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

На правах рукописи

ТРУЛЬ АСКОЛЬД АЛЬБЕРТОВИЧ

ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ С ПОМОЩЬЮ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

д.х.н. Агина Е.В.

Научный консультант

член-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А.

Москва 2020 г.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИС	ПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ 4
ВВЕДЕНИЕ.	
ГЛАВА 1. ЛИ	ТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
1.1.	Тонкопленочные органические полевые транзисторы: архитектура, принцип
работы, мет	годы изготовления и материалы для создания 13
1.1.1.	Основные сведения об органических полевых транзисторах 13
1.1.2.	Принцип работы органических полевых транзисторов 16
1.1.3.	Методы изготовления тонкопленочных (монослойных) органических полевых
транзисторов	
1.1.4.	Влияние материала электродов на электрические характеристики устройств 25
1.1.5.	Влияние материала диэлектрика на электрические характеристики устройств 30
1.1.6.	Выбор полупроводниковых материалов для создания органических полевых
транзисторов	
1.2.	Газовые сенсоры на основе органических полевых транзисторов 45
1.2.1.	Органические полевые транзисторы как перспективные сенсорные устройства 45
1.2.2.	Основные характеристики сенсорного устройства 48
1.2.3.	Газовые сенсоры на основе органических полевых транзисторов 52
1.2.4.	Влияние определяемых газов на ключевые параметры органических полевых
транзисторов	
1.2.5.	Газовые сенсоры на основе печатных органических полевых транзисторов 65
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	
ГЛАВА 2. ЭК	СПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
2.1.	Использованные материалы и растворители 78
2.2.	Методики изготовления тонких пленок и ОПТ на их основе
2.2.1.	Методика изготовления тонких полупроводниковых слоев на основе
тиофенсодержащих олигомеров 79	
2.2.2.	Методика изготовления ОПТ на кремниевых подложках 80
2.2.3.	Методика изготовления печатных полимерных ОПТ 81

2.3. Методики измерения электрических и газочувствительных свойств тонких	
полупроводниковых пленок	
2.3.1. Методика измерения электрических свойств ОПТ	
2.3.2. Методика создания газовых смесей с контролируемым составом	
2.3.3. Методики измерения газочувствительных свойств ОПТ	
2.4. Инструментальные методы исследования	
2.4.1. Методы исследования морфологии тонких полупроводниковых пленок 86	
2.4.2. Рентгеноструктурный анализ тонких полупроводниковых пленок	
ГЛАВА З. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1. Полупроводниковые слои силоксановых димеров бензотиенобензотиофена 88	
3.1.1. Изготовление полупроводниковых слоев, их морфология и структура	
3.1.2. Электрические свойства ОПТ на основе димеров бензотиенобензотиофена 100	
3.2. Сенсорные свойства монослойных ОПТ Ленгмюра-Шеффера на основе	
силоксановых димеров бензотиенобензотиофена108	
3.2.1. Электрические свойства ОПТ Ленгмюра-Шеффера в присутствии малых	
концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота 109	
3.2.2. Портативный газоанализатор	
3.2.3. Механизм взаимодействия токсичных газов с полупроводниковым	
ЛШ монослоем	
3.3. Сенсорные свойства печатных полимерных ОПТ 127	
3.3.1. Печатные полимерные ОПТ и их свойства при нормальных условиях 128	
3.3.2. Электрические свойства печатных ОПТ в присутствии малых концентраций	
аммиака, сероводорода и диоксида азота129	
ВЫВОДЫ 135	
БЛАГОДАРНОСТИ136	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ137	

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- АСМ атомно силовая микроскопия
- БЦБ дивинилтетраметилдисилоксан-бис(бензоциклобутан)
- ВАХ вольт-амперная характеристика
- ВЗМО высшая занятая молекулярная орбиталь
- ГДА 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевый ангидрид
- ГМДС гексаметилдисилазан
- ЛБ метод Ленгмюра-Блоджетт
- ЛШ метод Ленгмюра-Шеффера
- МВП метод вращающейся подложки
- МОП-транзистор «металл-оксид-полупроводник» транзистор
- НСМО низшая свободная молекулярная орбиталь
- ОДМС октилдиметилхлорсилан
- ОДТХС октадецилтрихлорсилан
- ОПТ органический полевой транзистор
- ОТС октилтрихлорсилан
- $\Pi B\Phi$ поливинилфенол
- ПД предел детектирования
- ПДК предельно допустимая концентрация
- ПДМС полидиметилсилоксан
- ПЗГТ поли (3-гексилтиофен)
- ПКО предел количественного определения
- ПММА полиметилметакрилат
- ПОМ поляризационная оптическая микроскопия
- ПС полистирол
- ПСФДТБТ поли[2,7-(3',6'-диоктилокси)-9,9'-спиробифлуорен-алт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-5',6'-
- диоктилокси-2',1',3'-бензотиадиазол)]
- ПЭН полиэтиленнафталат
- ПЭТ полиэтилентерефталат
- ССМ самособирающийся монослой
- ТПТ тонкопленочный транзистор
- ЦВА цикловольтамперометрия
- А-174 3-(триметоксисилил)метакрилат
- ВТВТ [1]бензотиено[3,2-В][1]бензотиофен

ВТВТ-С12-РА – 12-(бензо[b]бензо[4,5]тиено[2,3-d]тиофен-2-ил)додецил)] фосфорная кислота

С₁₄-РА – тетрадецилфосфорная кислота

DPP-DTT – поли[2,5-(2-октилдодецил)-3,6-дикетопирролопиррол-алт-5,5-(2,5-ди(тиен-2-ил)тиено [3,2-b]тиофен)]

F₁₅C₁₈-PA – 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18Н-пентадецилфтороктадецилфосфорная кислота

DPPT-TT – поли[[2,5-бис(2-октилдодецил)-2,3,5,6-тетрагидро-3,6-диоксопирроло[3,4-с]пиррол-1,4-диил]-алт-[[2,2'-(2,5-тиофен)бис-тиено(3,2-b)тиофен]-5,5'-диил]]

HS-C₁₂-PA – меркаптододецилфосфорная кислота

P(NDI2OD-T2) – поли([N , N '-бис(2-октилдодецил)-нафталин-1,4,5,8-бис(дикарбоксимид)-2,6диил]-алт-5,5'-(2,2'-битиофен))

SiDPP-SeTh – поли[(3,6-бис(тиофен-2-ил)-2,5-бис(6-(дидодецил(метил)силил)гексил)-2,5дигидропирроло[3,4-с]пиррол-1,4-дион-селенофенол[3,2-b]тиофен-2,5-диил)]

29DPP-SeTh – поли[(3,6-бис(тиофен-2-ил)-2,5-бис(7-децилнонадецил)-2,5-дигидропирроло[3,4с]пиррол-1,4-дион-селенофенол[3,2-b]тиофен-2,5-диил)]

введение

Актуальность проблемы. Согласно статистике Web of Science, в последние 10 лет каждый год публикуется более 1000 статей, посвященных органическим полевым транзисторам (ОПТ) – устройствам на основе органических полупроводников, как правило, олигомеров или полимеров. По сравнению с традиционными неорганическими полевыми транзисторами ОПТ обладают рядом преимуществ, обусловленных широким выбором материалов для их создания, низкой стоимостью за счет использования недорогих и масштабируемых технологий изготовления, возможностью получать гибкие и прозрачные устройства. В то же время химическое, оптическое или механическое воздействие на ОПТ, особенно на монослойные устройства, часто приводит к значительному изменению их электрических свойств, что обычно рассматривают как принципиальный недостаток устройств органической электроники. С другой стороны, высокая чувствительность к внешним воздействиям позволяет применять ОПТ в качестве газовых фотодетекторов, датчиков давления. В частности, была продемонстрирована сенсоров, возможность использования монослойных ОПТ в качестве сверхчувствительных (до 50 млрд.-1 долей) газовых сенсоров на оксид азота (II) [1]. Следует отметить, что проблема определения сверхмалых концентраций многих низкомолекулярных газов актуальна не только с научной, но и с практической точки зрения, в частности, для выявления маркеров ряда опасных легочных заболеваний, порчи мясных и морепродуктов на ранних стадиях, контроля качества воздуха в жилых зонах и т.д. Широкому распространению недорогих сенсорных устройств основанных на ОПТ мешает сильная чувствительность электрических характеристик ОПТ к присутствию в воздухе паров воды, что приводит к сильной деградации свойств сенсора [2], а также ограниченная селективность ОПТ [3]. Последнее означает, что ОПТ является чувствительным не только к целевому газообразному соединению, но и к другим соединениям, присутствующим в воздушной среде, причем чувствительность сенсора к посторонним газам обычно незначительно отличается от чувствительности к целевому компоненту. Более того, малое количество доступных данных, касающихся механизмов возникновения сенсорного отклика при взаимодействии определяемого газа с ОПТ, не позволяет выявить причины и успешно устранить вышеперечисленные недостатки. Поэтому исследование процессов и механизмов взаимодействия полупроводниковых слоев на основе молекул различного строения с токсичными газами, является актуальной задачей как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

<u>Степень разработанности темы.</u> К моменту постановки данной работы в ИСПМ РАН был разработан подход к изготовлению монослойных органических полевых транзисторов (ЛБ ОПТ) на основе силоксановых производных олиготиофенов при помощи ленгмюровских методов и определено влияние химического строения полупроводникового ядра на электрические свойства

таких ОПТ. Совершенно неизученным оставался вопрос возможности использования монослойных ЛБ ОПТ в качестве газовых сенсоров. На текущий момент в мире опубликовано достаточно большое количество исследований, посвященных газовым сенсорам на основе ОПТ, однако пока отсутствуют решения характерных для подобных устройств проблем, таких как ограниченная селективность и сильная деградация электрических свойств в условиях ненулевой влажности. Практически неизученными остаются механизмы взаимодействия ОПТ с токсичными газами, а также влияние химической структуры органического полупроводника и способа формирования полупроводникового слоя на электрические и сенсорные свойства ОПТ, что затрудняет дальнейшее развитие области в целом. Таким образом, поиск закономерностей между строением полупроводника, методом формирования полупроводникового слоя и электрическими характеристиками ОПТ в обычной атмосфере, а также в присутствии малого количества токсичных газов является актуальной проблемой, позволившей сформулировать цель и задачи данной работы.

<u>Цель работы и выбор объектов исследования.</u> Целью работы являлось установление влияния химической структуры и методов формирования тонких пленок тиофен-содержащих полупроводниковых олигомеров и полимеров на электрические свойства ОПТ на их основе, а также исследование сенсорных свойств таких ОПТ в присутствии сверхнизких концентраций токсичных газов.

Для достижения цели работы необходимо было решить следующие задачи:

- Установить влияние алифатических фрагментов в составе силоксановых производных бензотиенобензотиофена (BTBT), а также методов и условий изготовления монослойных ОПТ на их основе на структуру и морфологию полупроводникового слоя, его электрические характеристики, их стабильность и воспроизводимость. Выбор BTBT-содержащего полупроводникового ядра обусловлен его высокими электрическими характеристиками, хорошей растворимостью, термической и термо-окислительной стабильностью, потенциально обеспечивающими простоту изготовления и последующий длительный срок службы устройств на основе BTBT-содержащих материалов;
- 2. Установить влияние малых концентраций токсичных газов (аммиака, сероводорода и диоксида азота) в составе атмосферного воздуха, в т.ч. в присутствии паров воды на электрические свойства монослойных ОПТ, разработать алгоритм измерения сенсорных свойств, обеспечивающий высокую скорость и воспроизводимость отклика, чувствительность и селективность сенсора к выбранным газам. Для решения данной задачи ключевую роль играет архитектура ОПТ с нижним затвором и нижними контактами, обеспечивающая возможность прямого взаимодействия определяемого газа и токонесущего слоя.

 Выявить особенности сенсорных свойств печатных полимерных ОПТ, определить механизмы взаимодействия полимерных и олигомерных полупроводниковых слоев с низкомолекулярными токсичными газами. Выбор коммерчески доступного тиофен-содержащего полимера поли[2,5-(2-октилдодецил)-3,6-дикетопирролопиррол-алт-5,5-(2,5-ди(тиен-2-ил)тиено [3,2-b]тиофена)] (DPP-DTT) в качестве полупроводникового материала обусловлен его хорошей печатаемостью и высокими электрическими характеристиками ОПТ на его основе.

Научная новизна. 1) Впервые установлено влияние алифатических фрагментов в составе силоксановых производных ВТВТ, а также методов и условий формирования их тонких полупроводниковых слоев на структуру, морфологию и электрические характеристики таких слоев в составе ОПТ; 2) Впервые установлено влияние (сверх)малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота в составе атмосферного воздуха на ключевые электрические характеристики монослойных и печатных полимерных ОПТ; 3) Разработан алгоритм измерения электрического отклика ОПТ, позволяющий различить токсичный газ и определить его концентрацию с помощью одного устройства. 4) Предложен механизм взаимодействия олигомерных и полимерных полупроводниковых слоев в составе ОПТ с определяемыми газами.

Практическая значимость работы. На основе тиофен-содержащих полупроводниковых олигомеров и полимеров созданы высокочувствительные газовые сенсоры для многоразового использования, позволяющие различать аммиак, сероводород и диоксид азота, а также определять их сверхмалые (от 10 млрд⁻¹ до 10 млн. ⁻¹ долей) концентрации в составе атмосферного, в т.ч. влажного воздуха. Разработан и создан портативный газоанализатор, позволяющий измерять сенсорный отклик ОПТ с точностью не хуже лабораторного источника–измерителя.

Положения, выносимые на защиту. 1) Присутствие концевой алифатической группы в составе силоксанового димера является критическим для формирования полупроводниковых слоев, тогда как как длина алифатического спейсера, соединяющего сопряженное ядро и силоксановый фрагмент, только незначительно влияет на электрические свойства слоя. 2) Присутствие аммиака, сероводорода и диоксида азота в воздушной атмосфере в малых концентрациях (от 10 млрд⁻¹ до 10 млн⁻¹ долей) значительно и пропорционально концентрации влияет на электрические характеристики печатных и монослойных ОПТ, позволяя применять такие ОПТ в качестве газовых сенсоров. 3) Одновременный анализ изменения ключевых параметров монослойных ОПТ (подвижности носителей заряда и порогового напряжения) позволяет различить аммиак, сероводород и диоксид азота, а также определить их содержание в воздухе с влажностью до 60%. 4) Механизм взаимодействия полупроводникового слоя с определяемым газом в полимерных и монослойных ОПТ обусловлен изменением количества носителей заряда или междоменного электрического сопротивления вследствие физисорбции газа на поверхность полупроводника или по доменным границам в слое. Для полимерных устройств

наблюдается увеличение времени отклика, что связано с медленной диффузией газа через относительно толстый полимерный/диэлектрический слои.

<u>Степень достоверности результатов исследования</u>. Достоверность полученных результатов подтверждается большим набором статистики, а также непротиворечивостью данных, полученных на разных материалах, разных образцах и в разное время, что было обусловлено тщательным планированием и проведением эксперимента, а также корректным выбором и применением соответствующих экспериментальных методик. Полученные результаты прошли проверку ведущих мировых ученых, выступающих рецензентами при публикации результатов в ведущих зарубежных журналах, входящих в перечень Web of Science.

<u>Апробация работы</u>. По материалам диссертации опубликовано 7 научных статей, из них 6 в журналах, входящих в перечень ВАК, получено 2 российских патента.

- Agina, E.V. Thiophene-based monolayer OFETs prepared by Langmuir techniques / E.V.Agina, A.S.Sizov, D.S.Anisimov, A.A.Trul, O.V. Borshchev, D.Yu. Paraschuk, M.A.Shcherbina, S.N. Chvalun, S.A.Ponomarenko // Proc. of SPIE. – 2015. – № 9568. – P. 95680Z-1.
- Kirikova, M.N. Direct-write printing of reactive oligomeric alkoxysilanes as an affordable and highly efficient route for promoting local adhesion of silver inks on polymer substrates / M.N.Kirikova, E.V.Agina, A.A.Bessonov, A.S.Sizov, O.V.Borshchev, A.A.Trul, A.M.Muzafarov, S.A.Ponomarenko // J. Mater. Chem. C. 2016. Vol. 4. №11. P. 2211-2218. IF = 5.976
- Agina, E.V. Organosilicon derivatives of BTBT for monolayer organic field effect transistors / E.V. Agina, M.S. Polinskaya, A.A. Trul, V.P. Chekusova, A.S. Sizov, O.V. Borschev, S.A. Ponomarenko // Proc. of SPIE. - 2017. - Vol. 10365. - P.1036500.
- Trul, A.A Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistor / A.A. Trul, A.S. Sizov, V.P. Chekusova, O.V. Borshchev, E.V. Agina, M.A.Shcherbina, A.V.Bakirov, S.N. Chvalun, S.A. Ponomarenko // J.Mater.Chem.C. 2018. Vol. 6. P. 9649-9659. IF = 5.976
- Sizov, A.S. Highly sensitive air-stable easily processable gas sensors based on Langmuir-Schaefer monolayer organic field-effect transistors for multiparametric H2S and NH3 real-time detection / A. S. Sizov, A. A. Trul, V. P. Chekusova, O. V. Borshchev, A. A. Vasiliev, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. Vol.10. № 50. P.43831-43841. IF= 8.097
- Sizov, A.S. H2S and NH3 Detection with Langmuir-Schaefer Monolayer Organic Field-Effect Transistors / A. S. Sizov, A. A. Trul, V. P. Chekusova, O. V. Borshchev, A. A. Vasiliev, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // MDPI Proceedings. - 2018. - V. 2. - P. 935-938.
- Trul, A.A. NH3 and H2S real-time detection in the humid air by two-layerLangmuir-Schaefer OFETs / A. A. Trul, V. P. Chekusova, M. S. Polinskaya, A. N. Kiselev, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // Sens. Actuators B Chem. – 2020. – V. 321. P. 128609. IF= 7.100

- Сизов, А.С. Способ селективного определения концентрации газообразных меркаптосодержащих и/или аминосодержащих соединений при помощи газового сенсора на основе органического полевого транзистора и устройство для селективного определения концентрации газообразных меркаптосодержащих и/или аминосодержащих соединений / А. С. Сизов, А. А. Труль, В. П. Чекусова, А. А. Пермяков, М. Ю. Яблоков, А. А. Васильев, Е. В. Агина, С. А. Пономаренко // Патент РФ № 2675667 С1 опубликован 21.12.2018 Бюл. № 36
- 9. Сизов, А.С. Газовый мультисенсор на основе органических полевых транзисторов (варианты) и устройство для анализа многокомпонентной газовой смеси типа «электронный нос» на его основе / А.С. Сизов, Д.С. Анисимов, А.А. Труль, В.П. Чекусова, А.А. Пермяков, А.Н. Киселев, А.А. Васильев, Е.В. Агина, С.А. Пономаренко // Патент РФ № 2676860 С1 опубликован 11.01.2019 Бюл. № 2.

Результаты работы представлены на 13 российских и международных научных школах и конференциях:

- Trul. A.A. Disiloxane derivatives of [1]benzothieno[3,2-b][1]-benzothiophene for organic thin film transistors / Trul A.A., Agina E.V., Sizov A.S., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A. // 2nd International Fall School on Organic Electronics IFSOE-2015: Book of abstracts: September 20-25, 2015, Kostrovo / Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2015. – P. 103.
- Trul A.A. Monolayer films based on organosilicon BTBT derivatives for organic field-effect transistors / Trul A.A., Agina E.V., Sizov A.S., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A. // International Symposium and Young Scientist School DOM -2015: Book of abstracts: September 24-30, 2015, Yerevan / Enikolopov ISPM RAS. – Yerevan, 2015. – P. 63-64.
- Trul A.A. Hydrogen- and fluorine-containing oligothiophene disiloxanes for monolayer organic electronics / Trul A.A., Agina E.V., Sizov A.S., Borshchev O.V., Scherbina M.A., Bakirov A.V., Chavalun S.N., Ponomarenko S.A. // 11th International Conference on organic electronics 2016 (ICOE 2016): Book of abstracts: June 11-16, 2016, Bratislava / Slovak University of Technology in Bratislava. Bratislava, 2016. P. 74-75.
- Trul A.A. Highly stable ultrathin OFETs from siloxane dimers of BTBT / Trul A.A., Agina E.V., Sizov A.S., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A. // 3rd International Fall School on Organic Electronics IFSOE-2016: Book of abstracts: September 18-23, 2016, Kostrovo / Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2016. – P. 109.
- Trul A.A. Influence of chemical structure of organosilicon BTBT derivatives on electrical performance of OFETs based on them / Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Polinskaya M.S., Borshchev O.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // 12th International Conference on organic electronics – 2017 (ICOE – 2017): Book of abstracts: June 4-8, 2017, Saint Petersburg / Enikolopov ISPM RAS. – Saint-Petersburg, 2017. – P. 172.

- 6. Труль А.А. Тонкопленочные органические полевые транзисторы на основе кремнийорганических производных бензотиенобитиофена / Труль А.А., Агина Е.В., Сизов А.С., Чекусова В.П., Борщев О.В., Пономаренко С.А. // 7-я Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры» -2017: Сборник тезисов: 13-17 июля, 2017, г. Москва / МГУ им. М.В. Ломоносова. г. Москва, 2017. с. 461.
- Trul A.A. Influence of additional receptor layer on electrical performance of OFETs based on BTBT derivatives under different atmosphere / Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Polinskaya M.S., Kiselev A.N., Borshchev O.V., Vasiliev A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // 14th European Conference on molecular electronics 2017 (ECME 2017): Book of abstracts: August 29- September 2, 2017, Dresden / TU Dresden. Dresden, 2017. P. 283.
- Trul A.A. Functional Organosilicon Inks for Improving Printability and Adhesion of Silver Contacts on Polymeric Substrates / Trul A.A., Sizov A.S., Kirikova M.N., Borshchev O.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // 7th International Scientific Conference on Print and Media Technology for junior scientists and PhD students PFD – 2017: Proceedings: October 4-6, 2017, Chemnitz / TU Chemnitz. – Chemnitz, 2017. – P. 29.
- 9. Труль А.А. Влияние рецепторного слоя на электрические характеристики ОПТ на основе производных ВТВТ при различных внешних условиях / Труль А.А., Сизов А.С., Чекусова В.П., Полинская М.С., Борщев О.В., Киселев А.Н., Васильев А.А., Агина Е.В., Пономаренко С.А. // XII Международная Конференция по Химии и Физикохимии олигомеров: Сборник трудов: 16-21 октября, 2017, г. Черноголовка / ИПХФ РАН. – Черноголовка, 2017. – т. 2, с. 104.
- Trul A.A. Multiparametric toxic gas detection with Langmuir-Schaefer monolayer field-effect transistors / Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.V., Vasiliev A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // 13th International Conference on organic electronics – 2018 (ICOE – 2018): Book of abstracts, June 18-22, 2018, Bordeaux / University of Bordeaux. – Bordeaux, 2018. – P. 195.
- Trul A.A. Multiparametric sensing of ammonia and hydrogen sulfide with Langmuir-Schaefer monolayer field-effect transistors / Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.V., Vasiliev A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // 17th International Meeting on Chemical Sensors – 2018 (IMCS – 2018): Book of abstracts, July 15-19, 2018, Vienna / University of Vienna. – Vienna, 2018. – P. 925.
- Trul A.A. Toxic gas detection with fully printed organic field-effect transistor / Trul A.A., Sizov A.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A., Mitra K.Y., Kapadia S., Polomoshnov M. // 4th International Fall School on Organic Electronics 2018 (IFSOE 2018): Book of abstracts: September 16-20, 2018, Kostrovo / Enikolopov ISPM RAS. Moscow, 2018. P. 117.
- 13. Trul A.A. Multiparametric ammonia and hydrogen sulphide detection with a single Langmuir-Schaefer monolayer field-effect transistor / **Trul A.A.**, Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.V.,

Vasiliev A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies – 2019 (ICMAT – 2019): June 22-29, 2019, Singapore.

 Trul A.A. Fully printed organic field-effect transistors for toxic gases detection / Trul A.A., Agina E.V., Mitra K.Y., Kapadia S., Polomoshnov M., Ponomarenko S.A. // 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies – 2019 (ICMAT – 2019): June 22-29, 2019, Singapore.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1.Тонкопленочные органические полевые транзисторы: архитектура, принцип работы, методы изготовления и материалы для создания.

1.1.1. Основные сведения об органических полевых транзисторах

Органическая (полимерная) электроника – это быстро развивающаяся область науки, находящаяся на стыке физики, химии и наук о материалах. С момента возникновения органическая электроника вызывает большой интерес ученых благодаря потенциальной возможности создания недорогих, легких, прозрачных и гибких электронных и оптоэлектронных устройств. Это стало возможным благодаря как использованию гибких и/или растяжимых полимерных подложек для создания устройств органической электроники, так и вследствие появления новых полимерных (олигомерных) материалов, функциональные слои на основе которых могут быть сформированы с помощью недорогих технологичных методов, например, печатных.

Развитие органической электроники началось в 60-х годах прошлого столетия с открытием первых органических полупроводников [4, 5]. Следующая веха была достигнута примерно в 1977 году, когда было показано, что допирование сопряженных органических полимеров может приводить к появлению у них проводниковых свойств [6], это перевернуло представление того времени об исключительно диэлектрических свойствах органических полимерных материалов. Устоявшееся на тот момент мнение, что органические материалы проявляют исключительно диэлектрические свойства, было достаточно оправданным, поскольку ширина запрещенной зоны таких материалов достаточно велика и обычно составляет 2-3 эВ, поэтому в классическом смысле их следует считать диэлектриками. В то же время способность ряда сопряженных полимеров и олигомеров проявлять при определенных условиях полупроводниковые свойства привела к тому, органическими что настояшее такие материалы в литературе в время называют полупроводниками. К середине 80-х годов были изготовлены первые органические полевые транзисторы (ОПТ) [7, 8], которые представляют собой один из ключевых элементов органической электроники, поскольку являются главным компонентом многих электронных устройств, например, радиометок или дисплеев. Основной недостаток органических транзисторов по сравнению с неорганическими заключается в том, что для их длительного стабильного функционирования обычно требуется дополнительная инкапсуляция для предотвращения термоокислительной деструкции активных слоев устройства при взаимодействии с окружающей средой. С другой стороны, основной недостаток ОПТ одновременно является и одним из его достоинств: значительная зависимость свойств ОПТ от внешних условий и воздействий позволяет применять их в качестве высокочувствительных сенсорных устройств [9-13].

Архитектура ОПТ схожа с архитектурой тонкопленочных транзисторов (ТПТ, thin-film transistor [14]) и состоит из разделенных слоем полупроводника электродов «исток» и «сток», которые в свою очередь отделены от электрода «затвор» подзатворным диэлектриком (**Рисунок 1**). Расстояние, на которое отделены электроды «сток» и «исток» называют длиной канала транзистора, а длину этих электродов называют шириной канала. Перечисленные составляющие ОПТ могут быть собраны в 4-х конфигурациях (архитектурах) в зависимости от взаимного расположения активных слоев ОПТ: с нижним «затвором» и нижними электродами «сток» и «исток»; с верхним «затвором» и верхними электродами «сток» и «исток» и верхними электродами «сток» и мисток»; с верхними электродами «сток» и «исток»; с верхними электродами «сток» и «исток»; с верхними электродами «сток» и мисток»; с верхними электродами «сток» и мисток»; с верхними электродами «сток» и мисток»; с верхними электродами «сток».



Рисунок 1 – Возможные варианты архитектуры ОПТ: (а) с нижним «затвором» и нижними электродами «сток» и «исток», (б) с нижним «затвором» и верхними электродами «сток» и «исток», (в) с верхним «затвором» и нижними электродами «сток» и «исток», (г) с верхним «затвором» и верхними электродами «сток» и «исток», [15].

Каждая из конфигураций имеет свои особенности и может быть выбрана в зависимости от целей использования изготовленных ОПТ [15]. Например, конфигурация ОПТ с нижним «затвором» и нижними электродами «сток» и «исток» идеально подходит для характеризации новых полупроводниковых материалов, поскольку все слои за исключением полупроводникового могут быть изготовлены заранее, что дает возможность детально и корректно провести исследование свойств полупроводниковых пленок и методов их формирования, не внося изменений в остальные элементы структуры транзистора. Также такая конфигурация хорошо подходит для изучения газочувствительных свойств ОПТ, поскольку в этом случае полупроводниковый слой напрямую взаимодействует с окружающей средой. В тоже время для изготовления наиболее стабильных устройств преимущественно используют конфигурации с верхним «затвором», поскольку в этом случае слой подзатворного диэлектрика одновременно играет роль инкапсулирующего слоя, призванного предотвратить любой губительный контакт полупроводника с окружающей средой, тем самым продлевая срок службы устройства [16].

При рассмотрении принципов работы ОПТ необходимо отметить важную особенность органических полупроводников, принципиально отличающую их от неорганических полупроводников. Хорошо известно, что неорганические полупроводники подразделяются на полупроводники р-типа, имеющие дырочную проводимость, и п-типа, имеющие электронную проводимость. Поскольку собственная проводимость у неорганических полупроводников очень мала, то для достижения полупроводниковых свойств в материал добавляют соответствующую примесь (электроноакцепторную или электронодонорную) [17].

На заре развития органической электроники для подавляющего большинства органических полупроводников в составе ОПТ наблюдалась только дырочная проводимость, поэтому считалось, что существуют только органические полупроводники р-типа. В начале 2000-х годов были синтезированы новые молекулы, в частности, содержащие электроноакцепторные группы, которые демонстрировали проводимость п-типа, и в литературе их принято называть органическими полупроводниками п-типа [18]. Однако, впоследствии была обнаружена отличительная особенность органических полупроводников: наблюдаемый тип проводимости определяется не только химической структурой полупроводниковой молекулы, но и выбором материала электродов (влиянием работы выхода электродов), условиями измерения электрических свойств, а также архитектурой устройства [19]. Например, после того, как была установлена роль ловушек носителей заряда и получены диэлектрические слои с низкой плотностью ловушек, было показано, что многие полимерные полупроводники демонстрируют электронную или амбиполярную (как электронную, так и дырочную) проводимость [19]. Это связано с тем, что собственная проводимость у органических полупроводников очень мала, и правильным выбором материалов электродов можно добиться как инжекции электронов, так и дырок в полупроводник [20, 21]. Отметим, что данный факт не исключает возможности случайного (в качестве допантов могут выступать остатки катализатора или побочные продукты реакции) или контролируемого легирования органических полупроводников с использованием примесей, как это наблюдается для неорганических полупроводников. Легирование обычно приводит к изменению как электрических [22], так и оптических свойств полупроводников [23].

Таким образом, нелегированные органические полупроводники по своей природе являются амбиполярными, а ОПТ на их основе способны функционировать как устройства с каналом проводимости p- и/или n-типа. Тем не менее, для наиболее типичных примеров архитектуры ОПТ,

материалов электродов и алгоритмов измерения электрических свойств, большинство полупроводниковых материалов склонны проявлять только один из типов проводимости, поэтому в литературе до настоящего времени сохраняется отнесение органических полупроводников к рили n-типу. В рамках данного литературного обзора под органическими полупроводниками p- или n-типа также будет подразумеваться, что ОПТ на основе данных материалов преимущественно демонстрируют дырочную или электронную проводимость, соответственно.

1.1.2. Принцип работы органических полевых транзисторов

При описании принципа работы ОПТ обычно рассматривают несколько режимов. Прежде всего отметим, что, как правило, отсчет электрических потенциалов в ОПТ ведут относительно электрода «исток», то есть электрод «исток» считают заземленным, а потенциалы «стока» и «затвора» определяют в виде напряжений «стока» и «затвора». Рассмотрим ОПТ с нулевой разницей потенциалов между электродами «исток» и «затвор». При таком напряжении в идеальном случае для устройства с нулевым пороговым напряжением (подробное определение которого будет приведено ниже) не наблюдается накопления заряда в полупроводнике и, как следствие, между «истоком» и «стоком» фиксируется нулевой ток, что соответствует закрытому состоянию ОПТ. Приложение напряжения V_q на «затвор» приводит к накоплению заряда в слое полупроводника. При приложении положительного напряжения возможна инжекция электронов в полупроводник с заземленных электродов, тогда как приложение отрицательного напряжения приводит к накоплению дырок в слое полупроводника – при последующем приложении напряжения на «сток» ОПТ переходит в открытое состояние. Концентрация накопленного заряда пропорциональна напряжению «затвора» и емкости подзатворного диэлектрика С. Важно указать, что в случае реального неидеального устройства не все инжектированные заряды подвижны и дают вклад в проводимость. Прежде чем появятся подвижные заряды, способные дать вклад в ток ОПТ, должны заполниться имеющиеся ловушки носителей заряда. Это выражается в том, что существует некоторое пороговое напряжение V_{th}, при превышении которого накапливается достаточное для формирования устойчивого канала проводимости в полупроводнике количество подвижных зарядов. В целом приведенное описание верно только для недопированных полупроводников, поскольку при наличии в полупроводнике дополнительных донорных (для полупроводников n-типа) или акцепторных (для p-типа) уровней, возможна ситуация, при которой накопление заряда происходит даже при нулевой разнице потенциалов между электродами «исток» и «затвор».

Итак, при нулевой разнице потенциалов между «истоком» и «стоком» в полупроводниковом слое формируется однородное распределение заряда. При приложении небольшой разницы потенциалов между «истоком» и «стоком» ($V_d \ll V_g$) возникает градиент плотности заряда в канале транзистора, а ток стока устройства будет прямо пропорционален V_d .

Такой режим работы ОПТ называется линейным режимом (**Рисунок 2a**). В этом режиме ток линейно растет с увеличением разницы потенциалов между «истоком» и «стоком» до точки, называемой точкой отсечки (pinch-off point) и равной $V_d = V_g - V_{th}$. При достижении этого напряжения рядом с электродом «сток» образуется обедненная зарядами область (**Рисунок 26**), ток устройства начинает насыщаться и при дальнейшем увеличении напряжения на «стоке» выходит на плато (**Рисунок 2b**). Данный режим работы ОПТ называется режимом насыщения [18].



Рисунок 2 – Схематичное изображение режимов работы ОПТ и соответствующие им участки вольтамперной характеристики (ВАХ): линейный режим (а), начало режима насыщения (точка отсечки) (б) и насыщенный режим (в) [18].

При физическом описании вольтамперных характеристик (ВАХ) ОПТ обычно используют теорию, разработанную для неорганических МОП-транзисторов («метал-оксид-полупроводник» транзистор, MOSFET – metal-oxide-semiconductor field-effect transistor). При выводе данного формализма принимают ряд важных приближений:

- Пренебрегают всеми паразитными эффектами, такими как контактное сопротивление и ток утечки на затвор;
- 2) Используют приближение Шокли о том, что градиент электрического поля, созданный «затвором», много больше, чем градиент поля между «истоком» и «стоком». Следует отметить, что данное приближение накладывает ограничение на соотношение между длиной канала L и толщиной диэлектрика d, а именно L > 10d. Данное соотношение гарантирует, что распределение заряда в канале транзистора определяется исключительно электрическим полем при приложении напряжения на «затвор», а не латеральным полем между «истоком» и «стоком» и «стоком» [24].
- 3) Подвижность носителей заряда и емкость подзатворного диэлектрика постоянны.

Таким образом, при напряжениях на «затворе», превышающих пороговое напряжение, плотность заряда, инжектированного в слой полупроводника, определяется формулой:

$$Q = C(V_g - V_{th}) \tag{1}$$

где *C* - емкость подзатворного диэлектрика на единицу площади. При подаче потенциала на «сток» данное уравнение должно быть модифицировано с учетом линейно изменяющегося от «истока» к «стоку» потенциала V(x):

$$Q = C\left(V_g - V_{th} - V(x)\right) \tag{2}$$

Ось x направлена вдоль канала транзистора от «истока» к «стоку», причем нулевое значение координаты соответствует положению «истока», а значение координаты L положению «стока». Тогда соответствующий ток в канале транзистора может быть представлен в виде:

$$I_d = W \mu Q E, \tag{3}$$

где W – ширина канала транзистора, μ –подвижность носителей заряда, характеризующая дрейфовую скорость, которую приобретает элементарный заряд в электрическом поле с напряженностью1 Вм⁻¹, E – поле вдоль оси x. Подставляя в уравнение (3) уравнение (2) и воспользовавшись тем фактом, что по определению E = dV/dx, получим дифференциальное уравнение:

$$I_d dx = W\mu C \left(V_g - V_{th} - V(x) \right) dV \tag{4}$$

Интегрируя левую часть уравнения (4) от 0 до L и правую часть от 0 до V_d с учетом того, что емкость диэлектрика и подвижность носителей заряда постоянны, получим:

$$I_{d} = \frac{W}{L} \mu C \left\{ \left(V_{g} - V_{th} \right) V_{d} - \frac{1}{2} V_{d}^{2} \right\}$$
(5)

Для линейного режима $V_d \ll V_g$ формула (5) может быть упрощена:

$$I_d = \frac{W}{L} \mu C \left(V_g - V_{th} \right) V_d \tag{6}$$

Переход от линейного к насыщенному режиму происходит при выполнении условия $V_d = V_g - V_{th}$. Подставляя это выражение в формулу (5) и пренебрегая укорочением длины канала за счет образования области с обедненной плотностью заряда, получим:

$$I_d = \frac{W}{2L} \mu C \left(V_g - V_{th} \right)^2 \tag{7}$$

Формулы (6) и (7) описывают два вида ВАХ, характерных для ОПТ. Первый называется выходными вольт-амперными характеристиками и представляет собой зависимость тока стока от напряжения «стока» при фиксированном напряжении «затвора». Типичные выходные характеристики показаны на **Рисунке За** – на них, очевидно, можно выделить две области, соответствующие линейному и насыщенному режимам работы ОПТ. Второй вид ВАХ — это передаточные вольт-амперные характеристики, представляющие собой зависимости тока стока от напряжения «затвора» при постоянном напряжении «стока». Типичный вид передаточных характеристик в линейном и насыщенном режиме приведен на **Рисунке 36, в**.

