

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Федоренко Роман Сергеевич

**Рост, электрофизические и электролюминесцентные
свойства двумерных пленок сопряженных олигомеров**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
доцент Паращук Дмитрий Юрьевич.

Москва – 2026

Оглавление

СПИСОК ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
Актуальность работы.....	5
Цель и задачи работы.....	7
Объект исследования.....	8
Научная новизна.....	8
Теоретическая и практическая значимость.....	8
Методология и методы исследования.....	9
Защищаемые положения.....	10
Достоверность и обоснованность результатов.....	10
Апробация работы.....	10
Личный вклад.....	14
Объем и структура работы.....	14
ГЛАВА 1. Устройства на основе органических полупроводников и пути повышения их эффективности (обзор литературы)	15
1.1. Органические полупроводники.....	15
1.2. Принцип работы ОПТ.....	17
1.3. Архитектура ОПТ.....	25
1.4. Принцип работы амбиполярных органических транзисторов.....	27
1.5. Рост двумерных пленок.....	32
ГЛАВА 2. Экспериментальные методы	40
2.1. Используемые материалы.....	40
2.2. Рост двумерных пленок для активного слоя ОПТ.....	42
2.3. Оптическая микроскопия.....	43
2.4. Атомно-силовая микроскопия.....	46
2.5. Нанесение верхних электродов жидкофазным методом.....	47

2.6. Создание светотранзисторов на основе вакуумно-напыленных пленок сопряженных олигомеров	48
2.7. Измерение электрических характеристик транзисторов	51
ГЛАВА 3. Электрические характеристики транзисторов на основе линейно-сопряженных тиофен-фениленовых соолигомеров	54
3.1. Рост и исследование двумерных пленок	54
3.2. Электрические характеристики транзисторов.....	64
3.3. Органические светотранзисторы	74
3.4. Основные результаты и выводы Главы 3.....	76
ГЛАВА 4. Полевые транзисторы на основе частично анелированных тиофен-фениленовых соолигомеров	78
4.1. Рост и характеристика двумерных пленок	78
4.2. Электрические характеристики транзисторов.....	86
4.3. Органические светотранзисторы	96
4.4. Основные результаты и выводы Главы 4.....	99
ГЛАВА 5. Светотранзисторы на основе донорно-акцепторных олигомеров	101
5.1. Рост, структура и морфология двумерных пленок.....	101
5.2. Органические светотранзисторы	110
5.3. Основные результаты и выводы Главы 5.....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
БЛАГОДАРНОСТИ	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120

СПИСОК ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ОПТ – органический полевой транзистор

ОСТ – органический светотранзистор

ВКЭ – внешняя квантовая эффективность

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

АСМ – атомно-силовая микроскопия

Д-А – донорно-акцепторный

ЭЛ – электролюминесценция

ПММА – полиметилметакрилат

о-ДХБ – ортодихлорбензол

ТГФ – тетрагидрофуран

ФЛ – фотолюминесценция

Р – фенилен

Т - тиофен

ВТВТ – бензотиено-бензотиофен

ТТА – тетратиеноацен

ТФСО – тиофен фениленовые сополимеры

ПЭДОТ:ПСС – комплекс поли(3,4-этилендиокситиофена) с

полистиролсульфокислотой

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Открытие органических полупроводников во второй половине XX века привело к формированию новой междисциплинарной области исследования — органической электроники, которая бурно развивается и открывает возможности для снижения стоимости производства транзисторов, диодов и солнечных панелей, а также расширяет сферу применения разнообразных электронных устройств. Органические полевые транзисторы (ОПТ) демонстрируют подвижность носителей заряда выше $10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}^{1,2}$, что значительно превосходит подвижность в транзисторах на основе аморфного кремния. Органические светодиоды стали массово использоваться в промышленных масштабах в дисплейной технологии³. Экраны, полученные с помощью этой технологии, уже продемонстрировала высокую точность передачи цвета и низкое энергопотребление, однако управляющая матрица в них всё ещё основана на кремниевых транзисторах.

Совместить в себе функции управления и светоизлучения могут органические светотранзисторы (ОСТ). Для их создания нужны материалы, обладающие одновременно приемлемыми электрическими и люминесцентными свойствами. Однако плотная молекулярная упаковка, обеспечивающая первое условие, часто исключает выполнение второго. Одни из наиболее удачных материалов, способных разрешить эту дилемму, — кристаллы на основе тиофен-фениленовых соолигомеров (ТФСО)⁴⁻⁷. На их основе возможно выполнить эффективные транзисторы и светотранзисторы⁸, для этого критичным фактором является молекулярная упорядоченность слоя ТФСО. Наилучшие характеристики устройств могут быть получены на монокристаллах⁹⁻¹¹. Для избежания волноводного эффекта при светоизлучении в качестве активного слоя используют двумерные пленки¹²⁻¹⁴, которые состоят из одного (монослойные пленки) или нескольких молекулярных слоев (малослойные пленки), толщина которых существенно меньше длины волны видимого света. Наряду с высокой

подвижностью заряда¹⁵⁻¹⁸ и эффективной инжекцией зарядов^{19, 20} такие транзисторы могут быть гибкими и прозрачными²¹⁻²³, что расширяет сферы их потенциального использования.

Наиболее эффективный транспорт носителей заряда со значениями подвижности дырок в диапазоне 5–20 см²/Вс достигается в монокристаллах на основе частично аннелированных олигомеров²⁴, где наиболее успешными и изученными примерами являются кристаллы рубрена² и бензотиено-бензотиофеновых (ВТВТ) производных²⁵⁻²⁸. Однако эти олигомеры обычно имеют низкую люминесценцию, особенно в твердом состоянии. Эффективным химическим подходом для усиления люминесценции в твердом состоянии конденсированных ароматических соединений является добавление других ароматических колец через линейно π -сопряженные углерод-углеродные связи²⁹, что и было проделано в этой работе для двух аннелированных ядер тетраиеноацена (ТТА) и ВТВТ.

Большой интерес к ТФСО обусловлен не только сочетанием высокого квантового выхода люминесценции и относительно эффективного транспорта зарядов^{29, 30}, но и также относительной простотой модификации их электронных свойств путем изменения длины сопряженного ядра, расположения тиофен-фениленовых звеньев в молекуле и/или присоединения функциональных групп к сопряженному ядру^{31, 32}. Однако незамещенные ТФСО в ОПТ обычно демонстрируют низкие значения электронной подвижности, что часто объясняют их относительно высокой энергией нижней занятой молекулярной орбитали (НЗМО). Кроме того, незамещенные ТФСО являются широкозонными материалами, излучающими свет в сине-зеленой области спектра, что ухудшает инжекцию зарядов и усложняет получение источников красного света. Снижения энергии НЗМО и ширины запрещенной зоны можно добиться путем введения электроноакцепторных фрагментов, таких как атомы галогена в сопряженную основную цепь или цианогрупп в терминальные положения олигомеров³³⁻³⁹. Дальнейшая функционализация центрального фенильного ядра

атомами фтора увеличивает молекулярную планарность и влияет на кристаллическую структуру⁴⁰. Планаризация осуществляется за счет нековалентного взаимодействия между атомами водорода и фтора, а также серы и фтора. Недавние исследования показывают, что двумерные макроскопические монокристаллы являются многообещающей платформой для различных устройств на основе полевого эффекта, например транзисторов и датчиков. Эффективная двумерная кристаллизация обычно наблюдается в стержнеобразных сопряженных молекулах с длинными алкильными заместителями, в частности, на основе ТФСО^{41, 42}.

Изменение химической структуры молекулы может позволить получить донорно-акцепторные олигомеры на основе ТФСО с относительно малой шириной оптической щели, биполярным транспортом и высокой квантовой эффективностью люминесценции. ОСТ на основе подобных олигомеров могут быть также использованы в качестве красного источника излучения.

Цель и задачи работы

Целью работы является определение влияния молекулярной структуры линейно сопряженных и частично аннелированных тиофен-фениленовых соолигомеров на электрофизические и электролюминесцентные (ЭЛ) свойства двумерных пленок на их основе для нахождения наиболее перспективных соединений для задач органической электроники.

Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

- 1) Разработка методики роста двумерных кристаллических пленок с латеральными размерами порядка сотен микрометров.
- 2) Разработка методики жидкофазного нанесения электродов на поверхность тонких пленок органических полупроводников.
- 3) Разработка методики изготовления образцов ОПТ, измерение их вольтамперных характеристик и определение основных параметров

ОПТ в рамках известных теоретических моделей.

- 4) Получение и исследование ЭЛ свойств двумерных пленок различных ТФСО в составе ОСТ.
- 5) Анализ влияния структуры сопряженного ядра исследуемых молекул на ключевые электрофизические и ЭЛ характеристики двумерных пленок.

Объект исследования

Объектом исследования диссертации являются двумерные кристаллические пленки, полученные из π -сопряженных органических молекул ТФСО, а также устройства на их основе – ОПТ и ОСТ.

Научная новизна

В работе были получены двумерные кристаллические пленки на основе новых линейно сопряженных и частично аннелированных тиофен-фениленовых соолигомеров, разработана методика изготовления двумерных ОПТ и ОСТ, исследованы их ключевые характеристики. Показана подвижность носителей заряда для двумерных пленок олигомера на основе ВТВТ более $7 \text{ см}^2/\text{Вс}$, что превышает соответствующие значения для аморфного кремния и линейно-сопряженных ТФСО. Продемонстрирована ЭЛ в двумерных кристаллических пленках, получены амбиполярные ОСТ на основе новых донорно-акцепторных ТФСО. Изучено влияние фторирования центрального фенильного ядра ТФСО на электрофизические и ЭЛ характеристики, полученных на их основе пленок.

Теоретическая и практическая значимость

Показана перспективность двумерных электронных устройств на основе сопряженных олигомеров для органической электроники. Разработанная методика роста кристаллических двумерных пленок может быть использована и для других олигомеров в рамках научных исследований, а также может быть адаптированной для массового производства. Продемонстрировано, что ОПТ на

основе сопряженного ядра ВТВТ имеют наиболее высокую подвижность носителей заряда по сравнению с другими изучаемыми в работе сопряженными ядрами. Добавление фенильных заместителей к ядру ВТВТ улучшает ЭЛ свойства, что позволяет комбинировать эффективный транспорт носителей заряда с относительно яркой ЭЛ. Проведенная химическая модификация позволила впервые получить двумерные ОСТ, что может быть интересно для практического применения. Проведенное в работе исследование Д-А молекул и ОСТ на их основе, показало возможность создания амбиполярных транзисторов. Простота геометрии ОСТ и эффективное светоизлучение исследуемых Д-А молекул говорит о перспективности данного класса соединений для дальнейшего изучения и возможного практического применения.

Методология и методы исследования

Методология работы основана на комплексном подходе, сочетающем методы физики конденсированного состояния, органической химии и нанотехнологий. Формирование двумерных кристаллических пленок ТФСО осуществлялось методами полива и вращающейся подложки в контролируемой атмосфере, что обеспечивало самоорганизацию молекул с образованием монокристаллических доменов латеральными размерами до сотен микрометров. Морфология и структура пленок исследовались методами оптической и атомно-силовой микроскопии.

Для электрофизической характеристики изготавливались ОПТ и ОСТ с верхними электродами и нижним затвором. Измерения вольт-амперных характеристик проводились с использованием двухканального источника-измерителя Keithley 2636A и автоматизированной зондовой станции. Обработка данных выполнялась в рамках модели Шокли, что позволило рассчитать подвижность носителей заряда, пороговое напряжение и отношение токов включения/выключения.

Защищаемые положения

1) Пленки на основе тиофен-фениленовых соолигомеров могут быть двумерными и иметь монокристаллические домены с латеральными размерами в сотни микрометров.

2) Двумерные пленки на основе частично аннелированных тиофен-фениленовых соолигомеров позволяют получить органические полевые транзисторы с подвижностью носителей зарядов выше $1 \text{ см}^2/\text{Вс}$.

3) Увеличение соотношения между электронной и дырочной подвижностью носителей заряда в пленках на основе донорно-акцепторных тиофен-фениленовых соолигомеров достигается путем фторирования центрального фенильного кольца.

4) Двумерные пленки на основе тиофен-фениленовых соолигомеров способны проявлять электролюминесцентные и полупроводниковые свойства, а также выступать активным слоем органических светотранзисторов.

Достоверность и обоснованность результатов

Экспериментальные данные, приведенные в диссертации, были собраны с использованием современных технологий и методов обработки данных, которые подробно описаны в соответствующих Главах диссертации. Результаты были проверены ведущими мировыми экспертами в области, представленными рецензентами авторитетных журналов, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, где были опубликованы результаты исследования.

Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 9 научных статей в ведущих рецензируемых журналах Applied Materials & Interfaces, Journal of Physical Chemistry C, Advanced Electronic Materials, Materials Chemistry Frontiers, Dyes and Pigments, Molecules индексируемых в Web of Science и Scopus (все журналы из первого квартиля), и 12 тезисов докладов.

Статьи в рецензируемых журналах:

1) Bruevich V.V., Glushkova A.V., Poimanova O.Y., Fedorenko R.S., Luponosov Y.N., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Sosorev A.Y., Grodd L., Grigorian S., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Y., Large-Size Single-Crystal Oligothiophene-Based Monolayers for Field-Effect Transistors. // *ACS Applied Materials and Interfaces*. — 2019. — Vol. 11, No. 6. — P. 6315-6324. Импакт фактор 8,2 (JIF). 0,6 печ. л., вклад автора – 0,25.

2) Maslennikov D.R., Sosorev A.Y., Fedorenko R.S., Luponosov Y.N., Ponomarenko S.A., Bruevich V.V., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of 2D Organic Semiconductor Crystals. // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2019. — Vol. 123, No. 44. — P. 27242-27250. Импакт фактор 3,2 (JIF). 0,5 печ. л., вклад автора – 0,1.

3) Borshchev O.V., Skorotetcky M.S., Trukhanov V.A., Fedorenko R.S., Surin N.M., Svidchenko E.A., Sosorev A.Y., Kazantsev M.S., Paraschuk D.Y., Ponomarenko S.A., Synthesis, characterization and organic field-effect transistors applications of novel tetrathienoacene derivatives. // *Dyes and Pigments*. — 2021. — Vol. 185, part A. — P. 108911. Импакт-фактор 4,2 (JIF). 0,6 печ. л., вклад автора – 0,2.

4) Fedorenko R.S., Kuevda A.V., Trukhanov V.A., Sosorev A.Y., Bakirov A.V., Dorokhov A.I., Surin N.M., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Y., Luminescent 2D single crystals of thiophene–phenylene co-oligomers for field-effect devices. // *Materials Chemistry Frontiers*. — 2022. — Vol. 6, No. 21. — P. 3279-3295. Импакт фактор 6,4 (JIF). 1,0 печ. л., вклад автора – 0,35.

5) Fedorenko R.S., Kuevda A.V., Trukhanov V.A., Konstantinov V.G., Sosorev A.Y., Sonina A.A., Kazantsev M.S., Surin N.M., Grigorian S., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Y., Luminescent High-Mobility 2D Organic Semiconductor Single Crystals. // *Advanced Electronic Materials*. — 2022. — Vol. 8, No. 7. — P. 2101281. Импакт фактор 5,3 (JIF). 0,7 печ. л., вклад автора – 0,35.

6) Feriancová L., Balakirev D.O., Fedorenko R.S., Kuevda A.V., Trukhanov V.A., Svidchenko E.A., Surin N.M., Peregudova S.M., Dmitryakov P.V., Dubinets N.O., Fedorov Y.V., Putala M., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Y., Luponosov Y.N., Novel low-bandgap donor–acceptor thiophene-phenylene co-oligomers for light-emitting semiconductor devices. // *Dyes and Pigments*. — 2023. — Vol. 215. — P. 111256. Импакт-фактор 4,2 (JIF). 0,7 печ. л., вклад автора – 0,25.

7) Trukhanov V.A., Sosorev A.Y., Dominskiy D.I., Fedorenko R.S., Tafeenko V.A., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Paraschuk D.Y., Dual Optoelectronic Organic Field-Effect Device: Combination of Electroluminescence and Photosensitivity. // *Molecules*. – 2024. — Vol. 29, No.11. — P. 2533-2562. Импакт-фактор 4,6 (JIF). 1,8 печ. л., вклад автора – 0,2.

8) Borshchev O.V., Fedorenko R.S., Sorokina E.A., Kuchkina I.O., Surin N.M., Svidchenko E.A., Anokhin D.V., Moutsios I., Rosenthal M., Ivanov D.A., Vinnik D.A., Paraschuk D.Y., Ponomarenko S.A., Impact of alkyl chain length on the thermal, optical and semiconductor properties of the symmetric 4-alkylphenyl derivatives of [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene. // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2025. — Vol. 13, No. 34. — P. 17728-17737. EDN: GNWGSW. Импакт фактор 5,2 (JIF). 0,6 печ. л., вклад автора – 0,25.

9) Fedorenko R.S., Poletavkina L.A., Trukhanov V.A., Kuklin K.N., Balakirev D.O., Dyadishchev I.V., Saratovsky N.S., Bakirov A.V., Ponomarenko S.A., Luponosov Y.N., Paraschuk D.Y., Sosorev A.Y., Decyloxy-substituted BTBT derivatives for highly efficient and stable thin-film organic (opto)electronic devices. // *Physical Chemistry Chemical Physics* — 2025. — Vol. 27., No.23. — P. 12119-12128. EDN: ESDNVQ. Импакт фактор 2,9 (JIF). 0,6 печ. л., вклад автора – 0,35.

В списке литературы данные работы даны под номерами [18], [132], [41], [105], [9], [147], [78], [42] и [121] соответственно.

Также основные результаты работы были представлены в 11 докладах на международных конференциях:

1) Ультратонкие органические полевые транзисторы на основе олиготиофенов. Международная конференция Ломоносов-2018, Москва, Россия, 9-13 апреля 2018. Устный доклад.

2) Ultrathin solution-processed thiophene-phenylene co-oligomers field-effect transistors with electrical performance exceeding single-crystal ones. 4th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE–2018), Московская область, Россия, 16-20 сентября 2018, Стендовый доклад.

3) Монослойные органические полевые транзисторы на основе тиофен-фениленовых соолигомеров. Международная конференция Ломоносов-2019, Москва, Россия, 8-12 апреля 2019. Устный доклад.

4) 2D solution-processed BTBT based high efficient field-effect transistors. 5th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE–2019), Московская область, Россия, 15-20 сентября 2019. Стендовый доклад.

5) High performance 2D field-effect transistors based on novel tetrathienothiophene derivatives. 6th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE– 2020), Москва, Россия, 14-17 сентября 2020. Стендовый доклад.

6) Двумерные органические полевые транзисторы на основе тетратиеноаценового олигомера. Международная конференция Ломоносов-2021, Москва, Россия, 12-23 апреля 2021. Устный доклад.

7) Effect of doping on the transport and luminescence properties of 2D organic semiconductors. 7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE–2021), Москва, Россия, 13-16 сентября 2021. Стендовый доклад.

8) Влияние молекулярного допирования на перенос заряда и электролюминесценцию двумерных органических полупроводников. Международная конференция Ломоносов-2022, Москва, Россия, 11-22 апреля 2022. Устный доклад.

9) Donor-acceptor molecules for 2D organic light-emitting transistors. 8th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE–2022), Калужская область,

Россия, 7-11 ноября 2022. Стендовый доклад.

10) Thiophene-phenylene co-oligomers for 2D organic light-emitting transistors. 9th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE–2023), Москва, Россия, 15-19 октября 2023. Стендовый доклад.

11) Донорно-акцепторные молекулы для двумерных органических светоизлучающих транзисторов. 28-й Симпозиум по нанофизике и наноэлектронике, Нижний Новгород, Россия, 11-15 марта 2024. Устный доклад.

12) Децилоксизамещенные производные ВТВТ для высокоэффективных и стабильных тонкопленочных органических электронных устройств. Первая Всероссийская конференция по печатной и гибкой электронике: оборудование, материалы и технологии, Долгопрудный, Россия, 6-9 октября 2025. Стендовый доклад.

Личный вклад

Автор внес решающий вклад в исследование, принимая участие в постановке задач, планировании экспериментов, обработке и анализе результатов. Он лично проводил большую часть экспериментов, включая получение двумерных кристаллических пленок и исследование их морфологии, изготовление образцов ОПТ и ОСТ, измерение их электрических и ЭЛ характеристик, расчет основных характеристик устройств.

Объем и структура работы

Работа состоит из введения, пяти Глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 131 страницу печатного текста, 80 рисунков, 10 таблиц, 20 формул и список цитируемой литературы из 147 наименований. Первая Глава представляет собой обзор литературы, вторая Глава – методическая, в Главах 3–5 представлены экспериментальные результаты и их обсуждение. В заключении приведены основные результаты и выводы работы.

ГЛАВА 1. Устройства на основе органических полупроводников и пути повышения их эффективности (обзор литературы)

1.1. Органические полупроводники

Углерод обладает способностью образовывать как двойные, так и тройные связи. В молекуле этилена, где атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, σ -связь формируется за счёт sp^2 -гибридных орбиталей двух атомов углерода, а π -связь возникает благодаря негибридизированным p_z -орбиталям⁴³ (Рисунок 1.1).

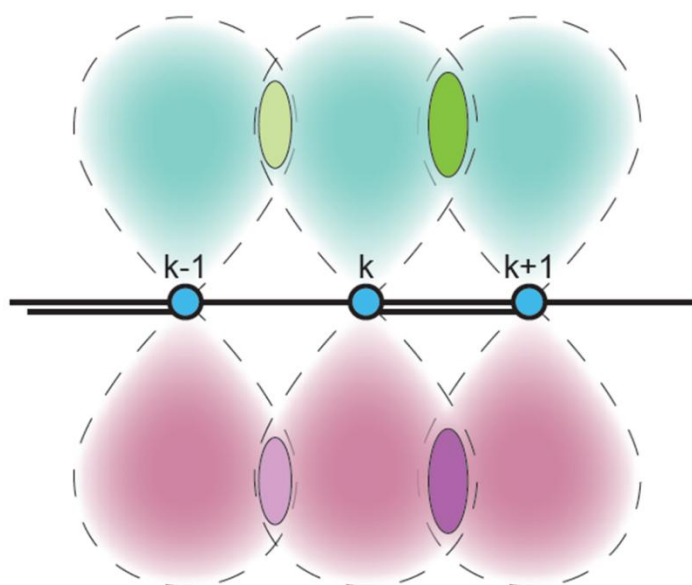


Рисунок 1.1. Изображение перекрывания p_z -орбиталей атомов углерода с образованием π -связей в полиацетилене, k – номер атома углерода.

Молекулы бензола имеют форму правильного шестиугольника благодаря σ связям между атомами углерода. Остальные шесть электронов распределены по молекулярным орбиталям, охватывающим всю молекулу, то есть они делокализованы. Молекулы, в которых соседние атомы углерода с sp^2 гибридной структурой формируют делокализованные электронные плотности из π -электронов, называют π -сопряжёнными⁴⁴.

Кроме бензольного кольца, π -сопряжёнными молекулярными структурами

являются также гетероциклы: пиррол, фуран, тиофен и другие, где гетероатом вносит вклад в сопряжённую систему через свою неподеленную электронную пару⁴⁵.

В таких сопряжённых структурах наиболее важны свойства двух граничных молекулярных орбиталей: высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО)⁴⁶.

При аннелировании сопряжённых колец в большие химические структуры их ВЗМО и НСМО взаимодействуют, образуя новые сопряжённые молекулярные орбитали, которые могут простираться по всей структуре⁴⁷.

Хотя до сих пор механизм проводимости в органических полупроводниках выступает предметом дискуссии, на сегодняшний день изучены крайние случаи сильно разупорядоченных и высокоупорядоченных сред. Примеры таких границ — аморфные плёнки и монокристаллы олигомеров.

В аморфных полупроводниках перенос заряда происходит согласно модели термически активированных скачков зарядов между локализованными состояниями (мелкие ловушки). Плотность таких состояний часто описывают гауссовым распределением, ширина которого зависит от пространственного и энергетического беспорядка в полупроводнике и определяется из температурных зависимостей подвижности носителей заряда. Более широкое распределение соответствует более низкой подвижности и ее сильной зависимости от температуры⁴⁸.

Прыжковая модель с изменяющейся длиной, в которой заряды могут перемещаться на значительные расстояния с высокой энергией активации и на малые — с меньшей, была изучена в исследовании⁴⁹ и прогнозировала повышение подвижности носителей заряда при росте их концентрации (повышении напряжения на затворе в ОПТ). В этой модели заряды сначала заполняют дефектные состояния с низкой энергией, и каждый последующий инжектированный в канал заряд занимает состояние с более высокой энергией.

Для состояний с более высокой энергией значение энергии активации для прыжков на большие расстояния уменьшается. Экспериментальные результаты, демонстрирующие зависимость подвижности носителей заряда от их плотности, были получены для множества разупорядоченных полупроводников, и предположения модели подтвердились⁵⁰.

Описание механизма проводимости в высокоупорядоченных органических полупроводниках основано на концепции поляронов — состояний, возникающих при взаимодействии заряженных частиц и решёточной поляризации в молекулярном кристалле⁵¹.

