаний барьерных характеристик и механической стойкости. Пример такого покрытия описан в одной из недавно опубликованных работ. [100] Авторы использовали в качестве инкапсулирующего слоя композитный материал SiO_2 -поли(триметоксилпропантриакрилат) (РТРТ). Наночастицы оксида кремния были использованы ввиду их способности сорбировать молекулы воды, образуя с ними водородные связи. При этом РТРТ играл роль полимерной матрицы, в которой распределены наночастицы. Для увеличения совместимости полимера с наночастицами, их поверхность была модифицирована агентом 3-(метакрилоилокси)-пропил]триметоксисилан (MPS), который был впоследствии

сополимеризован с мономером (триметилпропантриакрилат, ТРТ). Общая схема синтеза гибридного барьерного покрытия на основе нанокompозита показана на **рисунке 46**.

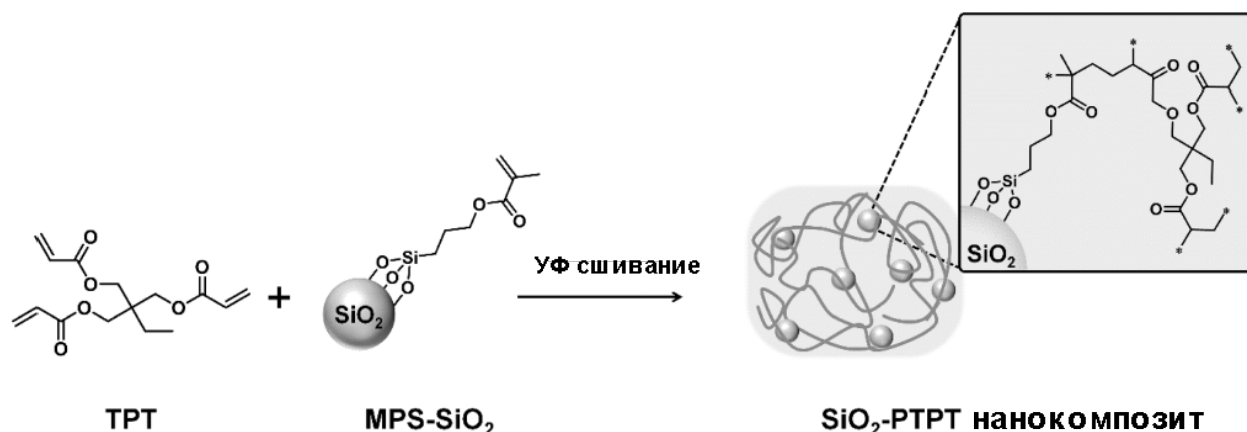


Рисунок 46 – Общая схема синтеза гибридного барьерного покрытия [100]

Разработанный в работе [100] метод изготовления барьерных покрытий был применен для инкапсуляции устройств органической электроники (светоизлучающих диодов). При относительной влажности 90% и температуре 60° С устройство без барьерного покрытия полностью теряло работоспособность в течении 35 часов. В то же время диоды с покрытием теряли только 11% от своей начальной интенсивности люминесценции, что подтвердило успешность применяемого подхода. Авторы также отмечали механическую устойчивость полученных ими устройств, однако, к сожалению, не привели количественных характеристик. Тем не менее, можно сделать вывод о высокой перспективности гибридных барьерных покрытий на основе кремниевых наночастиц в полимерной матрице для органической электроники.

Резюмируя данный раздел, можно сделать вывод о том, что барьерные покрытия на основе отдельных наночастиц оксида кремния в полимерной матрице представляют большой интерес для практического применения. Перспективным материалом для таких покрытий является молекулярный силиказоль, [101] являющийся формой кремнезема и представляющий собой отдельные наночастицы. При осаждении силиказоля на поверхность подложки с использованием растворных методов, а также последующей выдержкой в парах аммиака отдельные частицы силиказоля могут сшиваться с образованием единого слоя нанометровой толщины. Такой подход позволяет добиться необходимого баланса между гибкостью покрытия и его барьерными свойствами.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как видно из представленного обзора литературы, к настоящему времени кремнийорганические олигомеры и полимеры успешно применяются для создания различных функциональных (монослойных полупроводниковых, интерфейсных и барьерных) слоев органической электроники. В частности, на момент постановки задачи, рекордные полупроводниковые характеристики в СМОПТ были описаны для кремнийорганического производного квинкетиофена. [21, 41] Более поздние работы, описывающие эффективные СМОПТ на основе других соединений, появились в 2013 – 2017 годах, т.е. практически в процессе выполнения данной работы. Тем не менее, недостатком известных на сегодняшний день СМОПТ является низкая технологичность методов изготовления полупроводникового слоя, ограничивающая практическое применение таких устройств. Стоит также отметить, что на сегодняшний день в литературе отсутствуют данные об интерфейсных слоях, обеспечивающих 100%-ю адгезию проводящих структур к химически инертной полимерной подложке (в частности, к полидиметилсилоксану, широко используемому в качестве субстрата в органической электронике) в сочетании с высокими электромеханическими свойствами. Что касается работ, описывающих барьерные слои для устройств органической электроники на основе кремнийорганических наночастиц, то они носят единичный характер, несмотря на высокую перспективность таких объектов для практического применения.

Таким образом, основная цель данной работы была определена как создание 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 (см. **рисунок 47**) и сформулированы следующие задачи:

1. Создание самособирающихся монослойных органических полевых транзисторов (СМОПТ) на основе кремнийорганических производных олигодиофенов, бензотиенобитиофенов и бисфенилбитиофенов (**рисунок 47а**). Выбор полупроводниковых материалов обусловлен их отличными электротранспортными свойствами в блоке, хорошей растворимостью и высокой термоокислительной стабильностью, а в случае бисфенилбитиофенов дополнительно их способностью к фотолюминесценции.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Инструментальные методы

2.1.1 Методы исследования морфологии тонких пленок

Исследования методом атомно-силовой микроскопии проводили на микроскопе NT-MDT Solver NEXT (Россия) в полуконтактном режиме при н.у. Для изучения морфологии полупроводниковых и интерфейсных слоев использовали коммерчески доступные зонды Brücker FESPA (жесткость 2.8 Н/м, резонансная частота ~70 кГц), для барьерных покрытий и проводящих структур на основе серебряных чернил использованы зонды Brücker NCHV-A (жесткость 40 Н/м, резонансная частота ~340 кГц).

Исследования методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss Axioscop A40Pol (Германия).

Исследования методом дифференциальной интерференционно-контрастной (ДИК) микроскопии проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss Axio Imager 2 (Германия).

Исследования методом оптической интерференционной микроскопии проводили с использованием профилометра-интерферометра KLA-Tencor MicroXAM-100 с твердотельным источником белого света (США).

2.1.2 Измерение полупроводниковых свойств

Для всех изготовленных ОПТ были измерены выходные и передаточные характеристики при н.у. Измерение кривых проводили с использованием собранной в лаборатории зондовой станции (см. **рисунок 48а**) и Источника-Измерителя Keithley 2636A. Управление процессом позиционирования зондов и электрических измерений проводили с ПК при помощи специально разработанного программного обеспечения ProbeStation (см. **рисунок 48б**). [102] Перед непосредственным измерением ВАХ область подложки вокруг электродов сток и исток очищали от полупроводника для устранения возможных паразитных токов. Расчет ключевых параметров ОПТ (подвижности носителей заряда, порогового напряжения открытия) проводили с использованием модели МДП-транзистора [11] в линейном режиме работы ($V_{SD} < V_G - V_T$). Полное время измерения одной электрической характеристики (прямой и обратный ход) составляло ~20 сек.

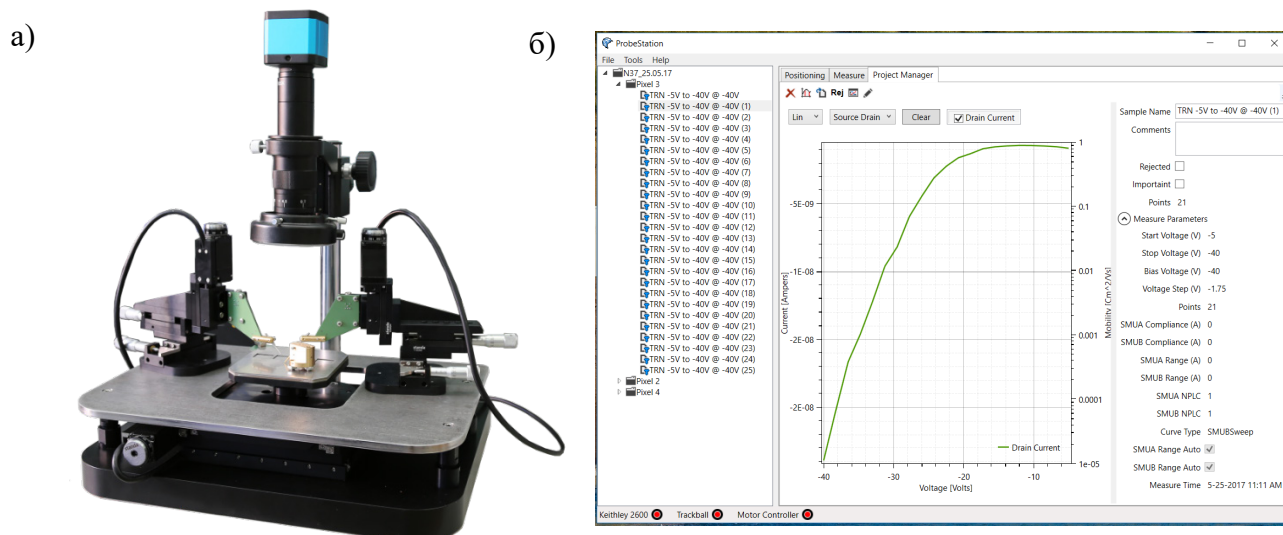


Рисунок 48 - Созданная в лаборатории зондовая станция для оценки полупроводниковых свойств ОПТ (а), скриншот оригинального программного обеспечения ProbeStation (б)

2.1.3 Рентгеноструктурный анализ

Исследования методами рентгеновской дифракции при скользящем угле падения и рентгеновского рассеяния проводили на линии P08 источника синхротронного излучения PETRA III (Гамбург, Германия). Мощность падающего рентгеновского пучка составляла 15 кэВ, размер пучка 200 мкм и 50 мкм по вертикали и горизонтали соответственно. Рассеянное излучение регистрировали при помощи двумерного CCD детектора. В процессе эксперимента образцы содержали в атмосфере гелия для уменьшения деструкции монослоя под воздействием излучения. Полученные в эксперименте данные рентгеновского рассеяния анализировали при помощи программного пакета StochFit в Лаборатории Функциональных Полимерных Структур ИСПМ РАН.

2.1.4 Молекулярное моделирование

Для молекулярного моделирования полупроводниковых монослоев использовали программный пакет Accelrys Materials Studio. При расчетах применяли два набора потенциалов, позволяющих учесть нековалентные взаимодействия тиофеновых фрагментов: COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) и UFF (Universal Force Field).

2.1.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Испытания методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на установке Kratos Axis Ultra DLD с монохроматическим рентгеновским источником излучения AlKa (1486,6 эВ) при энергии пропускания анализатора электронов 160 эВ для обзорного спектра

и 23,5 эВ для отдельных линий. Интерпретацию полученных данных проводили в соответствии с [103] и [104].

2.1.6 Измерение квантового выхода, спектров и кинетик фотолюминесценции

Измерение квантового выхода и спектров фотолюминесценции разбавленных ТГФ растворов (диапазон концентраций $10^{-5} \div 10^{-6}$ М) проводилось в Лаборатории Термостойких Термопластов ИСПМ РАН при помощи спектрометра ALS01M (Россия). [105] Значение квантового выхода определялось как среднее значение по 5 измерениям. Измерение квантового выхода фотолюминесценции в пленках проводилось в Лаборатории Органической Электроники кафедры Общей Физики и Волновых Процессов Физического Факультета МГУ при помощи интегрирующей сферы Newport 819C-SL-3.3 (США), совмещенной со спектрометром Renishaw InVia (Великобритания). [106] Измерение временно-разрешенных кинетик фотолюминесценции проводилось в Университете г. Гронинген, Нидерланды, при помощи стрик-камеры Hamamatsu C5680 (Япония).

2.1.7 Измерение контактного угла смачивания и расчет поверхностной энергии

Измерение контактного угла смачивания проводили с тестовыми жидкостями (дистиллированная вода, тетрадекан и глицерин) при помощи установки Kruss EasyDrop (Германия). В каждом эксперименте измеряли контактный угол смачивания для 5 капель фиксированного объема 2 мкл. Расчет величин контактного угла и свободной энергии поверхности проводили по методу Ву, [107] учитывающим наличие полярного и неполярного вкладов в общую свободную энергию поверхности твердого тела, при помощи комплектного программного обеспечения. В качестве погрешности измерения брали стандартное отклонение от среднего.

2.1.8 Оценка адгезии серебряных проводящих структур к подложке

Оценка адгезии серебряных проводящих структур к полимерной подложке проводилась методом стандартизированного скотч теста, в соответствии со стандартом BS 3900/ASTM D-3359/DIN 53151/ISO 2409.

2.1.9 Электромеханические испытания

Электромеханические свойства напечатанных проводящих структур изучали путем измерения их электрического сопротивления в зависимости от растягивающего изгибного напряжения. Радиус кривизны изгиба варьировали от 120 до 10 мм. Испытания проводили на установке Mecmesin MultiTest system (Великобритания).

2.1.10 Плазменная обработка поверхности

Обработку поверхности ПЭН и ПДМС проводили кислородной плазмой с применением разряда постоянного тока в Лаборатории Термостойких Термопластов ИСПМ РАН. В качестве рабочего газа использовали фильтрованный воздух. Образцы помещали в вакуумную камеру на алюминиевом аноде (диаметр 18 см, расстояние между электродами 5 см) и подвергали воздействию разряда постоянного тока величиной 50 мА при давлении 10 Па в течении 60 сек. После обработки образцы промывали в деионизированной воде для удаления остаточного поверхностного заряда.

2.1.11 Измерение газопроницаемости методом оптического калиевого теста

Оценку барьерных свойств самособирающихся покрытий проводили с помощью оптического кальциевого теста, [108] являющегося стандартным подходом в органической электронике. Схема теста показана на **рисунке 49а**. Слой кальция толщиной 300-600 нм термически напыли на поверхность ПЭН с нанесенным на противоположную сторону барьерным покрытием в Лаборатории Термостойких Термопластов ИСПМ РАН. Полученные таким образом образцы приклеивали на стекло со слоем ИТО размером 20x20 мм при помощи суперклея Dope Deal DD6643 в атмосфере инертного газа (аргона). Далее изучали зависимость оптической прозрачности слоя кальция при выдерживании образцов в воздушной атмосфере. Относительная влажность воздуха составляла 60-70%, температура 22°C. Под действием проникающих паров воды и кислорода кальций окислялся (см. **рисунок 49б**), образуя прозрачный оксид. Долю видимого кальция оценивали по оптической фотографии образца, путем измерения площади при помощи графического пакета Adobe Photoshop CC. Газопроницаемость покрытия рассчитывали из уравнения кинетики окисления кальциевого слоя:

$$\frac{N(t)}{N_0} = 1 - S\omega t/m_{H_2O}, \quad (10)$$

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

Перед проведением испытаний барьерных покрытий методом оптического кальциевого теста проводили проверку герметичности получаемых образцов. Для этого были изготавливали тестовые ячейки, в которых вместо полимера с барьерным покрытием использовалось стекло с ИТО. Кальций, находящийся между двух стекол, при этом оставался непрозрачным в течение 4-5 недель, что свидетельствовало о герметичности получаемых образцов и возможности применения поставленного в лаборатории метода для оценки газопроницаемости барьерных покрытий.

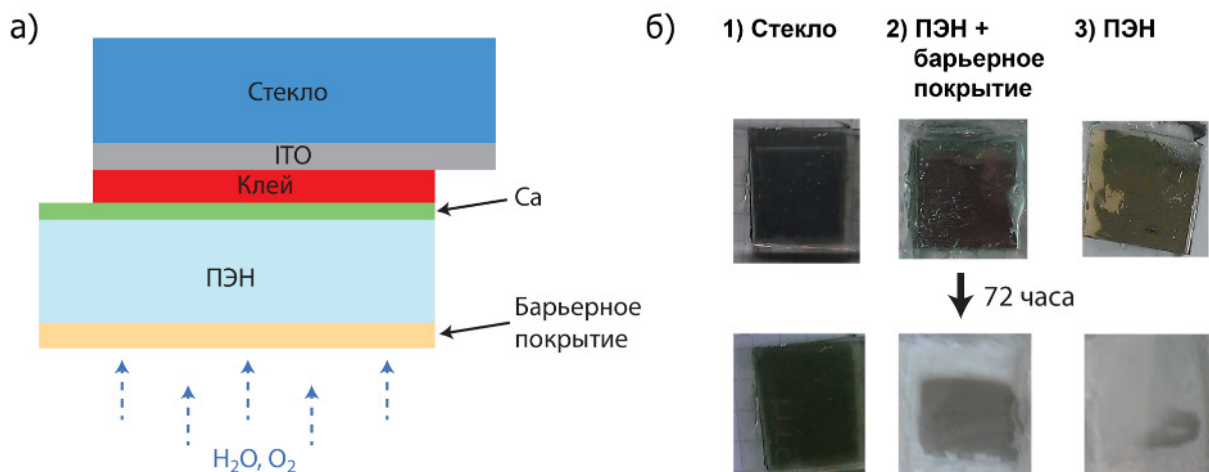


Рисунок 49 - Принципиальная схема испытаний методом оптического кальциевого теста (а) и фотографии образцов с разными защитными слоями (б) – 1) стекло, 2) ПЭН+барьерное покрытие, 3) ПЭН. Фотографии сделаны сразу после нанесения кальция (верхний ряд) и через 72 часа выдержки на воздухе (нижний ряд)

2.2 Исходные соединения, материалы и растворители

Все кремнийорганические олигомеры, на основе которых изготавливались полупроводниковые монослои, были синтезированы, очищены и полностью охарактеризованы в Лаборатории Функциональных Материалов для Органической Электроники и Фотоники ИСПМ РАН:

1. **Cl-Si-Und-5T-Et.** Хлор[11-(5'''-этил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиен-5-ил)ундецил]-диметилсилан; [49]
2. **O(Si-Und-5T-EH)₂.** 1,3-бис[11-(5'''-2-этилгексил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиофен-5-ил)ундецил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан;
3. **O(Si-Und-4T-Hex)₂.** 1,3-бис[11-(5'''-гексил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-кватротиофен-5-ил)ундецил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан; [109]
4. **Cl-Si-Und-BTBT.** Хлор{11-([1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил} диметилсилан; [110]
5. **Cl-Si-Und-BTBT-Hex.** Хлор{11-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ул)ундецил} диметилсилан; [110]
6. **O(Si-Und-BTBT)₂.** 1,3-бис[11-([1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан; [110]
7. **O(Si-Und-BTBT-Hex)₂.** 1,3-бис[11-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан; [110]

8. **Cl-Si-Und-PTTP-TMS.** Хлор[11-(4-{5-[4-(триметилсилил)фенил]-2,2-бителиен-5-ил} фенил) ундецил]-диметилсилан;
9. **O(Si-Und-PTTP-TMS)₂.** 1,3-бис[11-(4-{5-[4-(триметилсилил)фенил]-2,2-бителиен-5-ил} фенил) ундецил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан. [111]

В качестве гибких полимерных подложек были использованы пленки полиэтиленафталата (ПЭН) и полидиметилсилоксана (ПДМС). Использовался ПЭН марки Teonex Q65FA, DuPont Teijin Films толщиной 125 мкм. Подложки ПДМС толщиной 1 мм изготавливались в лаборатории на основе набора Dow Corning Sylgard 184 в соответствии с инструкцией производителя.

В качестве промоторов адгезии использовали коммерчески доступные (3-меркаптопропил)триметоксисилан (МПТС) (Aldrich) и (3-аминопропил) триметоксисилан (АПТС) (Acros Organics) без дополнительной очистки. (3-меркаптопропил)диметил(метокси)силан (моно-SH) и олиго-(3-меркаптопропил)триметоксисилан (ОМПТС) были синтезированы в Лаборатории Функциональных Материалов для Органической Электроники и Фотоники ИСПМ РАН.

Молекулярный силиказоль был синтезирован в Лаборатории Синтеза Кремнийорганических Соединений ИСПМ РАН по опубликованной методике. [112]

В качестве проводящих чернил использовали серебряные водорастворимые чернила PSI-211 (PChem) и серебряные, растворимые в органических растворителях, чернила CRSN2442 (Sun Chemical) в соответствии с руководствами производителей.

В качестве растворителей использовали толуол и изопропанол (Acros). Толуол предварительно просушивали над сульфатом натрия. Изопропанол использовали без дополнительной очистки. Воду высокой степени очистки получали с использованием деионизатора Аквилон D-301 (Россия).

2.3 Методика изготовления самособирающихся полупроводниковых монослоев и полевых транзисторов на их основе

2.3.1 Изготовление и предварительная обработка подложек для СМОПТ

ОПТ были изготовлены в топологии ТПТ с нижними электродами и нижним затвором. В качестве исходного материала для подложек использовали пластины высокодопированного кремния с примесями р-типа, содержащие термически выращенный оксид SiO_2 , который использовался в конечных устройствах в качестве подзатворного диэлектрика. В работе использовали подложки двух типов. Первый тип, подложки с длинными каналами, изготавливали в лаборатории на основе пластин из каталога Ossila, содержащих оксид толщиной 280 нм. Перед изготовлением электродов подложки очищались от заводского фоторезиста в соответствии с руководством производителя. Золотые электроды сток и исток термически напыляли через теневую маску без адгезионного слоя, формируя структуры с длиной и шириной канала 30 мкм и 1000 мкм, соответственно. Каждая подложка содержала 5 устройств, которые можно было измерять независимо. Емкость подзатворного диэлектрика измеряли при помощи метода импедансометрии на собранной в лаборатории установке, ее рассчитанное значение составило 13 нФ см^{-2} . Подложки второго типа, с короткими каналами, производства Phillips (Голландия), имели оксид толщиной 200 нм, емкость подзатворного диэлектрика 17 нФ см^{-2} . Подложки содержали изготовленные на них методом фотолитографии золотые структуры с адгезионным подслоем титана, образующие структуры ТПТ с длинами канала от 1,5 мкм до 40 мкм, а также схемы на основе многих транзисторов («инвертер» и «осциллятор»).

Перед нанесением монослоя полупроводника обработку поверхности подложки проводили двумя возможными способами. Первый включал в себя их выдержку токе озона в течении 15 мин. Далее подложки очищали в изопропанол в ультразвуковой ванне при 50°C . Второй способ включал в себя модификацию поверхности оксида кремния слоем ОДХС. Для этого подложки очищали последовательно в изопропанол, затем в деионизированной воде. Далее подложки помещали в герметичную чашку Петри с каплей ОДХС объемом 200 мкл и выдерживали в течении 90 мин. После модификации подложки очищали последовательно в толуол (для удаления излишков ОДХС), затем в этаноле, затем в деионизированной воде.

2.3.2 Изготовление самособирающихся полупроводниковых монослоев

Раствор исходного олигомера в толуол готовили в диапазоне концентраций $0,33 \text{ г/л} \div 1 \text{ г/л}$. Далее раствор равномерно прикапывали на поверхность субфазы (воды) при помощи микрошприца и выдерживали в течение 5 минут для испарения растворителя и достижения равновесия монослоя. Эксперимент проводили при комнатной температуре на установке Nima

712ВАМ (Великобритания), оборудованной брюстеровским микроскопом MicroВАМ2, тефлоновой ванной и барьерами. В качестве субфазы использовали деионизированную воду высокой степени очистки. Сжатие ленгмюровских монослоев проводили при постоянной скорости движения барьеров, в диапазоне от 50 до 100 мм/мин. Скорость сжатия не имела наблюдаемого влияния на поведение монослоя на поверхности воды. Перенос Ленгмюровского слоя проводили на подложку, модифицированную ОДХС либо обработанную в токе озона.

Перенос монослоя на кремниевую подложку осуществляли при скорости сжатия барьеров 8 мм/мин. Измерение поверхностного давления проводили при помощи весов Вильгельми. При вертикальном переносе (метод Ленгмюра-Блоджетт) использовался комплектный держатель образца, при горизонтальном переносе (метод Ленгмюра-Шеффера) использовался изготовленный в лаборатории держатель. Точки переноса монослоя на изотерме Ленгмюра выбирали в соответствии с максимально конденсированным состоянием пленки перед ее коллапсом.

После нанесения полупроводника перед электрическими испытаниями подложки выдерживали при н.у. для удаления остаточной воды в течении 1 суток.

Отжиг полупроводникового слоя в парах растворителя проводили непосредственно после переноса полупроводника. Для этого в герметичную чашку Петри, содержащую каплю толуола объемом 1 мл, помещали образцы и выдерживали в течении 120 мин.

2.4 Методика изготовления самособирающиеся интерфейсные слоев и печати на них проводящих структур

2.4.1 Формирование интерфейсных слоев из газовой фазы

Перед изготовлением интерфейсных слоев подложки ПЭН и ПДМС обрабатывали в плазме в соответствии с методикой, описанной ранее в Экспериментальной части. Промоутеры адгезии наносили из газовой фазы. Для этого в чашку Петри, содержащую 2-3 капли промоутера адгезии (АПТС либо МПТС) объемом 50 мкл, помещали образцы полимера и выдерживали в течении 2-72 ч. Для всех экспериментов время полного испарения капли промоутера адгезии было больше, чем время модификации подложки. Далее подложки с интерфейсными слоями испытывали без дополнительной обработки.

2.4.2 Формирование интерфейсных слоев из жидкой фазы

Перед изготовлением интерфейсных слоев подложки ПЭН и ПДМС обрабатывали в плазме в соответствии с методикой, описанной ранее в Экспериментальной части. Промоутеры адгезии наносили из жидкой фазы методами вращающейся подложки (для образования однородного интерфейсного слоя большой площади) и струйной печати (для локальной модификации). Слой

модификатора ОМПС наносили из 6% и 30% раствора в метаноле или этаноле с помощью спинкоутера Laurell WS-650Mz-8NPP (США) при скорости вращения 2000 об/мин. в течении 2 мин. Струйную печать 6% раствора ОМПС в этаноле проводилась на струйном принтере Dimatix DMP2831 (США) с объемом капли 10 пл при температуре подложки 60 °С.

2.4.3 Печать проводящих структур

Проводящие серебряные структуры наносили поверх интерфейсных слоев при помощи трафаретной печати (шелкографии) чернил. Ручной стол для трафаретной печати изготовлен по специальному заказу компанией «Европринт» (Санкт-Петербург, Россия). Чернила наносили через трафарет с сеткой плотности 120 нитей/см и диаметром отверстия 30 мкм. Выдавливание проводили при помощи ракеля с резиной, твердость по Шору 75А. Непосредственно после печати проводили спекание чернил при температуре 120°С в течении 10 мин. (PSI-211) и при 150°С в течении 30 мин. (CRSN2442).

2.5 Методика изготовления самособирающихся барьерных покрытий

Самособирающиеся барьерные покрытия изготавливали на основе свежеполученного молекулярного силиказоля. Исходное соединение является формой кремнезема и может находиться в растворенном виде в среде безводного растворителя, в качестве которого в работе использовали ТГФ. При этом молекулярный силиказоль представляет из себя отдельные жесткие наночастицы, размер которых был оценен ранее методом светорассеяния и составил около 60 нм. [112] При осаждении на поверхность подложки с последующей выдержкой в парах аммиака отдельные наночастицы могут сшиваться с образованием единого слоя нанометровой толщины.

В качестве гибкой полимерной подложки использовали пленки полиэтиленнафталата (ПЭН) марки Teonex Q65FA, DuPont Teijin Films толщиной 125 мкм. Предварительную обработку поверхности осуществляли двумя способами: в первом применяли обработку в плазме постоянного тока. Второй способ заключался в химической модификации подложки функциональным слоем АПТС методом газофазного осаждения. Барьерное покрытие на основе молекулярного силиказоля наносили методами вращающейся подложки при скорости вращения 1000 об./мин. в течение 2 минут на спинкоутере Laurell WS-650Mz-8NPP (США) и методом окунания в раствор (дип-коутинга).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Самособирающиеся кремнийорганические полупроводниковые монослои

Данный раздел диссертационной работы посвящен созданию СМОПТ с полупроводниковым слоем на основе хлорсилильных и силоксановых производных ряда сопряженных олигомеров при помощи ленгмюровских методов (Ленгмюра-Блоджетт, ЛБ и Ленгмюра-Шеффера, ЛШ), а также установлению зависимости между химическим строением исходного соединения (строением полупроводникового ядра, типом функциональной якорной группы, наличием алифатического заместителя), а также условиями изготовления пленок и обработки подложки на электрические свойства получаемых монослойных органических полевых транзисторов.

3.1.1 Изготовление полупроводниковых монослоев и СМОПТ на их основе

СМОПТ на основе производных олиготиофенов

Ранее в ИСПМ РАН было показано, что метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) может быть успешно применен для формирования кристаллических монослоев линейного кремнийорганического производного олиготиофена – квинкетиофенхлорсилана на неструктурированной кремниевой подложке. [56] Полученные монослои характеризовались высокой степенью заполнения подложки, а их кристаллическая структура совпала со структурой монослоя, полученного методом самосборки из раствора при больших временах выдержки (десятки часов). [41] В то же время существенным преимуществом ленгмюровских методов по сравнению с методом самосборки из раствора является большая скорость формирования монослоя (единицы минут вместо десятков часов), что делает их более перспективными для практического применения. Кроме того, ленгмюровские методы не требуют наличия химически активных функциональных групп (например, хлорсилильных) в составе исходного соединения, что позволяет использовать в качестве материалов широкий ряд дифильных полупроводниковых олигомеров. Возможность использования стабильных на воздухе соединений также делает ленгмюровские методы перспективной альтернативой для создания полупроводниковых слоев в СМОПТ.

На **рисунке 50** показаны схемы процессов изготовления полупроводниковых монослоев - метода Ленгмюра-Блоджетт (вертикальный перенос, **рисунок 50а**) и метода Ленгмюра-Шеффера, ЛШ (горизонтальный перенос, **рисунок 50б**). Оба процесса состоят из двух этапов. На первом происходит самосборка полупроводникового монослоя на границе раздела фаз «вода-воздух» под

давлением сжимающих слой барьеров. Далее, на втором этапе, происходит перенос полупроводниковой пленки на кремниевую структурированную подложку, содержащую золотые электроды Сток и Исток. Такой подход позволяет в конечном итоге создавать полевые транзисторы в топологии ТПТ с нижними электродами и нижним затвором, общая схема которых показана на **рисунке 50в**.