Отметим ряд ключевых параметров, которые могут быть рассчитаны, исходя из ВАХ. Первым параметром является подвижность носителей заряда μ , измеряемая в см²B⁻¹c⁻¹, ее

типичные значения для органических полупроводников варьируются от 10⁻⁶ до нескольких десятков, что существенно меньше значений подвижности носителей заряда в кристаллическом кремнии (100-1000 см²B⁻¹c⁻¹), однако превышает значения подвижности в аморфном кремнии (~1 см²B⁻¹с⁻¹). Подвижность носителей заряда может быть определена из передаточных характеристик ОПТ как в линейном, так и в насыщенном режиме путем аппроксимации зависимости тока (линейный режим) или корня из тока (режим насыщения) линейной зависимостью с дальнейшим расчетом согласно формулам (6) или (7). Свободный член при такой аппроксимации позволяет определить второй параметр: пороговое напряжение V_{th}, как напряжение, при котором происходит инжекция достаточного количества свободных носителей заряда для образования устойчивого проводящего канала. Данный параметр служит индикатором рабочих напряжений транзистора и в идеальном случае должен быть близок к 0 В. Отметим, что наряду с пороговым напряжением вводят понятие о напряжении включения, то есть напряжении, при котором наблюдается резкий рост тока относительно тока в выключенном состоянии. Напряжение включения обычно определяют, представляя зависимость тока ΟΠΤ В логарифмических координатах. В некоторых работах напряжение включения используют как аналог порогового напряжения, однако в дальнейшем описании, если иное не отмечено особо, пороговым напряжением в данной работе принято напряжение V_{th} , используемое в формулах (6) и (7). Также при описании временной зависимости порогового напряжения при неизменной форме передаточной кривой удобно следить не за пороговым напряжением, а за напряжением, при котором достигается определенное значение тока в области начала открытия транзистора [25].



Рисунок 3 – Выходные характеристики ОПТ (а), передаточные характеристики ОПТ в линейном (б) и насыщенном (в) режиме [15].

Представление тока в логарифмических координатах позволяет определить еще один параметр, называемый послепороговым наклоном SS. Данный параметр определяется как наклон передаточной характеристики в послепороговой области и измеряется в вольтах на декаду, характеризуя величину дополнительного напряжения, которое необходимо приложить к «затвору» для увеличения тока ОПТ в 10 раз. Послепороговый наклон, по сути, определяет скорость переключения транзистора из выключенного состояния во включенное. Чем меньше данный параметр, тем быстрее устройство может быть переведено во включенное состояние - отличным результатом считается достижение послепорогового наклона в 1В/дек и ниже. Величина послепорогового наклона определяется такими факторами как емкость диэлектрика и плотность ловушек носителей заряда [26]. Еще одним индикатором наличия большого числа ловушек носителей заряда является гистерезис ВАХ, то есть различие между передаточными кривыми, снятыми в прямом (при увеличении напряжения) и обратном (при уменьшении напряжения) направлении. При наличии большого числа ловушек наблюдается значительный гистерезис за счет того, что заряды попадают в ловушки на прямом ходе передаточной характеристики, а покидают их на обратном ходе. Важно отметить, что контроль количества ловушек носителей заряда является принципиально важным с точки зрения стабильности функционирования ОПТ, поскольку большое количество ловушек носителей заряда на практике приводит к так называемому падению тока под действием постоянно приложенного напряжения (bias-stress effect). Анализ литературных данных свидетельствует о том, что эффект падения тока при приложенном напряжении связан со смещением порогового напряжения ОПТ (**Рисунок 4**) вследствие постепенного заполнения ловушек носителей заряда [27].



Рисунок 4 – Сдвиг передаточных характеристик ОПТ на основе политриариламина во времени (а) и соответствующий сдвиг порогового напряжения ОПТ (б) [27].

Еще два ключевых параметра ОПТ — это токи в канале ОПТ во включенном (I_{on}) и выключенном (I_{off}) состоянии, которые обычно приводят в виде отношения данных параметров (I_{on}/I_{off}). Соотношение токов включения/выключения характеризует различие между включенным и выключенным состоянием ОПТ, и чем выше данное отношение, тем лучше работает транзистор. В литературе приемлемым для ОПТ считается соотношение 10^3 , при этом наилучшие устройства демонстрируют транзисторы I_{on}/I_{off} , равные 10^6 - 10^7 . При отсутствии паразитных эффектов ток во включенном состоянии преимущественно определяется емкостью диэлектрика и подвижностью носителей заряда. Низкие значения тока в выключенном состоянии, в свою очередь, определяются

рядом факторов, таких как ток утечки через «затвор», чистота полупроводника, а также его проводимость, которая может изменяться, например, в результате окисления полупроводника при хранении ОПТ в воздушной атмосфере, что часто наблюдается для ОПТ на основе поли(3-гексилтиофена) (ПЗГТ) [28, 29].

Для корректной оценки электрических параметров ОПТ по результатам проведенных измерений важно понимать, что приближения, использованные при выводе уравнений (6) и (7), не всегда выполняются, и это может приводить к неидеальной форме выходных и передаточных характеристик (Рисунок 5а), а также к неверным значениям рассчитанных из них параметров ОПТ. Действительно, за последние 4-5 лет был опубликован ряд работ, в которых говорится о том, что в большом количестве публикаций последних лет наблюдаются завышенные вплоть до 5 раз значения подвижности носителей заряда [30, 31]. Причиной такого завышения рассчитанных характеристик ОПТ является зависимость подвижности носителей заряда от напряжения «затвора» (Рисунок 56). Авторы объясняют это тем, что от напряжения «затвора» зависит не только проводимость канала устройства, но и резко возрастающее контактное сопротивление в области, близкой к пороговому напряжению (Рисунок 5в), что приводит к завышению расчетных подвижностей носителей заряда в данной области. Авторы отмечают, что истинное линейное поведение передаточной кривой наблюдается только при больших напряжениях «затвора», когда контактное сопротивление много меньше сопротивления канала транзистора. Более подробное обсуждение факторов, приводящих к завышенным или заниженным значениям параметров ОПТ, приведено в обзоре [31].



Рисунок 5 – Неидеальная передаточная характеристика, полученная для ОПТ на основе рубрена (а), зависимости извлекаемой подвижности носителей заряда (б), а также сопротивления канала ОПТ и контактного сопротивления (в) от напряжения «затвора» [30].

В 2017 году в работе Подзорова с соавт. [32] были суммированы и детально обсуждены виды неидеальности, которые могут наблюдаться на передаточных характеристиках ОПТ. Для оценки степени идеальности получаемых данных авторами был предложен параметр r, который представляет собой отношение наклона кривой с измеренным значением тока во включенном состоянии и нулевым пороговым напряжением (идеальное поведение) к реально рассчитанному

наклону кривой. На **Рисунке 6** представлены примеры неидеальной и идеальной характеристик с указанием фактора идеальности кривых.



Рисунок 6 – Пример неидеальной и идеальной передаточных характеристик с указанием фактора идеальности кривых [32].

Кроме того, авторами статьи сформулированы правила, которым они настоятельно рекомендуют следовать для корректной оценки электрических характеристик ОПТ и представления полученных данных, а именно:

- Необходимость достижения линейности вольт-амперных характеристик. Архитектуру ОПТ необходимо оптимизировать до тех пор, пока линейность не будет достигнута, только после этого следует рассчитывать параметры ОПТ.
- Измерения подвижности следует проводить в линейном режиме работы ОПТ ввиду однородности распределения плотности носителей заряда в канале. Приветствуется сравнение значений подвижности в линейном и насыщенном режимах.
- Наличие контактных сопротивлений существенно влияет на характеристики ОПТ, поэтому необходимо учитывать и анализировать контактное сопротивление.
- Для оценки величины вклада ловушек носителей заряда требуются измерения передаточных кривых с гистерезисом, а также при разных скоростях изменения напряжения «затвора».
- 5) Указывать при публикации все использованные параметры ОПТ, а также диапазоны напряжений и скорости их изменения для возможности проверки рассчитанных электрических характеристик.

Таким образом с учетом возможных неидеальностей ОПТ полностью характеризуется перечисленными выше параметрами, а именно, подвижностью носителей заряда, пороговым напряжением, послепороговым наклоном и отношением токов включения и выключения. Именно данный набор параметров будет использоваться в дальнейшем для описания и сравнения электрических характеристик ОПТ, как представленных в литературе, так и полученных в ходе выполнения данной диссертационной работы.

1.1.3. Методы изготовления тонкопленочных (монослойных) органических полевых транзисторов

Как уже отмечалось, одним из преимуществ органических полупроводников является большая вариативность методов создания функциональных слоев на их основе. Слои могут быть нанесены как с помощью растворных технологий, так и с помощью вакуумного напыления в зависимости от молекулярной массы и растворимости целевых органических молекул. Отметим, что корректное сравнение методов между собой с целью сравнения характеристик ОПТ, изготовленных при помощи данных методов, - достаточно сложная задача, требующая использования одних и тех же материалов, включая не только органические полупроводники, но и материалы подложки и диэлектрика, структура и свойства которых существенно влияют на процессы формирования активного слоя. В статьях довольно редко проводят такие системные исследования, позволяющие сделать обоснованные выводы, поэтому в рамках данного раздела будут кратко перечислены основные методы формирования тонких слоев, и рассмотрены их преимущества и недостатки с точки зрения простоты и технологичности практического применения данных методов. Подробный анализ электрических характеристик ОПТ, полученных рядом перечисленных ниже методов с указанием использованных материалов будет дан в Разделе 1.1.6. Как будет показано в следующих частях данного литературного обзора монослойные ОПТ (то есть ОПТ, в которых толщина полупроводникового активного слоя составляет один молекулярный слой) являются одним из наиболее перспективных типов ОПТ для создания высокочувствительных газовых сенсоров. Поэтому в данном разделе будут в основном рассмотрены позволяющие при определенных условиях сформировать методы, полупроводниковый монослой.

До широкого развития растворных технологий основным методом изготовления тонких пленок являлся метод термического напыления, позволявший наносить поликристаллический слой на основе низкомолекулярных полупроводников, способных возгоняться в вакууме. Данный метод требует высокого вакуума (10⁻⁶-10⁻⁴ Па), а также хорошей термической стабильности молекул, поскольку предполагает возгонку органических молекул с последующим их осаждением на подложку. Высокий вакуум необходим для предотвращения возможных столкновений напыляемых молекул с молекулами воздуха с целью обеспечения высокой плотности и чистоты формируемого слоя. К преимуществам метода можно отнести простой контроль толщины слоя, однородность и высокую воспроизводимость получаемых слоев, а также возможность формировать слой из плохо растворимых молекул, например, пентацена [33]). Также метод позволяет наносить последующие слои без повреждения нижележащих. Например, в работе [34]

авторы представили ОПТ р- и п-типа на основе пентацена и гексадекафторфталоцианина меди, соответственно, нанесенных на монослойные диэлектрики. Отличные электрические характеристики ОПТ подтверждены изготовлением цифровых схем таких как инвертер, пятиступенчатый осциллятор, а также логический элемент НЕ-И (элемент Шеффера).

В свою очередь применение растворных технологий также позволяет получать однородные воспроизводимые тонкие (в т.ч. монослойные) пленки органических полупроводников. Преимуществом растворных методов является возможность в большинстве случаев сформировать слой на достаточно большой площади без применения дорогостоящей инфраструктуры, что позволяет существенно снизить стоимость производства. Хорошая растворимость в органических растворителях, подходящий гидрофильно-гидрофобный баланс и способность к пленкообразованию являются ключевыми требованиями, предъявляемыми к полупроводниковым молекулам при применении растворных технологий.

Хотя растворные технологии обычно позиционируются как быстрые, простые и не требующие дорогостоящего оборудования, следует отметить, что это не всегда соответствует действительности. Например, метод самоорганизации из раствора требует длительной выдержки подложки (обычно более 20 часов) в растворе полупроводника в инертной атмосфере, что накладывает серьезные ограничения на масштабируемость метода [35]. Следует подчеркнуть, что время формирования слоя ограничено только скоростью химической реакции полупроводника с подложкой и может быть уменьшено путем его химической модификации и использования методов клик-химии [36]. Существуют и другие растворные методики, которые сложно назвать технологичными из-за их плохой масштабируемости на большие площади покрытий или большое число одновременно формируемых ОПТ. К таким методикам относятся, например, метод погружения в раствор [37] или метод формирования пленки за счет использования эффекта «кофейного кольца» (floating-coffee-ring growth) [38]. К основным недостаткам этих методик можно отнести формирование плотного кристаллического монослоя только на ограниченных участках подложки [39, 40], а также существенную зависимость подвижности носителей заряда от количества сформированных слоев из-за разной структуры первого молекулярного и последующих вышележащих слоев. В некоторых случаях это приводит к тому, что монослойные ОПТ демонстрируют существенно меньшую подвижность носителей заряда (потери вплоть до 10 раз) [41] по сравнению с аналогичными «толстыми» (в несколько молекулярных слоев) устройствами.

Наиболее распространёнными на практике являются методы вращающейся подложки (МВП, spin-coating) [42, 43], Легмюра-Блоджетт (ЛБ) [44, 45], Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) [46], дозирующего лезвия [47, 48] и сдвига раствора (solution shearing) [49, 50]), а также печатные методы, например, струйная и трафаретная печать [51, 52]. Эти методы являются достаточно

простыми, быстрыми (слой может быть сформирован за несколько минут [53]) и могут быть легко масштабированы с использованием рулонных технологий печати [54]. Исключение составляет метод вращающейся подложки, который сам по себе является промышленной технологией, например, используется для формирования слоя фоторезиста на поверхности кремниевых субстратов диаметром 200-300 мм. Следует отметить, еще две важных особенности вышеперечисленных методов: (1) согласно литературным данным (подробнее см. Раздел 1.1.6) электрические характеристики устройств, например, подвижность носителей заряда, почти не зависят от метода изготовления слоя и в среднем находятся на одном уровне с характеристиками ОПТ, полученными при помощи напыления, что дает возможность использовать менее дорогие и более быстрые методы без потери свойств ОПТ; (2) печатные методы не позволяют получать монослойные пленки, тем не менее, низкая стоимость конечных устройств обуславливает широкую востребованность печатных технологий для большого числа применений.

Суммируя данный раздел, отметим, что растворные технологии являются недорогой альтернативой термическому напылению и хорошо подходят для создания ОПТ. Учитывая особенности методов, Ленгмюровские методы, методы вращающейся подложки и дозирующего лезвия, а также методы печати являются наиболее перспективными с точки зрения их практического применения, поскольку являются наиболее быстрыми, технологичными и легко масштабируемыми.

1.1.4. Влияние материала электродов на электрические характеристики устройств

Хотя наиболее важным и разрабатываемым элементом ОПТ является активный полупроводниковый слой, выбор материалов и методов изготовления всех остальных функциональных слоев (электродов, диэлектрического и интерфейсных слоев) имеют высокую значимость, поскольку могут критично влиять на электрические характеристики ОПТ. В связи с этим ряд важных аспектов, относящихся к перечисленным функциональным слоям, будет рассмотрен до обзора наиболее перспективных полупроводниковых материалов.

Как уже упоминалось в разделе 1.1.1, материал электродов может играть ключевую роль в работе ОПТ. Для того, чтобы в канале транзистора происходил перенос заряда, необходимо обеспечить возможность инжекции носителей заряда с электродов в полупроводниковой слой. Для полупроводников n-типа это означает инжекцию электронов на низшую свободную молекулярную орбиталь (HCMO), а для полупроводников p-типа инжекцию дырок на высшую занятую молекулярную орбиталь (B3MO). При рассмотрении принципов работы ОПТ было отмечено, что формализм, используемый для описания токов ОПТ, выведен в предположении отсутствия контактного сопротивления, то есть уровни B3MO (или HCMO) идеально совпадают с работой выхода электрода, что означает отсутствие барьера для инжекции зарядов в слой полупроводника. В реальности это условие не выполняется, поэтому контакт полупроводника с металлом электрода

обычно рассматривают как потенциальный барьер Шотки, высота которого равна разнице работы выхода металла электрода и уровня ВЗМО (или НСМО) полупроводника. Контакты, для которых выполняется условие близости работы выхода и уровней полупроводника, называют омическими – для таких контактов характерна хорошая инжекция зарядов в полупроводник и выполнение формул (6) и (7), в то время как большое различие в энергетических уровнях приводит к плохой инжекции, и такие контакты называют неомическими. Дополнительный потенциальный барьер дает вклад в полное сопротивление, и этот вклад обычно рассматривают как контактное сопротивление [18]. Величина контактного сопротивления может играть существенную, а в некоторых случаях преобладающую роль в работе ОПТ. На Рисунке 7 показаны выходные характеристики ОПТ на основе пентацена, электроды которых были изготовлены из золота, меди, никеля или индия. Из представленных данных видно, что наилучшие характеристики демонстрирует ОПТ с золотыми электродами, в то время как ток в канале ОПТ для остальных электродов меньше, причем разница может достигать нескольких порядков. Даже при незначительной разнице, наблюдаемой для медных электродов, контактные эффекты могут быть выражены в нелинейной s-образной зависимости тока в области малых напряжений «стока», что характерно для неомических электродов.



Рисунок 7 – Выходные характеристики ОПТ на основе пентацена с электродами, изготовленными из различных металлов [55].

Для формирования омического контакта между электродами и полупроводником и достижения хорошей инжекции носителей заряда в полупроводник необходимо учитывать разницу энергетических уровней работы выхода электрода и ВЗМО (или НСМО) полупроводника уже при первоначальном выборе материала электродов. Поскольку возможность выбрать готовый идеальный материал для электродов существует не всегда, то на практике зачастую используют подход с изменением работы выхода электрода путем модификации его поверхности

самособирающимся монослоем (ССМом) [56]. Такой подход был, например, реализован в работе [57]. описывающей ОПТ с нижним «затвором» и нижними контактами на основе триизопропилсилилэтинил-пентацена (ТИПС-пентацена). Авторы использовали серебряные электроды в качестве контактов «исток» и «сток», сравнив четыре типа ОПТ: с немодифицированными электродами и с серебряными электродами, модифицированными тремя различными ССМами, а именно тиофенолом, 4-фтортиофенолом и пентафтортиофенолом. Анализ выходных характеристик ОПТ показал, что серебряные электроды являются неомическими контактами для выбранного полупроводника (Рисунок 8а, соответствующая область малых напряжений «стока» выделена серым кругом), еще большую s-образность выходных характеристик демонстрируют ОПТ с электродами, модифицированными тиофенолом (Рисунок 8в). В то же время ОПТ с электродами, модифицированными 4-фтортиофенолом и пентафтортиофенолом демонстрируют линейные выходные характеристики, что говорит о малом вкладе контактных сопротивлений в работу ОПТ (Рисунок 86). Сравнение ВЗМО и НСМО ТИПСпентацена, измеренных методом цикловольтамперометрии (ЦВА) [58], с работами выхода исходных и модифицированных серебряных электродов, измеренными с помощью микроскопии зонда Кельвина [59] (Рисунок 8г), показало, что при использовании немодифицированных серебряных электродов существует достаточно высокий потенциальный барьер (~0.6 эВ), приводящий к наблюдаемой s-образности на выходных кривых.

При модификации тиофенолом величина барьера вырастает в два раза, что еще сильнее уменьшает возможность инжекции носителей заряда в полупроводник, однако модификация 4фтортиофенолом и пентафтортиофенолом понижает барьер Шотки до величин, не превышающих 0.1 эВ. Изменение работы выхода электродов при их модификации авторы статьи объясняют влиянием дипольного момента модифицирующих молекул, ссылаясь на ранее опубликованные теоретические расчеты, сделанные методом Хартри-Фока, которые показали, что расчет дипольных моментов молекул достаточно хорошо объясняет изменения работы выхода электрода, наблюдаемые экспериментально после модификации [60].

Метод зонда Кельвина - не единственный метод, позволяющий измерить величину контактного сопротивления. Альтернативным способом является прямое измерение с помощью ОПТ – для этого используют либо четырёхточечный метод измерения [61], либо измеряют сопротивления ОПТ с различными длинами канала (gated transmission line method). В последнем случае для каждого напряжения на «затворе» измеряют зависимости сопротивления канала транзисторов от длины канала. Полученную зависимость аппроксимируют прямой линией, а затем экстраполируют, что позволяет определить значения паразитного контактного сопротивления для каждого из значений напряжения на «затворе», а также минимально возможное контактное сопротивление и характеристическую длину.



Рисунок 8 – Выходные характеристики ОПТ на основе ТИПС-пентацена с серебряными электродами (неомический контакт) (а), с серебряными электродами, модифицированными пентафтортиофенолом (омический контакт) (б) и с серебряными электродами, модифицированными тиофенолом (неомический контакт) (в). Энергетическая диаграмма, на которой выделены уровни ВЗМО и НСМО ТИПС-пентацена, а также работы выхода для серебряных электродов до и после модификаций различными соединениями (г) [57].

Характеристическая длина, согласно теории, развитой для транзисторов на основе аморфного кремния, имеет физический смысл размера области накопления заряда под электродами (чем меньше характеристическая длина, тем меньше контактное сопротивление) [62, 63]. Указанная теория позволяет не только определить контактное сопротивление слоя, но и рассчитать истинные значения подвижности носителей заряда и порогового напряжения, не зависящие от длины канала. Согласно теории, обратный наклон прямой экстраполяции (физическим смыслом которого является проводимость пленки полупроводника в канале) прямо пропорционален напряжению «затвора», причем коэффициент пропорциональности зависит от истинной подвижности носителей заряда, в то время как свободный член зависит от истинного порогового напряжения. На **Рисунке 9а** показаны зависимости сопротивления ОПТ от длины канала при различных напряжениях «затвора», приведенные в работе [64], а также зависимость наклона линий экстраполяции (**Рисунок 96**). На основе представленных данных авторы показали, что истинное значение подвижности носителей заряда совпадает с рассчитанным из уравнений Шокли по передаточным характеристикам значением только на больших длинах канала (30 мкм), а при меньших длинах канала падает в 2-3 раза, что говорит о существенном влиянии контактных эффектов для ОПТ с малой длиной канала.



Рисунок 9 – Зависимость нормированного на ширину канала полного сопротивления ОПТ от длины канала (а) (l₀ отмечает значение характеристической длины). Зависимость проводимости в канале ОПТ от напряжения на «затворе» (б) [64].

Следует отметить, что близкие значения энергетических уровней работы выхода металла и B3MO (или HCMO) являются лишь первым приближением при описании контактных эффектов. Дополнительно следует учитывать ряд внешних факторов, например, конфигурацию ОПТ, и ряд эффектов, которые могут возникать при изготовлении ОПТ. Например, как показано в работе [65] для одних и тех же полупроводниковых соединений при использовании архитектуры с верхними контактами контактное сопротивление оказывается ниже, чем при использовании архитектуры с нижними контактами, что объясняется большей эффективной областью инжекции заряда. С другой стороны, при напылении электродов на органический слой возможно появление дефектов в слое, что, наоборот, увеличивает контактное сопротивление [66]. В работах ряда научных групп [67-69] отмечено, что на границе раздела «электрод»-«полупроводник» за счет упорядочения молекул часто наблюдается образование дополнительного дипольного барьера, увеличивающего контактное сопротивление.

Таким образом, грамотный выбор материала электродов, либо модификация их поверхности ССМ, обеспечивающие близость энергетических уровней работы выхода электрода и НСМО (ВЗМО) полупроводника, позволяют снизить контактные эффекты и достичь

эффективной инжекции заряда в полупроводник, обеспечивая высокие электрические характеристики изготовленных ОПТ.

1.1.5. Влияние материала диэлектрика на электрические характеристики устройств

Материал и способ нанесения функционального диэлектрического слоя также существенно влияют на работу ОПТ, поскольку накопление и транспорт носителей заряда происходят в тонком (1-2 мономолекулярных слоя) слое полупроводника вблизи границы раздела «полупроводникдиэлектрик» [70].

Анализ литературы позволяет сформулировать ряд необходимых для эффективной работы ОПТ требований, предъявляемых к диэлектрическим слоям в составе ОПТ и методам их формирования. Во-первых, необходимо использовать технологичные методы, позволяющие сформировать диэлектрический слой с низкой шероховатостью, выбирая материалы таким образом, чтобы при нанесении не повреждать нижележащие слои и не препятствовать нанесению вышележащих слоев [71]. Например, нанесение слоя полупроводника на слой диэлектрика с помощью растворных технологий предполагает использование ортогональных растворителей, то есть таких растворных технологий предполагает использование ортогональных растворителей, то есть таких растворителей, в которых полупроводник растворим, а диэлектрик нет, в противном случае слой диэлектрика будет поврежден, что может привести к росту токов утечки. Во-вторых, материал диэлектрика должен быть высокочистым и не содержать примесей, которые могут выступать в качестве ловушек носителей заряда, а также обладать достаточным пробойным напряжением, превышающим рабочие напряжения ОПТ [15]. Также следует учитывать состав окружающей среды: например, диэлектрики, содержащие большое количество полярных групп, часто абсорбируют молекулы воды из воздуха, в результате чего электрические характеристики ОПТ ухудшаются [72].

Исторически широкое распространение в качестве материала для диэлектрического слоя получил диоксид кремния с диэлектрической константой 3.9. Хорошо развитые для неорганического кремния технологические процессы позволяют изготавливать подложки с низкой шероховатостью (~0.1 нм) при толщине диэлектрика в диапазоне 100-300 нм. Поскольку поверхность диоксида кремния может быть легко модифицирована различными ССМ на основе хлорсилановых и алкоксисилановых соединений (например, октилтрихлорсиланом (ОТС)), то существует довольно много работ, описывающих влияние такой модификации на морфологию полупроводникового слоя и электрические свойства ОПТ на его основе. В работе [27] показано, что стабильность работы ОПТ может быть улучшена при использовании ССМ в качестве интерфейсных слоев за счет уменьшения количества ловушек носителей заряда. Так, модификация поверхности диоксида кремния гексаметилдисилазаном (ГМДС) по данным зондовой Кельвиновской микроскопии приводит к постепенному снижению количества ловушек носителей заряда. ТаК, модификация заряда – соответствующие сдвиги профиля потенциала поверхности со степенью покрытия ГМДС,

равной 14, 42 и 53%, приведены на Рисунке 10. Возможности полной и локальной модификации подложек при помощи интерфейсных слоев различного назначения в зависимости от их химического строения, а также влияние таких слоев на электрические свойства ОПТ детально рассмотрено в обзорах [56, 73]. Существенным недостатком диоксида кремния, снижающим потенциал устройств органической электроники, изготовленных с его использованием, является невозможность создать гибкие или прозрачные устройства. Для получения таких устройств используют полимерные диэлектрики, в число которых входят полиметилметакрилат (ПММА) [74], поливинилфенол (ПВФ) [75], аморфные фторированные полимеры, известные под торговой CYTOP маркой [76]. полистирол (ΠC) [77] И дивинилтетраметилдисилоксанбис(бензоциклобутан) (БЦБ) [78]. Преимуществом полимерных диэлектрических материалов является возможность формирования функциональных слоев на их основе растворными методами, не требующими высоких температур и позволяющими наносить полимерные слои поверх слоя полупроводника за счет использования ортогональных растворителей. При этом полимерные диэлектрики позволяют использовать печатные методы для создания полностью печатных ОПТ [51, 79-81]. Дополнительным преимуществом является возможность изменять характеристики полимерных диэлектриков в широких пределах благодаря модификации их химической структуры [82].



Рисунок 10 – Сдвиг профилей поверхностного потенциала измеренных на кремниевых подложках, покрытых гексаметилдисилазаном со степенью покрытия 14% (а), 42% (б) и 53% (в) [27].

Согласно уравнению (2) количество заряда, накопленного в слое полупроводника, пропорционально емкости диэлектрика, а, следовательно, может быть увеличено за счет увеличения емкости диэлектрика. Согласно определению, емкость плоского конденсатора на единицу площади равна $C = \varepsilon \varepsilon_0/d$, где ε диэлектрическая проницаемость диэлектрика, ε_0 – электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума), равная $8.85 \cdot 10^{-12} \, \Phi m^{-1} \, u \, d$ – толщина диэлектрического слоя. Следовательно, для увеличения емкости слоя необходимо либо использовать материал с большей диэлектрической проницаемостью, либо уменьшить толщину диэлектрика. Что касается материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, то на данный

момент описаны возможности использования как неорганических диэлектриков, таких как оксиды алюминия (Al₂O₃, $\varepsilon = 10$) [83], тантала (Ta₂O₅, $\varepsilon = 25$) [84], титана (TiO₂, $\varepsilon = 20$), гафния (HfO₂, $\varepsilon = 20$) [85], так и органических диэлектрических материалов, таких как сополимер винилиденфторида и политрифторэтилена [86], ПММА [87], цианоэтилпуллулан [88], а также гибридных нанокомпозитов [89, 90]. Для концепции использования тонких диэлектриков показано, что сложно сформировать диэлектрические слои толщиной менее 100 нм без появления в слое дефектов, обычно приводящих к пробою. Тем не менее несколькими научными группами описаны монослойные диэлектрики на основе ССМ [91-93], чья емкость может в 10 раз превышать емкость диэлектрического слоя на основе диоксида кремния, при сохранении тока утечки на достаточно низком уровне (ниже 10^{-8} A·cm⁻²). Это означает, что напряжение, необходимое для накопления такого же количества заряда, может быть снижено в 10 раз по сравнению с устройствами на диоксиде кремния.

Таким образом, большинство работ по оценке свойств полупроводников проводят, используя кремниевые подложки с термически выращенным оксидом кремния. Такие подложки легко доступны и широко распространены, однако в большинстве случаев требуют дополнительной модификации поверхности с целью уменьшения количества ловушек носителей заряда. Дальнейшее улучшение характеристик ОПТ, например, снижение рабочих напряжений возможно при использовании монослойных диэлектриков или при переходе к диэлектрикам с большим значением диэлектрической проницаемости.

1.1.6. Выбор полупроводниковых материалов для создания органических полевых транзисторов

Органические полупроводниковые материалы обычно разделяют на две больших категории: полимерные (включая олигомерные) и малые молекулы. Во всех случаях полупроводниковые свойства таких молекул обусловлены присутствием в их составе π - π сопряженных фрагментов. Полимерные (олигомерные) полупроводники состоят из большого числа сопряженных мономерных звеньев, которые формируют длинные полимерные или олигомерные цепочки, задающие электрические свойства молекулы. Малые молекулы содержат в составе строго определенное число сопряженных звеньев. Поскольку в данной работе описаны ОПТ с каналом проводимости р-типа, в литературном обзоре будут рассмотрены преимущественно полупроводники р-типа.

Соединения на основе аценов представляют собой один из наиболее перспективных классов полупроводников благодаря превосходным электрическим характеристикам. Типичными представителями данного класса материалов являются рубрен [94] и пентацен [55], широко используемые с начала развития органической электроники и по сей день. Для увеличения растворимости в структуру этих молекул часто вводят концевые фрагменты, что позволяет

использовать растворные технологии для формирования полупроводниковых слоев. Типичным примером такой модификации является ТИПС-пентацен [57]. Еще одной разновидностью класса аценов являются гетероацены, например, производные [1]бензотиено[3,2-B][1]бензотиофена (BTBT), обладающие высокой термической и термоокислительной стабильностью благодаря низколежащему уровню B3MO, а также хорошей растворимостью в органических растворителях, что позволяет создавать стабильные устройства с помощью растворных технологий. ОПТ на основе производных BTBT демонстрируют подвижность носителей заряда, доходящие до 5-15 см²B⁻¹c⁻¹.

ВТВТ был впервые получен японскими учеными в 2007 году, синтез и свойства диалкильных производных BTBT с различной длиной алкильного заместителя – от 5 до 14 атомов углерода были опубликованы в работе [95]. Полупроводниковые слои изготавливали методом вращающейся подложки и вне зависимости от длины алкильного заместителя были получены однородные пленки со схожей молекулярной упаковкой, что было подтверждено методами рентгеноструктурного анализа. Подвижности носителей заряда для синтезированных материалов измеряли с использованием ОПТ с нижним «затвором» и верхними электродами «исток» и «сток». Полученные ОПТ демонстрировали типичное для устройства р-типа поведение с рассчитанными значениями подвижности носителей заряда в диапазоне от 0.16 до 2.75 см²B⁻¹c⁻¹, пороговым напряжением от -27 до -17 вольт и отношением токов включения и выключения 10⁷-10⁸, при этом ярко выраженной зависимости электрических характеристик ОПТ от длины алкильного заместителя выявлено не было. Все синтезированные соединения были признаны перспективными для использования в качестве полупроводниковых материалов благодаря высоким электрическим характеристикам ОПТ на их основе, а также окислительной стабильности молекул, сочетавшейся с хорошей растворимостью в органических растворителях (80 г·л⁻¹ для BTBT производного с октильными концевыми группами). Основным недостатком изготовленных ОПТ являлись высокие значения пороговых напряжений, что, по-видимому, было обусловлено влиянием контактного сопротивления и большого количества ловушек носителей заряда. Таким образом, приведенные в статье численные значения подвижности носителей заряда могут быть несколько завышенными (см. раздел 1.1.2), однако дальнейшие исследования производных ВТВТ показали, что высокие значения подвижности в целом типичны для молекул с ВТВТ полупроводниковым ядром.

В дальнейшем для уменьшения влияния ловушек носителей заряда на поверхности диоксида кремния были изготовлены ОПТ на основе производного BTBT с октильными концевыми группами (C₈-BTBT-C₈) с верхним «затвором» [96]. В качестве материала для диэлектрического слоя был выбран СҮТОР, что позволило снизить концентрацию ловушек носителей заряда на два порядка. Переход к данному диэлектрику позволил сдвинуть пороговое напряжение в область, близкую к нулю вольт (-4...2 вольта) при сохранении средней (максимальной) подвижности носителей заряда в 1,6 (3) см²B⁻¹c⁻¹. Типичные для такой системы характеристики представлены на Рисунке 11а. Отметим, ΟΠΤ передаточные что продемонстрировали отличную стабильность – указанные значения подвижности носителей заряда и порогового напряжения оставались неизменными в течении трех часов при непрерывном приложении напряжения (Рисунок 116). Дальнейшее развитие данного подхода к созданию ОПТ описано в работе [97] на примере дидодецильного производного ВТВТ, где авторы проследили влияние растворителя на морфологию и структуру пленок, получаемых методом вращающейся подложки (МВП), а также на электрические характеристики ОПТ на основе таких пленок. Наилучшим растворителем оказалась смесь толуола с р-ксилолом или мезитиленом в соотношении 8 к 2, что позволило достичь расчетных значений подвижности носителей заряда до 7 см²В⁻¹с⁻¹ при сохранении порогового напряжения близкого к нулю вольт и высокой стабильности электрических характеристик при непрерывном приложении напряжения в течение трех часов.





В работе [98] авторы исследовали структуру и электрические свойства четырех изомеров диалкильных производных ВТВТ, отличающихся расположением алкильных групп: 1,6; 2,7; 3,8; 4,9 (**Рисунок 12**). Согласно данным рентгеноструктурного анализа изомер **2** имеет структуру типа «рыбий скелет», стабилизированную посредством СН...*π* взаимодействий, в то время как изомеры **1**, **3**, **4** демонстрируют структуру типа «рыбий скелет» с взаимопроникающими алкильными

частями, для которой превалирует π ... π взаимодействие. Согласно расчетам, сделанным по данным рентгеноструктурных измерений именно структура изомера **2** имеет наименьшее расстояние между ароматическими частями молекул, что должно приводить к более высоким электрическим характеристикам. Прежде чем перейти к электрическим испытаниям авторы рассчитали такие параметры, как интеграл переноса, количественно отражающий степень перекрытия взаимодействующих электронных уровней, а также энергию реорганизации, которая, в свою очередь, характеризует энергию релаксации, вызванную локализацией заряда над одной молекулой. Для изомеров **1**, **3**, **4** наблюдается большое значение интеграла перекрытия вдоль одной оси, в то время как по остальным осям значение интеграла достаточно мало, что вызвано малой длиной π ... π сопряжения и говорит о возможности транспорта заряда только вдоль одной оси. Для изомера **2**, в свою очередь, рассчитанные значения интегралов перекрытия вдоль нескольких осей достаточно велики, поэтому слои на основе изомера **2** способны демонстрировать 2D транспорт заряда. Рассчитанные энергии реорганизации для всех изученных изомеров примерно совпадают, т.е. различия в транспорте заряда, по-видимому, большей частью определяются величинами интегралов перекрытия.



Рисунок 12 – Молекулярная структура и модели упаковки четырех изомеров диалкильных производных BTBT [98].

Вышеприведенные предположения, основанные на данных рентгеноструктурных исследований и компьютерного моделирования, полностью подтвердились экспериментально: только ОПТ на основе изомера 2 продемонстрировал высокие электрические характеристики с подвижностью носителей заряда, равной $1.6 \text{ см}^2\text{B}^{-1}\text{c}^{-1}$, что совпало с ранее полученными данными других научных групп, а ОПТ на основе остальных изомеров не показали вообще никаких электрических характеристик.