Органические полупроводниковые монокристаллы, такие как рубрен, пентацен и тетрацен, демонстрируют уменьшение подвижности носителей заряда с ростом температуры, что принято называть квазизонным механизмом проводимости⁵².

Теоретические исследования предполагают, что тепловые флуктуации могут модулировать интеграл перекрытия между молекулярными орбиталями из-за относительно слабого межмолекулярного взаимодействия, что может привести к локализации зарядов даже в полупроводниках, проявляющих квазизонный транспорт⁵³.

Органические полупроводники с квазизонным механизмом проводимости представляют особый интерес для фундаментальных исследований и приложений, требующих высоких подвижностей носителей заряда⁵⁴.

Модели проводимости для большинства исследуемых в органической электронике сред, таких как поликристаллические плёнки олигомеров и упорядоченные полимерные плёнки, занимают промежуточное положение между прыжковой и квазизонной моделью транспорта.

1.2. Принцип работы ОПТ

Полевые транзисторы составляют основу современной

микроэлектроники⁵⁵. Они встречаются повсюду, начиная от нескольких десятков в простых радиочастотных метках и заканчивая миллиардами в современных макропроцессорах. Полевой транзистор представляет собой устройство с тремя электродами, в котором проводимость его канала определяется поперечным к каналу полем, приложенным к затвору.

Транзисторы на основе органических полупроводников были представлены ещё в 1986 году⁵⁶. Изначально устройства создавались с использованием полимерных плёнок⁵⁷, нанесённых из раствора, но позже были предложены устройства с активным слоем из плёнок олигомеров, нанесённых из раствора или напылённых в вакууме⁵⁸. Также разрабатывают устройства на основе высокоупорядоченных органических кристаллов⁵⁹.

ОПТ состоит из трёх основных компонентов: диэлектрика, полупроводникового слоя и трех электродов — стока, истока и затвора⁶⁰. Геометрия ОПТ с верхними электродами и нижним затвором представлена на Рисунок 1.2.

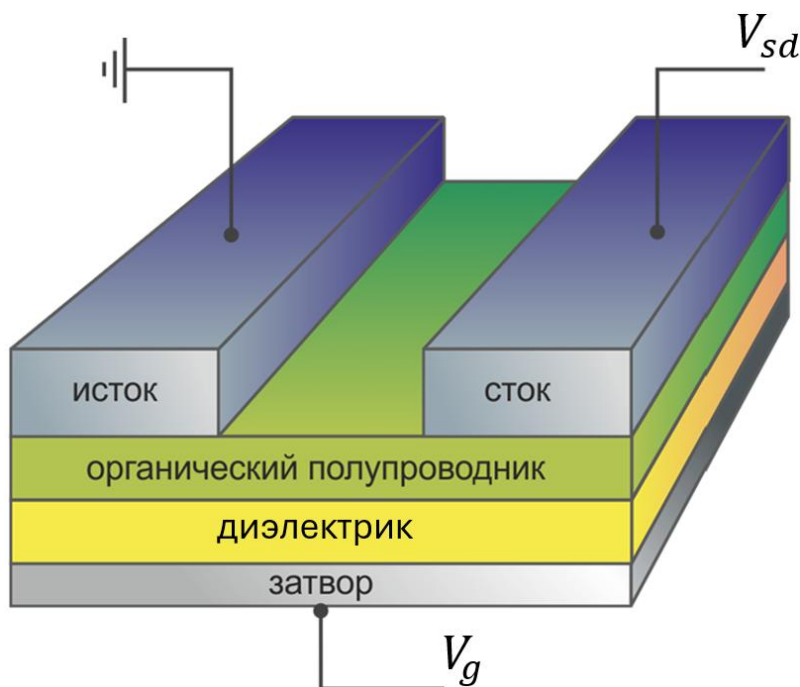


Рисунок 1.2. Схема органического полевого транзистора.

Когда подаётся напряжение на верхние электроды, заряженные частицы

начинают инжектироваться в полупроводниковый слой через сток и исток при определенном напряжении на затворе V_g , которое и позволяет контролировать ток в полупроводнике. При подаче напряжения на затвор диэлектрик действует как конденсатор, создавая равные по модулю, но противоположные по знаку заряды на противоположных сторонах. Удельная емкость C_i на единицу площади может быть найдена по формуле:

$$C_i = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} \quad (1.1)$$

Где ε – диэлектрическая проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная, d – толщина диэлектрического слоя.

При отсутствии напряжения между стоком и истоком величина заряда на единицу площади определяется формулой

$$Q_c = C_i(V_g - V_T) \quad (1.2)$$

где V_T — пороговое напряжение на затворе, при котором транзистор начинает пропускать ток. В настоящее время многие исследователи заинтересованы в создании транзисторов на основе монослойных полупроводников, поскольку было обнаружено, что транспорт зарядов происходит в нескольких молекулярных слоях, прилегающих к границе раздела полупроводник-диэлектрик⁶¹.

В статье⁶² впервые продемонстрировано применение теории Шокли к ОПТ. Начнём с рассмотрения границы металл-диэлектрик-полупроводник, предполагая, что напряжение между стоком и истоком V_{sd} равно нулю. Напряжение, приложенное к затвору (например, положительное), вызывает появление отрицательного заряда (электронов) на поверхности полупроводника вблизи диэлектрика. Этот заряд будет инжектироваться с электродов. Количество индуцированных зарядов будет пропорционально напряжению на затворе V_g и ёмкости диэлектрика C_i , подобно плоскому конденсатору. Однако далеко не всегда все инжектируемые заряды будут вносить вклад в ток при

приложении напряжения V_{sd} . На границе диэлектрика и полупроводника могут присутствовать глубокие зарядовые ловушки, обладающих высокой энергией термической активации. Поэтому зарядам, попадающим в такую ловушку, не хватает энергии для ее преодоления, и они застревают в ней. Для возникновения электрического тока в канале необходимо, чтобы все глубокие зарядовые ловушки были заполнены индуцированными зарядами⁶³. Напряжение на затворе должно быть выше определённого порогового напряжения V_T . Таким образом, количество свободных зарядов на поверхности полупроводника пропорционально разнице $V_g - V_T$.

При отсутствии напряжения между истоком и стоком распределение заряда в канале симметрично. Когда к каналу прикладывается небольшое напряжение ($V_{sd} \ll V_g$), то плотность зарядов существенно не меняется в пределах всего канала. В этом случае потенциал увеличивается линейно от нуля на истоке ($x = 0, V(x) = 0$) до значения V_{sd} на стоке ($x = L, V(x) = V_{sd}$), где x – координата вдоль канала, а $V(x)$ – величина потенциала в слое канала, созданного приложенным к стоку напряжением, в зависимости от координаты (Рисунок 1.3). При дальнейшем повышении напряжения сток-исток до значения $V_{sd} = V_g - V_T$ происходит «выдавливание» проводящего канала вблизи стока, в результате чего образуется зона истощения зарядов возле электрода стока, и ток перестаёт увеличиваться. В этом случае говорят о переходе в насыщенный режим работы. Иллюстрация режимов работы ОПТ представлена на Рисунок 1.3.

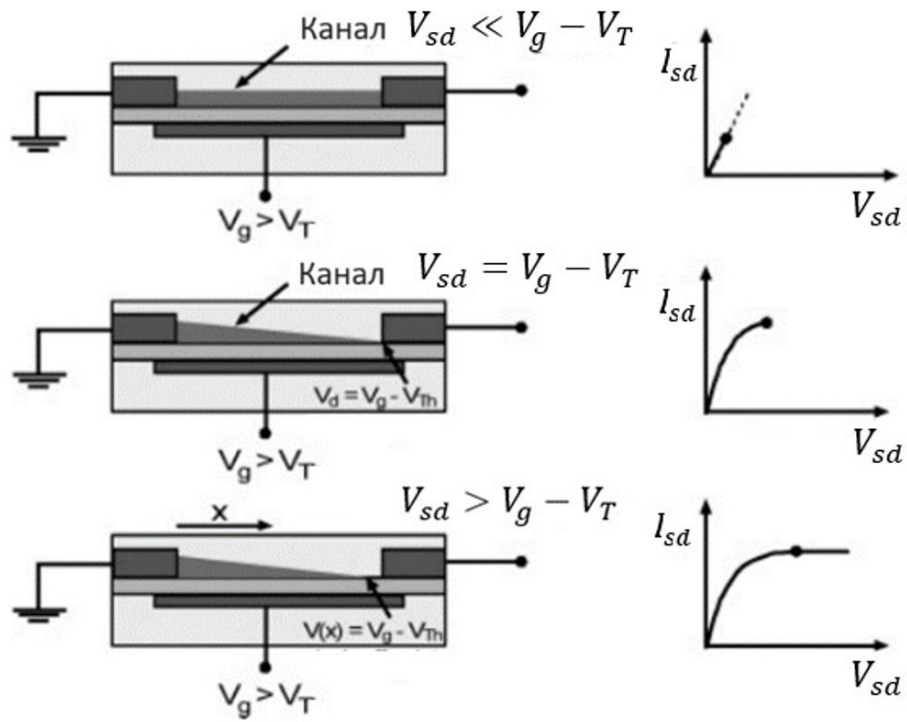


Рисунок 1.3. Схема работы ОПТ в линейном режиме (сверху), в режиме насыщения (снизу)⁶⁴. Слева показана схема ОПТ и плотность носителей заряда в канале, справа соответствующие ВАХ.

При приложении к затвору потенциала выше порогового напряжения удельная плотность индуцированного свободного заряда на единицу площади вдоль канала выражается как

$$Q_C(x) = C_i (V_g - V_T - V(x)) \quad (1.3)$$

Тогда ток через канал выражается как

$$I_{sd} = W\mu Q_C E(x) \quad (1.4)$$

где W – ширина канала, μ – подвижность носителей заряда, а $E(x)$ – величина напряженности электрического поля. Считая $E(x)=dV(x)/dx$, имеем

$$I_{sd} dx = W\mu C_i (V_g - V_T - V(x)) dV \quad (1.5)$$

Полный ток через канал находится путем интегрирования (1.4) вдоль канала $x=[0;L]$; $V(x)=[0;V_d]$, предполагая независимость подвижности μ от напряжения на затворе (а следовательно, и плотности заряда), получаем

выражение для тока между стоком и истоком в линейном режиме

$$I_{sd,lin} = \frac{W}{L} \mu_{lin} C_i \left((V_g - V_T) V_{sd} - \frac{1}{2} V_{sd}^2 \right) \quad (1.6)$$

которое при ($V_a \ll V_g$) может быть упрощено до

$$I_{sd,lin} = \frac{W}{L} \mu_{lin} C_i (V_g - V_T) V_{sd} \quad (1.7)$$

Тогда подвижность в линейном режиме μ_{lin} можно найти путем дифференцирования тока в линейном режиме по напряжению V_g при постоянном V_{sd}

$$\mu_{lin} = \frac{\partial I_{sd,lin}}{\partial V_g} \frac{L}{W C_i V_{sd}} \quad (1.8)$$

так как в режиме *насыщения* ток перестает расти, возможна замена $V_{sd} = V_g - V_{Th}$, после чего получаем выражение для тока между стоком и истоком в насыщенном режиме

$$I_{sd,sat} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_g - V_T)^2 \quad (1.9)$$

Тогда насыщенную подвижность μ_{sat} , в предположении ее независимости от напряжения на затворе, можно найти путем дифференцирования корня из тока в режиме насыщения по напряжению V_g

$$\mu_{sat} = \left(\frac{\partial \sqrt{I_{sd,sat}}}{\partial V_g} \right)^2 \frac{2L}{W C_i} \quad (1.10)$$

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) ОПТ включают в себя передаточную (ток в канале зависит от напряжения на затворе при постоянном напряжении сток-исток) и выходную характеристики (ток в канале зависит от напряжения сток-исток при постоянном напряжении на затворе). Рисунок 1.4 схематично показывает типичные передаточные (в линейном и насыщенном режимах) и выходные характеристики ОПТ ⁶⁴.

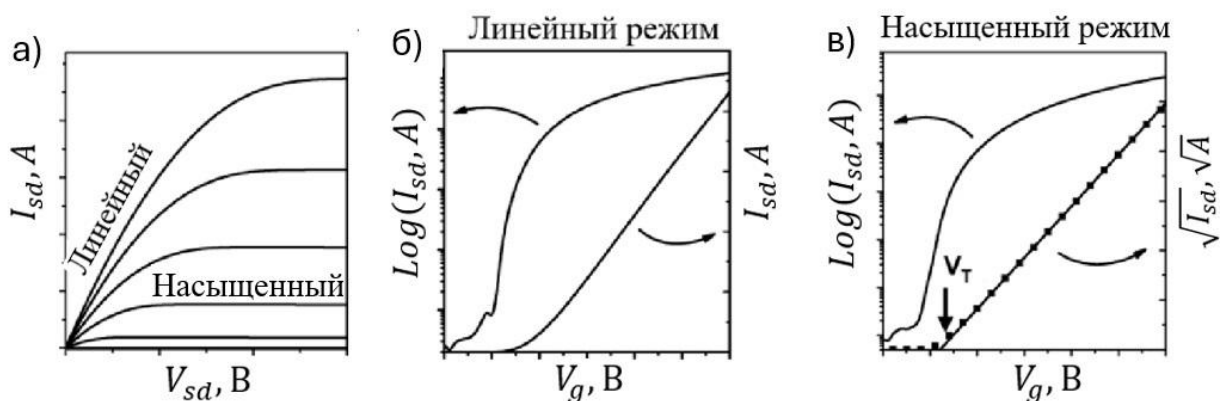


Рисунок 1.4. Выходные (а), передаточная в линейном режиме (б) и передаточная в насыщенном режиме (в) характеристики ОПТ⁶⁴.

Пороговое напряжение может быть определено путём экстраполяции зависимости тока (в линейном режиме) или корня из тока (в насыщенном режиме) от напряжения на затворе до пересечения с осью абсцисс. Важнейшими характеристиками ОПТ являются:

- подвижность носителей заряда μ ;
- пороговое напряжение V_T ;
- отношение токов включения/выключения I_{on}/I_{off} .

Пороговое напряжение V_T сильно зависит от используемого полупроводника и подзатворного диэлектрика. Оно может определяться дипольными моментами молекул в интерфейсных слоях, дефектами и допантами в активном слое, поверхностными состояниями и особенно плотностью глубоких зарядовых ловушек на поверхности диэлектрика. Однако пороговое напряжение не является постоянным для конкретного устройства и может изменяться в процессе измерений в сторону увеличения — это эффект «bias-stress», характерный для ОПТ⁶⁵. В идеальных ОПТ пороговое напряжение равно нулю. Отношение токов включения/выключения I_{on}/I_{off} характеризует отношение токов через транзистор в открытом и закрытом состоянии, последний определяется утечками и проводимостью полупроводника при $V_g = 0$. Отношение I_{on}/I_{off} определяет диссипацию энергии при работе транзисторов и

должно быть как можно больше для эффективных устройств⁶⁶.

Для проверки соответствия работы транзисторов модели Шокли, недавно был предложен дополнительный параметр – фактор надежности⁶⁷. Фактор надежности показывает, насколько работа устройства соответствует работе идеального транзистора, описываемого формулами (1.6) и (1.8) и может указывать на переоценку подвижности носителей заряда. Фактор надежности определяется как отношение максимальной подвижности в устройстве при условии постоянной подвижности носителей заряда и отсутствии порогового напряжения, к максимально наблюдаемой экспериментальной подвижности зарядов. Фактор надежности для линейного режима работы ОПТ вычисляется по следующей формуле⁶⁷.

$$r_{lin} = \left(\frac{|I_{sd}|^{max} - |I_{sd}|^0}{|V_g|^{max}} \right) \frac{L}{|V_{sd}|WC_i\mu_{lin}} \quad (1.11)$$

С учетом формулы (1.6) можно записать:

$$r_{lin} = \left(\frac{|I_{sd}|^{max} - |I_{sd}|^0}{|V_g|^{max}} \right) / \left(\left| \frac{\partial I_{sd}}{\partial V_g} \right| \right) \quad (1.12)$$

где r_{lin} – фактор надежности в линейном режиме, $|I_{sd}|^{max}$ – максимально достигнутый ток между стоком и истоком, $|I_{sd}|^0$ – ток между стоком и истоком при нулевом напряжении на затворе, $|V_g|^{max}$ – максимальное напряжение на затворе.

Для насыщенного режима фактор надежности определяется следующим выражением⁶⁷.

$$r_{sat} = \left(\frac{\sqrt{|I_{sd}|^{max}} - \sqrt{|I_{sd}|^0}}{|V_g|^{max}} \right)^2 \cdot \frac{2L}{WC_i\mu_{sat}} \quad (1.13)$$

С учетом формулы (1.8) можно записать:

$$r_{sat} = \left(\frac{\sqrt{|I_{sd}|^{max}} - \sqrt{|I_{sd}|^0}}{|V_g|^{max}} \right)^2 / \left(\left| \frac{\partial \sqrt{|I_{sd}|}}{\partial V_g} \right| \right)^2 \quad (1.14)$$

где r_{sat} – фактор надежности в насыщенном режиме.

Если при работе транзистора с $V_g = 0$ ток в канале будет линейно возрастать с увеличением напряжения на затворе, то фактор надежности в линейном режиме будет равен единице или 100%, что соответствует идеально работающему транзистору.

1.3. Архитектура ОПТ

При разработке ОПТ применяются разные конфигурации взаимного расположения активного слоя, электродов стока-истока и затвора, которые существенно влияют на характеристики устройств и выбираются в зависимости от методов нанесения электродов и активного слоя. Часто в научных исследованиях используют пластины из сильно легированного кремния, покрытые термически выращенным оксидом кремния⁶⁸. В этом случае пластина служит затвором, оксид кремния — подзатворным диэлектриком, верхние электроды наносят на подложку различными методами, такими как термическое вакуумное напыление, литография, плоттерная или струйная печать. Полупроводниковый слой покрывает подложку сверху. К таким структурам относятся ОПТ с верхними электродами и нижним затвором (ВЭ/НЗ)⁶⁹ и с нижними электродами и нижним затвором (НЭ/НЗ)⁷⁰. Также часто применяют конфигурации с верхними электродами и верхним затвором (ВЭ/ВЗ) и нижними электродами и верхним затвором (НЭ/ВЗ). Все описанные выше структуры ОПТ показаны на Рисунок 1.5.



Рисунок 1.5. Различные варианты геометрии ОПТ: а) верхние электроды/нижний затвор, б) нижние электроды/нижний затвор, в) верхние электроды/верхний затвор и г) нижние электроды/верхний затвор.

Основное различие между видами архитектуры ОПТ заключается в расположении электродов стока и истока относительно электрода затвора⁷¹. В геометриях НЭ/НЗ и ВЭ/ВЗ заряды инжектируются в проводящий канал рядом с поверхностью подзатворного диэлектрика, в то время как в двух других геометриях зарядам необходимо пройти через слой полупроводника, чтобы достичь проводящего канала. Однако в геометриях ВЭ/НЗ и НЭ/ВЗ эффективная площадь электродов увеличивается, поскольку инжекция происходит не только с краёв, но и со всей поверхности электрода, перекрывающейся с затвором⁷². Дополнительные различия в архитектуре связаны с различиями в морфологии верхнего и нижнего слоёв полупроводника на границах раздела диэлектрик-полупроводник и полупроводник-электрод⁷³, возможными дефектами при напылении металлических электродов в геометрии с верхними электродами, и другими особенностями морфологии полупроводниковых и диэлектрических слоёв в зависимости от методов их нанесения⁷⁴.

1.4. Принцип работы амбиполярных органических транзисторов

Амбиполярный транзистор может обладать как дырочным так и электронным транспортом зарядов в зависимости от подаваемых напряжений на электроды⁷⁵. Рассмотрим транзистор с положительными напряжениями $V_{sd} = V_g > 0$, приложенными к стоку и затвору, при заземленном истоке $V_s = 0$. Как и в случае униполярного транзистора, при подаче положительного напряжения на затвор выше определённого порога $V_g > V_{T,e}$ ($V_{T,e}$ — пороговое напряжение для электронов), электроны инжектируются с электрода истока и формируют проводящий канал в активном слое (униполярный электронный режим).

При снижении напряжения на затворе относительно напряжения на стоке ($V_g < V_{sd}$), потенциал стока становится более отрицательным, чем потенциал затвора на величину $V_{sd} - V_g$. Если эта разница при дальнейшем уменьшении напряжения на затворе превышает пороговое напряжение для дырок $V_{sd} - V_g > |V_{T,h}|$ ($V_{T,h}$ — пороговое напряжение для дырок), электрод стока начинает инжектировать дырки в канал (и становится истоком для дырок).

Дальнейшее снижение напряжения на затворе ниже порогового значения для электронов останавливает инжекцию электронов, и в канале остаются только дырки (униполярный дырочный режим)⁷⁶.

При напряжении на затворе, превышающем напряжения на стоке и истоке ($V_g > V_{sd} > V_s = 0$), и преодолении пороговых напряжений $V_g > V_{T,e}$ и $V_{sd} - V_g > V_{T,h}$, в канале присутствуют одновременно дырки и электроны. Этот режим работы называется биполярным, в отличие от униполярных режимов, где в канале присутствует только один тип носителей заряда. В биполярном режиме работы в канале формируются дырочно- и электронно-проводящие области, прилегающие соответственно к электродам стока и истока. В идеальном амбиполярном ОПТ противоположные заряды встречаются в определённой

точке канала и рекомбинируют. В ЭЛ материалах это приводит к излучению света^{77, 78}. Положение зоны рекомбинации определяется приложенными напряжениями и соотношением подвижностей и пороговых напряжений для дырок и электронов в конкретном материале.

Электронный ток в униполярном линейном режиме, при напряжении на затворе больше порогового для электронов $V_g > V_{T,e}$, и разницы $V_{sd} - V_g$ меньше порогового напряжения для дырок $V_{sd} - V_g < V_{T,h}$, а напряжении на истоке меньше напряжения на затворе $V_{sd} < V_g - V_{T,e}$, описывается уравнением, аналогичным (1.5)

$$|I_{lin,e}| = \frac{W}{L} \mu_{lin,e} C_i (V_g - V_{Th,e}) V_{sd} \quad (1.15)$$

Униполярный насыщенный режим (для примера – электронный) достигается, когда напряжение на затворе больше порогового для электронов $V_g > V_{T,e}$, разность $V_{sd} - V_g$ меньше порогового напряжения для дырок $V_{sd} - V_g < V_{T,h}$, но напряжение на истоке превышает напряжение на затворе $V_{sd} > V_g - V_{Th,e}$, описывается уравнением, аналогичным (1.8)

$$|I_{sat,e}| = \frac{W}{2L} \mu_{sat,e} C_i (V_g - V_{T,e})^2 \quad (1.16)$$

Аналогичные рассуждения можно провести и для униполярного дырочного режима. По униполярным режимам работы амбиполярных ОПТ можно провести расчеты дырочной и электронной подвижностей⁷⁹. Диаграмма реализуемых режимов работы амбиполярного ОПТ в зависимости от приложенных напряжений V_{sd} и V_g приведена на Рисунок 1.6.

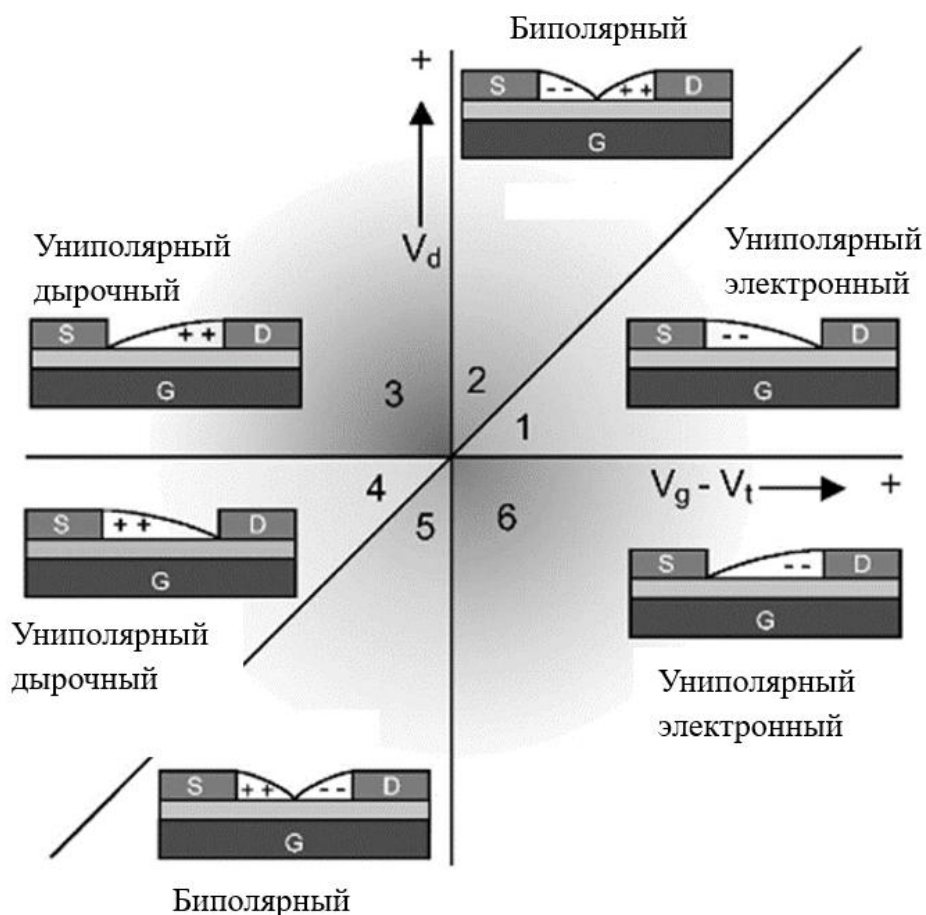


Рисунок 1.6. Диаграмма реализуемых режимов работы амбиполярного ОПТ в зависимости от приложенных напряжений V_{sd} и V_g ⁸⁰.