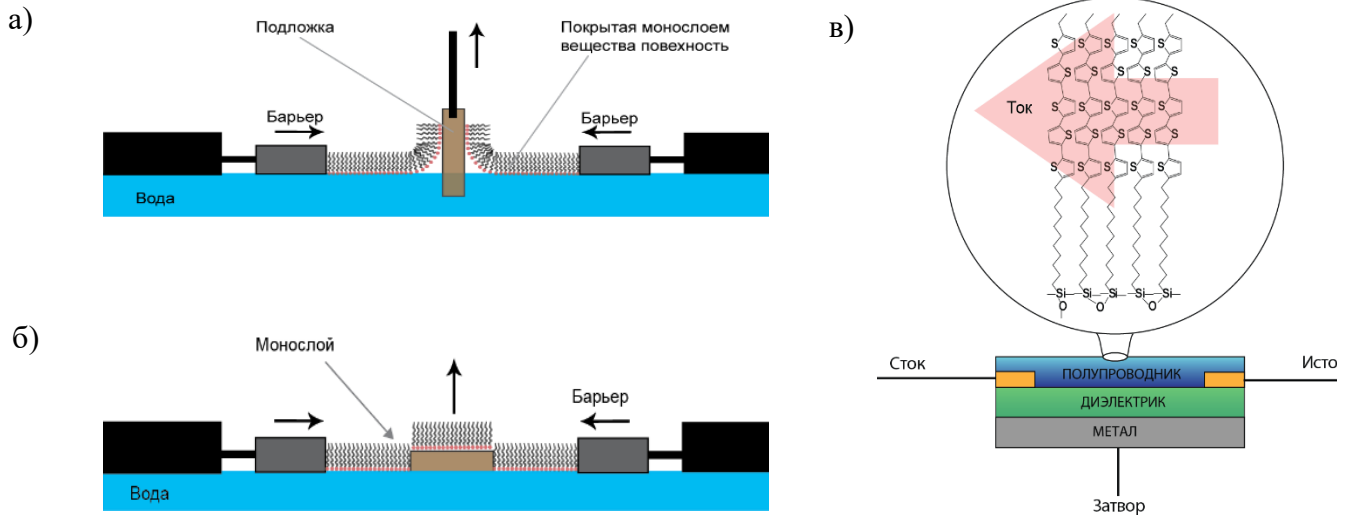


Рисунок 50 - Методы изготовления полупроводниковых монослоев: Ленгмюра-Блоджетт (а), Ленгмюра-Шеффера (б); общая схема СМОПТ на основе ленгмюровского монослоя Cl-Si-Und-5T-Et (в)

Для создания СМОПТ на основе ленгмюровского слоя, проводили перенос сформированного на поверхности воды монослоя на структурированную подложку методами ЛБ или ЛШ при постоянном поверхностном давлении вблизи точки коллапса пленки, но не достигая ее, как это было описано в работе [56]. Полученные ЛБ и ЛШ пленки дифильного полупроводникового олигомера (квинкетиофенхлорсилана), нанесенные на кремниевую подложку с золотыми проводящими электродами, были испытаны в качестве полупроводниковых слоев в СМОПТ. На **рисунке 51а** показана серия выходных кривых транзистора на основе монослоя Cl-Si-Und-5T-Et при различных напряжениях затвора, иллюстрирующая полевой эффект. Устройства продемонстрировали характеристики, типичные для однополярных транзисторов р-типа. На графиках различимы линейный режим при малых напряжениях стока ($V_{SD} < V_G - V_T$), а также режим насыщения при больших напряжениях стока ($V_{SD} > V_G - V_T$). Форма кривых существенно зависела от напряжения на электроде Затвор, что иллюстрировало полевой эффект. На **рисунке 51б** показаны передаточные кривые того же устройства. Важно отметить, что форма кривых типична для устройств такого типа, а значения ключевых параметров ОПТ составили: подвижность носителей заряда – до $1,1 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, соотношение токов включения-выключения - 10^6 , пороговое напряжение открытия – около -3 В . Стоит отметить, что

величина порогового напряжения варьировалась для транзисторов на одной подложке в диапазоне ± 10 В.

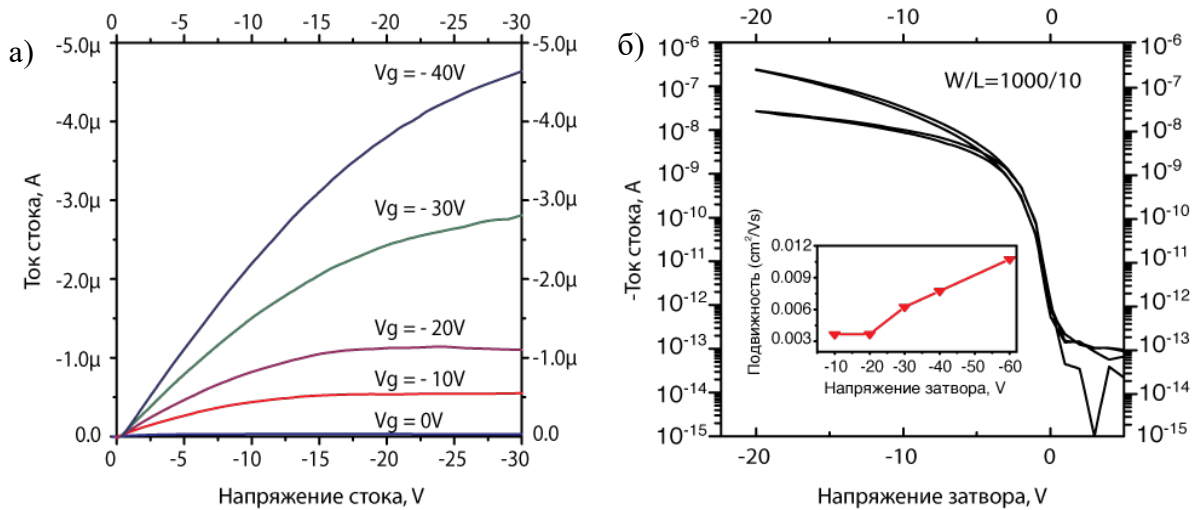


Рисунок 51 - Выходные (б) и передаточные характеристики (в) СМОПТ на основе ЛБ пленки Si-Und-5T-Et. Характеристики устройства: длина канала 10 мкм, ширина канала 1000 мкм, емкость единицы площади – 17 нФ см^{-2}

На вставке в **рисунок 51б** 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. Как было показано ранее в литературном обзоре, полученная зависимость типична для олиготиофеновых соединений, однако причина возникновения такой зависимости однозначно не установлена. Согласно некоторым работам, наблюдаемый эффект может быть объяснен зависимостью подвижности от концентрации носителей заряда на границе полупроводник-диэлектрик. [17] С другой стороны, были найдены теоретические работы, связывающие данный эффект с прыжковым механизмом проводимости, характерным для СМОПТ. [20] Тем не менее, обнаруженный факт делает крайне актуальной проблему корректной оценки электрических свойств изготавливаемых транзисторов, поскольку применение традиционной для неорганической электроники расчётной методики (в частности, расчет подвижности в режиме насыщения тока) может вести как к систематическому занижению, так и завышению измеряемых значений подвижности. Тем не менее, ученые сходятся во мнении, [113] что более близкими к истинным значениями подвижности являются те, которые измерены в линейном режиме работы устройства, то есть при больших напряжениях на Затворе и маленьких на электроде Сток. В рамках диссертационной работы такой алгоритм расчета подвижности носителей заряда был реализован в виде оригинального программного обеспечения, [102] осуществляющего испытания и оценку

электрических свойств органических транзисторов в автоматическом режиме. Кроме того, был специально спроектирован, собран и запущен в эксплуатацию программно-аппаратный комплекс ProbeStation, описанный в разделе 2.1.2. Данное оборудование предназначено для электрических испытаний ОПТ и позволяет при проведении измерений учесть зависимость подвижности от напряжения на затворе. Программно-аппаратный комплекс также обладает функционалом автоматизированного позиционирования зондов, образца и измерения ВАХ транзисторов. Разработанный подход оценки электрических свойств использовался для всех изученных полупроводниковых пленок.

Важно, что полученные величины электрических характеристик ЛБ ОПТ лишь незначительно отличаются от тех, что получены для монослоя Cl-Si-Und-5T-Et, изготовленного методом самосборки из раствора исходного соединения. В частности, для ЛБ ОПТ подвижность носителей заряда $\mu = 1,1 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1}\text{с}^{-1}$, пороговое напряжение открытия $V_t = -3 \text{ В}$, соотношение токов включения-выключения $I_{on-off} = 10^6$, в то время как для СМОПТ на основе самосборки из раствора $\mu = 4 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1}\text{с}^{-1}$, $V_t = 0 \text{ В}$, $I_{on-off} = 10^6$. Небольшие различия в величинах подвижностей носителей заряда связаны с наличием доменной структуры ЛБ пленки и, как следствие, степенью заполнения подложки меньше 100% (см. раздел 3.1.2). Таким образом, пленка полупроводника покрывает не весь канал ОПТ и эффективная ширина канала оказывается меньше, чем та, которая задается размерами электродов. Аналогичный эффект был описан в [21] при малых временах выдержки подложки в растворе. Авторами было показано, что только при выдержке подложки более 15 часов в растворе получались монослои с высокой степенью заполнения. С учетом того, что электрические свойства транзисторов, полученных ленгмюровскими методами, близки к свойствам СМОПТ, полученных методом самосборки полупроводникового монослоя из раствора, а формирование ленгмюровского монослоя происходит значительно быстрее (единицы минут), чем процесс самосборки из раствора (десятки часов), можно сделать вывод о значительной перспективности методов Ленгмюра для создания монослойных транзисторов и устройств на их основе.

Стоит отметить, что наличие ковалентной связи между полупроводниковым слоем и подзатворным диэлектриком СМОПТ зависит от метода выращивания полупроводникового слоя. В случае ленгмюровских методов монослой на основе хлорсилильных производных слабо связан с подложкой посредством Ван-дер-ваальсового взаимодействия поскольку в процессе самосборки монослоя на границе раздела «вода-воздух» происходит гидролиз хлорсилильных групп с образованием силанольных и, далее, силоксановых групп. [56] В случае же самосборки монослоя на кремниевой подложке из раствора образуется ковалентная силоксановая связь между органическим полупроводником и подзатворным диэлектриком (SiO_2). 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 этого факта заключается в том, что для исследованных молекул граница «полупроводник-диэлектрик» и токонесущий слой пространственно разделены за счет длинного алифатического спейсера, что делает влияние ковалентной связи полупроводника и диэлектрика минимальным. В то же время более существенными факторами, определяющими электрические свойства СМОПТ, являются степень заполнения монослоя, а также наличие дальнего порядка в полупроводниковой пленке. Аргументом в пользу данного утверждения является низкие величины подвижностей носителей заряда ($\mu = 10^{-4} \div 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) в монослоях олиготиофен-содержащего производного фосфорной кислоты, самособирающегося на поверхности оксида алюминия. [42] Такие слои ковалентно связаны с подложкой, однако обладают лишь слабой упорядоченностью ввиду высокой шершавости оксида алюминия, что в конечном итоге является причиной их низких электрических свойств.

Высокая однородность получаемых монослойных ЛБ пленок позволяет изготовление нескольких транзисторов на одной подложке. Из 10 протестированных устройств все 10 продемонстрировали приемлемые электрические свойства. Этот факт обеспечил возможность создания устройств органической электроники, состоящих из нескольких СМОПТ, таких как цифровые микросхемы «инвертер» и «осциллятор». На **рисунке 52а** 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 52б** изображен выход осциллятора, схемы из семи включенных последовательно инвертеров. Входное напряжение равно -30 В , измеренная частота осцилляций равна 50 кГц .

Помимо реакционноспособных хлорсилановых производных олигомеров в диссертационной работе были исследованы химически инертные дисилоксановые полупроводниковые 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, покрытой оксидом кремния SiO_2 . В то же время дисилоксаны являются дифильными соединениями, поскольку имеют гидрофильную якорную дисилоксановую группу и гидрофобный сопряженный фрагмент. По этой причине соединения данного класса могут формировать ленгмюровские монослои на поверхности воды. Дисилоксаны являются перспективной основой для

полупроводниковых монослоев, поскольку обладают высокой (термо)окислительной стабильностью и не требуют инертной атмосферы для хранения и переработки.

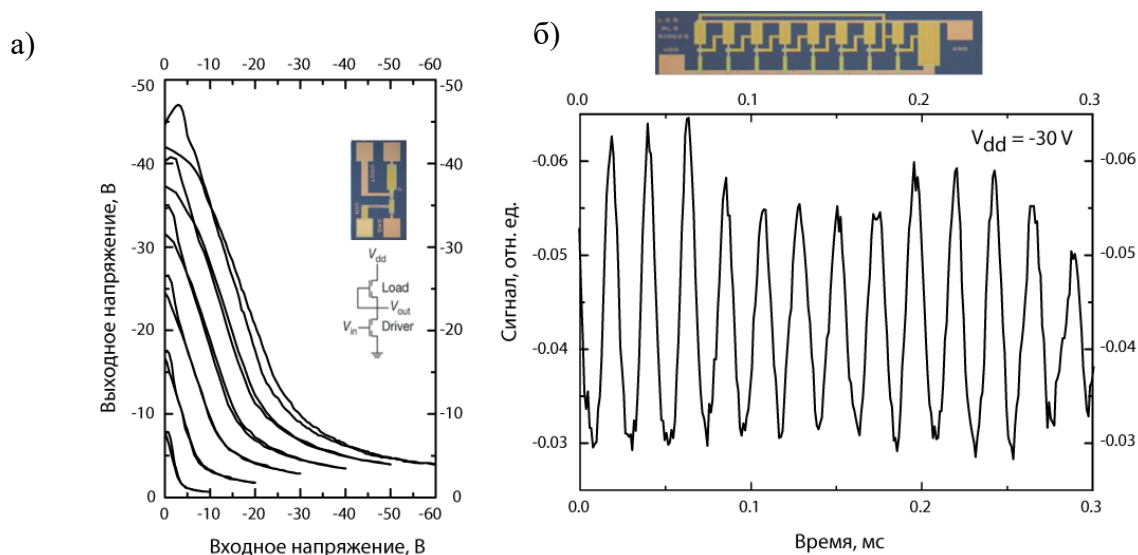


Рисунок 52 - Выходные характеристики цифровых микросхем на основе СМОПТ, с активным полупроводниковым ЛБ слоем Cl-Si-Und-5T-Et: схема типа «инвертер» (а) и типа «осциллятор» (б).

На **рисунке 53а** приведена изотерма Ленгмюра силоксанового димера кватротиофена $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$. Процесс сжатия монослоя на изотерме характеризуется 4 четко различимыми областями. В первой области (при величинах площади на молекулу от ~ 230 до $\sim 170 \text{ \AA}^2$) имеет место сжатие отдельных островков слоя, не взаимодействующих друг с другом, и поэтому поверхностное давление не растет при уменьшении площади слоя. Что касается структуры этих островков, то данные брестерской микроскопии позволяют сделать предположение о том, что ряд островков аморфен и состоит из кватротиофенсодержащих молекул, ориентированных горизонтально, в которых атомы серы в составе тиофеновых колец образуют с водой водородные связи (см. **рисунок 53а**). Одновременно другие островки являются кристаллическими, а сопряженные фрагменты в них ориентированы вертикально. Это является следствием самопроизвольной кристаллизации кватротиофена $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ на поверхности воды, детальное описание которой приведено далее в Главе 3.1.2. Описанные кристаллические и аморфные островки имеют различную яркость на брестерских микрофотографиях ввиду их разной толщины: кристаллическим областям соответствует ярко белый цвет, в то время как аморфные островки имеют бледно серый цвет (см. **рисунок 53б**, 1 мН/м). Вторая область (при величинах площади на молекулу от ~ 90 до $\sim 170 \text{ \AA}^2$) соответствует сжатию монослоя, когда островки контактируют друг с другом. Поэтому сжатие барьеров сопровождается ростом поверхностного давления. Третья область (при величинах площади на молекулу около $\sim 80 \text{ \AA}^2$)

соответствует двумерному «фазовому переходу», когда лежащие на поверхности воды олиготиофеновые фрагменты переориентируются в вертикальное положение аналогично тому, как это описано для Cl-Si-Und-5T-Et в работе [56]. В этой области рост давления при уменьшении площади слоя не происходит. Стоит отметить, что область «фазового перехода» для силоксанового димера достаточно короткая, по сравнению с Cl-Si-Und-5T-Et, что объясняется большей склонностью димера кватротиофена к самопроизвольной кристаллизации на фазовой границе «вода-воздух» и изначально большим количеством областей, содержащих вертикально ориентированные кватротиофеновые фрагменты. Четвертая область (при величинах площади на молекулу от ~ 50 до $\sim 70 \text{ \AA}^2$) соответствует сжатию кристаллического монослоя и характеризуется резким ростом поверхностного давления при уменьшении площади монослоя.

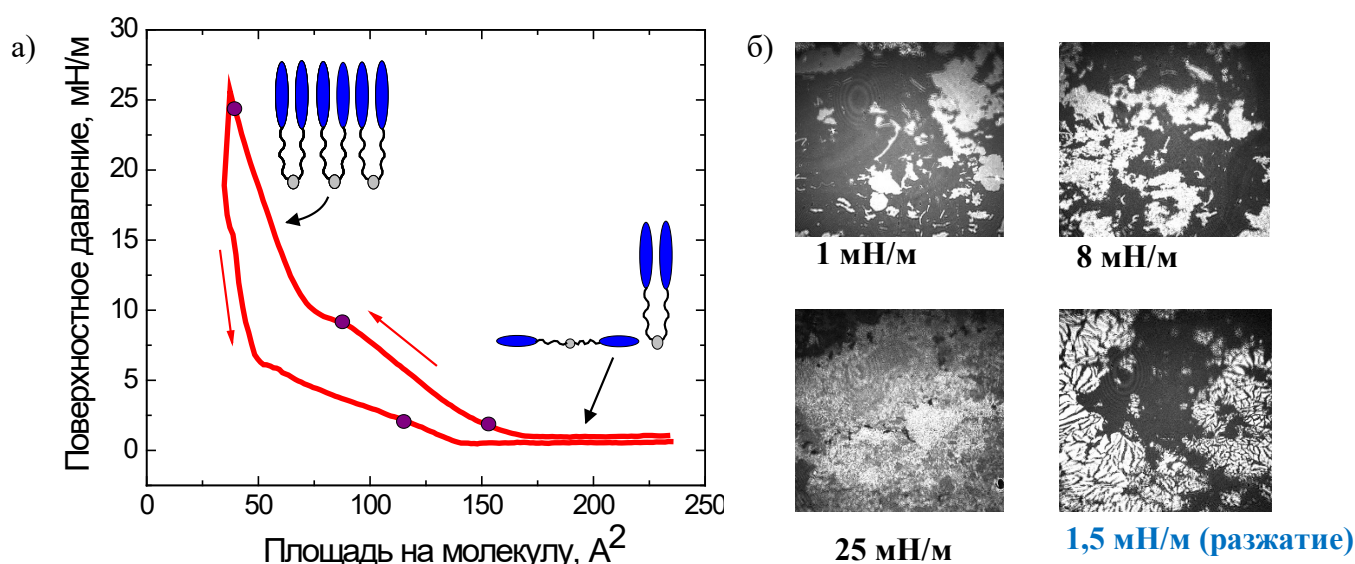


Рисунок 53 - Изотерма Ленгмюра дисилоксанового димера кватротиофена $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ на границе раздела фаз «вода»-«воздух» (а) фотографии монослоя $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$, полученные методом микроскопии Брюстера (б)

Также нужно обратить внимание на то, что изотерма $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ характеризуется в два раза большими величинами площади на молекулу по сравнению с квинкетиофенхлорсиланом ввиду того, что $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ содержит 2 кватротиофеновых фрагмента в составе одной молекулы. В остальном форма изотермы и максимальные давления слоя аналогичны тем, что приведены в [56] для Cl-Si-Und-5T-Et. Выраженный гистерезис изотермы в цикле сжатия-разжатия слоя свидетельствует о наличии на поверхности воды высокоупорядоченного (кристаллического или частично-кристаллического) слоя, что подтверждается результатами брюстеровской микроскопии (см. **рисунок 53б, 13 мН/м, разжатие**). На микрофотографиях Брюстера отчетливо видно, что при разжатии барьеров сформированный монослой разламывается на дискретные «льдины», сохраняющие при растекании свою внутреннюю структуру, что сопровождается резким

падением поверхностного давления, поскольку целостность слоя при таком «разламывании» теряется. Исследования полученных монослоев методами рентгеновской дифракции при скользящем угле падения и рентгеновского отражения (см Главу 3.1.2) подтвердили их кристаллическую структуру, а также вертикальную ориентацию сопряженных фрагментов, ответственных за полупроводниковые свойства.

На **рисунке 54** показана схема структурных преобразований ленгмюровского слоя дисилоксанового производного кватротиофена на границе раздела «вода-воздух». Перед сжатием барьеров отдельные молекулы находятся на поверхности воды в развернутой конформации. При этом атомы серы в составе тиофеновых фрагментов сопряженного олигомера и атом кислорода силоксановой группы образуют с молекулами воды водородные связи. При сжатии барьеров молекулы переориентируются так, чтобы их сопряженные фрагменты были направлены перпендикулярно плоскости слоя. При этом силоксановые группы отдельных молекул димера кватротиофена продолжают взаимодействовать с водой за счет водородных связей. На последнем шаге происходит перенос ленгмюровской пленки на поверхность структурированной подложки при поддержании постоянного поверхностного давления. Полученный монослой связан с поверхностью оксида кремния посредством водородных связей, а также за счет электростатического взаимодействия. Важно, что в отличие от квинкетиофенхлорсилана, силоксановый димер не имеет в своем составе реакционных групп, и потому в принципе не может формировать ковалентных связей с подложкой.

Полученные ЛБ монослои были испытаны в качестве активного полупроводникового слоя органических полевых транзисторов. На **рисунке 55** показаны выходные и передаточные характеристики ЛБ СМОПТ на основе дисилоксанового олигомера $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ с длиной канала 30 мкм. Как и в случае ЛБ СМОПТ на основе Cl-Si-Und-5T-Et, кривые имеют типичный для транзисторов р-типа вид: при малых отрицательных напряжениях ток пропорционален напряжению, при увеличении напряжения имеет место насыщение тока. Форма выходных кривых (**рисунок 55а**) существенно зависела от напряжения на затворе, что иллюстрирует полевой эффект. Стоит отметить слабое влияние контактных эффектов на электрические характеристики ОПТ, что проявляется в высокой линейности выходных кривых (см. **рисунок 55а**) при напряжениях, близких к нулю. [114] Важным отличием электрических характеристик является положительное пороговое напряжение открытия (около +15 В, см. **рисунок 55б**), что объясняется допированием полупроводникового монослоя при нормальных условиях. Как отмечалось ранее в литературном обзоре, при наличии свободных зарядов в органической полупроводниковой пленке, имеет место смещение кривых в положительную или отрицательную область в зависимости от знака свободных зарядов. [16] Полученные величины подвижности носителей

заряда достигали $\mu = 3 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1}\text{с}^{-1}$ в линейном режиме, а соотношение токов включения-выключения составило порядка 10^5 и определялось очень низкими значениями тока в канале транзистора в закрытом состоянии. Важным также является наличие лишь слабого гистерезиса кривых, видимого лишь в области очень малых токов (при напряжении на Затворе меньше по модулю, чем напряжение открытия).

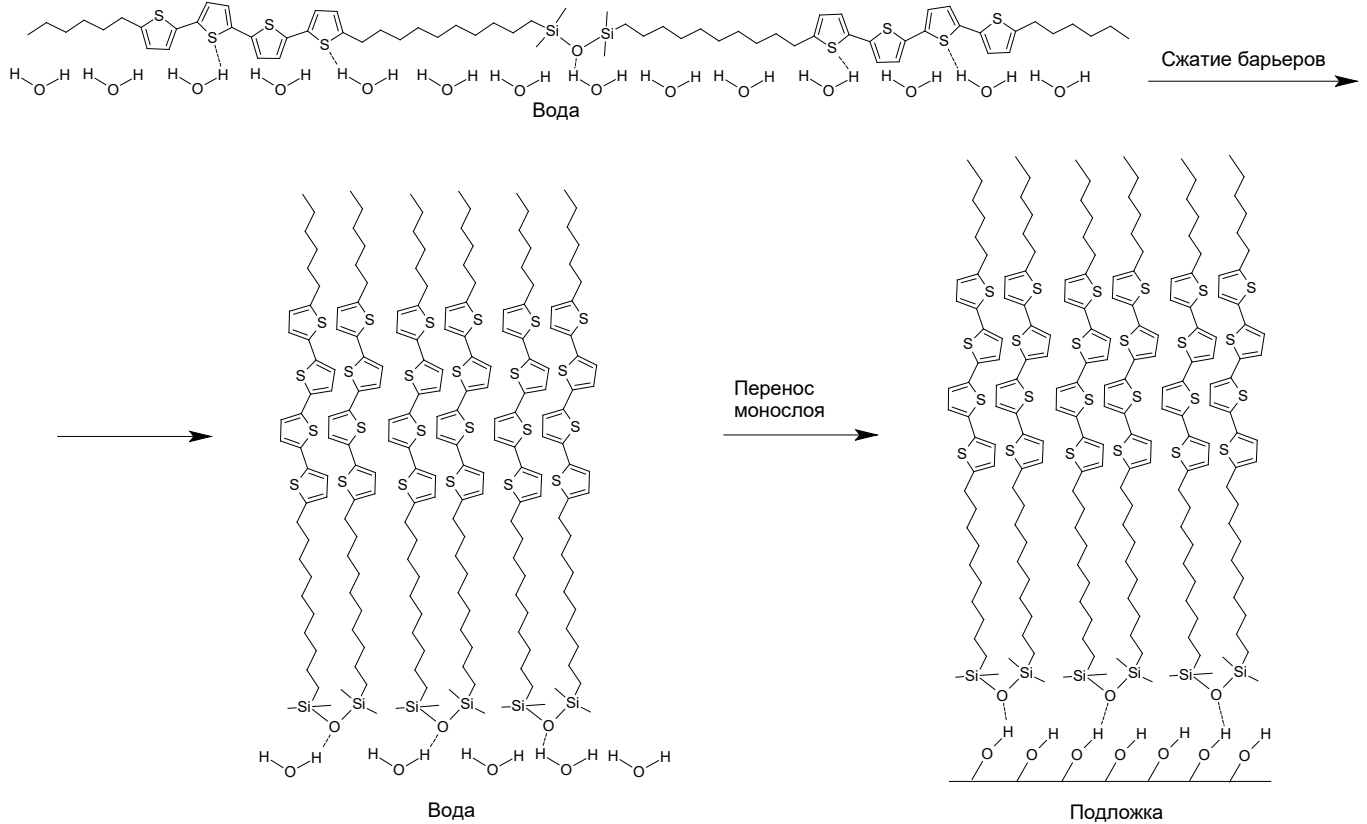


Рисунок 54 - Схема структурных преобразований ленгмюровского слоя дисилоксанового производного кватротиофена $\text{O}(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ на границе раздела «вода-воздух» при сжатии монослоя барьерами

Поскольку методы Ленгмюра позволяют создание полислойных устройств, то отдельный интерес представляет изучение электрических свойств таких полислойных пленок. Было установлено, что последовательное увеличение числа слоев не ведет к улучшению электрических характеристик. В частности, для транзистора на основе трехслойной пленки дисилоксанового олигомера $\text{O}(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ подвижность носителей заряда составила $2,2 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1}\text{с}^{-1}$, что близко к величине, полученной для монослойной пленки. Такой результат противоречит данным, опубликованным для ЛШ транзисторов на основе диперилена бис-имида, [115] где монослойные устройства демонстрировали лишь слабые полупроводниковые свойства, тогда как два и более последовательно перенесенных ленгмюровских слоя показывали высокие значения подвижности носителей заряда. Причиной этого результата является тот факт, что в [115]

исследовались полупроводники n-типа. Известно, что устройства на основе таких соединений крайне плохо работают при н.у. в присутствии кислорода воздуха [60, 116] При изготовлении многослойных пленок верхние слои служили, по-видимому, ламинирующим слоем для нижних слоев, что позволяло устройству работать в целом. В то же время, исследуемые в настоящей работе олигомеры являются полупроводниками p-типа, устойчиво работают на воздухе, поэтому для них не стоит ожидать аналогичного эффекта при добавлении последующих слоев пленки. В случае дисилоксанового олигомера $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ равенство полупроводниковых свойств одно- и трехслойных пленок можно объяснить высоким качеством нижнего слоя, находящегося близко к диэлектрику. В соответствии с [7], в ОПТ, изготовленном на основе тонкой полупроводниковой плёнки (несколько молекулярных слоев олигомера), процесс транспорта электрического заряда определяется перколяцией зарядов в нижнем слое полупроводника, в то время как второй слой позволяет компенсировать возможные дефекты в первом токонесящем слое. На практике это отражается в том, что электрические свойства двух- и более слойных ОПТ оказываются аналогичны. Физической причиной данного результата является тот факт, что транспорт заряда в ОПТ происходит лишь в тонком слое полупроводника, близком к подзатворному диэлектрику, тогда как увеличение толщины полупроводниковой пленки не ведет к увеличению электрических свойств. Именно это и наблюдается в пленках исследуемого олигомера $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$, с тем лишь уточнением, что даже добавление второго и третьего слоев не влечет за собой роста подвижности, что свидетельствует о высоком качестве монослойной ЛБ пленки димера кватротиофена. Более того, сравнение электрических свойств ЛБ слоев с толстыми пленками того же химического соединения, нанесенного на структурированный субстрат методом вращающейся подложки, показывает, что их электрические свойства аналогичны (для толстой пленки $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ $\mu = 3 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$). [109] Таким образом, в работе была продемонстрирована возможность получать максимальные для данного соединения электрические свойства на транзисторах с полупроводником толщиной в одну молекулу олигомера.

Как отмечалось ранее, важной особенностью получаемых монослойных полупроводниковых пленок является отсутствие ковалентной связи с подложкой, поскольку молекула исходного соединения $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ не имеет химически активных реакционных групп. Аналогичная ситуация описана в [117, 118], где полупроводниковый олигомер формировал тонкие (в т.ч. монослойные) пленки на подложке посредством физической сорбции. Однако наличие в структуре молекулы дисилоксановой группы, способной образовывать водородные связи, позволяет проводить самосборку данного соединения на фазовой границе «вода-воздух», что является более экономичным и технологичным процессом. В то же время формирование самособирающегося монослоя $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ на подложке из раствора невозможно, ввиду

отсутствия химически активной хлорсилильной группы. Поскольку электрические свойства изготовленных ЛБ СМОПТ оказались близки к тем, что были получены на самособирающихся полупроводниковых монослоях кватротиофенхлорсилана, образующих с подложкой ковалентную связь, [49] можно сделать вывод о том, что химическая природа якорной кремниевой группы исходного соединения очень незначительно влияет на морфологию и электрические свойства полупроводниковых монослоев сопряженных кремнийорганических олигомеров. С практической точки зрения, ввиду того, что электрические свойства СМОПТ на основе дисилоксановых олигомеров близки к их хлорсилановым аналогам, дисилоксаны являются более технологичными объектами для применения в устройствах органической электроники.

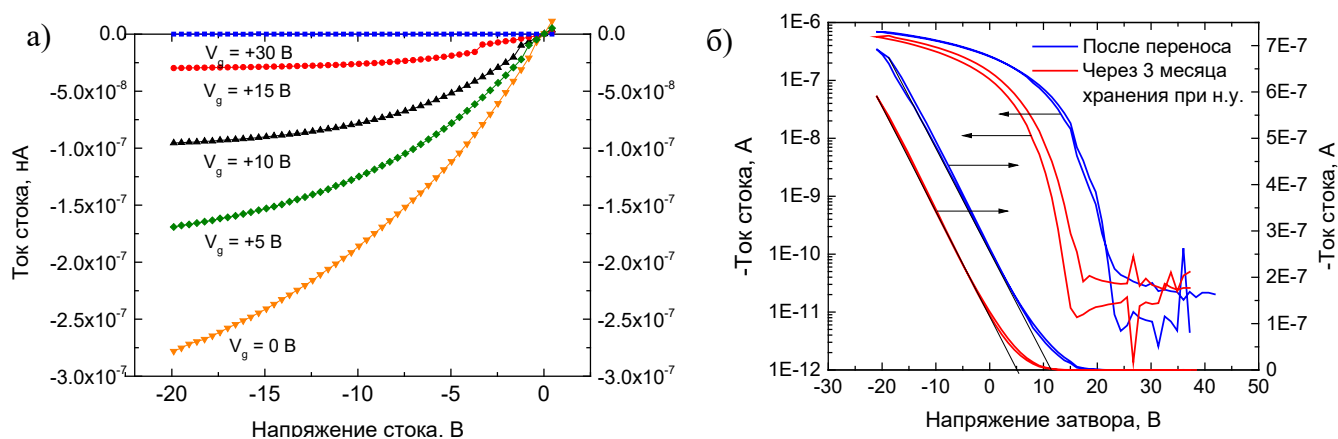


Рисунок 55 – Выходные (а) и передаточные (б) характеристики для СМОПТ на основе ЛБ монослоя O(Si-Und-4T-Hex)₂

Изготовленные транзисторы показали высокую стабильность и воспроизводимость электрических свойств. Хранение в течение 3 месяцев при нормальных условиях практически не изменило подвижность носителей заряда (**рисунок 55б**). Стоит отметить, что при выдержке в воздушной атмосфере происходит медленное смещение порогового напряжения в область положительных значений (около 8 В за месяц хранения). Данный эффект может быть обусловлен сорбцией заряженных ионов в канал транзистора, что в свою очередь вызывает допирование полупроводникового слоя. [119, 120] Принимая во внимание начальное положительное значение порогового напряжения, его дрейфт в отрицательную область позволяет работу с транзистором при более низких напряжениях. Тем не менее, данный факт необходимо иметь ввиду при дизайне устройств органической электроники на основе ЛБ пленок. Например, при создании сенсоров на основе СМОПТ [53] электрический отклик представляет собой кинетику смещения порогового напряжения при заданной концентрации детектируемого газа в окружающей среде, и не является чувствительным к его абсолютному значению. Более важным является сохранение общей работоспособности устройства и величины подвижности носителей заряда в нем. Стоит также

отметить высокую воспроизводимость устройств, что характеризуется низким разбросом значений подвижности носителей заряда среди испытанных транзисторов (**рисунок 56а**).