Авторы работы [99] поставили цель снизить не только пороговое напряжение ОПТ, но и его рабочие напряжения, для чего использовали тонкий диэлектрик, а также интерфейсный ССМ для уменьшения токов утечки. Измерение электрических характеристик проводили с использованием

ОПТ с нижним «затвором» и верхними электродами «исток» и «сток». В качестве полупроводника использовали диалкильные производные ВТВТ с додекановой и тридекановой концевыми группами, слои которых получали методом термического напыления. В качестве тонкого слоя диэлектрика использовали 3,6 нм слой оксида алюминия, а в качестве материалов для CCM использовали тетрадецилфосфорную $(C_{14}-PA)$ интерфейсных кислоту И 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18Н-пентадецилфтороктадецилфосфорную кислоту (F₁₅C₁₈-PA). На Рисунке 13 представлены типичные передаточные характеристики ОПТ как на основе тонкого диэлектрика, так и на основе гибридных диэлектриков, состоящих из тонкого слоя оксида алюминия и интерфейсного ССМ.



Рисунок 13 – Типичные передаточные характеристики ОПТ на основе ВТВТ с тридекановыми концевыми группами с тонким диэлектриком и гибридными диэлектриками; схематичная демонстрация влияния интерфейсного ССМ на эффективное поле «затвора» [99].

Использование тонкого диэлектрического слоя привело к снижению рабочих напряжений до -2 вольт на «стоке» и -3 вольт на «затворе», при этом подвижность носителей заряда сохранила те же значения, что и при использовании «толстых» диэлектрических слоев. Однако ОПТ с «тонким» диэлектриком продемонстрировали уменьшение отношения токов включения и выключения по сравнению с ОПТ с «толстым» диэлектриком, в основном за счет увеличения тока утечки на «затвор». Добавление ССМ позволило снизить токи утечки и, как следствие, увеличить отношение токов включения и выключения. Отметим, что использование F₁₅C₁₈-PA дополнительно способствовало сдвигу порогового напряжения на 1 вольт ближе к нулю. Авторы статьи объясняют это явление появлением дополнительного поля диполей, которыми являются
молекулы, формирующие ССМ, что увеличивает эффективное поле «затвора» и способствует более легкому заполнению дырками слоя полупроводника. При этом в случае C₁₄-PA поле должно быть направлено в противоположную сторону, что должно было бы привести к сдвигу передаточной характеристики в противоположную сторону, но, по-видимому, малость дипольного момента этой молекулы не вносит существенного вклада в эффективное поле «затвора» и, как следствие, сдвига передаточной кривой не наблюдается.

Годом позже авторы выпустили схожую работу [100], изучив ОПТ с тонкими неорганическим и гибридным (тонкий неорганический + ССМ) диэлектриками. В качестве полупроводника в работе использовали моноалкилзамещенный C₁₃-BTBT, выбор которого был обоснован улучшением характеристик ОПТ при переходе к монозамещенным алкильным производным олиготиофенов. Было показано, что нанесение полупроводникового слоя на тонкий диэлектрик (3,6 нм слой оксида алюминия) позволило достичь схожих значений подвижности, наблюдавшихся при использовании диалкилзамещенного производного. Однако, при использовании дополнительного ССМ на основе С₁₄-РА подвижность носителей заряда выросла более чем на порядок и составила 14.2 см²В⁻¹с⁻¹. Поскольку определяющую роль в транспорте заряда играют только несколько молекулярных слоев полупроводника, расположенные вблизи границы раздела «полупроводник-диэлектрик», то для объяснения наблюдаемых данных исследовали полупроводниковые слои на начальной стадии роста. Было показано, что на начальной стадии роста слои имеют форму островков, толщиной 5.1 нм, что превышает не только расчетную длину молекулы (2.4 нм), но и толщину бислоя. Поэтому авторы предположили, что в случае применения ССМ в слое наблюдается отличающаяся молекулярная упаковка с сильным π ... π взаимодействием и взаимным проникновением алкильных групп в рядом находящиеся слои. Данные рентгеновского отражения с аппроксимацией согласно модели плотности длины pacceяния (scattering length density) подтвердили данное предположение, а также указали на то, что в случае использования тонкого диэлектрика без ССМ наблюдается сильное разупорядочение нижнего слоя, что и приводит к существенно меньшим значениям подвижности носителей заряда.

Очень интересный подход к созданию монокристаллов на основе диалкильного производного BTBT с октильными концевыми группами при помощи метода струйной печати продемонстрировал Н. Minemawari с соавт. [101]. Предложенный подход заключался в росте монокристаллов с использованием растворителя и осадителя, которые печатали последовательно друг за другом (**Рисунок 14a**). На первом шаге печатали каплю осадителя, в качестве которого использовали N,N-диметилформамид. На втором шаге поверх капли осадителя печатали полупроводниковые чернила, в качестве которых использовали раствор полупроводника в дихлорбензоле. Напечатанные структуры смешивались в определенной гидрофильной области,

при этом происходило случайное образование центров нуклеации с последующим ростом монокристалла.



Рисунок 14 – Схематичное изображение печати органических монокристаллов на основе С₈-ВТВТ-С₈ (а) и типичные электрические характеристики ОПТ на их основе (б) [101].

Гидрофильные области предварительно формировали на поверхности диоксида кремния в несколько этапов: обрабатывали поверхность ультрафиолетом/озоном, выращивали ССМ на основе гексаметилдисилазана, наносили слой фоторезиста, который экспонировали через маску, выдерживали проявителе, восстанавливали гидрофильность незакрытых подложку В фоторезистом участков, обрабатывая ультрафиолетом/озоном, а затем удаляли остатки фоторезиста, последовательно выдерживая подложки в ацетоне, этаноле и деионизированной воде. Целью являлось создание на подложке гидрофильных областей определённой формы, поскольку было обнаружено, что в областях с высоким соотношением между площадью и объемом капли резко увеличивается вероятность образования зародышей кристаллизации. Это позволяло контролировать точку начала кристаллизации и направление движения фронта кристаллизации. Контроль формы гидрофильной области позволил обеспечить как формирование слоев, состоящих из одного монокристалла, заполняющего всю площадь, так и формирование доменных структур, состоящих из нескольких монокристаллов.

Методы атомно-силовой микроскопии (ACM), поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), а также рентгеновской дифракции использовали для изучения структуры и морфологии полученных монокристаллов. Было продемонстрировано образование органических монокристаллов, характеризующихся молекулярной упаковкой типа «рыбий скелет», а также высокой оптической анизотропией.

Для оценки электрических свойств полученных монокристаллов на них напыляли золотые электроды, затем формировали слой диэлектрика на основе парилена С и напыляли электрод «затвор», получая ОПТ с верхним «затвором» и верхними электродами «исток» и «сток». На Рисунке 146 представлены типичные выходные и передаточные характеристики данных ОПТ. Средние величины рассчитанной подвижности носителей заряда составили 16.4 см²B⁻¹c⁻¹. порогового напряжения -10 вольт, а величина соотношения токов включения выключения составила 10⁶. Важно отметить, что в дополнение к низкому гистерезису устройства продемонстрировали высокую стабильность при нормальных условиях с уменьшением характеристик ОПТ при хранении в течение 8 месяцев всего на 10%. Тем не менее, необходимо выделить ряд нюансов, наблюдавшихся для исследованных ОПТ: выходные характеристики демонстрируют явный высокий вклад контактного сопротивления, а также наличие паразитных токов, которые приводят к отсутствию насыщения при высоких напряжениях. Исходя из перечисленного, можно предполагать, что реальные значения подвижности носителей заряда, скорее всего, немного завышены, однако нет сомнений, что авторами продемонстрирован быстрый и технологичный метод для создания монокристаллов ВТВТ с хорошими полупроводниковыми свойствами.

Отдельно необходимо рассмотреть монослойные ОПТ, поскольку, как будет показано далее, именно такие устройства проявляют высокие газочувствительные свойства и могут быть применены в качестве высокоэффективных газовых сенсоров. Для полупроводникового ядра на основе BTBT опубликовано не так много работ по монослойным ОПТ, однако некоторые из них описывают очень интересные результаты.

В частности, в работе [102] монослойные ОПТ получали самоорганизацией из раствора, а в качестве полупроводника использовали 12-(бензо[b]бензо[4,5]тиено[2,3-d]тиофен-2ил)додецил)] фосфорную кислоту (BTBT-C12-PA). ОПТ изготавливали по следующей схеме: на кремниевые или полиэтиленнафталатные (ПЭН) подложки сначала напыляли слой алюминия (электрод «затвор»), затем обрабатывали его в плазме, формируя тонкий диэлектрический слой оксида алюминия, который модифицировали ССМ на основе меркаптододецилфосфорной кислоты (HS-C₁₂-PA) для уменьшения токов утечки. На модифицированный диэлектрик напыляли золотые электроды «исток» и «сток», затем плазмой обрабатывали зону канала транзистора для удаления ССМ и далее в зоне канала выращивали полупроводниковый ССМ. Следует отметить, что выращивание каждого ССМ занимает 72 часа, что сильно ограничивает возможности производства. Изготовленные ОПТ демонстрировали подвижность носителей заряда на уровне $10^{-3}-10^{-2}$ см²B⁻¹с⁻¹, что сравнимо с подвижностями монослойных ОПТ, полученных другими научными группами, при этом устройства функционируют при напряжениях ниже 3 вольт. Уменьшение подвижности монослойных ОПТ относительно тонкоплёночных ОПТ на основе производных ВТВТ авторы объясняют вкладом морфологии (ССМ формирует не 2D кристалл, а одномерные кристаллические структуры), а также уменьшением перколяционных путей движения зарядов при отсутствии вышележащих молекулярных слоев. Исследования гибких ОПТ показали, что ОПТ выдерживают изгиб с радиусом в 6 мм без изменения электрических характеристик независимо от того, расположены ли функциональные слои на выпуклой или вогнутой поверхности.

Заслуживает упоминания работа Q. Wang с соавт. [38], в которой был предложен метод получения 2D монокристаллов C₈-BTBT-C₈ толщиной в несколько молекулярных слоев. Метод похож на описанный выше в работе [101] и также включает в себя применение растворителя и осадителя, в качестве которых использовали анизол и анисовый альдегид. Для получения полупроводникового слоя на подложку помещали каплю раствора полупроводника с малой концентрацией осадителя (0.5 %), затем создавали воздушный поток, который сдвигал каплю вдоль поверхности с заданной скоростью в 6 мм с⁻¹. Благодаря потоку на границе капли достигалась высокая скорость испарения растворителя и высокая скорость диффузии и самосборки молекул полупроводника, что приводило к образованию высокоупорядоченных 2D структур (Рисунок 15а). Авторами показано, что, варьируя скорость потока, концентрацию осадителя и концентрацию полупроводника, можно оптимизировать метод для получения монокристаллов толщиной в 1, 2 или 3 мономолекулярных слоя. ОПТ на основе таких структур демонстрируют отличные электрические характеристики с отношением токов включения и выключения 10⁶ и пороговым напряжением около нуля вольт. Что касается подвижности носителей заряда, то наилучшие значения в 5 см $^{2}B^{-1}c^{-1}$ были достигнуты для бислоя (**Рисунок 156**), примерно такие же значения демонстрируют образцы на основе трехслойных монокристаллов, однако монослойные устройства имеют подвижность носителей заряда на два порядка ниже, что авторы связывают с изменением параметров молекулярной упаковки слоя при снижении количества слоев до одного. Следует отметить, что, несмотря на отличные электрические ΟΠΤ, описанный метод характеристики формирования монокристаллических слоев полупроводника не является технологичным, поскольку представляется достаточно сложным

точно контролировать место роста и размер получаемого монокристалла, что сильно ограничивает возможности применения метода.



Рисунок 15 – Схематичное изображение методики получения тонких монокристаллов (а) и зависимость подвижности носителей заряда ОПТ от количества мономолекулярных слоев (б)

[38].

По сравнению с малыми молекулами полупроводниковые слои на основе полимерных молекул обычно имеют меньшую степень кристалличности, что, однако, не мешает им демонстрировать подвижности носителей заряда примерно на том же уровне, что и слои на основе малых молекул. Это обычно объясняется плотной упаковкой молекул полупроводника, определяющей близкое расположение сопряженных орбиталей соседних молекул. Наиболее широко распространенным и изученным классом сопряженных полимеров являются алкилзамещенные политиофены, типичным примером которых является поли-3-гексилтиофен (ПЗГТ). Алкилполитиофены имеют достаточно высокую растворимость для использования растворных технологий формирования полупроводниковых слоев, подвижность носителей заряда в которых достигает 0.1 см²B⁻¹c⁻¹ [103]. Главным недостатком политиофенов является неконтролируемое допирование на воздухе, приводящее к увеличению тока в выключенном состоянии и, как следствие, к уменьшению соотношения токов включения и выключения. Введение в состав политиофенов фрагмента дикетопирролопиррола привело к увеличению подвижности носителей заряда, наблюдаемой в ОПТ на их основе, до значений выше 1 см²В⁻¹с⁻¹. Одним из часто используемых представителей таких сополимеров является коммерчески доступный чередующийся сополимер поли[2,5-(2-октилдодецил)-3,6-дикетопирролопиррол-алт-5,5-(2,5-ди(тиен-2-ил)тиено [3,2-b]тиофен)] (DPP-DTT).

Так, в работе [104] продемонстрированы ОПТ на основе DPP-DTT с подвижностью носителей заряда, превышающей 10 см²B⁻¹c⁻¹. Авторами были исследованы ОПТ, изготовленные методом вращающейся подложки, на кремниевых и полиэтилентерефталатных (ПЭТ) подложках.

Показано, что на кремниевых субстратах электрические характеристики ОПТ слабо зависят от конфигурации транзистора (нижние или верхние электроды «исток» и «сток»), но сильно зависят от молекулярной массы полимера за счет увеличения кристалличности полупроводникового слоя, что подтверждается данными рентгеновской дифракции – наилучшие характеристики достигаются при молекулярной массе в 500 000 г моль⁻¹ (**Рисунок 16a**). Отметим, что на передаточных характеристиках наблюдается излом, а отмеченная авторами аппроксимация передаточной кривой свидетельствует, что ими был выбран неправильный участок для расчета подвижности носителей заряда. Грубая оценка наклона приводит к выводу, что указанные авторами значения подвижности завышены в 2 раза и совпадают со значениями, полученными при измерении ОПТ на подложках ПЭТ, для которых передаточная характеристика не имеет изломов.

Исследования зависимости электрических свойств ОПТ от температуры показали, что в изучаемых ОПТ наблюдается прыжковый механизм транспорта заряда. По совокупности данных рентгеновской дифракции и компьютерного моделирования был сделан вывод, что наблюдаемые высокие значения подвижности носителей заряда связаны с плотной упаковкой полимерных молекул высокой молекулярной массы, обеспечивающей близкое расположение π-орбиталей соседних молекул. ОПТ продемонстрировали отличную стабильность при хранении в течение 56 недель (**Рисунок 166**), а также высокую операционную стабильность в течение 3500 циклов включения и выключения устройств. Такие высокие характеристики позволили авторам изготовить простые устройства на основе ОПТ, а именно инвертор (**Рисунок 16в**) и пятиступенчатый осциллятор.



Рисунок 16 – Зависимость подвижности носителей заряда от молекулярной массы полупроводниковой молекулы (а), стабильность передаточных характеристик при хранении ОПТ в течение 56 недель после изготовления (б) и характеристика инвертора на основе изученных ОПТ [104].

Следует отметить, что в вышеописанной работе после нанесения слоя полупроводника проводили отжиг в вакууме при высокой температуре для удаления остатков растворителя и

42

получения более кристаллического слоя. Необходимость отжига обычно считается недостатком, так как затрудняет процесс производства из-за ограничений на выбор материалов для подложки и остальных функциональных слоев устройства. Поэтому ряд научных групп разрабатывают методики изготовления ОПТ при комнатной температуре. Примером такой разработки может служить работа [105], в которой для получения высокоупорядоченных слоев DPP-DTT применяли углеводородный воск. Добавление воска в раствор полупроводника способствовало лучшему осаждению полимерного полупроводника на подложку с образованием плотной сетки нановолокон. Наличие структуры с большей степенью кристалличности было доказано методом рентгеновской дифракции, который подтвердил образование слоев с дальним порядком за счет увеличения вклада п-п взаимодействия при добавлении воска. Это привело не только к возможности изготовления ОПТ при комнатной температуре, но и к улучшению электрических характеристик устройств, таких как подвижность носителей заряда, в 5 раз: с 1 до 5 см $^{2}B^{-1}c^{-1}$, что совпадает со значениями, полученными в предыдущей работе. Более того, авторы отмечают высокую термическую стабильность ОПТ – устройства продолжают функционировать после отжига при температурах до 240 °C, при этом подвижность носителей заряда линейно падает в 5 раз при повышении температуры до 200 °C, а при дальнейшем повышении резко падает на два порядка. Авторы ожидают, что продемонстрированные результаты позволят создать простой процесс производства недорогих полимерных ОПТ.

Отдельно следует отметить работу [106], в которой описана возможность создания печатных ОПТ на основе DPP-DTT. Полученные устройства работали при относительно низких напряжениях до 10 вольт, а подвижность носителей заряда достигала $0.3 \text{ см}^2 \text{B}^{-1} \text{c}^{-1}$ при печати слоя полупроводника в смеси с ПС. Авторы особо отмечают, что разработанная ими методика печати позволяет проводить печать без необходимости высокотемпературного отжига, что позволяет создавать электронные устройства даже на низкотемпературных подложках без потери свойств. Для подтверждения авторами были представлены передаточные характеристики ОПТ, изготовленных при различных температурах отжига, а также изготовлены ОПТ на гибких полимерных подложках парилена С толщиной в 3 мкм (**Рисунок 17в**), которые не могут быть использованы при процессах с температурой выше 125°С. На **Рисунке 17а,б** хорошо видно, что ни при увеличении температуры отжига, ни при сгибании, ни при сминании полимерной подложки не происходит никаких изменений электрических свойств ОПТ. Полученные результаты открывают большой простор для выбора недорогих полимерных подложек для создания гибких прозрачных устройств органической электроники.



Рисунок 17 – Передаточные характеристики ОПТ на основе DPP-DTT, напечатанные на стеклянной (а) и полимерной (б) подложках в зависимости от температуры пост-обработки (а) или изгиба подложки (б). Фотографии установки для измерения электрических характеристик

ОПТ на изогнутой подложке и ОПТ, напечатанных на полимерной подложке (в) [106].

Таким образом, тиофен-содержащие соединения являются перспективными материалами для создания ОПТ с высокими электрическими характеристиками. Среди полимерных соединений, которые можно наносить на подложку методом струйной печати, перспективным DPP-DTT благодаря своим высоким стабильным является полимер электрическим характеристикам, а также возможности изготавливать ОПТ при комнатной температуре, что существенно снижает требования к остальным материалам, используемым для создания функциональных частей устройства. Среди малых молекул следует выделить материалы на основе ВТВТ, которые также демонстрируют высокие и стабильные электрические характеристики. Как будет показано в следующем разделе, для обеспечения быстрого и высокого сенсорного отклика необходимо использовать мономолекулярные слои полупроводников, однако работ по получению монослойных ОПТ на основе ВТВТ достаточно мало, поэтому задача получения монослойных устройств на их основе является достаточно актуальной на сегодняшний день. В основном это обусловлено тем, что использование диалкильных производных ВТВТ обычно приводит к формированию относительно «толстых» слоев, поэтому для решения задачи требуется разработка и синтез новых полупроводниковых молекул. Выше был показан пример такой молекулы, представляющей производное ВТВТ с алкильным спейсером и якорной группой, позволившей получить полупроводниковый монослой методом самоорганизации из раствора. Однако метод самоорганизации требует специальных условий (инертной атмосферы) для создания слоя, а также большого времени [107]. Недавно в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН были разработаны и синтезированы силоксановые димеры

44

ВТВТ [108]. Предварительные исследования показали, что получение монослойных ОПТ на основе таких молекул возможно при помощи быстрого и технологичного метода Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Силоксановые димеры ВТВТ являются перспективными для дальнейшего применения, однако метод изготовления монослоя на основе таких димеров требует оптимизации, поскольку на момент публикации заявленные значения подвижности носителей заряда были примерно на порядок ниже, чем значения, полученные на других монослойных ОПТ на основе ВТВТ.

1.2.Газовые сенсоры на основе органических полевых транзисторов

1.2.1. Органические полевые транзисторы как перспективные сенсорные устройства

Количественный анализ и непрерывный мониторинг различных газовых смесей с каждым годом становится все более важным с точки зрения персональной медицины и безопасности [109]. Из-за постоянного увеличения количества автомобилей, промышленных предприятий, а также мест утилизации отходов ухудшается экологическая обстановка, что требует проведения анализа состава воздушной среды в помещениях и на улицах [110, 111]. Кроме того, было обнаружено, что выдыхаемый человеком воздух может содержать в своем составе маркеры различных заболеваний, таких как диабет, астма, воспаление легких, заболевания, связанные с желудочно-кишечным трактом и др. Анализ содержания таких маркеров может быть использован для проведения первичной диагностики и своевременной постановки диагноза [112, 113].

Наиболее чувствительные датчики для анализа многокомпонентных газовых смесей основаны на хемилюминесценции и поглощении света – с их помощью возможно обнаружить компоненты газовой смеси, присутствующие в концентрациях порядка нескольких миллиардных долей [114]. Однако большой размер, высокая стоимость, а также необходимость участия квалифицированного персонала для получения точных и корректных данных не дают возможности использовать такое оборудование повсеместно. Поэтому задача по разработке простых в использовании, портативных и недорогих датчиков, обладающих высокой чувствительностью, является крайне актуальной на сегодняшний день.

Наиболее изученными и перспективными датчиками, удовлетворяющими вышеперечисленным требованиям, являются датчики с электрическим преобразованием сигнала, состоящие обычно из чувствительного слоя и преобразователя сигнала. Чувствительный слой напрямую взаимодействует с газовой смесью, что обычно приводит к изменению его физических свойств (например, проводимости $\Delta \sigma$, массы Δm , работы выхода $\Delta \Phi$, диэлектрической константы $\Delta \varepsilon$ или температуры ΔT), а преобразователь, в свою очередь, переводит наблюдаемое изменение физических характеристик в изменение электрических параметров (например, сопротивления ΔR , емкости ΔR , индуктивности ΔL), что, в свою очередь обычно выражается в изменении относительно легко измеряемых с использованием современных электронных компонент параметров, таких как ток ΔI , напряжение ΔV , частота Δf и фаза $\Delta \varphi$ (**Рисунок 18а**).

Такие датчики делятся на несколько классов в зависимости от типа преобразователя сигнала: датчики на основе кварцевых резонаторов (ДКР), хеморезисторы, ёмкостные датчики, индуктивные датчики и датчики на основе полевых транзисторов (Рисунок 186-е). Рассмотрим каждых из них подробнее.



Рисунок 18 – Схематичное изображение принципа работы датчиков с электрическим преобразованием сигнала (а) [115]. Схематичное изображение типов датчиков: ДКР (б) [115], хеморезистор (в), полевой транзистор (г), емкостной (д) индуктивный (е) [116].

Принцип работы ДКР основан на смещении резонансной частоты кварцевого кристалла, покрытого чувствительным слоем (обычно на основе порфиринов), за счет изменения массы кристалла при взаимодействии с детектируемым соединением. Рабочая частота таких кристаллов варьируется от 5 до 50 МГц и теоретически минимально возможное количество вещества, которое может быть определено, рассчитывается как концентрация (масса) вещества, вызывающая изменение частоты в 1 Гц. Расчетное значение составляет 0,8 нг [115], что соответствует концентрациям менее 1 миллионной доли. Однако по данным, представленных в статьях, реальные минимальные концентрации, которые могут быть определены, лежат в районе десятков миллионных долей [117, 118], что затрудняет применение таких датчиков. Стоит отметить, что существуют работы, в которых минимальная определяемая концентрация составляет менее 1 млн.⁻¹ [119], но это, скорее, исключение из общей тенденции.

Емкостные газовые сенсоры, как предполагает название, основаны на изменении емкости чувствительного слоя, помещенного между проводящими пластинами, образующими

конденсатор. При взаимодействии детектируемого газа с чувствительным слоем изменяется диэлектрическая константа чувствительного слоя и, как следствие, изменяется емкость устройства согласно формуле для расчета емкости плоского конденсатора, отмеченной в первой половине данного литературного обзора.

В случае использования полимерных чувствительных слоев взаимодействие с целевыми газами может также приводить к набуханию полимерной пленки и изменению площади или толщины слоя [120]. Такие сенсорные устройства показывают хороший линейный отклик даже в области низких концентраций газа, однако следует отметить, что наилучшие результаты демонстрируют устройства, в которых в качестве чувствительного элемента используют слои неорганического материала [121], в то время как использование органических полимерных материалов обычно приводит к существенному увеличению рабочих концентраций сенсора [122].

Индуктивные датчики функционируют аналогично емкостным, однако изменяемым параметром является не емкость, а индуктивность. Это наименее распространенный тип датчиков ввиду сложности их изготовления. Как видно из **Рисунка 18e** необходимо изготовить две спирали, разделенные чувствительным слоем, что является достаточно сложной задачей, которая решается, например, многостадийным процессом травления [123]. Главным преимуществом таких датчиков является возможность их подключения по беспроводной технологии с использованием дополнительной внешней катушки.

В противоположность индуктивным, хеморезистивные датчики являются самыми распространёнными из-за их простой конфигурации и принципа работы: датчик состоит из одной или нескольких пар электродов (обычно используют встречно-штыревую конфигурацию для увеличения рабочей области датчика), на которые сверху наносят чувствительный слой, изменяющий электрическое сопротивление при адсорбции или десорбции детектируемого газа. Несмотря на свою простоту, такой тип сенсоров имеет ряд недостатков: 1) поскольку сенсор имеет всего один выходной параметр, то он чувствителен сразу к нескольким газам [124] и, как следствие, сильно подвержен влиянию флуктуаций в воздушной среде; 2) часто, особенно для неорганических чувствительных элементов, для работы сенсора требуется высокая температура (~300-400°C) [125]; 3) обычно рабочий диапазон таких сенсоров лежит существенно выше 1 млн.⁻¹, что ограничивает возможные применения сенсоров.

Добавление третьего электрода в систему хеморезистивного датчика приводит к датчикам нового типа - на основе полевых транзисторов. Подобные датчики были впервые продемонстрированы в 1975 году [126] и оказались способны преодолеть перечисленные выше недостатки хеморезистивных устройств. Действительно, устройства на основе ПТ характеризуются набором параметров, что дает возможность снимать мультипараметрический отклик [127]. Наличие электрода «затвор» привело к появлению возможности модулировать

отклик сенсора и существенному расширению его рабочего диапазона. В работе [25] исследовали полевые транзисторы на основе оксида цинка в атмосфере диоксида азота. Авторами было показано, что при нулевом напряжении на электроде «затвор» сенсор не может обнаружить присутствие оксида азота в концентрации 300 млрд.⁻¹ (**Рисунок 19**), однако приложение напряжения на «затвор» приводит к тому, что обнаружение оксида азота в такой концентрации становится возможным, причем величину отклика, а значит и величину сигнала по отношению к уровню шума можно легко менять, тем самым сдвигая рабочую область датчика.



Рисунок 19 – Зависимости сдвига порогового напряжения полевого транзистора от напряжения на электроде «затвор» [25].

Таким образом, полевой транзистор является гибким и перспективным устройством для анализа газовых смесей. При этом переход к использованию органических соединений в качестве материалов активного слоя для создания полевого транзистора может привести к уменьшению его конечной стоимости, а также к снижению рабочей температуры сенсоров до комнатной.

1.2.2. Основные характеристики сенсорного устройства

Перед рассмотрением конкретных работ по сенсорной тематике определим ряд важных параметров, которые будут использоваться при описании газочувствительных свойств в следующих разделах. Детальное описание типичных сенсорных параметров для датчиков различных типов приведено в работе [128]. Поскольку данная работа посвящена газовым сенсорам, то в этой главе будут рассмотрены только датчики для определения концентрации летучих соединений в газовой смеси.

На **Рисунке 20a** приведен пример кривой сенсорного отклика, то есть зависимости параметра отклика *P* от концентрации определяемого соединения *M*. В качестве параметра отклика

могут выступать электрическая проводимость G или электрическое сопротивление R при использовании, например, сенсоров на основе оксидов металлов, частота f при использовании сенсоров на основе кварцевых резонаторов, и выходной ток I_{on} или пороговое напряжение V_{th} для сенсоров на основе транзисторов.



Рисунок 20 – Типичная кривая отклика сенсора (а) и соответствующая ей зависимость чувствительности сенсора от концентрации определяемого соединения [128].

Отметим, что на кривой отклика можно выделить несколько областей. Область корректного функционирования сенсора лежит в пределах концентраций от M_{mun} до M_{nac} , в этой области небольшое изменение концентрации приводит к сильному изменению параметра отклика из-за большого наклона кривой. При значениях M, меньших M_{mun} , сенсор становится нечувствителен к изменению концентрации определяемого газа. Нижняя граница области функционирования называется пределом детектирования (ПД) (limit of detection, LOD) и будет подробно рассмотрена ниже. При значениях M, больших M_{nac} , сенсор переходит в область насыщения, для которой характерно незначительное изменение параметра отклика даже при больших изменениях концентрации детектируемого соединения. Упомянутый выше наклон кривой отклика определяет параметр чувствительности сенсора S в каждой точке кривой отклика. В общем случае чувствительность определяется как производная параметра отклика по концентрации (**Рисунок 206**):

$$S = \frac{\partial P}{\partial M} \tag{8},$$

однако для сенсоров с линейным откликом (то есть с линейной зависимостью параметра оклика от концентрации) расчет параметра чувствительности может быть упрощен до разностного отношения $\Delta P/\Delta M$, а при пропорциональной зависимости чувствительность можно определить через отношение параметра отклика к концентрации в любой точке прямой. Следует отметить, что на практике параметр отклика часто зависит не только от концентрации определяемого соединения, но и от других внешних параметров, таких как температура, влажность, концентрации

других соединений, входящих в состав воздушной смеси, и т.д. Поэтому оценку газочувствительных свойств следует проводить при зафиксированных внешних условиях, изменяя только один из исследуемых параметров и регистрируя наблюдающиеся при этом изменения отклика. Для характеризации чувствительности сенсора к одному соединению по отношению к другому соединению используют параметр, называемый селективностью *Sel* и представляющий собой отношение чувствительностей сенсора к этим двум соединениям, то есть селективность сенсора определяется как:

$$Sel_1 = \frac{s_i}{s_1}, i \neq 1 \tag{9}$$

Если чувствительность сенсора к одному из соединений является доминирующей, то говорят, что сенсор имеет специфичное взаимодействие с данным соединением и может быть использован для определения его концентраций в сложных смесях.

Отметим, что ни один сенсор не может бесконечно быстро реагировать на изменение концентрации целевого соединения и поэтому для характеризации скорости отклика вводят еще два параметра: время отклика и время восстановления сенсора. Временем отклика обычно называют время, необходимое сенсору для изменения уровня сигнала при изменении концентрации газа, в то время как временем восстановления сенсора обычно называют время, необходимое сенсору для изменения сенсора обычно называют время, по время как временем восстановления сенсора обычно называют время, необходимое сенсору для того, чтобы уровень сигнала вновь вернулся к нулевой отметке после понижения концентрации определяемого газа до нуля.

Неизбежное влияние флуктуаций химического состава окружающей среды, а также присутствующий в том или ином виде шум в электрических цепях приводят к появлению шума в отклике сенсора, что определяет соотношение сигнал/шум при его измерении. Именно значением шума определяются еще два параметра сенсорных систем, такие как разрешение сенсора (*Res*) и предел детектирования (ПД) сенсора. Разрешение сенсора обычно определяют через предельное возможное измеряемое изменение отклика сенсора при изменении концентрации согласно формуле:

$$Res = \lim_{P \to P_{\text{ШУМ}}} \frac{P}{S} = \frac{P_{\text{ШУM}}}{S},$$
(10)

где *P*_{шум} – уровень шума отклика сенсора. То есть разрешение сенсора, по сути, определяет минимальное изменение концентрации целевого газа, которое может быть определено при использовании данного сенсора.

ПД сенсора определяют, как минимально возможную концентрацию целевого газа, присутствие которой сенсор может почувствовать. Общепринято считать пределом детектирования концентрацию, при которой отклик сенсора в 3 раза превышает уровень шума, то есть:

$$\Pi \mathcal{A} = \frac{3P_{\text{ШУМ}}}{S},\tag{11}$$

Наряду с параметром ПД иногда рассматривают предел количественного определения (ПКО) сенсора, определяемый как концентрация, при которой отклик сенсора в 10 раз превышает уровень шума. В методических пособиях советуют выбирать именно ПКО в качестве нижней границы работы сенсора, однако в научных статьях такой подход редко встречается. Выбор таких коэффициентов хорошо проиллюстрирован в работе [129].

На Рисунке 21 показано взаимоотношение между сигналом сенсора, уровнем шума и уровнями ПД и ПКО. В этом взаимоотношении можно выделить несколько областей:

(1) область сомнительного обнаружения целевого газа – от нуля до трех значений шума соответствует области, в которой с вероятностью 99% можно обнаружить любую случайную величину согласно нормальному распределению с центром в нуле;

(2) ПД сенсора – в три раза превышает значение шума, отделяет область сомнительного обнаружения от области сомнительного количественного анализа, поскольку выше ПД лежат значения отклика сенсора, которые с вероятность 99% не являются случайным отклонением от нуля;

(3) область сомнительного количественного анализа – от трех до десяти значений шума - соответствует области, для которой ошибка измерения с вероятностью 99% составит более 30% согласно нормальному распределению;

(4) ПКО сенсора – в десять раза превышает значение шума, отделяет область сомнительного количественного анализа от области количественного анализа, поскольку выше ПКО лежат значения отклика сенсора, ошибка измерения которых с вероятностью 99% составляет менее 30%;

(5) область количественного анализа - значения отклика сенсора выше десяти значений уровня шума – ошибка измерения составляет менее 30%.



Рисунок 21 – Взаимоотношение между уровнем сигнала, уровнем шума, ПД и ПКО. [129]

Таким образом, любой сенсор, в т.ч. газовый, может быть полностью охарактеризован перечисленными выше параметрами, а именно областью функционирования, чувствительностью, селективностью, временами отклика и восстановления, разрешением и ПД.

1.2.3. Газовые сенсоры на основе органических полевых транзисторов

Данный раздел литературного обзора посвящен текущим достижениям в области газовых сенсоров на основе ОПТ с учетом особенностей их изготовления и имеющихся недостатков.

Развитие данной области началось в 2010 году с работы группы D.M. de Leeuw, в которой были представлены ОПТ для детектирования оксида азота (II) [1]. Работа выполнена совместно с лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН, где был синтезирован полупроводниковый материал на основе квинкетиофенхлорсилана, использованный затем в качестве активного слоя в монослойных ОПТ, изготовленных методом самоорганизации из раствора. Авторы отдельно подчеркивают важность использования именно монослойного полупроводника, поскольку чем тоньше полупроводящий слой, тем большее влияние детектируемый газ может оказывать на транспорт заряда, который в основном происходит в 1-2 молекулярных слоях полупроводника на границе раздела полупроводник/диэлектрик [70] (**Рисунок 22а**). Большее влияние на транспорт заряда означает, что ПД, а также время отклика для монослойного сенсорного устройства будут меньше, чем для ОПТ с «толстым» слоем полупроводника, однако отметим, что экспериментальных подтверждений этому предположению в работе не приведено.

Монослойные устройства, описанные в данной работе, продемонстрировали высокую чувствительность к оксиду азота (II) с заявленным ПД в 50 млрд.⁻¹. В качестве параметра отклика использовали сдвиг порогового напряжения за определенный отрезок времени, типичная кривая отклика показана на **Рисунке 226.** Формализм, который может быть использован для описания процесса детектирования, детально рассмотрен в разделе 1.2.4. Важно отметить, что сами по себе монослойные ОПТ продемонстрировали очень низкий отклик на оксид азота, а ПД, равный 50 млрд.⁻¹, был достигнут для ОПТ, поверхность которого была модифицирована рецепторным слоем на основе порфирина железа (**Рисунок 22в**). Вопросы, касающиеся использования рецепторных слоев, подробно рассмотрены ниже.

Экспериментальное подтверждение необходимости использования монослойного ОПТ для создания газового сенсора, способного детектировать сверхнизкие концентрации, приведено в работе [125], где ОПТ на основе производных квинкетиофена использовали в качестве сенсора на меламин.



Рисунок 22 – Схематическая иллюстрация различий между тонкопленочным и монослойным ОПТ с точки зрения формирования высокочувствительных сенсоров (а). Сдвиг передаточных характеристик ОПТ при выдержке ОПТ в атмосфере оксида азота (II), на вставке представлена кривая отклика для данного устройства (б). Влияние рецепторного слоя на величину отклика ОПТ (в) [1].

ΟΠΤ Для проведения измерений помещали в герметичную камеру ИЗ полидиметилсилоксана (ПДМС) (Рисунок 23а), а в качестве параметра отклика использовали относительное изменение тока стока. Показано, что в отличие от ОПТ с «толстым» слоем полупроводника (50 нм), продемонстрировавшим ПД в 10 млн.⁻¹, аналогичные монослойные устройства реагировали даже на 10 млрд.⁻¹ долей меламина, что является одним из лучших результатов на сегодняшний день (Рисунок 236). При этом вид кривой динамического отклика позволяет обратить внимание на один из недостатков сенсоров на основе ОПТ, а именно на плохое восстановление сенсора к первоначальной базовой линии (току в отсутствии целевого газа). Неполное восстановление приводит к так называемому дрифту базовой линии, при котором рост параметра отклика при каждом следующем цикле детектирования газа начинается не от нуля, что затрудняет практическое применение, так как требует постоянной перекалибровки сенсора.



Рисунок 23 – Схематичное изображение ОПТ и эксперимента по измерению сенсорных свойств (а). Динамический отклик ОПТ с «толстым» и монослойным полупроводником (б) [130].