Ток в канале между стоком и истоком отсутствует в случае, когда $V_g < V_{T,e}$, $V_{sd} - V_g < |V_{T,h}|$.

Для простого описания биполярного режима, в котором $V_g > V_{T,e}$, $V_{sd} - V_g > |V_{T,h}|$ предположим, что в канале формируются несвязанные области аккумуляции дырок и электронов и область, в которой дырки и электроны рекомбинируют. Таким образом, исходя из (1.8) для дырочного и электронного токов в биполярном режиме можно записать

$$|I_{sd,ambipolar}| = \frac{WC_i}{2L} \left\{ \mu_{el} (V_g - V_{T,e})^2 + \mu_{hole} (V_{sd} - (V_g - V_{T,h}))^2 \right\} \quad (1.17)$$

Передаточные и выходные характеристики, полученные путём моделирования на основе уравнения (1.19), а также для экспериментального образца⁸⁰ представлены на Рисунок 1.7. Типичные V-образные зависимости

также подтверждаются и другими экспериментальными данными⁸¹ и моделированием переноса заряда в неупорядоченных материалах в рамках прыжковой модели с переменной длиной прыжка и гауссовых функций плотности состояний⁸⁰.

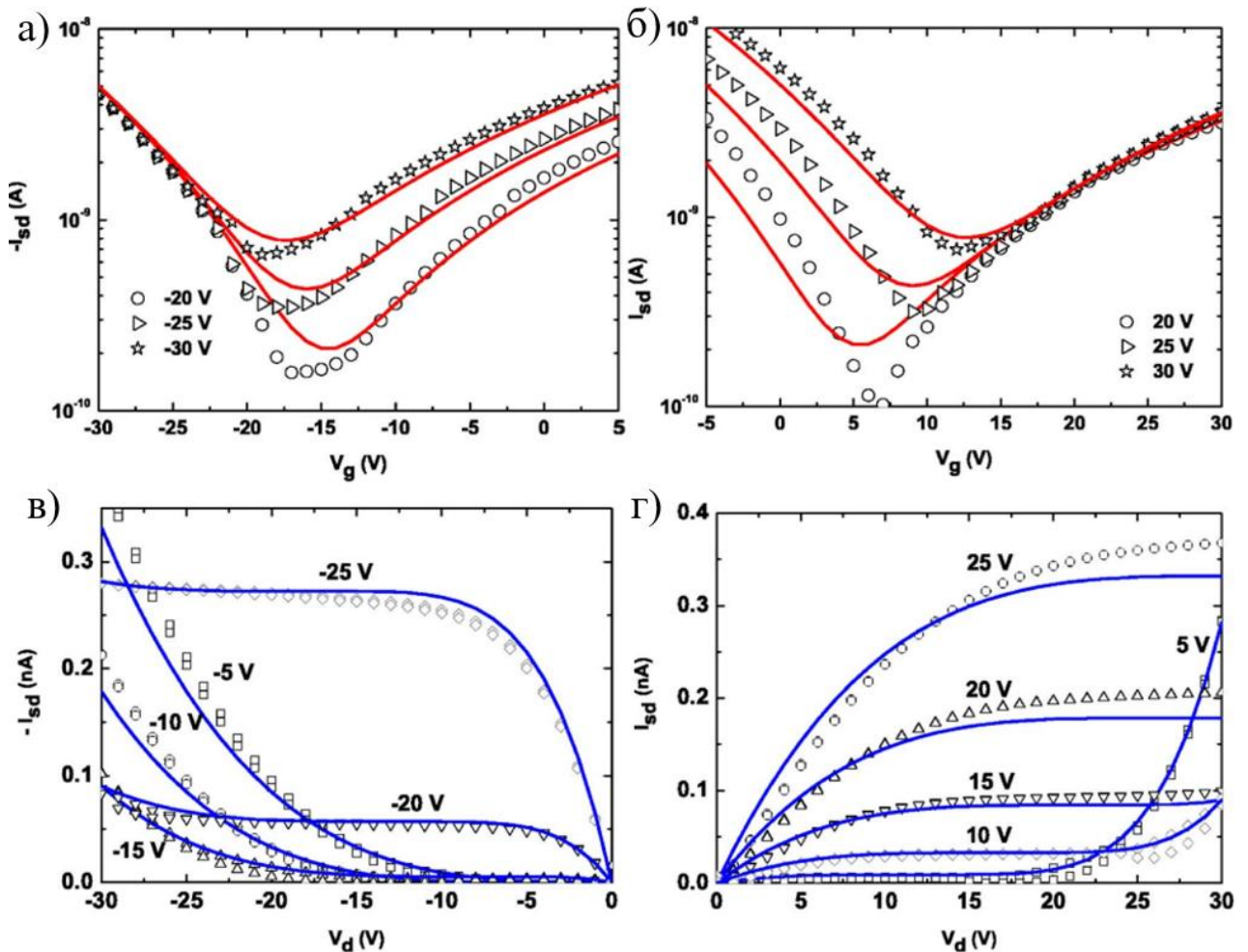


Рисунок 1.7. Передаточные характеристики биполярного режима для отрицательного (а) и положительного (б) V_{sd} , изменяющегося от $\pm 20, 25, 30$ В. Выходные характеристики для отрицательного (в) и положительного (г) V_g , изменяющегося от $\pm 5, 10, 15, 20, 25, 30$ В. Символы представляют собой точки экспериментальных данных, сплошная линия — теоретические расчеты⁸⁰.

Главная проблема при разработке амбиполярных транзисторов связана с эффективной инжекцией дырок и электронов в канал устройства⁸². Эффективность инжекции зарядов во многом зависит от разницы работы выхода для материала электрода и уровней НСМО или ВЗМО полупроводника при

инжекции электронов или дырок соответственно⁸³. Для инжекции дырок в канал часто используют металлы с высокой работой выхода, например, золото или серебро, или проводящий комплекс ПЭДОТ:ПСС⁸⁴. Инжекция электронов представляет более сложную задачу⁸⁵, требующую применения металлов с малой работой выхода, таких как иттербий, алюминий или кальций, причем последний быстро окисляется на воздухе, ограничивая возможные конфигурации устройства или требуя работы в инертной среде и(или) тщательной герметизации. Рисунок 1.8 иллюстрирует инжекцию дырок или электронов электродами с разными работами выхода.

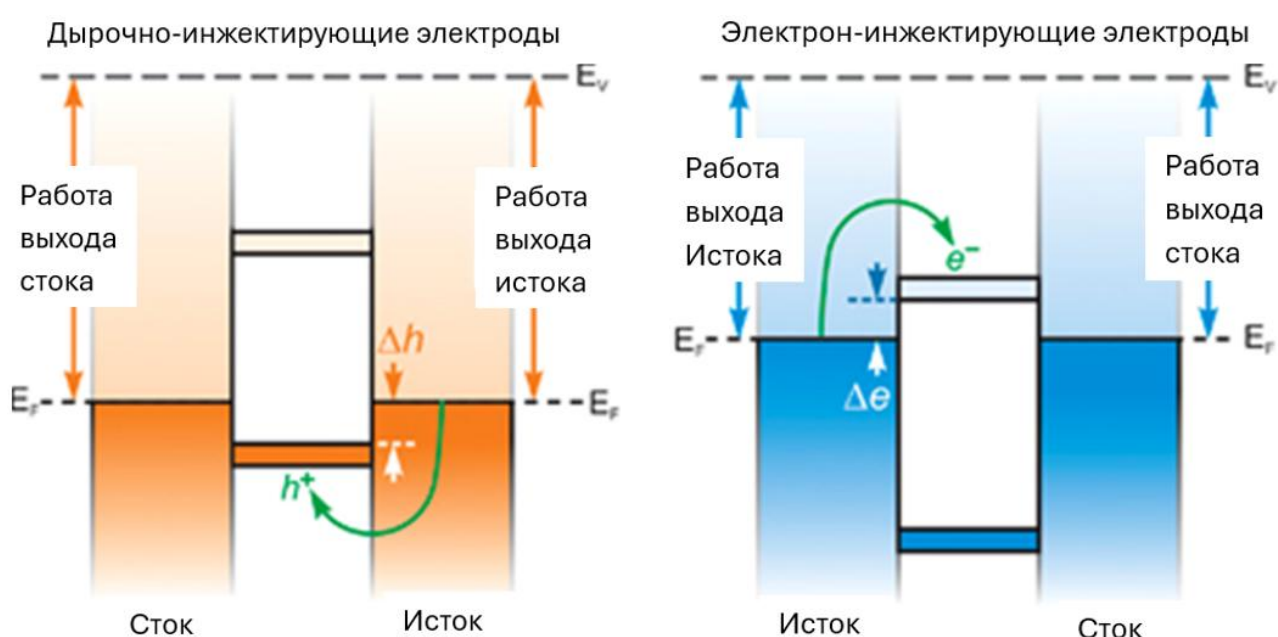


Рисунок 1.8. Схема инжекции дырок или электронов электродами с разной работой выхода. E_F – уровень Ферми, E_V – уровень валентной зоны.

Поскольку ширина запрещённой зоны для большинства органических полупроводников находится в диапазоне от 1.5 до 3 эВ, энергетический барьер Δh или Δe для одного из типов носителей будет высоким при использовании симметричных электродов из одного материала, что усложняет реализацию биполярного режима.

Ещё одной проблемой для биполярного транспорта являются зарядовые ловушки⁸⁶. Известно, что как правило электронный транспорт более

чувствителен к зарядовым ловушкам по сравнению с дырочным транспортом⁸⁷, поэтому при создании амбиполярных транзисторов важно использовать электронные полупроводники с небольшим количеством ловушек и материалы высокой чистоты с малым количеством примесей. Также часто бывает необходимо изготавливать и измерять устройства в инертной атмосфере, так как кислород и влага могут сильно ухудшать электронный транспорт⁸⁸.

1.5. Рост двумерных пленок

Монокристаллы органических полупроводников считаются перспективными материалами для органической электроники благодаря своей высокой упорядоченности и низкому количеству дефектов⁸⁹. На монокристаллах достигаются максимальные значения подвижности зарядов, превышающие значения в неорганических транзисторах на аморфном кремнии⁹⁰, в частности $1\text{ см}^2/\text{Вс}$.

Органические кристаллы состоят из молекул, связанных относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями (ван-дер-ваальсовыми, π - π , водородными связями и другими)⁹¹, в отличие от неорганических кристаллов, структура которых основана на значительно более сильных ковалентных связях. В органических кристаллах важную роль могут играть специфические атом-атомные контакты, например, водородные связи⁹².

Материалом для создания полупроводниковых органических кристаллов часто служат сопряжённые олигомеры⁹³. Из них получают пластинчатые кристаллы, в которых происходит перекрывание π -орбиталей между молекулами олигомеров. Полупроводниковые кристаллические слои для органической электроники создают с использованием растворных и парофазных методов^{94, 95}. Рассмотрим наиболее эффективные способы выращивания кристаллов на подложках, разработанные на сегодняшний день для получения монокристаллов низкомолекулярных соединений для органической электроники.

Рост из смеси хорошего и плохого растворителей. Рост осуществляется из

смеси «плохого» растворителя (осадителя) и раствора олигомера в «хорошем» растворителе в условиях насыщенных паров осадителя. При конденсации паров плохого растворителя на поверхность раствора концентрация олигомера локально достигает точки насыщения, что приводит к кристаллизации. Этот метод позволяет создавать кристаллы с латеральными размерами до 1 см² ⁹⁶(Рисунок 1.9). Данный метод может быть использован для выращивания кристаллов тиофен-фениленовых соолигомеров ⁹⁷.

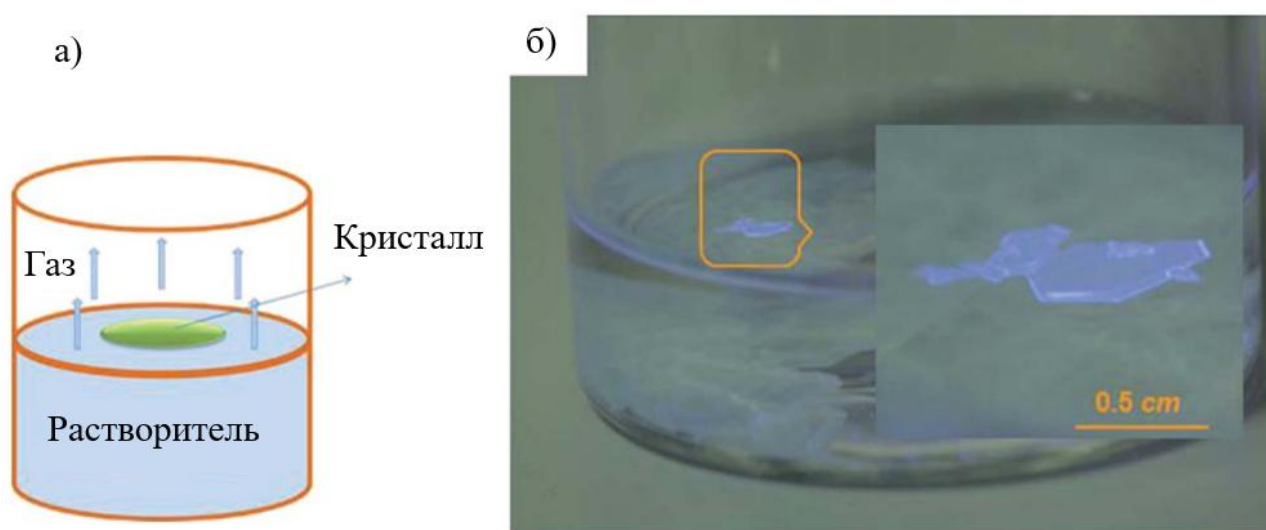
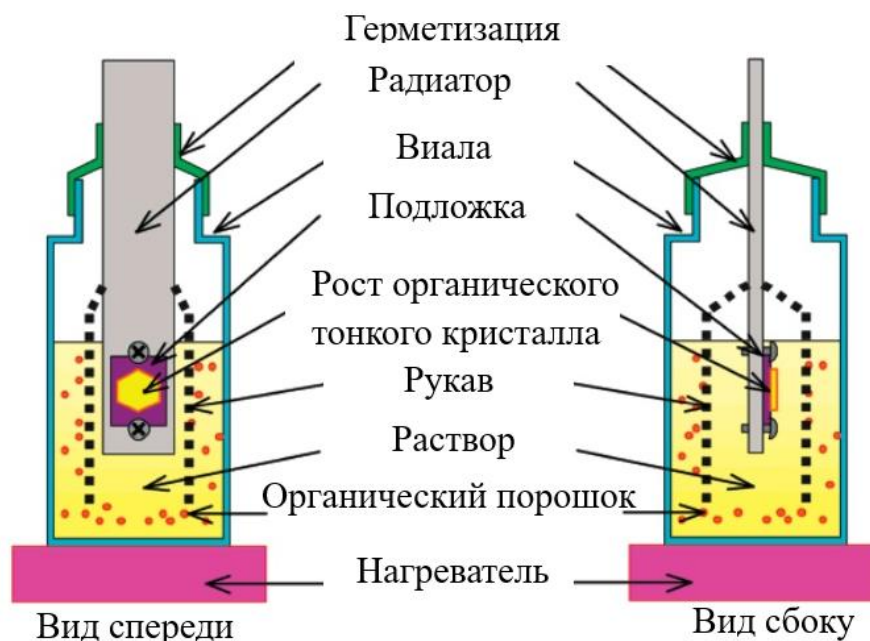


Рисунок 1.9. а) Схематическое изображение растущих кристаллов на границе газ-жидкость, б) пример выращенного монокристалла антрацена в УФ свете 365 нм⁹⁶.

Рост на поверхности раствора. Раствор олигомера в закрытом сосуде поддерживается при температуре выше температуры окружающей среды. В раствор олигомера помещается подложка, которая сообщается с радиатором, имеющим температуру ниже температуры раствора. Схема установки представлена на Рисунке 1.10. Таким образом, вблизи подложки достигается точка насыщения раствора, и кристаллы растут непосредственно на поверхности. Полученные этим методом кристаллы тиофен-фениленовых соолигомеров толщиной в несколько сотен нанометров с горизонтальным размером около 0,5 мм были представлены в исследовании⁹⁸.



Рисунке 1.10. Схема выращивания органических кристаллов в жидкой фазе на подложке⁹⁸.

Рост методом парофазного физического транспорта. Парофазный физический транспорт обеспечивает рост кристаллов в заданном температурном градиенте и потоке инертного газа. Порошок олигомера находится либо в самой горячей зоне, либо в немного более холодной области, далее порошок возгоняется и переносится инертным газом в более холодную область, где растут монокристаллы^{99, 100}. В результате получают кристаллы олигомеров толщиной от 1 мкм и размерами до 3 мм¹⁰¹.



Рисунок 1.11. Схематическое изображение установки для роста органических кристаллов методом паровозного физического транспорта¹⁰⁰.

Нанесение монокристаллов на подложки методом струйной печати. В статье¹⁰² описано получение монокристаллов производных ВТВТ методом струйной печати на подложках с предварительно нанесённым рисунком, создающим гидрофильные и гидрофобные области. На гидрофильную часть подложки последовательно наносят плохой растворитель и раствор олигомера в хорошем растворителе. Кристаллизация происходит на поверхности капли, а затем растворители медленно испаряются, оставляя кристаллическую плёнку. Схема процесса струйной печати представлена на Рисунок 1.12. Исследование показало, что подходящая форма гидрофильной области имеет сужение с наибольшим лапласовским давлением в растворе по уравнению Юнга-Лапласа, где формируется зародыш кристалла, который растёт по всей гидрофильной области. В результате получают монокристаллы с заданным положением на подложке, размером около 1 мм и толщиной от 30 до 200 нм.

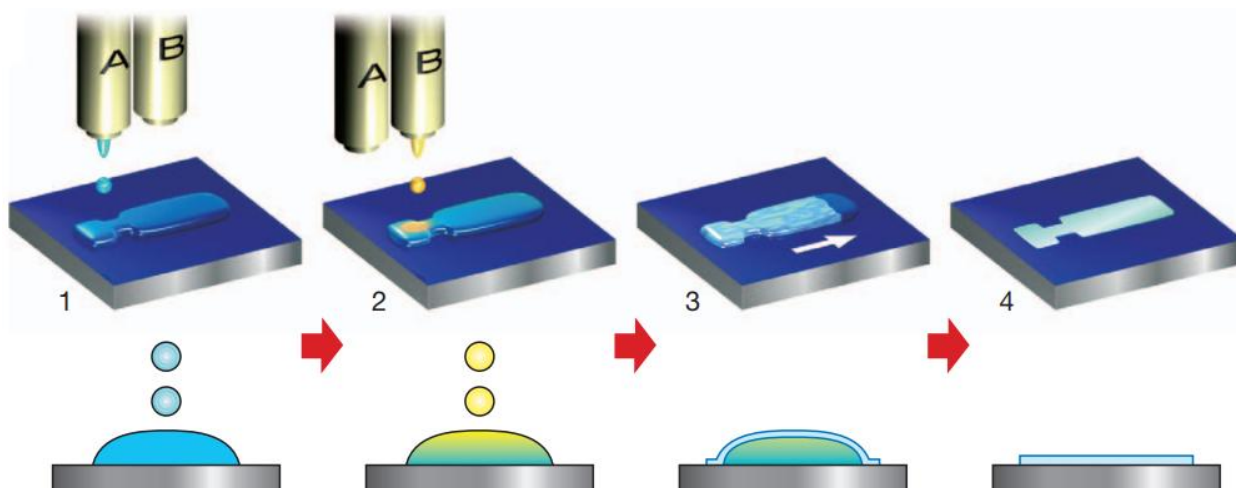


Рисунок 1.12. Схема процесса роста на подложке монокристаллических тонких пленок. Сначала плохой растворитель (А) печатается струйным способом (шаг 1), а затем последовательно печатается хороший растворитель (В) для формирования смешанных капель, ограниченных заранее определенной областью (шаг 2). Полупроводниковые тонкие пленки растут на границах жидкость-воздух капли (шаг 3), прежде чем растворитель и осадитель полностью испарится (шаг 4)¹⁰².

Рост на наклонной подложке. Раствор олигомера наносится на подложку, расположенную под небольшим углом к горизонтальной плоскости. Благодаря наклону граница капли отступает в определённом направлении. На границе раздела фаз жидкость-газ-твёрдое тело образуются зародыши кристаллов. С течением времени капля отступает и могут образовываться тонкие игольчатые кристаллы длиной около 0,5 мм и толщиной 45 нм, ориентированные параллельно направлению отступающей границы¹⁰³. Схема получения монокристаллов представлена на Рисунок 1.13.

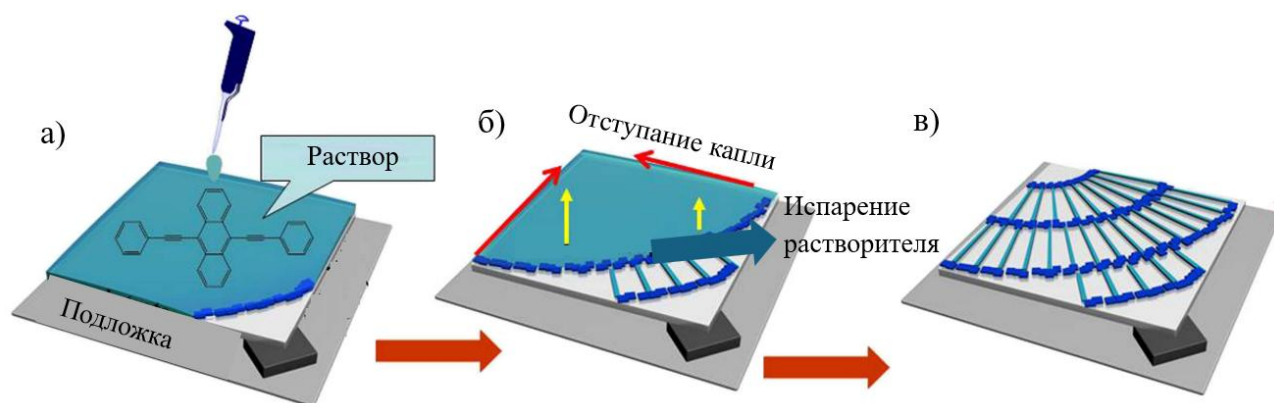


Рисунок 1.13. Иллюстрация экспериментальной процедуры получения монокристаллов на наклонной подложке. а) Раствор капается на подложку, б) растворитель испаряется, раствор отступает вдоль направления наклона, что приводит к образованию упорядоченных массивов монокристаллов, в) массивы монокристаллов¹⁰³.

Рост методом медленного испарения растворителя. Данный метод использовался для роста монокристаллов цианиновых красителей и олигомеров ТФСО¹⁰⁴. Для получения двумерных пленок раствор олигомера наносился на вращающуюся подложку, для краткости такой способ нанесения раствора будем называть методом вращающейся подложки (Рисунок 1.14). Аналогичный результат достигается если раствор олигомера капнуть на подложку, данный способ нанесения будем называть методом полива. После нанесения раствора подложка помещалась в замкнутую атмосферу, где происходил рост кристаллических пленок. В результате образовывались монокристаллы с латеральными размерами до 1000 мкм и толщиной от 3 до 200 нм^{9, 18, 105}.

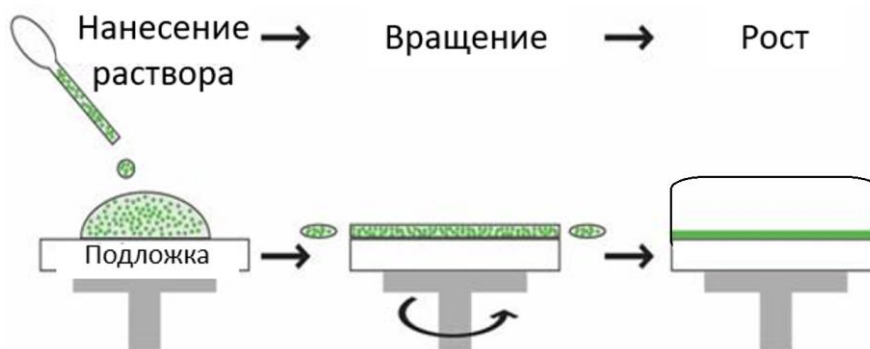


Рисунок 1.14. Схема метода роста методом медленного удаления растворителя¹⁸.

Метод направленного роста. Методика получения монокристаллов органического полупроводника на подложке для изготовления полевых транзисторов описана в работах^{24, 106}. Авторы использовали органические полупроводники из классов бензотиофенов и тиенотиофенов.