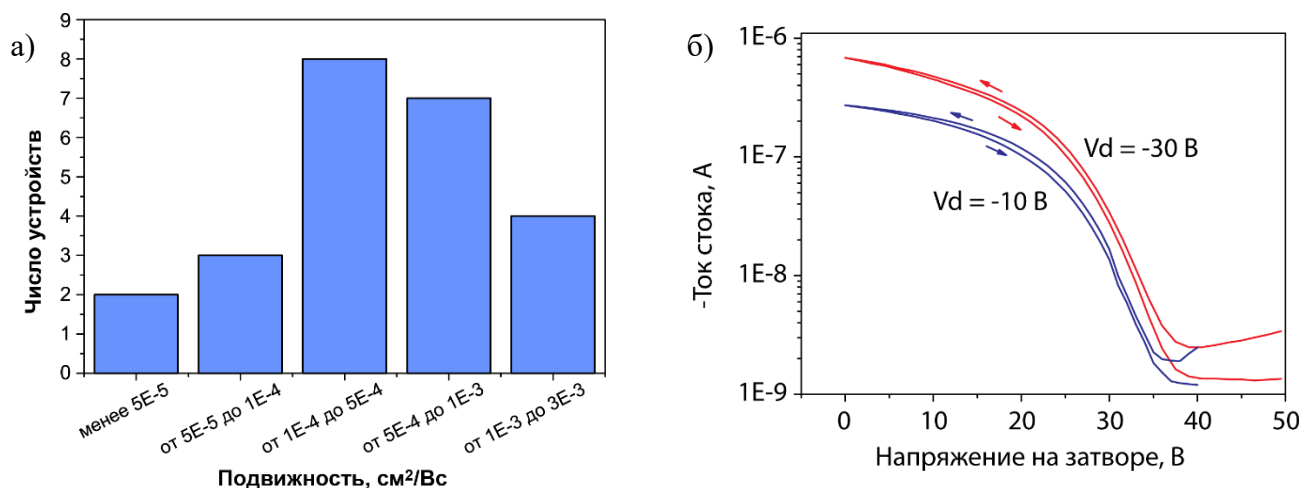


Рисунок 56 - Диаграмма распределения подвижности носителей заряда (а) для СМОПТ на основе ЛБ монослоя O(Si-Und-4T-Hex)₂, передаточные характеристики для СМОПТ на основе ЛШ монослоя O(Si-Und-4T-Hex)₂ (б)

Последнее, что необходимо отметить при описании СМОПТ на основе олиготиофенов, это возможность использования монослойных пленок, изготовленных при помощи горизонтального переноса Ленгмюра-Шеффера (ЛШ). Данный метод отличается своей технологичностью, поскольку, в отличие от ЛБ переноса позволяет более эффективно использовать площадь субфазы и снижает расход исходного соединения при изготовлении транзистора. На **рисунке 56б** показаны передаточные характеристики ЛШ СМОПТ на основе O(Si-Und-4T-Hex)₂. Форма полученных кривых характерна для транзисторов р-типа и близка к СМОПТ на основе ЛБ пленок того же соединения, что означает успешную работу устройства. Измеренные величины подвижности носителей заряда в ЛБ и ЛШ транзисторах близки и составляют $\mu = 3 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, в то время как ток в закрытом состоянии транзистора и порогового напряжения ОПТ для ЛБ и ЛШ методов различны. Такое же влияние метода переноса наблюдалось при сравнении ЛБ и ЛШ транзисторов на основе производных бензотиенобензотиофена и обсуждается ниже.

СМОПТ на основе производных бензотиенобензотиофена

Помимо производных олиготиофенов, в рамках диссертационной работы изучались кремнийорганические производные бензотиенобензотиофена (ВТВТ). Соединения этого класса известны благодаря высокой подвижности носителей заряда, которую монокристаллические полупроводники ВТВТ демонстрируют в ОПТ. [25, 121] В Лаборатории Функциональных материалов для Органической электроники и Фотоники ИСПМ РАН был синтезирован ряд дифильных соединений, содержащих сопряженный фрагмент ВТВТ, имеющих различные

якорные группы (хлорсилильные и дисилоксановые), с концевыми алкильными группами и без них (см. **рисунок 47**). На **рисунок 57** показаны изотермы Ленгмюра производных бензотиенобитиофена $O(\text{Si-Und-VTBT-Hex})_2$ (а) и $O(\text{Si-Und-VTBT})_2$ (б). Важно, что первое из упомянутых соединений имеет химическое строение близкое к изученному ранее $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ и отличается только типом полупроводникового ядра. Форма ленгмюровских изотерм для обоих соединений аналогична, несмотря на наличие у $O(\text{Si-Und-VTBT-Hex})_2$ алкильного заместителя: для кривых характерен существенный гистерезис, что свидетельствует о наличии на поверхности воды высокоупорядоченного (кристаллического или частично-кристаллического) слоя. Об этом же свидетельствует тот факт, что изотермы в первом и втором циклах сжатия не совпадают между собой: изотерма второго цикла смещена в левую сторону. Однако, примечательными для представленных изотерм являются два факта. Во-первых, характерные величины площади на молекулу и максимального давления слоя перед коллапсом пленки сильно отличаются от тех, что наблюдались для олиготиофенов. Типичным поверхностным давлением, выше которого происходит коллапс монослоя, для олиготиофенов является давление ~ 25 мН/м, в то время как для производных VTBT удалось достигнуть давлений ~ 50 мН/м при тех же условиях переноса (концентрация раствора, объем прикапанного вещества, начальная площадь субфазы и пр.). Кроме того, площадь на молекулу в случае производных бензотиенобензотиофенов существенно ниже в момент начала роста поверхностного давления ($\sim 30\text{-}35 \text{ \AA}^2$ для VTBT и 150 \AA^2 для димера $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$). Во-вторых, форма ленгмюровских изотерм отлична от той, которая наблюдалась для олиготиофенов, а именно - для производных бензотиенобензотиофена отсутствует перегиб на изотерме, соответствующий переориентации молекул олигомера из горизонтального в вертикальное состояние. Поскольку $O(\text{Si-Und-VTBT-Hex})_2$ по химическому строению аналогичен исследованному ранее $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ и отличается только типом полупроводникового ядра, можно предположить, что в данном случае именно тип полупроводникового ядра определяет поведение молекулы в Ленгмюровском монослое на поверхности воды, а отмеченные здесь различия в поведении сопряженных олигомеров на фазовой границе «вода-воздух» позволяют предположить для них другой механизм формирования упорядоченного монослоя на поверхности воды, нежели это было описано в случае олиготиофенов (раздел 3.1.1).

В случае производного VTBT, по всей видимости, не происходит переориентации молекул из горизонтального состояния в вертикальное в процессе сжатия монослоя. Это связано с тем, что сопряженный фрагмент VTBT является более гидрофобным по сравнению с кватро- и квинкетиофеновыми фрагментами, поскольку содержит в своем составе всего два тиофеновых кольца, атомы серы в которых способны образовывать водородные связи с водой, и дополнительно два

бензольных гидрофобных кольца, которые не могут взаимодействовать с молекулами воды. Кроме того, сопряженный фрагмент ВТВТ является аннелированным и в каждый момент времени способен образовывать не более двух водородных связей, тогда как олиготиофен может образовывать 4-5 водородных связей в зависимости от длины сопряженного фрагмента. Для ВТВТ фрагмента, таким образом, возможное взаимодействие с водой значительно слабее, чем для олиготиофеновых фрагментов, что приводит к произвольной ориентации сопряженных фрагментов при нанесении монослоя на поверхность воды. Сравнение поведения различных исследуемых олигомеров на фазовой границе «вода-воздух», а также интерпретация наблюдаемых на Ленгмюровских изотермах различий приведены в разделе 3.1.2 диссертационной работы.

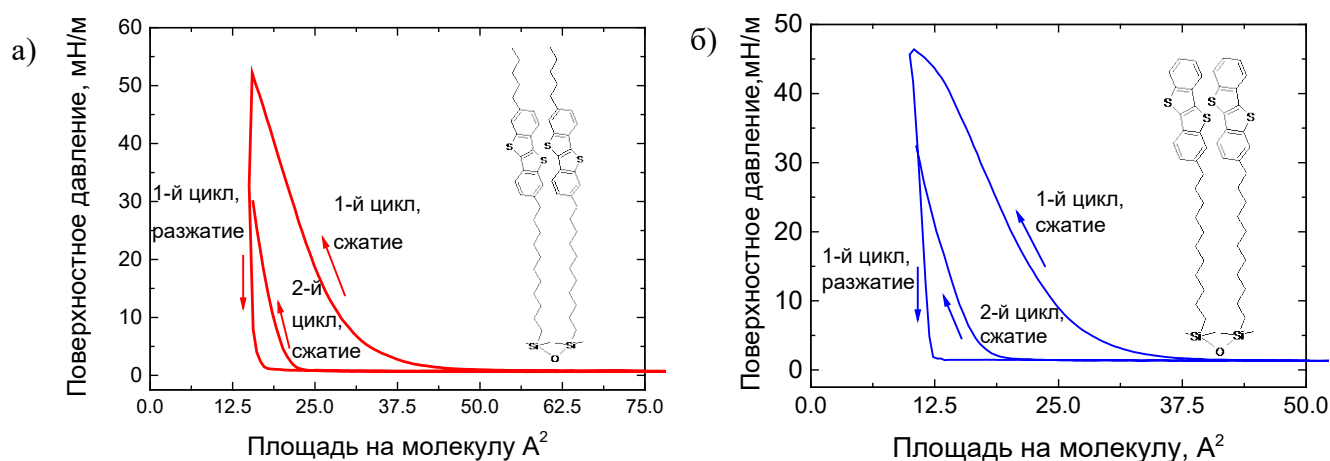


Рисунок 57 – Изотермы Ленгмюра производных бензотиенобензотиофена, иллюстрирующие их поведение на фазовой границе «вода-воздух»: O(Si-Und-BTVT-Hex)₂ (а) и O(Si-Und-BTVT)₂ (б)

Стоит отметить, что наличие концевой алифатической группы существенно влияет на полупроводниковые свойства СМОПТ на основе производных бензотиенобензотиофена. Так для O(Si-Und-BTVT-Hex)₂ и Cl-Si-Und-BTVT-Hex подвижности носителей заряда были высокими и составляли $\mu = 1.4 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $\mu = 1,6 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Стоит отметить, что ОПТ на основе ЛБ слоев указанных олигомеров имели высокие напряжения открытия (от -30 В до -40 В), известные для органических пленок на основе ВТВТ, [25] что делает такие пленки мало перспективными для практического применения. В то же время, при переносе методом ЛШ для O(Si-Und-BTVT-Hex)₂ подвижности оставались на том же уровне $\mu = 1.8 \times 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, в то время как пороговое напряжение смещалось в область положительных значений и становилось близко к 0 В. Для СМОПТ на основе производных ВТВТ без концевой алкильной группы - O(Si-Und-BTVT)₂ и Cl-Si-Und-BTVT электрические свойства были плохими, в лучшем случае измеренная подвижность носителей заряда не превышала $\mu = 3.8 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Несмотря на различия в поведении производных ВТВТ и олигоотиофенов на фазовой границе «вода-воздух», можно отметить общие закономерности во влиянии метода переноса монослоя на электрические свойства СМОПТ. Так для производных ВТВТ с концевыми алкильными группами - $O(\text{Si-Und-VTBT-Hex})_2$ и $\text{Cl-Si-Und-VTBT-Hex}$ - ток в закрытом состоянии транзистора для ЛШ пленок выше, чем для ЛБ пленок того же соединения. Кроме того, пороговое напряжение ЛШ пленок смещены в область положительных значений (см. **таблицу 4** в разделе 3.1.3). Аналогичные зависимости наблюдались для монослоев $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ (см. **рисунок 55б** и **рисунок 56б**), и могут быть объяснены наличием остаточной воды на границе раздела полупроводник – диэлектрик в ЛШ слое, что обусловлено особенностью методики переноса. Данное предположение подкрепляет тот факт, что 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. Максимальные же величины подвижностей не зависели от метода переноса (ЛБ или ЛШ) и определялись строением исходного полупроводникового соединения.

СМОПТ на основе производных бисфенилбителиофена

Последним классом сопряженных соединений, исследованным в рамках диссертационной работы, являются производные бисфенилбителиофена (РТТР). Соединения на основе данного полупроводникового ядра способны сочетать высокие электротранспортные и люминесцентные свойства в монокристаллических устройствах органической электроники. [38, 40, 122, 123] В то же время проведенный анализ литературы показал, что на момент постановки задачи данной диссертационной работы не было известно о существовании сопряженных соединений, способных формировать полупроводниковые монослои с высокой эффективностью люминесценции.

В первую очередь, было изучено поведение производных бисфенилбителиофена на фазовой границе «вода-воздух». В качестве примера на **рисунке 58а** приведена изотерма Ленгмюра, дисилоксанового производного бисфенилбителиофена $O(\text{Si-Und-РТТР-TMS})_2$. Форма изотермы близка к той, что наблюдалась ранее для производных бензотиенобензотиофена. Можно выделить на изотерме 4 области. При больших величинах площади на молекулу ($140-100 \text{ \AA}^2$) молекулы полупроводника образуют отдельные островки, не взаимодействующие друг с другом, и потому поверхностное давление слоя близко к нулю и не зависит от степени сжатия слоя (см. микрофотографию Брюстера при $\pi = 0 \text{ мН/м}$). Вторая область на изотерме ($100-60 \text{ \AA}^2$) соответствует появлению контакта и началу взаимодействия отдельных островков, при этом сжатие слоя приводит к переориентации РТТР-фрагментов из случайной ориентации в

упорядоченную, что отражается в виде медленного роста поверхностного давления в процессе сжатия слоя. Далее, третья область изотермы ($60\text{--}45 \text{ \AA}^2$) соответствует сжатию заполненного монослоя с однонаправленной ориентацией РТТР-фрагментов (см. микрофотографию Брюстера при $\pi = 11 \text{ мН/м}$) и характеризуется резким ростом поверхностного давления. В последней области изотермы ($<45 \text{ \AA}^2$) монослой представляет собой наиболее конденсированную фазу и при увеличении поверхностного давления происходит его коллапс. Существенный гистерезис кривых и изображения, полученные при помощи микроскопа Брюстера при разжати барьеров свидетельствуют в пользу кристалличности получаемых монослоев.

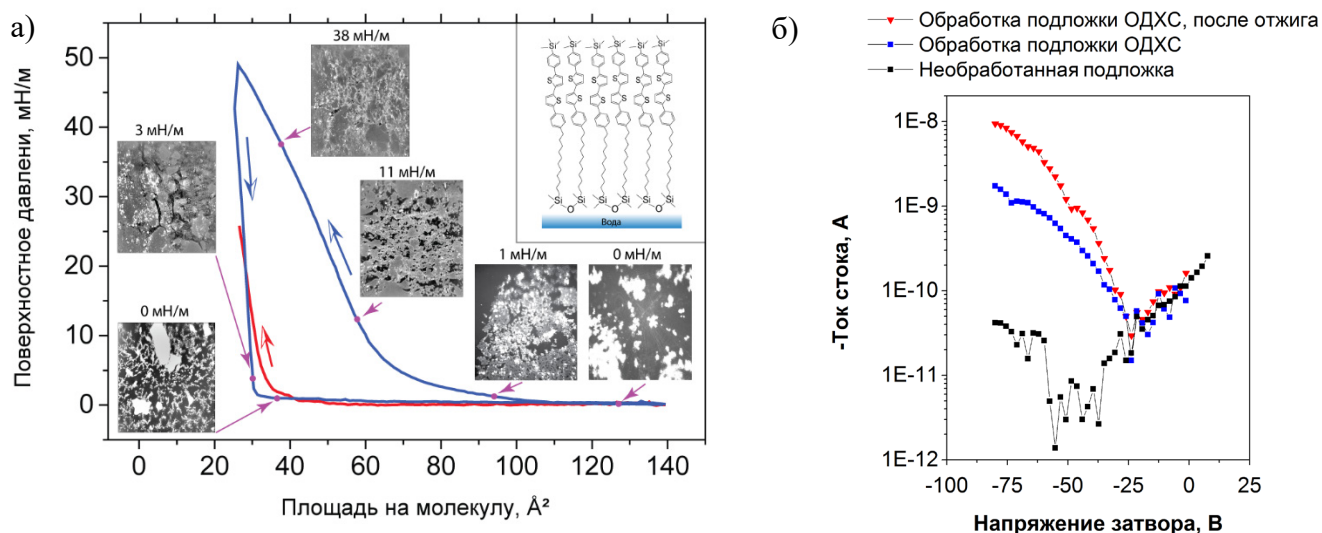


Рисунок 58 – Изотерма Ленгмюра, иллюстрирующая поведение производного бисфенилбитиофена $\text{O}(\text{Si-Und-PTTP-TMS})_2$ на фазовой границе «вода-воздух», а также микрофотографии, полученные при помощи микроскопии Брюстера (а), передаточные характеристики СМОПТ на основе ЛШ пленок $\text{O}(\text{Si-Und-PTTP-TMS})_2$ для различных методов обработки подложки

На **рисунке 58б** показаны передаточные кривые СМОПТ на основе ЛШ пленок $\text{O}(\text{Si-Und-PTTP-TMS})_2$, изготовленных на подложках, обработанных различными методами. Стоит отметить, что ленгмюровские слои указанного соединения демонстрировали низкие электрические характеристики, находящиеся на грани чувствительности измерительного оборудования. С целью оптимизации полупроводниковых свойств были изготовлены как ЛБ, так и ЛШ пленки, а также использованы методы предварительной обработки подложки модифицирующим агентом ОДХС и отжига слоя в парах растворителя. Установлено, что наличие модифицирующего агента ОДХС является принципиальным для появления полупроводниковых характеристик в ленгмюровских пленках $\text{O}(\text{Si-Und-PTTP-TMS})_2$, что объясняется минимизацией плотности поверхностных локализованных состояний в канале транзистора при обработке подложки ОДХС. В то же время

полный перенос монослоя методом ЛБ на модифицированную подложку невозможен ввиду ее высокой гидрофобности. Наконец, использование метода отжига перенесенной пленки в парах растворителя позволило устранить возникающие в пленке дефекты нижнего слоя. Таким образом, удалось при помощи оптимизации методики переноса и обработки подложки добиться стабильных электрических характеристик ленточных слоев $O(\text{Si-Und-PTTP-TMS})_2$, при этом подвижность носителей заряда составляла до $\mu = 1,0 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а пороговое напряжение открытия – 25 В. Указанные характеристики не являются рекордными, однако важно, что на примере данного соединения удалось создать монослой, совмещающий полупроводниковые характеристики и люминесцентные свойства.

Величины квантового выхода люминесценции (КВЛ) $O(\text{Si-Und-PTTP-TMS})_2$ в растворе тетрагидрофурана и тонких пленках были измерены в интегрирующей сфере в Лаборатории Органической Электроники кафедры Общей Физики и Волновых Процессов Физического Факультета МГУ. Значение КВЛ в растворе составило $(21 \pm 3) \%$, в то время как для МВП пленок КВЛ был существенно ниже – лишь 1,5%. Данный результат объясняется эффектом самотушения люминесценции в блочной пленке. В то же время КВЛ для ЛШ монослоев того же соединения оказался выше, чем для МВП – $(7 \pm 2) \%$, несмотря на тот факт, что толщина МВП пленок была во ~ 50 раз выше, чем для ЛШ пленок (150 нм и 3 нм соответственно). Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что сильное межмолекулярное взаимодействие в двумерных полупроводниковых ЛШ монослоях в меньшей степени влияет на эффективность люминесценции, чем это имеет место в случае блочных МВП плёнок.

На **рисунке 59а** показаны спектры фотолюминесценции ЛШ и МВП пленок $O(\text{Si-Und-PTTP-TMS})_2$, а также раствора этого соединения в толуоле. Спектры пленок смещены по отношению к спектру раствора на величину $\sim 0,15$ эВ, что является свидетельством сильного межмолекулярного взаимодействия как для ЛШ, так и для МВП пленок. При этом интенсивности фотолюминесценции блочной и монослойных пленок оказываются близкими, несмотря на различие в толщине слоев. Данный факт объясняется более высокой величиной КВЛ для ЛШ монослоя по сравнению с поликристаллической МВП пленкой. Временно-разрешенные кинетики люминесценции (см. **рисунок 59б**) для ЛШ и МВП описываются биэкспоненциальным распадом с двумя характерными временами – $\tau_1 \sim 50$ пс и $\tau_2 \sim 420$ пс. Первое характерное время τ_1 можно соотнести с самотушением люминесценции ввиду плотной упаковки молекул как в монослое, так и в блоке. Второе характерное время τ_2 близко ко времени моноэкспоненциального распада, измеренного в разбавленном растворе $O(\text{Si-Und-PTTP-TMS})_2$, что позволяет соотнести его со временем жизни возбужденного состояния молекулы кремнийорганического олигомера.

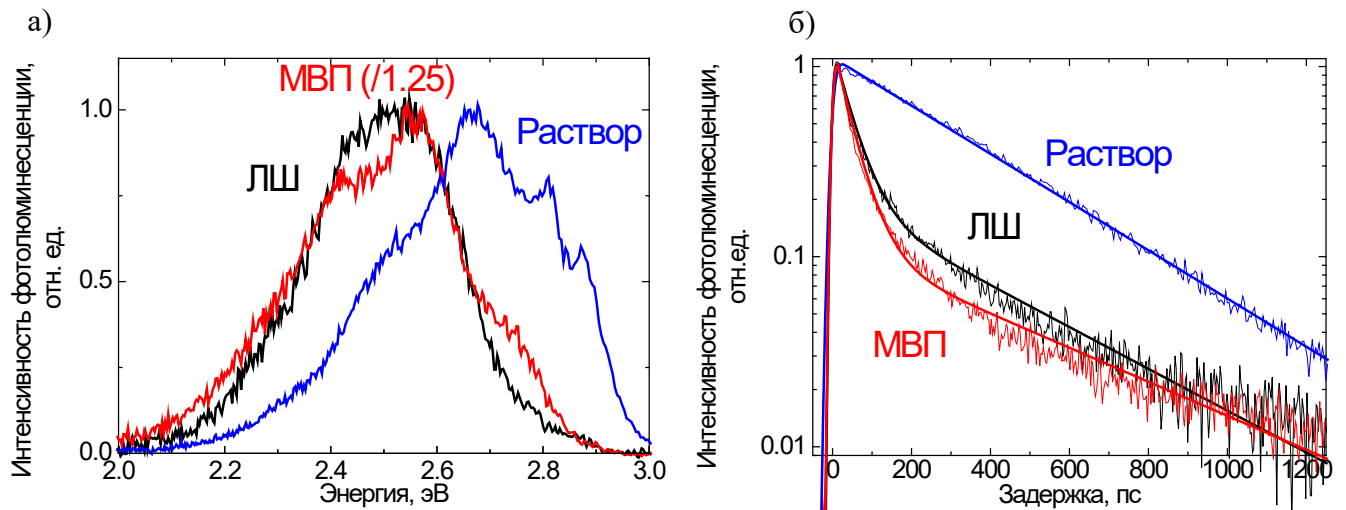


Рисунок 59 – Результаты исследования фотолюминесценции $O(\text{Si-Und-PTTP-TMS})_2$ в монослоях Ленгмюра-Шеффера (ЛШ), многослойных пленках, изготовленных методом вращающейся подложки (МВП), и в растворе толуола (Раствор): спектры фотолюминесценции (а) и временно-разрешенные кинетики фотолюминесценции (б)

Таким образом, на примере ЛШ монослоя $O(\text{Si-Und-PTTP-TMS})_2$ показано, что при помощи ленгмюровских методов можно создавать самособрающиеся полупроводниковые кремнийорганические монослои, совмещающие умеренные полупроводниковые свойства с высокой эффективностью люминесценции.

3.1.2 Морфология и структура полупроводниковых монослоев

ЛБ и ЛШ монослои на основе ряда сопряженных кремнийорганических олигомеров, перенесенные на структурированную подложку, были изучены с помощью поляризационной оптической (ПОМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также методами рентгеноструктурного анализа. Данные ПОМ показывают, что ленгмюровские пленки всех изученных соединений являются макроскопически однородными с малым количеством макродефектов. На **рисунке 60** представлены изображения ЛБ пленок Cl-Si-Und-5T-Et и $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$, полученные при помощи оптического микроскопа. Сопоставление данных ПОМ и АСМ показало, что светлые области на фотографиях соответствуют подложке, в то время как темные области представляют собой монослой вещества. Таким образом, полученные полупроводниковые слои практически полностью покрывают подложку, что позволяет ожидать от них высоких электрических свойств в ОПТ. Несмотря на макроскопическую однородность пленок, видимую в ПОМ, в зависимости от строения исходного соединения наблюдались различия в микроструктуре ленгмюровских слоев, которые будут описаны в настоящем разделе далее. Тем не менее, общим для всех исследованных пленок являлось то, что коэффициент переноса и степень заполнения

монослоя были высоки и не явились фактором, ограничивающим их электрические свойства в СМОПТ.

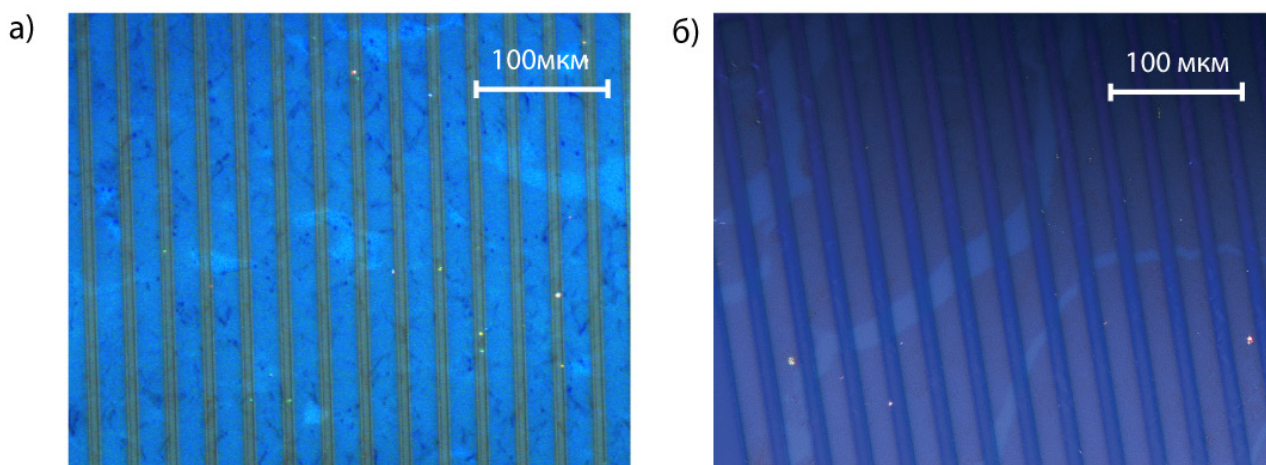


Рисунок 60 – Изображения ЛБ пленок Cl-Si-Und-5T-Et (а) и O(Si-Und-4T-Hex)₂ (б), на структурированной кремниевой подложке, содержащей золотые электроды, полученные при помощи оптической поляризационной микроскопии

Влияние концевой алкильной группы на морфологию ленгмюровских монослоев

Исследования ленгмюровских пленок, проведенные методом АСМ (см. **рисунок 61**) показали, что толщина получаемых монослоев олигомеров зависит от наличия в структуре исходного соединения концевой алкильной группы. Для полупроводников с алкильной группой толщина ленгмюровского слоя варьировалась от 2 до 4 нм и соответствовала расчётной длине молекулы для хлорсиланов, либо половине расчётной длины молекулы для силоксановых димеров, что позволяет предположить близкую к вертикальной ориентацию молекул в слое. Данный результат находится в соответствии с интерпретацией ленгмюровских изотерм, приведенной выше, в разделе 3.1.1 диссертационной работы. Кроме того, подобная структура монослоя была установлена ранее методами рентгеноструктурного анализа для монохлорсилильного производного квинкетиофена Cl-Si-Und-5T-Et при образовании полупроводниковой пленки как путем самосборки из раствора, [55] так и методом ЛБ. [56]

Исследования монослоев на основе олигомеров, имеющих концевую алкильную группу, при помощи методов рентгеновской дифракции при скользящем угле падения и рентгеновского отражения подтвердили кристаллическую структуру получаемых монослоев, а также вертикальную ориентацию сопряженных фрагментов, ответственных за полупроводниковые свойства. На **рисунке 62** приведены рентгеновские дифрактограммы ЛБ монослоя O(Si-Und-4T-Hex)₂, перенесенного при поверхностном давлении 25 мН/м. Полученные данные свидетельствуют о наличии кристаллического слоя с параметрами элементарной ячейки $a = 7.96 \text{ \AA}$ и $b = 5.65 \text{ \AA}$. Это означает, что самосборка слоя на фазовой границе «вода-воздух» происходит

благодаря $\pi - \pi$ взаимодействию сопряженных тиофеновых фрагментов отдельных молекул, с образованием двумерной центрированной ортогональной упаковки типа "рыбий скелет". При этом параметры кристаллической решетки, характерной для монослоя близки к наблюдаемым ранее для политиофена. [124]

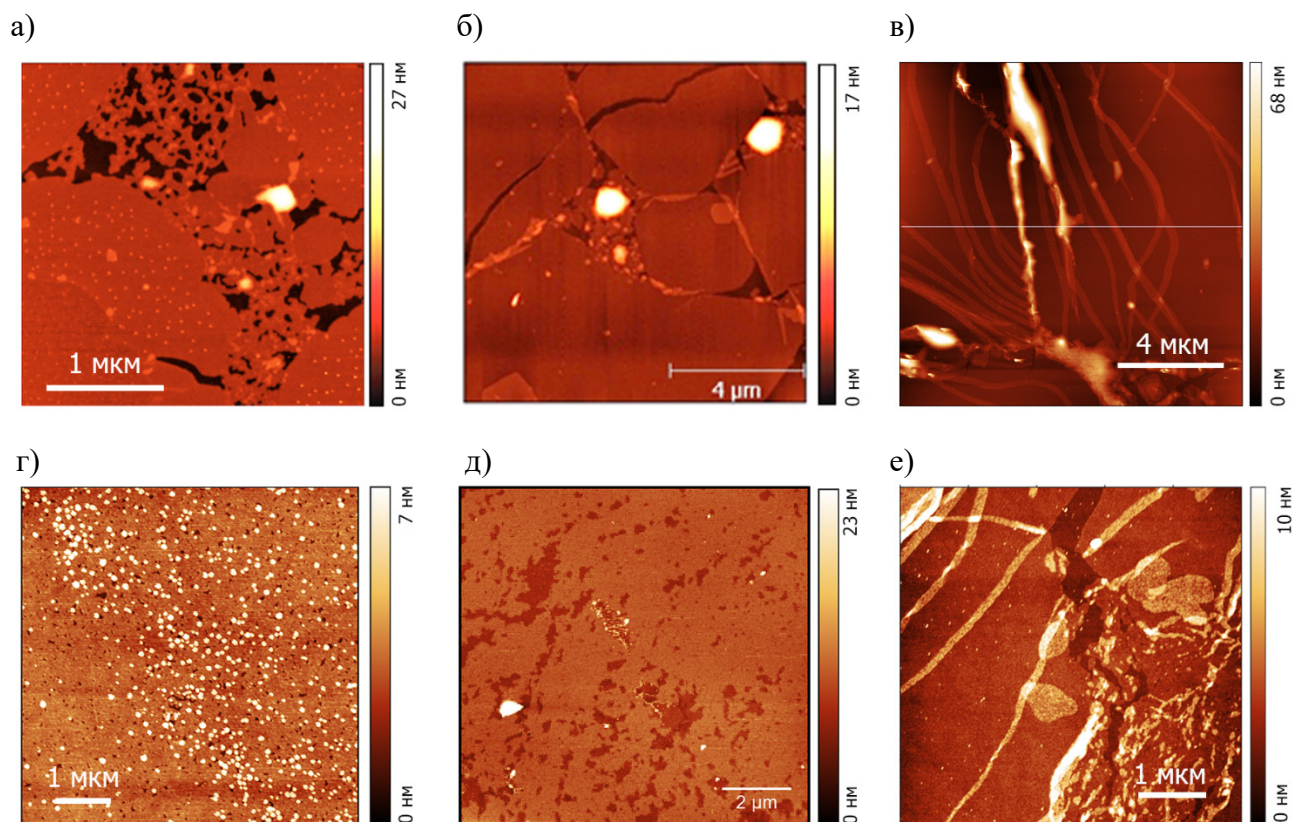


Рисунок 61 – АСМ-изображения ЛБ пленок на основе олигомеров, имеющих концевую алкильную группу: Cl-Si-Und-5T-Et (а), O(Si-Und-4T-Hex)₂ (б), O(Si-Und-5T-EH)₂ (в), O(Si-Und-BTBT-Hex)₂ (г), Cl-Si-Und-BTBT-Hex (д), O(Si-Und-PTTP-Hex)₂ (е)

На основании приведенных данных АСМ и рентгеноструктурного анализа можно сделать вывод о том, что для исследуемых олигомерных соединений, содержащих концевую алкильную группу, структура ЛБ пленок представляет собой монослой с вертикальной ориентацией сопряженных фрагментов, как это наблюдалось ранее для олигомеров, формирующих монослой методом самосборки из раствора. [56] Высокая однородность получаемых пленок, а также кристаллизация сопряженных фрагментов в монослой объясняют их высокие полупроводниковые свойства, описанные в разделе 3.1.1.