Отметим, что низкие ПД детектирования обусловлены использованием именно архитектуры монослойных ОПТ и воспроизводятся для разных полупроводниковых материалов. Так, в работе [131] были исследованы ОПТ на основе 2,9-дидецилдинафто[2,3-b:2',3'-f]тиено[3,2-b]тиофена. Авторы использовали двухпроходную методику сдвига раствора (solution-shearing) для получения полупроводниковых монокристаллов различной толщины (включая монослойные) с подвижностью носителей заряда, лежащей в диапазоне 0.3-12 см²B⁻¹c⁻¹ (**Рисунок 246**). Изготовленные монослойные устройства, как и в предыдущей работе, продемонстрировали высокую чувствительность к аммиаку с ПД в 10 млрд.-1, в то время как «толстые» устройства демонстрировали слабый отклик даже на 5 млн.⁻¹ аммиака (**Рисунок 24а**). При этом ОПТ как сенсорные устройства имели два существенных недостатка: дрифт базовой линии и неспособность функционировать в воздушной атмосфере из-за полной деградации электрических свойств ОПТ на воздухе.

Интересный подход к дальнейшему увеличению чувствительности сенсоров на основе ОПТ описан в работе [132]. Авторы предложили использовать пористые слои полупроводника для увеличения эффективной площади взаимодействия полупроводникового слоя с определяемыми газами, что должно приводить к росту чувствительности сенсора. Для создания пористого слоя полупроводника авторы использовали пористый шаблон на основе ΠВΦ И 4.4'-(гексафторизопропилиден)дифталевого ангидрида (ГДА), изготовленный с помощью метода вращающейся подложки. Показано, что, варьируя соотношение между ПВФ и ГДА, можно контролируемо получать слои с диаметром пор от 50 до 700 нм, однако статистика по разным образцам в работе не приведена, поэтому вопрос воспроизводимости формирования ОПТ с пористым слоем остается открытым.

54



Рисунок 24 - Зависимость отклика ОПТ на основе 2,9-дидецилдинафто[2,3-b:2',3'-f]тиено[3,2b]тиофена с «толстым» (черная кривая) и монослойным (красная кривая) полупроводником на аммиак (а). Передаточные характеристики ОПТ, измеренные при различных внешних условиях (б) [131].

С использованием описанного пористого шаблона авторы изготовили ОПТ с пористым полупроводника полупроводником основе двух материалов: полимерного на (поли(дикетопирролопирролтиофен-тиено[3,2,b]тиофен-тиофена)) И полупроводника, представляющего собой малую молекулу, (октильное производное ВТВТ, С8-ВТВТ). Для изготовления слоя использовали метод вращающейся подложки либо метод покрытия с использованием мениска (meniscus-guided coating), схематичное изображение конечного устройства приведено на Рисунке 25а. ОПТ продемонстрировали высокие характеристики (подвижность носителей заряда составила около 0.3 см²B⁻¹c⁻¹), причем наличие пор в полупроводниковом слое почти не повлияло на их электрические свойства (Рисунок 256).

Изготовленные устройства были исследованы в качестве газовых сенсоров на аммиак, за параметр отклика принимали относительное изменение тока стока. Как и ожидалось, пористые устройства продемонстрировали большую чувствительность к аммиаку с устойчивым ПД в 1 млрд.⁻¹, при этом времена отклика и восстановления лежали в диапазоне 20-30 секунд (**Рисунок 25в**). Сенсор полностью восстанавливался, а дрифта базовой линии не наблюдалось. Авторы объясняют это, во-первых, увеличением площади взаимодействия полупроводникового слоя с определяемым газом за счет пористой структуры, а во-вторых, ориентацией π -орбиталей полупроводниковых молекул по направлению от стенки поры (подтверждено методами рентгеновской дифракции), что облегчает и ускоряет взаимодействие с переносом заряда между аммиаком и полупроводником (**Рисунок 25г**). Для проверки предложенного механизма работы были изготовлены сенсоры с различным диаметром пор (**Рисунок 25д**). Обнаружено, что отклик

55



сенсора линейно зависел от площади пор (относительно общей площади поверхности), что позволило подтвердить выдвинутую гипотезу.



В заключение авторы успешно продемонстрировали возможность получения сенсоров с неплохой селективностью между аммиаком и органическими растворителями методом печати на гибких подложках. Отклик сенсора слабо зависел от радиуса кривизны подложки вплоть до радиусов кривизны, равных двум мм (**Рисунок 25e**), что открывает широкое практическое применение подобных устройств.

Помимо дрифта базовой линии сенсоры на основе ОПТ имеют еще два существенных недостатка. Во-первых, это ограниченная селективность, связанная с тем, что обычно ОПТ является чувствительным сразу к нескольким газам, что затрудняет их распознавание в сложных смесях. На **Рисунке 26a** приведено сравнение откликов ОПТ на основе 5,50-бис-(7-додецил-9Hфлуорен-2-ил)-2,20-битиофена на различные летучие органические соединения, согласно данным, представленным в работе [133].



ИПА - изопропиламин

ДММФ - диметиловый эфир метилфосфоновой кислоты

Рисунок 26 – Сравнение откликов ОПТ на различные органические соединения (a) [133]. Пример применения методики мультипараметрического детектирования для трех ОПТ с различными полупроводниковыми слоями [134].

Хорошо видно, что чувствительности сенсора на различные газы мало отличаются друг от друга, поэтому без предварительного знания о составе смеси никогда нельзя уверенно определить, что регистрируемый сигнал является следствием присутствия в смеси, например, толуола, а не этанола в чуть меньшей концентрации. Для увеличения селективности сенсоров существуют два подхода. Первый частично представлен в работе [133] и состоит в нанесении дополнительных рецепторных слоев поверх полупроводникового слоя для модуляции отклика сенсора с последующим использованием и обработкой сигнала от большого массива таких сенсоров. Такой подход, невзирая на ограниченную селективность каждого отдельного сенсора, позволяет по совокупности откликов достоверно определить состав газовой смеси. Отметим, что массив может состоять в том числе из ОПТ с различными полупроводниковыми слоями, и именно такие работы на текущий момент представлены в литературе [135, 136]. Следует отметить, что ПД детектирования таких массивов достаточно велики и лежат в диапазоне 10-100 млн.⁻¹, поэтому такие массивы не подходят для ряда приложений.

Второй подход удобен, когда необходимо достичь высокой селективности для ограниченного небольшого числа детектируемых соединений. Он состоит в использовании мультипараметричности ОПТ как устройства, все параметры которого в теории могут меняться под воздействием детектируемых соединений (детальное описание параметров, способных к изменению при изменении условий внешней среды, приведено в Разделе 1.2.4.). Так, в работе [134] представлено подобное исследование, проведенное для ОПТ на основе трех полупроводников: октил-нафтилкарбоксидиимида, диметил-аминопропил-нафтилкарбоксидиимида и фталоцианина меди. В качестве детектируемых соединений использовали 8 газов: пары уксусной кислоты, ацетона, изопропиламина, воды, диметилового эфира метилфосфоновой кислоты, гексана, толуола и перекиси водорода. В процессе выдержки в атмосфере, содержащей определяемый газ, у ОПТ изменялись всего два параметра: пороговое напряжение и подвижность носителей заряда.

Теоретически каждый из этих параметров может увеличиваться, уменьшаться или оставаться на постоянном уровне под действием целевого газа, что в совокупности сводится к восьми различным комбинациям, а, следовательно, не более восьми соединений может быть селективно определено с использованием мультипараметрического подхода на основе двух параметров.

На **Рисунке 266** представлены цветовые таблицы по изменению указанных выше параметров под воздействием целевых газов: темно-синий цвет соответствует сильному падению параметра, два темно-синих круга - существенно сильному падению параметра, голубой цвет - слабому падению параметра, и, аналогично, красный и оранжевый цвета соответствуют сильному и слабому росту параметра. К сожалению, несмотря на красивую идею, все восемь целевых соединений различить оказалось невозможно из-за качественного характера диаграммы, для которой понятия сильного, очень сильного и слабого падения или роста весьма относительны и, очевидно, не могут быть различены в реальном приборе. Тем не менее, полученные результаты доказали значимость предложенного подхода, который может быть реализован на практике при подборе правильного алгоритма измерения и обработки сигнала, давая возможность селективно

определять концентрации восьми соединений в воздушной среде при помощи одного сенсорного устройства (с учетом изменения двух параметров).

Еще одним недостатком сенсоров на основе ОПТ является сильная зависимость электрических характеристик ОПТ от влажности воздуха, обычно приводящая к существенным реальное применение таких сенсоров ограничениям на даже при наличии высокой Указанный недостаток ОПТ известен давно, и существуют работы, чувствительности. использующие его как преимущество, для создания сенсорных устройств измерения влажности воздуха. Например, в работе [137] представлены сенсоры на влагу на основе ОПТ с полупроводниковым слоем из пентацена. Такие ОПТ показали высокую чувствительность к влажности воздуха, причем величина падения тока во влажном воздухе линейно зависела от относительной влажности (Рисунок 27а). Главным недостатком такого сенсора является чувствительный элемент – хорошо известно, что пентацен нестабилен и на воздухе окисляется, поэтому свойства такого сенсора изменяются при хранении.



Рисунок 27 – Зависимость тока стока ОПТ от относительной влажности воздуха (a) [137]. Изменение подвижности носителей заряда ОПТ, не содержащего (б) и содержащего (в) интерфейсный слой от относительной влажности [138].

Вероятно, на данный момент не существует универсальной концепции устранения наблюдаемого высокого влияния влажности на характеристики ОПТ, поэтому для каждого конкретного устройства путь решения этой проблемы необходимо подбирать отдельно. Например, в работе [138] представлен подход по использованию интерфейсных слоев для изменения чувствительности ОПТ на основе пентацена к влажности воздуха. В качестве параметра сравнения использовали подвижность носителей заряда: было показано, что правильный выбор интерфейсного слоя позволяет изменять чувствительность ОПТ к парам воды. Так, для ОПТ, не содержащего интерфейсного слоя, подвижность носителей заряда изменялась на 10 - 20% при увеличении относительной влажности от 8 до 40 % (Рисунок 276), а для ОПТ с интерфейсным слоем на основе (тридекафтор-1,1,2,2,-тетрагидрооктил)триметоксисилана величина изменения подвижности в тех же условиях не превышала 1-2% (Рисунок 27в).

Таким образом, на данный момент в литературе описаны высокочувствительные газовые сенсоры на основе ОПТ с ПД ниже 100 млрд.⁻¹, однако полностью устранить недостатки данного типа сенсоров, а именно дрифт базовой линии, ограниченную селективность, и высокую чувствительность к влаге воздуха пока не удалось, что существенно ограничивает практическое применение данного типа сенсоров.

1.2.4. Влияние определяемых газов на ключевые параметры органических полевых транзисторов

В основном в вышерассмотренных статьях в качестве параметра отклика используют ток стока, однако следует отметить, что ток стока зависит от других параметров ОПТ, и рассмотрение изменения этих параметров может дать дополнительную информацию о взаимодействии ОПТ с детектируемым газом. Согласно литературным данным, любой параметр ОПТ может изменяться под воздействием определяемого газа.

Параметр, на изменение которого обращают внимание в большинстве работ — это пороговое напряжение, его сдвиг часто используют в качестве параметра отклика. Благодаря теории, развитой для описания деградации тока под действием приложенного напряжения (biasstress effect), которая оказалась применима и для анализа изменения свойств ОПТ при воздействии определяемого газа, оказалось возможным использовать более стабильный и точный параметр, а именно скорость сдвига порогового напряжения. Увеличение стабильности и точности получаемого отклика в данном случае достигается за счет того, что при расчете скорости сдвига учитываются все промежуточные точки, а не только краевые, как это происходит при расчете отклика через разность значений начального и конечного порогового напряжения. Подробное объяснение механизма и процессов, сопутствующих сдвигу порогового напряжения, в том числе при взаимодействии с целевыми газами, приведено в работе [94], авторы которой проводили измерения на ОПТ с воздушным зазором (прослойка воздуха между электродом «затвор» и монокристаллом рубрена, использовалась в качестве диэлектрика, Рисунок 28а) в воздушной атмосфере, содержащие пары воды или ацетона (Рисунок 28б), и объяснили наблюдаемые изменения параметров ОПТ в терминах ловушек носителей заряда.



Рисунок 28 - Схематическое изображение ОПТ с воздушным зазором (а) и нормированные кривые падения тока такого ОПТ при различных условиях (б) [94].

Ловушки носителей заряда могут быть условно разделены на две группы в зависимости от их энергии: «глубокие», чья энергия состояния много выше kT, и «поверхностные», чья энергия состояния составляет порядка kT. При энергии состояния порядка kT носители заряда могут относительно свободно попадать и покидать «поверхностные» ловушки за счет термического возбуждения или релаксации, поэтому такие ловушки влияют на измеряемую скорость движения зарядов в слое полупроводника, то есть на подвижность носителей заряда. С другой стороны, вероятность покинуть «глубокие» ловушки у носителей заряда почти ничтожна, поэтому такие ловушки влияют на общую проводимость слоя, ограничивая общую плотность носителей заряда, которые участвуют в проводимости. Таким образом, при движении в полупроводнике носители заряда, попадая в «поверхностные» ловушки, могут либо покинуть их и дать вклад в проводимость, либо попасть в более энергетически глубокое состояние, то есть в «глубокую» ловушку, и больше не участвовать в проводимости. В рамках этого формализма авторы работы предполагают, что исследованные ими полярные газы сорбируются на поверхность полупроводника и способны связываться с локализованными в «поверхностных» ловушках носителями заряда, тем самым помещая их в состояние «глубокой ловушки». Такие носители заряда больше не участвуют в проводимости, что и приводит к сдвигу порогового напряжения и, как следствие, к падению тока. С точки зрения математического описания подобные рассуждения приводят к тому, что изменение концентрации носителей заряда пропорционально плотности носителей заряда n, умноженной на среднюю скорость τ_d^{-1} , с которой носители заряда попадают в состояние «глубокой» ловушки, то есть описывается уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = -An\tau_d^{-1},\tag{12}$$

где A – коэффициент, не зависящий от времени. В свою очередь скорость, представленная обратной величиной времени, необходимого для достижения состояния «глубокой» ловушки, может быть выражена как $\tau_d^{-1} = n_d D$, где n_d – плотность ловушек носителей заряда, а D – коэффициент диффузии, который зависит от времени согласно формуле $D = D_0 (t/\tau_0)^{\beta-1}$, где τ_0 – характеристическое время, а β – дисперсионный параметр. Таким образом, уравнение 12 преобразуется в следующий вид:

$$\frac{dn}{dt} = -A_0 n n_d (t/\tau_0)^{\beta - 1},$$
(13)

Решение уравнения 13 может быть представлено в виде:

$$n(t) = n_0 e^{-(t/\tau)^{\beta}},$$
(14)

При этом релаксационное время τ зависит от плотности ловушек носителей заряда и, в случае выдержки в атмосфере целевых газов, от концентрации целевого газа, в то время как дисперсионный параметр β определяется конфигурацией устройства и не зависит от концентрации целевого газа. Поскольку ток стока пропорционален плотности носителей заряда, то его зависимость от времени также имеет вид растянутой экспоненты. Если изменение тока стока вызвано только сдвигом порогового напряжения, то сдвиг порогового напряжения также определяется уравнением 14, а скорость сдвига может быть охарактеризована временем τ , которое может быть использовано в качестве параметра отклика.

Подвижность носителей заряда также отмечена в литературе как параметр, который может зависеть от концентрации целевого газа. Обычно изменение подвижности носителей заряда связывают с изменением плотности носителей заряда вследствие донорно-акцепторного взаимодействия с молекулами полупроводника. Например, в работе [139] исследовали сенсоры на диоксид азота на основе ОПТ с полупроводниковым слоем из пентацена. Авторы отметили, что подвижность носителей заряда возрастает с ростом концентрации диоксида азота, и это может быть объяснено следующим образом: будучи акцептором электронов диоксид азота способен забирать электроны из полупроводника, что увеличивает концентрацию дырок, а, следовательно, и дырочную подвижность. В работе [140] изучали воздействие малых концентраций аммиака, являющегося донором электронов, на ОПТ с полупроводниковым слоем на основе ПЗГТ. Обнаружено, что при таком взаимодействии подвижность носителей заряда уменьшается, что может быть объяснено уменьшением количества дырок за счет взаимодействия неподеленной электронной пары аммиака с ПЗГТ. Таким образом, считается, что для сенсоров на основе ОПТ, как и для неорганических хемосенсоров [141] в присутствии газов-восстановителей подвижность носителей заряда уменьшается, в то время как газы-окислители увеличивают подвижность носителей заряда. Важно отметить, что данное утверждение верно только для устройств р-типа, в

то время как на устройствах n-типа наблюдается противоположное поведение из-за того, что носителями заряда в них являются электроны [142].

Изменение тока в закрытом состоянии для сенсоров на основе ОПТ наблюдается крайне редко, хотя и такие работы в литературе встречаются. Например, в работе [143] были исследованы транзисторы на основе производных тетратиенофульвалена, в качестве детектируемого газа был выбран диэтиловый эфир хлорфосфоновой кислоты. ОПТ показали чувствительность в диапазоне от 50 млрд.⁻¹ до 100 млн.⁻¹ Было обнаружено, что пороговое напряжение смещается только при очень больших концентрациях диэтилового эфира хлорфосфоновой кислоты, при этом ток стока в открытом состоянии остается практически неизменным, а ток в закрытом состоянии сильно изменяется (**Рисунок 29а**). Таким образом, наиболее чувствительным параметром оказался ток стока в послепороговой области (**Рисунок 29б**).



Рисунок 29 – Передаточные характеристики ОПТ при выдержке устройства в парах диэтилового эфира хлорфосфоновой кислоты (а) и динамический отклик ОПТ на 50 млрд.⁻¹ долей диэтилового эфира хлорфосфоновой кислоты (б) [143].

Авторами также были исследованы ОПТ на основе пентацена, для которых наблюдалось не изменение тока в закрытом состоянии, а изменение подвижности носителей заряда, и было показано, что ОПТ на основе пентацена гораздо менее чувствителен к диэтиловому эфиру хлорфосфоновой кислоты по сравнению с ОПТ на основе производных тетратиенофульвалена, хотя механизм такого поведения в статье не обсуждается. Схожий эффект был использован в работе [144], где исследовали ОПТ-сенсоры на диоксид азота, изготовленные на основе фталоцианина меди. Авторы отметили, что наибольшая чувствительность устройства достигается при приложении напряжений чуть выше порогового, а и может быть увеличена еще в 200 раз путем создания дополнительных ловушек носителей заряда на поверхности диэлектрика при его предварительном облучении ультрафиолетом, что приводило к более сильному изменению токов в закрытом и открытом состоянии. Следует отметить, что послепороговая область — это регион сильной нестабильности электрических характеристик ОПТ, что, с одной стороны, приводит к

более выраженной реакции на присутствие целевых газов, однако с другой стороны также увеличивает количество случайных флуктуаций, поэтому соотношение сигнал/шум будет ниже в данной области.

Послепороговый наклон также может изменяться при детектировании токсичных газов. Например, в работе [145] были исследованы сенсоры на основе ОПТ, изготовленные методом распыления (spray-coating), в качестве полупроводника использовали ТИПС-пентацен. Обнаружено, что в атмосфере, содержащей аммиак в концентрациях от 10 до 100 млн.⁻¹, уменьшается подвижность носителей заряда и наблюдается сдвиг порогового напряжения. Однако, авторы отметили, что наряду с изменением подвижности и порогового напряжения наблюдался рост послепорогового наклона с 1.7 до 3.0 вольт на декаду (**Рисунок 30а**).



Рисунок 30 – Зависимость послепорогового наклона и количества ловушек носителей заряда от концентрации аммиака (а) [145] и диоксида азота (б) [139].

Хорошо известно, что послепороговый наклон связан с количеством ловушек носителей заряда согласно формуле:

$$n_d = \frac{c}{q} \left(\frac{q \cdot SS}{kT \cdot ln(10)} - 1 \right),\tag{15}$$

где n_d - плотность ловушек для носителей заряда, q – заряд электрона, κ – константа Больцмана, T – температура, а C – емкость диэлектрика [26]. Согласно этой формуле, было оценено количество ловушек носителей заряда при выдержке ОПТ в атмосфере аммиака. Расчеты показали, что при концентрации аммиака, равной 100 млн.⁻¹, количество ловушек выросло от $0.9 \cdot 10^{12}$ до $1,65 \cdot 10^{12}$ см⁻², что служит еще одним индикатором того, что аммиак, сорбируясь на поверхность ОПТ, становится дополнительной ловушкой для носителей заряда. Схожий эффект наблюдали авторы работы [139], в которой было показано, что молекулы диоксида азота уменьшают количество ловушек носителей заряда, о чем свидетельствует уменьшение послепорогового наклона (**Рисунок 306**). Интересно, что авторам работы удалось увидеть эффект на более низких концентрациях диоксида азота, меньших, чем 5 млн.⁻¹. Вероятно, это связано с различным средним уровнем

количества ловушек носителей заряда для ОПТ с различными полупроводниковыми слоями, поскольку чем меньше ловушек в полупроводниковом слое находится изначально, тем при более низких концентрациях определяемого газа можно обнаружить эффект изменения послепорогового наклона.

Таким образом, хотя для установления концентрации определяемого газа принципиально достаточно использовать только один из параметров ОПТ, комплексная оценка электрических характеристик сенсорного устройства на основе ОПТ может дать больше информации о его работе, механизмах взаимодействия определяемого газа с полупроводниковым слоем, а также увеличить селективность сенсора по отношению к разным детектируемым газам.

1.2.5. Газовые сенсоры на основе печатных органических полевых транзисторов

Перейдем теперь к рассмотрению и сравнению печатных полимерных сенсоров на основе ОПТ, которые на текущий момент описаны в литературе. Как было отмечено в Разделе 1.1.1 литературного обзора, одним из основных преимуществ органической электроники является возможность создавать устройства с низкой себестоимостью, используя недорогие печатные технологии. В последние годы печатные технологии создания ОПТ бурно развиваются, а достижения, связанные с изготовлением высокоэффективных транзисторов, в том числе с короткими длинами каналов (менее 10 мкм) и низкими рабочими напряжениями, подробно рассмотрены в работах [146, 147]. В заключении обзора [147] авторы отмечают, что ОПТ, напечатанные с высоким разрешением и обладающие низкими рабочими напряжениями, могут найти применения в качестве высокоэффективных сенсоров, однако на момент написания данной работы публикации по печатным газовым сенсорам в доступной литературе практически отсутствуют. В связи с вышесказанным в данном разделе литературного обзора будут рассмотрены газовые сенсоры на основе полупроводниковых полимеров, начиная от резистивных сенсоров и заканчивая сенсорами на основе полимерных ОПТ, включая немногочисленные работы, посвященные печатным ОПТ для сенсорных приложений.

Развитие газовых сенсоров на основе полупроводниковых полимеров началось в ранние восьмидесятые с демонстрации возможности использования полипиррола для детектирования аммиака. С тех пор данный тип сенсоров бурно развивался, однако описанные печатные устройства в основном имели архитектуру не ОПТ, а хемосенсоров, то есть устройств, чье электрическое сопротивление зависит от концентрации определяемого газа [116]. По сравнению с такими же сенсорами на основе оксидов металлов главным преимуществом полимерных датчиков является возможность их функционирования при комнатной температуре [116]. Однако, как уже было отмечено выше, использование транзисторов вместо резистивных устройств дает возможность дополнительной модуляции сигнала устройства с помощью третьего электрода, тем самым приводя к увеличению чувствительности сенсора к целевым газам. Подобный подход

65

работает и на полимерных ОПТ, что было продемонстрировано в работе [148] с помощью ОПТ на основе ПЗГТ, чувствительность которого к аммиаку выросла более чем на два порядка по сравнению с резистивным сенсором на основе того же полимера. На данный момент в литературе представлено множество работ по применению полимерных ОПТ в качестве высокочувствительных сенсорных устройств [149-154].

Например, в работе [149] авторы представили первые ОПТ на основе смесей ПС и ПЗГТ, которые успешно применили в качестве газовых сенсоров. Данные ОПТ были изготовлены методом вращающейся подложки из растворов с разным содержанием полимеров (в соотношении ПС/ПЗГТ в 0:1, 9:1, 4:1, 3:2 и 1:4, соответственно). Исследования морфологии показали, что по мере увеличения концентрации ПЗГТ в исходном растворе шероховатость формируемой пленки растет за счет увеличения латеральных размеров и высоты агрегатов ПЗГТ в пленке ПС. При этом наилучшие электрические характеристики достигаются при соотношении ПС/ПЗГТ = 4:1, для которого подвижность носителей заряда и пороговое напряжение равны 0.03 см²В⁻¹с⁻¹ и -0,2 В, соответственно.

Исследование зависимости основных параметров ОПТ, таких как подвижность носителей заряда, пороговое напряжение, ток стока и послепороговый наклон от концентрации аммиака в диапазоне 0-50 млн.⁻¹ показало, что в зависимости от соотношения между полимерами в растворе данные параметры изменяются по-разному. Так, для всех устройств характерно уменьшение подвижности носителей заряда и тока стока ОПТ, в то время как изменение послепорогового напряжения наблюдается не для всех устройств (**Рисунок 31**).



Рисунок 31 – Зависимость тока стока и подвижности носителей заряда (a), а также порогового напряжения и послепорогового наклона (б) ОПТ от концентрации аммиака для устройств на основе ПЗГТ/ПС с разным соотношением между полимерами [149].

Поскольку хорошо известно, что изменение послепорогового наклона и сдвиг порогового напряжения обычно связаны с увеличением количества ловушек носителей заряда, то экспериментальные данные дали возможность авторам предположить следующий механизм взаимодействия ОПТ с аммиаком. Во-первых, аммиак диффундирует в полупроводник и своей свободной электронной парой взаимодействует с дырками в слое ПЗГТ, что снижает концентрацию дырок, участвующих в транспорте заряда, и приводит к уменьшению подвижности носителей заряда и тока стока ОПТ. Во-вторых, часть молекул аммиака, которые достигают границы раздела полупроводник/диэлектрик, играют роль иммобилизированных зарядов, снижающих послепороговый наклон и сдвигающих пороговое напряжение в отрицательную область. Для пленок с высоким содержанием ПЗГТ оба фактора важны и оказывают влияние на измеряемые характеристики. При уменьшении концентрации ПЗГТ высота его агрегатов уменьшается, давая возможность сформировать единый слой полупроводника, лежащий на поверхности, т.е. фактически увеличить поверхность для взаимодействия с аммиаком. В то же время ПС служит барьером, который не позволяет молекулам аммиака достичь границы раздела полупроводник/диэлектрик, поэтому сдвиг порогового напряжения и изменение послепорогового наклона не наблюдаются, что приводит к более высокой чувствительности ОПТ к аммиаку, характерной для устройств с соотношением 1:4 между ПЗГТ и ПС. Такие устройства демонстрировали достаточно быстрый отклик в течение 10 минут на аммиак в концентрациях 5-50 млн.⁻¹, причем величина отклика слабо росла с увеличением концентрации. Это говорит о том, что сенсор работает в области насыщения, а его реальная чувствительность гораздо выше и позволяет детектировать концентрации ниже 1 млн.⁻¹. Отклик устройств был достаточно хорошо воспроизводимым и снижался примерно на 30% при хранении в течение 40 дней, в то время как селективность к другим полярным газам, таким как сероводород, диоксид азота и диоксид серы лежала в диапазоне от 0.1 до 0.4, что говорит об ограниченной селективности описанного сенсора.

Последним важным аспектом работы является демонстрация того, что чувствительность сенсора сильно зависит от молекулярной массы изотактического ПС. Так, увеличение молекулярной массы ПС с 1,3 кг/моль до 280 кг/моль приводит к увеличению чувствительности к аммиаку в 2 раза, а при использовании аморфного ПС с широким молекулярно-массовым распределением от 190 до 290 кг/моль наблюдается падение чувствительности в 3 раза. Авторы объясняют это явление тем, что при использовании более высокомолекулярного изотактического ПС возможно получение более протяженных слоев ПЗГТ, чем при использовании низкомолекулярного или аморфного ПС. Таким образом, в работе продемонстрированы перспективные сенсорные устройства, чувствительность которых можно легко варьировать, меняя состав активного слоя.

Высокоэффективные сенсоры с очень низким ПД в 1 млрд.⁻¹ были описаны в работе [150]. В качестве сенсорного устройства авторы использовали ОПТ на кремниевой подложке на основе поли[2,7-(3',6'-диоктилокси)-9,9'-спиробифлуорен-алт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-5',6'-диоктилокси-(ПСФДТБТ), полученные методом 2',1',3'-бензотиадиазола)] погружения В раствор. Соответствующие подвижности носителей заряда и отношения токов включения и выключения для таких ОПТ были равны 10⁻³ см²B⁻¹с⁻¹ и 10⁴-10⁵, соответственно. В первую очередь авторы исследовали влияние толщины активного слоя на скорость сорбции и десорбции газа, которые определяют соответствующие времена отклика и восстановления. Было обнаружено, что с уменьшением толщины слоя как скорость сорбции, так и скорость десорбции растут, однако скорость десорбции растет быстрее. Авторы утверждают, что существует равновесная толщина, при которой скорость десорбции достаточна для приемлемого времени восстановления, а толщина слоя все еще велика, и позволяет вместить достаточное количество молекул газа, не влияя на чувствительность ОПТ. Для ПСФДТБТ эта толщина была определена равной 20 нм. Такие сенсоры продемонстрировали высокую чувствительность на сероводород в концентрациях менее 1 млн.⁻¹ с ПД в 1 млрд⁻¹. Следует отметить, что, судя про приведенным в дополнительных материалах к статье численным значениям отклика на 1 млн.⁻¹ сероводорода и уровню разброса значений отклика на данную концентрацию, реальный ПД составляет около 100-150 млрд.⁻¹, а приведенный в статье отклик на 1 млрд.⁻¹ (**Рисунок 32а**), скорее всего, получен для наилучшего образца, однако это никак не умаляет того факта, что представленные сенсоры демонстрируют высокую чувствительность на сероводород.



Рисунок 32 – Сдвиг передаточной характеристики ОПТ при выдержке в атмосфере сероводорода с концентрацией 1 млрд.-1 (а) Сравнение откликов ОПТ на различные газообразные соединения (б). Концентрация сероводорода 1 млн.⁻¹, аммиака 50 млн.⁻¹, формальдегида 470 млн.⁻¹, для остальных газов концентрация не менее 10000 млн.⁻¹ [150].

Более того, описанные сенсоры являются достаточно селективными – их чувствительность к другим газообразным молекулам, таким как аммиак, этанол, гексан, изопропанол, пары воды, толуол, ацетон и формальдегид оказалась ниже как минимум на два порядка по сравнению с чувствительностью к сероводороду (**Рисунок 326**). Времена отклика и восстановления сенсоров также оказались достаточно низки и составили от 5 до 15 секунд и от 5 до 6 минут, соответственно. Главным недостатком работы является то, что все эксперименты в статье были проведены в инертной атмосфере азота, что делает неочевидным ответ на вопрос, будут ли описанные сенсоры также хорошо функционировать при нормальных условиях в воздушной атмосфере.

Необычный подход к изготовлению активного слоя, чувствительного к молекулам аммиака и аминосодержащим соединениям, был продемонстрирован Yang, Y. с соавт. в работе [151]. При выборе материала для активного слоя ОПТ авторы руководствовались следующими факторами: (1) производные дипирролопиррола-битиофена обычно демонстрируют высокие электрические характеристики; (2) наличие карбоксильных групп в составе молекул должно способствовать увеличению чувствительности к аминосодержащим соединениям; (3) присутствие карбоксильной группы обычно снижает растворимость молекулы. В работе представлена полупроводниковая молекула на основе полидипирролопиррола-битиофена с третбутокси-группами, которые способны отщепится от молекулы при термической обработке с формированием –СООН групп (общая формула представлена на **Рисунке 33**). Исследуемый полупроводник представляет собой растворимый материал, слои которого могут быть сформированы при помощи растворных технологий, при этом после нанесения слой достаточно отжечь при 240°С для получения на его поверхности рецепторных карбоксильных групп, отвечающих за взаимодействие с аммиаком.



Нерастворимо

Растворимо

Рисунок 33 – Образование рецепторных карбоксильных групп из инертных третбутокси-групп для полупроводникового материала на основе дипирролопиррола-битиофена [151]. Описанные сенсорные устройства продемонстрировали мгновенный отклик на аммиак вплоть до концентраций в 10 млрд.⁻¹ Что касается селективности, то авторы разрабатывали сенсор не на аммиак, а на весь класс аминосодержащих соединений, поэтому сенсор демонстрирует нулевую селективность к аминосодержащему ряду веществ, в то время как селективность к другим газообразным соединениям, таким как гексан, этилацетат, этанол составляет, как минимум, 10³. Главным недостатком такого сенсора является его плохое восстановление при нормальных условиях, а полное восстановление возможно только при отжиге в вакууме.

В работе [152] показана возможность создания больших массивов сенсоров на гибких подложках с помощью методов, позволяющих покрывать активными слоями большие площади, таких, например, как покрытие с использованием бруска (bar-coating) (Рисунок 34а). Для того, чтобы показать универсальность подхода авторы использовали полупроводники как р-типа поли[[2,5-бис(2-октилдодеция)-2,3,5,6-тетрагидро-3,6-диоксопирроло[3,4-с]пиррол-1,4-диия]алт-[[2,2'-(2,5-тиофен)бис-тиено(3,2-b)тиофен]-5,5'-диил]] (DPPT-TT), так и п-типа – поли([N, N '-бис(2-октилдодецил)-нафталин-1,4,5,8-бис(дикарбоксимид)-2,6-диил]-алт-5,5'-(2,2'-битиофен)) (P(NDI2OD-T2)). В первой части работы детально исследованы слои полупроводников толщиной от 1 до 10 нм, их морфология и структура, а также оценены электрические свойства. Показано, что даже В случае прозрачных тонких пленок, толщиной менее 2 HM. образуется высококристаллическая игло-подобная полимерная сетка, которая способна эффективно осуществлять транспорт заряда, а подвижность носителей заряда для ОПТ с верхним «затвором» и нижними электродами «исток» и «сток» варьировалась от 0.14 до 1.8 см²B⁻¹c⁻¹ в зависимости от толщины слоя и выбранной молекулы.

Для демонстрации применения таких полупроводниковых слоев в газовых сенсорах были изготовлены ОПТ на ПЭН с нижним «затвором» и верхними электродами «исток» и «сток» (**Рисунок 346**). Устройства показали себя чувствительными к малым концентрациям аммиака (менее 10 млн.⁻¹) и высоким концентрациям этанола и этилена (1000 млн.⁻¹). Как и в других работах устройства с самыми тонкими слоями демонстрировали наибольшую чувствительность при наихудшем восстановлении, что, по-видимому, связано с сильным влиянием деградации свойств ОПТ под действием приложенного напряжения (bias-stress). Тем не менее, относительно тонкие (10 нм) устройства демонстрируют хороший воспроизводимый отклик на аммиак (**Рисунок 34в**) с ПД менее 1 млн.⁻¹ и отличным восстановлением, что вместе с недорогим методом производства открывает возможность практического применения таких устройств.

Следует отметить, что как и в случае сенсоров на основе малых молекул чувствительность и ПД полимерных ОПТ могут быть сильно расширены при использовании слоев с нанопорами, которые увеличивают поверхность взаимодействия между полупроводником и целевыми газами [132].



Рисунок 34 – Схематичное изображение метода покрытия с использованием бруска (a) фотография гибкого газового сенсора (б) и динамический отклик сенсора на 10 млн.⁻¹ аммиака (в) [152].

Что касается печатных полимерных сенсоров на основе ОПТ, то на текущий момент в доступной литературе представлены всего две работы по данной тематике, при этом печатными методами в описанных сенсорах сформированы только полупроводниковые активные слои. Так, в работе [153] представлены сенсоры на аммиак на основе печатных монокристаллических нановолокон ПЗГТ. Для изготовления данных волокон использовали печать методом формовки жидкостного моста (Liquid-bridge-mediated transfer moulding printing), ранее представленном в работе [155]. На первом этапе данного метода специальную форму на основе материала с низкой свободной поверхностной энергией, такого как полиуретан, акрилат или ПДМС, заполняли раствором полупроводника, при этом из-за плохой смачиваемости материала формы заполняются только углубления в ней, представляющие собой длинные тонкие линии. Далее полупроводник кристаллизуется в углублениях формы путем испарения растворителя при относительно невысоких температурах (ниже 100°С). На третьем этапе форму с кристаллизованными структурами полупроводника приводят в контакт с подложкой, покрытой тонким слоем полярной Жидкость формирует тонкие капиллярные мостики между жидкости. кристаллами полупроводника и подложкой. По мере испарения растворителя капиллярные силы между кристаллами и подложкой растут, приводя кристаллы в плотное соприкосновение с подложкой и обеспечивая перенос кристаллов полупроводника с формы на подложку. Архитектура устройства и изображения полупроводниковых кристаллов ПЗГТ, полученные методом сканирующей электронной микроскопии показаны на Рисунке 35а, б.