Раствор органического полупроводника наносится на подготовленную подложку в зону, ограниченную уступом (Рисунок 1.15). Наличие уступа на подложке позволяет контролировать зародышеобразование и избежать множественной кристаллизации. В процессе высыхания подложки на её поверхности образуется монокристаллическая плёнка толщиной 10-30 нм, покрывающая поверхности размерами 1000x500 мкм.

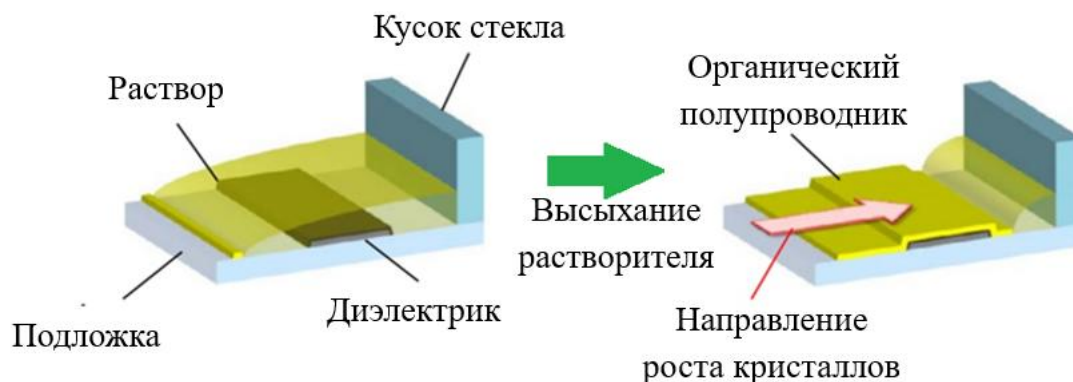


Рисунок 1.15. Схема роста кристаллов методом направленного роста¹⁰⁶.

В Таблица 1.1 представлены характерные данные о методах и размерах полученных монокристаллов.

Таблица 1.1. Методы получения органических полупроводниковых монокристаллов с указанием линейного размера и толщины получаемых структур.

Метод	Латеральный размер, мкм	Толщина, нм
Парофазный физический транспорт	3000	1000
Смесь хорошего и плохого растворителей	10000	-
Рост на поверхности раствора	500	500
Струйная печать на паттернированных подложках	1000	30 - 200
Рост из раствора на наклонной подложке	500	45
Метод медленного удаления растворителя	1000	3 - 200
Метод направленного роста	1000	10-30

Для получения двумерных пленок олигомеров возможно использование метода струйной печати на паттернированных подложках, метода роста из раствора на наклонной подложке, метода направленного роста и медленного удаления растворителя. В данной работе для роста двумерных пленок был выбран метод медленного удаления растворителя, позволяющий получать двумерные пленки разной толщины, в том числе и монослойные пленки.

В следующей Главе будут представлены лабораторные методики, с помощью которых в работе были выращены и охарактеризованы двумерные пленки, изготовлены и измерены ОПТ и ОСТ.

ГЛАВА 2. Экспериментальные методы

2.1. Используемые материалы

На Рисунок 2.1 схематически показаны схемы устройств, которые были изготовлены в данной работе.

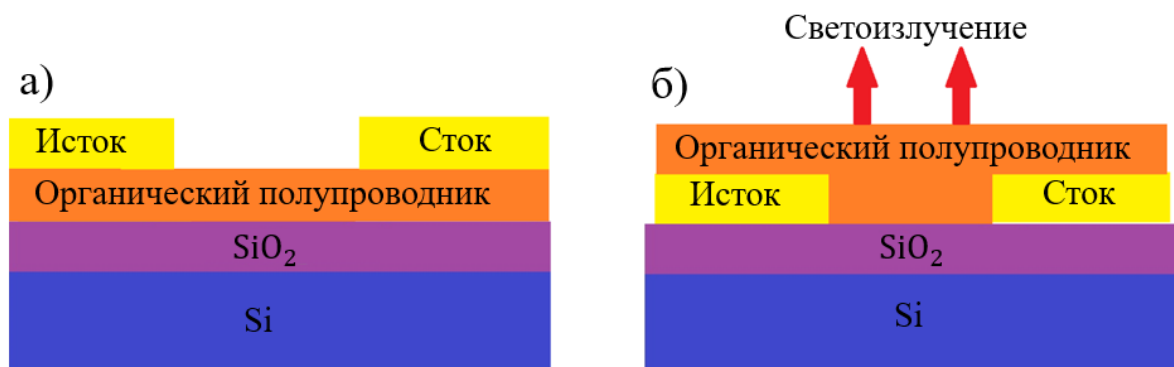


Рисунок 2.1. Схемы ОПТ (а) и ОСТ(б). В качестве затвора использовалась кремниевая подложка.

Подложки

ОПТ изготавливались на кремниевых подложках, покрытых слоем оксида кремния толщиной 200 нм (Ossila и Jiaxing AOSITE Photonics Technology). Поверхностная емкость диэлектрика рассчитана по формуле 1.1 и равна 17,3 нФ/см².

Для создания ОСТ в Главе 5 использовались кремниевые подложки толщиной 200 нм, на которых были нанесены золотые электроды. Фотография в оптическом микроскопе этой подложки приведена на Рисунок 2.2.

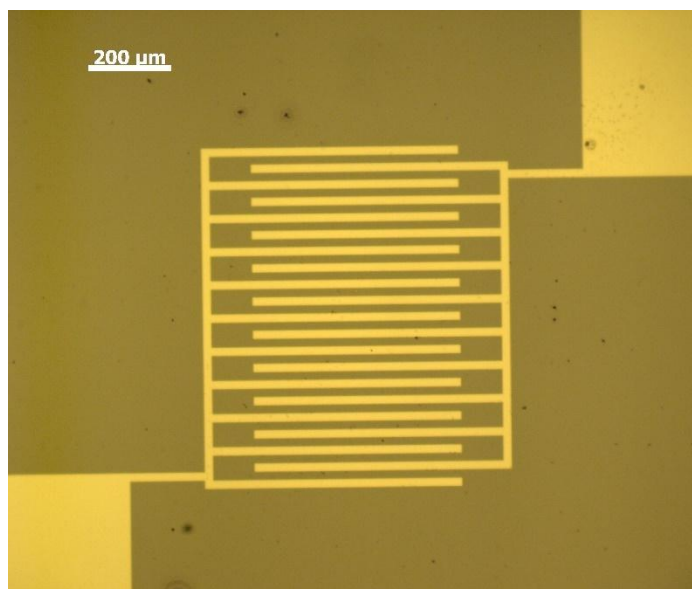


Рисунок 2.2. Фотография кремниевой подложки с золотыми электродами (Fraunhofer IPMS) в оптическом микроскопе.

Органический диэлектрик

При изготовлении ОСТ в Главах 3-4 использовался дополнительный слой органического диэлектрика на основе полиметилметакрилата (ПММА) с молярной массой 1000 кг/моль, который наносился поверх кремниевой подложки. Алгоритм нанесения описан в разделе 2.7. текущей Главы.

Активный слой

В качестве активного слоя в ОПТ использовались линейно-сопряженные, частично аннелированные и Д-А олигомеры. Все молекулы были синтезированы и предоставлены группой д.х.н. С.А. Пономаренко из Института синтетических полимерных материалов РАН (структурные формулы этих молекул представлены в соответствующих Главах).

Верхние электроды

Для нанесения контактов при изготовлении ОПТ на основе двумерных пленок использовали суспензию ПЭДОТ:ПСС (HeraeusClevios, PH1000) (Рисунок 2.3). Для понижения вязкости суспензии разбавляли дистиллированной водой в отношении 1:1. Согласно документации производителя, оптимальные

проводящие свойства обеспечивает ДМСО (диметилсульфоксид), который был добавлен в размере 5% от общего объема раствора.

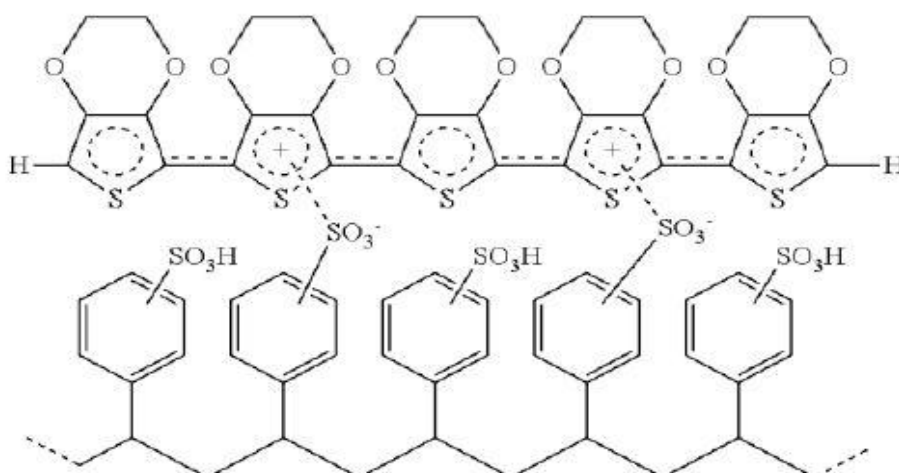


Рисунок 2.3. Поли(3,4-этилендиокси-тиофен)-полисульфокислота (ПЭДОТ:ПСС).

2.2. Рост двумерных пленок для активного слоя ОПТ

Процесс получения двумерных пленок начинали с приготовления растворов. Для этого в чистую стеклянную виалу объемом 2 мл помещали сухие компоненты активного слоя, масса которых контролировалась аналитическими весами с точностью взвешивания 0.1 мг (ALC-80d4, Acculab). После этого в виалу помещался якорь магнитной мешалки, и далее с помощью микропипетки производилось добавление растворителя в количестве, обеспечивающем нужную концентрацию компонентов. В качестве растворителя обычно использовали орто-дихлорбензол (о-ДХБ). Раствор размешивали в плотно закрытой крышкой виале на магнитной мешалке с подогревом, причем температура и время размешивания зависели от используемого вещества.

Далее проводилась очистка кремниевых подложек, на которых в последствии выращивали двумерные пленки. Основные процедуры очистки подложек представлены ниже:

1. Очистка кремниевых подложек в ультразвуковой ванне в изопропанол

в течение 10 минут.

2. Ополаскивание подложек в дистиллированной воде и последующая сушка в потоке азота.

3. Обработка подложек в ультрафиолетовом реакторе (Photo Surface Processor PL16-110, Sen Lights Corporation, 15 мВт/см², 254 нм) в течение 15 минут.

После этих процессов очистки приступали к росту двумерных пленок. В работе применялся метод выращивания кристаллов, основанный на методе вращающейся подложки и полива, предложенной в работе¹⁰⁴ и адаптированной для роста двумерных молекул на основе тиофен-фениленовых соолигомеров в исследовании^{18, 97, 107}. Этот подход использовали для получения двумерных плёнок исследуемых олигомеров.

При использовании метода вращающейся подложки наносили раствор олигомера объёмом от 50 до 150 мкл (в зависимости от размера подложки), после чего её раскручивали со скоростью 500–800 оборотов в минуту в течение 30 секунд на спин-коатере (Spincoat G3-8, SCS). Время вращения выбирали таким образом, чтобы обеспечить полное покрытие поверхности подложки раствором.

При использовании метода полива на кремниевую подложку наносили раствор объёмом 10 мкл. Затем подложку помещали в закрытую ёмкость (чашку Петри) до полного удаления растворителя. Во время медленного испарения, когда подложка находится в почти замкнутом пространстве, происходит постепенное испарение растворителя, сопровождающееся двумерной кристаллизацией²¹. Линейные размеры полученных кристаллов в плоскости подложки значительно превышают размеры в направлении, перпендикулярном подложке.

2.3. Оптическая микроскопия

Дифференциально-интерференционная контрастная микроскопия с

использованием света с круговой поляризацией (C-DIC) выступала первичным методом для анализа полученных плёнок и изучения процессов роста. Этот метод основан на оптической поляризационной микроскопии в отражённом свете Epi C-DIC (Episcopic circular polarized light — differential interference contrast), и реализовывался с помощью микроскопа Zeiss Axio Imager.A2m. Все микроизображения, представленные в этой работе, получены с использованием этого метода. Ключевой элемент микроскопа C-DIC — призма Номарского, состоящая из двух двулучепреломляющих кристаллов с треугольным сечением в форме прямоугольника (Рисунок 2.4). В первом кристалле скорость распространения обыкновенного луча превышает скорость распространения необыкновенного луча, что приводит к смещению волновых фронтов лучей в направлении распространения. После прохождения через второй кристалл лучи приобретают различные направления распространения, отличающиеся менее чем на угловую минуту¹⁰⁸. Эти лучи при отражении от исследуемой поверхности создают два идентичных изображения образца, смещённых друг относительно друга на небольшое расстояние (дифференциальное) s и интерферирующих в плоскости промежуточного изображения (Рисунок 2.4).

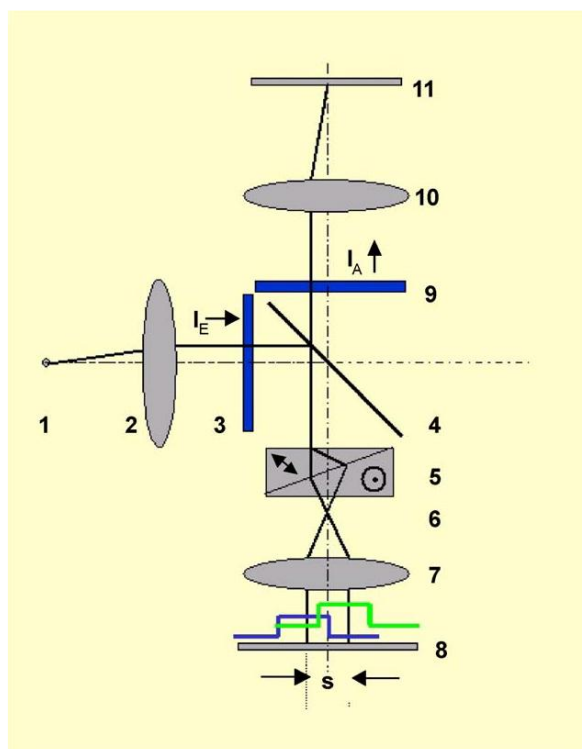


Рисунок 2.4. Принципиальная оптическая схема ЕріС-DIC микроскопа: 1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – поляризатор; 4 – полупрозрачное зеркало; 5 – призма Номарского; 6, 7 – объектив; 8 – образец; 9 – анализатор; 10 – окуляр; 11 – плоскость промежуточного изображения; s – смещение идентичных изображений.

Свойства получаемого изображения определяется разностью фаз ϕ между двумя лучами, вызванной оптическими и геометрическими неоднородностями структуры поверхности исследуемого образца. При отражении света от неровной поверхности волновой фронт искажается. Кроме того, при взаимодействии с оптически неоднородной поверхностью возникает задержка части волнового фронта из-за разницы в показателях преломления (отражения), как показано на Рисунок 2.5.

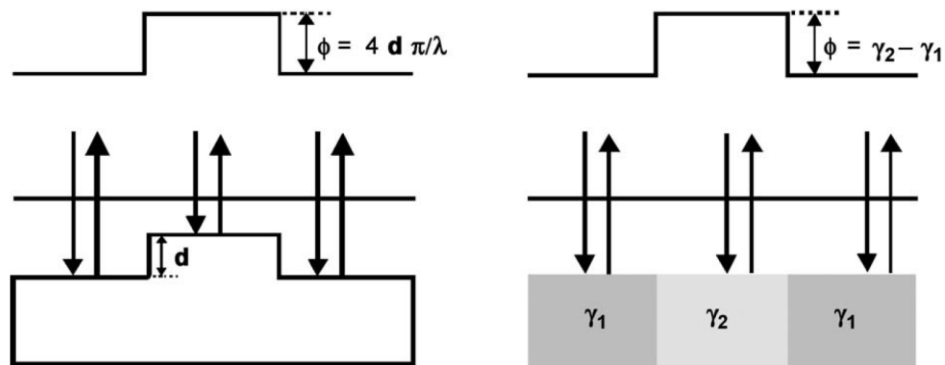


Рисунок 2.5. Деформация волнового фронта при отражении от геометрической или оптической неоднородности поверхности.

Отражение двух волн, разделённых малым поперечным расстоянием s , создаёт интерференционную картину, контрастность которой определяется показателями преломления (отражения) структуры поверхности и рельефом. Смещение s лучей происходит в плоскости, перпендикулярной главной оптической оси второго компонента призмы Номарского. При изменении направления смещения s , показатели преломления для каждого из лучей также меняются, что влияет на изображение поверхности. Таким образом, метод С-DIC позволяет получать высококонтрастные изображения поверхностей даже при

незначительных изменениях рельефа и выявлять анизотропию показателей преломления исследуемых структур. Пример оптических фотографий в режиме С-DIC, на которых наблюдается различная интенсивность изображения кристаллических пленок при повороте призмы Номарского приведена на Рисунок 2.6.

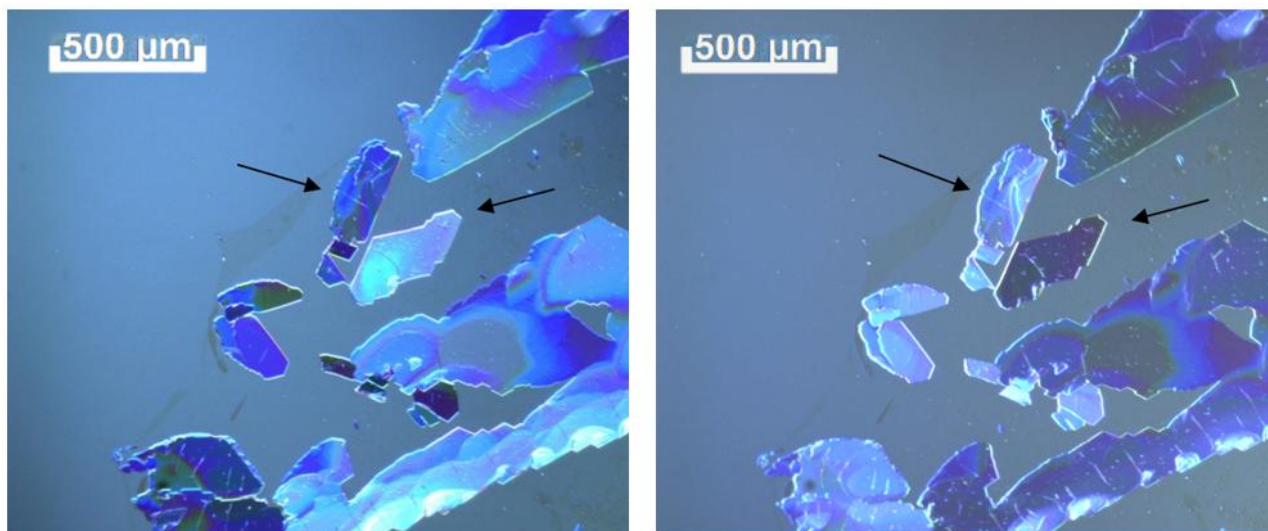


Рисунок 2.6. Оптические микроизображения двумерных кристаллических пленок DD-PTTP (Рисунок 3.1) при разном положении призмы Номарского. Черными стрелками указана область, на которой хорошо заметно изменение контраста доменов слева и справа.

2.4. Атомно-силовая микроскопия

Для исследования морфологии поверхности и определения толщины двумерной пленки применяли атомно-силовой микроскоп (АСМ) NTEGRA SPECTRA, работающий в полуконтактном режиме. Использовались зонды XSC11 MikroMasch с радиусом кривизны острия 20 нм, резонансными частотами 250–465 кГц и жёсткостью 17–90 Н/м. Чтобы измерить толщину двумерной пленки находили область границы пленки с помощью оптического микроскопа, после чего сканировали область границы пленки и подложки. Пример получившейся ступеньки приведен на Рисунок 2.7.

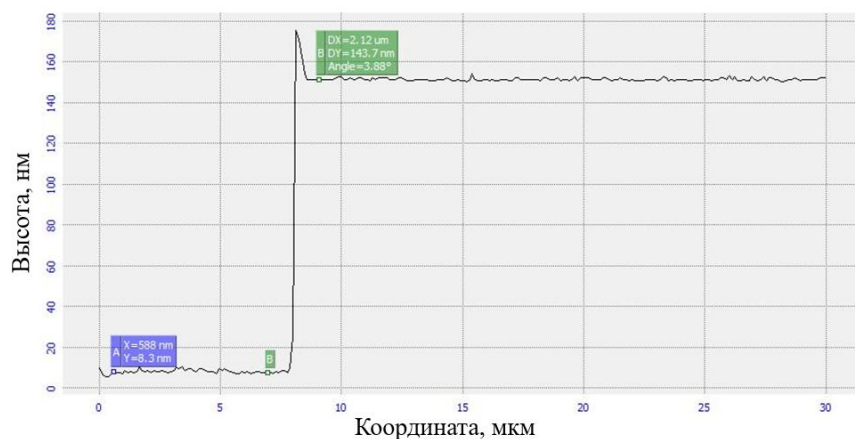


Рисунок 2.7. Пример определения толщины пленки по профилю границы пленка/подложка для олигомера DD-P-BTBT (Рисунок 4.1).

2.5. Нанесение верхних электродов жидкофазным методом

В рамках исследования были созданы ОПТ с нижним затвором и верхними электродами, которые наносили на кристаллы с использованием метода плоттерной микропечати на устройстве GIX Microplotter Desktop (SonoPlot). Микроплоттер управляется через ПК и состоит из камеры, системы позиционирования, ультразвукового дозатора и системы обратной связи. Дозатор включает пьезоэлемент и полую стеклянную иглу (Рисунок 2.8).

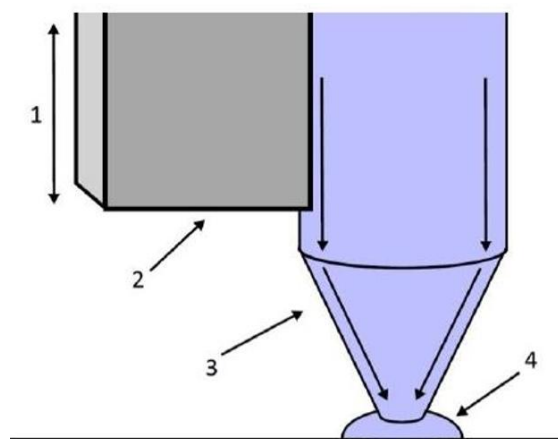


Рисунок 2.8. Схема пьезоэлектрического дозатора: 1 – ультразвуковые колебания, 2 – пьезоэлектрик, 3 – полая стеклянная игла, 4 – капля жидкости. Стрелками показано направление движения жидкости к игле.

Микроплоттер способен наносить жидкость объемом от 1,8 пл. Когда игла приближается к поверхности, образуется мениск жидкости между капилляром и поверхностью. Перемещая капилляр с помощью системы позиционирования микроплоттера, наносили электроды ОПТ.

Во время роста плёнок поверхность диэлектрического слоя кремниевой подложки может покрываться остатками раствора, что приводит к повышению электропроводности поверхностного слоя подложки и увеличению токов утечки ОПТ. Чтобы уменьшить токи утечки канал ОПТ процарапывали. Царапины наносятся специальным щупом или пинцетом. Пример получившегося ОПТ приведен на Рисунок 2.9.

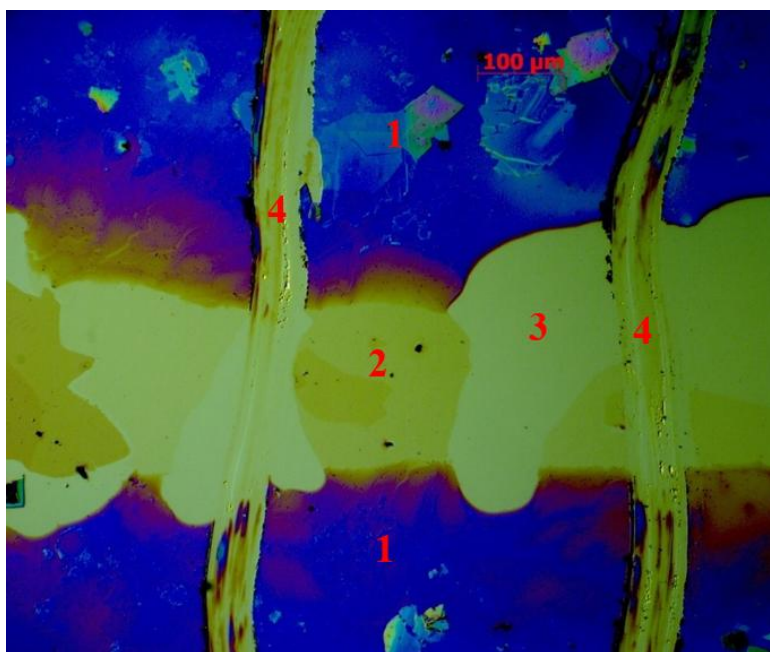


Рисунок 2.9. Пример оптического изображения ОПТ, изготовленного жидкофазным методом. 1. – верхние электроды из ПЭДОТ:ПСС, 2 – двумерная пленка полупроводника DH-P-TTA (Рисунок 4.1), 3 – поверхность кремниевой подложки, 4 – царапины.