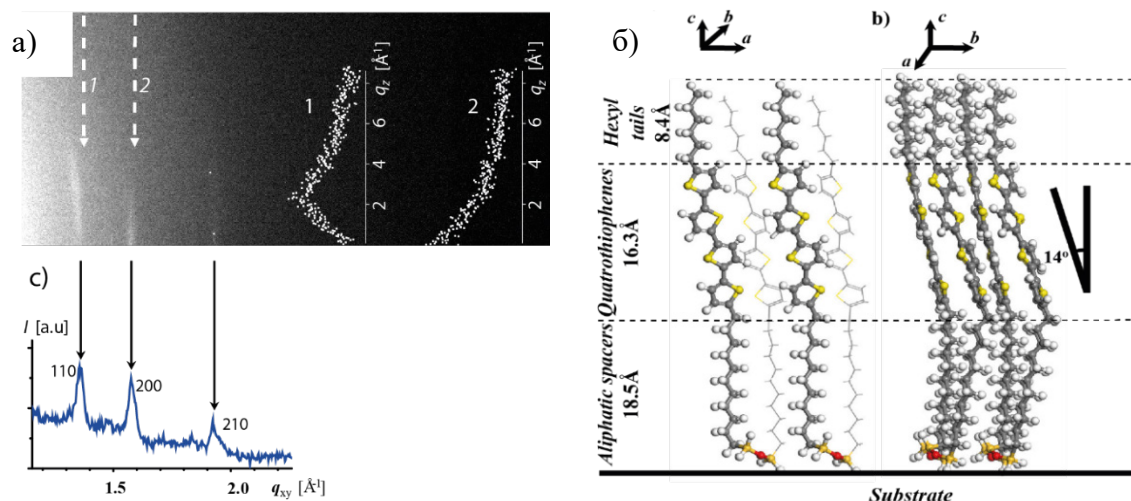


Рисунок 62 – Дифрактограммы, полученные при помощи рентгеновской дифракции при скользящем угле падения для ЛБ монослоя $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$, перенесенного при давлении 25 мН/м (а); структура монослоя $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$, восстановленная при помощи рентгеноструктурного анализа и молекулярного моделирования (б)

Для установления причин существенного влияния концевой алкильной группы на полупроводниковые характеристики лэнгмюровских пленок был проведен анализ АСМ морфологии перенесенных слоев. На **рисунке 63** приведены АСМ-изображения ЛБ пленок на основе производных ВТВТ Cl-Si-Und-BТВТ (а), $O(\text{Si-Und-BТВТ})_2$ (б), не содержащих концевой алкифатической группы. В первую очередь необходимо отметить, что для всех трех представленных соединений степень заполнения подложки была высокой, что подтверждено исследованиями ПОМ, а также путем снятия АСМ изображений в разных частях подложки. Таким образом, степень заполнения подложки не являлись ограничивающим фактором для эффективной работы СМОПТ. На **рисунке 64** приведено сравнение распределения высот на АСМ изображениях ЛБ монослоев на основе производных ВТВТ с концевой алкильной группой: $O(\text{Si-Und-BТВТ-Hex})_2$ (а), Cl-Si-Und-BТВТ-Hex (б) и без нее: $O(\text{Si-Und-BТВТ})_2$ (в), Cl-Si-Und-BТВТ (г). Для олигомеров без концевой алкильной группы толщина слоя составляет ~ 5 нм, что не соответствует молекулярной упаковке с вертикальной ориентацией сопряженных фрагментов. Иными словами, для таких соединений толщина ЛБ монослоя оказалась больше, чем расчётная длина молекулы соответствующих хлорсиланов, но меньше, чем длина молекулы дисилоксанов в развернутой конформации. Данные результаты позволяют предположить для $O(\text{Si-Und-BТВТ})_2$ и Cl-Si-Und-BТВТ другую молекулярную упаковку, отличную от их аналогов с концевой алкильной группой. При этом молекулярная упаковка $O(\text{Si-Und-BТВТ})_2$ и Cl-Si-Und-BТВТ определяет их низкие полупроводниковые свойства.

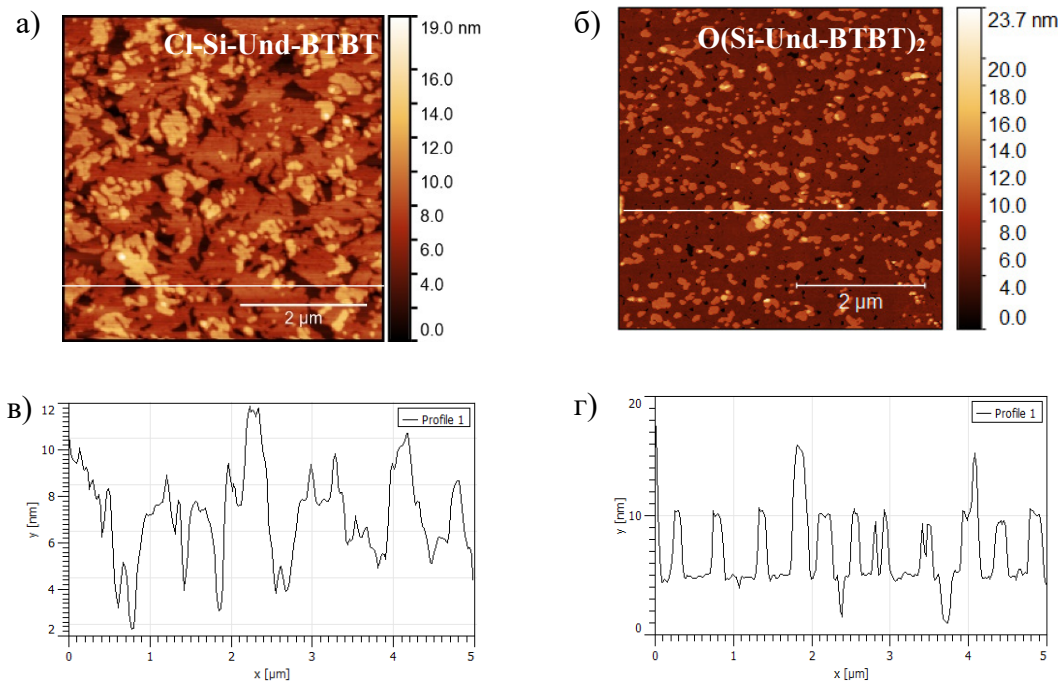


Рисунок 63 – АСМ-изображения ЛБ пленок на основе олигомеров производных ВТВТ: Cl-Si-Und-BTBT (а), O(Si-Und-BTBT)₂ (б), соответствующие им сечения поверхности (в, г)

Из литературы известно, что для монозамещенных производных ВТВТ характерна молекулярная упаковка, в которой сопряженные фрагменты сильно наклонены относительно подложки, [29] а алкильные цепи молекул соседних монослоев проникают друг в друга. Толщина полупроводникового слоя в этом случае составляет ~5,1 нм, при расчетной длине молекулы 2,4 нм (см. **рисунок 10** в литературном обзоре). Поскольку измеренная толщина слоя функциональных олигомеров, исследуемых в диссертационной работе, также близка к 5 нм, можно предположить для них молекулярную упаковку аналогичную описанной в [29]. При этом силанольные (гидролизированные хлорсилильные) или дисилоксановые группы, входящие в состав исходного соединения, могут создавать локальные электростатические поля в непосредственной близости к сопряженным фрагментам и потому быть причиной крайне низких полупроводниковых свойств материала. В случае производных ВТВТ с концевой алкильной группой молекулы полупроводника ориентированы вертикально, а хлорсилильные или дисилоксановые группы удалены от сопряженных фрагментов, что позволяет им демонстрировать высокие электрические свойства. Стоит также отметить, что несмотря на описанные в данном разделе особенности монозамещенных функциональных производных ВТВТ, такие соединения все же способны демонстрировать высокие полупроводниковые свойства в СМОПТ, однако для этого их якорная группа должны быть ковалентно связана с подложкой. [51] Это обеспечивает ее отдаленность от сопряженных фрагментов, ответственных за электротранспортные свойства.

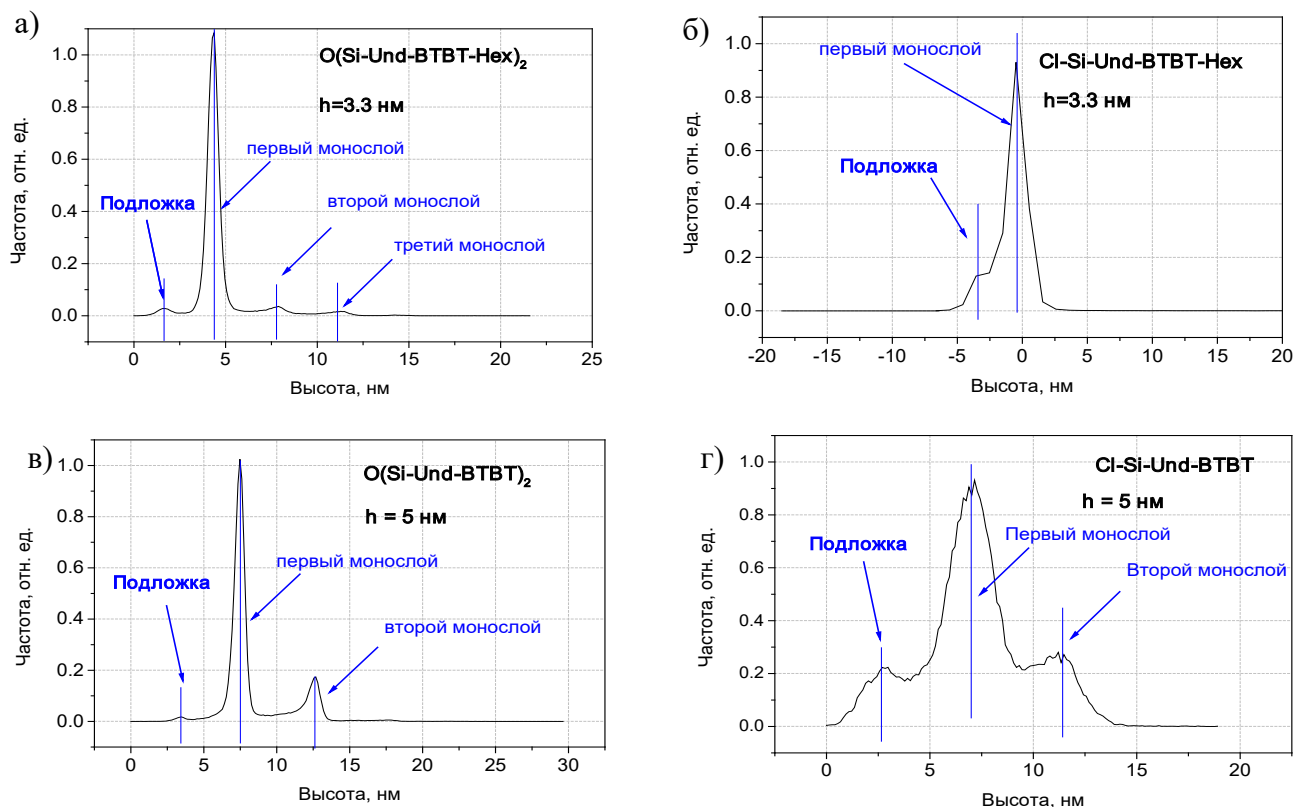


Рисунок 64 – Распределение высот на АСМ изображениях ЛБ пленок на основе олигомеров производных ВТВТ с концевой алкильной группой: $O(Si-Und-BTBT-Hex)_2$ (а), $Cl-Si-Und-BTBT-Hex$ (б) и без нее: $O(Si-Und-BTBT)_2$ (в), $Cl-Si-Und-BTBT$ (г)

Влияние химического строения сопряженного полупроводникового ядра на морфологию лэнгмюровских монослоев

Было обнаружено, что химическое строение сопряженного полупроводникового ядра кремнийорганического олигомера существенно влияет на морфологию лэнгмюровского монослоя на его основе. Так для производных квинке-, кватротиофена и бисфенилбитиофена наблюдалось формирование монослоев с доменной структурой и характерным размером дискообразных доменов 5-10 мкм (**рисунок 61а-в, е**). В отдельных частях пленки домены перекрываются, образуя бислой. Морфология монослоев на основе производных ВТВТ значительно отличалась от морфологии монослоев олиготиофенов (**рисунок 61г, д**). Производные ВТВТ образовывали кристаллические пленки, очень однородные, без выраженной доменной структуры, а также не демонстрировали склонности к самопроизвольной кристаллизации на поверхности воды. Можно предположить, что структура лэнгмюровского монослоя формируется на поверхности раздела фаз вода-воздух, и затем, не нарушаясь, переносится на твердую подложку методами ЛБ или ЛШ. Для установления причин различия в морфологии лэнгмюровских монослоев было исследовано их поведение на фазовой границе «вода-воздух» перед сжатием барьеров.

Как было отмечено ранее, данные микроскопии Брюстера для ленгмюровских монослоев $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ позволили предположить, что данное соединение имеет склонность к самопроизвольной кристаллизации на поверхности субфазы. В этом случае, время выдержки монослоя на поверхности воды перед сжатием барьеров должно влиять на форму и размер получаемых на подложке дискообразных доменов. Для проверки данного предположения были исследованы ЛБ пленки $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ перенесенные на кремниевую подложку при различных временах выдержки. На **рисунке 65** показаны результаты исследования морфологии ЛБ пленки $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ при времени выдержки 5 мин. (минимальное время после прикапывания раствора, необходимое для испарения растворителя) и при выдержке в течении 60 мин. Полученные микрофотографии позволяют заключить, что время выдержки существенно влияет на морфологию пленок. При малых временах выдержки образуется однородный слой с исчезающе малым количеством дефектов, в то время как при увеличении времени выдержки слой становится более неоднородным. В его морфологии начинает более явно проявляться доменная структура, что является свидетельством спонтанной кристаллизации ЛБ пленки $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ на границе раздела «вода-воздух».

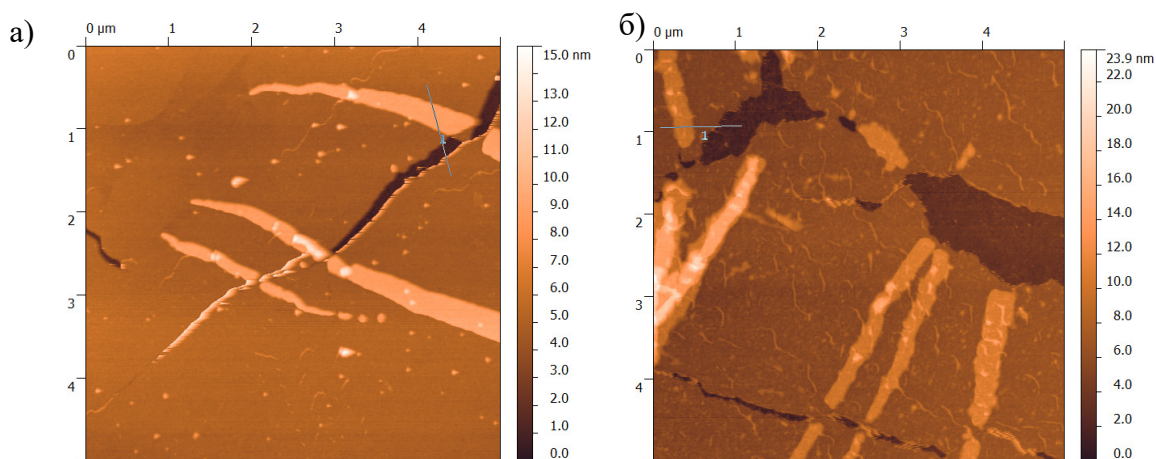


Рисунок 65 – АСМ-изображения ЛБ пленок на основе $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ при различных временах выдержки на поверхности воды перед сжатием барьеров: 5 мин. (а), 60 мин. (б)

Сравнивая поведение ленгмюровских монослоев Cl-Si-Und-5T-Et и $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ при отсутствии давления барьеров, стоит отметить, что для последних эффект самопроизвольной кристаллизации на границе раздела «Вода-Воздух» оказывается более выражен и проявлялся как на микрофотографиях, полученных методом АСМ, так и при изучении пленок методом брюстеровской микроскопии. Причина данного факта заключается в том, что молекулы $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ слабее связаны с поверхностью воды, чем Cl-Si-Und-5T-Et , поскольку первые способны образовывать не более 4-х водородных связей на один сопряженный фрагмент, а последние - не более 5-ти. В литературе приводятся различные значения для энергии водородной связи S-H,

существенно зависящие от строения химического соединения. [125] Однако на момент написания настоящей работы не удалось найти в литературе величины водородной связи между молекулами тиофена и воды, что послужило мотивацией к ее расчету из изотерм Ленгмюра, который будет приведен ниже. Наличие водородных связей между сопряженным фрагментом полупроводника и водой играет роль активационного барьера (E_A), препятствующего переориентации молекул на фазовой границе «вода-воздух». В случае квинкетиофенового фрагмента активационный барьер оказывается выше, чем в случае кватротиофенового, что подавляет самопроизвольное изменение ориентации сопряженного фрагмента с горизонтального на вертикальное с последующей кристаллизацией за счет π - π взаимодействия для молекул квинкетиофена. При сжатии барьеров в систему вносится дополнительная энергия (работа барьеров), что в совокупности с уменьшением площади монослоя приводит к переориентации полупроводниковых молекул в ленгмюровском слое и их кристаллизации в вертикальном состоянии. Описанный эффект проиллюстрирован на **рисунке 66**.

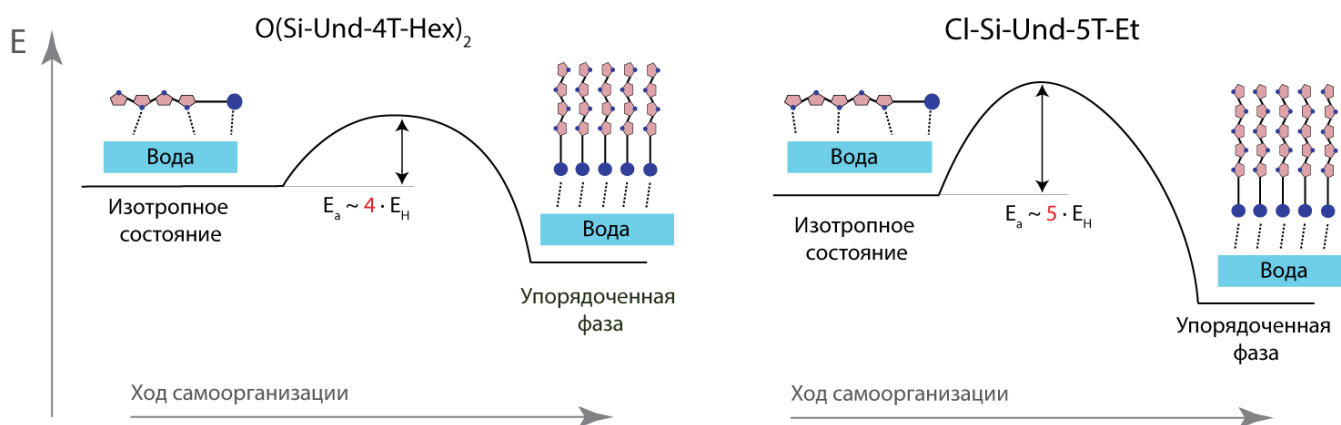


Рисунок 66 – Иллюстрация перехода молекул $Cl-Si-Und-5T-Et$ и $O(Si-Und-4T-Hex)_2$ из изотропного в упорядоченное состояние на фазовой границе «вода-воздух»

Введенная выше величина E_A позволяет объяснить разницу в поведении ленгмюровских слоев олиготиофенов с различной длиной сопряжения на поверхности воды, однако не позволяет объяснить отсутствие доменной структуры для производных ВТВТ. Активационный барьер для этих соединений является низким, поскольку полупроводниковое ядро способно образовывать не более 2-х водородных связей с водой, то есть оно слабее связано с водой, чем производные олиготиофенов. Кроме того, величины активационных барьеров для производных ВТВТ и РТТР оказываются близки, в то время как морфология их пленок оказывается различной (см. **рисунок 61г-е**). Это означает, что для описания наблюдаемых эффектов необходим учет дополнительных параметров.

В **таблице 2** приведены данные ДСК для дисилоксановых димеров исследуемых соединений. Данные для хлорсиланов не приводятся ввиду двух причин: во-первых, такие

соединения являются химически активными и не обладают термоокислительной стабильностью, во-вторых, при попадании хлорсиланов на поверхность воды в процессе образования ленгмюровского слоя происходит гидролиз хлорсилильной группы с последующим образованием силанольной, а затем дисилоксановой групп. Фазовое поведение такой пленки аналогично тому, что имеет место для соответствующих дисилоксановых димеров.

В первую очередь необходимо отметить тот факт, что величина $\sum \Delta H_6$ не коррелирует с наличием или отсутствием доменной структуры ленгмюровского слоя, в частности, для $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ и $O(\text{Si-Und-BTBT-Hex})_2$ величины суммарной энтальпии переходов в блоке оказались близки, в то время как морфология их ленгмюровских монослоев существенно различалась: первые образовывали доменные пленки, тогда как вторые не имели выраженной доменной структуры. Данный факт свидетельствует о том, что для объяснения поведения олигомеров на фазовой границе «вода-воздух» необходим учет дополнительных параметров, в том числе учет энтропийного вклада в энергию Гиббса.

Таблица 2 - Фазовое поведение исследованных дисилоксановых производных сопряженных олигомеров в блоке

Исходное соединение	Фазовое поведение в блоке ¹	$\sum \Delta H_6$, Дж г ⁻¹	$\sum \Delta S_6$, Дж г ⁻¹ °С ⁻¹	М, г моль ⁻¹
² O(Si-Und-5T-Et) ₂	Cr 256 (47,9) SmX 269 (28,2) I	76,1	0,14	1320
² O(Si-Und-5T-EH) ₂	Cr 206 (57,5) I	57,5	0,12	1489
² O(Si-Und-4T-Hex) ₂	Cr 75 (6,2) SmX 190 (54,6) I	60,8	0,14	1240
O(Si-Und-BTBT-Hex) ₂	Cr 195 (45,0) I	53,0	0,14	1060
O(Si-Und-BTBT) ₂	Cr 83 (35,0) SmX 144 (18,0) I	61,0	0,16	892
O(Si-Und-PTTP-TMS) ₂	Cr 110 (61,0) I	45,0	0,10	1176
² O(Si-Prop-6T-OD) ₂	Cr 209 (55,9) I	55,9	0,12	1787

¹Cr – кристаллическая фаза, SmX – смектическая фаза, I – изотропная фаза. Указаны температуры фазовых переходов в °С, в скобках даны удельные энтальпии соответствующих фазовых переходов (в Дж г⁻¹).

²Приведены данные из [13, 126].

Сравнивая величины суммарного изменения энтропии при переходе из кристаллической блочной пленки в изотропную жидкость можно заметить, что для соединений с этильными и гексильными концевыми группами величина энтропийного эффекта одинакова, не зависит от строения полупроводникового фрагмента и составляет 0,14 Дж г⁻¹ °С⁻¹. Данный факт объясняется тем, что кристаллическая структура таких соединений определяется лишь взаимодействием между

π - сопряженными фрагментами, в то время как алкильные заместители имеют малый объем и не мешают кристаллизации. Для всех соединений с объемными концевыми группами суммарный энтропийный эффект оказался меньше ($0,10 \div 0,12 \text{ Дж г}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), чем для соединений с этильными и гексильными группами, что объясняется влиянием разветвленных (объемных) концевых групп, затрудняющих кристаллизацию. При этом разница в энтропийных эффектах обуславливается количеством степеней свободы молекулы, связанным с подвижностью концевых групп. В то же время максимальный энтропийный эффект ($0,16 \text{ Дж г}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) наблюдался для производного бензотиенобензотиофена $\text{O}(\text{Si-Und-BTBT})_2$, в котором концевая группа отсутствует. Необходимо отметить, что величина подвижности носителей заряда в СМОПТ на основе сопряженных олигомеров не коррелирует с суммарным энтропийным эффектом в фазовых переходах из кристаллического состояния в изотропное.

Для установления причин появления доменной структуры в ленгмюровских монослоях исследуемых соединений была проведена количественная оценка величины водородной связи тиофен-вода. Для этого было проведено сравнение поведения на фазовой границе «Вода-Воздух» производных секситиофена, 6Т (на примере $\text{O}(\text{Si-Prop-6T-OD})_2$) и квинкетиофена, 5Т (на примере $\text{O}(\text{Si-Und-5T-Et})_2$ и $\text{O}(\text{Si-Und-5T-EH})_2$). Ранее было показано, что производные квинкетиофена образуют с водой водородные связи двух типов: за счет атома кислорода в силоксановом фрагменте и за счет атомов серы в тиофеновых кольцах. При сжатии барьеров происходит разрушение водородных связей тиофеновых колец с водой и сопряженные фрагменты меняют свою ориентацию на вертикальную с одновременной кристаллизацией [56] Из этого следует, что суммарная энергия всех водородных связей сопряженного фрагмента с водой меньше, чем энергия водородной связи силоксановой якорной группы с водой. В противном случае происходил бы отрыв от воды не олиготиофенового фрагмента, а силоксановой группы, что выражалось бы в коллапсе слоя, как это наблюдалось для производных секситиофена. молекулы $\text{O}(\text{Si-Prop-6T-OD})_2$ на поверхности воды не образовывали высокоупорядоченный монослой, а оставались аморфными на всем протяжении изотермы, которая отлично воспроизводилась в первом и втором циклах сжатия, а при разжатии гистерезис не наблюдался, если разжатие слоя начиналось раньше его коллапса. [126] Это является свидетельством того, что в случае секситиофена суммарная энергия всех водородных связей сопряженного фрагмента с водой больше или равна энергии водородной связи полярной якорной группы с водой. На основании приведенных доводов, исходя из энергии водородной связи $\text{O-H}\cdots\text{O}$ в 22 кДж/моль , можно оценить энергию водородной связи тиофен-вода в диапазоне от $3,6$ до $4,4 \text{ кДж/моль}$. В отсутствие более точных данных, при дальнейших расчётах будет использоваться величина энергии связи в $4,0 \text{ кДж/моль}$ как середина указанного диапазона.

Процессы плавления и кристаллизации исследуемых кремнийорганических олигомеров в блоке, а также их поведение на фазовой границе «вода-воздух» могут быть описаны при помощи термодинамического подхода. В случае блочных пленок изменение свободной энергии Гиббса ΔG_6 в точке фазового перехода может быть описано как:

$$\Delta G_6 = \Delta H_6 - T_{\text{фп}} \Delta S_6 = 0,$$

где $\Delta H_6, \Delta S_6$ – изменение энтальпии и энтропии в блоке соответственно, $T_{\text{фп}}$ – температура фазового перехода. Все указанные величины измеряются при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Тот же термодинамический потенциал может быть использован для описания поведения ленгмюровского монослоя на поверхности воды под давлением барьеров:

$$\Delta G_B = \Delta H_B - T \Delta S_B - E_A + \pi \Delta A,$$

где $\Delta H_B, \Delta S_B$ – изменение энтальпии и энтропии на воде соответственно, T – комнатная температура, π – поверхностное давление, ΔA – изменение площади слоя. Последнее слагаемое представляет из себя работу внешних сил и имеет положительное значение. Величина E_A , введенная ранее, представляет из себя суммарную энергию взаимодействия сопряженного олигомера с водой.

Для оценки величины ΔH_B в первом приближении можно воспользоваться суммарным значением энтальпийных эффектов для всех фазовых переходов в блочной пленке, то есть $\Delta H_B = \sum \Delta H_6$. Справедливость такого приближения может быть обоснована тем фактом, что при фазовом переходе в блоке можно считать $\Delta H_6 \sim \Delta U$, где ΔU – изменение внутренней энергии при образовании более упорядоченной фазы. Другими словами, в блочной пленке в точке фазового перехода изменением объема и давления можно пренебречь. Кроме того, молекулярная упаковка в блоке и ЛБ монослоях исследуемых олигомеров оказалась одинаковой, что было показано методом рентгеноструктурного анализа. [109, 127] При этом взаимодействие молекул сопряженных олигомеров с водой закладывается в слагаемое E_A , а также учитывается в энтропийном слагаемом $-T \Delta S_B$.

Для оценки величины ΔS_B необходимо воспользоваться формулой Больцмана: $S_B = -k \ln \Gamma_B$, где Γ_B – число микросостояний, характеризующих ленгмюровскую пленку в наиболее упорядоченном фазовом состоянии. Можно записать выражение для ΔS_B следующим образом:

$$\Delta S_B = -k \ln \Gamma_B / \Gamma_{B0} = -k \ln 2^{\Gamma_6} / \Gamma_{60} = -k \ln 2 + \Delta S_6,$$

где Γ_{B0} – число микросостояний, характеризующих ленгмюровскую пленку в изотропном состоянии (до сжатия), Γ_{60} и Γ_6 – число микросостояний, характеризующих блочную пленку в изотропном и кристаллическом состояниях соответственно. В последнем выражении величиной

$-k \ln 2$ можно пренебречь ввиду его относительной малости. Таким образом, $\Delta S_B \sim \Delta S_G$. Резюмируя проведенные рассуждения, можно записать следующее выражение для энергии Гиббса ленгмюровского монослоя на поверхности воды:

$$\Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B - E_A + \pi\Delta A.$$

Расчет величины $\pi\Delta A$ проводился путем интегрирования ленгмюровских изотерм исследуемых соединений от нулевого давления до точки коллапса. Полученное значение соответствует работе внешних сил, совершаемой над пленкой при ее переходе из изотропного состояния в наиболее упорядоченное, включающая энергию, тратящуюся на разрыв всех водородных связей тиофен-вода. Расчетные величины термодинамических параметров для ленгмюровских пленок производных сопряженных олигомеров на фазовой границе «Вода-Воздух» приведены в **таблице 3**.

При выполнении условия $|\Delta H_B - T\Delta S_B + \pi\Delta A| > E_A$ процесс кристаллизации ленгмюровского слоя на поверхности воды является термодинамически выгодным, поскольку в этом случае $\Delta G_B < 0$, в результате чего при образовании отдельных центров кристаллизации на них начинается рост доменов, что в конечном итоге приводит к появлению доменной структуры пленки. Другими словами, удельной энергии, выделяющейся при кристаллизации ΔG_0 , с учетом работы внешних сил, достаточно для разрыва водородных связей сопряженного ядра с водой (E_A) и переориентации молекулы сопряженного олигомера в вертикальное положение. Такая ситуация наблюдалась для пленок димеров №1,2,3,6, для которых ленгмюровские монослои имели доменную структуру.

В случае $|\Delta H_B - T\Delta S_B + \pi\Delta A| \approx E_A$ процесс кристаллизации не ведет к выигрышу в энергии Гиббса, и $\Delta G_B \approx 0$. Энергия, выделяющейся при кристаллизации, с учетом работы внешних сил ΔG_0 приблизительно равна суммарной энергии водородных связей сопряженного ядра с водой (E_A) и вертикальное положение молекулы сопряженного олигомера с энергетической точки зрения эквивалентно ее горизонтальному положению. Таким образом, образование высокоупорядоченного слоя происходит лишь при больших величинах давления π ввиду того, что в систему внесено большое количество энергии и условие $\Delta G_B < 0$ начинает выполняться. При этом высокое давление слоя обеспечивает переход отдельных молекул из горизонтального состояния в вертикальное. Описанная ситуация наблюдалась для пленок димеров №4,5,

Таким образом, предложенный термодинамический подход к описанию поведения ленгмюровских слоев дисилоксановых производных сопряженных олигомеров на фазовой границе «вода-воздух», основанный на анализе данных фазового поведения данных соединений в блочных пленках, позволяет объяснить наличие или отсутствие доменной структуры в перенесённом на кремниевую подложку полупроводниковом слое. Как будет показано ниже,

морфология ленгмюровских монослоев исследуемых олигомеров в свою очередь оказывает влияние на электрические свойства СМОПТ, в частности – на зависимость измеряемой подвижности носителей заряда от длины канала транзистора.