Изготовленные ОПТ продемонстрировали подвижность носителей заряда порядка 1 см²В-¹с⁻¹, а их выходные характеристики сильно зависели от концентрации аммиака в окружающей среде в диапазоне от 10 млрд.⁻¹ до 25 млн.⁻¹, при этом ток устройства уменьшался с ростом концентрации аммиака (**Рисунок 35в**). Используя отношение тока в воздушной атмосфере к току в воздушной атмосфере, содержащей аммиак, авторами были построены соответствующие

кривые отклика, приведенные на Рисунке 35г. Кривые отклика подтверждают высокую чувствительность ОПТ к присутствию аммиака в воздушной атмосфере во всем исследованном диапазоне с ПД в 8 млрд.⁻¹, однако нелинейной зависимостью параметра отклика от концентрации. Отметим, что отклик является полностью обратимым, при этом сенсоры остаются стабильными вплоть до относительной влажности воздуха 100%, что говорит о возможности многоразового использования таких сенсорных устройств в реальных условиях. Авторы отмечают, что свойства обусловлены наблюдаемые хорошие сенсорные высокими электрическими характеристиками ОПТ, а также большой площадью поверхности нановолокон ПЗГТ. Для проверки последнего утверждения авторы исследовали ОПТ на основе тонких пленок ПЗГТ, полученные методом вращающейся подложки, которые продемонстрировали в три раза худшую чувствительность к аммиаку.



Рисунок 35 – Архитектура ОПТ (а) и изображение монокристаллических нановолокон ПЗГТ по данным сканирующей электронной микроскопии (б). Выходные характеристики ОПТ при различных концентрациях аммиака (в) и кривая сенсорного отклика ОПТ (г) [153].

В работе [154] были синтезированы новые полимерные материалы - поли[(3,6-бис(тиофен-2-ил)-2,5-бис(7-децилнонадецил)-2,5-дигидропирроло[3,4-с]пиррол-1,4-дион-селенофенол[3,2b]тиофен-2,5-диил)] (29DPP-SeTh) и поли[(3,6-бис(тиофен-2-ил)-2,5-бис(6-
(дидодецил(метил)силил)гексил)-2,5-дигидропирроло[3,4-с]пиррол-1,4-дион-селенофенол[3,2b]тиофен-2,5-диил)] (SiDPP-SeTh), а также методом электрогидродинамической печати и методом вращающейся подложки получены ОПТ на кремниевых подложках. В первой части работы авторами детально исследованы морфология и структура полупроводниковых слоев, проведена оптимизация процесса печати, а также измерены электрические характеристики ОПТ. Показано, что морфология, структура и, как следствие, электрические характеристики ОПТ не зависели от метода нанесения слоя, а подвижность носителей заряда составила 2-3 см²B⁻¹c⁻¹ при пороговом напряжении около нуля вольт. Авторы также провели работу по оптимизации архитектуры ОПТ путем добавления интерфейсного слоя перед нанесением слоя полупроводника. В качестве материалов для интерфейсных слоев были выбраны 3-(триметоксисилил)метакрилат (А-174), октадецилтрихлорсилан (ОДТХС) и полимерные щетки на основе ПС. Было показано, что наилучшие характеристики демонстрируют ΟΠΤ, изготовленные на подложках, модифицированных ОДТХС. Авторы объясняют это тем, что поверхность ОДТХС обладает наименьшей свободной энергией поверхности среди представленных материалов, что приводит к уменьшению проникновения молекул воды И кислорода к границе раздела полупроводник/диэлектрик и, как следствие, снижает возможность образования ловушек носителей заряда.

Авторами представлены предварительные данные по сенсорным свойствам изготовленных ОПТ. На **Рисунке 36а, б** приведены сдвиги передаточных характеристик при выдержке ОПТ на модифицированных ОДТХС и А-174 подложках, при концентрации аммиака в 100 млн.⁻¹. Видно, что характеристики сдвигаются в сторону более отрицательных напряжений, при этом ток устройства уменьшается, а удаление аммиака из атмосферы ведет к возврату передаточной характеристики в первоначальное состояние.

На Рисунке 36 в, г представлены соответствующие кривые динамического отклика на аммиак в концентрациях в диапазоне от 10 до 50 млн.⁻¹. В качестве параметра отклика авторы использовали относительное изменение тока устройств. Хорошо видно, что представленные устройства являются чувствительными к аммиаку в данном диапазоне концентраций со временем отклика порядка 5 минут и 75%-м восстановлением сенсора в течение 10 минут. Авторы предполагают следующий механизм работы сенсоров: молекулы аммиака диффундируют в полупроводник и допируют его электронами, что снижает концентрацию дырок, которые являются основным носителем заряда в данных устройствах. В то же время увеличение отклика поверхности А-174, при модификации по-видимому, является следствием наличия метакрилатного фрагмента, который увеличивает абсорбцию газа по границе раздела полупроводник/диэлектрик, где происходит транспорт заряда. Авторы не обсуждают ПД устройств, однако из имеющихся величин отклика и типичного шума несложно оценить, что ПД

составляет 4 и 1 млн.⁻¹ для устройств на подложках, модифицированных ОДТХС и А-174, соответственно. Данные ПД не являются рекордными для сенсорных устройств на основе полимерных ОПТ, но являются приемлемыми для ряда приложений, например, для мониторинга превышения предельной допустимой концентрации (ПДК) газа в рабочей зоне.



Рисунок 36 – Передаточные характеристики ОПТ на основе 29DPP-SeTh и SiDPP-SeTh, изготовленные на подложках, модифицированных ОДТХС (а) и А-174 (в). Соответствующие кривые динамического отклика ОПТ представлены на рисунках (б) и (г) [154].

Таким образом, полимерные ОПТ являются достаточно перспективными устройствами для применения в качестве высокочувствительных сенсоров, однако в настоящий момент в доступной литературе не представлены полностью печатные ОПТ, которые могут быть высоко востребованы в различных областях науки и техники, так как печатные технологии существенно снижают конечную стоимость устройств.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как видно из представленного обзора литературы органические полевые транзисторы являются перспективными устройствами для применения в качестве газовых сенсоров с быстрым откликом и высокой чувствительностью. Однако ряд недостатков, таких как, дрифт базовой линии, ограниченная селективность и сильная чувствительность к влажности воздуха затрудняют практическое применение таких устройств [133, 138]. Ввиду отсутствия общей модели функционирования сенсоров на основе ОПТ актуальной, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, является задача изучения механизмов взаимодействия органического полупроводникового слоя с токсичными газами, выявления влияния химической структуры формирования полупроводникового ΟΠΤ полупроводника и методов слоя на его газочувствительные свойства.

С другой стороны, обзор литературы показал, что тиофен-содержащие олигомеры, полимеры и малые молекулы являются перспективными материалами для получения стабильных ОПТ (включая монослойные и полностью печатные устройства) с высокими электрическими характеристиками. Среди полимерных соединений, которые можно наносить на подложку методом печати, перспективным является полимер DPP-DTT, демонстрирующий высокие стабильные электрические характеристики, однако описание его газочувствительные свойств пока не представлено в литературе. Среди малых молекул на основе которых возможно получение монослойных устройств и, как следствие, получение высокочувствительных газовых сенсоров, следует выделить материалы на основе BTBT, которые также демонстрируют высокие и стабильные электрические характеристики. Работ по получению монослойных ОПТ на основе ВТВТ достаточно мало и наиболее перспективными материалами, монослои которых могут быть сформированы с помощью быстрых и технологичных Ленгмюровских методов являются силоксановые димеры ВТВТ, недавно разработанные в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН [108]. Следует отметить, что представленный метод изготовления слоя требует оптимизации, поскольку на момент публикации заявленные значения подвижности носителей заряда были примерно на порядок ниже, чем значения, полученные для других монослойных ОПТ на основе ВТВТ.

Суммируя выше сказанное, основной целью работы являлось установление влияния химической структуры и методов формирования тонких пленок тиофен-содержащих полупроводниковых олигомеров и полимеров на электрические свойства ОПТ на их основе, а также исследование сенсорных свойств таких ОПТ в присутствии сверхнизких концентраций токсичных газов, а именно аммиака, сероводорода и диоксида азота. Выбор определяемых газов обусловлен тем, что указанные газы являются загрязнителями атмосферы, представляют собой токсичные отходы ряда производств и мусорных полигонов, выделяются при порче мясных и море-продуктов, а также могут служить маркерами различных заболеваний, содержащимися в выдыхаемом воздухе. В качестве объектов исследования был выбран ряд органических полупроводников на основе BTBT и DPP-DTT, химическое строение которых представлено на **Рисунке 37а**.



Рисунок 37 - Объекты исследования: химическое строение органических полупроводников (a) и общая схема ОПТ на их основе (б).

Для достижения цели работы необходимо было решить следующие задачи:

- 1. Установить влияние алифатических фрагментов в составе силоксановых производных бензотиенобензотиофена (BTBT), а также методов и условий изготовления монослойных ОПТ на их основе на структуру и морфологию полупроводникового слоя, его электрические характеристики, их стабильность и воспроизводимость. Выбор BTBT-содержащего полупроводникового ядра обусловлен его высокими электрическими характеристиками, хорошей растворимостью, термической и термо-окислительной стабильностью, потенциально обеспечивающими простоту изготовления и последующий длительный срок службы устройств на основе BTBT-содержащих материалов;
- 2. Установить влияние малых концентраций токсичных газов (аммиака, сероводорода и диоксида азота) в составе атмосферного воздуха, в т.ч. в присутствии паров воды на электрические свойства монослойных ОПТ, разработать алгоритм измерения сенсорных свойств, обеспечивающий высокую скорость и воспроизводимость отклика, чувствительность и селективность сенсора к выбранным газам. Для решения данной задачи ключевую роль играет архитектура ОПТ с нижним затвором и нижними контактами (Рисунок 376), обеспечивающая возможность прямого взаимодействия определяемого газа и токонесущего слоя.

3. Выявить особенности сенсорных свойств печатных полимерных ОПТ, определить механизмы взаимодействия полимерных и олигомерных полупроводниковых слоев с низкомолекулярными токсичными газами. Выбор коммерчески доступного тиофен-содержащего полимера в качестве полупроводникового материала обусловлен его хорошей печатаемостью и высокими электрическими характеристиками ОПТ на его основе.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Использованные материалы и растворители

Исследованные тиофен-содержащие олигомеры были синтезированы, очищены и полностью охарактеризованы в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН под руководством член-корр. РАН Пономаренко С.А.:

- 1) **D2-Und-BTBT** 1,3-бис {11-([1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3тетраметилдисилоксан;
- D2-Und-BTBT-Hex 1,3-бис {11-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан;
- 3) D2-Hept-BTBT-Hex 1,3-бис {11-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)гептил}-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан;
- 4) D2-Hex-BTBT-Hex 1,3-бис{11-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)гексил}-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан.

Синтез данных соединений не являлся частью данной диссертационной работы и детально описан в работах [108, 156].

Для изготовления печатных полимерных ОПТ использовали следующие материалы:

- 1) Дисперсия серебряных наночастиц производства UTDots Inc. (США)
- 2) Поли-4-винилфенол (ПВФ) (Sigma-Aldrich)
- 3) Сополимер меламина с формальдегидом (Sigma-Aldrich)
- 4) Пентафтортиофенол (П Φ Т Φ) (Sigma-Aldrich)
- 5) Чернила для струйной печати на основе полупроводника р-типа DPP-DTT производства Flexink (Великобритания).

В качестве подложек для изготовления ОПТ использовали р-допированный кремний с термически выращенным оксидом толщиной 300 нм (Ossila, Великобритания) и 200 нм (University Wafer, США или ИП Шубин, Россия), а также гибкие подложки полиэтиленнафталата (ПЭН) толщиной 125 мкм Dupont Teijin Q65FA (Dupont, Япония).

В качестве растворителей использовали толуол, ацетон и изопропанол (Acros). Все растворители перед использованием перегоняли на роторном испарителе (Büchi, Германия). Для получения высокочистой деионизированной воды (сопротивление 18,2 МОм/см) использовали деионизатор Аквилон Д-301 (Россия). Для модификации (гидрофобизации) поверхности оксида кремния использовали октилдиметилхлорсилан (ОДХС) (Sigma-Aldrich).

2.2. Методики изготовления тонких пленок и ОПТ на их основе

2.2.1. Методика изготовления тонких полупроводниковых слоев на основе тиофенсодержащих олигомеров

Для изготовления тонких полупроводниковых слоев в работе использовали три метода: Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) и метод вращающейся подложки (МВП).

Методики Ленгмюра связаны с самосборкой полупроводникового слоя на границе раздела фаз Для нанесения слоев использовали установку Nima «вода-воздух». 712BAM (Великобритания), включающую в себя тефлоновую ванну с барьерами и микроскоп Брюстера MicroBAM2. Раствор органического полупроводника в толуоле с концентрацией в диапазоне 0.33 - 1 г/л раскапывали по поверхности субфазы (деионизированная вода) при помощи микрошприца Hamilton и выдерживали 5 минут для испарения растворителя и установления равновесия. Полученные пленки сжимали при помощи барьеров со скоростью 100 мм/мин до образования однородного плотного монослоя. Контроль степени сжатия осуществляли с помощью микроскопии Брюстера, а также путем измерения поверхностного давления с помощью весов Вильгельми.

Перенос сформированного монослоя осуществляли на вертикально (метод ЛБ) или на горизонтально (метод ЛШ) расположенную подложку (**Рисунок 38а,б**) при постоянном поверхностном давлении, которое поддерживали, продолжая сжимать барьеры. Точку переноса выбирали на изотерме Ленгмюра в области максимально сжатого монослоя до достижения давления коллапса. После переноса слоя подложки выдерживали при комнатной температуре в вакууме (10 мбар) для удаления остатков воды.

МВП пленки получали с помощью спин-коутера WS-650Mz-8NPP-UD3 производства Laurell (США). Для этого подложку помещали на держатель, способный вращаться с заданной скоростью. На подложку наносили каплю раствора с концентрацией, лежащей в диапазоне 0.5 – 2 г/л объемом 200-300 мкл, после чего запускали программу по вращению подложки в заданном режиме. При быстром вращении за счет центробежных сил раствор растекается по подложке тонким слоем, а после испарения растворителя формируется тонкий слой (от одного до нескольких мономолекулярных слоев) полупроводника (**Рисунок 38**в).





2.2.2. Методика изготовления ОПТ на кремниевых подложках

Для изготовления ОПТ на основе силоксановых димеров ВТВТ использовали подложки рдопированного кремния (в качестве электрода «затвор») с термически выращенным оксидом кремния (подзатворный диэлектрик). Полученные подложки отмывали от остатков фоторезиста путем ультразвуковой обработки в ацетоне (2 раза по 10 минут) и изопропаноле (10 минут). Затем остатки спирта смывали деонизированный водой и сушили подложки в атмосфере инертного газа (азот или аргон). Далее на подложку напыляли золотые контакты без адгезионного слоя через теневую маску, формируя контакты «сток» и «исток» с шириной канала 1000 мкм и длиной канала от 10 до 30 мкм. Емкость подзатворного диэлектрика измеряли при помощи измерителя иммитанса, измеренные значения составили 13 и 19 нФ⋅см⁻² для подложек с толщиной оксида 300 и 200 нм, соответственно.

При необходимости перед нанесением слоя полупроводника подложки модифицировали слоем ОДХС из газовой фазы. Для этого подложки помещали в закрытую чашку Петри вместе с каплей ОДХС объемом 200 мкл и выдерживали в течение 90 минут, после чего промывали

последовательно толуолом, спиртом и деионизированный водой для удаления остатков ОДХС, не прореагировавших с поверхностью.

На подготовленные подложки наносили слой полупроводника согласно методикам, изложенным выше, получая ОПТ с нижним «затвором» и нижними контактами, которые подходят для исследования газочувствительных свойств органических полупроводников благодаря возможности непосредственного контакта определяемого газа с токонесущим слоем. При необходимости проводили отжиг сформированных слоев полупроводника в парах растворителя. Для этого подложку помещали в закрытую чашку Петри с каплей толуола объемом 1 мл и выдерживали в течение 2-х часов. Перед проведением электрических измерений для снижения вклада паразитных эффектов нежелательные участки слоя полупроводника на краях подложки удаляли с помощью толуола.

2.2.3. Методика изготовления печатных полимерных ОПТ

Печатные полимерные ОПТ изготавливали при помощи метода струйной печати в Институте печати в Университете г. Кемница (Digital Printing and Imaging Group, TU-Chemnitz, Германия) на струйном принтере Dimatix согласно схеме, приведенной на **Рисунке 39a**.



Рисунок 39 – Схема послойного изготовления полимерных ОПТ методом струйной печати (а) и фотография готового устройства (б).

На первом этапе на подложку ПЭН печатали электрод «затвор», в качестве чернил использовали дисперсию серебряных наночастиц. Полученный слой спекали при температуре 120°С, затем поверх него печатали слой подзатворного диэлектрика, на основе сшитого поливинилфенола (**Рисунок 376**). Измеренная емкость диэлектрика составила 6 нФ·см⁻². Далее на слой диэлектрика печатали серебряные контакты «сток» и «исток» с шириной и длиной канала

3700 и 190 мкм, соответственно. На финальном шаге печатали слой полупроводника, получая ОПТ с нижним «затвором» и нижними контактами, фотография которого показана на **Рисунке 396**.

Перед тестированием подложки выдерживали несколько дней при н. у. или в вакууме для удаления остатков растворителей и достижения наилучших электрических характеристик.

2.3. Методики измерения электрических и газочувствительных свойств тонких полупроводниковых пленок

2.3.1. Методика измерения электрических свойств ОПТ

Для измерения электрических свойств изготовленных ОПТ при нормальных условиях использовали собранную в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН зондовую станцию совместно с источником-измерителем Keithley 2634B. Зондовая станция является полуавтоматической, поэтому позиционирование зондов, а также установку параметров и запуск электрических измерений осуществляли с помощью ПК с использованием программного обеспечения ProbeStation (ООО «ПРИНТЭЛТЕХ», Россия).

Измерение электрических свойств ОПТ в присутствии различных газов осуществляли либо с использованием специально изготовленной тефлоновой ячейки, которую заполняли газовой смесью и подключали контакты к источнику-измерителю Keithley 2614B, либо с использованием разработанного в ходе выполнения диссертации портативного газового анализатора ПГА-100, общий вид и конструктивная схема которого изображены на **Рисунке 40**. Газоанализатор включает в себя тефлоновую ячейку для помещения в нее тестируемого образца ОПТ. Приложение требуемых напряжений и измерение токов осуществляли с помощью микроконтроллера с использованием аналого-цифровых и цифро-аналоговых преобразователей. После измерения все данные обрабатывали в цифровом блоке и выводили на экран ПК.



Рисунок 40 – Разработанный портативный газоанализатор ПГА-100 (а) и его вид в разборе (б).

Расчет ключевых характеристик ОПТ осуществляли с использованием модели Шокли [157] в соответствующем линейном или насыщенном режимах работы ОПТ. Время измерения одной кривой составляло 10-40 секунд, для минимизации паразитных емкостных эффектов использовали задержку в 300 миллисекунд между приложением напряжения и измерением токов устройств.

2.3.2. Методика создания газовых смесей с контролируемым составом

Для создания газовых смесей с контролируемым составом, представляющих собой смеси воздуха, одного из токсичных газов (аммиака, сероводорода или диоксида азота) и, опционально, паров воды, был собран стенд, использующий термодиффузионную методику газового смешивания. Методика заключается в разбавлении токсичного газа, поступающего из источника микропотока (производства ООО «Мониторинг» или СПО «Аналитприбор», Россия) с известным массовым расходом при заданной температуре, потоком газа-носителя в нужное количество раз до получения целевой концентрации. Нагрев и разбавление газов из источников микропотока осуществляли в генераторе газовых смесей ГГС-Т производства ООО «Мониторинг» (Россия). В качестве газа-носителя использовали сухой или влажный воздух, а общая схема установки представлена на **Рисунке 41**.



Рисунок 41 – Схематическое изображение установки, использованной в работе для создания газовых смесей с контролируемым составом.

Для получения сухого воздуха использовали генератор сухого воздуха ГЧВ-1,2-3,5 производства НПП Химэлектроника (Россия), а воздух с заданной влажностью получали смешиванием в нужном соотношении потоков сухого и влажного воздуха. Влажный воздух получали путем пропускания сухого воздуха через склянку Дрекселя, заполненную водой. Итоговую влажность воздуха контролировали с помощью гигрометра производства АО «Эксис» (Россия). Для обеспечения высокой точности разбавления потока газов использовали регуляторы расхода газа серии EL-FLOW Select фирмы Bronkhorst (Нидерланды), поддерживающие установленный расход газа с отклонением не более 1%.

2.3.3. Методики измерения газочувствительных свойств ОПТ

Для оценки газочувствительных свойств изготовленных ОПТ использовали два подхода.

Первый состоял в последовательном измерении серии передаточных кривых ОПТ при постоянных внешних условиях. Из каждой измеренной передаточной характеристики извлекали все возможные параметры ОПТ, такие как пороговое напряжение, подвижность носителей заряда, послепороговый наклон, токи во включенном и выключенном состоянии (**Рисунок 42**). По полученному набору параметров строили зависимости их изменения от времени и сравнивали получившиеся зависимости при разных внешних условиях. Между сериями измерений передаточных кривых образец выдерживали в сухом воздухе с заземленными электродами для восстановления.

Для количественной оценки отклика таких ОПТ на наличие токсичных газов в воздушной атмосфере использовали упрощенную методику, которая позволяет провести измерение чувствительности к различным газам, но не обеспечивает селективность их определения. Согласно данной методике измеряли зависимости тока стока ОПТ от времени при подаче на «сток» и «затвор» напряжения, равного -25 В через одинаковые промежутки времени (**Pucyнok 43**). Полученные кривые характеризовали величиной протёкшего через слой полупроводника заряда *Q*, который представляет собой интеграл измеренного тока по времени, постоянен в пределах ошибки при неизменности внешних условий и изменяется при изменении концентрации газа в атмосфере. Следует отметить, что судя по данным, описанным в «Литературном обзоре», использование тока в качестве параметра достаточно типично, а его накопление в течение некоторого времени, что по сути представляет собой величину протекшего заряда позволяет увеличить точность измерений, что важно при измерении малых концентраций поскольку позволяет задетектировать даже малые изменения электрических характеристик. В качестве параметра отклика использовали величину:

$$R = \frac{Q - Q_0}{Q_0} \cdot 100\%, \tag{16}$$

где Q и Q_0 - средние значения протекшего через слой полупроводника заряда в атмосфере, содержащей токсичный газ и в чистом сухом воздухе, соответственно.



Рисунок 42 – Методика измерений электрических характеристик ЛШ ОПТ, использованная в работе.



Рисунок 43 – Методика измерений для количественной оценки отклика полимерных ОПТ на присутствие токсичных газов в воздушной атмосфере.

2.4. Инструментальные методы исследования

2.4.1. Методы исследования морфологии тонких полупроводниковых пленок

Морфологию тонких полупроводниковых пленок изучали при помощи методов атомносиловой (ACM) и поляризационной оптической микроскопии (ПОМ).

Микроизображения топологии и профиля поверхности получали с помощью атомносилового микроскопа NT-MDT Solver NEXT (Россия) в полуконтактном режиме при нормальных условиях с использованием зондов Fespa производства Brüker, США с силовой константой 2.8 H/м и резонансной частотой около 70 кГц, а также зондов ETALON HA_FM производства ООО «HT-MДТ С.И.». Россия с силовой константой 3.5 H/м и резонансной частотой около 77 кГц.

Поляризационно-оптические микроизображения получали с помощью микроскопа Axioscop A40Pol (производства Carl Zeiss, Германия).

2.4.2. Рентгеноструктурный анализ тонких полупроводниковых пленок

In-situ рентгеновские исследования Ленгмюровских тонких пленок на поверхности воды проводили на линии ID10 исследовательского синхротронного комплекса ESRF (Гренобль, Франция) с энергией фотонов в 22 КэВ. Для уменьшения влияния паразитных рассеяний при проходе через систему на линии использовали каптоновые пропускные окна, в то время как аттенюатор, расположенный перед образцом, позволяет уменьшить интенсивность излучения при малых углах падения, что позволяет не повреждать тонкие пленки органического материала, а также избежать перенасыщения детектора, время сбора данных которого составляло 0.3 секунды на одну точку.

Измерение дифракции при скользящем угле падения и рентгеновского отражения тонких ЛБ и ЛШ пленок на поверхности кремния проводили на линии Р09 источника рентгеновского излучения PETRA III комплекса DESY (Гамбург, Германия). Энергия фотонов в этой линии составляла 15 КэВ, а образцы помещали в камеру из каптона, заполненную гелием, чтобы снизить пагубное влияние излучения на органические пленки.

Для обработки данных рентгеновского отражения использовали программное обеспечение StochFit, которое позволяет аппроксимировать измеренные кривые с помощью методики стохастической аппроксимации, а также рассчитать распределение электронной плотности вдоль толщины тонкой пленки.

ГЛАВА З. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Полупроводниковые слои силоксановых димеров бензотиенобензотиофена

Данный раздел диссертации посвящен установлению влияния алифатических фрагментов в составе силоксановых димеров ВТВТ (наличие или отсутствие концевых фрагментов, длина спейсера между силоксановой группой и полупроводниковым ядром), а также методов (Ленгмюра-Блоджетт, Ленгмюра-Шеффера и метод вращающейся подложки) и условий изготовления тонкопленочных ΟΠΤ на ИХ основе на структуру И морфологию полупроводникового слоя, его электрические характеристики, стабильность и воспроизводимость данных характеристик. Результаты, представленные в данном разделе опубликованы в работах [46, 156, 158].

3.1.1. Изготовление полупроводниковых слоев, их морфология и структура

Для создания тонких (в том числе монослойных) пленок силоксановых димеров BTBT были использованы три метода: метод вращающейся подложки (МВП), метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и метод Ленгмюра-Шеффера (ЛШ). Выбор методик был обусловлен их относительной простотой, быстротой и технологичностью, т.е. возможностью дальнейшего практического применения. Все использованные методы детально описаны в разделе «Экспериментальная часть». Для каждого из методов существует набор параметров, которые систематически варьировали с целью поиска формирования полупроводникового слоя с наилучшими оптимальных значений для электрическими характеристиками. Среди них можно выделить параметры, не зависящие от метода, такие как концентрация раствора, предварительная и постобработка подложки, количество мономолекулярных слоев, а также параметры, непосредственно связанные с выбранным методом, такие как скорость вращения подложки для МВП или давление переноса ленгмюровского слоя с поверхности воды на подложку для ЛБ и ЛШ методов. Важно отметить, что все перечисленные параметры являются критическими и могут оказывать сильное влияние на свойства формируемого слоя, поэтому определение условий, необходимых для получения однородных пленок с малым количеством дефектов, является важным шагом.

3.1.1.1. Слои, сформированные методом вращающейся подложки

Условия формирования МВП слоев оптимизировали в два этапа: на первом подбирали скорость вращения подложки при фиксированной концентрации раствора, после чего на втором этапе слой формировали при оптимальной скорости, варьируя концентрации раствора. Исследовали диапазон от малых концентраций (0.5 г/л), для которых еще не наблюдается полное заполнение первого мономолекулярного слоя, до концентраций, достаточных для заполнения 3-4 мономолекулярных слоев (порядка 2 г/л). Рассмотрим процесс формирования МВП слоев на примере силоксанового димера бензотиенобензотиофена с ундецильным спейсером, не содержащего концевой алифатической группы (D2-Und-BTBT). На Рисунке 44 показаны АСМ изображения МВП слоев на основе указанного димера, полученные из раствора с концентрацией 1 г/л при разных скоростях вращения подложки. Видно, что наиболее однородный и хорошо заполненный слой формируется при вращении подложки со скоростью 2000 оборотов в минуту, а при увеличении или уменьшении скорости вращения процент заполнения подложки слоем падает. Следует отметить, что выбранная концентрация раствора определенно недостаточна для полного заполнения даже одного мономолекулярного слоя.



Рисунок 44 – АСМ изображения МВП слоев на основе D2-Und-BTBT, нанесенных из раствора с концентрацией 1 г/л при скоростях вращения 1000 (а), 2000 (б) и 3000 (в) обор./мин.

Таким образом, дальнейшая оптимизация заключалась в нанесении МВП слоев из растворов **D2-Und-BTBT** с разной концентрацией при фиксированной скорости вращения: 2000 оборотов в минуту. Морфология сформированных слоев показана на **Рисунке 45а-з**, зависимости толщины слоя и степени заполнения подложки от концентрации раствора по данным ACM представлены на **Рисунке 45ж,и**.

Показано, что полное заполнение поверхности подложки монослоем димера **D2-Und-BTBT** достигается при концентрации 1.25 г/л, при этом дальнейшее увеличение концентрации раствора приводит к постепенному заполнению второго слоя. Толщина нижнего слоя димера в пределах погрешности измерения практически не зависит от концентрации раствора и составляет 2.9 нм, что хорошо согласуется с половиной теоретически рассчитанной длины молекулы и свидетельствует о близкой к вертикальной ориентации молекул димера в слое. Толщина второго слоя изменялась с ростом концентрации раствора: при неполном заполнении подложки она составляла немного меньше половины расчетной длины молекулы димера (~2.1 нм), однако при достижении 100%-го заполнения нижнего слоя толщина второго слоя становилась равной 5.3 нм, что близко к значению полной длины молекулы димера.



Рисунок 45 – АСМ изображения МВП слоев на основе D2-Und-BTBT, нанесенных при скорости вращения 2000 обор./мин из растворов с концентрацией 0.5 г/л (а), 0.75 г/л (б), 1 г/л (в), 1.25 г/л (г), 1.5 г/л (д), 1.75 г/л (е) и 2 г/л (з). Зависимости степени заполнения подложки (ж) и толщины слоя (и) от концентрации раствора.

Большое влияние на морфологию формируемого слоя оказывает гидрофильногидрофобный баланс подложки, регулируемый путем ее предварительной модификации. В данной работе кремниевые подложки модифицировали октилдиметилхлорсиланом (ОДМС) из газовой фазы. Такая модификация, с одной стороны, способствует устранению ловушек носителей заряда, существующих на поверхности диоксида кремния [56], что, согласно литературным данным, должно обеспечивать лучшие электрические характеристики сформированного слоя, а с другой стороны, как показали экспериментальные данные, изменяет гидрофильно-гидрофобный баланс подложки, смещая его в сторону гидрофобизации, что может являться критическим фактором для нанесения некоторых из исследованных материалов. На **Рисунке 46** показаны АСМ изображения МВП слоев всех исследованных силоксановых димеров, нанесенных как на модифицированные, так и на немодифицированные подложки, в оптимальных с точки зрения концентрации раствора и скорости вращения подложки условиях.



Рисунок 46 – АСМ изображения МВП слоев на основе D2-Und-BTBT (а, д), D2-Und-BTBT-Hex (б, е), D2-Hex-BTBT-Hex (в, з), D2-Hept-BTBT-Hex (г, ж), нанесенных на модифицированные (д-ж) и немодифицированные (а-г) подложки.

что димер, не содержащий концевой алифатической группы Хорошо видно, (D2-Und-BTBT), формирует протяженный слой только на гидрофильной подложке, по-видимому, вследствие влияния дисилоксановой группы, способной образовывать водородные связи с гидроксильными группами на поверхности оксида кремния. При этом появление в составе молекулы (D2-Und-BTBT-Hex) гидрофобной концевой гексильной группы приводит к обратной ситуации: данный димер формирует протяженную пленку только на гидрофобной подложке. Уменьшение длины спейсера, обеспечивающее уменьшение общей гидрофобности молекулы димера, приводит к тому, что слой может быть сформирован как на модифицированной, так и на немодифицированной подложках. Поскольку димер с гексильным спейсером (D2-Hex-BTBT-Hex) формирует одинаково однородный слой вне зависимости от модификации подложки, то лучших электрических характеристик можно было бы ожидать для образцов на модифицированной подложке за счет уменьшения количества ловушек носителей заряда. С другой стороны, для димера с гептильным спейсером (D2-Hept-BTBT-Hex) более однородный слой формируется на немодифицированной подложке и, как будет показано далее, именно такой слой демонстрирует наилучшие электрические характеристики из всех исследованных, т.е. морфология слоя оказывает преимущественное влияние по сравнению с ловушками носителей заряда.

3.1.1.2. Слои, сформированные методами Ленгмюра

Что касается методов Ленгмюра, то для оптимизации условий формирования пленки очень важным является выбор поверхностного давления переноса ленгмюровского слоя полупроводника с поверхности воды на подложку, поскольку это определяет не только степень заполнения подложки слоем, но и степень кристалличности перенесенного слоя. Высокая степень кристалличности слоя может быть обеспечена только при достаточном его сжатии, когда BTBTфрагменты расположены близко друг к другу и хорошо сориентированы. При этом повышение поверхностного давления выше давления коллапса ухудшает структуру и морфологию пленки изза изламывания кристаллических доменов [45].

На Рисунке 47а приведена типичная изотерма Ленгмюра, характерная для всех силоксановых димеров ВТВТ, на примере соединения D2-Hept-BTBT-Hex. На данной изотерме можно выделить несколько участков: первый участок с площадью, приходящейся на одну молекулу в диапазоне от 80 до 45 $Å^2$, соответствует отдельным островкам вещества, не взаимодействующим друг с другом, поэтому поверхностное давление при сжатии слоя в данном диапазоне не изменяется. Второй участок с площадью, приходящейся на одну молекулу в диапазоне от 45 до 35 $Å^2$, на котором наблюдается начало взаимодействия островков вещества между собой и формирование единого монослоя, характеризуется медленным ростом поверхностного давления при сжатии слоя. Третий участок с площадью, приходящейся на одну молекулу в диапазоне от 35 до 23 $Å^2$, соответствует сформированному кристаллическому монослою и характеризуется резким ростом поверхностного давления при его сжатии. Дальнейшее уменьшение площади, приходящейся на молекулу, приводит к коллапсу пленки, при котором монослой ломается, его участки наползают один на другой, формируя неупорядоченные би-, три-, тетра-слои.

Перенос слоя с поверхности воды на подложку осуществляли в области третьего участка, наилучшую точку переноса выбирали экспериментально, сравнивая морфологию слоев, перенесенных при разном поверхностном давлении (**Рисунок 476-е**). Видно, что с ростом поверхностного давления в интервале от 25 до 35 мН/м наблюдается перенос все более плотно заполненного слоя с постепенным уменьшением процента незаполненных участков. При поверхностном давлении, превышающем 35 мН/м, резко возрастает количество крупных структур, лежащих поверх монослоя, которые могут служить ловушками носителей заряда, нарушая перколяционные пути, поэтому оптимальное поверхностное давление переноса для получения однородного плотного монослоя соединения **D2-Hept-BTBT-Hex** составляет 35 мН/м. Аналогичные эксперименты были проведены для всех исследованных в работе соединений. В дальнейшем при определении влияния тех или иных факторов на свойства полупроводниковых

слоев использовали только пленки, сформированные в оптимальных условиях, т.е. обладающие наиболее однородной для данного метода морфологией.



Рисунок 47 – Изотерма Ленгмюра для димера D2-Hept-BTBT-Hex (a); точки, отмеченные на графике, соответствуют поверхностным давлениям переноса ленгмюровского слоя. ACM изображения ЛШ слоев, перенесенных при поверхностном давлении 25 мH/м (б), 30 мH/м (в), 35 мH/м (г), 40 мH/м (д), 45 мH/м (е).

Было обнаружено, что морфологии монослоев, нанесенных на подложку методами вертикального ЛБ и горизонтального ЛШ переноса, очень схожи. На **Рисунке 48** приведены АСМ изображения (топология) ЛБ и ЛШ монослоев димера **D2-Und-BTBT-Hex**, а также распределения по высотам, характерные для этих слоев. Хорошо видно, что обе пленки имеют высокую степень заполнения поверхности подложки (около 97%), при этом ЛШ пленка содержит большее количество полислойных (би- и три-слойных) участков. Что касается толщины слоев, то верхние ЛБ и ЛШ слои имеют толщину ~3.5 нм, что хорошо согласуется с половиной теоретически рассчитанной длины молекулы димера, в то время как нижний слой немного тоньше – 2.0 нм для ЛБ пленки и 2.5 нм для ЛШ пленки. Такие толщины могут свидетельствовать о сильном наклоне молекул в слое, причем меньший наклон у ЛШ слоя скорее всего, говорит о формировании более плотной пленки, чем при переносе слоя методом ЛБ, что может объясняться растяжением пленки в процессе вертикального переноса с поверхности воды на подложку при использовании ЛБ метода. Таким образом, для ЛШ монослоев можно ожидать более высоких электрических характеристик, чем для ЛБ монослоев.



Рисунок 48 – АСМ изображения монослоев на основе димера D2-Und-BTBT-Hex, перенесенных методами ЛБ (а) и (б) ЛШ (б).

Важно отметить, что гидрофильно-гидрофобный баланс между подложкой и слоем играет критическую роль при переносе монослоев методом ЛБ. При этом нарушение оптимального баланса даже на небольшом участке подложки препятствует переносу слоя, приводит к разрыву пленки и, как следствие, снижает степень заполнения подложки. Поскольку при переносе ЛБ монослоя подложку вынимают из-под воды (в начальном положении она погружена в воду), то ленгмюровский слой оказывается ориентирован своей гидрофильной частью (силоксановыми группами) к подложке (**Рисунок 38**), и для успешного переноса необходимо использовать только гидрофильные подложки, не модифицированные ОДХС. В то же время ЛШ монослои могут быть перенесены, в том числе, на модифицированные ОДХС подложки, что дополнительно способствует улучшению их электрических характеристик. Ввиду вышеперечисленных факторов в дальнейших исследованиях использовали преимущественно ЛШ пленки.

Таким образом для всех исследованных соединений были определены оптимальные условия для получения тонких (в т.ч. монослойных) пленок для каждого метода нанесения слоя, что позволило обеспечить релевантность сравнения физико-химических, электрических и сенсорных свойств слоев при исследовании влияния на них химического строения полупроводникового материала и способа формирования слоя.