2.6. Создание светотранзисторов на основе вакуумно-напыленных пленок сопряженных олигомеров

Для нанесения тонких плёнок исследуемых олигомеров для ОСТ

применяли метод вакуумного термического напыления. Нанесение проводили с использованием высоковакуумной камеры Univex 300, Leybold, которая была совмещена с перчаточным боксом с инертной атмосферой ($H_2O < 0.1 \text{ млн}^{-1}$, $O_2 < 5 \text{ млн}^{-1}$). Исходный материал помещался в виалу, которая была обмотана вольфрамовой проволокой, по которой пропускался электрический ток. При нагреве виалы в высоком вакууме вещество сублимируется, в результате чего равномерно покрывает все поверхности, которые находятся вне области геометрической тени. Схема установки представлена на Рисунок 2.10.

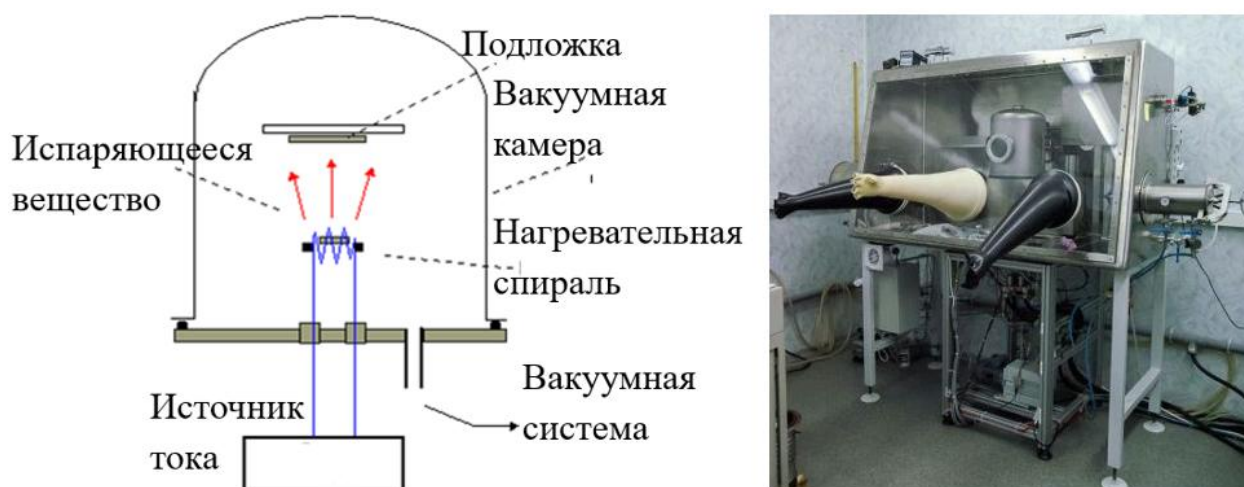


Рисунок 2.10. Схема установки для вакуумного термического напыления (слева) и фотография установки (справа).

Метод термического напыления применяли для нанесения металлических электродов (серебряных, алюминиевых, кальциевых), а также для оксида молибдена, карбоната цезия и фторида цезия на подложку. Однако в этом случае вещество находилось на вольфрамовых полосках (лодочках), которые нагревались значительно сильнее, чтобы началась сублимация вещества. Для селективного покрытия поверхности подложки использовались теневые маски разных форм, которые определяли форму и геометрические параметры каналов транзисторов¹⁰⁹. Схема процесса напыления и пример золотых электродов, нанесённых на кремниевую подложку, представлены на Рисунок 2.11.

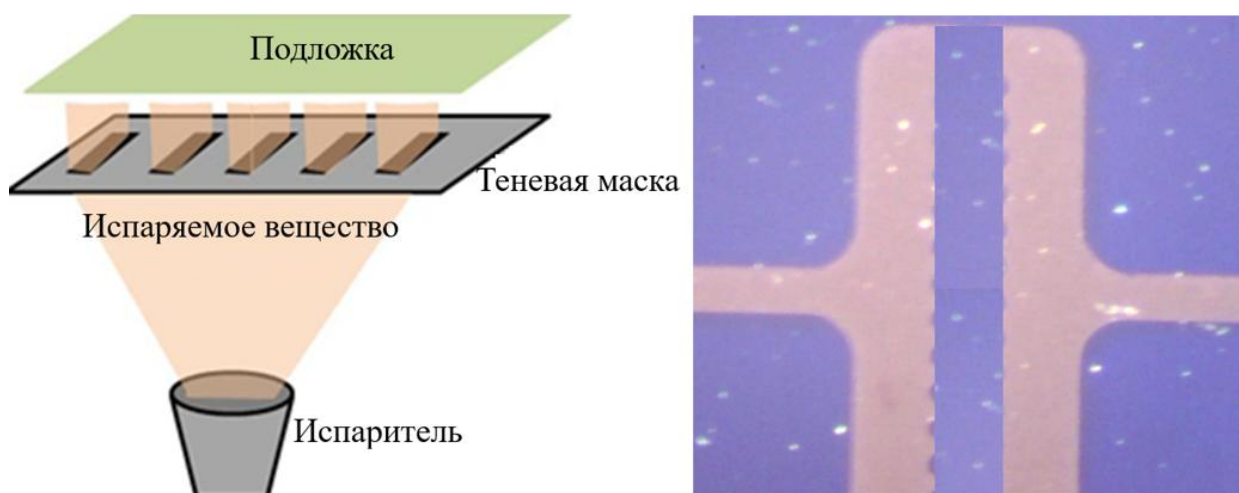


Рисунок 2.11. Схема термического напыления металлов через теневые маски (слева) и пример золотых электродов, напыленных через паттернированную маску Osilla с шириной канала ОПТ 50 мкм (справа).

На Рисунок 2.12 схематически показаны схемы ОСТ и их фотография в оптическом микроскопе, которые изготавливали в данной работе в Главах 3-4.

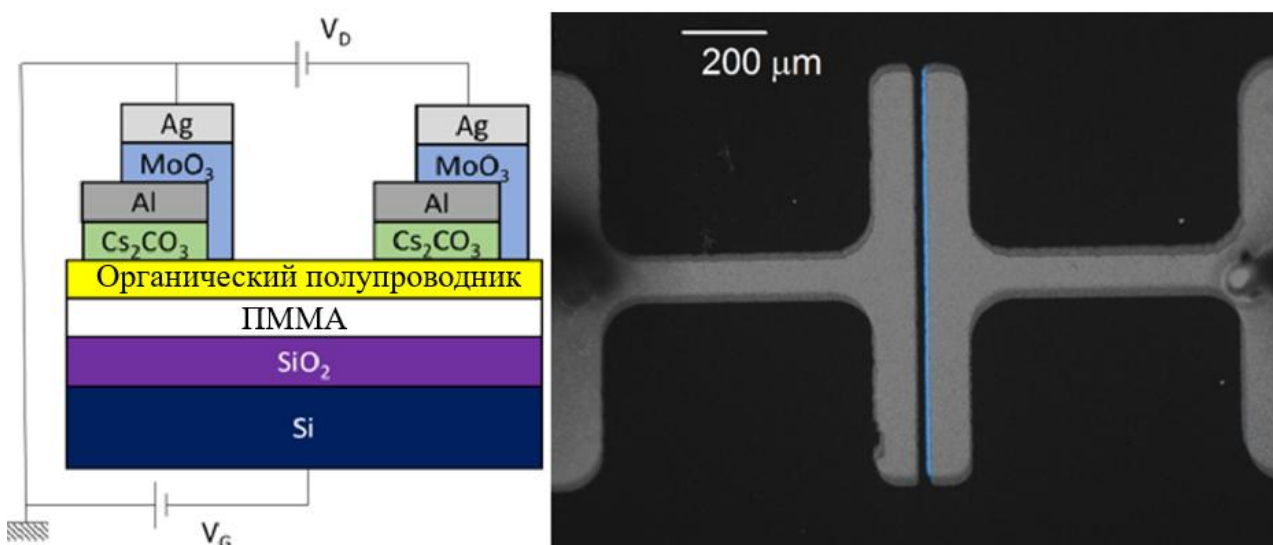


Рисунок 2.12. Схема ОСТ, используемых в Главах 3-4 (слева), оптическое изображение работающего ОСТ (справа). На правом электроде видна ЭЛ.

ОСТ готовили на кремниевых подложках, покрытых слоем оксида кремния толщиной 200 нм, которые очищались по процедуре, описанной разделе 2.2. Пластины покрывали тонкой пленкой ПММА методом вращающейся подложки в инертной атмосфере, чтобы исключить влияние зарядовых ловушек на оксиде

кремния^{64, 110}. Плёнку ПММА отжигали в инертной атмосфере при температуре 70 °С градусов Цельсия на протяжении 12 часов для удаления остатков растворителя. Перед нанесением пленку отжигали в течение 2 часов при температуре 110 °С. Толщину слоя ПММА определяли методом АСМ, и она составляла примерно 50 нм.

Для создания вакуумно-напыленных плёнок сопряжённых олигомеров их порошки загружали в спиральный вольфрамовый нагреватель с кварцевой пробиркой внутри. Путем подачи силы тока 3-6 А пробирка нагревалась, и порошки начинали сублимироваться. Толщину напыляемой плёнки сопряжённых олигомеров измеряли кварцевым датчиком толщины в вакуумной камере, и она достигала примерно 50 нм. Подача испаряемого вещества прекращалась с помощью механической заслонки после достижения нужной толщины плёнки в процессе напыления. Для изучения морфологии полученных плёнок применяли метод АСМ.

После нанесения пленки ТФСО напыляли верхние электроды. В качестве стока и истока использовали ассиметричные электроды (как показано на схеме на Рисунок 2.12). Дырочно-инжектирующий электрод состоял из слоя серебра толщиной в 50 нм и подслоя оксида молибдена (MoO_3) толщиной в 10 нм¹⁰⁵. Электрон-инжектирующий электрод состоял из слоя алюминия или кальция толщиной в 100 нм и подслоя карбоната цезия (Cs_2CO_3) толщиной 4 нм⁹. Нанесение верхних электродов проводилось методом термического напыления с использованием теневых масок по алгоритму, описанному в разделе 2.6 Главы 2.

2.7. Измерение электрических характеристик транзисторов

Для измерения электрических свойств ОПТ применялся двухканальный прецизионный источник-измеритель Keithley 2636А. Чтобы измерить вольтамперные характеристики образцов, использовался измерительный стенд, позволяющий работать с образцами и щупами измерительного устройства внутри перчаточного бокса с инертной атмосферой. Схема установки

представлена на Рисунок 2.13.

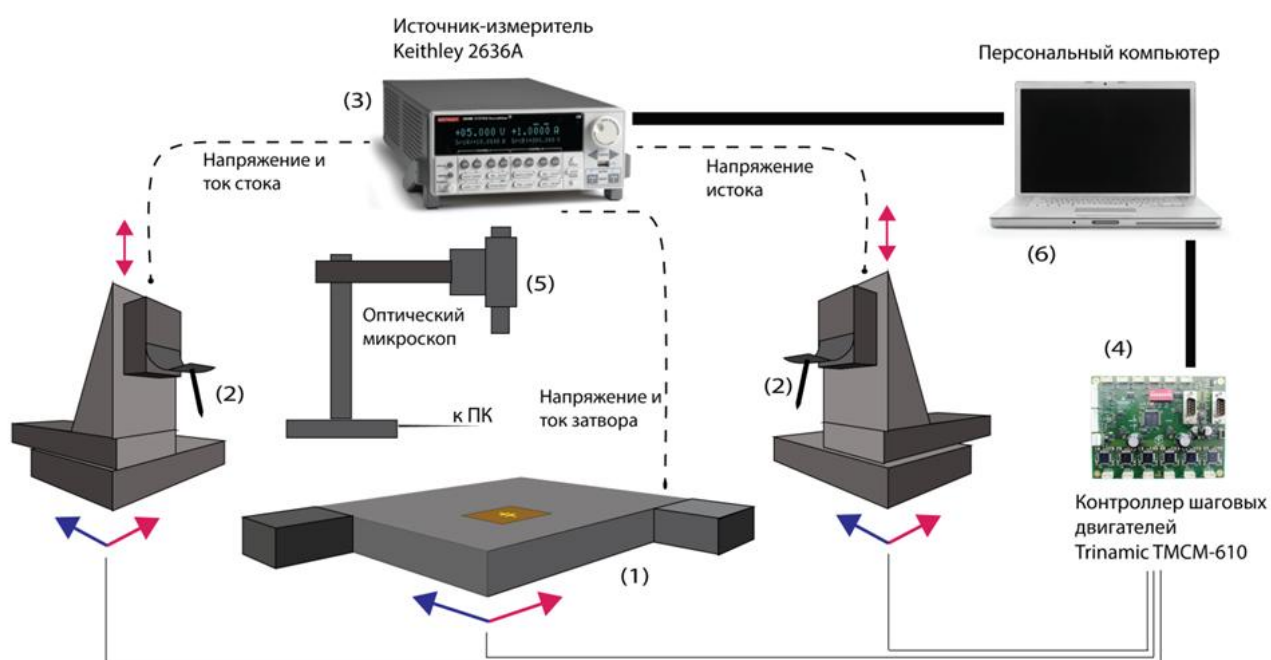


Рисунок 2.13. Схема измерительного стенда «зондовая станция», помещенной в перчаточный бокс с инертной атмосферой.

Образец размещали на платформе-держателе (1), которая перемещается с помощью 2-х шаговых двигателей. Движения платформы перпендикулярны друг другу в плоскости образца. Диапазон перемещения держателя составляет 10 сантиметров, что позволяет разместить на платформе несколько образцов одновременно. Два зонда (2) обеспечивают электрический контакт с электродами стока и истока и могут перемещаться в трёх перпендикулярных направлениях. Движение в плоскости образца осуществляется с помощью микрометрических винтов, а вертикальное движение автоматизировано с помощью шагового двигателя.

Прибор Keithley 2636A (3) способен подавать напряжение на электроды в диапазоне ± 200 В и измерять токи стока и затвора с точностью до 1 пикоампера. Управление всеми шаговыми двигателями осуществляется контроллером Trinamic TMC6110 (4). Визуальный контроль позиционирования микрощупов осуществляли с помощью оптического цифрового микроскопа (5). Всё

измерительное и позиционное оборудование управляется приложением для персонального компьютера (6).

Определение погрешностей измерений. Основной вклад в погрешность измерений параметров ОПТ, получаемых жидкофазным методом, вносила погрешность измерения ширины и длины канала, из-за различных геометрических размеров двумерных пленок. ОПТ с различной длиной и шириной канала показано на Рисунок 2.9. В работе находили максимальную и минимальную длину и ширину канала транзистора, а их среднее значение и погрешность оценивали из следующих формул:

$$L = \frac{L_{max} + L_{min}}{2} \quad (2.1)$$

$$W = \frac{W_{max} + W_{min}}{2} \quad (2.2)$$

$$\delta L = \frac{L_{max} - L_{min}}{2} \quad (2.3)$$

$$\delta W = \frac{W_{max} - W_{min}}{2} \quad (2.4)$$

где L_{max} и W_{max} – максимальная длина и ширина канала, L_{min} и W_{min} – минимальная длина и ширина канала, δL и δW – погрешность измерений длины и ширина канала.

ГЛАВА 3. Электрические характеристики транзисторов на основе линейно-сопряженных тиофен-фениленовых соолигомеров

3.1. Рост и исследование двумерных пленок

В рамках этой Главы исследованы полупроводниковые свойства тиофен-фениленовых соолигомеров DD-PTTP, DD-PTPTP (Рисунок 3.1), состоящих из децильного заместителя (сокращенно обозначенного DD) и комбинации тиофенов (обозначенных Т) и фениленов (обозначенных Р). Для сравнения приведены исследования для тиофенового соолигомера, состоящего из пяти тиофенов DD-5Т (Рисунок 3.1). Длинные алкильные заместители позволяют олигомерам самоорганизовываться в упорядоченные структуры⁴¹. Расчетная длина этих молекул приблизительно равна 4 нм^{18, 105}. Все олигомеры имеют высокую дырочную проводимость для данного класса соединений^{41, 105}. Квантовый выход люминесценции в растворе для олигомеров DD-PTTP и DD-PTPTP равен 17% и 78%¹⁰⁵ соответственно, что дает предпосылки к созданию ОСТ на основе этих соединений.

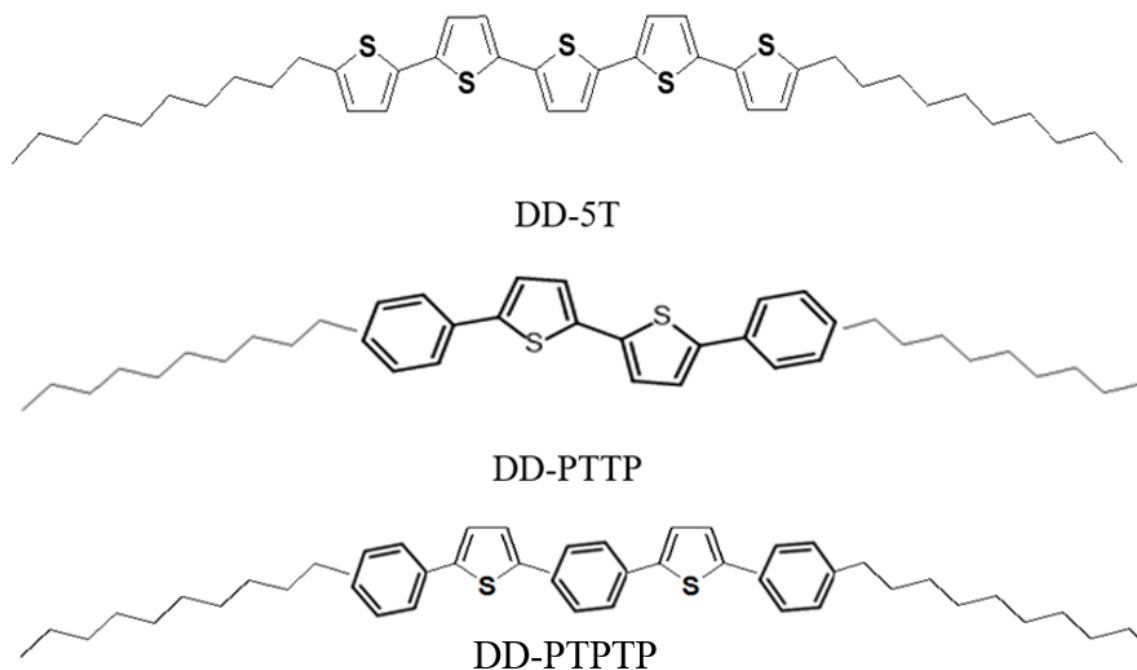


Рисунок 3.1. Используемые в Главе 3 линейно-сопряженные тиофен-фениленовые соолигомеры.

В работе исследовались закономерности роста, свойства пленок, получаемые при различных концентрациях раствора.

В результате были определены наилучшие параметры роста двумерных пленок разной площади и толщины. Ниже будут описаны наиболее важные результаты эксперимента.

Сначала рассмотрим основные параметры, которые не менялись при проведении эксперимента. В качестве растворителя использовался о-ДХБ. Его температура кипения равна 181°C, что позволяет выращивать двумерные пленки высокой степени кристалличности при комнатной температуре, так как растворитель испаряется довольно медленно. Раствор объемом 50 мл наносили методом вращающейся подложки, время вращения подложки равно 30 секундам, скорость составляла 600 об/мин. Эти параметры установлены исходя из того, что раствор должен полностью покрывать поверхность подложки. Нанесение раствора также проводилось методом полива, в котором на покоящуюся подложку наносился раствор объемом в 5 мл. После этого в обоих случаях образцы помещались в закрытую чашку Петри на 4 часа.

Обычно в результате роста получают двумерные пленки, в том числе и монослойные структуры. При варьировании параметров роста можно получать пленки различной толщины и необходимых латеральных размеров.

Рост пленок на основе DD-5T

Рост пленок проводили при концентрациях от 0,1 до 1,2 г/л методом вращающейся подложки и полива. Двумерные пленки обычно наблюдались в разных частях подложки при использовании метода вращающейся подложки и ближе к краю капли в методе полива. Линейные размеры таких структур колеблются от 50 до 800 мкм, при этом наиболее крупные латеральные размеры двумерных пленок получались при использовании метода полива. Характерные фотографии двумерных пленок представлены на Рисунок 3.2.

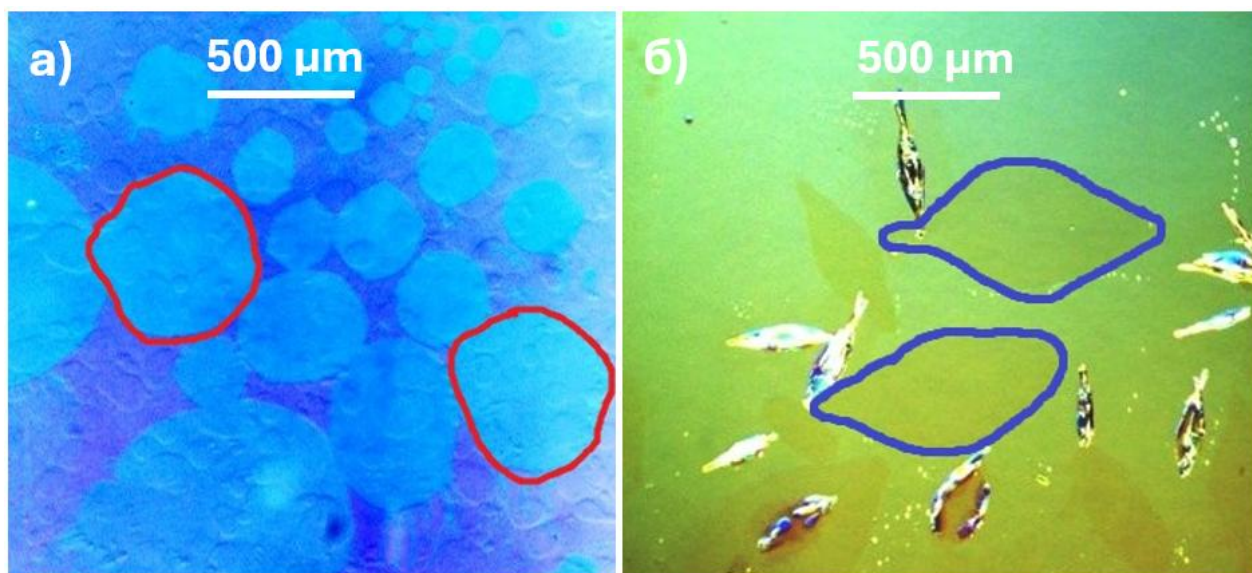


Рисунок 3.2. Двумерные пленки DD-5T на кремниевой подложке, выращенные из раствора о-ДХБ с концентрацией 0,13г/л: а) метод вращающейся подложки, $v=600$ об/мин б) метод полива. Красным и синим цветом выделены пленки олигомера.

Механизм роста пленок. Из полученных в работе данных, можно предположить каким образом происходит рост двумерных пленок данного вещества. Наиболее вероятный механизм роста для двумерных кристаллических пленок большого размера на границе раздела газ–раствор показан на Рисунок 3.3. Испарение растворителя с поверхности капли увеличивает локальную концентрацию в приповерхностном слое и охлаждает его. Это создает благоприятные условия для двумерной кристаллизации на границе раздела газ-раствор. Скорость испарения растворителя выше вблизи линии контакта капли раствора с подложкой, из-за более высокого радиуса кривизны капли. Поэтому пересыщение и последующее зародышеобразование наиболее вероятны вблизи тройной границы раздела (газ-раствор-твердое тело). За зародышеобразованием следует двумерная кристаллизация на границе раздела газ-раствор. Постоянное движение линии контакта благоприятно для предотвращения множественного зародышеобразования и кристаллизации на ней. По мере сокращения области раствора двумерные монокристаллы осаждаются на поверхности подложки.

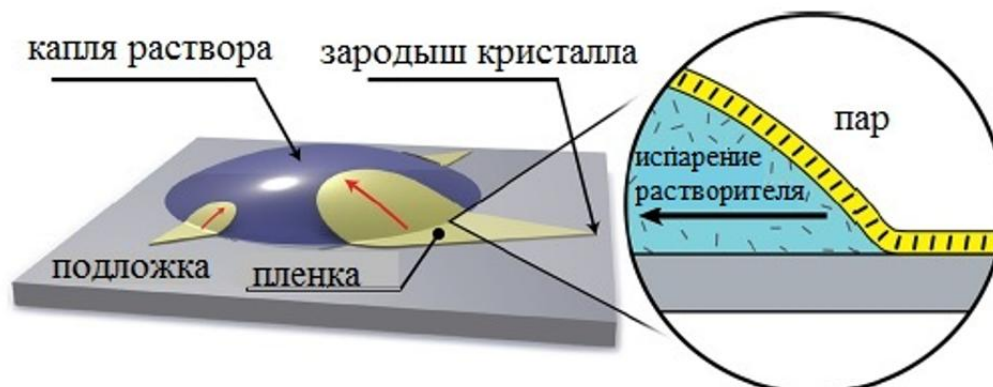


Рисунок 3.3. Иллюстрация механизма роста для двумерных кристаллических пленок большого размера на границе раздела газ–раствор¹⁸.