Таблица 3 – Расчетные величины термодинамических параметров для ленгмюровских пленок производных сопряженных олигомеров на фазовой границе «Вода-Воздух»

№	Исходное соединение	$-\Delta H_B$, кДж моль ⁻¹	$-T\Delta S_B$, кДж моль ⁻¹	$-\pi\Delta A$, кДж моль ⁻¹	Число водородных связей, макс	E_A , кДж моль ⁻¹	ΔG_0^1 , кДж моль ⁻¹
1	O(Si-Und-5T-Et) ₂	100,5	56,1	6,6	10	40	51,0
2	O(Si-Und-5T-EH) ₂	85,6	53,3	7,3	8 ²	32	39,7
3	O(Si-Und-4T-Hex) ₂	75,4	48,8	7,0	8	32	33,6
4	O(Si-Und-BTBT-Hex) ₂	56,2	44,7	3,3	4	16	14,8
5	O(Si-Und-BTBT) ₂	54,4	42,3	3,3	4	16	15,4
6	O(Si-Und-PTTP-TMS) ₂	52,9	33,7	7,0	4	16	26,2

¹ $\Delta G_0 = \Delta H_B - T\Delta S_B - \pi\Delta A$ – удельная энергия, выделяющаяся при образовании упорядоченного монослоя на поверхности воды.

² Максимальное число водородных связей тиофен-вода ограничено за счет наличия объемной концевой алкильной группы.

Влияние метода переноса на морфологию ленгмюровских монослоев

В рамках диссертационной работы было проведено сравнение морфологии ленгмюровских монослоев в зависимости от способа переноса монослоя (ЛБ и ЛШ). Влияние метода оказалось различным для доменных и недоменных пленок. В первую очередь рассмотрим доменные пленки на примере O(Si-Und-4T-Hex)₂. На **рисунке 67** показаны микрофотографии ленгмюровских монослоев данного соединения при вертикальном (а, б) и горизонтальном (в, г) переносе, полученные при помощи дифференциальной интерференционно-контрастной (ДИК) микроскопии (а, в) и АСМ (б, г). В соответствии с данными ДИК-микроскопии сформированные ЛБ и ЛШ пленки имеют одинаковую морфологию. В обоих случаях монослой состоит из отдельных дискообразных доменов, разных цветов, что соответствует различным ориентациям кристаллографических осей в доменах. При этом степень заполнения подложки слегка выше в случае ЛШ переноса. В то же время АСМ исследования пленок показали существенные различия для ЛБ и ЛШ монослоев. Так при ЛБ переносе размер доменов варьируется в диапазоне 3-5 мкм, домены слабо перекрываются, образуя области бисюля. Толщина этих доменов соответствует половине расчетной длины молекулы, что свидетельствует о вертикальной ориентации

тиофеновых фрагментов. Для ЛШ слоя отдельные домены более плотно заполняют подложку, а вся пленка имеет периодичные дефекты, видимые на оптических микрофотографиях как яркие линии. Толщина слоя на этих дефектах близка к полной длине молекулы, что соответствует бислою вещества. Таким образом, дефекты представляют собой своеобразные «складки» монослоя, образовавшиеся вследствие особенностей ЛШ переноса. При переносе методом ЛБ пленка вытягивается перпендикулярно поверхности субфазы, при этом в ее структуре сохраняются дискообразные домены, однако коэффициент переноса слабо уменьшается, по сравнению с ЛШ пленкой.

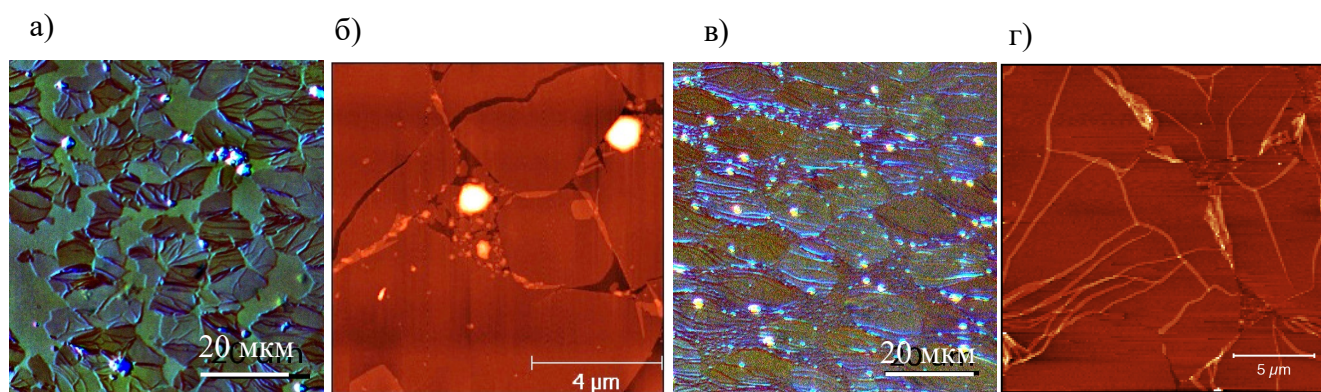


Рисунок 67 – Микрофотографии ленгмюровских пленок $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$, полученные при помощи ДИК-микроскопии (а, в) и АСМ (б, г) при вертикальном, ЛБ (а, б) и горизонтальном, ЛШ (в, г) методах переноса. Давление переноса составляло 25 мН/м

Сравнение АСМ микрофотографий ЛБ и ЛШ пленок для соединений с недоменной морфологией монослоя, показало, что степень заполнения монослоя не зависит от способа переноса (в качестве примера см. **рисунок 61г** и **рисунок 68а**). Такое результат объясняется более однородной структурой монослоя, формирующегося на фазовой границе «вода-воздух», и сохраняющегося в процессе переноса. Стоит отметить, что поскольку измеренная подвижность носителей заряда как для доменных, так и для недоменных пленок практически не зависит от способа переноса ленгмюровского слоя, то можно заключить, что разница в степени заполнения ЛБ и ЛШ монослоев не является ключевым фактором, ограничивающим эффективность получаемых ОПТ.

Влияние обработки подложки на морфологию ленгмюровских монослоев

В рамках диссертационной работы было исследовано влияние предварительной обработки подложки модифицирующим агентом октилдиметилхлорсиланом (ОДХС), а также отжига перенесенного ленгмюровского слоя в парах растворителя (ОвПР) на морфологию получаемых полупроводниковых монослоев. На **рисунке 68** показаны морфологии ЛШ пленок $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$

ВТВТ-Нex)₂, перенесенных на кремниевую подложку без предварительной обработки (а), на подложку, модифицированную ОДХС до (б) и после (в) отжига в парах растворителя. В первую очередь необходимо отметить, что при ЛШ переносе наличие предварительной обработки подложки ОДХС не влияет на морфологию полупроводникового слоя. В обоих случаях перенесенная пленка представляет из себя однородный монослой с малым количеством просветов, а также областей би- и полислоев. Измеренная по АСМ толщина монослоя также не зависит от наличия обработки ОДХС и соответствует расчетной длине молекулы хлорсилана, либо половине длины молекулы дисилоксана, что свидетельствует о вертикальной ориентации сопряженных фрагментов. При ЛБ переносе на модифицированную ОДХС подложку получаемые пленки характеризуются крайне низким коэффициентом переноса, что делает невозможным их использование в качестве основы для полупроводникового слоя СМОПТ. Данный результат объясняется высокой гидрофобностью подложки, в результате ее модификации ОДХС и, как следствие, слабым взаимодействием гидрофильного (силоксанового) фрагмента полупроводниковых олигомеров с поверхностью подложки в процессе переноса. С другой стороны, при горизонтальном переносе слоя, ленгмюровский слой переносится на подложку без разрушения, поскольку в этом случае отсутствует необходимость взаимодействия полупроводниковых олигомеров с поверхностью подложки для осуществления переноса.

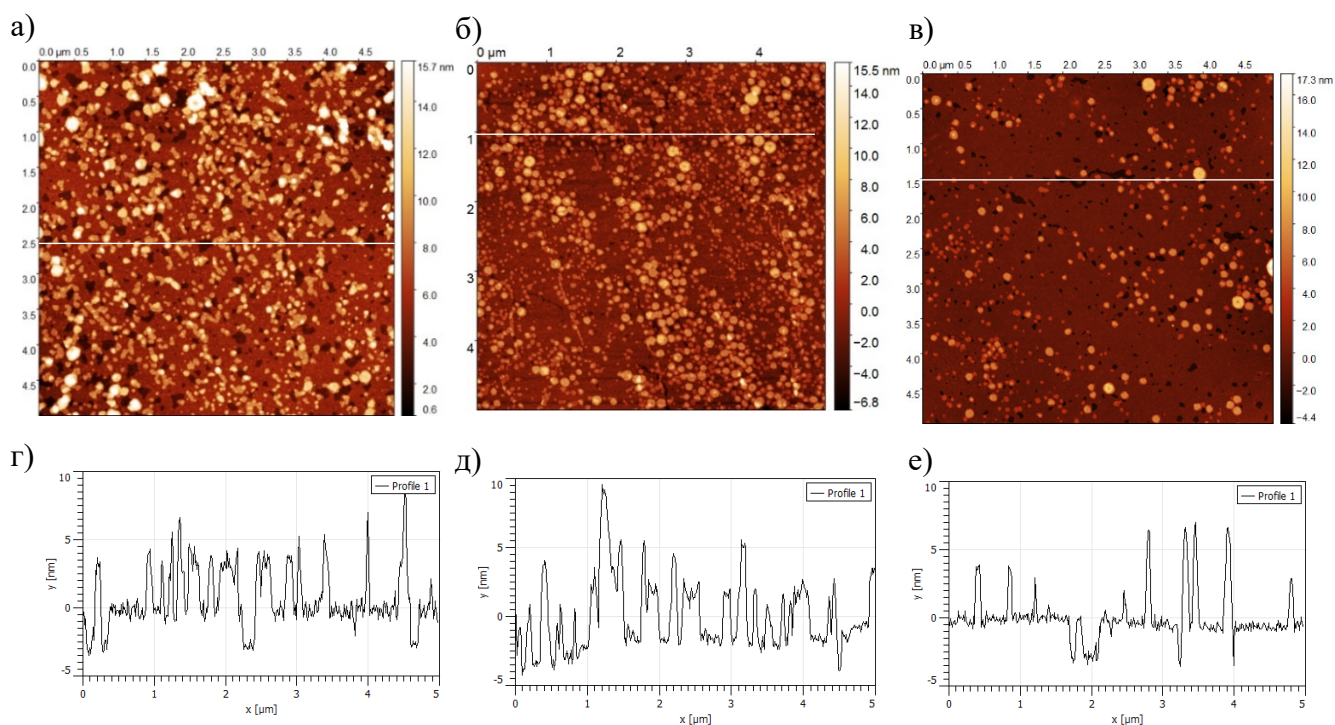


Рисунок 68 – Морфология ЛШ пленок O(Si-Und-VTBT-Nex)₂, перенесенных на кремниевую подложку без предварительной обработки (а), на подложку, модифицированную ОДХС до (б) и после (в) отжига в парах растворителя, соответствующие сечения поверхности (г - е)

Для всех исследованных ленгмюровских пленок отжиг слоя в парах растворителя изменяет морфологию пленки (см. в качестве примера **рисунок 68в**). Измеряемая по АСМ толщина нижнего молекулярного слоя не изменялась при его отжиге, что позволяет предположить сохранение структуры перенесенного монослоя. В случае, когда степень заполнения нижнего слоя после его переноса была близка к 100%, существенных изменений в морфологии или полупроводниковых характеристиках пленок в результате ОВПР не наблюдалось. Однако, в случае, когда после переноса слоя на подложку в нижнем молекулярном слое имелись просветы, ОВПР позволял заполнить эти просветы за счет миграции молекул олигомера из верхних молекулярных слоев в нижний, при этом повышалась степень заполнения нижнего слоя и уменьшалось количество участков, покрытых би- и три-слоями. Как следствие, для таких пленок отжиг в парах растворителя позволял улучшить их полупроводниковые характеристики примерно на порядок, что и наблюдалось, в частности, для СМОПТ на основе производных бисфенилбитиофена.

3.1.3 Зависимость полупроводниковых свойств от химического строения олигомера, метода изготовления слоя и его морфологии

На основании данных, представленных в разделах 3.1.1 и 3.1.2 были установлены зависимости полупроводниковых свойств монослойных ленгмюровских пленок от химического строения сопряженного кремнийорганического олигомера, метода изготовления слоя (ЛШ или ЛБ), а также морфологии пленки. Данные об электрических свойствах ленгмюровских СМОПТ резюмированы в **таблице 4**.

Анализ представленных данных позволяет заключить, что химическое строение полупроводникового ядра является ключевым фактором, определяющим полупроводниковые свойства ЛБ и ЛШ пленок. Среди сопряженных олигомеров, исследованных в данной работе, максимальные величины подвижности носителей заряда продемонстрировали пленки на основе производных квинкетиофена (5Т-Ет, **таблица 4, №1**) и бензотиенобитиофена (ВТВТ-Нех, **таблица 4, №4**). Первое из указанных соединений по литературным данным демонстрирует рекордные для полупроводниковых монослоев величины подвижности носителей заряда при формировании ССПМ методом самосборки из раствора. [41] Соединения на основе ряда функциональных производных ВТВТ также демонстрируют высокие характеристики в монослойных транзисторах, полученных методом самосборки из раствора, [51]. В то же время важно отметить, что электрические свойства ССПМ, полученных в данной работе при помощи ленгмюровских методов, близки к тем, что получены в литературе более затратным методом самосборки из раствора, а потому можно сделать вывод, что ленгмюровские методы являются очень перспективными с практической точки зрения. Стоит также отметить, что производные

квинкетиофена [22] и бензотиенобензотиофена [128] демонстрируют наилучшие свойства и в ОПТ на основе блочных пленок, что коррелирует с полученными в настоящей работе характеристиками ленгмюровских монослоев.

Таблица 4 – Электрические свойства ленгмюровских пленок 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 открытия, В	Соотнош. токов вкл./выкл
1	Cl-Si-Und-5T-Et	ЛБ	-	1.1×10^{-2}	0	10^6
2	O(Si-Und-5T-En) ₂	ЛБ	-	1.0×10^{-5}	-10	10^2
3	O(Si-Und-4T-Hex) ₂	ЛБ	-	2.6×10^{-3}	+20	10^5
		ЛБ	Два слоя ¹	1.4×10^{-3}	-10	10^5
		ЛБ	Три слоя ¹	2.2×10^{-3}	-30	10^4
		ЛБ	Пять слоев ¹	7.1×10^{-3}	-40	10^4
		ЛШ	-	3.1×10^{-3}	+35	10^3
4	Cl-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	Cl-Si-Und-BTBT	ЛБ	-	-	-	-
7	O(Si-Und-BTBT-Hex) ₂	ЛБ	-	1.6×10^{-3}	-30	10^4
		ЛБ	ОДХС ²	-	-	-
		ЛБ	ОвПР ³	2.0×10^{-3}	-30	10^4
		ЛШ	-	1.8×10^{-3}	0	10^3
		ЛШ	ОДХС	3.0×10^{-3}	0	10^3
		ЛШ	ОвПР	1.0×10^{-3}	0	10^3
		ЛШ	ОДХС, ОвПР	1.0×10^{-3}	0	10^3
8	O(Si-Und-PTTP-TMS) ₂	ЛБ	-	-	-	-
		ЛБ	ОвПР	-	-	-
		ЛШ	-	-	-	-

		ЛШ	ОДХС	1.0×10^{-6}	-25	10^2
		ЛШ	ОДХС, ОвПР	1.0×10^{-5}	-25	10^3
9	Cl-Si-Und-PTTP-TMS	ЛШ	ОДХС	1.0×10^{-6}	-25	10^2

¹Последовательный перенос двух и более ленгмюровских монослоев;

²ОДХС – предварительная обработка подложки модифицирующим агентом октилдиметилхлорсиланом;

³ОвПР – отжиг ленгмюровского слоя в парах растворителя после переноса.

Наличие концевой алкильной группы в структуре полупроводникового олигомера является необходимым условием для обеспечения высоких электрических свойств СМОПТ. Анализ морфологии ленгмюровских слоев на основе олигомеров с концевыми группами (таблица 4, №3, 4) свидетельствует о том, что в данных слоях полупроводниковые фрагменты сориентированы вертикально относительно подложки, тогда как для слоев на основе олигомеров без концевых групп (таблица 4, №5, 6) имеет место сильный наклон сопряженных фрагментов, как это наблюдается для блочных пленок. [29] В то же время степень заполнения подложки монослоем была высокой в обоих случаях и не являлась фактором, ограничивающим электрические свойства транзистора. Таким образом, именно наличие концевой алкильной группы в составе олигомера делает возможной успешную работу ленгмюровских СМОПТ. В то же время наличие объемных концевых групп может мешать кристаллизации сопряженных фрагментов и, соответственно, ухудшать их полупроводниковые свойства, как это имеет место для производных РТТР-TMS (таблица 4, №8, 9).

Было установлено, что морфология полупроводникового ленгмюровского 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 (рисунок 69), тогда как для однородных пленок наблюдается монотонный рост подвижности от длины канала. 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 мкм, что совпадает с характерным размером домена, оцененным по АСМ. При длинных каналах (>10 мкм) подвижность падает, что объясняется влиянием вклада $R_{дг}$. Поскольку расстояние между электродами становится больше, чем характерный размер домена монослойной пленки, то контактные сопротивления на границах доменов $R_{дг}$ начинают значимо влиять на транспорт заряда, что влечет за собой падение измеряемой величины подвижности.

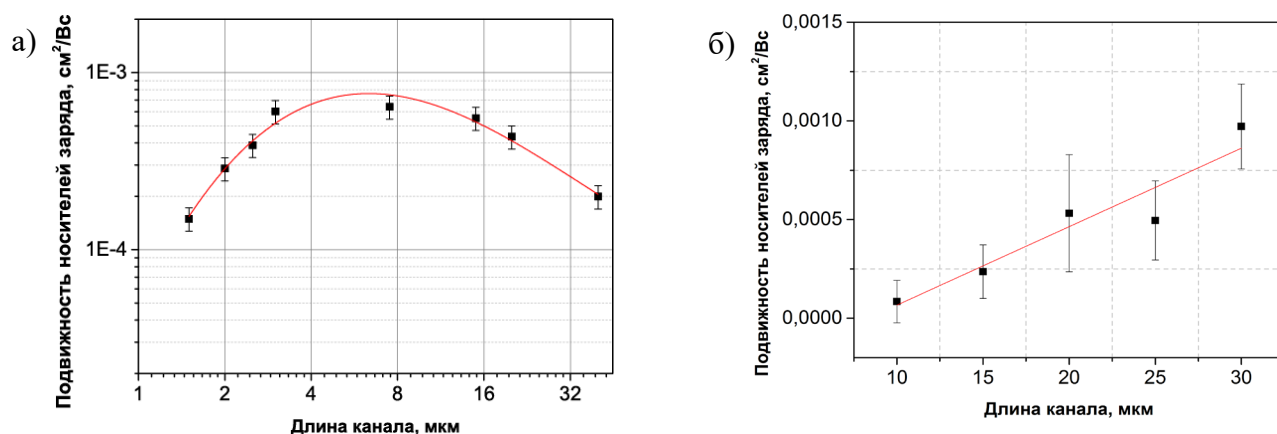


Рисунок 69 – Зависимость подвижности носителей заряда от длины канала для доменной пленки на примере Cl-Si-Und-5T-Et (а) и однородной пленки, на примере O(Si-Und-VTBT-Hex)₂ (б)

Иная ситуация имеет место для однородных пленок. В них также присутствует эффект контактного сопротивления электродов, однако, ввиду отсутствия потерь на доменных границах ($R_{дг} = 0$), подвижность не падает для длинных каналов. 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.

Транзисторы на основе нескольких последовательно перенесенных ленточных слоев одного соединения демонстрируют худшие полупроводниковые свойства, чем их монослойные аналоги. В частности, для O(Si-Und-4T-Hex)₂ подвижность носителей заряда практически не меняется с ростом числа слоев, а пороговое напряжение открытия последовательно смещается в область отрицательных значений (таблица 4, №3) при увеличении числа слоев. 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.

Таким образом измеряемая подвижность носителей заряда меняется слабо, однако возникают дополнительные локализованные энергетические состояния на дефектах пленки, которые последовательно смещают пороговое напряжение по аналогии с тем, как это имеет место в ПТ на основе аморфного кремния. [129]

Подвижность носителей заряда в СМОПТ не зависит от способа нанесения лэнгмюровского монослоя (ЛБ или ЛШ), см. **таблицу 4, №3,7**. Данный факт объясняется тем, что самоорганизация монослоя кремнийорганических производных олигомеров происходит на фазовой границе «вода-воздух» и затем, без разрушения переносится на подложку. Данные АСМ свидетельствуют о том, что методика переноса незначительно влияет на морфологию лэнгмюровского слоя, и потому электрические свойства ЛБ и ЛШ СМОПТ оказываются близки. 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.

Предварительная обработка подложки модифицирующим агентом (октилдиметилхлорсиланом, ОДХС) (гидрофобизация подложки) позволяет увеличить подвижность носителей заряда в СМОПТ за счет снижения плотности гидроксил-содержащих функциональных групп на поверхности кремниевой подложки при ее обработке аналогично тому, как это описано в литературе для ОПТ на основе блочных пленок. [59]. Важно отметить, что перенос самособирающегося полупроводникового монослоя на обработанную ОДХС подложку методом ЛБ невозможен из-за ее высокой гидрофобности. По этой причине для отдельных соединений, демонстрирующие слабые электрические характеристики (**таблица 4, №8,9**), лишь применение обработки ОДХС в сочетании с ЛШ переносом позволили добиться работоспособности СМОПТ.

Отжиг перенесенных на подложку полупроводниковых монослоев в парах растворителя позволяет уменьшить количество дефектов в слое и, как следствие, на порядок увеличить подвижность носителей заряда в них (**таблица 4, №8**). Данный эффект объясняется миграцией молекул сопряженных олигомеров из верхних слоев (при их наличии) в нижний, что в свою очередь обеспечивает лучший электрический транспорт в нем. В случае, когда нижний слой полупроводника является однородным и бездефектным сразу после переноса увеличения подвижности за счет отжига в парах растворителя не происходит.

3.2 Самособирающиеся кремнийорганические интерфейсные слои (СИС)

Проблема печатаемости и адгезии проводящих чернил к химически инертной поверхности полимера является крайне актуальной, поскольку ее решение важно для создания деформируемых (гибких и растяжимых) устройств органической электроники. Под печатаемостью чернил понимают их способность формировать на подложке однородные проводящие структуры заданной формы. Под адгезией – способность сформированных печатных дорожек после спекания не отслаиваться от полимерной подложки при ее изгибе, растяжении, а также при протекании электрического тока. Как было показано в литературном обзоре, на сегодняшний день отсутствуют данные об интерфейсных слоях, обеспечивающих 100%-ю адгезию проводящих структур к химически инертной полимерной подложке в сочетании с высокими электромеханическими свойствами. Особую важность для практических приложений представляют подложки из полидиметилсилоксана (ПДМС), широко используемого в качестве субстрата в органической электронике, степень адгезии серебряных чернил к которому является крайне низкой. Данный раздел диссертационной работы посвящен созданию СИС 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.

3.2.1 Изготовление и характеристика СИС

Для повышения печатаемости проводящих чернил на гидрофобных полимерах необходимо добиться оптимальной гидрофильности их поверхности. При этом оптимальная гидрофильность должна быть достаточно большой, чтобы исключить деветтинг чернил на подложке (сборание в отдельные капли), но при этом не быть выше некоторой критической величины, при которой происходит растекание чернил по поверхности, препятствующее печати структур заданной формы. Оптимального значения гидрофильности можно добиться за счет обработки поверхности полимера модифицирующим агентом, содержащим функциональные группы. Наличие интерфейсного слоя на основе модифицирующего агента также влечет за собой увеличение адгезии чернил к полимеру за счет образования ковалентных или координационных связей между подложкой, СИС 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, образуя при его предварительной обработке в плазме. С другой стороны, предложенные соединения содержат в своем составе

тиольную или amino-группы, способные ковалентно или координационно связываться с атомами серебра. Таким образом, АПТС, МПТС и ОМПМС способны выступать в качестве промоторов адгезии для серебряных чернил на полимерной подложке. В качестве полимерных подложек были использованы полиэтиленнафталат (ПЭН) и полидиметилсилоксан (ПДМС) ввиду их широкой распространенности в органической электронике.

Методика обработки поверхности полимера модифицирующим агентом

На **рисунке 69** показана общая схема модификации поверхности полимера кремнийорганическими материалами АПТС/МПТС/ОМПМС. На первом этапе химически инертный полимер обрабатывается в кислородной плазме, обеспечивающей формирование гидроксильных групп на поверхности. На втором этапе промотор адгезии наносится на полимер осаждением из газовой фазы, методом вращающейся подложки (МВП) или при помощи струйной печати (СП), образуя 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 (десяtkи 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 поверхность модифицирующего слоя методами струйной и трафаретной печати были напечатаны, а затем спечены проводящие структуры с использованием серебряных чернил на водной и органической основе. Далее, проводились электромеханические испытания полученных проводящих структур, а также оценка их адгезии к полимерной подложке методом стандартизированного скотч-теста.

Поскольку в процессе модификации поверхности полимера могут образовываться СИС переменной толщины отдельно был исследован вопрос возможности использования монослоя кремнийорганического промотора адгезии, обладающего лишь одной реакционной группой, способной связываться с поверхностью полимера. В качестве исходного соединения для монослоя был использован (3-меркаптопропил)диметил(метокси)силан (Моно-SH), результаты изучения свойств которого будут приводиться ниже для сравнения.

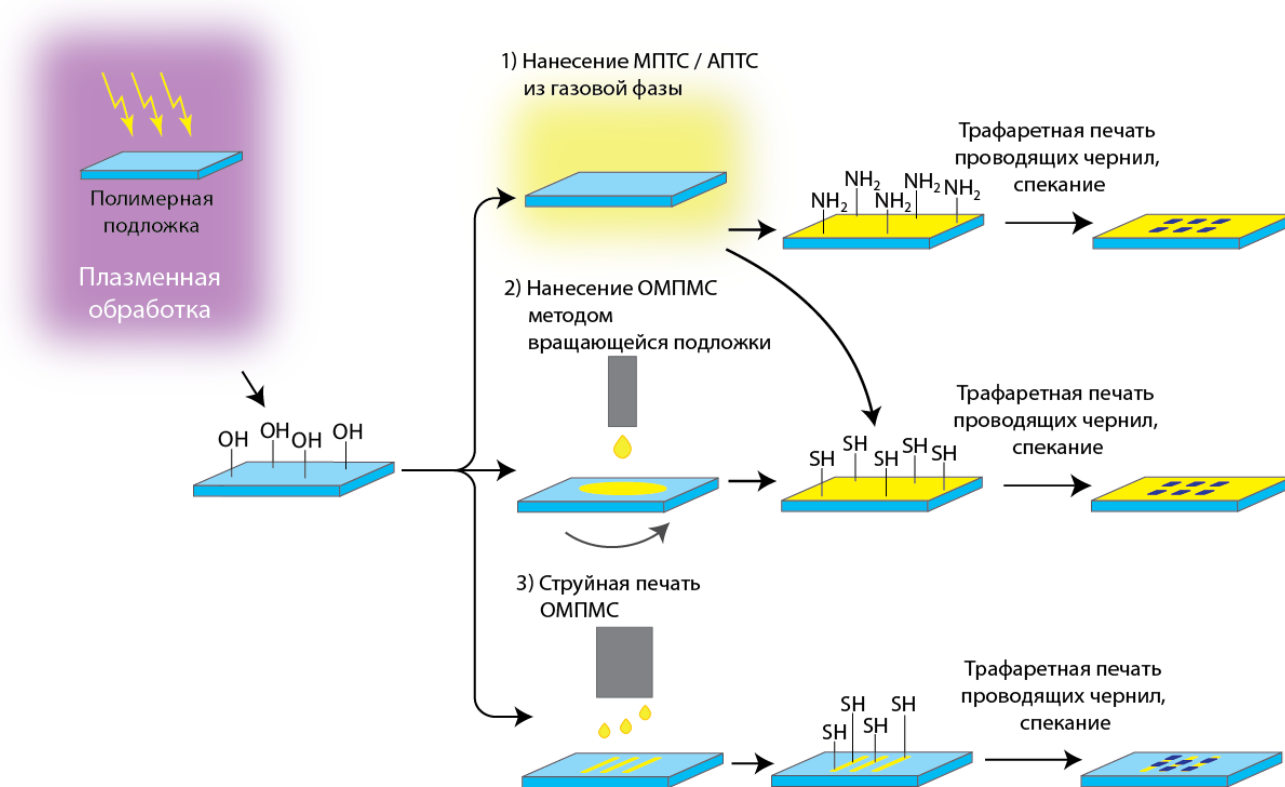


Рисунок 70 – Схема модификации поверхности полимера промоутерами адгезии АПТС/МПТС/ОМПМС

Характеризация самособирающихся адгезионных кремнийорганических слоев

Полученные СИС были изучены методами АСМ, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, их гидрофильность оценена путем измерения контактного угла смачивания (КУС). Измеренные величины КУС для исходных подложек, подложек после плазменной обработки, а также подложек после нанесения СИС представлены в **таблице 5**. Исходные подложки имеют различную смачиваемость: поверхность ПДМС является гидрофобной (КУС = 118°), в то время как ПЭН является гидрофильным (КУС = 54°). После плазменной обработки поверхности обоих полимеров становятся высокогидрофильными с величиной КУС ~ 0°, который возрастает при нанесении СИС. Стоит отметить, что смачиваемость ПДМС растет при увеличении времени модификации кремнийорганическим агентом АПТС/МПТС, в то время как смачиваемость ПЭН уменьшается в тех же условиях. Данный результат объясняется наличием в составе молекулы кремнийорганического модификатора гидрофобной алкильной части, а также гидрофильной тиольной или аминной группы. Благодаря первой, образующиеся СИС менее гидрофильные, чем исходный ПЭН, в то время как наличие второй делает СИС более гидрофильным, чем ПДМС.

Сравнивая моно- и полифункциональные промоутеры адгезии (Моно-SH и МПТС), необходимо отметить, что при одинаковом времени модификации влияние монофункционального агента Моно-SH на смачиваемость поверхности полимера существенно ниже, чем в случае МПТС.

В частности, при равном времени модификации подложки ПДМС для Моно-SH контактный угол упал лишь с $(118\pm 5)^\circ$ до $(110\pm 3)^\circ$, в то время как для МПТС КУС составил $(99\pm 3)^\circ$. Это позволяет ожидать от МПТС лучших результатов в части повышения адгезионных свойств, нежели для его монофункционального аналога.

Таблица 5 – Величины контактных углов смачивания для исходных подложек, подложек после плазменной обработки, а также подложек после нанесения СИС

Промоутер адгезии	ПДМС		ПЭН	
	Время модификации, ч	Контактный угол, град.	Время модификации, ч	Контактный угол, град.
Исх. подложка	-	118 ± 5	-	54 ± 3
Плазменная обработка	-	0	-	0
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
Моно-SH	72	110 ± 3	72	63 ± 3

Для более полного понимания причин изменения свойств поверхности полимера при образовании СИС были проведены расчеты свободной энергии поверхности (СЭП) до и после модификации (см. **рисунок 71**). Установлено, что после модификации полимера происходит увеличением полярной части СЭП γ_p , в то время как неполярная часть γ_a практически не меняется. Наибольший рост полярной части СЭП наблюдался в случае промоутера адгезии Моно-SH, что объясняется высокой упорядоченностью монослойного СИС, характеризующегося высокой плотностью функциональных групп. В то же время, прямая корреляция между увеличением СЭП и ростом адгезии серебряных чернил к полимеру не наблюдалась, поскольку этого эффекта стоит ожидать лишь в случае нековалентного взаимодействия СИС с чернилами. В случае же исследуемых адгезионных слоев серебро взаимодействует со интерфейсным слоем за счет образования ковалентных или координационных связей с меркапто- и аминогруппами соответственно, что объясняет отсутствие взаимосвязи величины СЭП с адгезией.