3.1.1.3. Сравнение структуры и морфологии слоев, сформированных различными методами, в зависимости от химического строения силоксановых димеров

На **Рисунке 49** приведены ACM изображения и соответствующие распределения по высотам для слоев силоксановых димеров различного строения, сформированных методами вращающейся подложки и Ленгмюра-Шеффера.



Рисунок 49 – АСМ изображения и соответствующие распределения по высотам для слоев димеров D2-Und-BTBT (а, д), D2-Und-BTBT-Hex (б, е) D2-Hept-BTBT-Hex (в, з) D2-Und-BTBT-Hex (г, ж), сформированных МВП (а-г) и методом ЛШ (д-ж).

Прежде всего следует отметить, что для всех изученных соединений и методов удалось достичь высокой степени заполнения подложки слоем, составившей 96-99%. Обнаружено, что описанные на примере отдельных димеров тренды, относящиеся к условиям формирования однородных упорядоченных слоев, распространяются на весь исследованный ряд за исключением

в ряде случаев димера, не содержащего концевых алифатических групп. Так, ЛБ и ЛШ пленки всех димеров с концевыми гексильными группами представляют собой однородный монослой с незначительным содержанием би- и три-слоев и не имеют выраженной доменной структуры. Толщина ЛШ монослоя для всех димеров с концевыми группами составляет 2.0 - 2.5 нм, что на 25-30% меньше половины теоретически рассчитанной длины молекулы соответствующего димера (Таблица 1), что может говорить о том, что молекулы димера в монослое наклонены примерно на 40-45° по отношению к перпендикуляру к подложке, причем угол наклона не зависит ни от длины алкильного спейсера ни от поверхностного давления переноса при больших степенях заполнения подложки. При этом отметим, что толщина верхних (второго и третьего) слоев составляет ровно половину расчетной длины молекулы. Что касается димера, не содержащего концевых групп, то для него выполняются все те же закономерности с учетом того, что измеренные длины коррелируют уже с полной теоретически рассчитанной длиной молекулы димера. Действительно, толщина ЛБ и ЛШ монослоев D2-Und-BTBT составила 4.4 нм, что совпадает с полной длиной молекулы, наклоненной на 40° к вертикали, в то время как толщина второго слоя равна 5.4 нм, что совпадает с полной длиной молекулы в вертикальном положении. Это свидетельствует об отличающейся молекулярной упаковке димера без концевых алифатических групп в Ленгмюровском монослое.

МВП пленки в отличие от ЛШ пленок содержат больший процент (от 20 до 50%) би- и трислойных участков, для ряда из них отчетливо просматривается доменная структура нижнего мономолекулярного слоя. МВП пленки отличаются также и тем, что толщина их верхних и нижних мономолекулярных слоев одинакова, а ее измеренное значение хорошо коррелирует с половиной расчетной длины молекулы димера с учетом наклона молекул в слое на угол 20-25° по отношению к вертикали к подложке (**Таблица 1**). Как и в случае ЛШ пленок МВП пленки димера, не содержащего концевых групп, отличаются от МВП пленок димеров с концевой гексильной группой: измеренная толщина верхних (второго и третьего) слоев для этих пленок совпадает с полной расчетной длиной молекулы в вертикальном положении, а не с ее половиной, как это характерно для МВП пленок на основе димеров с концевой гексильной группой. Что касается толщины монослоя, то она составила 3.0 нм, что дает возможность предположить два варианта упаковки: слой состоит из вертикально расположенных сложенных пополам молекул димера или из сильно наклоненных (~60° к вертикали) полностью вытянутых молекул димера. В любом случае это также свидетельствует об отличающейся молекулярной упаковке в слое.

Поскольку для всех исследованных материалов были найдены условия получения плотно заполненных слоев с близкой к вертикальной ориентацией молекул в слое, это дает основания предполагать, что сформированные в оптимальных условиях слои продемонстрируют высокие электрические характеристики [45]. При этом можно ожидать отличающиеся электрические характеристики слоев на основе димера, не содержащего концевой алкильной группы, обусловленные различной молекулярной упаковкой в слое, которая, как показано в литературном обзоре, сильно влияет на измеряемые свойства полупроводниковых материалов как в блоке, так и в тонких пленках.

Таблица 1 – Расчетные длины молекул, толщины первого и второго молекулярных слоев и степень заполнения подложки слоем для ЛБ, ЛШ и МВП слоев на основе силоксановых димеров различного строения.

N	Соединение (метод)	Длина (расчетная) нм	Толщина первого слоя, нм	Заполнение первого слоя, %	Толщина второго слоя, нм	Заполнение второго слоя, %
1	D2-Und-BTBT (ЛБ)	5.6	4.4±0.1	97±1	5.4±0.1	3±1
2	D2-Und-BTBT (ЛШ)	5.6	4.4±0.1	98±1	5.4±0.1	5±1
3	D2-Und-BTBT (MBII)	5.6	3.0±0.1	99±1	5.3±0.1	20±1
4	D2-Hex-BTBT-Hex (ЛБ)	5.6	2.0±0.1	98±1	3.0±0.1	2±1
5	D2-Hex-BTBT-Hex (ЛШ)	5.6	2.0±0.1	99±1	3.0±0.1	4±1
6	D2-Hex-BTBT-Hex (МВП)	5.6	2.6±0.1	99±1	2.6±0.1	35±1
7	D2-Hept-BTBT-Hex (ЛБ)	5.8	2.0±0.1	96±1	-	-
8	D2-Hept-BTBT-Hex (ЛШ)	5.8	2.0±0.1	97±1	-	-
9	D2-Hept-BTBT-Hex (МВП)	5.8	2.7±0.1	99±1	2.7±0.1	45±1
10	D2-Und-BTBT-Hex (ЛБ)	6.6	2.5±0.1	97±1	3.5±0.1	5±1
11	D2-Und-BTBT-Hex (ЛШ)	6.6	2.5±0.1	97±1	3.5±0.1	20±1
12	D2-Und-BTBT-Hex (МВП)	6.6	3.0±0.1	99±1	3.0±0.1	40±2

Проведенный рентгеноструктурный анализ МВП, Ленгмюровских и ЛШ слоев соединения **D2-Und-BTBT-Hex** подтвердил предположения, сделанные на основании данных АСМ. Для Легмюровских слоев удалось исследовать как их *in-situ* формирование на поверхности воды, так и структуру слоев, перенесенных с воды на кремниевую подложку. По данным рентгеновского

отражения (Рисунок 50б) молекулы указанного димера образуют на поверхности воды слои со средней толщиной 37 Å, что соответствует длине молекулы димера в сложенной пополам конформации с вытянутыми алкильными группами. Расчет электронной плотности по экспериментальным данным (Рисунок 50в), хорошо коррелирует со средней электронной плотностью, теоретически рассчитанной с учетом молекулярного состава, толщины слоя и площади, приходящейся на молекулу. На дифрактограммах (Рисунок 50а), полученных при экваториальных скользящем угле падения, видны три рефлекса, соответствующих кристаллической упаковке BTBT – рефлексы 110, 020 и $\overline{12}1/1\overline{2}0$, а также два внемеридиональных рефлекса, соответствующих областям наложения слоев друг на друга. Даже малого количества таких областей достаточно, чтобы внести вклад в дифрактограмму, однако следует отметить, что внемеридиональные рефлексы слабо влияют на расчет средней толщины слоя.





Дифрактограммы ЛШ и МВП слоев схожи с дифрактограммами слоев Ленгмюра (Рисунок 51а, 6), однако демонстрируют большее количество мультислоевых областей, что хорошо заметно по интенсивности отражений второго порядка. По данным рентгеновского отражения строение ЛШ слоев сильно отличается: каждый максимум состоит как минимум из двух пиков (Рисунок 51в) а реконструкция электронной плотности выявила шесть различных областей, которые могут быть описаны моделью, показанной на Рисунке 51г. Согласно предложенной модели слой разделен на два подслоя: один содержит молекулы модификатора подложки (ОДХС) и перенесенные на него молекулы димера, другой - это бислой молекул, наклоненных под углом 17° к оси, перпендикулярной подложке. Наличие наклона молекул можно также выявить на дифракторамме: рефлекс 020 имеет максимум непосредственно на экваторе дифрактограммы, в то время как рефлекс 110 сдвинут на 0.4 Å^{-1} , что соответствует указанному наклону молекул в 17° . Единый кристаллический слой ВТВТ образуется при этом за счет взаимопроникновения ароматических фрагментов молекул в разных подслоях. Что касается МВП пленок, то присутствие

высокоинтенсивного Брегговского пика не позволило провести расчет электронной плотности, однако, исходя из того, что МВП пленки могут быть нанесены только на гидрофобную поверхность подложки, была предложена модель упаковки, показанная на **Рисунке 51**д.





Таким образом были установлены основные тенденции изменения морфологии и структуры слоев на основе исследованных димеров, которые могут быть в дальнейшем использованы для объяснения измеряемых электрических характеристик. Показано, что ЛБ и ЛШ слои обладают однородной недоменной морфологией с существенно меньшим количеством мультислоевых фрагментов в своем составе, тогда как МВП слои в основном имеют доменное строение с высоким содержанием би-и три слойных участков даже при оптимальных условиях их формирования. Для всех исследованных слоев реализуется кристаллическая упаковка бензотиенобензотиофенового фрагмента, что должно приводить к эффективному транспорту заряда в таких слоях. В то же время молекулярная ориентация (угол наклона молекулы по отношению к подложке, расположение силоксанового фрагмента) в слоях, сформированных различными методами, существенно различается, что также может влиять на измеряемые электрические характеристики (например, на контактное сопротивление).

3.1.2. Электрические свойства ОПТ на основе димеров бензотиенобензотиофена

Электрические свойства полупроводниковых слоев силоксановых димеров BTBT исследовали в составе ОПТ с архитектурой «нижний затвор - нижние контакты». Выбор такой архитектуры обусловлен необходимостью обеспечения непосредственного контакта атмосферного воздуха с полупроводниковым слоем, в котором происходит транспорт заряда. Это является критически важным для последующего изучения газочувствительных свойств ОПТ.

3.1.2.1. Влияние химического строения силоксановых димеров на электрические свойства их тонких пленок

На Рисунке 52 представлены типичные выходные и передаточные характеристики в линейном и насыщенном режимах для изготовленных ОПТ. Измеренные кривые характерны для устройств р-типа, а извлеченные подвижности носителей заряда лежат в диапазоне 10^{-6} - 10^{-1} см²B⁻¹c⁻¹. Следует отметить малый вклад возможных паразитных эффектов, таких как контактное сопротивление и утечка на «затвор», в электрические измерения, о чем свидетельствуют низкий ток утечки на электрод «затвор», а также линейность выходных характеристик в области малых напряжений.



Рисунок 52 – Типичные выходные (а) и передаточные характеристики ОПТ.

Было обнаружено, что максимальные электрические характеристики изготовленных ОПТ наблюдаются не непосредственно после нанесения полупроводникового слоя, а требуют дополнительного отжига в парах растворителя. Отжиг, по-видимому, приводит к устранению («залечиванию») малых дефектов в слое. Было показано, что морфология слоя в процессе отжига меняется незначительно (Рисунок 53а,б), тогда как электрические свойства претерпевают значительные изменения: наблюдается рост подвижности носителей заряда и сдвиг порогового напряжения к нулевой области, что вызывает рост тока стока в открытом состоянии (Рисунок 53в,г).

101



Рисунок 53 – Типичные АСМ изображения полупроводникового слоя D2-Und-BTBT-Hex (a, б), передаточные кривые (в, г) и зависимости подвижности носителей заряда от длины канала (д, е) до (a, в, д) и после (б, г, е) отжига в парах растворителя.

Наблюдаемые изменения характерны для всех изготовленных и измеренных устройств, что хорошо видно на данных о зависимости средней подвижности носителей заряда от длины канала транзистора (Рисунок 53д,е).

Следует подчеркнуть, что наблюдаемые зависимости подвижности носителей заряда от длины канала типичны для однородных пленок. Как было показано ранее в лаборатории функциональных материалов для электроники и фотоники ИСПМ РАН [159], полное сопротивление проводящего канала включает в себя сопротивление, связанное с контактными эффектами, сопротивление органического полупроводника и сопротивление доменных границ. В случае однородных пленок недоменного строения вклад сопротивления доменных границ в полное сопротивление равен нулю, поэтому подвижность носителей заряда монотонно растет с ростом длины канала. Это делает однородные слои перспективными для практического применения, поскольку в таком случае для получения высоких электрических характеристик нет необходимости ограничиваться ОПТ со сверхмалыми длинами канала, требующими использования литографии либо вакуумного напыления для нанесения контактов. ОПТ с высокими длинами каналов (от 50 мкм) могут быть изготовлены при помощи печатных технологий, что, в перспективе, существенно снизит стоимость конечного устройства.

На основании полученных экспериментальных данных были установлены зависимости электрических свойств тонких полупроводниковых пленок на основе силоксановых димеров ВТВТ от их химического строения. Как было отмечено ранее в Разделе 3.1.1., значительная разница в измеренной толщине монослойных пленок на основе димера без концевой группы и димеров с концевой гексильной группой в сравнении с теоретически рассчитанными длинами указанных молекул, а также предварительные данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об отличающейся молекулярной упаковке димера без концевой группы в тонких слоях, что должно сильно влиять на электрические характеристики таких слоев. Действительно, несмотря на однородную морфологию тонких пленок, нанесенных как МВП, так и ленгмюровскими методами, ОПТ на основе димера D2-Und-BTBT проявляют подвижность носителей заряда на три-четыре порядка ниже по сравнению с аналогичными пленками димера D2-Und-BTBT-Hex вне зависимости от способа формирования слоя (Рисунок 54, Таблица 2). При этом пороговое напряжение существенно выше в случае димера D2-Und-BTBT – рост тока начинается только в районе -50...-40 вольт, что приводит к очень низким значениям тока стока в отрытом состоянии в 1 нА. Таким образом, показано, что наличие концевой алифатической группы является критически необходимым условием для получения устройств с высокими электрическими характеристиками.



Рисунок 54 – Передаточные характеристики ОПТ на основе D2-Und-BTBT (a) D2-Und-BTBT-Hex (б).

Ν	Метод	Соединение	Число моно слоев	µ _{макс} , см ² B ⁻¹ с ⁻¹	Vth, B	І _{вкл.} / І _{выкл} .
1	ЛБ	D2-Und-BTBT	1 (0.33 г/л)	10-6	-5040	1010^{2}
2	ЛШ	D2-Und-BTBT	1 (0.33 г/л)	10-6	-5040	1010^{2}
3	МВП	D2-Und-BTBT	1 (1.25 г/л)	10-6	-5040	1010^{2}
4	ЛБ	D2-Hex-BTBT-Hex	1 (0.33 г/л)	8.0×10 ⁻⁴	-70	1010 ³
5	ЛШ	D2-Hex-BTBT-Hex	1 (0.33 г/л)	2.0×10 ⁻³	-5+2	1010 ⁴
6	МВП	D2-Hex-BTBT-Hex	1 (1.3 г/л)	8.0×10 ⁻³	-3+3	1010 ⁴
7	ЛБ	D2-Hept-BTBT-Hex	1 (0.33 г/л)	4.0×10 ⁻³	-5+1	1010 ⁴
8	ЛШ	D2-Hept-BTBT-Hex	1 (0.33 г/л)	2.0×10 ⁻²	-5+5	1010 ⁵
9	МВП	D2-Hept-BTBT-Hex	1 (1.3 г/л)	9.0×10 ⁻³	-3+2	1010 ⁴
10	ЛБ	D2-Und-BTBT-Hex	1 (0.33 г/л)	1.0×10 ⁻³	-50	1010^4
11	ЛБ	D2-Und-BTBT-Hex	>1 (0.5 г/л)	9.0×10 ⁻⁴	-1510	1010 ³
12	ЛБ	D2-Und-BTBT-Hex	>1 (1 г/л)	-	-	-
13	ЛШ	D2-Und-BTBT-Hex	1 (0.33 г/л)	7.0×10 ⁻²	-7+5	1010 ⁵
14	ЛШ	D2-Und-BTBT-Hex	>1 (0,5 г/л)	1.0×10 ⁻³	-105	1010^{3}
15	ЛШ	D2-Und-BTBT-Hex	>1 (1 г/л)	1.0×10 ⁻⁶	-3540	10
16	МВП	D2-Und-BTBT-Hex	<1 (1 г/л)	4.0×10 ⁻³	-2+2	10^210^3
17	МВП	D2-Und-BTBT-Hex	1 (1.3 г/л)	4.0×10 ⁻²	-2+2	10^410^5
18	МВП	D2-Und-BTBT-Hex	<2 (1.4 г/л)	5.0×10 ⁻³	-105	10^310^4
19	МВП	D2-Und-BTBT-Hex	>3 (2 г/л)	9.0×10 ⁻⁴	-2015	10^210^3

Таблица 2 – Электрические параметры ОПТ на основе тонких пленок силоксановых димеров, полученных различными методами

Исследование зависимости ключевых параметров ОПТ от длины алифатического спейсера, соединяющего ВТВТ фрагмент с силоксановой группой, показало, что независимо от метода нанесения слоя увеличение длины алифатического спейсера приводит к росту подвижности носителей заряда в ОПТ (**Рисунок 55, Таблица 2**). Это может быть объяснено тем, что увеличение длины спейсера позволяет обеспечить большую свободу ВТВТ фрагментов и меньшую их зависимость от силоксанового фрагмента, связанного с подложкой. При наличии длинного спейсера ВТВТ фрагменты могут более свободно двигаться, что обеспечивает лучшую упаковку молекул в слое и способствует формированию более упорядоченного кристаллического монослоя с меньшим числом дефектов, обладающего более высокой подвижностью носителей заряда. Важно отметить тот факт, что пороговые напряжения в изготовленных устройствах не зависели

ни от длины спейсера, ни от метода нанесения. Поскольку пороговое напряжение при условии отсутствия проблем с транспортом заряда в первую очередь определяется плотностью ловушек и контактным сопротивлением, то отсутствие зависимости порогового напряжения от длины спейсера представляется вполне закономерным результатом с учётом отсутствия контактных эффектов для всех образцах и идентичность подложек, использованных для их получения. Следовательно, величина тока стока, являющегося основным измеряемым параметром таких устройств, в основном определялась именно подвижностью носителей заряда.



Рисунок 55 – Зависимость подвижности носителей заряда от длины алифатического спейсера в составе силоксанового димера и от метода формирования слоя.

3.1.2.2. Влияние метода формирования тонких слоев силоксановых димеров на их электрические свойства

Сравнение МВП слоев, сформированных на модифицированных и немодифицированных подложках, показало, что однородность слоя в значительной степени влияет на его электрические характеристики. Так, подвижность носителей заряда для однородных слоев оказалась выше, как минимум, на порядок, причем это относится как к максимальным значениям измеренной подвижности, так и к значениям, усредненным по большому количеству устройств. Было обнаружено, что соотношение токов включения/выключения также может служить отличным индикатором качества слоя, поскольку возрастает на 2-3 порядка при формировании однородного слоя (**Рисунок 56**). Из представленных данных видно, что слои димера **D2-Hept-BTBT-Hex**, обладающие более однородной морфологией при нанесении на немодифицированную подложку, демонстрируют и более высокие электрические характеристики. С другой стороны, при одинаковой морфологии слоя, формирующегося на обоих типах подложек, как это характерно для димера **D2-Hex-BTBT-Hex**, лучшие характеристики демонстрирует слой на модифицированной

подложке, по-видимому, за счет уменьшения числа ловушек носителей заряда, происходящего при модификации.





Что касается сравнения ЛБ и ЛШ слоев, то, как и ожидалось, более плотные слои, формируемые с использованием метода ЛШ, демонстрируют и большую подвижность носителей заряда, и более высокие токи устройств. По сравнению с МВП слоями, ЛШ слои демонстрируют немного более высокие характеристики, что, вероятно, связано с меньшим количеством дефектов в монослое, которыми могут являться, в том числе, фрагментарные би- и три-слойные участки. Действительно, МВП слои в большинстве случаев лучше наносятся на гидрофобные подложки, формируя структуру, схематично показанную на **Рисунке 51** – в ней силоксановые группы лежат внутри полупроводникового слоя и сами являются ловушками для носителей заряда, снижая как их подвижности, так и рабочие токи в ОПТ на основе МВП слоев.

Исследование зависимости электрических характеристик от количества мономолекулярных слоев на подложке было проведено на примере димера D2-Und-BTBT-Hex. Для этого из растворов с разной концентрацией был системно сформирован ряд пленок (Таблица 2), число слоев в составе которых было оценено при помощи метода АСМ. Обнаружено, что число мономолекулярных слоев в полупроводниковой пленке значительно влияет на измеряемую подвижность носителей заряда, а максимальными характеристиками обладают ОПТ с полностью заполненным нижним монослоем и минимальными включениями би- и три-слоев (Таблица 2). Наблюдаемый результат является нетривиальным, поскольку, согласно литературным данным, подвижность носителей заряда обычно возрастает с увеличением количества слоев в составе пленки и выходит на насыщение при достижении толщины в несколько слоев, причем это характерно как для устройств р-типа [70], так и для устройств п-типа [70].

Вероятное объяснение заключается в том, что увеличение количества молекулярных слоев приводит к росту числа дефектов в токонесущем слое, а также к появлению дополнительных ловушек носителей заряда на границах монослоев, в качестве которых, например, могут выступать силоксановые группы (**Рисунок 57**), что приводит к ухудшению электрических характеристик устройства.



Рисунок 57 – Схема транспорта зарядов в мультислойных МВП пленках димера D2-Und-BTBT-Hex.

При этом даже незначительное уменьшение степени заполнения первого монослоя до 90%, например, наблюдаемое в случае МВП слоев при уменьшении концентрации с 1.3 г/л до 1 г/л, приводит к падению тока на порядок за счет разрывов перколяционных путей движения носителей заряда.

Для ЛБ и ЛШ слоев наблюдается схожая картина - увеличение концентрации раствора приводит к формированию большого количества нерегулярных структур на поверхности монослоя, которые, вероятно, выступают в качестве ловушек носителей заряда (**Рисунок 58**). Следует отметить, что ОПТ на основе ЛБ слоев всех изученных материалов работают существенно хуже. Это связано с менее плотным заполнением монослоя при использовании ЛБ метода из-за особенностей вертикального переноса пленки с поверхности воды, при котором гидрофильно-гидрофобный баланс подложки играет определяющую роль, и любое его нарушение даже на ограниченном участке подложки приводит к уменьшению степени переноса слоя.



Рисунок 58 - АСМ изображения ЛШ монослоев D2-Und-BTBT-Hex, полученных из растворов с концентрацией 0.5 (д) и 1 (е) г/л.

Таким образом, наиболее перспективными для дальнейших исследований сенсорных свойств являются монослойные пленки, наилучшие электрические характеристики которых достигаются при полностью заполненном монослое с незначительным включением би- и трислоев.

Еще одним важным для практического применения вопросом является воспроизводимость и стабильность электрических свойств, изготовленных ОПТ. Для оценки воспроизводимости характеристик ОПТ методами МВП и ЛШ были изготовлены и измерены две серии устройств, каждая состояла из 20 отдельных ОПТ (по четыре отдельных подложки, каждая содержала по пять рабочих устройств). Измеренные результаты имели высокую воспроизводимость: приблизительно 75% устройств показали схожие высокие электрические характеристики (**Рисунок 59а,б**).

Для определения стабильности ОПТ были проведены их измерения в разные моменты времени. На **Рисунке 59в** приведены передаточные характеристики ОПТ, снятые непосредственно после изготовления и через полгода хранения на воздухе при нормальных условиях на свету.

Электрические характеристики изготовленных ОПТ ухудшаются со временем с уменьшением подвижности носителей заряда в 2 раза и ростом тока в закрытом состоянии на 1-2 порядка, что типично для органических транзисторов [160], однако сохраняются на достаточно высоком уровне (подвижность носителей заряда на уровне 10⁻² см²B⁻¹c⁻¹, пороговое напряжение около нуля вольт и отношение токов включения и выключения выше 10⁴) в течение как минимум полугода с момента изготовления при хранении при нормальных условиях.

Таким образом, наиболее высоким потенциалом (наилучшими и хорошо воспроизводимыми электрическими характеристиками) для практических применений обладают ЛШ монослои на основе силоксанового димера ВТВТ с ундецильным спейсером и гексильной концевой группой – именно они были использованы в дальнейшем для исследований газочувствительных свойств.



Рисунок 59 – Распределение подвижности носителей заряда для двадцати ОПТ, сформированных методами МВП (а) или ЛШ (б). Сравнение передаточных характеристик ОПТ непосредственно после изготовления и через полгода хранения на воздухе при нормальных условиях (в).

3.2. Сенсорные свойства монослойных ОПТ Ленгмюра-Шеффера на основе силоксановых димеров бензотиенобензотиофена

Данный раздел посвящен исследованию газочувствительных свойств монослойных ЛШ ОПТ на основе силоксановых димеров ВТВТ, установлению ключевых параметров ОПТ, наиболее подверженных влиянию малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота в составе сухого и влажного атмосферного воздуха, а также разработке алгоритма измерения и оценки свойств ΟΠΤ. обеспечивающего высокую воспроизводимость скорость И отклика, чувствительность и селективность сенсора к выбранным газам. Совокупность полученных данных позволила сделать предположения о возможных механизмах взаимодействия полупроводникового монослоя на основе олигомеров с токсичными газами. Результаты, представленные в данном разделе опубликованы в работах [161-163].
3.2.1. Электрические свойства ОПТ Ленгмюра-Шеффера в присутствии малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота

На **Рисунке 60a** показано относительное изменение тока стока ОПТ при различных внешних условиях.



Рисунок 60 - Относительное изменение тока стока ЛШ ОПТ в сухом воздухе и в атмосфере, содержащей различные концентрации аммиака (а) и динамический отклик ЛШ ОПТ на разные концентрации аммиака (б). Сравнение зависимостей падения тока стока в воздушной и инертной атмосфере (в). Сдвиг передаточных характеристик в атмосфере аммиака (г). Кинетики падения тока в сухом воздухе и в присутствии 200 млрд.⁻¹ долей аммиака. Время между измерениями составило 10 минут, что достаточно для полного восстановления начального тока ЛШ ОПТ (д).

В первые 35 секунд измерения ОПТ находится в сухом воздухе, а наблюдаемое падение тока стока говорит о влиянии так называемой деградации при постоянно приложенном напряжении (bias-stress effect). Согласно литературным данным эффект приложенного напряжения в основном обусловлен постепенным заполнением ловушек носителей заряда [27]. Отдельно следует отметить, что указанный эффект не связан с присутствием кислорода в атмосфере, хотя именно наличие кислорода часто рассматривают как причину деградации свойств ЛШ ОПТ со временем. Доказательством может служить сравнение зависимостей падения тока стока в воздушной и инертной атмосферах (Рисунок 60в), которые практически совпадают с точностью до ошибки измерения. Хорошо видно, что эффект приложенного напряжения достаточно сильно выражен для монослойных ЛШ ОПТ: за 200 секунд ток падает на 70%, поэтому рассматривать ЛШ ОПТ в качестве замены неорганическим транзисторам при использовании в составе тех или иных электронных устройств, требующих постоянного приложения напряжения, не представляется возможным. С другой стороны, после снятия приложенного напряжения электрические характеристики ЛШ ОПТ быстро (за время порядка 10 минут) восстанавливаются до исходных значений (Рисунок 60д), что позволяет рассмотреть возможность их использования в качестве газовых сенсоров.

Действительно, добавление малых концентраций аммиака в воздушную атмосферу вызывает резкое увеличение скорости падения тока стока в ЛШ ОПТ, что, по-видимому, обусловлено взаимодействием аммиака и полупроводникового слоя ОПТ. При перекрывании потока аммиака скорость падения тока ОПТ уменьшается, возвращаясь к первоначальной зависимости, обусловленной эффектом приложенного напряжения. Для лучшей визуализации отклика на аммиак из полученной зависимости вычитали базовую линию, т.е. кривую, измеренную в сухом воздухе без присутствия аммиака (**Рисунок 60a** синяя кривая). В результате полученные данные по току были пересчитаны в безразмерные единицы отклика (**Рисунок 606**). Хорошо видно, что в сухом воздухе отклик на токсичный газ постоянен и равен нулю во всем временном диапазоне измерений. При добавлении аммиака параметр отклика мгновенно начинает падать и через некоторое время (порядка 30-40 с) выходит на плато. Величина плато может быть использована в качествеотклика на данную концентрацию аммиака. Важно отметить, что отклик пропорционален концентрации, то есть ЛШ ОПТ позволяет не только обнаружить присутствие аммиака в сухом воздухе, но и определить его концентрацию, тем самым такой ОПТ может быть использован в качестве сенсорного устройства.

В описываемом эксперименте аммиак подавали в течение 55-60 сек, после чего поток аммиака перекрывали, а в ячейку вновь подавали сухой воздух. Это приводило к обратному изменению параметра отклика в сторону первоначального нулевого значения. Согласно приближению Шокли [157], ток в канале ОПТ является интегральной величиной и зависит от

подвижности носителей заряда, порогового напряжения и других параметров устройства. Определение конкретных параметров устройства, изменяющихся в присутствии токсичных газов, представляется важным для выбора оптимального алгоритма измерений и установления механизмов, лежащих в основе работы ОПТ в качестве газового сенсора.

Для установления конкретных параметров, изменяющихся в присутствии аммиака, сероводорода или диоксида азота, был предложен следующий подход: при фиксированном содержании определяемого газа в чистом сухом воздухе последовательно измеряли передаточные характеристики ОПТ (см. Раздел 2.3.3. **Рисунок 42**), после чего извлекали все возможные параметры ОПТ (подвижность носителей заряда, пороговое напряжение, ток во включенном и выключенном состоянии, послепороговый наклон) и определяли их изменение во времени в зависимости от состава анализируемой атмосферы. Между сериями измерений передаточных кривых образец выдерживали в сухом воздухе с заземленными электродами для восстановления. Было обнаружено, что с течением времени передаточные характеристики сдвигаются в сторону отрицательных напряжений (**Рисунок 60г**), при этом аммиак, сероводород и диоксид азота вызывают изменение различных параметров ОПТ.

На **Рисунке 61** показаны изменения всех ключевых параметров ОПТ в воздушной атмосфере, содержащей различные концентрации аммиака. Хорошо видно, что изменения подвижности носителей заряда, послепорогового наклона и тока в выключенном состоянии почти не наблюдается, однако пороговое напряжение существенно сдвигается при выдержке ОПТ в атмосфере, содержащей аммиак. При этом ток во включенном состоянии также изменяется, что является следствием изменения порогового напряжения. Следует отметить, что чем больше концентрация аммиака, тем быстрее происходит сдвиг порогового напряжения, а сами кривые сдвига могут быть описаны уравнением:

$$\Delta V_{th} = V_0 \left\{ 1 - exp \left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{\beta} \right] \right\},\tag{17}$$

где $V_0 = V_g - V_{th0}$ – максимально возможный сдвиг порогового напряжения, равный разнице между напряжением на электрода «затвор» и начальным значением порогового напряжения, τ_1 – время релаксации, β – дисперсионный параметр, не зависящий ни от напряжений, подаваемых на устройство, ни от состава атмосферы. Следует отметить, что дисперсионный параметр на протяжении всех измерений почти не изменялся и лежал в диапазоне от 0,5 до 0,6.

На **Рисунке 61e** приведена зависимость времени релаксации от концентрации аммиака, из которой хорошо видно, что время релаксации монотонно зависит от концентрации, а, следовательно, может быть использовано в качестве параметра для определения содержания аммиака в атмосфере. Приведенная зависимость может указывать на то, что возникновение новых ловушек носителей заряда при взаимодействии аммиака с полупроводниковым монослоем лежит

в основе механизма работы ЛШ ОПТ в качестве сенсорного устройства, что подробнее обсуждено далее в Разделе 3.2.3.



Рисунок 61 – Зависимость ключевых параметров ЛШ ОПТ, а именно порогового напряжения (а), тока стока в открытом состоянии (б), подвижности носителей заряда (в), послепорогового наклона (г) и тока стока в закрытом состоянии (д) от концентрации аммиака. Зависимость времени релаксации **т**₁ от концентрации аммиака (е).

Отметим, что время релаксации достаточно сильно изменяется с увеличением концентрации аммиака, что говорит о высокой чувствительности ЛШ ОПТ к присутствию аммиака в составе атмосферы, а рассчитанный ПД, то есть концентрация, при которой отклик ЛШ ОПТ в три раза превышает уровень шума, лежит в области ниже 150 млрд.⁻¹ долей с лучшим значением в 50 млрд.⁻¹ долей аммиака (типичное распределение по 20 устройствам показано на **Рисунке 62**).



Рисунок 62 – Распределение предела детектирования аммиака для 20 ЛШ ОПТ.

В отличие от аммиака, в присутствии сероводорода падение тока в открытом состоянии происходит не только за счет сдвига порогового напряжения, но и за счет уменьшения подвижности носителей заряда (изменение всех характеристик ОПТ при взаимодействии с сероводородом представлено на **Рисунке 63**). Более того, сдвиг порогового напряжения в атмосфере сероводорода происходит быстрее, чем в чистом воздухе, однако скорость сдвига не зависит от концентрации H₂S. В тоже время подвижность носителей заряда уменьшается, и скорость ее падения пропорциональна концентрации сероводорода. Подвижность носителей заряда также может быть аппроксимирована законом растянутой экспоненты (18), что, вероятно, свидетельствует о реализации механизма сенсорного отклика, связанного с ловушками носителей заряда:

$$\mu = \mu_0 \cdot exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^\beta\right],\tag{18}$$

где μ_0 - подвижность носителей заряда в момент начала измерений, τ_2 и β – время релаксации и дисперсионный параметр, соответственно. Обнаружено, что время релаксации τ_2 монотонно зависит от концентрации сероводорода и может быть использовано в качестве параметра сенсорного отклика. Рассчитанный ПД лежит в диапазоне от 10 до 150 млрд.⁻¹ долей.



Рисунок 63 – Зависимость ключевых параметров ЛШ ОПТ, а именно порогового напряжения (а), тока стока в открытом состоянии (б), подвижности носителей заряда (в), послепорогового наклона (г), тока стока в закрытом состоянии (д) от концентрации сероводорода. Зависимость времени релаксации τ_2 от концентрации сероводорода (е).



Рисунок 64 - Зависимость ключевых параметров ЛШ ОПТ, а именно порогового напряжения (а), тока стока в открытом состоянии (б), подвижности носителей заряда (в), послепорогового наклона (г) и тока стока в закрытом состоянии (д) от концентрации диоксида азота. Зависимость времени релаксации τ_2 от концентрации диоксида азота (е).

Присутствие диоксида азота в составе воздуха также приводит к изменению двух параметров ОПТ (**Рисунок 64**): изменяются подвижность носителей заряда и пороговое напряжение, при этом, в отличие от сероводорода в присутствии диоксида азота подвижность

носителей заряда возрастает. Растущая подвижность носителей заряда может, в данном случае, служить только индикатором наличия диоксида азота в атмосфере, поскольку прямой корреляции между скоростью увеличения подвижности и концентрацией диоксида азота не наблюдалось. В свою очередь скорость сдвига порогового напряжения так же, как и при измерениях в атмосфере, содержащей аммиак, подчиняется уравнению (17), причем время релаксации монотонно зависит от концентрации диоксида азота и может быть использовано в качестве параметра отклика. В отличие от аммиака диоксид азота уменьшает скорость сдвига порогового напряжения, что хорошо согласуется с его выраженными электроноакцепторными свойствами. Также, как и для предыдущих газов ПД диоксида азота составил ниже 150 млрд.⁻¹.

Поскольку присутствие в атмосфере аммиака, сероводорода и диоксида азота приводит к изменению разных параметров ОПТ, то разработанный подход позволяет создать алгоритм селективного определения концентраций указанных газов в составе воздушной атмосферы путем анализа зависимостей порогового напряжения и подвижности носителей заряда от времени. Действительно, подвижность носителей заряда можно использовать в качестве индикатора для определения типа газа, находящегося в воздушной среде: подвижность носителей заряда растет – это диоксид азота, не меняется - аммиак, падает – сероводород. После этого концентрацию газа можно определить по калибровочным кривым, то есть зависимостям соответствующего времени релаксации от концентрации.

Как уже было показано в Главе 1 «Литературный обзор», главными недостатками сенсорных устройств на основе ОПТ являются дрифт базовой линии, отсутствие восстановления при комнатной температуре и невозможность их многоразового использования. При использовании вышеописанного алгоритма все релаксационные времена воспроизводятся с достаточной точностью (**Рисунок 65в**) и, несмотря на то, что параметры ОПТ в присутствии исследованных газов сильно меняются, устройства способны полностью восстановиться к первоначальным характеристикам в течение 20-30 минут при помещении ЛШ ОПТ в чистый сухой воздух без приложенного напряжения на «затвор» (**Рисунок 65а, б**). Эти данные подтверждают возможность многократного применения ЛШ ОПТ в качестве сенсоров, например, для постоянного мониторинга окружающей среды.

Отметим, что наблюдаемые зависимости параметров ОПТ от присутствия в составе атмосферного воздуха того или иного газа сохраняются и для ОПТ на основе других димеров ВТВТ, исследованных в работе. Например, ОПТ на основе **D2-Hept-BTBT-Hex** демонстрирует схожую зависимость ключевых параметров ОПТ при выдержке его в воздушной атмосфере, содержащей 5 млн.⁻¹ аммиака (**Рисунок 66**): из всех параметров изменяется только пороговое напряжение ОПТ и, как следствие, ток стока, в то время как остальные параметры остаются неизменными.