Измерения толщины пленок. Были проведены измерения на АСМ по определению толщины пленок. В результате толщина самой тонкой одиночной пленки оказалась равной 3,5 нм, что примерно соответствует длине молекулы¹⁸ (Рисунок 3.4). Полученные пленки являются молекулярно-гладкими, со среднеквадратичной шероховатостью порядка 0,3 нм, что не превышает шероховатость кремниевой подложки.

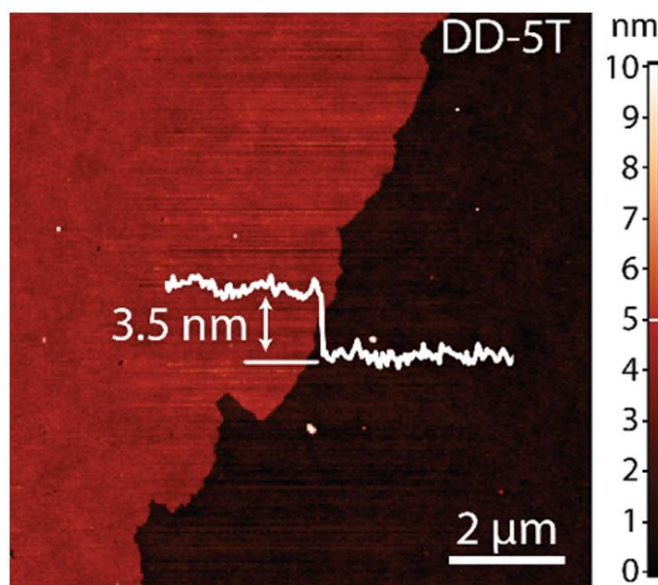


Рисунок 3.4. а) АСМ изображение пленки DD-5Т. На рисунке показан график, соответствующий профилю высоты.

Свидетельства кристалличности пленок.

1. На оптических фотографиях двумерных пленок наблюдаются отдельные домены, которые имеют четкую огранку, что свидетельствует об их кристалличности (Рисунок 3.5)

2. На фотографиях (Рисунок 3.5) показан один и тот же участок образца с кристаллами DD-5T, полученных при различных угловых положениях призмы Номарского. На приведенных фотографиях наблюдаем разный контраст изображения доменов, что указывает на анизотропию показателя преломления пленки. Однако, в пределах одной пленки контраст изображения остаётся постоянным, что свидетельствует о ее однородности. Таким образом, полученные пленки являются монодоменными.

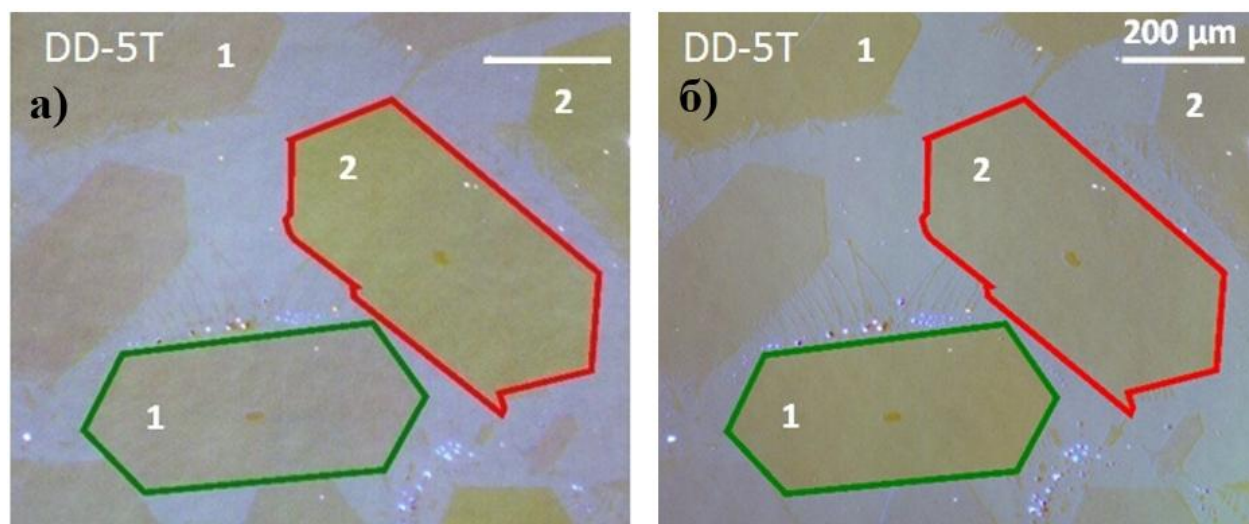


Рисунок 3.5. а,б Кристаллы DD-5T на кремниевой подложке, фотографии получены при разном положении призмы Номарского. Цифрами 1 и 2 показаны кристаллические домены, обладающие одинаковым контрастом.

В работе ¹⁸ были приведены данные рентгеновской дифракции, которые подтверждают кристалличность пленок на основе DD-5T.

Рост пленок на основе DD-PTTP

Рост пленок проводили при концентрациях от 0,032 до 1,8 г/л методом вращающейся подложки и полива. При варьировании концентрации раствора

получались пленки с разными латеральными размерами. Двумерные пленки получались методом вращающейся подложки, они располагались по всей подложке, причем не было характерных областей, где вырастали только малослойные пленки. Степень заполнения подложки малослойными пленками достигала максимального значения при концентрации 0,23 г/л. При уменьшении концентрации раствора продолжали вырастать малослойные пленки наряду с монослойными. Латеральные размеры таких пленок были в пределах от 40 до 600 мкм. Характерные фотографии области подложки с высокой степенью заполнения двумерными пленками представлена на Рисунок 3.6а. При увеличении концентрации степень заполнения пленок увеличивалась. При концентрации $c=0,7$ г/л и выше доминируют более толстые пленки, что визуально заметно на Рисунок 3.6б по более яркому контрасту между пленкой и подложкой. Латеральные размеры таких пленок колеблются от 80 мкм до 1 мм.

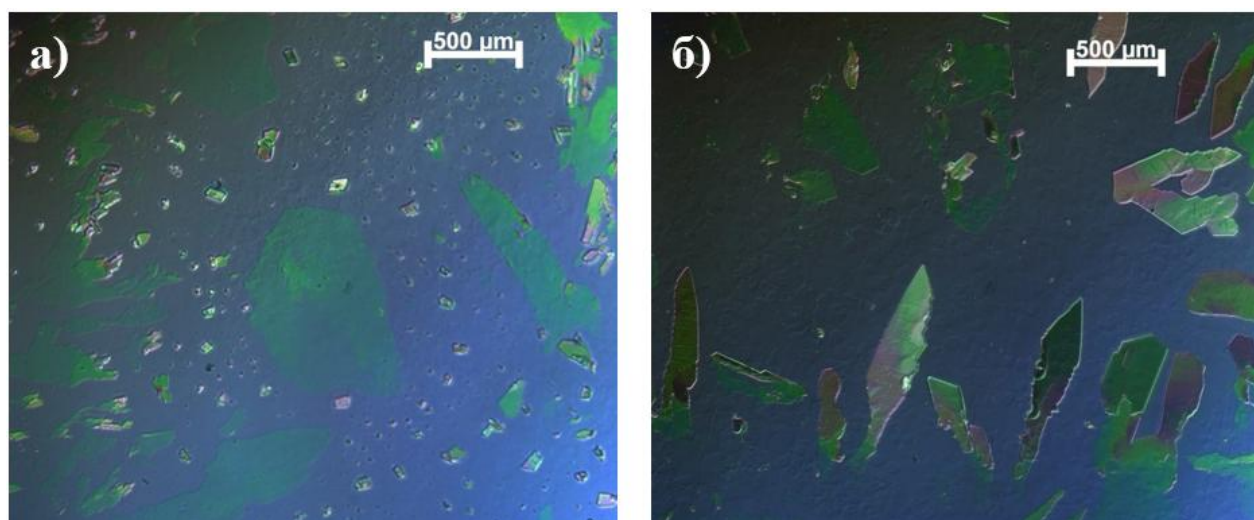


Рисунок 3.6. Пленки DD-PTTP на кремниевой подложке, полученные методом вращающейся подложки, при скорости вращения 600 об/мин. на кремниевой подложке: а) 0,23 г/л б) 0,7г/л.

Измерения толщины пленок. Толщина наиболее тонкой пленки оказалась равной 3,5 нм, что примерно соответствует расчетной длине молекулы в 4,1 нм¹⁰⁵ (Рисунок 3.7а). Полученные пленки являются молекулярно-гладкими, со среднеквадратичной шероховатостью порядка 0,4 нм. На Рисунок 3.7б

представлена АСМ карта малослойной пленки, толщиной 18 нм (состоит из 4-5 молекулярных слоев), на которой видна дополнительная ступенька толщиной около 4 нм, которая соответствует монослою олигомера.

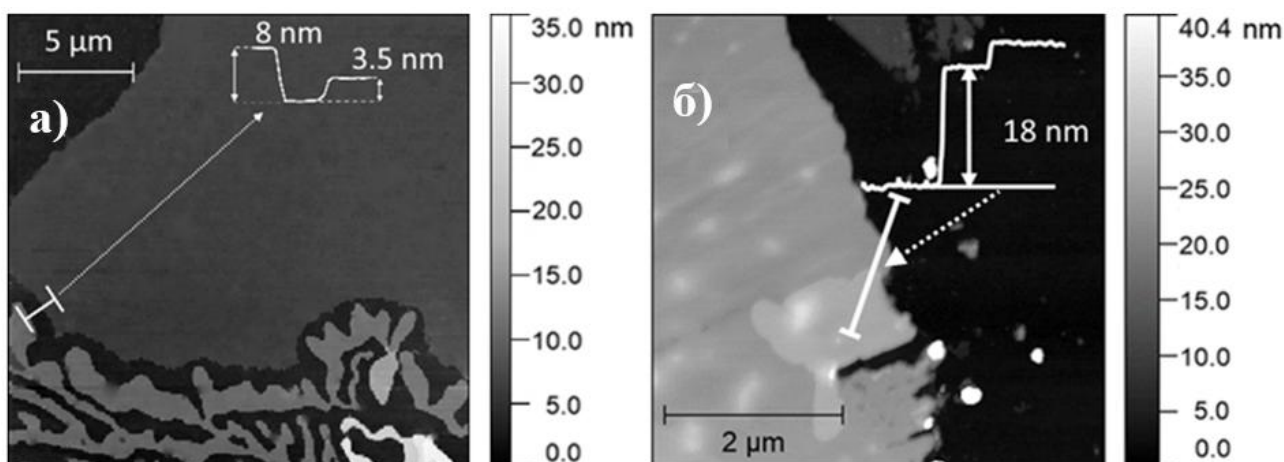


Рисунок 3.7. АСМ карта двумерных пленок DD-РТТР. а) монослойная пленка, б) малослойная пленка.

Свидетельство кристалличности пленок.

1. На фотографиях пленки DD-РТТР наблюдаются отдельные домены, которые имеют четкую огранку, что свидетельствует об их кристалличности (Рисунок 3.8).

2. При повороте призмы Номарского, наблюдается изменение яркости и контраста разных доменов. Этот результат проявляется для двумерных пленок (Рисунок 3.8 а,б), что свидетельствует о наличии разных кристаллических доменов. Таким образом, полученные пленки являются монодоменными, что также указывает на их кристалличность.

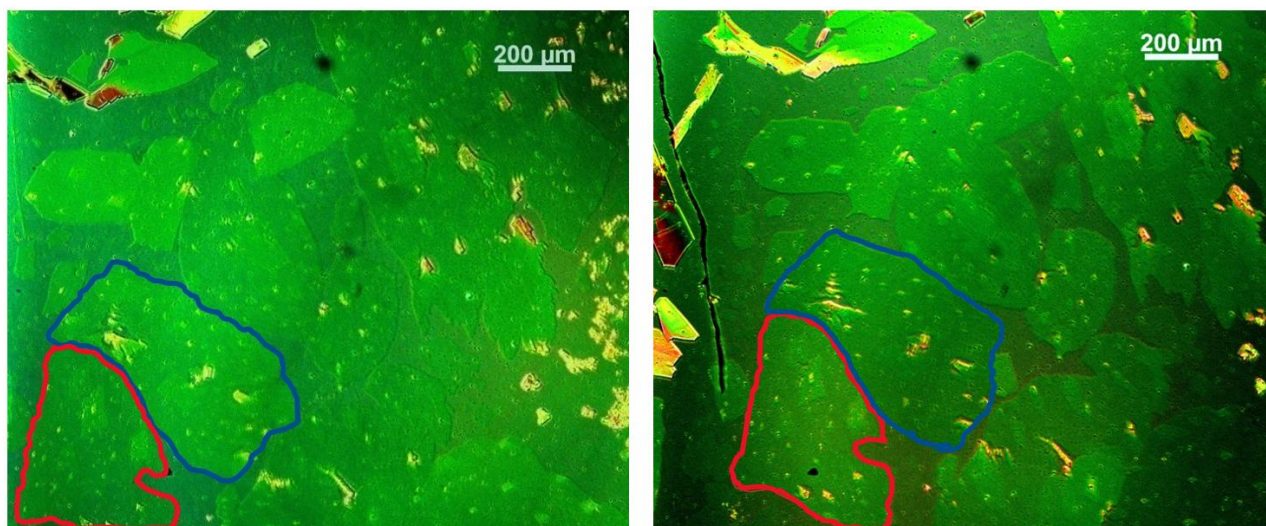


Рисунок 3.8. Двумерные пленки DD-PTTP на кремниевой подложке, фотографии получены при разном положении призмы Номарского. Синим и красным цветом выделены два домена, яркость которых меняется при повороте призмы Номарского.

Рост пленок на основе DD-PTTP

Рост пленок на основе DD-PTTP проводили при концентрациях от 0,04 до 0,8 г/л методом вращающейся подложки и полива. Изменение концентрации существенно влияло на результаты роста. Низкая растворимость олигомеров в о-ДХБ позволяет приготовить раствор с концентрацией не более 0,1 г/л. При больших концентрациях олигомер не растворяется полностью, что приводит к большому числу центров зародышеобразования, и следовательно, к росту пленок с малыми латеральными размерами (менее 50 мкм) и к большому количеству нерастворившегося олигомера на подложке (Рисунок 3.9 а). Поэтому большие по площади пленки получали при концентрациях менее 0,1 г/л. Двумерные пленки получали методом вращающейся подложки, пленки располагались лишь на небольшой части подложки. Наибольшее количество крупных двумерных пленок получали при концентрации 0,04 г/л (Рисунок 3.9 б). Линейные размеры таких пленок были от 40 до 700 мкм.

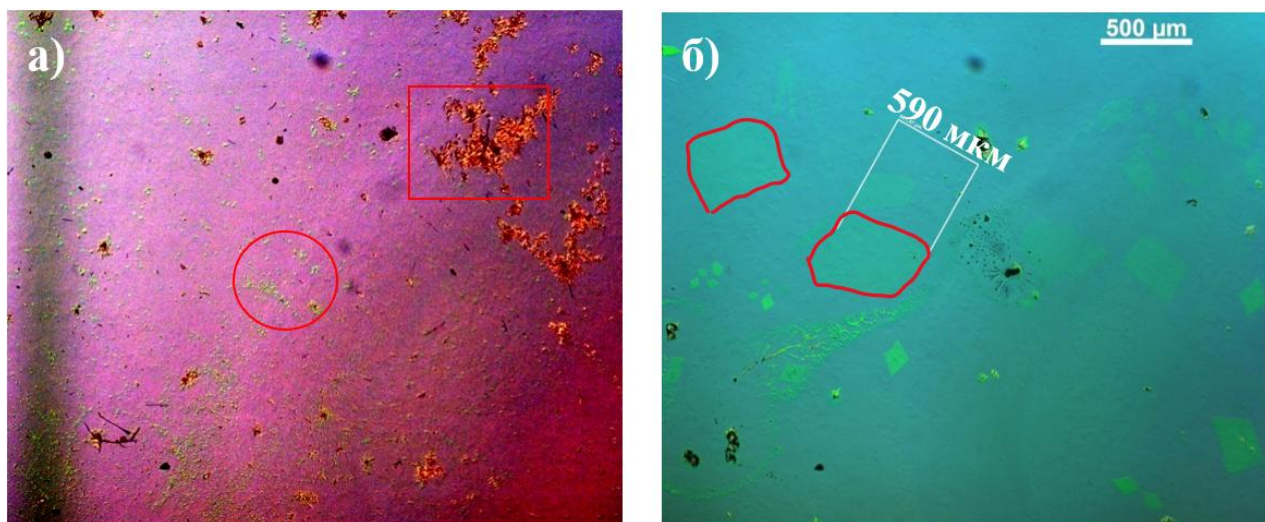


Рисунок 3.9. Пленки DD-PTTP на кремниевой подложке: а) 0,8 г/л в квадрате показано не растворившийся олигомер, а в круге выделены маленькие пленки зеленого цвета б) монослойные пленки (часть пленок выделена красным цветом), полученные при концентрации 0,04 г/л.

При концентрации порядка 0,1 г/л возрастает количество более толстых пленок, которые имеют ярко выраженную ромбическую огранку, а их латеральный размер существенно уменьшается до диапазона 20 – 150 мкм (Рисунок 3.10).

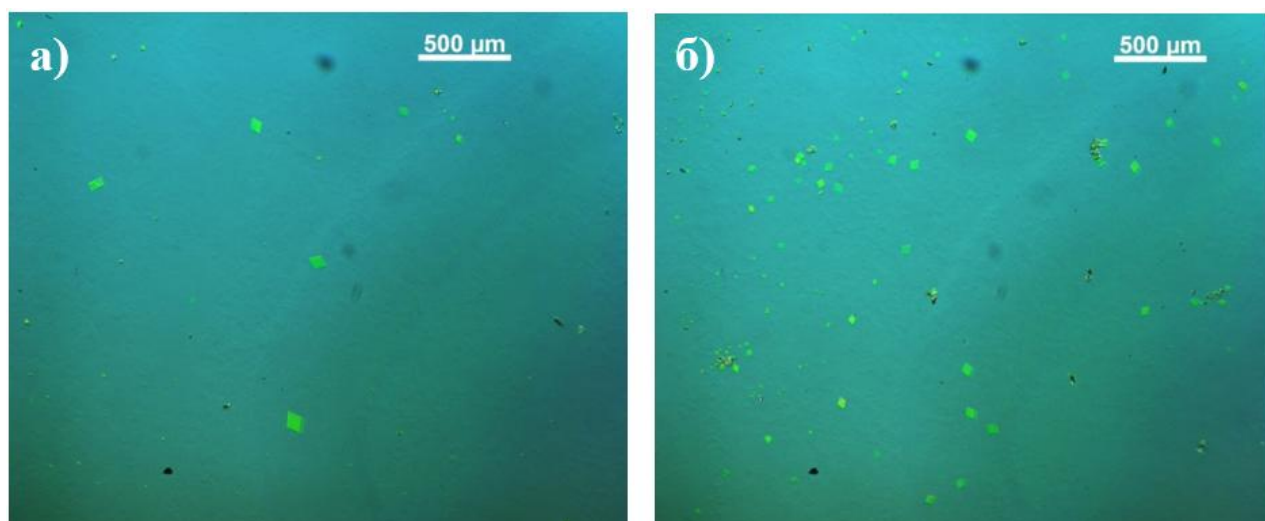


Рисунок 3.10. Ромбические пленки DD-PTTP: а) 0,07 г/л б) 0,12 г/л.

Измерения толщины пленок

В работе были проведены измерения на АСМ по определению толщины

пленок. В результате толщина одиночной монослойной пленки оказалась равной 3,1 нм (Рисунок 3.11), что близко к расчетной длине молекулы 4,53 нм¹⁰⁵ и может указывать на то, что молекулы расположены под углом к подложке. Полученные пленки являются молекулярно-гладкими со среднеквадратичной шероховатостью порядка 0,4 нм. На Рисунок 3.11б представлена АСМ карта двух малослойных пленок с ромбической огранкой, одна из которых имеет толщину 60 нм, а вторая - 118 нм.

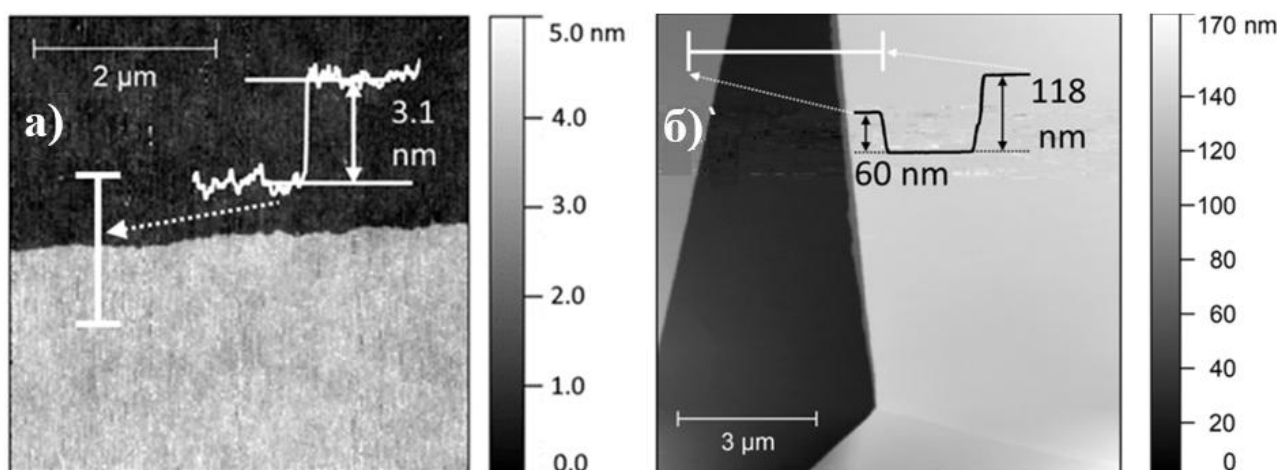


Рисунок 3.11. АСМ карта двумерных пленок DD-PTTP. а) монослойная пленка, б) малослойные пленки.

Свидетельство кристалличности пленок.

1. На фотографиях пленки DD-PTTP наблюдаются отдельные домены, которые имеют ромбическую огранку, что свидетельствует о их кристалличности (Рисунок 3.12).

2. При повороте призмы Номарского, наблюдается изменение контраста изображения. (Рисунок 3.12 а,б). Таким образом, полученные пленки являются монодоменными, что также является свидетельством о их кристалличности.

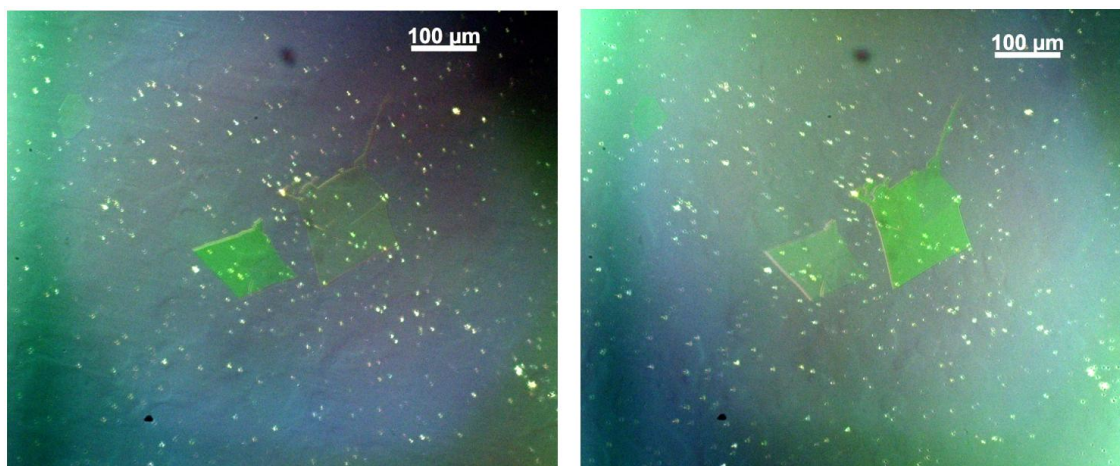


Рисунок 3.12. Пленки DD-PTTP, фотографии получены при разном положении призмы Номарского.

3.2. Электрические характеристики транзисторов

На основе двумерных пленок DD-5T, DD-PTTP, DD-PTTP были изготовлены ОПТ в геометрии с верхними контактами и нижним затвором. Характерные изображения устройств приведены на Рисунок 3.13.