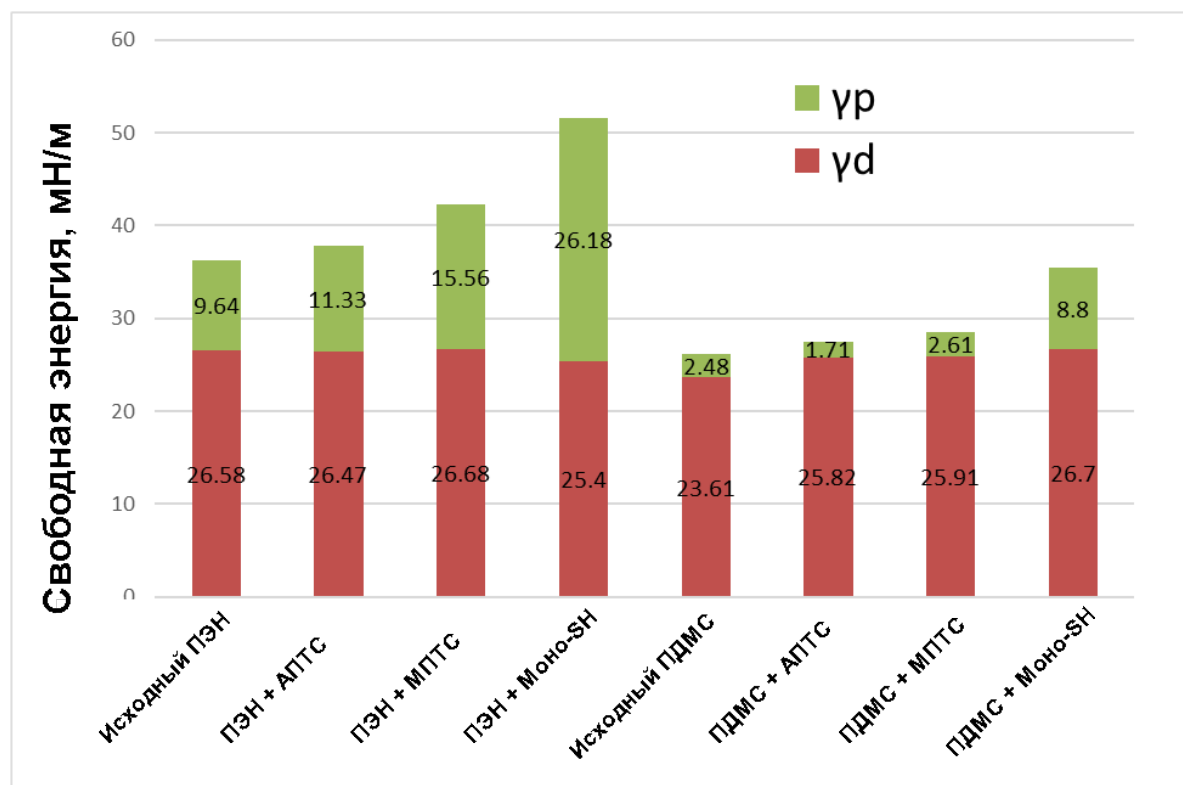


Рисунок 71 – Величины полярной и неполярной частей свободной энергии поверхности полимера при образовании СИС на основе различных промоторов адгезии

На **рисунке 72** показана морфология поверхности подложки ПЭН до и после модификации СИС из газовой фазы. Данные АСМ показывают, что исходная подложка обладает низкой шершавостью RMS порядка 1 нм. Высокая однородность пленки установлена за счет снятия серии изображений в различных областях образца. В результате обработки промотором адгезии МПТС морфология поверхности существенно меняется, что свидетельствует об успешной модификации. Однородный СИС полностью покрывает подложку и имеет круглые просветы, позволяющие оценить толщину СИС не менее 10 нм (максимальная обнаруженная глубина просвета). В случае обработки поверхности полимера АПТС АСМ изображения демонстрируют аналогичную морфологию. Однако, плотность дефектов в этом случае существенно ниже. Толщина слоя также была оценена по максимальной глубине дефекта и составляла 8 нм. Принимая во внимание расчетную длину молекулы АПТС/МПТС $\sim 0,5$ нм наблюдаемый СИС представляет собой полислойное вещество, для данных промоторов. В то же время для промотора моно-SH видимых по АСМ изменений морфологии поверхности не произошло ввиду низкой расчетной толщины монослоя, сопоставимой с шершавостью подложки.

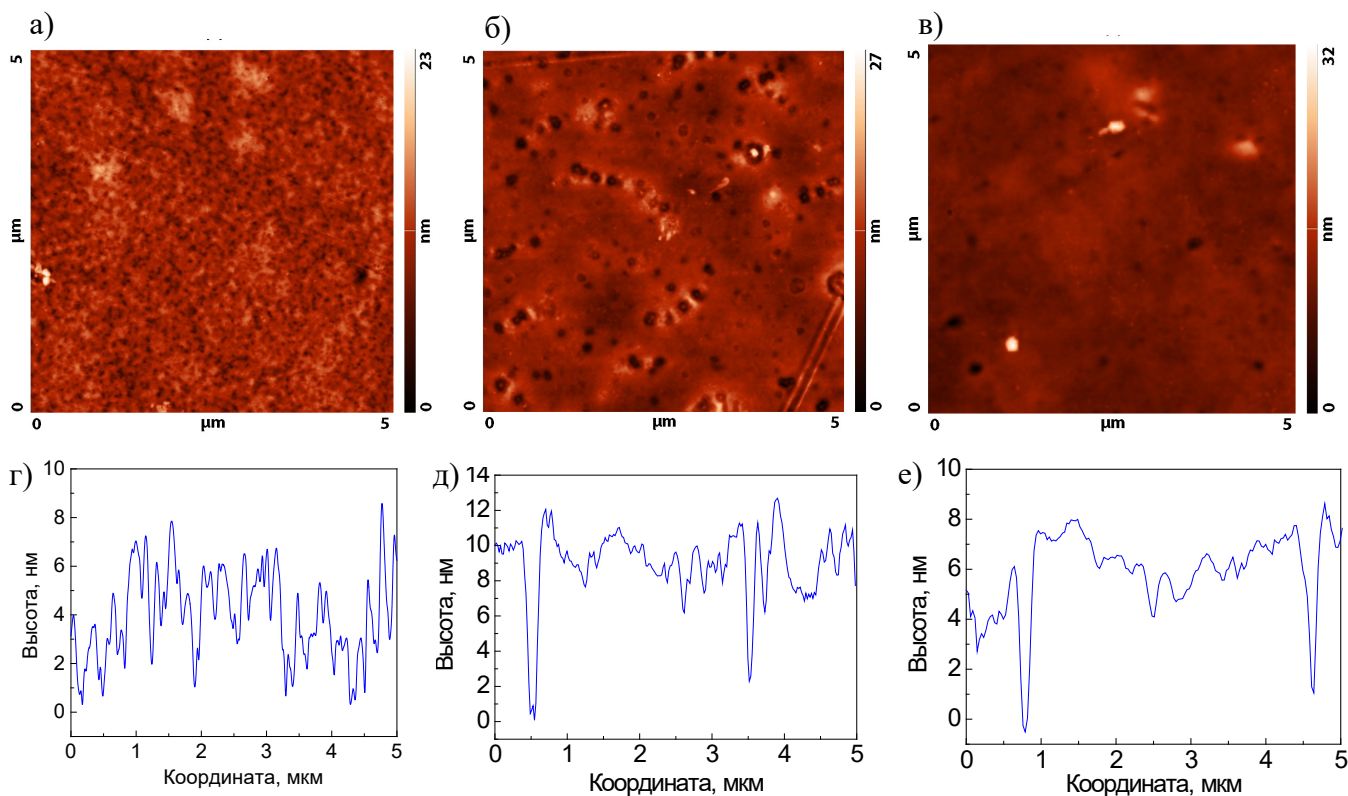


Рисунок 72 – Морфология ПЭН до модификации (а) и после модификации МПТС (б) и АПТС (в) из газовой фазы, соответствующие сечения поверхности (г - е)

На **рисунке 73** показана морфология поверхности ПДМС до (а) и после (б) модификации МПТС из газовой фазы. Анализ изображений, снятых в разных частях подложки 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. При этом характер морфологии модифицированного ПДМС аналогичен тому, что наблюдался в случае ПЭН. Максимальный перепад высот для исходной подложки составил более 1,2 мкм, тогда как для модифицированной МПТС составил 200 нм. Данный результат объясняется заполнением пор в исходном ПДМС в процессе образования самособирающегося слоя и является дополнительным положительным эффектом от модификации промоутером адгезии, поскольку повышение гладкости подложки должно потенциально улучшить ее свойства в качестве основы для устройств печатной электроники. Толщина СИС на ПДМС не может быть достоверно определена методом АСМ из-за высокой шероховатости исходной подложки, однако максимальная глубина дефектов составляла 80 нм, что примерно в 10 раз выше, чем предположительная толщина СИС на ПЭН. Существенные различия в шершавости модифицированных поверхностей ПЭН и ПДМС объясняются скорее различием в шершавости поверхностей исходных полимеров, нежели отличием в толщине СИС на ПДМС. Стоит также отметить, что исследование СИС на ПДМС на

основе АПТС методом АСМ оказалось невозможным ввиду высокой мягкости получаемой пленки.

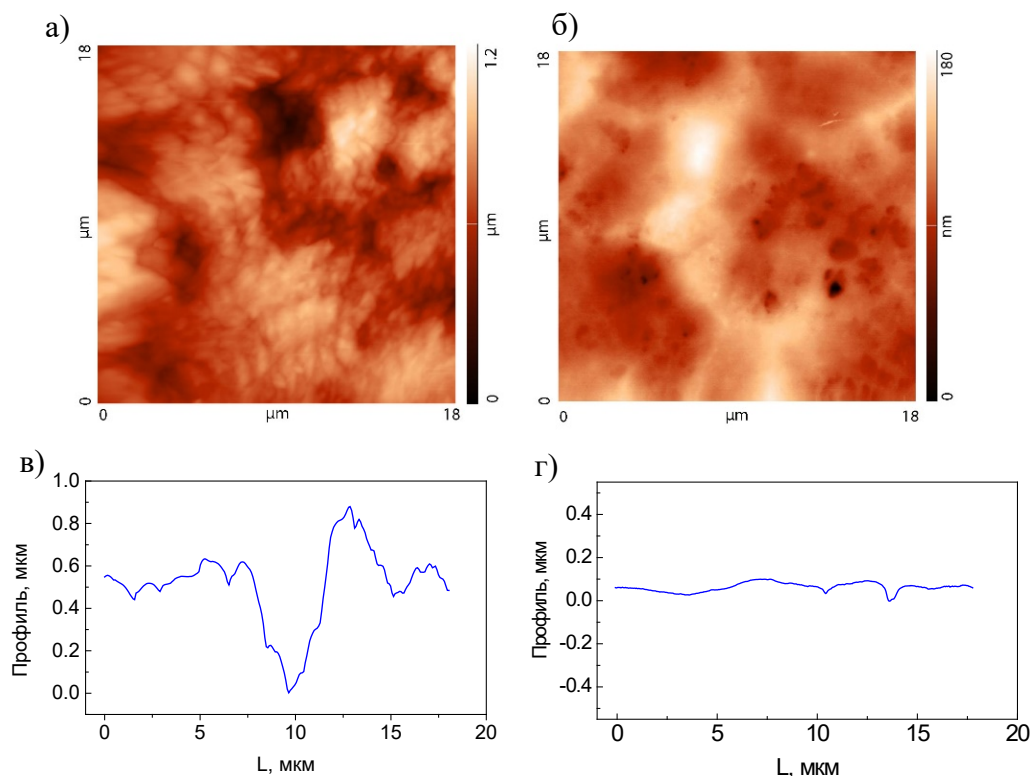


Рисунок 73 – Морфология ПДМС до (а) и после (б) модификации МПТС из газовой фазы, соответствующие профили поверхности (в - г)

На **рисунке 74** показана морфология ПЭН (а) и ПДМС (б) после модификации ОМПМС из жидкой фазы (МВП) и соответствующие профили поверхности. Как и в случае модификации промоутерами адгезии АПТС/МПТС из газовой фазы, при нанесении ОМПМС на ПЭН поверхность СИС является макроскопически однородной, что было подтверждено анализом серии изображений АСМ, снятых в различных частях образца (см. **рисунке 74а**). Однако, в отличие от модификации из газовой фазы видимые дефекты (просветы) отсутствовали. Лишь посредством механического удаления слоя удалось рассчитать его толщину, которая составила 15 нм, что близко к толщине, полученной для СИС на основе АПТС/МПТС. Учитывая то, что расчетная длина молекулы ОМПМС составляет около 5 нм, полученный СИС представляет из себя полислой вещества.

Иная ситуация имеет место при модификации ОМПМС поверхности ПДМС (см. **рисунке 74б**). Как отмечалось ранее, поверхность исходного ПДМС характеризуется перепадами высот более 1,2 мкм. В то же время после нанесения ОМПМС максимальный обнаруженный перепад высот составил 150 нм, а шершавость поверхности (RMS) составила лишь 35 нм. Таким образом, полученные данные АСМ для подложек ПДМС с СИС не позволяют достоверно определить толщину СИС. можно утверждать, что имеет место существенное сглаживание

поверхности полимерной подложки, аналогично тому, как это наблюдалось ранее для СИС, нанесенных из газовой фазы. Данный результат является побочным эффектом модификации поверхности полимера, повышающим эффективность применяемого подхода для приложений органической электроники. Стоит также отметить, что наблюдаемые изменения шершавости поверхности подложки могут вносить дополнительный вклад в повышение адгезии чернил к полимеру наравне с эффектом функционализации поверхности полимера.

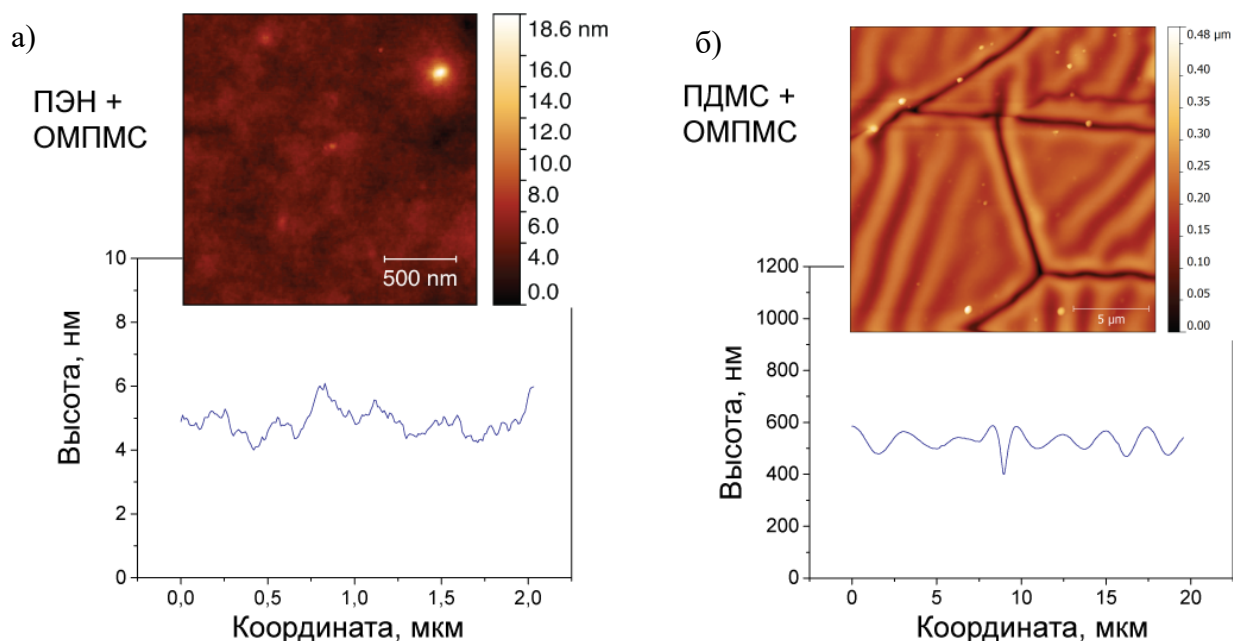


Рисунок 74 – Морфология ПЭН (а) и ПДМС (б) после модификации ОМПС из жидкой фазы (МВП) и соответствующие профили поверхности

Результаты сравнения спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов исходных и модифицированных полимерных подложек (ПЭН и ПДМС) также подтвердили формирование на поверхности полимеров самособирающихся интерфейсных слоев. На **рисунке 75** показаны спектры РФЭС высокого разрешения подложки ПЭН до и после модификации промоторами АПТС (а) и МПТС (б) в областях линии N 1s и S 2p соответственно, а также подложки ПДМС в области линии S 2p до и после модификации промотором МПТС (в). Как и ожидалось, спектры исходных подложек не содержат пиков, соответствующих азоту и сере (см. **рисунке 75а - в**), в то время как после модификации агентами АПТС/МПТС пики N 1s и S 2p четко видны на спектрах. Спектр N 1s подложки ПЭН после модификации АПТС (**рисунке 75а**) представляет из себя суперпозицию двух пиков с максимумом интенсивности при энергии связи ~ 400 эВ, первый из которых может быть соотнесен с ковалентной связью C-N (sp^2), а второй пик, имеющий с энергию связи 401,7 эВ, может быть отнесен к ионной связи C-N⁺. Анализ спектра S 2p для ПЭН после модификации МПТС (см. **рисунке 75б**) показывает, что для атома серы линии появляются дублетами вследствие спин-орбитального расщепления. Первый дублет при энергии

связи 163,6 эВ соответствует связи C-SH, а второй дублет на 168,1 эВ соответствует связи C-S-S. Наличие последнего дублета может быть объяснено сшиванием молекул исходного МПТС посредством $-SH$ групп. Однако, в случае модификации ПДМС промоутером МПТС второй пик не наблюдался, а спектр S 2p представляет собой дублет, который может быть соотнесен со связью C-SH.

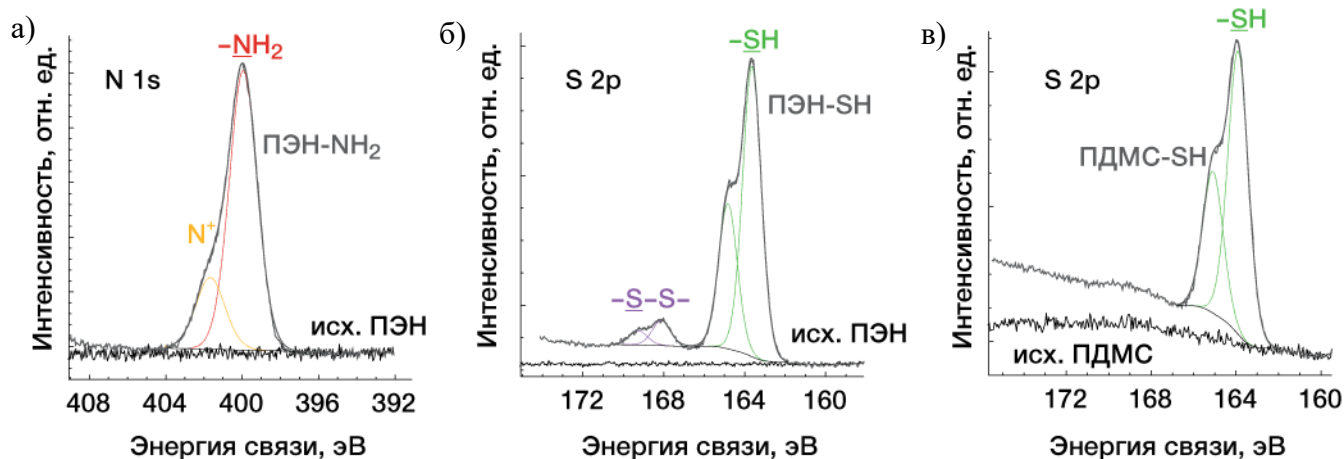


Рисунок 75 – Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения подложки ПЭН до и после модификации промоутерами АПТС (а) и МПТС (б) в областях линии N 1s и S 2p соответственно, а также подложки ПДМС в области линии S 2p до и после модификации промоутером МПТС (в)

Резюмируя данный раздел, необходимо отметить, что методами АСМ, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также путем измерения контактного угла смачивания (КУС) показано образование на поверхности подложек ПЭН и ПДМС самособирающихся интерфейсных слоев АПТС, МПТС и ОМПМС из жидкой и газовой фаз, а также показано их влияние на смачиваемость поверхности полимера

3.2.2 Свойства интерфейсных слоев

В рамках данного раздела представлены результаты исследования печатаемости серебряных чернил на изготовленных СИС на полимерных подложках. Под печатаемостью серебряных чернил на поверхности полимера понимается их способность формировать однородные проводящие структуры заданной формы, а также степень адгезии к подложке сформированных печатных дорожек после спекания.

На **рисунке 76а** приведена оптическая микрофотография чернил на водной основе, нанесенных на необработанную поверхность ПДМС методом трафаретной печати. Видимое на фотографии несмачивание полимера свидетельствуют об отсутствии адгезии чернил к исходной поверхности ПДМС. После обработки поверхности полимера модифицирующим агентом МПТС

(рисунок 76б,в) смачиваемость поверхности полимера серебряными чернилами на водной и органической основе увеличивается за счет достижения оптимальной степени гидрофильности подложки. Полученные серебряные структуры имеют четкие границы, гладкость которых определяется преимущественно возможностями (разрешением) метода трафаретной печати. Аналогичный эффект улучшения печатаемости серебряных чернил на ПДМС наблюдался при модификации поверхности полимера всеми исследованными промолутерами адгезии. В отличие от ПДМС, подложки на основе ПЭН имеют достаточную степень гидрофильности даже в отсутствие интерфейсного слоя, поэтому печатаемость чернил для исходных подложек была удовлетворительной. Таким образом, оптические фотографии проводящих структур на исходной и модифицированной МПТС поверхностях ПЭН выглядят аналогично (см. рисунок 76г,д).

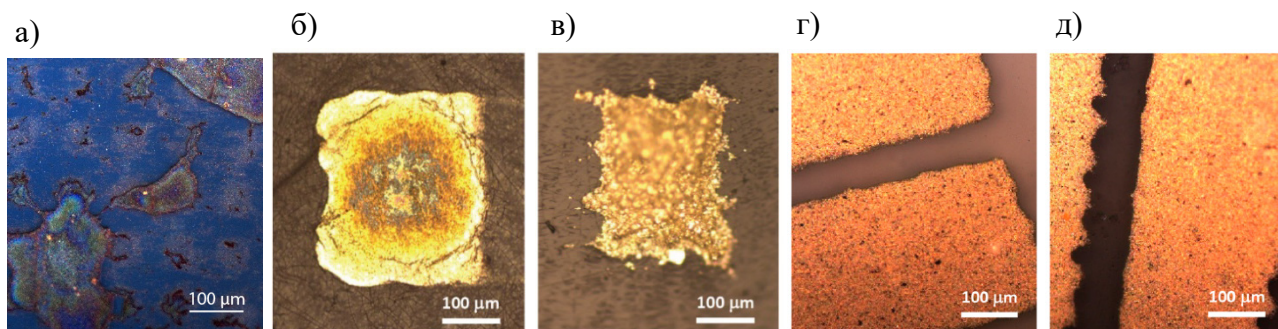


Рисунок 76 – Оптические микрофотографии структур, напечатанных с использованием серебряных наночернил на водной (а, б) и органической (в, г, д) основе на немодифицированной (а, г) и модифицированной МПТС (б, в, д) поверхности ПДМС и ПЭН

На **рисунке 77а** показаны результаты оценки адгезии проводящих структур на основе водных и органических наночернил к полимерной ПДМС подложке, модифицированной различными промолутерами адгезии из газовой и жидкой фазы (в соответствии со стандартом ASTM D-3359). 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. Промолутеры, имеющие в своей химической структуре тиольную ($-SH$) группу, сильнее повышают адгезию чернил, чем аминоксодержащие ($-NH_2$), что делает их более перспективными с практической точки зрения. 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. Стоит отметить, что промолутер Моно-SH, способный образовывать интерфейсный монослой на полимерной подложке, позволил увеличить адгезию серебряных чернил только до 20% в случае ПДМС. Однако, полислойные покрытия, имеющие в своем составе тиольную группу, оказываются более эффективными, чем Моно-SH, ввиду неполного заполнения подложки в последнем случае.

На **рисунке 77б** показаны результаты оценки адгезии проводящих структур к полимерной ПЭН подложке. В отличие от ПДМС, при модификации ПЭН промоутером Моно-SH позволил увеличить адгезию серебряных чернил 50-80% до 90-95%, что близко к результатам, полученным для полислоистых интерфейсных слоев, содержащих меркаптановую функциональную группу (до 100%, см. **рисунке 77б**). Кроме того, необходимо отметить, что в случае ПЭН все промоутеры адгезии показали высокие характеристики при испытании методом скотч-теста. Данный результат может быть объяснен достаточно высокой адгезией серебряных чернил к исходной ПЭН подложке (50 и 80% для чернил на водной и органической основе, соответственно).

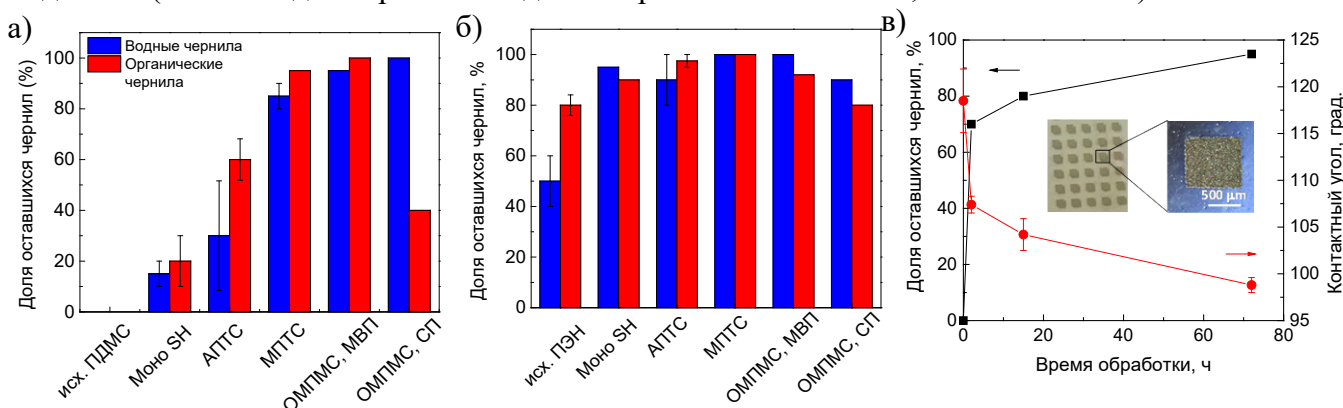


Рисунок 77 – Оценка адгезии чернил методом скотч-теста для различных промоутеров адгезии и методов нанесения (МВП - метод вращающейся подложки, СП – струйная печать) для подложек ПДМС (а) и ПЭН (б), Оценка адгезии серебряных чернил методом скотч-теста и величина контактного угла в зависимости от времени модификации ПДМС МПТС из газовой фазы

Процесс хемисорбции алкоксисиланов на поверхность подложки обычно происходит достаточно медленно (десятки часов). Тем не менее, при образовании интерфейсного слоя на ПДМС удалось достигнуть значительного увеличения адгезии при малых временах обработки (2 ч) и и добиться адгезии, близкой к 100% после 72 ч модификации (см. **рисунке 77в**). Такая зависимость объясняется конечной скоростью роста СИС на поверхности полимера, при котором вначале образуются отдельные островки слоя, объединяющиеся в единый СИС при достаточном времени выдержки. [130] Полученная зависимость адгезии чернил от времени коррелирует с уменьшением контактного угла смачивания при увеличении времени модификации, а также сопровождается увеличением свободной энергии поверхности при образовании на поверхности полимера самособирающегося адгезионного слоя. В то же время, в случае ПЭН 100% адгезия достигается уже после 15 часов модификации.

Стоит отметить, что проблема печатаемости проводящих структур на полимерной подложке ПЭН может быть решена путем оптимизации состава исходной проводящей пасты, [131] в то время как печать проводящих чернил на ПДМС является достаточно сложной задачей ввиду

крайне низкой СЭП поверхности исходного ПДМС, составляющей ~ 20 мН/м. [132] В настоящей работе описан метод увеличения адгезии серебряных проводящих чернил к ПДМС до 100% и 95% в случае модификации из газовой и жидкой фазы, соответственно. Преимуществом газофазной модификации является ее простота и отсутствие необходимости использования дорогостоящего оборудования. К ее недостаткам относится высокое время модификации, необходимое для достижения высокой степени адгезии, а также ограниченный размер модифицируемой поверхности, помещаемой в реакционную камеру. В то же время жидкофазная модификация является более технологичной, поскольку является более быстрой методикой, совместимой с рулонными технологиями. Вне зависимости от метода нанесения интерфейсного слоя, модифицированные подложки сохраняли свои поверхностные свойства при хранении в течении как минимум 6 месяцев при н.у.

Напечатанные на полимерных подложках проводящие структуры продемонстрировали высокие электрические свойства. В частности, значения удельного поверхностного сопротивления были низки и составили от 0,10 до 0,14 Ом/квadrat в случае ПЭН и от 0,15 до 0,73 Ом/квadrat для ПДМС. При этом толщина напечатанных структур, измеренная при помощи оптической интерференционной микроскопии, составила 1-2 мкм для чернил на водной основе (PSI-211) и 10-15 мкм для чернил на органической основе (CRSN2442). Полученные значения удельного поверхностного сопротивления незначительно превосходили те, что получены для немодифицированной ПЭН подложки ($0,10 \pm 0,02$ Ом/квadrat и $0,05 \pm 0,02$ Ом/квadrat для PSI-211 и CRSN2442), соответственно. Увеличение удельного сопротивления может быть объяснено возможной диффузией проводящей серебряной пасты при ее печати в слой СИС, что частично нарушает образование единого проводящего слоя в процессе отжига. Стоит отметить, что удельное поверхностное сопротивление чернил PSI-211 на модифицированной поверхности ПДМС тяжело поддавалось измерению ввиду высокой шершавости исходной подложки, вследствие чего потребовалось более 3 последовательных циклов печати для достижения достаточной проводимости. В то же время, сопротивление PSI-211 на немодифицированном ПДМС оказалось невозможно измерить, ввиду крайне низкой смачиваемости исходной подложки и деветтинга напечатанных на необработанной подложке проводящих структур.

Создание устройств гибкой электроники подразумевает возможность успешной работы устройства в условиях механических деформаций. Полученные полимерные подложки с напечатанными проводящими структурами были исследованы на возможность эксплуатации в таких условиях. На **рисунке 78а,б** показаны результаты исследования электромеханических свойств проводящих серебряных структур на исходной и модифицированной из газовой фазы подложках ПЭН. Несмотря на относительно небольшое влияние СИС на адгезию чернил к ПЭН,

описанное выше, использование СИС на основе МПТС позволило существенно улучшить проводимость напечатанных дорожек при их механическом изгибе (см. **рисунок 78а**). Электропроводящие свойства структур на основе чернил PSI-211 и CRSN2442 на модифицированной подложке сохраняются при радиусе изгиба до 20 мм, что соответствует величине относительного растяжения 0,3%. При этом относительное изменение сопротивления составляет не более 1%. Сравнивая данный результат с соответствующими данными для CRSN2442 на исходном ПЭН (см. **рисунок 78а**, зел.), можно заключить, что использование СИС в случае ПЭН способствует существенному снижению относительного изменения сопротивления (от 14 до 1% при радиусе изгиба 20 мм).