Рисунок 65 – Изменение порогового напряжения (а) и подвижности носителей заряда (б) в присутствии аммиака или сероводорода и восстановление параметров ЛШ ОПТ в сухом воздухе; воспроизводимость времени релаксации при различных концентрациях аммиака (в).

Для практического применения ОПТ в качестве сенсорного элемента важно, чтобы устройство могло работать не только в сухом, но и во влажном воздухе. Для установления влияния влаги на электрические характеристики ОПТ было проведено сравнение кривых динамического отклика транзистора на основе **D2-Hept-BTBT-Hex** на разные концентрации аммиака и сероводорода в воздушной атмосфере с относительной влажностью 0%, 20% и 60%. В качестве примера на Рисунке 67 приведены соответствующие кривые отклика, полученные при детектировании аммиака с воздушной атмосфере с разной относительной влажностью, а соответствующие параметры сенсорного отклика для аммиака и сероводорода суммированы в Таблице 3. Отметим, что ПД указанного сенсора в сухом воздухе лежит в том же диапазоне, что И ПД, рассчитанный для сенсора на основе **D2-Und-BTBT-Hex** по данным мультипараметрического отклика. Это говорит о возможности изучения влияния влажности на газочувствительные свойства ЛШ ОПТ с помощью более простого измерения динамического отклика – по значению тока стока. С увеличением влажности отклик ЛШ ОПТ снижается, что говорит о уменьшении чувствительности к аммиаку, при этом ПД увеличивается и при влажности 60% достигает значений 150-200 млрд.⁻¹ долей. Вероятное объяснение такого эффекта заключается

в конкурентном взаимодействии полупроводникового слоя с молекулами воды по отношению к молекулам аммиака. Принимая во внимание, что влажность, равная 60%, соответствует концентрации молекул воды примерно 14 000 млн.⁻¹, чувствительность устройства по отношению к воде, как минимум, на три порядка ниже, чем по отношению к целевым газам. При этом важно подчеркнуть, что время отклика при ненулевой влажности также незначительно возрастает, однако остается в пределах двух минут, тогда как время восстановления значительно увеличивается во влажном воздухе и при влажности 60% достигает одного часа. При дальнейшем увеличении влажности электрические свойства ЛШ ОПТ необратимо деградируют (например, ток стока падает на несколько порядков), что вероятно связано с конденсацией воды на монослое полупроводника. Таким образом, ЛШ ОПТ способны функционировать при умеренной влажности воздуха до 60%, что делает возможным их практическое применение.



Рисунок 66 - Сдвиг передаточных характеристик (а) и зависимость ключевых параметров ЛШ ОПТ, а именно порогового напряжения (а), тока стока в открытом состоянии (б), подвижности носителей заряда (в), послепорогового наклона (г), тока стока в закрытом состоянии (д) от времени при выдержке в атмосфере аммиака с концентрацией 5 млн.⁻¹.



Рисунок 67 – Динамический отклик ЛШ ОПТ на разные концентрации аммиака в воздушной атмосфере с относительной влажностью 0% (а), 20% (б) и 60% (в).

Таблица 3 – Область функционирования сенсора, ПД, времена отклика и восстановления для ЛШ ОПТ в зависимости от влажности воздуха.

		Область		Время	Время
RH, %	Газ	функционирования,	ПД, млрд. ⁻¹	отклика, сек	восстановления,
		млрд1			мин
0	NH ₃	0-750	60	40-50	20
20	NH ₃	0-750	120	40-50	30
60	NH ₃	0-750	200	90-100	60
0	H ₂ S	0-1000	120	40-50	20
20	H ₂ S	0-1000	150	50-60	30
60	H_2S	0-1000	160	50-60	60

3.2.2. Портативный газоанализатор

Описанные в Разделе 3.2.1. результаты открывают возможность практического применения монослойных ЛШ ОПТ, для реализации которой был разработан и собран прототип портативного газоанализатора (ПГА) на основе разработанного алгоритма измерения. Общая схема ПГА показана на **Рисунке 68** и состоит из герметичной тефлоновой ячейки, куда помещают сенсор на основе ОПТ; насоса, который производит забор атмосферного воздуха и подает его в ячейку; аналого-измерительного блока, который с помощью внутреннего источника-измерителя на основе цифро-аналоговых и аналогово-цифровых преобразователей подает требуемые напряжения на ОПТ и измеряет его электрические характеристики, и цифрового блока, в котором происходит обработка данных, после чего они выводятся на экран или отсылаются на ПК.

Важно отметить ряд аспектов, которые учитывались при разработке газоанализатора. Вопервых, величину питания газоанализатора выбирали из расчета возможности автономной работы анализатора, однако рабочее напряжение ЛШ ОПТ составляет -40 В, что требует наличия преобразователя в аналоговом блоке, повышающего напряжение питания анализатора до рабочих напряжений ОПТ. На подложках, используемых для создания ОПТ расположены 5 транзисторов, что предъявляет требование к наличию пяти независимых каналов для подачи напряжения и измерения всех пяти устройств одновременно. Это позволяет увеличить точность измерений за счет сбора статистических данных.



Газовый вход

Рисунок 68 – Общая схема газоанализатора.

Перед изготовлением прототипа был собран лабораторный опытный образец для выбора ряда электронных компонент и обнаружения потенциальных проблем при сборке. На **Рисунке 69** приведены ключевые части опытного образца. Основой цифровой платы является микроконтроллер STM, который позиционируется производителем как микроконтроллер для измерений.

Самой важной частью анализатора являются измерительные каскады аналогового блока, каждый из которых состоит из двух усилителей: первый получает на вход ток с канала ОПТ, преобразованный в напряжение, и усиливает его в 5 раз, а второй инвертирует сигнал с выхода первого, чтобы обеспечить возможность проведения измерений с помощью микроконтроллера. Во всех каскадах в качестве второго усилителя использовали операционный усилитель ОР07, как недорогой и широко применяемый в электронных устройствах. В качестве первого усилителя были опробованы пять различных микросхем для оптимизации точности и стоимости конечного устройства. На **Рисунке 70** показаны передаточные характеристики исследованных микросхем, для которых учитывали их погрешности и диапазон измерений, а также стоимость. По итогам анализа была выбрана микросхема под номером 2, на которой и был собран прототип газоанализатора, показанный на **Рисунке 40**.



Рисунок 69 – Фотография цифрового (а) и аналогового (б) блоков, а также измерительной ячейки (в) опытного образца газоанализатора.

Для демонстрации того, что измеряемые значения, полученные на лабораторном источнике-измерителе и газоанализаторе, совпадают, был проведен следующий эксперимент. Для одинаковых образцов были измерены кинетики падения тока стока в чистом сухом воздухе и в присутствии малых концентраций аммиака. Кинетики, измеренные с помощью газоанализатора, приведены на **Рисунке 71а**, из которого видно, что для каждой концентрации аммиака, кривые, снятые при данной концентрации, хорошо совпадают, что позволяет использовать их в качестве параметра отклика.



Рисунок 70 – Передаточные характеристики операционных усилителей на основе разных микросхем, использованных в опытном образце газоанализатора.



Рисунок 71 – Кинетики изменения тока, полученные с помощью газоанализатора (a). Концентрационные зависимости отклика ОПТ на аммиак, измеренные с помощью лабораторного источника-измерителя Keithley (б) и разработанного газоанализатора (в).

Концентрационные зависимости отклика ОПТ на аммиак, нормированные на значения отклика в чистом сухом воздухе и измеренные с помощью лабораторного источника-измерителя и с помощью ПГА, приведены на **Рисунке 716,в**. Полученные зависимости линейны, имеют практически одинаковый наклон, а ошибка измерения при использовании ПГА не превышает ошибку измерений при использовании лабораторного источника-измерителя, что открывает возможность практического применения ПГА для определения концентраций токсичных газов в окружающей атмосфере.

3.2.3. Механизм взаимодействия токсичных газов с полупроводниковым ЛШ монослоем

Полученные в Разделе 3.2.1. результаты позволяют сделать ряд выводов и предположений относительно принципа, лежащего в основе работы ЛШ ОПТ как сенсорного устройства, то есть о механизме взаимодействия полупроводникового слоя с токсичными газами.

В первую очередь следует отметить, что для всех исследованных газов изменяются различные параметры ОПТ, поэтому можно ожидать, что полупроводниковый слой взаимодействует с каждым из указанных газов по разным механизмам. Поведение, схожее с наблюдаемым в данной работе при детектировании аммиака, ранее было описано в работе [94], которая подробно была рассмотрена в Главе 1 «Литературный обзор» данной диссертационной работы. Авторы измеряли электрические характеристики ОПТ с полупроводниковым слоем на основе рубрена и воздушным диэлектриком в воздушной и инертной атмосфере, содержащей пары воды или ацетона (**Рисунок 28**), и объясняли наблюдаемые изменения параметров ОПТ образованием новых «глубоких» ловушек носителей заряда вследствие взаимодействия полупроводника с целевыми газами. Носители заряда, попавшие в такие ловушки, больше не участвуют в проводимости, что приводит к сдвигу порогового напряжения и, как следствие, падению тока.

В пользу того, что именно такой механизм взаимодействия аммиака с полупроводниковым слоем ЛШ ОПТ является ключевым в нашей работе, свидетельствуют измерения подвижности носителей заряда ОПТ в присутствии малых количеств аммиака. Принимая во внимание, что аммиак является сильным донором электронов, можно было бы ожидать, что подвижность носителей заряда в устройстве р-типа должна уменьшаться при добавлении аммиака за счет его донорно-акцепторного взаимодействия с молекулами полупроводника. Такое взаимодействие приводит к снижению подвижности носителей заряда, как это было рассмотрено в литературном обзоре при рассмотрении работы [140]. Однако в действительности для ЛШ ОПТ наблюдалось постоянное значение подвижности носителей заряда в широком диапазоне концентраций аммиака, что хорошо согласуется с механизмом, описанным в работе [94]. Согласно данному механизму электронная пара аммиака, вероятно, электростатически взаимодействует с инжектированными в полупроводник «дырками», помещая их в состояние «глубокой» ловушки носителей заряда.

«Дырки», попавшие в «глубокие» ловушки, перестают вносить вклад в проводимость, однако продолжают экранировать электрод «затвор», что приводит к сдвигу порогового напряжения, но не меняет подвижность носителей заряда.

Следует также отметить, что согласно литературным данным плотность «глубоких» ловушек носителей заряда напрямую связана с послепороговым наклоном [26]. Следовательно, при реализации механизма взаимодействия с «глубокими» ловушками следовало бы ожидать увеличения послепорогового наклона в присутствии аммиака, однако в эксперименте этого не наблюдалось. Можно предположить, что детектируемые при помощи ЛШ ОПТ концентрации аммиака лежат существенно ниже пороговых концентраций, оказывающих влияние на послепороговый наклон вероятно вследствие изначально достаточно большой плотности ловушек, что было также отмечено в литературном обзоре. Поэтому вполне ожидаемо, что при детектировании сверхмалых концентраций аммиака в диапазоне 10 млрд.⁻¹ - 10 млн.⁻¹ долей указанный параметр почти не подвержен изменению, что и наблюдалось в эксперименте.

Суммируя вышеописанное, можно заключить, что аммиак сорбируется на поверхность полупроводникового слоя, и это приводит к уменьшению плотности носителей заряда в слое за счет создания новых «глубоких» ловушек носителей заряда (см. схему на Рисунке 72а).



Рисунок 72 - Вероятные механизмы взаимодействия полупроводникового ЛШ монослоя с разными токсичными газами.

В случае сероводорода наблюдается сдвиг порогового напряжения, который не зависит от концентрации в то время, как подвижность носителей заряда уменьшается пропорционально концентрации. Полученные данные дают возможность предположить ряд возможных механизмов взаимодействия с ОПТ, отличающихся от механизма, предложенного для аммиака: (1) будучи более слабым донором электронов сероводород создает не «глубокие», а «поверхностные» ловушки для носителей заряда; (2) за счет взаимодействия сероводорода с золотыми электродами изменяется контактное сопротивление; (3) сорбция сероводорода идет преимущественно по доменным границам слоя полупроводника, что приводит к изменению потенциального барьера между доменами. Подробный анализ показал, что только один из перечисленных механизмов не противоречит экспериментальным данным.

Действительно, реализация механизма, связанного с появлением «поверхностных» ловушек, означает, что взаимодействие сероводорода с полупроводниковым слоем должно быть более слабым, чем взаимодействие аммиака с полупроводником, а, следовательно, время восстановления сенсора к начальным характеристикам в случае сероводорода должно быть меньше. Для проверки этой гипотезы был проведен следующий эксперимент: в течение 40 секунд измеряли ток стока в атмосфере, содержащей 200 млрд.⁻¹ долей аммиака или сероводорода; затем образец оставляли в сухом воздухе с заземленными электродами на время от 5 до 20 минут для восстановления; после чего повторяли измерения и оценивали время, необходимое для полного восстановления начального тока. На **Рисунке 73** представлены зависимости начального тока от времени выдержки в сухом воздухе – хорошо видно, что время восстановления после действия аммиака оказалось в два раза ниже.



Рисунок 73 – Относительное изменение начального тока ЛШ ОПТ после воздействия газа при различных временах восстановления в сухом чистом воздухе.

В тоже время принципиальная способность ЛШ ОПТ восстанавливаться к первоначальным характеристикам после воздействия сероводорода означает, что формирования ковалентных связей между золотом и сероводородом не происходит. Такой механизм ранее был описан в литературе [164], при использовании модифицированных золотыми частицами нанотрубок для детектирования сероводорода. Авторы предположили, что при выдержке в сероводороде происходит образование ковалентных Au-HS или Au-S связей, что изменяет сопротивление слоя. Следует учитывать, что для разрыва ковалентной связи нужна большая энергия, поэтому восстановление сенсора при комнатной температуре требует дополнительных объяснений. Авторы приводят такое объяснение: золотые частицы при модификации в первую очередь занимают дефектные участки нанотрубок, это приводит в большому выделению Джоулева тепла при подаче напряжения на сенсор, и выделяющейся энергии оказывается достаточно для разрыва связи. В случае ЛШ ОПТ восстановление сенсора происходит при комнатной температуре без приложенных напряжений, что делает невозможным разрыв ковалентных связей в случае их образования, поэтому при реализации механизма взаимодействия сероводорода с золотыми контактами сенсор должен был бы быть одноразовым. Однако экспериментально наблюдается полное восстановление сенсора за короткое время, что свидетельствует о невозможности реализации описанного механизма. Вероятно, полное покрытие подложки (включая золотые контакты) полупроводниковым слоем при переносе ЛШ пленки препятствует взаимодействию золотых контактов и молекул сероводорода. В качестве дополнительной проверки были проведены измерения выходных характеристик ЛШ ОПТ до и после выдержки в сероводороде (Рисунок 74). Если бы модификация золотых электродов молекулами сероводорода произошла, то это бы привело к изменению работы выхода электродов и, как следствие, к изменению контактного сопротивления, что отразилось бы на выходных характеристиках. Однако хорошо видно, что на выходных характеристиках не наблюдается никакого дополнительного вклада от контактного сопротивления, а, следовательно, только слой полупроводника взаимодействует с сероводородом.



Рисунок 74 – Выходные характеристики ЛШ ОПТ до (а) и сразу после (б) выдержки в 1 млн.⁻¹ доле сероводорода.

Таким образом, на основании экспериментальных данных можно предположить только реализацию механизма, связанного с изменением сопротивления доменных границ

полупроводникового слоя при сорбции сероводорода. Известно, что в поликристаллических материалах проводимость определяется перколяционными путями движения носителей заряда от одного кристаллического домена к другому, поэтому проводимость такого материала зависит от потенциального барьера между доменами. В литературе есть работы, в которых описано, что газы-акцепторы или газы-доноры электронов, соответственно, увеличивают или уменьшают проводимость в устройствах р-типа [141]. В случае ЛШ ОПТ молекулы сероводорода сорбируются по доменным границам и, будучи донорами электронов, увеличивают потенциальные барьеры для движения дырок между доменами, что приводит к наблюдаемым в эксперименте уменьшению проводимости и подвижности носителей заряда (см. схему на **Рисунке 726**).

В случае выдержки ЛШ ОПТ в атмосфере, содержащей диоксид азота, наблюдалось уменьшение скорости сдвига порогового напряжения и увеличение подвижности носителей заряда при увеличении концентрации газа. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с донорно-акцепторным механизмом взаимодействия газа с полупроводниковым слоем, как это описано в работе [139]. Будучи акцептором электронов диоксид азота способен забирать электроны из слоя полупроводника, увеличивая, таким образом, плотность носителей заряда в устройствах р-типа. (см схему на **Рисунке 72в**). Увеличение плотности носителей заряда приводит к увеличению подвижности носителей заряда, при этом скорость сдвига порогового напряжения уменьшается.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов и анализа полученных данных было выявлено влияние (сверх)малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота в составе атмосфере на электрические характеристики монослойных ЛШ ОПТ, определены параметры отклика, обеспечивающие селективное определение концентраций указанных газов. Измеряемые параметры хорошо воспроизводятся, а характеристики ОПТ возвращаются к первоначальным значениям за относительно короткое время после прекращения подачи определяемого газа, что открывает возможность практического применения сенсоров на основе ЛШ ОПТ для мониторинга состояния атмосферы в режиме реального времени. Показано, что вероятные механизмы взаимодействия полупроводникового ЛШ монослоя с токсичными газами существенно различаются для разных газов, что, весьма вероятно, и является причиной, позволяющей селективно определять несколько газов при помощи одного устройства.

3.3.Сенсорные свойства печатных полимерных ОПТ

Данный раздел посвящен исследованию печатных полимерных ОПТ на основе тиофенсодержащего полимерного полупроводника, установлению влияния малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота в сухом и влажном атмосферном воздухе на их электрические свойства, а также определению механизмов взаимодействия токсичных газов с полимерным полупроводником. Результаты, представленные в данном разделе опубликованы в работах [165, 166].

3.3.1. Печатные полимерные ОПТ и их свойства при нормальных условиях

Печатные полимерные ОПТ были изготовлены методом струйной печати (подробнее см. раздел «Экспериментальная часть»). Перед измерением сенсорных свойств таких устройств были проведены измерения их электрических характеристик при нормальных условиях для определения рабочих диапазонов. Полимерные ОПТ демонстрируют типичное для устройств р-типа поведение (Рисунок 75).



Рисунок 75 – Типичные выходные (а) и передаточные (б) характеристики печатных полимерных ОПТ, использованных в работе.

Измеренные подвижность носителей заряда, пороговое напряжение и отношение токов включения-выключения для полимерных ОПТ составили порядка 10⁻² см²В⁻¹сек⁻¹, -5 В и 10³, соответственно. Линейность выходных характеристик при низких напряжениях свидетельствует о малом вкладе контактных эффектов в измеряемые характеристики. В то же время при напряжениях на «затворе» ниже порогового наблюдается ненулевой наклон выходных характеристик, что указывает на вклад паразитного сопротивления параллельного каналу устройства. Данное паразитное сопротивление, скорее всего, образовалось в процессе последовательной печати функциональных слоев. Вклад паразитного сопротивления хорошо виден при низких напряжениях на «затворе», когда большая часть тока течет через него, поскольку сопротивление канала транзистора максимально. При увеличении напряжения транзистор открывается и сопротивление канала транзистора падает на несколько порядков, что делает вклад паразитного сопротивление канала транзистора падает на несколько порядков, что делает вклад паразитного сопротивления очень малым. Поскольку сенсорные свойства ОПТ оценивают при напряжениях выше порогового, в открытом состоянии транзистора, то вклад паразитного сопротивления не влияет на измеряемые характеристики и им можно пренебречь. Также следует отметить, что печатные ОПТ не выдерживают напряжений на «затворе», превышающих 30 вольт по модулю (такие напряжения приводят к пробою диэлектрика), поэтому при оценке сенсорных свойств на «затвор» подавали напряжение не выше 25 вольт по модулю, чтобы гарантированно избежать пробоя диэлектрика.

3.3.2. Электрические свойства печатных ОПТ в присутствии малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота

Как и в случае с монослойными ОПТ, в первую очередь были получены данные по динамическому отклику полимерных ОПТ в присутствии малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота. Для этого измеряли изменение тока стока от времени (**Рисунок 76a**), однако для удобства визуализации из каждой кривой сразу вычитали базовую линию (**Рисунок 766**).



Рисунок 76 – Относительное изменение тока стока ОПТ в сухом воздухе и в атмосфере аммиака (а) и динамический отклик полимерного и монослойного ОПТ на 5 млн.⁻¹ долей аммиака (б). АСМ изображение слоя полимерного полупроводника (в). Схематическое изображение механизма взаимодействия полимерного полупроводника с токсичным газом (г).

Хорошо видно, что такой параметр отклика постоянен до тех пор, пока ОПТ находится в сухом воздухе, и начинает падать при добавлении в воздух малых концентраций определяемого газа. Кривая падения тока для полимерного ОПТ описывается похожей зависимостью, что и кривая падения тока для монослойного ОПТ. Это может свидетельствовать о схожих механизмах

взаимодействия газа с монослоем и полимерным слоем. В то же время следует отметить, что для монослойных устройств скорость падения тока оказалась выше, чем для полимерных, а изменения при добавлении в систему аммиака происходят мгновенно в отличие от полимерных ОПТ. Это говорит о том, что времена отклика и восстановления для полимерных устройств будут выше, чем для монослойных. Вероятно, это связано с медленной диффузией молекул токсичного газа через относительно толстую пленку полупроводника (**Рисунок 76в**) к токонесущему слою толщиной 3-5 нм, расположенному в полупроводнике вблизи границы раздела «полупроводник/диэлектрик» (**Рисунок 76г**).

На Рисунке 77 приведены типичные зависимости отклика полимерных ОПТ на добавление малых количеств аммиака, сероводорода или диоксида азота в воздушную атмосферу.



Рисунок 77 – Зависимость отклика полимерных ОПТ от концентрации аммиака (а), сероводорода (б) и диоксида азота (в).

Устройства демонстрируют высокую чувствительность к указанным токсичным газам в диапазоне ниже 1 млн.⁻¹ с ПД 50-200 млрд.⁻¹ в зависимости от газа. Следует отметить, что измерение одной точки на графике занимает около 2 часов, что свидетельствует об очень медленном отклике. Медленно происходит и восстановление ОПТ после прекращения подачи газа, это занимало от 12 до 20 часов, причем после измерений в атмосфере сероводорода полного восстановления характеристик добиться не удавалось. Вероятно, сероводород диффундирует

сквозь толстую полимерную пленку и формирует химические связи с серебряными электродами, что препятствует восстановлению сенсора после прекращения подачи газа.

Важно отметить, что после выдержки полимерного ОПТ в атмосфере аммиака или диоксида азота также не происходит полного восстановления электрических характеристик к первоначальным значениям, а частично восстановленные сенсоры демонстрируют либо ухудшение чувствительности, либо увеличение шума при последующих измерениях (**Рисунок 78**). Таким образом, полимерные ОПТ невозможно использовать в качестве многоразовых сенсоров, однако потенциально они подходят для одноразового применения благодаря своей низкой стоимости и высокой чувствительности.



Рисунок 78 – Зависимость отклика полимерных ОПТ на диоксид азота после детектирования данным сенсором аммиака и его восстановления (а) и на аммиак после детектирования диоксида азота (б).

Важной характеристикой сенсора является зависимость его базовой линии от температуры и влажности воздуха. На **Рисунке 79а,6** приведены типичные зависимости базовой линии полимерных ОПТ от влажности воздуха и температуры подложки. При влажности, меньшей 20%, базовая линия устройства медленно смещается вниз относительно начального значения, характерного для сухого воздуха. При увеличении относительной влажности до 60% значение базовой линии быстро растет. При дальнейшем увеличении влажности до 80% наблюдается пробой полимерного диэлектрика, который, по-видимому, происходит вследствие его набухания. Таким образом, можно предположить, что молекулы воды сорбируются не только внутри полупроводникового слоя, но и проникают в слой диэлектрика. Вероятно, что сорбция в слой диэлектрика и восстановления сенсора. Базовая линия полимерных ОПТ также имеет выраженную зависимость от температуры, причем увеличение температуры на 10 градусов соответствует по величине отклику на 100-200 млрд.⁻¹ долей токсичного газа, что говорит о

необходимости термостабилизации температуры подложки, для исключения ложных данных об увеличении или уменьшении концентрации газа. Необходимо также отметить, что выдержка полимерного ОПТ в течение нескольких часов при 50°С приводит к пробою диэлектрика, который, по-видимому, связан с увеличением подвижности полимерных цепей диэлектрического слоя.



Рисунок 79 – Зависимость базовой линии полимерных ОПТ от относительной влажности воздуха (а) и температуры (б). Отклик печатного полимерного ОПТ на диоксид азота в воздушной атмосфере с относительной влажностью 40%.

Для определения влияния смещения базовой линии на отклик полимерного ОПТ при добавлении токсичного газа были проведены измерения различных концентраций диоксида азота в воздушной атмосфере с относительной влажностью 40% (**Рисунок 79в**). Хорошо видно, что отклик сенсора при добавлении диоксида азота отличается от базовой линии, однако отклики на разные концентрации слабо отличаются друг от друга и не демонстрируют выраженной зависимости от концентрации. Более того было обнаружено, что спустя 10 часов после начала измерений во влажном воздухе даже при 40%-й влажности наблюдался пробой диэлектрика, что свидетельствует о накопительном эффекте влияния влажности. При этом пробой возможен в т.ч. при меньшей влажности по достижении критического уровня сорбированной воды. Подобное

влияние температуры и влажности воздуха сильно ограничивает рабочий диапазон применений полимерных ОПТ в качестве газовых сенсоров, однако, потенциально обнаруженные недостатки могут быть устранены путем правильного подбора материала для слоя диэлектрика [71].

Было обнаружено, что пробой диэлектрика является обратимым. На **Рисунке 80a** показано типичное измерение тока стока рабочего полимерного ОПТ: ток стока уменьшается от некоторого начального значения, в то время как ток затвора равен нулю, что соответствует нормальному функционированию устройства. На **Рисунке 806** показан момент пробоя диэлектрика, который характеризуется падением тока стока до нуля, в то время как ток затвора скачкообразно вырастает до предела измерений прибора, который был выставлен на 1 мкА.



Рисунок 80 – Ток стока и ток затвора при типичном измерении для оценки сенсорных свойств (а); в момент пробоя диэлектрика (б); после пробоя диэлектрика (в); при частичном восстановлении ОПТ (г).

Рисунок 80в демонстрирует, отсутствие мгновенного восстановления, и при сохранении внешних условий (повышенная влажность или температура) ОПТ продолжал функционировать с пробитым диэлектриком. В то же время после выдержки в сухом воздухе в течение 12 часов наблюдалось частичное восстановление ОПТ, что видно по нулевому значению тока затвора и малому, но не нулевому значению тока стока (**Рисунок 80**г). По-видимому, 12 часов недостаточно

для полного восстановления диэлектрика, поэтому на 12-ой секунде измерений вновь наблюдался его пробой. Полное восстановление диэлектрика оказалось возможным при выдержке ОПТ в сухом воздухе в течение нескольких дней.

Можно предположить, что сшитый ПВФ благодаря слабым электролитными свойствам при насыщении влагой набухает и образует полиэлектролитный гель. Количество ионов в нем скорее всего невелико, однако, даже их может быть достаточно для полной потери диэлектрических свойств материала. При длительной осушке, по-видимому, наблюдается обратный процесс, что приводит к восстановлению диэлектрических свойств сшитого полимера.

Таким образом, показано, что электрические свойства печатных полимерных ОПТ в значительной степени зависят от температуры И состава атмосферного воздуха. Предположительные механизмы взаимодействия токсичных газов с полимерным полупроводником принципиально схожи с предложенными для монослойных ОПТ, а наблюдаемые различия, скорее всего, связаны не со строением полупроводника, а с его толщиной. Полимерные ОПТ имеют высокий потенциал использования в качестве высокочувствительных газовых сенсоров, однако требуют дальнейшего улучшения структуры ОПТ путем подбора химического строения полимерного диэлектрика и способа его печати для устранения таких недостатков, как медленные отклик и восстановление, а также пробой во влажном воздухе и при повышенных температурах.

выводы

- Впервые установлено влияние химической структуры и методов формирования тонких пленок силоксановых производных ВТВТ на электрические свойства органических полевых транзисторов на их основе, исследованы их сенсорные свойства в присутствии сверхнизких концентраций токсичных газов и предложены механизмы взаимодействия олигомерного и полимерного полупроводниковых слоев с определяемыми газами, что позволило создать высокочувствительные газовые сенсоры, способные работать в режиме реального времени.
- 2. Показано, что методы Ленгмюра и вращающейся подложки позволяют сформировать однородные полупроводниковые монослои силоксановых производных ВТВТ с различной упаковкой молекул в слое, определяющей его электрические характеристики, продемонстрирована высокая стабильность и воспроизводимость ОПТ, изготовленных на базе таких слоев. Наилучшие устройства с подвижностью до 7.10⁻² см²В⁻¹с⁻¹ получены методом Ленгмюра-Шеффера.
- 3. Определено влияние длины алифатического спейсера и наличия концевого алифатического фрагмента в составе производных ВТВТ на электрические свойства монослойных ОПТ. Показано, что вне зависимости от метода формирования слоя увеличение длины алифатического спейсера улучшает электрические характеристики создаваемых ОПТ, а присутствие концевого алифатического фрагмента является критически необходимым для проявления высоких электрических свойств.
- 4. Показано, что малые концентрации аммиака, сероводорода и оксида азота влияют на различные ключевые характеристики ОПТ, а именно на пороговое напряжение и подвижность носителей заряда, что может быть использовано для селективного определения концентраций указанных газов в атмосферном воздухе с влажностью до 60 % при помощи одного устройства в диапазоне концентраций от 10 млрд⁻¹ до 5 млн⁻¹. Разработан и создан портативный газоанализатор с возможностью измерений сенсорного отклика ОПТ с точностью не хуже лабораторного источника–измерителя.
- 5. Для печатных полимерных ОПТ показано, что их рабочий диапазон и предел чувствительности не отличаются от монослойных устройств, при этом время отклика и восстановления существенно выше даже для малых концентраций определяемых газов.
- 6. Предложены механизмы взаимодействия полимерного и олигомерного полупроводниковых слоев с низкомолекулярными токсичными газами, связанные с физисорбцией газа на поверхность полупроводника или по границам доменов в слое, что вызывает изменение числа носителей заряда или междоменного электрического сопротивления и приводит к изменению электрических свойств. Более низкая скорость отклика полимерных устройств по сравнению с олигомерными обусловлена медленной диффузией молекул токсичных газов в относительно толстом полимерном слое.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность:

О.В. Борщеву и М.С. Полинской (ИСПМ РАН) за синтез и предоставление для исследований силоксановых димеров BTBT;

В.П. Чекусовой (ИСПМ РАН) за изготовление ЛБ и ЛШ слоев для измерения и анализа;

С.Н. Чвалуну, М.А. Щербине и А.В. Бакирову (ИСПМ РАН) за предоставление и анализ рентгеноструктурных данных для монослоев указанных материалов;

М.Ю. Яблокову (ИСПМ РАН) за изготовление ячейки для электрических испытаний ОПТ в контролируемой атмосфере;

А.А. Васильеву (ИСПМ РАН) НИЦ «Курчатовский институт») за консультации при разработке и изготовлении газового стенда;

А.А. Пермякову (ИСПМ РАН) за помощь в сборке опытного образца газоанализатора;

С.А. Запуниди (ЦИФ МГУ) за помощь при проектировании портативного газоанализатора; сотрудникам Университета Кемница М. Поломошнова, S. Kapadia, K. Mitra за изготовление печатных полимерных ОПТ;

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

научному консультанту С.А. Пономаренко за помощь в формировании концепции данной работы, а также за консультационную поддержку на всех этапах работы;

своим родителям Трулю Альберту Юрьевичу и Труль Ольге Анатольевне, сестре Труль Софье Альбертовне за мотивацию, поддержку и конструктивную критику работы;

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andringa A.-M., Spijkman M.-J., Smits E. C. P., Mathijssen S. G. J., Hal P. A. v., 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 // Org Electron. – 2010. – V. 11, № 5. – P. 895-898.

 McCulloch I., Heeney M., Bailey C., Genevicius K., Macdonald I., Shkunov M., Sparrowe D., Tierney S., Wagner R., Zhang W., Chabinyc M. L., Kline R. J., McGehee M. D., Toney M. F. Liquid-Crystalline Semiconducting Polymers with High Charge-Carrier Mobility // Nat Mater. – 2006. – V. 5, № 4. – P. 328-33.

Zhang C., Chen P., Hu W. Organic Field-Effect Transistor-Based Gas Sensors // Chem Soc Rev.
 2015. – V. 44, № 8. – P. 2087-2107.

Kepler R. G. Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals // Physical Review.
 - 1960. - V. 119, № 4. - P. 1226-1229.

5. LeBlanc O. H. Electronic Transport in Crystalline and Liquid Pyrene // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 37, № 4. – P. 916-917.

6. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch) X // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1977.10.1039/c39770000578 № 16. – P. 578.

7. Kudo K., Yamashina M., Moriizumi T. Field Effect Measurement of Organic Dye Films // Japanese Journal of Applied Physics. – 1984. – V. 23, № Part 1, No. 1. – P. 130-130.

8. Tsumura A., Koezuka H., Ando T. Macromolecular Electronic Device: Field-Effect Transistor with a Polythiophene Thin Film // Applied Physics Letters. – 1986. – V. 49, № 18. – P. 1210-1212.

9. Gu P., Yao Y., Feng L., Niu S., Dong H. Recent Advances in Polymer Phototransistors // Polymer Chemistry. – 2015. – V. 6, № 46. – P. 7933-7944.

10. Ljubic D., Smithson C. S., Wu Y., Zhu S. Effect of Polymer Binders on Uv-Responsive Organic Thin-Film Phototransistors with Benzothienobenzothiophene Semiconductor // ACS Appl Mater Interfaces. – 2016. – V. 8, № 6. – P. 3744-54.

 Di Lauro M., Berto M., Giordani M., Benaglia S., Schweicher G., Vuillaume D., Bortolotti C. A., Geerts Y. H., Biscarini F. Liquid-Gated Organic Electronic Devices Based on High-Performance Solution-Processed Molecular Semiconductor // Advanced Electronic Materials. – 2017. – V. 3, № 9. – P. 1700159.

 Yin Z., Yin M. J., Liu Z., Zhang Y., Zhang A. P., Zheng Q. Solution-Processed Bilayer Dielectrics for Flexible Low-Voltage Organic Field-Effect Transistors in Pressure-Sensing Applications // Adv Sci (Weinh). – 2018. – V. 5, № 9. – P. 1701041. 13. Tisserant J.-N., Beck S., Barf M.-M., Kowalsky W., Lovrincic R. Nanoporous Organic Field-Effect Transistors Employing a Calixarene Dielectric for Sub-Ppb Gas Sensing // Advanced Electronic Materials. – 2018.10.1002/aelm.201800362. – P. 1800362.

Weimer P. The Tft a New Thin-Film Transistor // Proceedings of the IRE. – 1962. – V. 50, № 6.
– P. 1462-1469.

Lamport Z. A., Haneef H. F., Anand S., Waldrip M., Jurchescu O. D. Tutorial: Organic Field-Effect Transistors: Materials, Structure and Operation // Journal of Applied Physics. – 2018. – V. 124, № 7. – P. 071101.

16. Lee E. K., Lee M. Y., Park C. H., Lee H. R., Oh J. H. Toward Environmentally Robust Organic Electronics: Approaches and Applications // Adv Mater. – 2017. – V. 29, № 44.

17. Физика Полупроводников. / Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г.: Издание Наука, 1977.

18. Zaumseil J., Sirringhaus H. Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors
 // Chem Rev. – 2007. – V. 107, № 4. – P. 1296-323.

 Chua L. L., Zaumseil J., Chang J. F., Ou E. C., Ho P. K., Sirringhaus H., Friend R. H. General Observation of N-Type Field-Effect Behaviour in Organic Semiconductors // Nature. – 2005. – V. 434, № 7030. – P. 194-9.

20. Meijer E. J., de Leeuw D. M., Setayesh S., van Veenendaal E., Huisman B. H., Blom P. W., Hummelen J. C., Scherf U., Kadam J., Klapwijk T. M. Solution-Processed Ambipolar Organic Field-Effect Transistors and Inverters // Nat Mater. – 2003. – V. 2, № 10. – P. 678-82.

21. Heim T., Lmimouni K., Vuillaume D. Ambipolar Charge Injection and Transport in a Single Pentacene Monolayer Island // Nano Letters. – 2004. – V. 4, № 11. – P. 2145-2150.

22. Walzer K., Maennig B., Pfeiffer M., Leo K. Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers // Chem Rev. – 2007. – V. 107, № 4. – P. 1233-71.

23. Parashchuk O. D., Mannanov A. A., Konstantinov V. G., Dominskiy D. I., Surin N. M., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Pshenichnikov M. S., Paraschuk D. Y. Molecular Self-Doping Controls Luminescence of Pure Organic Single Crystals // Advanced Functional Materials. – 2018. – V. 28, № 21. – P. 1800116.

Chua L.-L., Ho P. K. H., Sirringhaus H., Friend R. H. High-Stability Ultrathin Spin-on Benzocyclobutene Gate Dielectric for Polymer Field-Effect Transistors // Applied Physics Letters. – 2004.
– V. 84, № 17. – P. 3400-3402.

Andringa A.-M., Meijboom J. R., Smits E. C. P., Mathijssen S. G. J., Blom P. W. M., de Leeuw
D. M. Gate-Bias Controlled Charge Trapping as a Mechanism for No2 Detection with Field-Effect
Transistors // Advanced Functional Materials. – 2011. – V. 21, № 1. – P. 100-107.