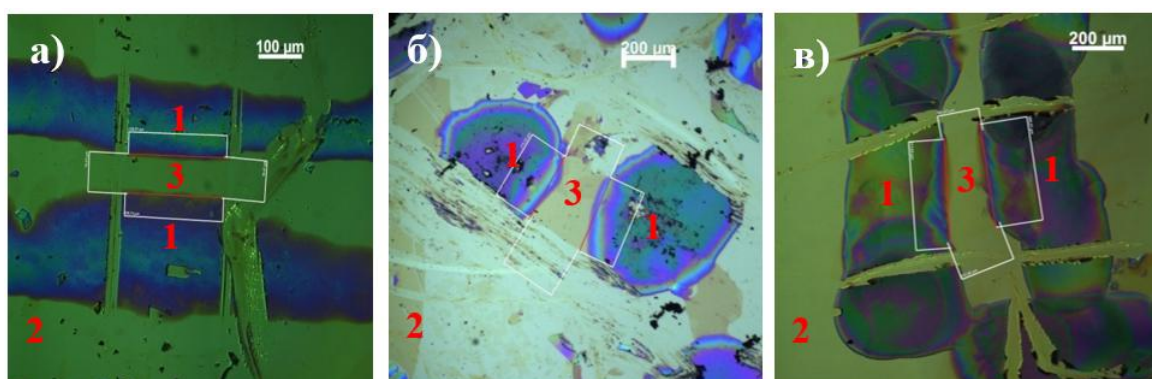


Рисунок 3.13. Фотографии транзисторов на кремниевой подложке на основе двумерных пленок тиофен содержащих олигомеров. 1- верхние электроды (сток и исток), 2 - кремниевая подложка, 3 - активный слой. а) DD-5T, б) DD-PTTP, в) DD-PTTP.

Для всех устройств были найдены основные параметры, такие как подвижность носителей заряда, пороговое напряжение и отношение тока включения к выключению. Были посчитаны параметры, характеризующие работу транзисторов: фактор надежности, максимальная плотность тока в канале

и максимальная мощность, выделяемая в канале.

Электрические характеристики ОПТ на основе DD-5T

В работе было изготовлено 6 образцов ОПТ на основе двумерных пленок DD-5T. Характерный пример выходных характеристик ОПТ на основе DD-5T приведён на Рисунок 3.14. Передаточные характеристики в линейном режиме продемонстрированы на Рисунок 3.15а, а на Рисунок 3.15б показаны характеристики ОПТ в режиме насыщения, где также построена зависимость квадратного корня тока от напряжения на затворе.

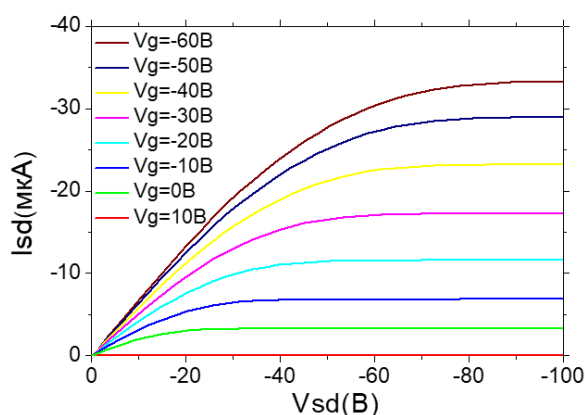


Рисунок 3.14. Выходные характеристики ОПТ на основе двумерной пленки DD-5T (Рисунок 3.13а).

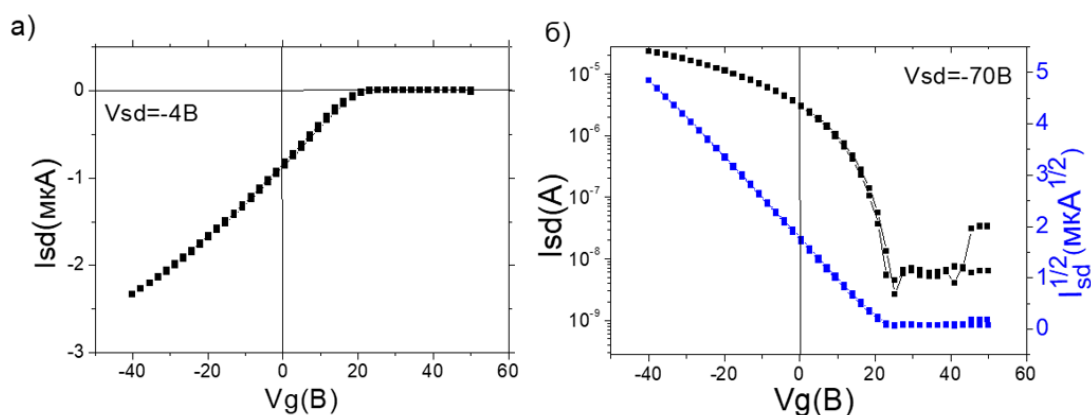


Рисунок 3.15. Передаточные характеристики ОПТ на основе двумерной пленки DD-5T (Рисунок 3.13а) а) линейный режим, б) режим насыщения.

Данное устройство демонстрирует дырочный транспорт с подвижностью носителей заряда в насыщенном режиме $0,25 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Пороговое напряжение и

соотношение токов во включенном и выключенном состоянии приведены в Таблице 3.2 (номер 3).

Полученные значения подвижности носителей заряда превышают ранее достигнутые значения в устройствах на основе объемных кристаллов¹¹¹. Аналогичные значения подвижности носителей заряда типичны и для других устройств на основе линейно-сопряженных олигомеров, изучаемых в данной работе, и превышают данные полученные в литературе для ряда похожих соединений^{112, 113}.

Данные для всех полученных устройств на основе двумерных пленок DD-5T приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1. Статистика по всем полученным транзисторам на основе DD-5T. L и W – длина и ширина канала, D – толщина слоя диэлектрика, C – поверхностная емкость диэлектрика, V_T – пороговое напряжение в насыщенном режиме, I_{on}/I_{off} – отношение максимального к минимальному току в транзисторе, μ_{lin} – подвижность носителей заряда в линейном режиме, μ_{sat} – подвижность носителей заряда в режиме насыщения.

Номер образца	$\frac{W}{L}$	D [нм]	C [нФ/см ²]	V_T [В]	I_{on}/I_{off}	μ_{lin} [см ² /Вс]	μ_{sat} [см ² /Вс]
1	1,9±0,2	200	17,3	7,8	240000	0,12±0,02	0,15±0,02
2	1,2±0,2	200	17,3	16,4	26000	0,19±0,02	0,19±0,02
3	2,9±0,2	200	17,3	22,8	4600	0,22±0,02	0,25±0,02
4	1,8±0,2	200	17,3	26,0	1900	0,19±0,02	0,17±0,02
5	1,6±0,2	200	17,3	15,0	30000	0,19±0,02	0,18±0,02
6	1,8±0,03	200	17,3	24,2	8000	0,29±0,06	0,31±0,06
Среднее значение ± стандартное отклонение						0.20±0.06	0.21±0.06
Наилучший результат						0,29±0,06	0,31±0,06

Небольшие отклонения подвижности носителей заряда от среднего значения говорят о хорошей воспроизводимости устройств с данными характеристиками на основе DD-5T.

Результаты расчета фактора надежности представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2. Фактор надежности для лучшего ОПТ на основе DD-5T.

$r_{lin}, \%$	$r_{sat}, \%$
82	96

Существенное отклонение фактора надежности от 100% в линейном режиме показывает, что характеристики нелинейные. Для наглядного представления нелинейности работы транзистора в линейном режиме построим график зависимости подвижности носителей зарядов от напряжения на затворе (Рисунок 3.16). В идеально работающем транзисторе подвижность зарядов должна быть постоянной при изменении напряжения на затворе. В нашем случае, в линейном режиме подвижность уменьшается при увеличении напряжения на затворе.

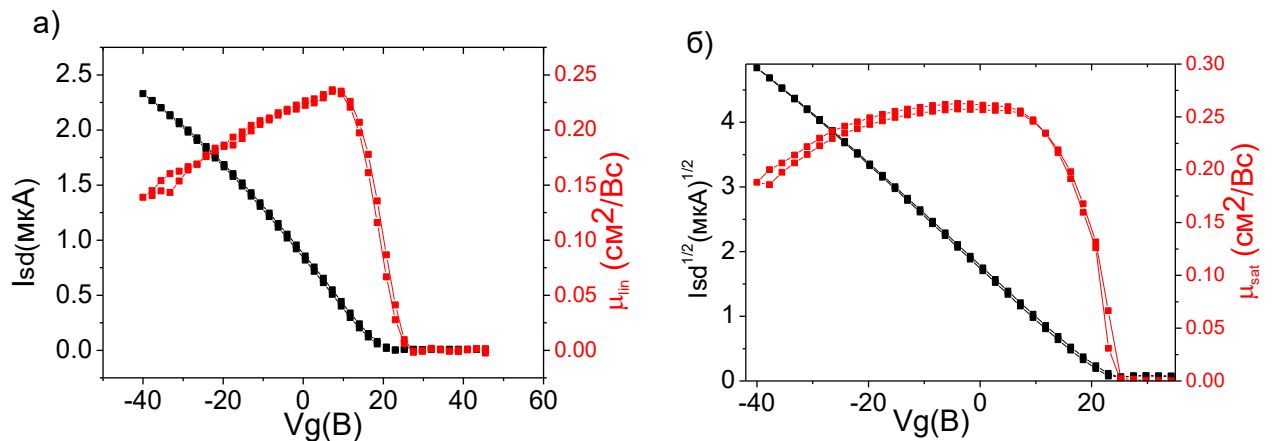


Рисунок 3.16. Передаточные характеристики ОПТ на основе двумерных пленок DD-5T и зависимость подвижности носителей заряда от напряжения на затворе: а) – линейный режим ($V_{sd}=-4V$), б) – режим насыщения ($V_{sd}=-70V$).

Этот результат можно объяснить наличием контактного сопротивления,

последовательно соединенного с полевым транзистором. Дополнительное сопротивление может быть связано с сопротивлением верхних контактов и инжекции носителей заряда в полупроводник. Также неидеальное поведение может быть связано с наличием поверхностного беспорядка в двумерной пленке¹¹⁴.

Изменение характеристик устройств с течением времени. Электрические характеристики ОПТ могут изменяться при длительном нахождении на воздухе. В этой работе показано, что данные устройства могут в течение нескольких месяцев находиться на воздухе без значительных изменений в электрических характеристиках. Для ОПТ на основе DD-5T показан график зависимости подвижности носителей заряда от времени нахождения на воздухе (Рисунок 3.17).

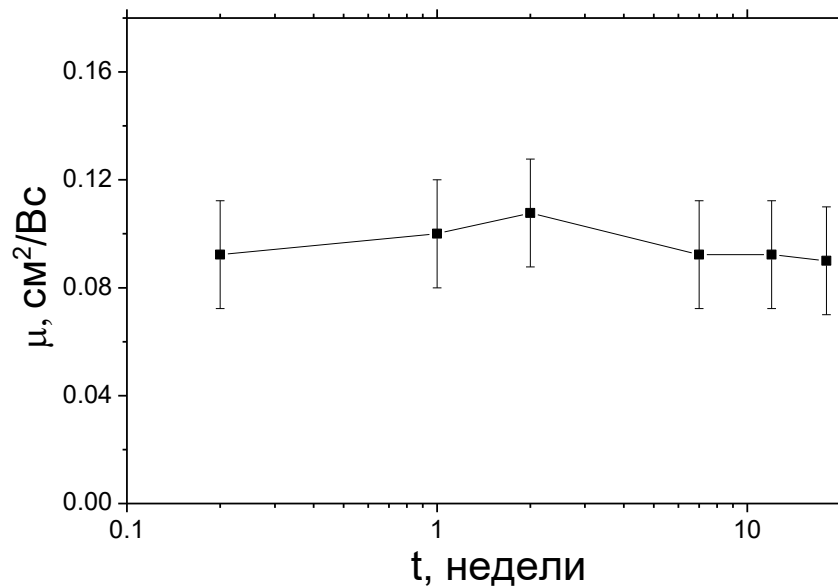


Рисунок 3.17. Значение подвижности носителей заряда в насыщенном режиме в зависимости от времени для ОПТ на основе DD-5T (Рисунок 3.13).

Данные результаты показывают, что дырочная подвижность в DD-5T устойчива к внешнему воздействию окружающей среды, что говорит о перспективности данного исследования.

Электрические характеристики ОПТ на основе DD-PTTP

В работе было изготовлено 4 транзистора на основе DD-РТТР. Пример выходных характеристик ОПТ на основе DD-РТТР приведён на Рисунок 3.18. Передаточные характеристики в линейном режиме продемонстрированы на Рисунок 3.19 а. Рисунок 3.19 б изображает передаточные характеристики ОПТ в насыщенном режиме, где также построена зависимость квадратного корня тока от напряжения на затворе.

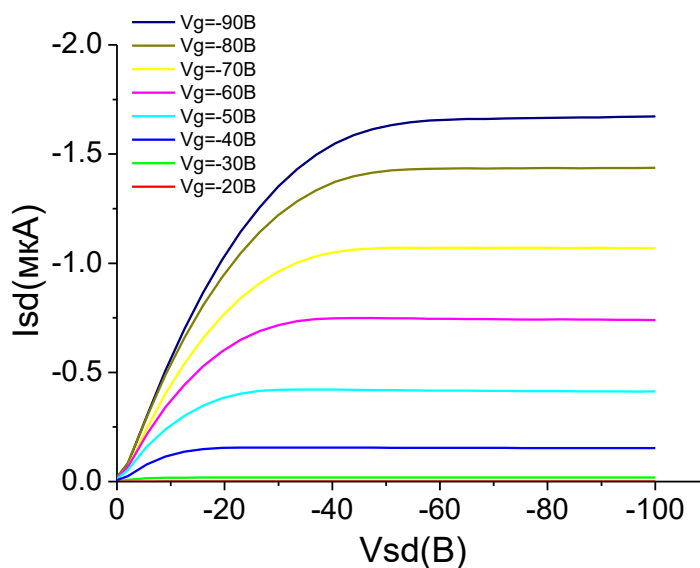


Рисунок 3.18. Выходные характеристики устройства ОПТ на основе двумерных пленок DD-РТТР, (Рисунок 3.13 б).

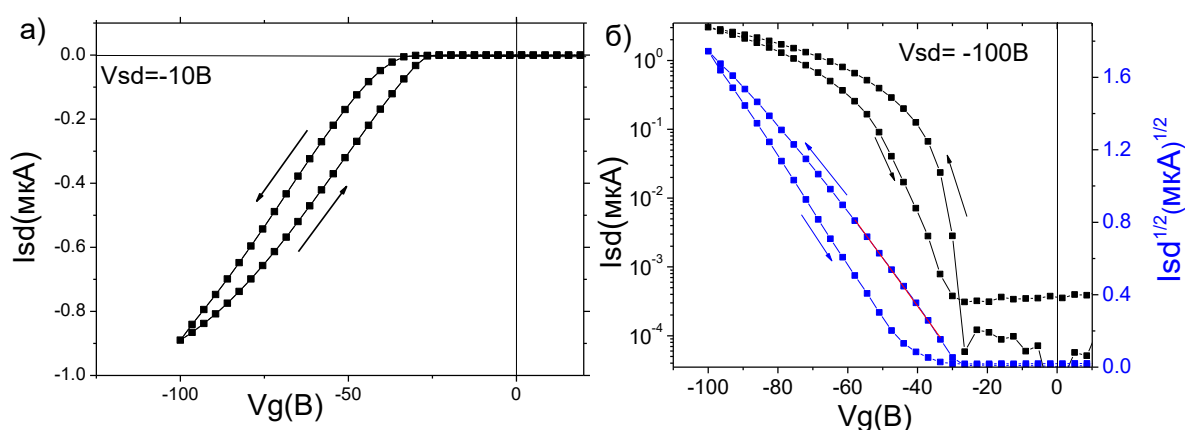


Рисунок 3.19. Передаточные характеристики ОПТ на основе двумерных пленок DD-РТТР, (Рисунок 3.13 б): а) линейный режим б) насыщенный режим.

ОПТ на основе DD-РТТР демонстрирует дырочный транспорт, на

выходных характеристиках четко прослеживаются линейный и насыщенный режим (Рисунок 3.18). Подвижность носителей заряда в устройствах в линейном и насыщенном режиме достигает 0,14 см²/Вс. Пороговое напряжение и соотношение токов во включенном и выключенном состоянии приведены в Таблице 3.4.

Данные для всех ОПТ на основе двумерных пленок DD-РТТР приведены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3. Статистика по всем ОПТ на основе двумерных пленок DD-РТТР.

Номер образца	$\frac{W}{L}$	D [нм]	C [нФ/см ²]	V _T [В]	I _{on} /I _{off}	$\mu_{lin} \pm 0,01$ [см ² /Вс]	$\mu_{sat} \pm 0,01$ [см ² /Вс]
1	0,82±0,07	200	17,3	-27,2	60000	0,14±0,01	0,14±0,01
2	0,71±0,09	200	17,3	-14,4	7500	0,09±0,01	0,09±0,01
3	1,12±0,12	200	17,3	-7,3	11000	0,11±0,01	0,12±0,01
4	0,68±0,09	200	17,3	-30,1	8500	0,12±0,01	0,12±0,01
Среднее значение ± стандартное отклонение						0,12±0,02	0,12±0,02
Наилучший результат						0,14±0,01	0,14±0,01

В работе был рассчитан фактор надежности, который представлен в Таблице 3.4.

Таблица 3.4. Фактор надежности для лучшего ОПТ на основе DD-РТТР.

$r_{lin}, \%$	$r_{sat}, \%$
46	33

Фактор надежности для линейного и насыщенного режима получился достаточно низким. Это объясняется большим отрицательным пороговым напряжением, и нелинейной характеристикой, что также видно из большого

гистерезиса на графике.

Изменение характеристик устройств с течением времени. Электрические характеристики транзисторов могут изменяться даже при длительном нахождении в аргоновой атмосфере. В этой работе показано, что данные устройства могут в течение нескольких месяцев находиться в аргоновой атмосфере без значительных изменений в электрических характеристиках. Для транзисторов на основе DD-PTTP показан график зависимости подвижности носителей заряда от времени нахождения в аргоновой атмосфере (Рисунок 3.20).

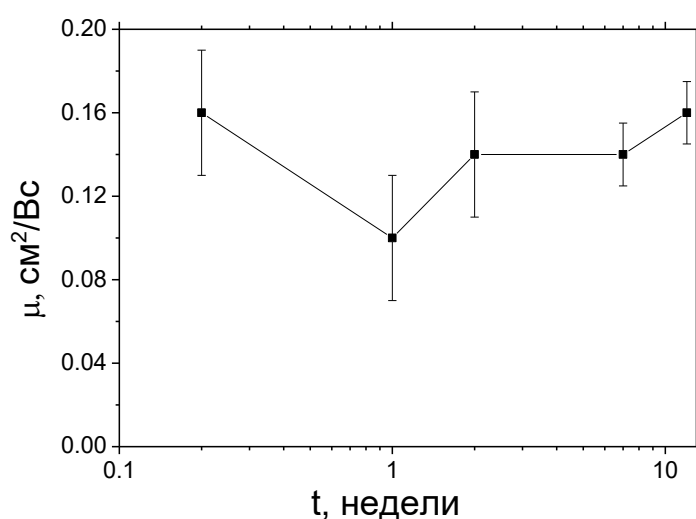


Рисунок 3.20. Значение подвижности носителей зарядов в насыщенном режиме в зависимости от времени для транзистора на основе DD-PTTP (Рисунок 3.13)

Электрические характеристики ОПТ на основе DD-PTTP

В работе было изготовлено 6 транзисторов на основе DD-PTTP. Характерный пример выходных характеристик ОПТ на основе DD-PTTP приведён на Рисунок 3.21. Передаточные характеристики в линейном режиме продемонстрированы на Рисунок 3.22а. Характеристики ОПТ в насыщенном режиме представлены на Рисунок 3.22б.

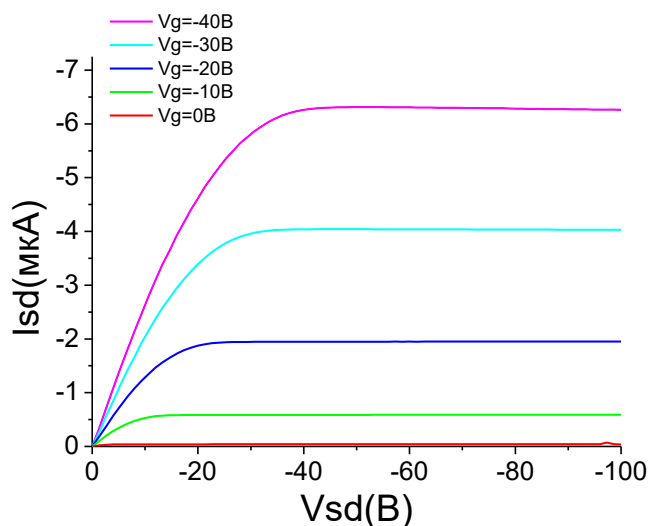


Рисунок 3.21. Выходные характеристики устройства ОПТ на основе двумерных пленок DD-РТРТР, (Рисунок 3.13 в).

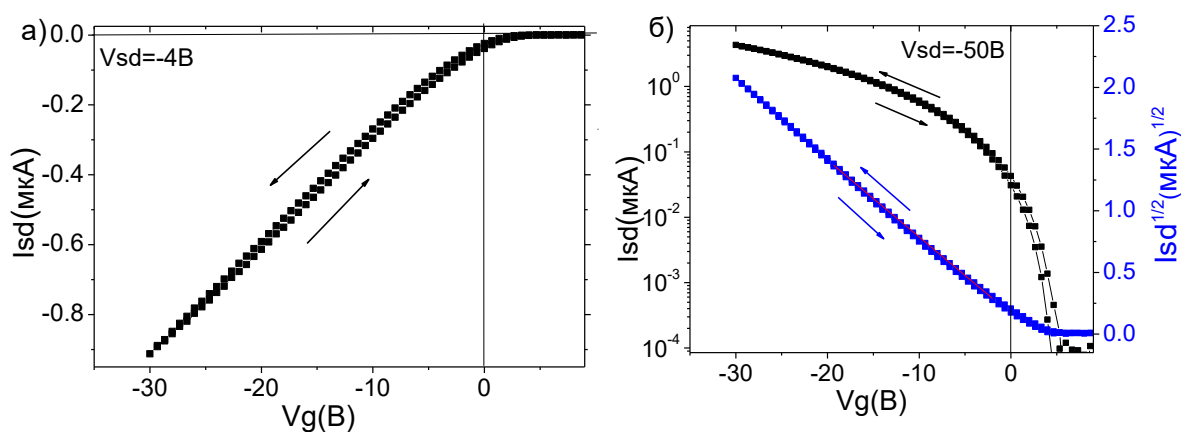


Рисунок 3.22. Передаточные характеристики ОПТ на основе двумерных пленок DD-РТРТР, (Рисунок 3.13): а) линейный режим, б) насыщенный режим.

Подвижность носителей зарядов для этого устройства в насыщенном режиме равна $0,21 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Пороговое напряжение и соотношение токов во включенном и выключенном состоянии приведены в Таблице 3.5 под номером 3.

Небольшое положительное пороговые напряжения для ОПТ на основе DD-РТРТР можно отнести к дипольному моменту алкильных групп, что приводит к легированию канала ОПТ дырками¹¹⁵. Такой дипольный момент алкильных концевых групп направлен к подложке¹¹⁶ и может работать как самоорганизующиеся монослои, сдвигающие пороговые напряжения¹¹⁷.

Данные для всех полученных устройств на основе двумерных пленок DD-РТРТР приведены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5. Статистика по всем ОПТ на основе двумерных пленок DD-РТРТР.

Номер образца	$\frac{W}{L}$	D [нм]	C [нФ/см ²]	V _T [В]	I _{on} /I _{off}	μ_{lin} [см ² /Вс]	μ_{sat} [см ² /Вс]
1	1.4±0,1	200	17,3	-2,1	7800	0,15±0,01	0,17±0,01
2	3.5±0,3	200	17,3	-1,0	10000	0,19±0,02	0,20±0,02
3	2.2±0,2	200	17,3	2,6	130000	0,21±0,02	0,21±0,02
4	1,8±0,2	200	17,3	2,5	60000	0,20±0,02	0,23±0,02
5	2,7±0,3	200	17,3	3,5	55000	0,15±0,01	0,17±0,01
6	1,4±0,2	200	17,3	2,8	25000	0,15±0,02	0,14±0,02
Среднее значение ± стандартное отклонение						0,18±0,03	0,19±0,03
Наилучший результат						0,21±0,02	0,23±0,02

В работе был рассчитан фактор надежности, который представлен в Таблице 3.6.

Таблица 3.6. Фактор надежности для лучшего ОПТ на основе DD-РТРТР.

r_{lin} , %	r_{sat} , %
94	99

Фактор надежности для линейного и насыщенного режима близок к 100%, что показывает хорошее соответствие работы транзистора с используемой моделью.

3.3. Органические светотранзисторы

В работе на основе ТФСО DD-PTTP и DD-PTPTP были изготовлены ОСТ на основе вакуумно-напыленных пленок, по схеме показанной на Рисунок 2.12. Передаточные характеристики устройств представлены на Рисунок 3.23.