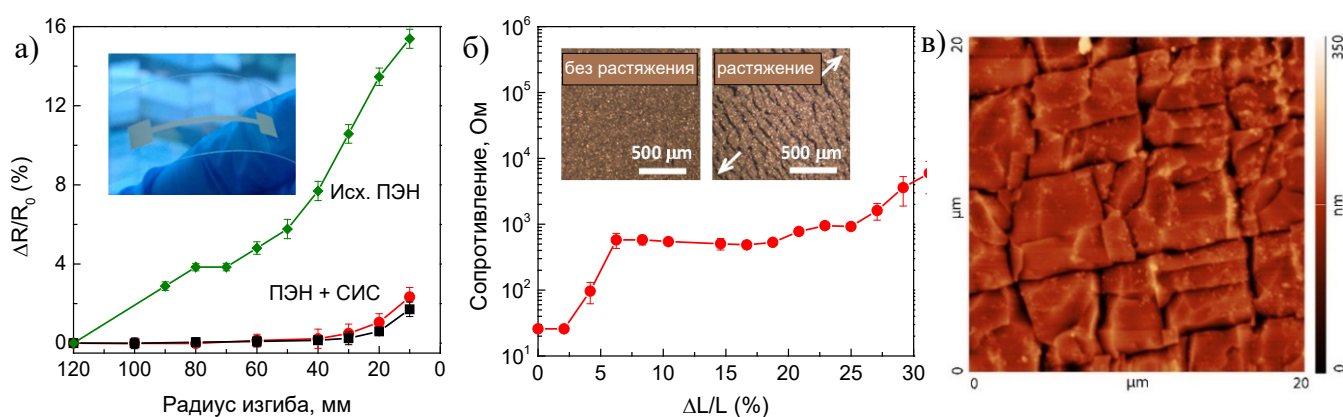


Рисунок 78 – Зависимость сопротивления серебряных проводящих структур от радиуса изгиба подложки: исходный ПЭН + CRSN2442 (зел.), модифицированный МПТС ПЭН + PSI-211 (черн.) и CRSN2442 (красн.) (а), зависимость сопротивления серебряных проводящих структур от относительного удлинения модифицированной МПТС подложки ПДМС (б), морфология серебряных чернил после растяжения (в)

Электромеханические свойства полученных проводящих структур, нанесенных поверх интерфейсного слоя были изучены также для ПДМС подложек. Серебряные структуры на основе CRSN2442, напечатанные на модифицированном из газовой фазы ПДМС, продемонстрировали возможность к растяжению до 30% с сохранением проводимости (**рисунок 78б**). Однако, после таких испытаний в серебряных проводящих структурах появлялось большое количество трещин, что вело к увеличению электрического сопротивления (**рисунок 78в**). Тем не менее, напечатанные структуры показали высокую степень адгезии к полимерной подложке и способность выдерживать многочисленные циклы растяжения-сжатия без видимой деламации. Это свидетельствует об эффективности метода модификации из газовой фазы для создания гибких устройств органической электроники, способных испытывать умеренные растяжения.

Серебряные проводящие структуры, напечатанные на СИС на основе ОМПМС, нанесенного из газовой фазы, показали высокие значения электрической проводимости. Так на

модифицированной ПЭН подложке удельное поверхностное сопротивление для структур на основе чернил обоих исследованных типов составило $0,080 \pm 0,005$ Ом/квадрат. Для структур на основе CRSN2442, нанесенных на модифицированную подложку ПДМС, сопротивление составило $0,10 \pm 0,02$ Ом/квадрат, что сопоставимо с величиной сопротивления, измеренной для водных чернил на немодифицированном ПЭН. Стоит также отметить, что значение сопротивления для чернил, напечатанных на СИС, нанесенных из жидкой фазы на ПДМС ниже, чем в случае СИС, нанесенных из газовой фазы, вероятно, ввиду лучшей компенсации шершавости подложки.

Изготовленные проводящие структуры на СИС, нанесенном из жидкой фазы продемонстрировали высокие электромеханические характеристики. Так, подложки ПЭН могут претерпевать деформации изгиба с радиусом до 10 мм, что соответствует величине относительного растяжения 0,6 – 0,7 %. Кроме того, серебряные структуры на модифицированной ПДМС подложке сохраняли свое электрическое сопротивление при относительном удлинении до 6% (см. **рисунок 79а**). При дальнейшей деформации до 50% способность серебряных структур проводить ток сохранялась, несмотря на рост сопротивления. При многократном циклическом растяжении (см. **рисунок 79б**) проводимость также сохранялась без видимых следов деляминации проводника от подложки. При этом наблюдаемый рост сопротивления с удлинением подложки может быть объяснен образованием дефектов в проводнике, аналогично тому, как это происходит в эластомерах. [133] Полученные данные электромеханических испытаний позволяют заключить, что СИС, нанесенные из жидкой фазы, также перспективны для создания гибких устройств органической электроники, способных испытывать умеренные растяжения. Их механические свойства аналогичны СИС, нанесенным из газовой фазы, в случае ПЭН и незначительно выше в случае ПДМС, что объясняется меньшей шершавостью модифицированной подложки в последнем случае.

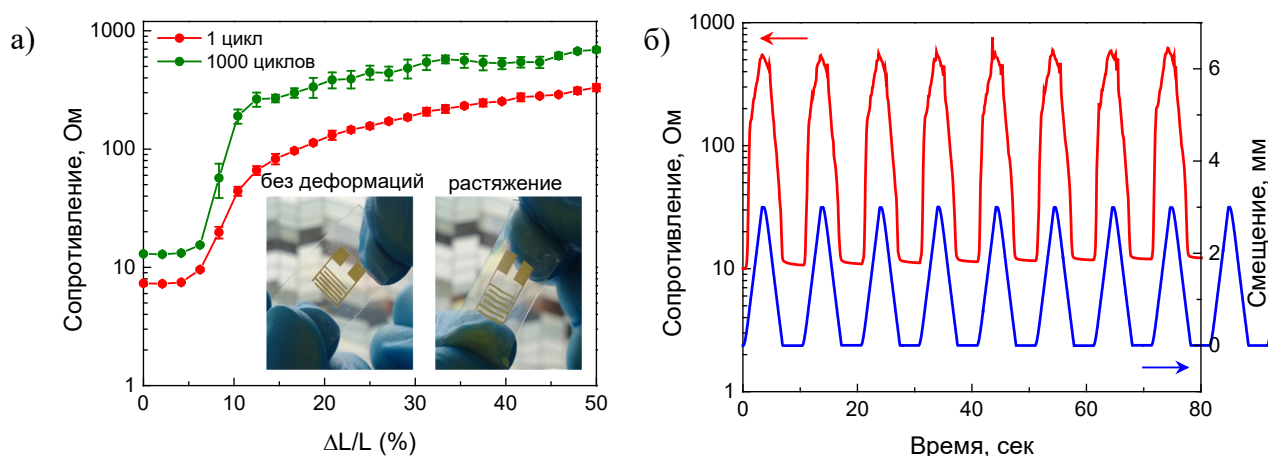


Рисунок 79 – Зависимость сопротивления серебряных проводящих структур от относительного удлинения модифицированной ОМППМС подложки ПДМС (а) и в непрерывном цикле растяжения-релаксации (б)

3.3 Самособирающиеся кремнийорганические барьерные покрытия

Одним из ключевых факторов, ограничивающих распространение нового поколения легких, гибких и прозрачных (опто)электронных устройств на основе органических соединений, является проблема их деградации, происходящей в том числе за счет чувствительности органических проводников и полупроводников к парам воды и воздействию кислорода. Как было показано в литературном обзоре, к настоящему моменту разработано большое количество подходов к созданию барьерных покрытий. Наиболее эффективными являются покрытия, в которых неорганические слои чередуются с полимерными, что позволяет добиться низких величин газопроницаемости (до 10^{-6} г м² д⁻¹). Такие покрытия необходимы для обеспечения работоспособности отдельных устройств органической электроники, таких как органические светоизлучающие диоды. Однако, для ряда устройств, в том числе для органических полевых транзисторов, достаточно более низких барьерных свойств покрытия. С экономической точки зрения наиболее перспективными являются покрытия, изготовленные с помощью исключительно растворных технологий, поскольку они позволяют снизить стоимость производства. Данный раздел посвящен созданию барьерных покрытий для органической электроники на основе молекулярного кремнийорганического силиказоля с помощью растворных методов.

3.3.1 Изготовление барьерных слоев и их морфология

Барьерные покрытия изготавливались на основе молекулярного силиказоля, фрагмент гипотетической структурной формулы которого показан на **рисунке 47**. Молекулярный силиказоль является формой кремнезема, способного находиться в растворенном виде в среде безводного растворителя в виде отдельных наночастиц. [112] 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.

В первую очередь была исследована морфология силиказоля, нанесенного на поверхность полимера ПЭН без дополнительной обработки подложки. Полученная методом осаждения из раствора пленка была исследована методом атомно-силовой микроскопии (см. **рисунок 80**) и продемонстрировала высокую неоднородность в различных областях подложки (см. **рисунок 80а-г**). Характерные величины шершавости варьировались от 70 до 200 нм, а поверхность

представляла собой слой частиц, распределение латеральных размеров которых в разных частях подложки меняется от 0,5 до 5 мкм. При сшивании такой пленки в атмосфере аммиака неоднородность получаемого покрытия сохраняется (**рисунок 80д - е**). Кроме того, из-за высокой толщины пленки в отдельных областях образца, результатом сшивки явилась хрупкость слоя, повлекшая за собой образование макротрещин, что делает невозможным применение таких покрытий в устройствах органической электроники. Таким образом, актуальной задачей является поиск методики увеличения однородности покрытия перед его сшиванием.

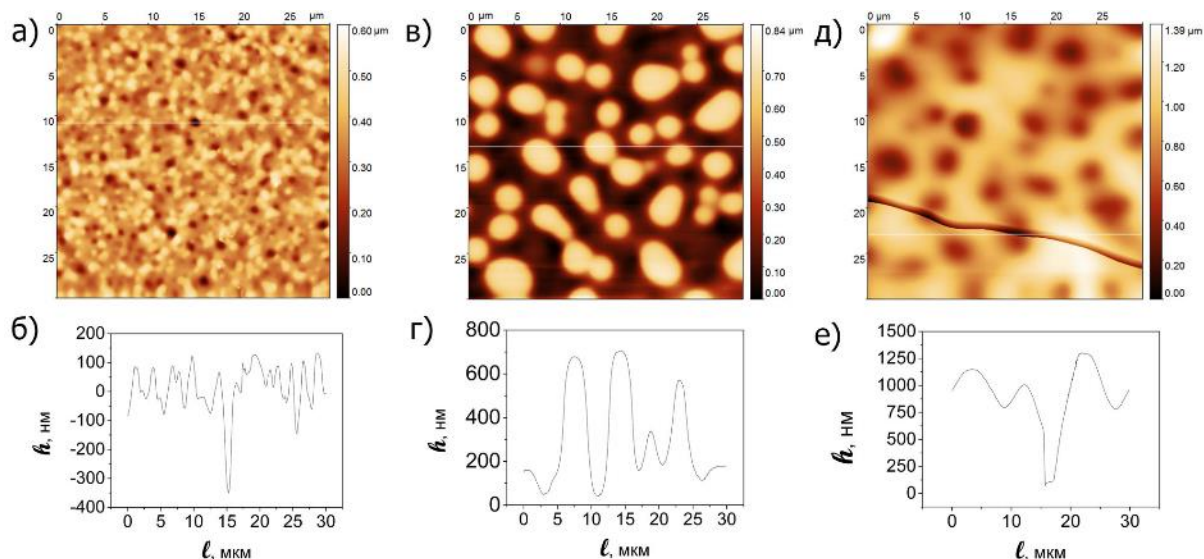


Рисунок 80 – Результаты исследования покрытия на основе силиказоля без предварительной обработки поверхности подложки методом АСМ: (а - г) морфология поверхности в различных частях покрытия и соответствующие профили поверхности; (д, е) морфология поверхности покрытия, обработанного аммиаком и соответствующий профиль поверхности

С целью более детального изучения структуры поверхности покрытия были проведены исследования тонких пленок силиказоля на ПЭН методом АСМ с размером сканируемой области 2 мкм. Результаты исследований представлены на **рисунке 81**. Полученные данные 2D-топологии поверхности (height image) (**рисунок 81а**), а также соответствующий им профиль (**рисунок 81б**) не позволяют увидеть в структуре пленки отдельные наночастицы силиказоля. Для разрешения тонкой структуры пленки были проанализированы данные 2D-изображения сигнала фазы (phase image), получаемые методом АСМ. На **рисунке 81в** видно, что микрочастицы, различимые на топологии пленки, состоят из отдельных наночастиц размером 50-100 нм. Полученное распределение частиц близко к тому, которое ранее было получено для данного раствора исходного молекулярного силиказоля методом малоуглового рентгеновского рассеяния. [112] Несмотря на то, что размеры наночастиц малы, получаемые покрытия характеризуются высоким разбросом по толщине пленки. Это является следствием образования кластеров наночастиц,

неравномерно распределённых по подложке. В таком покрытии имеются просветы, существенно снижающие эффективную толщину пленки, что в перспективе негативно скажется на газопроницаемости. Для улучшения барьерных свойств покрытий необходимо увеличить равномерность распределения кластеров наночастиц по подложке за счет увеличения их адгезии к ПЭН.

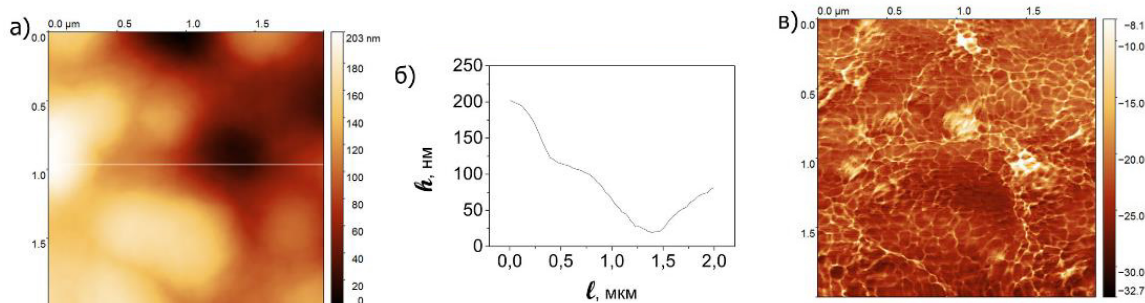


Рисунок 81 – Результаты исследования покрытия на основе силиказоля без предварительной обработки поверхности подложки методом АСМ на малых размерах сканирования (2 мкм): (а) морфология пленки; (б) соответствующий профиль поверхности; (в) изображение фазы

Существует ряд способов предварительной обработки поверхности с целью повышения адгезии, такие как предварительная обработка полимерной подложки в плазме с целью образования на ее поверхности химически активных функциональных (в основном гидроксильных) групп, либо формирование на поверхности ПЭН интерфейсного слоя на основе модифицирующего агента. Оба подхода позволяют увеличить свободную энергию поверхности полимера, что способствует более равномерному распределению частиц силиказоля на ней. Эффективность обоих вышеупомянутых подходов была систематически исследована в настоящей работе. На **рисунке 82а** показана морфология поверхности слоя силиказоля, нанесенного на предварительно обработанную плазмой подложку, по данным АСМ. Полученные данные свидетельствуют о том, что такая пленка является макроскопически однородными, с низкой шершавостью RMS, не превышающей 14 нм. Важно, что при изучении тонкой структуры пленки методом анализа сигнала фазы были обнаружены отдельные наночастицы размером от 50 до 100 нм (см. **рисунок 82д**), как это имело место для исходной подложки. Последующая обработка пленки в аммиаке слабо меняет макроскопическую структуру пленки (см. **рисунок 82в**), а именно шершавость RMS уменьшается до 8 нм. В то же время микроструктура пленки после ее выдержки в аммиаке меняется существенно, а именно следы наночастиц на сигнале фазы исчезают, что приводит к сглаживанию пленки. Это является свидетельством того что отдельные частицы сшиваются и образуют единое блочное покрытие. Однородность получаемых таким методом барьерных покрытий позволяет ожидать от них низких величин газопроницаемости.

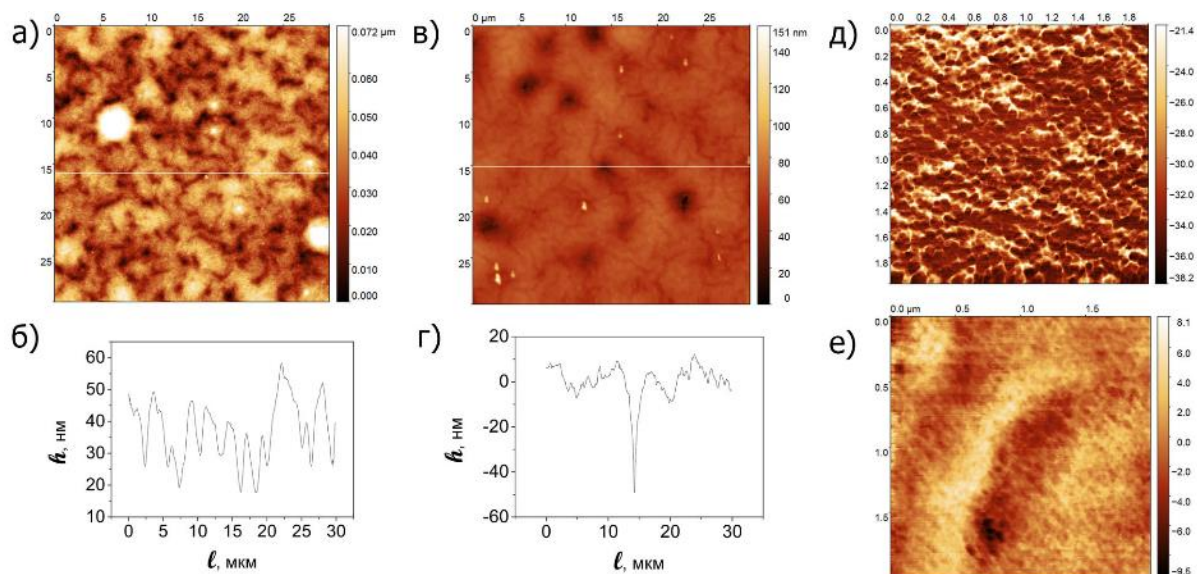


Рисунок 82 – Результаты исследования покрытия на основе силиказоля, нанесенного на предварительно обработанную плазмой подложку, методом АСМ: морфология поверхности до обработки аммиаком (а) и после (в); соответствующие профили поверхности (б, г); сигнал фазы до обработки аммиаком (д) и после нее (е)

Альтернативой модификации поверхности полимера в плазме является образование на его поверхности интерфейсного слоя, в качестве которого в настоящей работе был использован 3-аминопропилтриметоксисилан (АПТС). Такой подход является технологичным, поскольку поверхностные свойства полимера с интерфейсным слоем могут сохраняться в течении нескольких месяцев, в то время как модификация в плазме имеет малое время жизни в несколько минут. На **рисунке 83** показана морфология пленки силиказоля, нанесенного на подложку после ее предварительной обработки АПТС. В отличие от покрытия, полученного на подложке, обработанной в плазме, данное покрытие имеет кластерную структуру, похожую на ту, которая была получена для покрытия без предварительной обработки подложки с размерами кластеров 0.5-0.7 мкм. Данное распределение размеров соответствует минимальному размеру кластеров, найденному на подложках без модификации. Кроме того, предварительный этап обработки АПТС позволил существенно повысить однородность покрытия (распределение частиц в разных частях образца одинаково), что делает такую пленку перспективной основой для барьерных покрытий. После выдержки в парах аммиака морфология пленки ухудшилась, а именно произошла коагуляция отдельных наночастиц в более крупные (1-3 мкм). Наиболее вероятно, данный результат может быть объяснен относительно малой энергией взаимодействия частиц силиказоля с модифицированной АПТС подложкой. При этом их коагуляция с образованием кластеров большего размера является более предпочтительным процессом. На основании полученных

данных можно сделать вывод о том, что обработка аммиаком не является перспективной методикой улучшения качества покрытия в случае предварительной обработки полимера АПТС.

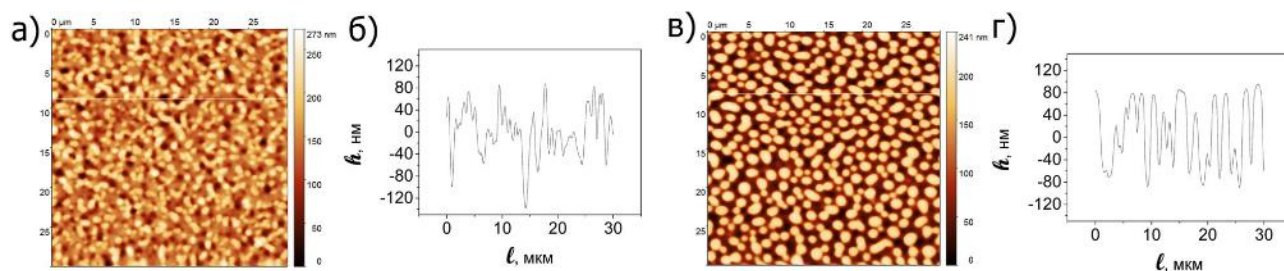


Рисунок 83 – Морфология пленки на основе молекулярного силиказоля, нанесенного на предварительно обработанную АПТС подложку, исследованная методом АСМ: морфология до обработки аммиаком (а) и после (б); соответствующие профили поверхности (в, г)

В настоящей работе было также проведено сравнение методов нанесения покрытия на полимерную подложку. На **рисунке 84а** показана морфология поверхности пленки силиказоля, нанесенного из раствора в ТГФ методом вращающейся подложки на предварительно обработанную АПТС поверхность полимера. Полученные барьерные покрытия являются очень однородными в макромасштабе, однако содержит нанопоры радиусом 50-100 нм. Аналогичные поры наблюдались при нанесении силиказоля методом вращающейся подложки на полимер, обработанный в плазме (см. **рисунок 84в**). Проблема образования таких пор является хорошо известной и зачастую решается с помощью нанесения покрытия из смеси растворителей, содержащей высококипящие компоненты. Такой подход позволяет сбалансировать кинетики испарения растворителя и образования пленки. Барьерное покрытие на основе силиказоля было нанесено из смеси ТГФ с высококипящим растворителем диглимом (диметилвый эфир диэтиленгликоля) в соотношении 70%/30%. Морфология поверхности полученной пленки (см. **рисунок 84д**) также является очень однородной на макромасштабе, при этом плотность пор уменьшилась на 1 - 2 порядка. Такое покрытие должно быть более перспективным с точки зрения барьерных свойств и было испытано методом оптического кальциевого теста, наряду с лучшими из покрытий, полученных рассмотренными выше методами.

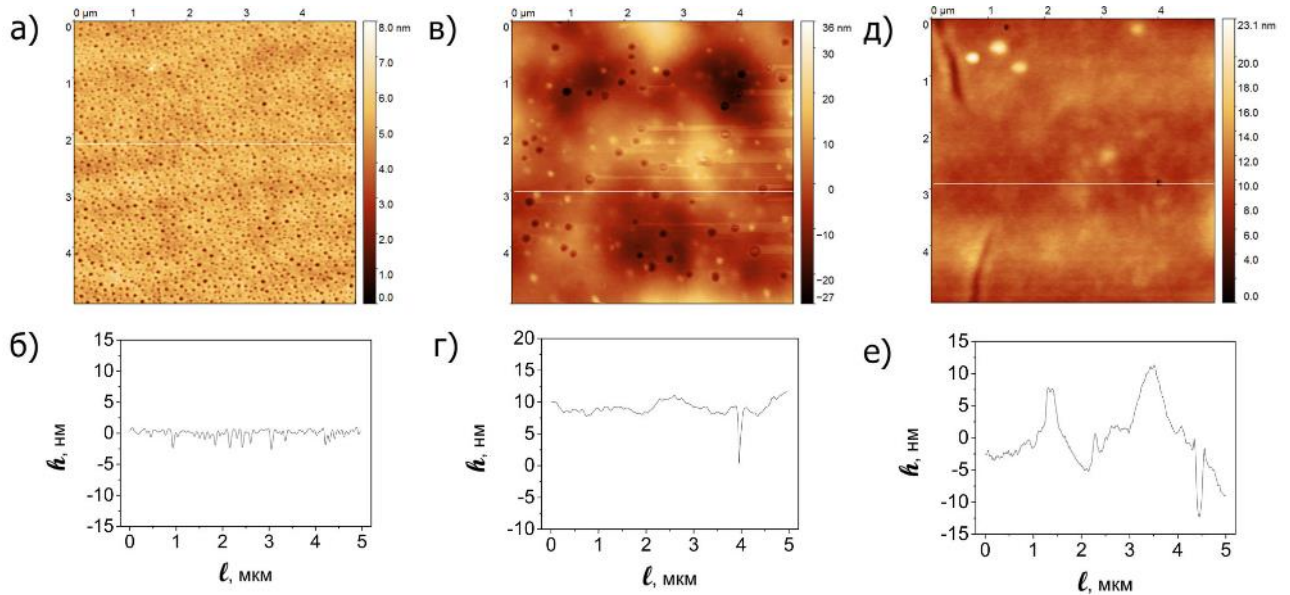


Рисунок 84 – Морфология пленки на основе силиказоля, нанесенного методом вращающейся подложки, исследованная методом АСМ: на предварительно обработанную АПТС (а) и плазмой (в) подложку из ТГФ, а также на обработанную АПТС из высококипящего растворителя диглима (д); соответствующие сечения поверхности (б, г, е)

3.3.2 Исследование барьерных свойств покрытий

На **рисунке 85** показаны результаты исследования газопроницаемости сформированных покрытий методом оптического кальциевого теста (описание приведено в экспериментальной части). Для всех покрытий, а также для подложки без покрытия, наблюдалась линейная зависимость доли неокисленного кальция от времени. На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны величины газопроницаемости ω .

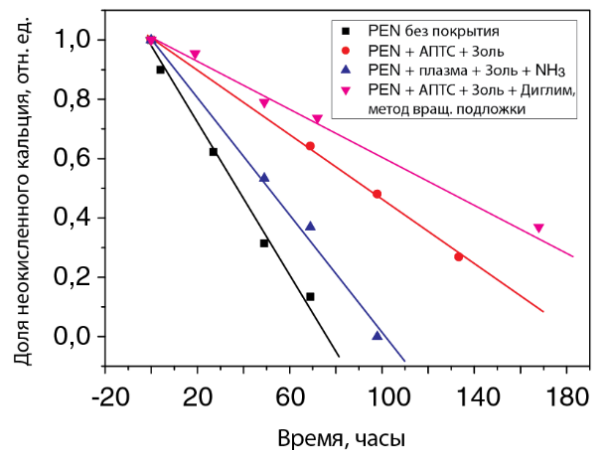


Рисунок 85 – Результаты исследования газопроницаемости покрытий методом оптического кальциевого теста

В таблице 6 приведено сравнение свойств барьерных покрытий на основе силиказолей, полученных различными методами. Стоит отметить, что оба предложенных метода предварительной обработки поверхности (плазма и АПТС) позволили добиться макроскопической однородности поверхности, а также низких значений шероховатости, что позволяет ожидать то них высоких барьерных свойств. При этом метод осаждения из раствора позволяет создать покрытие из отдельных наночастиц размером 50-100 нм вне зависимости от типа предварительной обработки. При последующей сшивке силиказоля аммиаком видимые следы наночастиц исчезают, что свидетельствует о формировании блочного покрытия. При этом 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.

Таблица 6 - Сравнение свойств барьерных покрытий на основе молекулярного силиказоля полученных различным методами

	Тип покрытия	Шероховатость, нм	Макроскопическая однородность покрытия	Размер кластеров, мкм	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	Нет	1 – 5	50-100	-
	ПЭН + плазма + Золь	15	Да	-	50-100	-
	ПЭН + плазма + Золь + NH_3	8	Да	-	-	$4,6 \times 10^{-2}$
	ПЭН + АПТС + Золь	25	Да	0.5-0.7	50-100	$2,5 \times 10^{-2}$
	ПЭН + АПТС + Золь + NH_3	50	Да	1-3	-	-
Метод вращающейся подложки	ПЭН + плазма + Золь	5	Да	-	-	-
	ПЭН + АПТС + Золь	1,8	Да	-	-	-
	ПЭН + АПТС + Золь (<i>диглим</i>)	1,8	Да	-	-	$2,1 \times 10^{-2}$

В случае применения метода вращающейся подложки с различными техниками предварительной обработки следов наночастиц в структуре пленки обнаружено не было. При этом

использование высококипящего растворителя (диглима) позволило достичь высокооднородного покрытия с измеренной газопроницаемостью $2,1 \times 10^{-2}$ г м⁻² день⁻¹. Данное значение близко к величине газопроницаемости для покрытия, нанесенного на слой АПТС. Стоит отметить, что для всех использованных в данной работе методов нанесения и предварительной обработки наблюдались газопроницаемости одного порядка (10^{-2} г м⁻² день⁻¹), а наилучший результат был получен методом вращающейся подложки, который позволил увеличить время полного окисления кальция в 3 раза. Изготовленные барьерные покрытия удовлетворяют требованиям, предъявляемым к барьерным покрытиям для инкапсуляции ОПТ.

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 дисилоксановых 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 способность сопряженного ядра к кристаллизации определяет доменную или однородную 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 аминоксиланов 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 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность:

С.А. Пономаренко и О.В. Борщеву (ИСПМ РАН) за синтез и предоставление для исследований образцов карбосилан-силоксанов с сопряженными и реакционноспособными группами;

С.Н. Чвалуну, М.А. Щербине и А.В. Бакирову (ИСПМ РАН) за предоставление и анализ данных рентгеновского отражения и дифракции для ЛБ монослоев олиготиофенов;

М.Н. Кириковой (ИСПМ РАН) за измерение электромеханических характеристик проводящих серебряных структур;

И.Б. Мешкову (ИСПМ РАН) за предоставление образцов тонких пленок молекулярных силиказолов;

М.Ю. Яблокову (ИСПМ РАН) за изготовление ячеек для оценки газопроницаемости методом кальциевого теста;

Н.М. Сурину (ИСПМ РАН) и А.А. Маннанову (Университет г. Гронинген, Нидерланды) за измерения квантового выхода люминесценции растворов и ЛШ монослоев бисфенилбитиофенов;

В.В. Бруевичу (Физический факультет МГУ) за помощь в проектировании установки для измерения электрических свойств транзисторов;

научному руководителю Е.В. Агиной за поддержку и помощь на всех этапах работы;

а также всему коллективу лаборатории за возможность работать в теплой и дружеской обстановке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Whitesides G. M., Grzybowski B. Self-Assembly at All Scales // *Science*. – 2002. – V. 295, № 5564. – P. 2418-2421.
2. Halley J. D., Winkler D. A. Consistent Concepts of Self-Organization and Self-Assembly // *Complexity*. – 2008. – V. 14, № 2. – P. 10-17.
3. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives* / Lehn J.-M. – VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
4. Kallmann H., Pope M. Bulk Conductivity in Organic Crystals // *Nature*. – 1960. – V. 186, № 4718. – P. 31-33.
5. Kallmann H., Pope M. Positive Hole Injection into Organic Crystals // *The Journal of Chemical Physics*. – 1960. – V. 32, № 1. – P. 300.
6. Tanase C., Meijer E. J., Blom P. W. M., de Leeuw D. M. Local Charge Carrier Mobility in Disordered Organic Field-Effect Transistors // *Organic Electronics*. – 2003. – V. 4, № 1. – P. 33-37.
7. Dinelli F., Murgia M., Levy P., Cavallini M., Biscarini F., de Leeuw D. M. Spatially Correlated Charge Transport in Organic Thin Film Transistors // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92, № 11. – P. 116802
8. Borshchev O. V., Ponomarenko S. A. Self-Assembled Organic Semiconductors for Monolayer Field-Effect Transistors // *Polymer Science, Series C*. – 2014. – V. 56, № 1. – P. 32-46.
9. Kagan C. R. Molecular Monolayers as Semiconducting Channels in Field Effect Transistors // *Unimolecular and Supramolecular Electronics I: Chemistry and Physics Meet at Metal-Molecule Interfaces*. – 2012. – V. 312. – P. 213-237.
10. Weimer P. K. The Tft - a New Thin-Film Transistor // *Proc. I.R.E.* – 1962. № 50. – P. 1462.
11. Horowitz G. Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. – 1998. – V. 10, № 5. – P. 365-377.
12. Dodabalapur A., Torsi L., Katz H. E. Organic Transistors: Two-Dimensional Transport and Improved Electrical Characteristics // *Science*. – 1995. – V. 268, № 5208. – P. 270-1.
13. Пономаренко С. А. Тиофенсодержащие кремнийорганические макромолекулярные системы для органической оптоэлектроники, диссертация д.х.н.; ИСПМ им. Ениколопова РАН, Москва, 2010.
14. Podzorov V., Pudalov V. M., Gershenson M. E. Field-Effect Transistors on Rubrene Single Crystals with Parylene Gate Insulator // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82, № 11. – P. 1739.