26. Kalb W. L., Batlogg B. Calculating the Trap Density of States in Organic Field-Effect Transistors from Experiment: A Comparison of Different Methods // Physical Review B. – 2010. – V. 81, № 3.

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 // Adv
Mater. – 2008. – V. 20, № 5. – P. 975-979.

28. Russell D. M., Kugler T., Newsome C. J., Li S. P., Ishida M., Shimoda T. Dedoping of Organic Semiconductors // Synthetic Metals. – 2006. – V. 156, № 11-13. – P. 769-772.

29. Arias A. C., Endicott F., Street R. A. Surface-Induced Self-Encapsulation of Polymer Thin-Film Transistors // Advanced Materials. – 2006. – V. 18, № 21. – P. 2900-2904.

30. Bittle E. G., Basham J. I., Jackson T. N., Jurchescu O. D., Gundlach D. J. Mobility Overestimation Due to Gated Contacts in Organic Field-Effect Transistors // Nat Commun. – 2016. – V. 7. – P. 10908.

31. Liu C., Li G., Di Pietro R., Huang J., Noh Y.-Y., Liu X., Minari T. Device Physics of Contact Issues for the Overestimation and Underestimation of Carrier Mobility in Field-Effect Transistors // Physical Review Applied. – 2017. – V. 8, № 3.

32. Choi H. H., Cho K., Frisbie C. D., Sirringhaus H., Podzorov V. Critical Assessment of Charge Mobility Extraction in Fets // Nat Mater. – 2017. – V. 17, № 1. – P. 2-7.

33. Sakamoto Y., Suzuki T., Kobayashi M., Gao Y., Fukai Y., Inoue Y., Sato F., Tokito S. Perfluoropentacene: High-Performance P-N Junctions and Complementary Circuits with Pentacene // J Am Chem Soc. – 2004. – V. 126, № 26. – P. 8138-40.

Klauk H., Zschieschang U., Pflaum J., Halik M. Ultralow-Power Organic Complementary Circuits
 // Nature. - 2007. - V. 445, № 7129. - P. 745-8.

35. Cernetic N., Weidner T., Baio J. E., Lu H., Ma H., Jen A. K. Y. Enhanced Performance of Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors with Top-Contact Geometry through Molecular Tailoring, Heated Assembly, and Thermal Annealing // Advanced Functional Materials. – 2015. – V. 25, № 33. – P. 5376-5383.

36. 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.

37. Li M., Mangalore D. K., Zhao J., Carpenter J. H., Yan H., Ade H., Yan H., Mullen K., Blom P.
W. M., Pisula W., de Leeuw D. M., Asadi K. Integrated Circuits Based on Conjugated Polymer Monolayer
// Nat Commun. – 2018. – V. 9, № 1. – P. 451.

38. Wang Q., Qian J., Li Y., Zhang Y., He D., Jiang S., Wang Y., Wang X., Pan L., Wang J., Wang X., Hu Z., Nan H., Ni Z., Zheng Y., Shi Y. 2d Single-Crystalline Molecular Semiconductors with Precise Layer Definition Achieved by Floating-Coffee-Ring-Driven Assembly // Advanced Functional Materials. – 2016. – V. 26, № 19. – P. 3191-3198.

39. Li L., Gao P., Schuermann K. C., Ostendorp S., Wang W., Du C., Lei Y., Fuchs H., De Cola L., Mullen K., Chi L. Controllable Growth and Field-Effect Property of Monolayer to Multilayer Microstripes of an Organic Semiconductor // J Am Chem Soc. – 2010. – V. 132, № 26. – P. 8807-9.

40. Shan L., Liu D., Li H., Xu X., Shan B., Xu J. B., Miao Q. Monolayer Field-Effect Transistors of Nonplanar Organic Semiconductors with Brickwork Arrangement // Adv Mater. – 2015. – V. 27, № 22. – P. 3418-23.

41. Li M., An C., Marszalek T., Baumgarten M., Mullen K., Pisula W. Impact of Interfacial Microstructure on Charge Carrier Transport in Solution-Processed Conjugated Polymer Field-Effect Transistors // Adv Mater. – 2016. – V. 28, № 11. – P. 2245-52.

42. Chen J., Shao M., Xiao K., Rondinone A. J., Loo Y. L., Kent P. R., Sumpter B. G., Li D., Keum J. K., Diemer P. J., Anthony J. E., Jurchescu O. D., Huang J. Solvent-Type-Dependent Polymorphism and Charge Transport in a Long Fused-Ring Organic Semiconductor // Nanoscale. – 2014. – V. 6, № 1. – P. 449-56.

43. Mai J., Tang N., He W., Zou Z., Luo C., Zhang A., Fan Z., Wu S., Zeng M., Gao J., Zhou G., Lu X., Liu J. M. Effects of Ambient Gases on the Electrical Performance of Solution-Processed C8-Btbt Thin-Film Transistors // Nanoscale Res Lett. – 2019. – V. 14, № 1. – P. 169.

44. Sizov A. S., Agina E. V., Gholamrezaie F., Bruevich V. V., Borshchev O. V., Paraschuk D. Y., de Leeuw D. M., Ponomarenko S. A. Oligothiophene-Based Monolayer Field-Effect Transistors Prepared by Langmuir-Blodgett Technique // Applied Physics Letters. – 2013. – V. 103, № 4. – P. 043310.

45. 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.

46. Agina E. V., Sizov A. S., Anisimov D. S., Trul A. A., Borshchev O. V., Paraschuk D. Y., Shcherbina M. A., Chvalun S. N., Ponomarenko S. A. Thiophene-Based Monolayer Ofets Prepared by Langmuir Techniques //. – 2015. – V. 9568. – P. 95680Z.

47. Chung-Chen K., Payne M. M., Anthony J. E., Jackson T. N. Tes Anthradithiophene Solution-Processed Otfts with 1 Cm/Sup 2//V-S Mobility //. – 2004.10.1109/iedm.2004.1419161. – P. 373-376.

48. Xu J., Wang Y., Shan H., Lin Y., Chen Q., Roy V. A., Xu Z. Ultrasound-Induced Organogel Formation Followed by Thin Film Fabrication Via Simple Doctor Blading Technique for Field-Effect Transistor Applications // ACS Appl Mater Interfaces. – 2016. – V. 8, № 29. – P. 18991-7.

49. Giri G., Verploegen E., Mannsfeld S. C., Atahan-Evrenk S., Kim D. H., Lee S. Y., Becerril H. A., Aspuru-Guzik A., Toney M. F., Bao Z. Tuning Charge Transport in Solution-Sheared Organic Semiconductors Using Lattice Strain // Nature. – 2011. – V. 480, № 7378. – P. 504-8.

50. Diao Y., Tee B. C., Giri G., Xu J., Kim D. H., Becerril H. A., Stoltenberg R. M., Lee T. H., Xue G., Mannsfeld S. C., Bao Z. Solution Coating of Large-Area Organic Semiconductor Thin Films with Aligned Single-Crystalline Domains // Nat Mater. – 2013. – V. 12, № 7. – P. 665-71.

51. Sowade E., Ramon E., Mitra K. Y., Martinez-Domingo C., Pedro M., Pallares J., Loffredo F., Villani F., Gomes H. L., Teres L., Baumann R. R. All-Inkjet-Printed Thin-Film Transistors: Manufacturing Process Reliability by Root Cause Analysis // Sci Rep. – 2016. – V. 6. – P. 33490.

52. Chen M., Peng R., Xiong X., Chen S., Zhang G., Lu H., Wang X., Qiu L. Inkjet Printed Poly(3-Hexylthiophene) Thin-Film Transistors: Effect of Self-Assembled Monolayer // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2014. – V. 593, № 1. – P. 201-213.

53. 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.

54. Zhavnerko G., Marletta G. Developing Langmuir–Blodgett Strategies Towards Practical Devices
// Mater Sci Eng, B. – 2010. – V. 169, № 1-3. – P. 43-48.

55. Gundlach D. J., Zhou L., Nichols J. A., Jackson T. N., Necliudov P. V., Shur M. S. An Experimental Study of Contact Effects in Organic Thin Film Transistors // Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 100, № 2. – P. 024509.

56. Sizov A. S., Agina E. V., Ponomarenko S. A. Self-Assembled Interface Monolayers for Organic and Hybrid Electronics // Russian Chemical Reviews. – 2019. – V. 88, № 12. – P. 1220-1247.

57. Hong J.-P., Park A.-Y., Lee S., Kang J., Shin N., Yoon D. Y. Tuning of Ag Work Functions by Self-Assembled Monolayers of Aromatic Thiols for an Efficient Hole Injection for Solution Processed Triisopropylsilylethynyl Pentacene Organic Thin Film Transistors // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 92, № 14. – P. 143311.

 Elgrishi N., Rountree K. J., McCarthy B. D., Rountree E. S., Eisenhart T. T., Dempsey J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry // Journal of Chemical Education. – 2017. – V. 95, № 2. – P. 197-206.

59. Bürgi L., Richards T. J., Friend R. H., Sirringhaus H. Close Look at Charge Carrier Injection in Polymer Field-Effect Transistors // Journal of Applied Physics. – 2003. – V. 94, № 9. – P. 6129-6137.

Campbell I. H., Rubin S., Zawodzinski T. A., Kress J. D., Martin R. L., Smith D. L., Barashkov N. N., Ferraris J. P. Controlling Schottky Energy Barriers in Organic Electronic Devices Using Self-Assembled Monolayers // Phys Rev B Condens Matter. – 1996. – V. 54, № 20. – P. R14321-R14324.

61. Pesavento P. V., Chesterfield R. J., Newman C. R., Frisbie C. D. Gated Four-Probe Measurements on Pentacene Thin-Film Transistors: Contact Resistance as a Function of Gate Voltage and Temperature // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 96, № 12. – P. 7312-7324.

62. Kanicki J., Libsch F. R., Griffith J., Polastre R. Performance of Thin Hydrogenated Amorphous Silicon Thin-Film Transistors // Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 69, № 4. – P. 2339-2345.

63. Luan S., Neudeck G. W. An Experimental Study of the Source/Drain Parasitic Resistance Effects in Amorphous Silicon Thin Film Transistors // Journal of Applied Physics. – 1992. – V. 72, № 2. – P. 766-772.

64. Zaumseil J., Baldwin K. W., Rogers J. A. Contact Resistance in Organic Transistors That Use Source and Drain Electrodes Formed by Soft Contact Lamination // Journal of Applied Physics. – 2003.
– V. 93, № 10. – P. 6117-6124.

65. Street R. A., Salleo A. Contact Effects in Polymer Transistors // Applied Physics Letters. – 2002.
– V. 81, № 15. – P. 2887-2889.

66. Lei C. H., Das A., Elliott M., Macdonald J. E., Turner M. L. Au-Poly(3-Hexylthiophene) Contact Behaviour at High Resolution // Synthetic Metals. – 2004. – V. 145, № 2-3. – P. 217-220.

67. Ishii H., Sugiyama K., Ito E., Seki K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces // Advanced Materials. – 1999. – V. 11, № 8. – P. 605-625.

68. Wan A., Hwang J., Amy F., Kahn A. Impact of Electrode Contamination on the A-Npd/Au Hole Injection Barrier // Organic Electronics. – 2005. – V. 6, № 1. – P. 47-54.

69. Wada H., Shibata K., Bando Y., Mori T. Contact Resistance and Electrode Material Dependence of Air-Stable N-Channel Organic Field-Effect Transistors Using Dimethyldicyanoquinonediimine (Dmdcnqi) // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – V. 18, № 35. – P. 4165.

70. Dinelli F., Murgia M., Levy P., Cavallini M., Biscarini F., de Leeuw D. M. Spatially Correlated Charge Transport in Organic Thin Film Transistors // Phys Rev Lett. – 2004. – V. 92, № 11. – P. 116802.
71. Huang W., Yu J., Yu X., Shi W. Polymer Dielectric Layer Functionality in Organic Field-Effect Transistor Based Ammonia Gas Sensor // Organic Electronics. – 2013. – V. 14, № 12. – P. 3453-3459.

72. Kymissis I. Organic Field Effect Transistors: Theory, Fabrication and Characterization //. – 2009.10.1007/978-0-387-92134-1.

73. Sizov A. S., Agina E. V., Ponomarenko S. A. Self-Assembled Monolayer Semiconductors for Organic Electronics // Russ Chem Rev. – 2018. – V. 87, № 12. – P. 1226-1264.

74. Khim D., Han H., Baeg K. J., Kim J., Kwak S. W., Kim D. Y., Noh Y. Y. Simple Bar-Coating Process for Large-Area, High-Performance Organic Field-Effect Transistors and Ambipolar Complementary Integrated Circuits // Adv Mater. – 2013. – V. 25, № 31. – P. 4302-8.

Klauk H., Halik M., Zschieschang U., Schmid G., Radlik W., Weber W. High-Mobility Polymer
Gate Dielectric Pentacene Thin Film Transistors // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 92, № 9. – P.
5259-5263.

76. Venkateshvaran D., Nikolka M., Sadhanala A., Lemaur V., Zelazny M., Kepa M., Hurhangee M., Kronemeijer A. J., Pecunia V., Nasrallah I., Romanov I., Broch K., McCulloch I., Emin D., Olivier Y.,

Cornil J., Beljonne D., Sirringhaus H. Approaching Disorder-Free Transport in High-Mobility Conjugated Polymers // Nature. – 2014. – V. 515, № 7527. – P. 384-8.

77. Kang M., Baeg K.-J., Khim D., Noh Y.-Y., Kim D.-Y. Printed, Flexible, Organic Nano-Floating-Gate Memory: Effects of Metal Nanoparticles and Blocking Dielectrics on Memory Characteristics // Advanced Functional Materials. – 2013. – V. 23, № 28. – P. 3503-3512.

Anthopoulos T. D., Singh B., Marjanovic N., Sariciftci N. S., Montaigne Ramil A., Sitter H., Cölle M., de Leeuw D. M. High Performance N-Channel Organic Field-Effect Transistors and Ring Oscillators Based on C60 Fullerene Films // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89, № 21. – P. 213504.

79. Hambsch M., Reuter K., Stanel M., Schmidt G., Kempa H., Fügmann U., Hahn U., Hübler A. C. Uniformity of Fully Gravure Printed Organic Field-Effect Transistors // Materials Science and Engineering: B. – 2010. – V. 170, № 1-3. – P. 93-98.

 Sowade E., Mitra K. Y., Ramon E., Martinez-Domingo C., Villani F., Loffredo F., Gomes H. L., Baumann R. R. Up-Scaling of the Manufacturing of All-Inkjet-Printed Organic Thin-Film Transistors: Device Performance and Manufacturing Yield of Transistor Arrays // Organic Electronics. – 2016. – V. 30. – P. 237-246.

81. Hutter P. C., Rothlander T., Scheipl G., Stadlober B. All Screen-Printed Logic Gates Based on Organic Electrochemical Transistors // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2015. – V. 62, № 12. – P. 4231-4236.

Lee S., Koo B., Shin J., Lee E., Park H., Kim H. Effects of Hydroxyl Groups in Polymeric Dielectrics on Organic Transistor Performance // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88, № 16. – P. 162109.

83. Lee J., Kim J. H., Im S. Pentacene Thin-Film Transistors with Al2o3+X Gate Dielectric Films Deposited on Indium-Tin-Oxide Glass // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 83, № 13. – P. 2689-2691.
84. Tate J., Rogers J. A., Jones C. D. W., Vyas B., Murphy D. W., Li W., Bao Z., Slusher R. E., Dodabalapur A., Katz H. E. Anodization and Microcontact Printing on Electroless Silver: Solution-Based Fabrication Procedures for Low-Voltage Electronic Systems with Organic Active Components // Langmuir. – 2000. – V. 16, № 14. – P. 6054-6060.

85. Yoon W.-J., Berger P. R. Atomic Layer Deposited Hfo2 Gate Dielectrics for Low-Voltage Operating, High-Performance Poly-(3-Hexythiophene) Organic Thin-Film Transistors // Organic Electronics. – 2010. – V. 11, № 11. – P. 1719-1722.

86. Naber R. C. G., Tanase C., Blom P. W. M., Gelinck G. H., Marsman A. W., Touwslager F. J., Setayesh S., de Leeuw D. M. High-Performance Solution-Processed Polymer Ferroelectric Field-Effect Transistors // Nature Materials. – 2005. – V. 4, № 3. – P. 243-248.

87. Ukah N. B., Granstrom J., Sanganna Gari R. R., King G. M., Guha S. Low-Operating Voltage and Stable Organic Field-Effect Transistors with Poly (Methyl Methacrylate) Gate Dielectric Solution

Deposited from a High Dipole Moment Solvent // Applied Physics Letters. – 2011. – V. 99, № 24. – P. 243302.

88. Parashkov R., Becker E., Ginev G., Riedl T., Johannes H. H., Kowalsky W. All-Organic Thin-Film Transistors Made of Poly(3-Butylthiophene) Semiconducting and Various Polymeric Insulating Layers // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 95, № 3. – P. 1594-1596.

89. Zirkl M., Haase A., Fian A., Schön H., Sommer C., Jakopic G., Leising G., Stadlober B., Graz I., Gaar N., Schwödiauer R., Bauer-Gogonea S., Bauer S. Low-Voltage Organic Thin-Film Transistors with High-K Nanocomposite Gate Dielectrics for Flexible Electronics and Optothermal Sensors // Advanced Materials. – 2007. – V. 19, № 17. – P. 2241-2245.

90. Schroeder R., Majewski L. A., Grell M. High-Performance Organic Transistors Using Solution-Processed Nanoparticle-Filled High-K Polymer Gate Insulators // Advanced Materials. – 2005. – V. 17, № 12. – P. 1535-1539.

91. Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Dehm C., Schutz M., Maisch S., Effenberger F., Brunnbauer M., Stellacci F. Low-Voltage Organic Transistors with an Amorphous Molecular Gate Dielectric // Nature. – 2004. – V. 431, № 7011. – P. 963-6.

92. Facchetti A., Yoon M. H., Marks T. J. Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors: New Opportunities for Organic Electronics // Advanced Materials. – 2005. – V. 17, № 14. – P. 1705-1725.

93. DiBenedetto S. A., Facchetti A., Ratner M. A., Marks T. J. Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications // Advanced Materials. – 2009. – V. 21, № 14-15. – P. 1407-1433.

94. Chen Y., Podzorov V. Bias Stress Effect in "Air-Gap" Organic Field-Effect Transistors // Adv Mater. – 2012. – V. 24, № 20. – P. 2679-84.

95. 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 // J Am Chem Soc. – 2007. – V. 129, № 51. – P. 15732-3.

96. Endo T., Nagase T., Kobayashi T., Takimiya K., Ikeda M., Naito H. Solution-Processed Dioctylbenzothienobenzothiophene-Based Top-Gate Organic Transistors with High Mobility, Low Threshold Voltage, and High Electrical Stability // Applied Physics Express. – 2010. – V. 3, № 12. – P. 121601.

97. Sanda S., Nagase T., Kobayashi T., Takimiya K., Sadamitsu Y., Naito H. High-Performance Didodecylbenzothienobenzothiophene-Based Top-Gate Organic Transistors Processed by Spin Coating Using Binary Solvent Mixtures // Organic Electronics. – 2018. – V. 58. – P. 306-312.

98. Tsutsui Y., Schweicher G., Chattopadhyay B., Sakurai T., Arlin J. B., Ruzie C., Aliev A., Ciesielski A., Colella S., Kennedy A. R., Lemaur V., Olivier Y., Hadji R., Sanguinet L., Castet F., Osella S., Dudenko D., Beljonne D., Cornil J., Samori P., Seki S., Geerts Y. H. Unraveling Unprecedented
Charge Carrier Mobility through Structure Property Relationship of Four Isomers of Didodecyl[1]Benzothieno[3,2-B][1]Benzothiophene // Adv Mater. – 2016. – V. 28, № 33. – P. 7106-14.
99. 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. 15340-4.

100. 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 // J Am Chem Soc. – 2012. – V. 134, № 40. – P. 16548-50.

101. 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. 364-7.

102. 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 // Adv Mater. – 2013. – V. 25, № 32. – P. 4511-4.

103. Chang J.-F., Sun B., Breiby D. W., Nielsen M. M., Sölling T. I., Giles M., McCulloch I., Sirringhaus H. Enhanced Mobility of Poly(3-Hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16, № 23. – P. 4772-4776.

104. Li J., Zhao Y., Tan H. S., Guo Y., Di C. A., Yu G., Liu Y., Lin M., Lim S. H., Zhou Y., Su H., Ong B. S. A Stable Solution-Processed Polymer Semiconductor with Record High-Mobility for Printed Transistors // Sci Rep. – 2012. – V. 2. – P. 754.

105. Lei Y., Deng P., Zhang Q., Xiong Z., Li Q., Mai J., Lu X., Zhu X., Ong B. S. Hydrocarbons-Driven Crystallization of Polymer Semiconductors for Low-Temperature Fabrication of High-Performance Organic Field-Effect Transistors // Advanced Functional Materials. – 2018. – V. 28, № 15. – P. 1706372.

106. Park H., Yoo S., Won J. C., Kim Y. H. Room-Temperature, Printed, Low-Voltage, Flexible Organic Field-Effect Transistors Using Soluble Polyimide Gate Dielectrics // APL Materials. – 2020. – V. 8, № 1. – P. 011112.

107. Parry A. V. S., Lu K., Tate D. J., Urasinska-Wojcik B., Caras-Quintero D., Majewski L. A., Turner
 M. L. Trichlorosilanes as Anchoring Groups for Phenylene-Thiophene Molecular Monolayer Field Effect
 Transistors // Advanced Functional Materials. – 2014. – V. 24, № 42. – P. 6677-6683.

108. 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.

109. Surya S. G., Raval H. N., Ahmad R., Sonar P., Salama K. N., Rao V. R. Organic Field Effect Transistors (Ofets) in Environmental Sensing and Health Monitoring: A Review // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2019. – V. 111. – P. 27-36.

110. Ruiz I., Sprowls M., Deng Y., Kulick D., Destaillats H., Forzani E. S. Assessing Metabolic Rate and Indoor Air Quality with Passive Environmental Sensors // J Breath Res. -2018. - V. 12, No 3. - P. 036012.

111. Andringa A.-M., Piliego C., Katsouras I., Blom P. W. M., Leeuw D. M. d. No2 Detection and Real-Time Sensing with Field-Effect Transistors // Chem Mater. – 2014. – V. 26, № 1. – P. 773-785.

112. Di Natale C., Paolesse R., Martinelli E., Capuano R. Solid-State Gas Sensors for Breath Analysis:
A Review // Anal Chim Acta. – 2014. – V. 824. – P. 1-17.

113. de Lacy Costello B., Amann A., Al-Kateb H., Flynn C., Filipiak W., Khalid T., Osborne D., Ratcliffe N. M. A Review of the Volatiles from the Healthy Human Body // J Breath Res. -2014. - V. 8, $N_{\rm P} 1. - P. 014001$.

114. Cristescu S. M., Mandon J., Harren F. J., Merilainen P., Hogman M. Methods of No Detection in Exhaled Breath // J Breath Res. – 2013. – V. 7, № 1. – P. 017104.

Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. Porphyrinoids for Chemical Sensor Applications // Chem Rev. – 2017. – V. 117, № 4. – P. 2517-2583.

116. Dai J., Ogbeide O., Macadam N., Sun Q., Yu W., Li Y., Su B. L., Hasan T., Huang X., Huang W.
Printed Gas Sensors // Chem Soc Rev. – 2020. – V. 49, № 6. – P. 1756-1789.

Brunink J. A. J., Di Natale C., Bungaro F., Davide F. A. M., D'Amico A., Paolesse R., Boschi T.,
Faccio M., Ferri G. The Application of Metalloporphyrins as Coating Material for Quartz MicrobalanceBased Chemical Sensors // Analytica Chimica Acta. – 1996. – V. 325, № 1-2. – P. 53-64.

118. Dinatale C., Paolesse R., Damico A. Metalloporphyrins Based Artificial Olfactory Receptors //
 Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – V. 121, № 1. – P. 238-246.

119. Di Natale C., Pennazza G., Macagnano A., Martinelli E., Paolesse R., D'Amico A. Thickness Shear Mode Resonator Sensors for the Detection of Androstenone in Pork Fat // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2003. – V. 91, № 1-3. – P. 169-174.

120. Altenberend U., Oprea A., Barsan N., Weimar U. Contribution of Polymeric Swelling to the Overall Response of Capacitive Gas Sensors // Anal Bioanal Chem. – 2013. – V. 405, № 20. – P. 6445-52.

121. Yassine O., Shekhah O., Assen A. H., Belmabkhout Y., Salama K. N., Eddaoudi M. H2 S Sensors:
Fumarate-Based Fcu-Mof Thin Film Grown on a Capacitive Interdigitated Electrode // Angew Chem Int
Ed Engl. – 2016. – V. 55, № 51. – P. 15879-15883.

122. Li X. J., Chen S. J., Feng C. Y. Characterization of Silicon Nanoporous Pillar Array as Room-Temperature Capacitive Ethanol Gas Sensor // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – V. 123, № 1. – P. 461-465.

123. Sridhar V., Takahata K. A Hydrogel-Based Passive Wireless Sensor Using a Flex-Circuit Inductive Transducer // Sensors and Actuators A: Physical. – 2009. – V. 155, № 1. – P. 58-65.

Samotaev N. N., Podlepetsky B. I., Vasiliev A. A., Pisliakov A. V., Sokolov A. V. Metal-Oxide Gas Sensor High-Selective to Ammonia // Automation and Remote Control. – 2013. – V. 74, № 2. – P. 308-312.

125. Malyshev V. V., Pislyakov A. V., Krestnikov I. F., Krutov V. A., Zaitsev S. N. Sensitivity of Semiconductor Gas Sensors to Hydrogen

and Oxygen in an Inert Gas Atmosphere // Journal of Analytical Chemistry. – 2001. – V. 56, № 9. – P. 864-870.

126. Lundström K. I., Shivaraman M. S., Svensson C. M. A Hydrogen-Sensitive Pd-Gate Mos Transistor // Journal of Applied Physics. – 1975. – V. 46, № 9. – P. 3876-3881.

127. Torsi L., Dodabalapur A., Sabbatini L., Zambonin P. G. Multi-Parameter Gas Sensors Based on Organic Thin-Film-Transistors // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2000. – V. 67, № 3. – P. 312-316.
128. D'Amico A., Di Natale C. A Contribution on Some Basic Definitions of Sensors Properties // IEEE Sensors Journal. – 2001. – V. 1, № 3. – P. 183-190.

129. Keith L. H., Crummett W., Deegan J., Libby R. A., Taylor J. K., Wentler G. Principles of Environmental Analysis // Analytical Chemistry. – 1983. – V. 55, № 14. – P. 2210-2218.

130. Chen H., Dong S., Bai M., Cheng N., Wang H., Li M., Du H., Hu S., Yang Y., Yang T., Zhang F., Gu L., Meng S., Hou S., Guo X. Solution-Processable, Low-Voltage, and High-Performance Monolayer Field-Effect Transistors with Aqueous Stability and High Sensitivity // Adv Mater. – 2015. – V. 27, № 12. – P. 2113-2120.

131. Peng B., Huang S., Zhou Z., Chan P. K. L. Solution-Processed Monolayer Organic Crystals for High-Performance Field-Effect Transistors and Ultrasensitive Gas Sensors // Adv Funct Mater. – 2017. – V. 27, № 29. – P. 1700999.

132. Zhang F., Qu G., Mohammadi E., Mei J., Diao Y. Solution-Processed Nanoporous Organic Semiconductor Thin Films: Toward Health and Environmental Monitoring of Volatile Markers // Advanced Functional Materials. – 2017. – V. 27, № 23. – P. 1701117.

133. Sokolov A. N., Roberts M. E., Johnson O. B., Cao Y., Bao Z. Induced Sensitivity and Selectivity in Thin-Film Transistor Sensors Via Calixarene Layers // Adv Mater. – 2010. – V. 22, № 21. – P. 2349-53.

134. Huang W., Sinha J., Yeh M.-L., Hardigree J. F. M., LeCover R., Besar K., Rule A. M., Breysse P. N., Katz H. E. Diverse Organic Field-Effect Transistor Sensor Responses from Two Functionalized

Naphthalenetetracarboxylic Diimides and Copper Phthalocyanine Semiconductors Distinguishable over a Wide Analyte Range // Adv Funct Mater. – 2013. – V. 23, № 33. – P. 4094-4104.

135. Wedge D. C., Das A., Dost R., Kettle J., Madec M.-B., Morrison J. J., Grell M., Kell D. B., Richardson T. H., Yeates S. Real-Time Vapour Sensing Using an Ofet-Based Electronic Nose and Genetic Programming // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – V. 143, № 1. – P. 365-372.

136. Wang B., Sonar P., Manzhos S., Haick H. Diketopyrrolopyrrole Copolymers Based Chemical Sensors for the Detection and Discrimination of Volatile Organic Compounds // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – V. 251. – P. 49-56.

137. Zhu Z.-T., Mason J. T., Dieckmann R., Malliaras G. G. Humidity Sensors Based on Pentacene Thin-Film Transistors // Appl Phys Lett. – 2002. – V. 81, № 24. – P. 4643-4645.

138. Mori T., Kikuzawa Y., Noda K. Gas Sensors Based on Organic Field-Effect Transistors: Role of Chemically Modified Dielectric Layers // Jpn J Appl Phys. – 2013. – V. 52, № 5S1. – P. 05DC02.

 Mirza M., Wang J., Wang L., He J., Jiang C. Response Enhancement Mechanism of No 2 Gas Sensing in Ultrathin Pentacene Field-Effect Transistors // Organic Electronics. – 2015. – V. 24. – P. 96-100.

140. Tiwari S., Singh A. K., Joshi L., Chakrabarti P., Takashima W., Kaneto K., Prakash R. Poly-3-Hexylthiophene Based Organic Field-Effect Transistor: Detection of Low Concentration of Ammonia // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – V. 171-172. – P. 962-968.

141. Franke M. E., Koplin T. J., Simon U. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter? // Small. – 2006. – V. 2, № 1. – P. 36-50.

Yang R. D., Park J., Colesniuc C. N., Schuller I. K., Royer J. E., Trogler W. C., Kummel A. C.
Analyte Chemisorption and Sensing on N- and P-Channel Copper Phthalocyanine Thin-Film Transistors
// J Chem Phys. – 2009. – V. 130, № 16. – P. 164703.

143. Yang G., Di C.-a., Zhang G., Zhang J., Xiang J., Zhang D., Zhu D. Highly Sensitive Chemical-Vapor Sensor Based on Thin-Film Organic Field-Effect Transistors with Benzothiadiazole-Fused-Tetrathiafulvalene // Advanced Functional Materials. – 2013. – V. 23, № 13. – P. 1671-1676.

144. Huang W., Zhuang X., Melkonyan F. S., Wang B., Zeng L., Wang G., Han S., Bedzyk M. J., Yu J., Marks T. J., Facchetti A. Uv-Ozone Interfacial Modification in Organic Transistors for High-Sensitivity No2 Detection // Adv Mater. – 2017. – V. 29, № 31.

145. Yu X., Zhou N., Han S., Lin H., Buchholz D. B., Yu J., Chang R. P. H., Marks T. J., Facchetti A. Flexible Spray-Coated Tips-Pentacene Organic Thin-Film Transistors as Ammonia Gas Sensors // Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – V. 1, № 40. – P. 6532.

146. Cano-Raya C., Denchev Z. Z., Cruz S. F., Viana J. C. Chemistry of Solid Metal-Based Inks and Pastes for Printed Electronics – a Review // Applied Materials Today. – 2019. – V. 15. – P. 416-430.

147. Tang W., Huang Y., Han L., Liu R., Su Y., Guo X., Yan F. Recent Progress in Printable Organic Field Effect Transistors // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – V. 7, № 4. – P. 790-808.

148. Cavallari M. R., Izquierdo J. E., Braga G. S., Dirani E. A., Pereira-da-Silva M. A., Rodriguez E.
F., Fonseca F. J. Enhanced Sensitivity of Gas Sensor Based on Poly(3-Hexylthiophene) Thin-Film Transistors for Disease Diagnosis and Environment Monitoring // Sensors (Basel). – 2015. – V. 15, № 4. – P. 9592-609.

Han S., Zhuang X., Shi W., Yang X., Li L., Yu J. Poly(3-Hexylthiophene)/Polystyrene (P3ht/Ps)
Blends Based Organic Field-Effect Transistor Ammonia Gas Sensor // Sensors and Actuators B:
Chemical. – 2016. – V. 225. – P. 10-15.

150. Lv A., Wang M., Wang Y., Bo Z., Chi L. Investigation into the Sensing Process of High-Performance H2s Sensors Based on Polymer Transistors // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22, № 11. – P. 3654-3659.

151. Yang Y., Zhang G., Luo H., Yao J., Liu Z., Zhang D. Highly Sensitive Thin-Film Field-Effect Transistor Sensor for Ammonia with the Dpp-Bithiophene Conjugated Polymer Entailing Thermally Cleavable Tert-Butoxy Groups in the Side Chains // ACS Appl Mater Interfaces. – 2016. – V. 8, № 6. – P. 3635-43.

152. Khim D., Ryu G. S., Park W. T., Kim H., Lee M., Noh Y. Y. Precisely Controlled Ultrathin Conjugated Polymer Films for Large Area Transparent Transistors and Highly Sensitive Chemical Sensors // Adv Mater. – 2016. – V. 28, № 14. – P. 2752-2759.

Mun S., Park Y., Lee Y. K., Sung M. M. Highly Sensitive Ammonia Gas Sensor Based on Single-Crystal Poly(3-Hexylthiophene) (P3ht) Organic Field Effect Transistor // Langmuir. – 2017. – V. 33, № 47. – P. 13554-13560.

154. Cheon H. J., Li X., Jeong Y. J., Sung M. J., Li Z., Jeon I., Tang X., Girma H. G., Kong H., Kwon S.-K., An T. K., Kim S. H., Kim Y.-H. A Novel Design of Donor–Acceptor Polymer Semiconductors for Printed Electronics: Application to Transistors and Gas Sensors // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – V. 8, № 25. – P. 8410-8419.

155. Hwang J. K., Cho S., Dang J. M., Kwak E. B., Song K., Moon J., Sung M. M. Direct Nanoprinting by Liquid-Bridge-Mediated Nanotransfer Moulding // Nat Nanotechnol. – 2010. – V. 5, № 10. – P. 742-8.

156. Agina E. V., Polinskaya M. S., Trul A. A., Chekusova V. P., Sizov A. S., Borshchev O. V.,
Ponomarenko S. A. Organosilicon Derivatives of Btbt for Monolayer Organic Field Effect Transistors //
Proc SPIE. – 2017. – V. 10365. – P. 1036500.

157. Horowitz G. Organic Field-Effect Transistors // Advanced Materials. – 1998. – V. 10, № 5. – P.
365-377.

158. Trul A. A., Sizov A. S., Chekusova V. P., Borshchev O. V., Agina E. V., Shcherbina M. A., Bakirov A. V., Chvalun S. N., Ponomarenko S. A. Organosilicon Dimer of Btbt as a Perspective Semiconductor Material for Toxic Gas Detection with Monolayer Organic Field-Effect Transistors // J Mater Chem C. – 2018. – V. 6, № 36. – P. 9649-9659.

159. Сизов А. С. Самособирающиеся Кремнийорганические Функциональные Слои Для Органической Электроники: Диссертация К.Х.Н.; ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН. – Москва, 2018.

160. Klauk H. Organic Thin-Film Transistors // Chem Soc Rev. – 2010. – V. 39, № 7. – P. 2643-2666.
161. Sizov A. S., Trul A. A., Chekusova V., Borshchev O. V., Vasiliev A. A., Agina E. V., Ponomarenko S. A. Highly Sensitive Air Stable Easily Processable Gas Sensors Based on Langmuir-Schaefer Monolayer Organic Field-Effect Transistors for Multiparametric H2s and Nh3 Real-Time Detection // ACS Appl Mater Interfaces. – 2018. – V. 10, № 50. – P. 43831–43841.

162. Sizov A., Trul A., Chekusova V., Borshchev O., Vasiliev A., Agina E., Ponomarenko S. H2s and Nh3 Detection with Langmuir-Schaefer Monolayer Organic Field-Effect Transistors // Proceedings. – 2018. – V. 2, № 13. – P. 935.

163. Trul A. A., Chekusova V. P., Polinskaya M. S., Kiselev A. N., Agina E. V., Ponomarenko S. A. Nh3 and H2s Real-Time Detection in the Humid Air by Two-Layer Langmuir-Schaefer Ofets // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2020. – V. 321. – P. 128609.

Mubeen S., Zhang T., Chartuprayoon N., Rheem Y., Mulchandani A., Myung N. V., Deshusses M. A. Sensitive Detection of H2s Using Gold Nanoparticle Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes // Anal Chem. – 2010. – V. 82, № 1. – P. 250-7.

165. Kirikova M. N., Agina E. V., Bessonov A. A., Sizov A. S., Borshchev O. V., Trul A. A., Muzafarov A. M., Ponomarenko S. A. Direct-Write Printing of Reactive Oligomeric Alkoxysilanes as an Affordable and Highly Efficient Route for Promoting Local Adhesion of Silver Inks on Polymer Substrates // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – V. 4, No 11. – P. 2211-2218.

166. Trul A. A., Sizov A. S., Agina E. V., Ponomarenko S. A., Mitra K. Y., Kapadia S., Polomoshnov M. Toxic Gas Detection with Fully Printed Organic Field-Effect Transistor // 4th International Fall School on Organic Electronics – 2018 (IFSOE – 2018): Book of abstracts: September 16-20, 2018, Kostrovo / Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2018. – 2018. – P. 117.