15. Horowitz G., Peng X. Z., Fichou D., Garnier F. The Oligothiophene-Based Field-Effect Transistor - How It Works and How to Improve It // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – V. 67, № 1. – P. 528-532.
16. Horowitz G., Hajlaoui R., Bouchriha H., Bourguiga R., Hajlaoui M. The Concept of "Threshold Voltage" in Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. – 1998. – V. 10, № 12. – P. 923-927.
17. Horowitz G., Hajlaoui R., Fichou D., El Kassmi A. Gate Voltage Dependent Mobility of Oligothiophene Field-Effect Transistors // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – V. 85, № 6. – P. 3202-3206.
18. Horowitz G., Hajlaoui R., Delannoy P. Temperature Dependence of the Field-Effect Mobility of Sexithiophene. Determination of the Density of Traps // *Journal de Physique III*. – 1995. – V. 5, № 4. – P. 355-371.
19. Brown A. R., Jarrett C. P., de Leeuw D. M., Matters M. Field-Effect Transistors Made from Solution-Processed Organic Semiconductors // *Synthetic Metals*. – 1997. – V. 88, № 1. – P. 37-55.
20. Horowitz G., Lang P., Mottaghi M., Aubin H. Extracting Parameters from the Current-Voltage Characteristics of Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Functional Materials*. – 2004. – V. 14, № 11. – P. 1069-1074.
21. Mathijssen S. G. J., Smits E. C. P., van Hal P. A., Wondergem H. J., Ponomarenko S. A., Moser A., Resel R., Bobbert P. A., Kemerink M., Janssen R. A. J., de Leeuw D. M. Monolayer Coverage and Channel Length Set the Mobility in Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors // *Nature Nanotechnology*. – 2009. – V. 4, № 10. – P. 674-680.
22. Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Radlik W., Ponomarenko S., Kirchmeyer S., Weber W. High-Mobility Organic Thin-Film Transistors Based on Alpha,Alpha'-Didecyloligothiophenes // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 93, № 5. – P. 2977-2981.
23. Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Ponomarenko S., Kirchmeyer S., Weber W. Relationship between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15, № 11. – P. 917-922.
24. Xia Q., Burkhardt M., Halik M. Oligothiophenes in Organic Thin Film Transistors – Morphology, Stability and Temperature Operation // *Organic Electronics*. – 2008. – V. 9, № 6. – P. 1061-1068.
25. Ebata H., Izawa T., Miyazaki E., Takimiya K., Ikeda M., Kuwabara H., Yui T. Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-B]Benzothiophene (Btbt) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129, № 51. – P. 15732.

26. Pietrangelo A., Patrick B. O., MacLachlan M. J., Wolf M. O. Conjugated Thiophene-Containing Oligoacenes through Photocyclization: Bent Acenedithiophenes and a Thiahelicene // *J Org Chem.* – 2009. – V. 74, № 14. – P. 4918-26.
27. Amin A. Y., Reuter K., Meyer-Friedrichsen T., Halik M. Interface Engineering in High-Performance Low-Voltage Organic Thin-Film Transistors Based on 2,7-Dialkyl-[1]Benzothieno[3,2-B][1]Benzothiophenes // *Langmuir.* – 2011. – V. 27, № 24. – P. 15340-15344.
28. Chung Y., Verploegen E., Vailionis A., Sun Y., Nishi Y., Murmann B., Bao Z. Controlling Electric Dipoles in Nanodielectrics and Its Applications for Enabling Air-Stable N-Channel Organic Transistors // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11, № 3. – P. 1161-5.
29. Amin A. Y., Khassanov A., Reuter K., Meyer-Friedrichsen T., Halik M. Low-Voltage Organic Field Effect Transistors with a 2-Tridecyl[1]Benzothieno[3,2-B][1]Benzothiophene Semiconductor Layer // *Journal of the American Chemical Society.* – 2012. – V. 134, № 40. – P. 16548-16550.
30. Minemawari H., Yamada T., Matsui H., Tsutsumi J., Haas S., Chiba R., Kumai R., Hasegawa T. Inkjet Printing of Single-Crystal Films // *Nature.* – 2011. – V. 475, № 7356. – P. 364-367.
31. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials.* / Pope M., Swenberg C. E., Pope M. – 2nd изд. – New York: Oxford University Press, 1999. – Т. #56: Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. – XXIX, 1328 p. c.
32. Faltermeier D., Gompf B., Dressel M., Tripathi A. K., Pflaum J. Optical Properties of Pentacene Thin Films and Single Crystals // *Physical Review B.* – 2006. – V. 74, № 12.
33. Yumusak C., Abbas M., Sariciftci N. S. Optical and Electrical Properties of Electrochemically Doped Organic Field Effect Transistors // *J Lumin.* – 2013. – V. 134, № 1-2. – P. 107-112.
34. Zaumseil J., Friend R. H., Sirringhaus H. Spatial Control of the Recombination Zone in an Ambipolar Light-Emitting Organic Transistor // *Nature Materials.* – 2005. – V. 5, № 1. – P. 69-74.
35. Capelli R., Toffanin S., Generali G., Usta H., Facchetti A., Muccini M. Organic Light-Emitting Transistors with an Efficiency That Outperforms the Equivalent Light-Emitting Diodes // *Nat Mater.* – 2010. – V. 9, № 6. – P. 496-503.
36. Yap B. K., Xia R., Campoy-Quiles M., Stavrinou P. N., Bradley D. D. Simultaneous Optimization of Charge-Carrier Mobility and Optical Gain in Semiconducting Polymer Films // *Nat Mater.* – 2008. – V. 7, № 5. – P. 376-80.
37. Cicoira F., Santato C. Organic Light Emitting Field Effect Transistors: Advances and Perspectives // *Advanced Functional Materials.* – 2007. – V. 17, № 17. – P. 3421-3434.
38. Bisri S. Z., Takenobu T., Yomogida Y., Shimotani H., Yamao T., Hotta S., Iwasa Y. High Mobility and Luminescent Efficiency in Organic Single-Crystal Light-Emitting Transistors // *Advanced Functional Materials.* – 2009. – V. 19, № 11. – P. 1728-1735.

39. Zaumseil J., Donley C. L., Kim J. S., Friend R. H., Sirringhaus H. Efficient Top-Gate, Ambipolar, Light-Emitting Field-Effect Transistors Based on a Green-Light-Emitting Polyfluorene // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18, № 20. – P. 2708-2712.
40. Yamao T., Shimizu Y., Terasaki K., Hotta S. Organic Light-Emitting Field-Effect Transistors Operated by Alternating-Current Gate Voltages // *Advanced Materials*. – 2008. – V. 20, № 21. – P. 4109-4112.
41. Smits E. C. P., Mathijssen S. G. J., van Hal P. A., Setayesh S., Geuns T. C. T., Mutsaers K. A. H. A., Cantatore E., Wondergem H. J., Werzer O., Resel R., Kemerink M., Kirchmeyer S., Muzafarov A. M., Ponomarenko S. A., de Boer B., Blom P. W. M., de Leeuw D. M. Bottom-up Organic Integrated Circuits // *Nature*. – 2008. – V. 455, № 7215. – P. 956-959.
42. Novak M., Ebel A., Meyer-Friedrichsen T., Jedaa A., Vieweg B. F., Yang G. A., Voitchovsky K., Stellacci F., Spiecker E., Hitsch A., Halik M. Low-Voltage P- and N-Type Organic Self-Assembled Monolayer Field Effect Transistors // *Nano Letters*. – 2011. – V. 11, № 1. – P. 156-159.
43. Ringk A., Li X. R., Gholamrezaie F., Smits E. C. P., Neuhold A., Moser A., Van der Marel C., Gelinck G. H., Resel R., de Leeuw D. M., Strohrriegl P. N-Type Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors and Complementary Inverters // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – V. 23, № 16. – P. 2016-2023.
44. Bigelow W. C., Pickett D. L., W.A. Z. // *Journal of Colloid Interface Science*. – 1946. – V. 1, № 6. – P. 513.
45. Polymeropoulos E. E., Sagiv J. Electrical-Conduction through Adsorbed Monolayers // *Journal of Chemical Physics*. – 1978. – V. 69, № 5. – P. 1836-1847.
46. Sagiv J. Organized Monolayers by Adsorption .1. Formation and Structure of Oleophobic Mixed Monolayers on Solid-Surfaces // *Journal of the American Chemical Society*. – 1980. – V. 102, № 1. – P. 92-98.
47. Tulevski G. S., Miao Q., Fukuto M., Abram R., Ocko B., Pindak R., Steigerwald M. L., Kagan C. R., Nuckolls C. Attaching Organic Semiconductors to Gate Oxides: In Situ Assembly of Monolayer Field Effect Transistors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – V. 126, № 46. – P. 15048-15050.
48. Mottaghi M., Lang P., Rodriguez F., Rumyantseva A., Yassar A., Horowitz G., Lenfant S., Tondelier D., Vuillaume D. Low-Operating-Voltage Organic Transistors Made of Bifunctional Self-Assembled Monolayers // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – V. 17, № 4. – P. 597-604.
49. Ponomarenko S. A., Borshchev O. V., Meyer-Friedrichsen T., Pleshkova A. P., Setayesh S., Smits E. C. P., Mathijssen S. G. J., de Leeuw D. M., Kirchmeyer S., Muzafarov A. M. Synthesis of

- Monochlorosilyl Derivatives of Dialkyloligothiophenes for Self-Assembling Monolayer Field-Effect Transistors // *Organometallics*. – 2010. – V. 29, № 19. – P. 4213-4226.
50. Gelinck G., Heremans P., Nomoto K., Anthopoulos T. D. Organic Transistors in Optical Displays and Microelectronic Applications // *Adv Mater*. – 2010. – V. 22, № 34. – P. 3778-98.
 51. Schmaltz T., Amin A. Y., Khassanov A., Meyer-Friedrichsen T., Steinruck H. G., Magerl A., Segura J. J., Voitchovsky K., Stellacci F., Halik M. Low-Voltage Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors on Flexible Substrates // *Advanced Materials*. – 2013. – V. 25, № 32. – P. 4511-4514.
 52. Gholamrezaie F., Mathijssen S. G. J., Smits E. C. P., Geuns T. C. T., van Hal P. A., Ponomarenko S. A., Flesch H. G., Resel R., Cantatore E., Blom P. W. M., de Leeuw D. M. Ordered Semiconducting Self-Assembled Monolayers on Polymeric Surfaces Utilized in Organic Integrated Circuits // *Nano Letters*. – 2010. – V. 10, № 6. – P. 1998-2002.
 53. Andringa A. M., Spijkman M. J., Smits E. C. P., Mathijssen S. G. J., van Hal P. A., Setayesh S., Willard N. P., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Blom P. W. M., de Leeuw D. M. Gas Sensing with Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors // *Organic Electronics*. – 2010. – V. 11, № 5. – P. 895-898.
 54. Marinelli F., Dell'Aquila A., Torsi L., Tey J., Suranna G. P., Mastroianni P., Romanazzi G., Nobile C. F., Mhaisalkar S. G., Cioffi N., Palmisano F. An Organic Field Effect Transistor as a Selective Nox Sensor Operated at Room Temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V. 140, № 2. – P. 445-450.
 55. Flesch H. G., Mathijssen S. G. J., Gholamrezaie F., Moser A., Neuhold A., Novak J., Ponomarenko S. A., Shen Q., Teichert C., Hlawacek G., Puschnig P., Ambrosch-Draxl C., Resel R., de Leeuw D. M. Microstructure and Phase Behavior of a Quinquethiophene-Based Self-Assembled Monolayer as a Function of Temperature // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115, № 46. – P. 22925-22930.
 56. Agina E. V., Usov I. A., Borshchev O. V., Wang J., Mourran A., Shcherbina M. A., Bakirov A. V., Grigorian S., Moller M., Chvalun S. N., Ponomarenko S. A. Formation of Self-Assembled Organosilicon-Functionalized Quinquethiophene Monolayers by Fast Processing Techniques // *Langmuir*. – 2012. – V. 28, № 46. – P. 16186-95.
 57. Casalini S., Bortolotti C. A., Leonardi F., Biscarini F. Self-Assembled Monolayers in Organic Electronics // *Chem Soc Rev*. – 2016.10.1039/c6cs00509h.
 58. Mathijssen S. G. J., Kemerink M., Sharma A., Cölle M., Bobbert P. A., Janssen R. A. J., de Leeuw D. M. Charge Trapping at the Dielectric of Organic Transistors Visualized in Real Time and Space // *Advanced Materials*. – 2008. – V. 20, № 5. – P. 975-979.

59. Gholamrezaie F., Andringa A. M., Roelofs W. S. C., Neuhold A., Kemerink M., Blom P. W. M., de Leeuw D. M. Charge Trapping by Self-Assembled Monolayers as the Origin of the Threshold Voltage Shift in Organic Field-Effect Transistors // *Small*. – 2012. – V. 8, № 2. – P. 241-245.
60. Chua L. L., Zaumseil J., Chang J. F., Ou E. C. W., Ho P. K. H., Sirringhaus H., Friend R. H. General Observation of N-Type Field-Effect Behaviour in Organic Semiconductors // *Nature*. – 2005. – V. 434, № 7030. – P. 194-199.
61. Bolsée J.-C., Manca J. Effects of Hole and Electron Trapping on Organic Field-Effect Transistor Transfer Characteristic // *Synthetic Metals*. – 2011. – V. 161, № 9-10. – P. 789-793.
62. Tanida S., Noda K., Kawabata H., Matsushige K. Investigation of Electron Trapping Behavior in N-Channel Organic Thin-Film Transistors with Ultrathin Polymer Passivation on SiO₂ Gate Insulator // *Synthetic Metals*. – 2010. – V. 160, № 13-14. – P. 1574-1578.
63. Mathijssen S. G., Spijkman M. J., Andringa A. M., van Hal P. A., McCulloch I., Kemerink M., Janssen R. A., de Leeuw D. M. Revealing Buried Interfaces to Understand the Origins of Threshold Voltage Shifts in Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22, № 45. – P. 5105-9.
64. Yingjie Zhang D. Z. a. M. S. Charge Trapping States at the SiO₂–Oligothiophene Monolayer Interface in Field Effect Transistors Studied by Kelvin Probe Force Microscopy // *ASC NANO*. – 2013. – V. 7, № 9. – P. 8258–8265.
65. Lang P., Mottaghi D., Lacaze P.-C. On the Relationship between the Structure of Self-Assembled Carboxylic Acid Monolayers on Alumina and the Organization and Electrical Properties of a Pentacene Thin Film // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 365. – P. 364-375.
66. Zhou Y. H., Fuentes-Hernandez C., Shim J., Meyer J., Giordano A. J., Li H., Winget P., Papadopoulos T., Cheun H., Kim J., Fenoll M., Dindar A., Haske W., Najafabadi E., Khan T. M., Sojoudi H., Barlow S., Graham S., Bredas J. L., Marder S. R., Kahn A., Kippelen B. A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics // *Science*. – 2012. – V. 336, № 6079. – P. 327-332.
67. Klauk H., Zschieschang U., Pflaum J., Halik M. Ultralow-Power Organic Complementary Circuits // *Nature*. – 2007. – V. 445, № 7129. – P. 745-748.
68. Tsurumi J., Amin A. Y., Okamoto T., Mitsui C., Takimiya K., Matsui H., Halik M., Takeya J. Solution-Processed Single-Crystalline Organic Transistors on Patterned Ultrathin Gate Insulators // *Organic Electronics*. – 2014. – V. 15, № 6. – P. 1184-1188.
69. Ante F., Kalblein D., Zaki T., Zschieschang U., Takimiya K., Ikeda M., Sekitani T., Someya T., Burghartz J. N., Kern K., Klauk H. Contact Resistance and Megahertz Operation of Aggressively Scaled Organic Transistors // *Small*. – 2012. – V. 8, № 1. – P. 73-9.

70. Salinas M., Jager C. M., Amin A. Y., Dral P. O., Meyer-Friedrichsen T., Hirsch A., Clark T., Halik M. The Relationship between Threshold Voltage and Dipolar Character of Self-Assembled Monolayers in Organic Thin-Film Transistors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134, № 30. – P. 12648-12652.
71. Schießl S. P., Gannott F., Etschel S. H., Schweiger M., Grünler S., Halik M., Zaumseil J. Self-Assembled Monolayer Dielectrics for Low-Voltage Carbon Nanotube Transistors with Controlled Network Density // *Advanced Materials Interfaces*. – 2016. – V. 3, № 18. – P. 1600215.
72. de Pauli M., Zschieschang U., Barcelos I. D., Klauk H., Malachias A. Tailoring the Dielectric Layer Structure for Enhanced Carrier Mobility in Organic Transistors: The Use of Hybrid Inorganic/Organic Multilayer Dielectrics // *Advanced Electronic Materials*. – 2016. – V. 2, № 5. – P. 1500402.
73. Ramanath G., Cui G., Ganesan P. G., Guo X., Ellis A. V., Stukowski M., Vijayamohanan K., Doppelt P., Lane M. Self-Assembled Subnanolayers as Interfacial Adhesion Enhancers and Diffusion Barriers for Integrated Circuits // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 83, № 2. – P. 383-385.
74. Li P. Y., Yang F., Li X. C., He C. L., Su W., Chen J. H., Huo L. N., Chen R., Lu C. S., Liang L. F. Site-Selective Metallization of Polymeric Substrates by the Hyperbranched Polymer Templates // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 280. – P. 164-170.
75. Kang Z. X., Mori K., Oishi Y. Surface Modification of Magnesium Alloys Using Triazine Dithiols // *Surface & Coatings Technology*. – 2005. – V. 195, № 2-3. – P. 162-167.
76. Chen D., Zhang Y., Bessho T., Kudo T., Sang J., Hirahara H., Mori K., Kang Z. Formation of Reflective and Conductive Silver Film on Abs Surface Via Covalent Grafting and Solution Spray // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 349. – P. 503-509.
77. Chen D., Zhang Y., Bessho T., Sang J., Hirahara H., Mori K., Kang Z. Layer by Layer Electroless Deposition: An Efficient Route for Preparing Adhesion-Enhanced Metallic Coatings on Plastic Surfaces // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 303. – P. 100-108.
78. Bobbert P. A., Sharma A., Mathijssen S. G. J., Kemerink M., de Leeuw D. M. Operational Stability of Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24, № 9. – P. 1146-1158.
79. Sirringhaus H. Reliability of Organic Field-Effect Transistors // *Advanced Materials*. – 2009. – V. 21, № 38-39. – P. 3859-3873.
80. Burrows P. E., Bulovic V., Forrest S. R., Sapochak L. S., Mccarty D. M., Thompson M. E. Reliability and Degradation of Organic Light-Emitting Devices // *Applied Physics Letters*. – 1994. – V. 65, № 23. – P. 2922-2924.

81. Torsi L., Dodabalapur A., Cioffi N., Sabbatini L., Zambonin P. G. Nteda Organic Thin-Film-Transistor as Humidity Sensor: Weaknesses and Strengths // *Sensors and Actuators B-Chemical*. – 2001. – V. 77, № 1-2. – P. 7-11.
82. Kim L. H., Kim K., Park S., Jeong Y. J., Kim H., Chung D. S., Kim S. H., Park C. E. Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminate Thin Film Encapsulation for Organic Thin Film Transistors Via Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2014. – V. 6, № 9. – P. 6731-8.
83. deLeeuw D. M., Simenon M. M. J., Brown A. R., Einerhand R. E. F. Stability of N-Type Doped Conducting Polymers and Consequences for Polymeric Microelectronic Devices // *Synthetic Metals*. – 1997. – V. 87, № 1. – P. 53-59.
84. Anthopoulos T. D., Anyfantis G. C., Papavassiliou G. C., de Leeuw D. M. Air-Stable Ambipolar Organic Transistors // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 90, № 12.
85. Katz H. E., Laquindanum J. G., Lovinger A. J. Synthesis, Solubility, and Field-Effect Mobility of Elongated and Oxa-Substituted Alpha,Omega-Dialkyl Thiophene Oligomers. Extension of "Polar Intermediate" Synthetic Strategy and Solution Deposition on Transistor Substrates // *Chemistry of Materials*. – 1998. – V. 10, № 2. – P. 633-638.
86. Katz H. E., Johnson J., Lovinger A. J., Li W. J. Naphthalenetetracarboxylic Diimide-Based N-Channel Transistor Semiconductors: Structural Variation and Thiol-Enhanced Gold Contacts // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – V. 122, № 32. – P. 7787-7792.
87. Yu D., Yang Y. Q., Chen Z., Tao Y., Liu Y. F. Recent Progress on Thin-Film Encapsulation Technologies for Organic Electronic Devices // *Optics Communications*. – 2016. – V. 362. – P. 43-49.
88. Diaz B., Harkonen E., Swiatowska J., Maurice V., Seyeux A., Marcus P., Ritala M. Low-Temperature Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ Thin Coatings for Corrosion Protection of Steel: Surface and Electrochemical Analysis // *Corrosion Science*. – 2011. – V. 53, № 6. – P. 2168-2175.
89. Spee D. A., Rath J. K., Schropp R. E. I. Using Hot Wire and Initiated Chemical Vapor Deposition for Gas Barrier Thin Film Encapsulation // *Thin Solid Films*. – 2015. – V. 575. – P. 67-71.
90. Perrotta A., Garcia S. J., Michels J. J., Andringa A. M., Creatore M. Analysis of Nanoporosity in Moisture Permeation Barrier Layers by Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Acs Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – V. 7, № 29. – P. 15968-15977.
91. Roberts A. P., Henry B. M., Sutton A. P., Grovenor C. R. M., Briggs G. A. D., Miyamoto T., Kano A., Tsukahara Y., Yanaka M. Gas Permeation in Silicon-Oxide/Polymer (SiO_x/Pet) Barrier Films: Role of the Oxide Lattice, Nano-Defects and Macro-Defects // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – V. 208, № 1-2. – P. 75-88.

92. Jung H., Lim T., Choi Y., Yi M., Won J., Pyo S. Lifetime Enhancement of Organic Thin-Film Transistors Protected with Organic Layer // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92, № 16. – P. 163504.
93. Gollner M., Huth M., Nickel B. Pentacene Thin-Film Transistors Encapsulated by a Thin Alkane Layer Operated in an Aqueous Ionic Environment // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22, № 39. – P. 4350-.
94. Mittal, V. *Encapsulation Nanotechnologies* / V. Mittal - Wiley, 2013.
95. Weaver M. S., Michalski L. A., Rajan K., Rothman M. A., Silvernail J. A., Brown J. J., Burrows P. E., Graff G. L., Gross M. E., Martin P. M., Hall M., Mast E., Bonham C., Bennett W., Zumhoff M. Organic Light-Emitting Devices with Extended Operating Lifetimes on Plastic Substrates // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81, № 16. – P. 2929-2931.
96. Graff G. L., Williford R. E., Burrows P. E. Mechanisms of Vapor Permeation through Multilayer Barrier Films: Lag Time Versus Equilibrium Permeation // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 96, № 4. – P. 1840-1849.
97. Seol Y. G., Heo W., Park J. S., Lee N. E., Lee D. K., Kim Y. J. Improvement of Mechanical and Electrical Stability of Flexible Organic Field-Effect Transistors by Multistack Hybrid Encapsulation // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2011. – V. 158, № 9. – P. H931-H936.
98. Charton C., Schiller N., Fahland M., Hollander A., Wedel A., Noller K. Development of High Barrier Films on Flexible Polymer Substrates // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 502, № 1-2. – P. 99-103.
99. Li D. W., Borkent E. J., Nortrup R., Moon H., Katz H., Bao Z. N. Humidity Effect on Electrical Performance of Organic Thin-Film Transistors // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86, № 4.
100. Il Jo C., Ko J., Yin Z., Kim Y. J., Kim Y. S. Solvent-Free and Highly Transparent SiO₂ Nanoparticle-Polymer Composite with an Enhanced Moisture Barrier Property // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – V. 55, № 35. – P. 9433-9439.
101. Музафаров А.М., Казакова В.В., Мякушев В.Д., Озерин А.Н., Озерина Л.А. Молекулярные силиказоли новая форма кремнезема и способ их получения / Патент РФ № 2140393, 27.10.1999.
102. Программа для ЭВМ «ProbeStation» // А. С. Сизов / Свид. № 2016610108, дата регистрации 11 января 2016 г.
103. Seguin C., McLachlan J. M., Norton P. R., Lagugne-Labarthe F. Surface Modification of Poly(Dimethylsiloxane) for Microfluidic Assay Applications // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256, № 8. – P. 2524-2531.

104. High Resolution Xps of Organic Polymers: The Scienta Esca300 Database (Beamson, G.; Briggs, D.) // *Journal of Chemical Education*. – 1993. – V. 70, № 1. – P. A25.
105. Shumilkina E. A., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Surin N. M., Pleshkova A. P., Muzafarov A. M. Synthesis and Optical Properties of Linear and Branched Bithienylsilanes // *Mendeleev Communications*. – 2007. – V. 17, № 1. – P. 34-36.
106. Kazantsev M. S., Frantseva E. S., Kudriashova L. G., Konstantinov V. G., Mannanov A. A., Rybalova T. V., Karpova E. V., Shundrina I. K., Kamaev G. N., Pshenichnikov M. S., Mostovich E. A., Paraschuk D. Y. Highly-Emissive Solution-Grown Furan/Phenylene Co-Oligomer Single Crystals // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6, № 95. – P. 92325-92329.
107. Wu S. Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion // *The Journal of Adhesion*. – 1973. – V. 5, № 1. – P. 39-55.
108. Higgs D. J., Young M. J., Bertrand J. A., George S. M. Oxidation Kinetics of Calcium Films by Water Vapor and Their Effect on Water Vapor Transmission Rate Measurements // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118, № 50. – P. 29322-29332.
109. Anokhin D. V., Defaux M., Mourran A., Moeller M., Luponosov Y. N., Borshchev O. V., Bakirov A. V., Shcherbina M. A., Chvalun S. N., Meyer-Friedrichsen T., Elschner A., Kirchmeyer S., Ponomarenko S. A., Ivanov D. A. Effect of Molecular Structure of Alpha,Alpha '-Dialkylquaterthiophenes and Their Organosilicon Multipods on Ordering, Phase Behavior, and Charge Carrier Mobility // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116, № 43. – P. 22727-22736.
110. Borshchev O. V., Sizov A. S., Agina E. V., Bessonov A. A., Ponomarenko S. A. Synthesis of Organosilicon Derivatives of [1]Benzothieno[3,2-B][1]-Benzothiophene for Efficient Monolayer Langmuir-Blodgett Organic Field Effect Transistors // *Chem Commun (Camb)*. – 2017. – V. 53, № 5. – P. 885-888.
111. Agina E. V., Mannanov A. A., Sizov A. S., Vechter O., Borshchev O. V., Bakirov A. V., Shcherbina M. A., Chvalun S. N., Konstantinov V. G., Bruevich V. V., Kozlov O. V., Pshenichnikov M. S., Paraschuk D. Y., Ponomarenko S. A. Luminescent Organic Semiconducting Langmuir Monolayers // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2017. – V. 9, № 21. – P. 18078-18086.
112. Воронина Н. В., Мешков И. Б., Мякушев В. Д., Демченко Н. В., Лаптинская Т. В., Музафаров А. М. Синтез и исследование свойств гибридных наночастиц «Неорганическое ядро – органическая оболочка» // *Российские нанотехнологии*. – 2008. – Т. 3, № 5-6. – С. 77-85.
113. Lee B., Chen Y., Fu D., Yi H. T., Czelen K., Najafov H., Podzorov V. Trap Healing and Ultralow-Noise Hall Effect at the Surface of Organic Semiconductors // *Nature Materials*. – 2013. – V. 12, № 12. – P. 1125-1129.

114. Brondijk J. J., Torricelli F., Smits E. C. P., Blom P. W. M., de Leeuw D. M. Gate-Bias Assisted Charge Injection in Organic Field-Effect Transistors // *Organic Electronics*. – 2012. – V. 13, № 9. – P. 1526-1531.
115. Liu H. Y., Wu Y. S., Wang Z. H., Fu H. B. High Performance Langmuir-Schaeffer Film Transistors Based on Air Stable N-Type Diperylene Bisimide // *Organic Electronics*. – 2013. – V. 14, № 10. – P. 2610-2616.
116. Ahmed R., Simbrunner C., Schwabegger G., Baig M. A., Sitter H. Air Stability of C-60 Based N-Type Ofets // *Synthetic Metals*. – 2014. – V. 188. – P. 136-139.
117. Kreyes A., Ellinger S., Landfester K., Defaux M., Ivanov D. A., Elschner A., Meyer-Friedrichsen T., Ziener U. Fine Tuning of Solid-State Properties of Septithiophenes by Tailoring the Substituents // *Chemistry of Materials*. – 2010. – V. 22, № 6. – P. 2079-2092.
118. Defaux M., Gholamrezaie F., Wang J. B., Kreyes A., Ziener U., Anokhin D. V., Ivanov D. A., Moser A., Neuhold A., Salzmann I., Resel R., de Leeuw D. M., Meskers S. C. J., Moeller M., Mourran A. Solution-Processable Septithiophene Monolayer Transistor // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24, № 7. – P. 973-978.
119. Andringa A. M., Piliago C., Katsouras I., Blom P. W. M., de Leeuw D. M. No₂ Detection and Real-Time Sensing with Field-Effect Transistors // *Chemistry of Materials*. – 2014. – V. 26, № 1. – P. 773-785.
120. Andringa A. M., Smits E. C. P., Klootwijk J. H., de Leeuw D. M. Real-Time No₂ Detection at Ppb Level with ZnO Field-Effect Transistors // *Sensors and Actuators B-Chemical*. – 2013. – V. 181. – P. 668-673.
121. Smithson C. S., Ljubic D., Wu Y., Zhu S. Rapid Uv-a Photo Detection Using a Btbt Organic Thin-Film Transistor Enhanced by a 1,5-Dichloro-9,10-Dintiro-Anthracene Acceptor // *Organic Electronics*. – 2016. – V. 37. – P. 42-46.
122. Maruyama K., Sawabe K., Sakanoue T., Li J. P., Takahashi W., Hotta S., Iwasa Y., Takenobu T. Ambipolar Light-Emitting Organic Single-Crystal Transistors with a Grating Resonator // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5.
123. Hotta S., Yamao T. The Thiophene/Phenylene Co-Oligomers: Exotic Molecular Semiconductors Integrating High-Performance Electronic and Optical Functionalities // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21, № 5. – P. 1295-1304.
124. Samuelsen E. J., Mardalen J. Structure of Polythiophenes, In: *Handbook of Conductive Molecules and Polymers: Vol.3 Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties, Chapter 2.* / Nalwa H. S. John Wiley and Sons, 1997.

125. Biswal H. S. Hydrogen Bonds Involving Sulfur: New Insights from Ab Initio Calculations and Gas Phase Laser Spectroscopy // – 2015.10.1007/978-3-319-14163-3_2. – P. 15-45.
126. Полинская М. С. Синтез и свойства новых олиготиофенсодержащих структур различной длины сопряжения и степени разветвленности, диссертация к.х.н.; ИСПМ им. Ениколопова РАН, Москва, 2016.
127. Sizov A. S., Anisimov D. S., Agina E. V., Borshchev O. V., Bakirov A. V., Shcherbina M. A., Grigorian S., Bruevich V. V., Chvalun S. N., Paraschuk D. Y., Ponomarenko S. A. Easily Processable Highly Ordered Langmuir-Blodgett Films of Quaterthiophene Disiloxane Dimer for Monolayer Organic Field-Effect Transistors // *Langmuir*. – 2014. – V. 30, № 50. – P. 15327-34.
128. Yuan Y. B., Giri G., Ayzner A. L., Zoombelt A. P., Mannsfeld S. C. B., Chen J. H., Nordlund D., Toney M. F., Huang J. S., Bao Z. N. Ultra-High Mobility Transparent Organic Thin Film Transistors Grown by an Off-Centre Spin-Coating Method // *Nature Communications*. – 2014. – V. 5.
129. Jahinuzzaman S. M., Sultana A., Sakariya K., Servati P., Nathan A. Threshold Voltage Instability of Amorphous Silicon Thin-Film Transistors under Constant Current Stress // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87, № 2. – P. 023502.
130. Jin M. H., Li S. S., Wang J., Liao M. Y., Zhao Y. Controllable Fabrication of Organosilane Nano-Architected Surfaces with Tunable Wettability // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258, № 19. – P. 7552-7555.
131. Lee Y. I., Choa Y. H. Adhesion Enhancement of Ink-Jet Printed Conductive Copper Patterns on a Flexible Substrate // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, № 25. – P. 12517-12522.
132. Chaudhury M. K., Whitesides G. M. Direct Measurement of Interfacial Interactions between Semispherical Lenses and Flat Sheets of Poly(Dimethylsiloxane) and Their Chemical Derivatives // *Langmuir*. – 1991. – V. 7, № 5. – P. 1013-1025.
133. Wang Y., Kanjanaboos P., Barry E., McBride S., Lin X. M., Jaeger H. M. Fracture and Failure of Nanoparticle Monolayers and Multilayers // *Nano Lett*. – 2014. – V. 14, № 2. – P. 826-30.