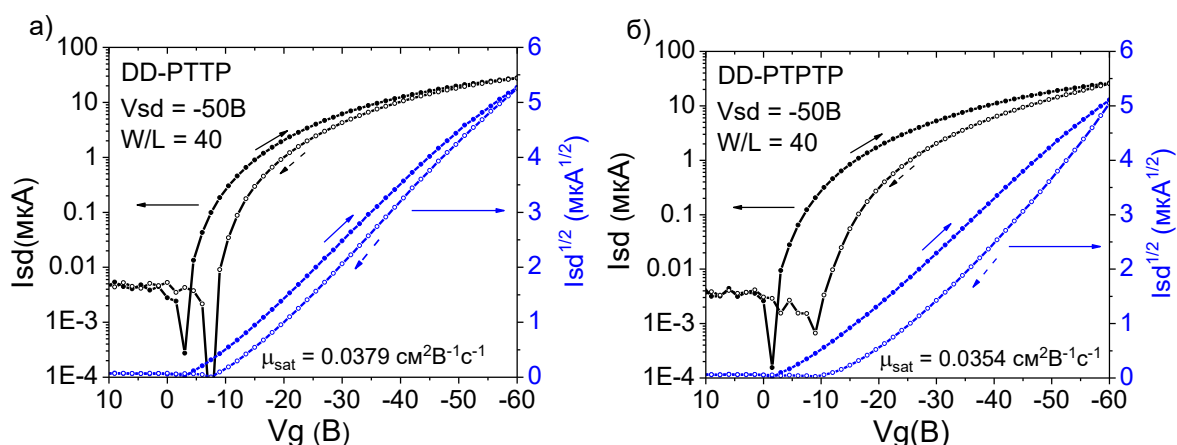


Рисунок 3.23. Передаточные характеристики ОСТ для DD-PTTP и DD-PTPTP.

На Рисунок 3.24 показана фотографии ОСТ, в рабочем режиме. Так как устройства демонстрировали дырочный транспорт носителей заряда, следовательно концентрация электронов значительно меньше, чем дырок, в результате чего светоизлучение происходило на электроде. Предполагается, что отсутствие электронного транспорта обусловлено наличием алкильных концевых заместителей в обоих олигомерах, которые препятствуют инжекции электронов¹¹⁸. При этом униполярные материалы также перспективны для эффективных ОСТ, если зона ЭЛ вблизи электрода спроектирована должным образом¹¹⁹.

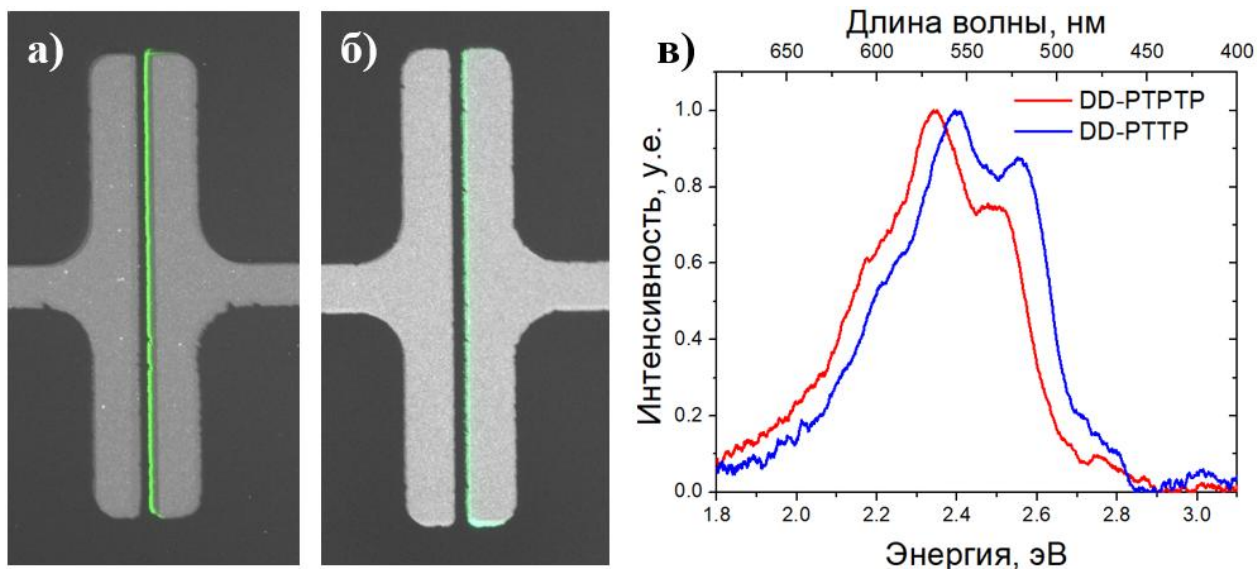


Рисунок 3.24. а, б – изображение ОСТ в рабочем режиме на основе DD-PTTP (а), и DD-PTPTP (б), в) – спектр ЭЛ для обоих устройств¹⁰⁵.

Для более длинного олигомера (DD-PTPTP) спектр ЭЛ смещен в красную сторону на 50 мэВ по сравнению со спектром более короткого (DD-PTTP). Эти спектры хорошо соответствуют спектрам ФЛ 2D-кристаллов (Рисунок 3.25)¹⁰⁵. Небольшие различия между спектрами ЭЛ и ФЛ можно объяснить различиями в кристаллическом порядке и самопоглощении люминесценции⁷⁸.

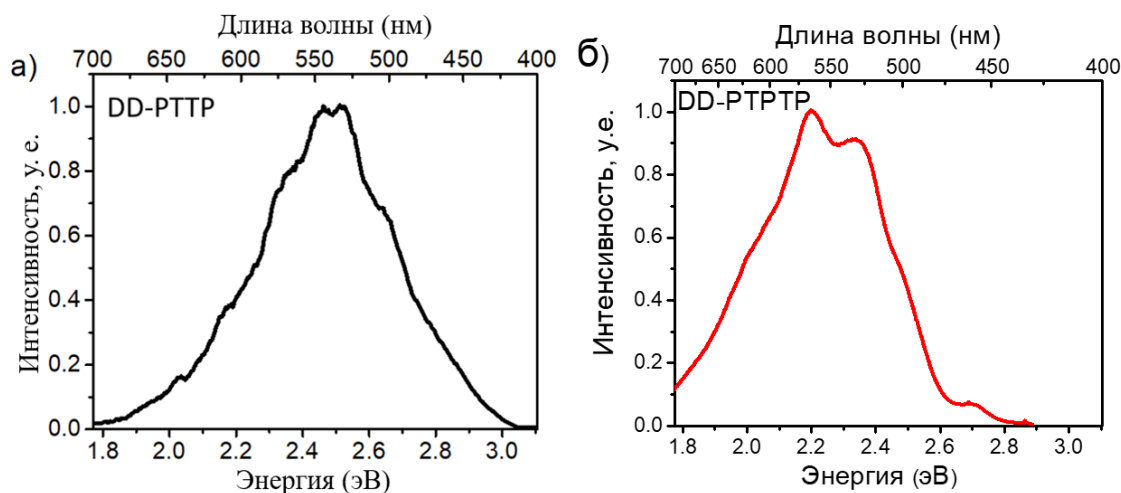


Рисунок 3.25. Спектр фотолюминесценции в двумерных пленок для обоих олигомеров¹⁰⁵.

3.4. Основные результаты и выводы Главы 3

В третьей Главе были получены следующие основные результаты:

1. Получены двумерные пленки методом вращающейся подложки и полива на основе DD-5T, DD-PTTP, DD-PTPTP с латеральными размерами до 1 мм. Показано, что толщина таких пленок может колебаться от одного молекулярного слоя до нескольких десятков слоев. Установлено, что поверхность пленок является молекулярно-гладкой^{18, 105}.

2. Показано, что пленки на основе всех олигомеров имеют кристаллическую структуру. Основными свидетельствами этого являются определенная огранка пленок, доменная структура, проявляющаяся в режиме S-DIC при разном положении призмы Номарского, а также результаты рентгеновской дифракции^{18, 105}.

3. На основе полученных пленок изготовлены образцы ОПТ в геометрии с нижним затвором и верхними электродами, наносимыми методом плоттерной микропечати. Показано, что подвижности носителей заряда во всех ОПТ на основе всех линейно-сопряженных тиофен содержащих олигомеров колеблются в районе 0,1 – 0,3 см²/Вс в линейном и насыщенном режиме. В транзисторах на

основе пленок DD-PTTP пороговое напряжение не превышает 3В, что делает такие устройства перспективными для использования в интегральных схемах. Максимальное достигнутое соотношение токов во включённом и выключенном состоянии было получено в транзисторах на основе двумерных пленок DD-5T и достигло значения в $2,4 \cdot 10^5$. Показано, что электрические характеристики устройств значительно не изменяются при длительном хранении ОПТ, что делает этот класс соединений особенно привлекательными.

4. На основе ТФСО DD-PTTP и DD-PTTP были получены униполярные ОСТ с ЭЛ на электроде. Были измерены спектры ЭЛ для обоих олигомеров. Наряду с возможной гибкостью, высокой стабильностью и светоизлучением данный класс соединений может иметь значительное практическое применение в устройствах оптоэлектроники.

ГЛАВА 4. Полевые транзисторы на основе частично анелированных тиофен-фениленовых соолигомеров

4.1. Рост и характеристика двумерных пленок

В данной Главе представлены результаты электрофизических и ЭЛ свойств двумерных пленок, выращенных из частично анелированных ТФСО, представленных на Рисунок 4.1.

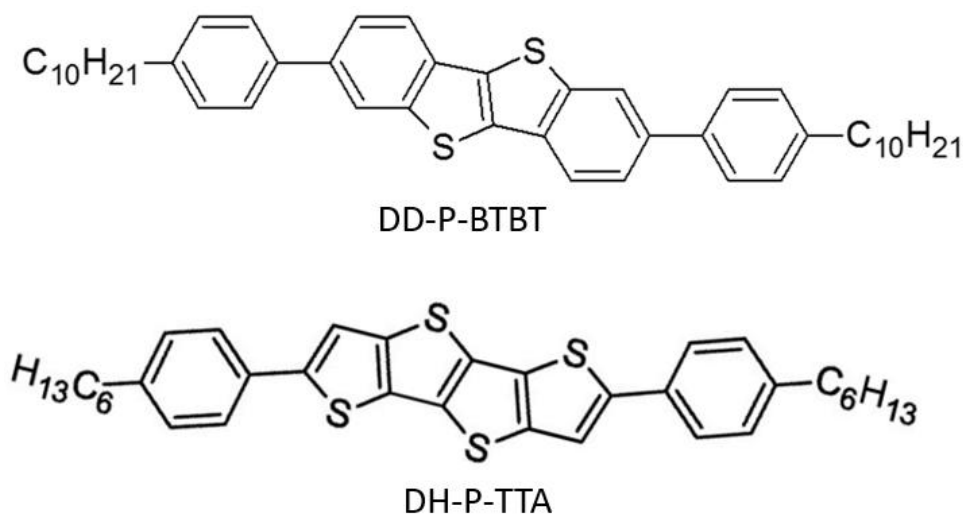


Рисунок 4.1. Используемые в Главе 4 частично анелированные ТФСО.

Выбор молекулы на основе анелированного ядра BTBT обусловлен высокой подвижностью носителей заряда похожих молекул^{120, 121, 28}. Модификация химической структуры молекулы позволила получить эффективные ОПТ и ОСТ на ее основе, что ниже описано в этой Главе.

Молекулы на основе 4-х анелированных тиофенов (ядро ТТА) обладают уникальными свойствами, такими как обширное сопряжение, сильные межмолекулярные взаимодействия S–S и жесткое копланарное сопряженное ядро, что способствует повышению переноса заряда^{122, 123}. Производные на основе тетраиноацена (ТТА) обладают высокой дырочной^{124, 125} и электронной^{126, 127} подвижностью. Обычно низкая растворимость производных ТТА может быть улучшена путем добавления алкильных боковых цепей в β-положение конденсированного тиофенового ядра¹²⁸⁻¹³¹. Исследуемая молекула

DN-P-TTA имела достаточную растворимость для получения двумерных пленок, которые хорошо показали себя в качестве активного слоя в ОПТ и ОСТ.

Рост пленок на основе DD-P-BTBT

В работе рост пленок проводили при концентрациях от 0,1 до 1,2 г/л методом вращающейся подложки и полива. Приведем основные результаты роста:

Двумерные пленки обычно наблюдались в разных частях подложки при использовании метода вращающейся подложки и ближе к краю капли в методе полива. Линейные размеры таких пленок колеблются от 50 до 800 мкм, при этом наиболее крупные пленки достигали размеров в несколько миллиметров. При низких концентрациях (менее 0,2 г/л) преимущественно растут монослои большой площади, а при концентрациях более 0,2 г/л получались более толстые малослойные пленки, о чем свидетельствуют данные оптической и атомно-силовой микроскопии. При концентрации 0,1 г/л получались монослойные пленки больших размеров (до 1-2 мм) (Рисунок 4.2а). На фотографии четко наблюдается область монослоя без видимых изменений яркости и контраста, что говорит об однородности пленки. При концентрации 0,2 г/л наблюдаются пленки с большей толщиной (Рисунок 4.2б). Латеральные размеры таких пленок могут достигать 1мм. На оптическом изображении (Рисунок 4.2) видны области с разными яркостью и контрастом пленки, что может свидетельствовать о разной толщине пленки.

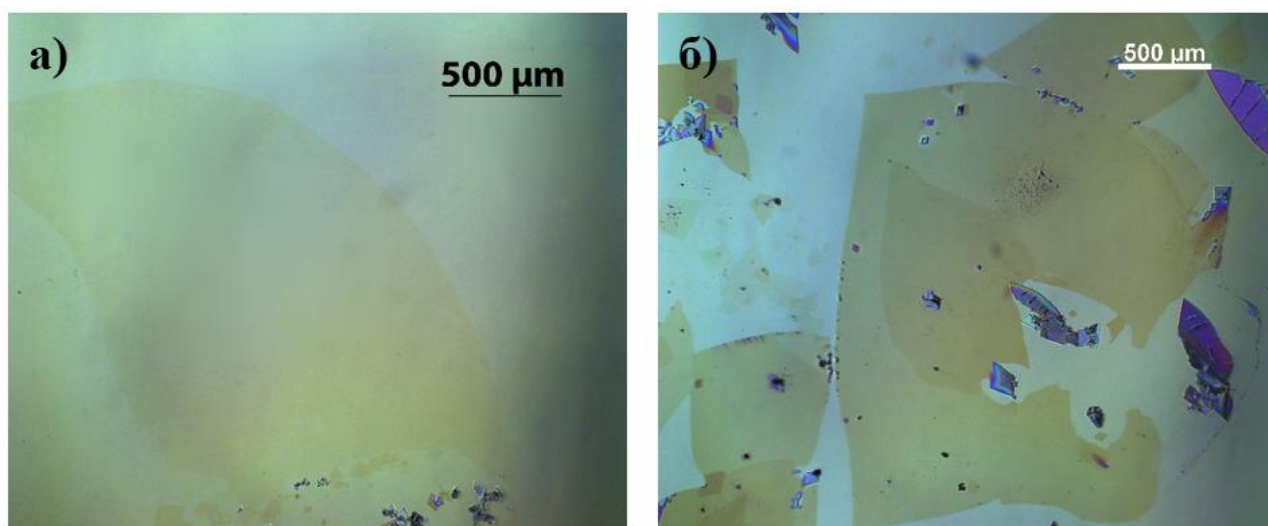


Рисунок 4.2. Пленки DD-P-VTBT на кремниевой подложке, полученные из раствора о-ДХБ методом полива: а) 0,1 г/л б) 0,2 г/л.

Измерения толщины пленок. В работе были проведены измерения на АСМ по определению толщины пленок. Как следует из этих данных толщина самых тонких монослойных пленок (Рисунок 4.3а) составляет $\sim 2,7$ нм, что приписывается монослою, поскольку теоретически рассчитанная длина молекулы DD-P-VTBT значительно больше и составляет $4,4$ нм⁹. С одной стороны, это различие может быть отнесено к более сложной конформации молекул DD-P-VTBT в монослое по сравнению с расчетной (Рисунок 4.3в). С другой стороны, эту разницу можно частично объяснить возможным наличием субмонослоя, который может образовываться на поверхности подложки во время роста пленок. Этот субмонослой не виден ни в топографии АСМ, ни на картах оптической интерференционной микроскопии, но может заметно уменьшить высоту шага монослоя, измеренную АСМ¹³².

На Рисунок 4.3 б представлено АСМ-изображение малослойной пленки, которая состоит из двух областей толщиной 8,9 и 13,6 нм с высотой шага между ними 4,7 нм. Полученные толщины пленки хорошо соответствуют двойной и тройной молекулярной длине соответственно. Поэтому молекулы в малослойной пленке будут вероятно ориентированы ближе к нормали к подложке по сравнению с монослоями.

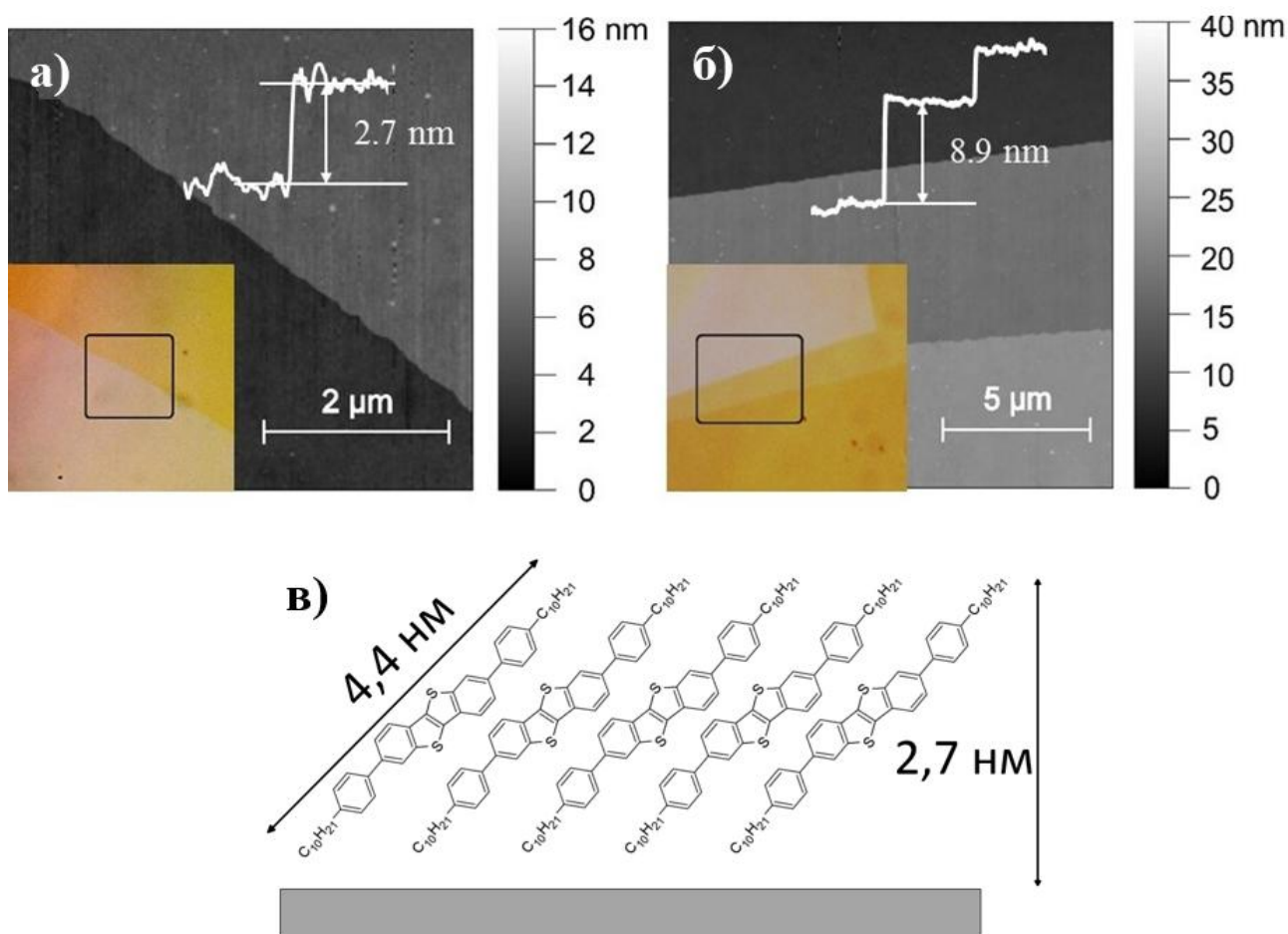


Рисунок 4.3 а,б - АСМ измерения для двумерных пленок на основе DD-P-VTBT. Графики на верхних вставках показывают профили высоты, а вставки внизу демонстрируют соответствующие оптические изображения с черными квадратами, указывающими области изображений АСМ, в – возможная конформация молекул в монослое.

Свидетельства кристалличности пленок

1. На фотографиях пленки наблюдаются отдельные домены, которые имеют определенную огранку, что свидетельствует о их кристалличности (Рисунок 4.4).

2. На приведённых микроизображениях (Рисунок 4.4) показан один и тот же участок образца с кристаллами DD-P-VTBT, рассматриваемыми при разных углах призмы Номарского. При повороте призмы Номарского на угол в 45°, наблюдается изменение яркости и контраста изображения, что говорит о

существовании анизотропии показателя преломления поверхностных структур. Однако, в пределах одной пленки контраст изображения остаётся постоянным, что свидетельствует об ее однородности. Таким образом, полученные пленки являются монодоменными.

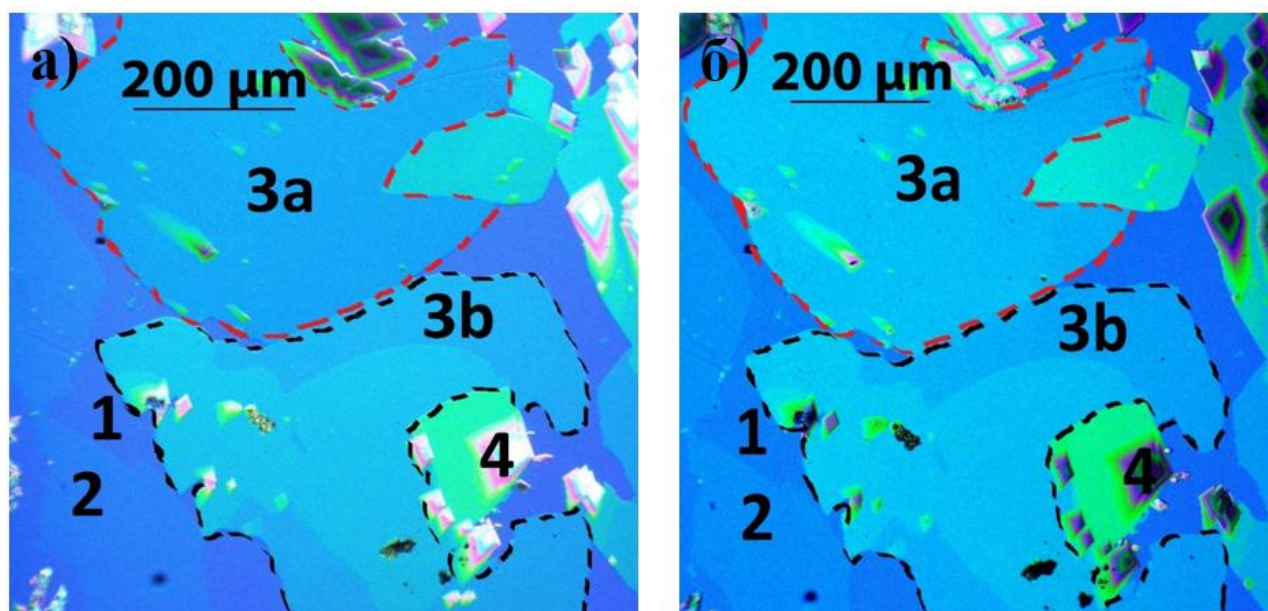


Рисунок 4.4. Оптические изображения области на двумерном образце DD-P-VTBT: монослойная и малослойная пленка, полученные под разными углами призмы Номарского, φ (а) и $\varphi + 45^\circ$ (б). Номера соответствуют подложке (1), монослоям (2), малослойным пленкам (3) и более толстой пленке с пирамидальными элементами на ней (4); пунктирные линии показывают границы доменов 3а и 3б.

Оптические свойства

Спектры поглощения и ФЛ в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) и в двумерных пленках показаны на Рисунок 4.5 а. При этом была обнаружена поляризационная анизотропия в ФЛ монослоев DD-P-VTBT. На Рисунок 4.5 (б, г) показаны изображения интенсивности ФЛ двумерного образца, полученные при взаимно ортогональных линейных поляризациях возбуждающего излучения. Монослойная область (2) на изображении ФЛ показывает два домена различной интенсивности с Z-образной границей между ними, отчетливо заметной на

панели (г). Важно отметить, что профиль АСМ, записанный через эту границу, является плоским; следовательно, последний разделяет по-разному ориентированные однослойные домены. Разница в интенсивности между изображениями ФЛ, показанными на панелях (б, г), нанесена на панель (в). Нижний правый угол панели (в) намного ярче, чем в другой затемненной области; следовательно, ФЛ в светлой области более эффективно возбуждается направлением поляризации возбуждения, показанным на панели (г), тогда как в затемненной области интенсивности ФЛ, возбуждаемые различными поляризациями, очень близки. Панели (б-г) также показывают двухслойную область (3), которая дает более высокую интенсивность ФЛ, чем у монослоя (2). Найденная поляризационная анизотропия ФЛ монослоев DD-P-VTBT еще раз подтверждает, что они являются монокристаллами. Этот вывод подтверждается также наблюдением четкой границы Z-образной области, которую следует отнести к граням монослоя монокристалла.

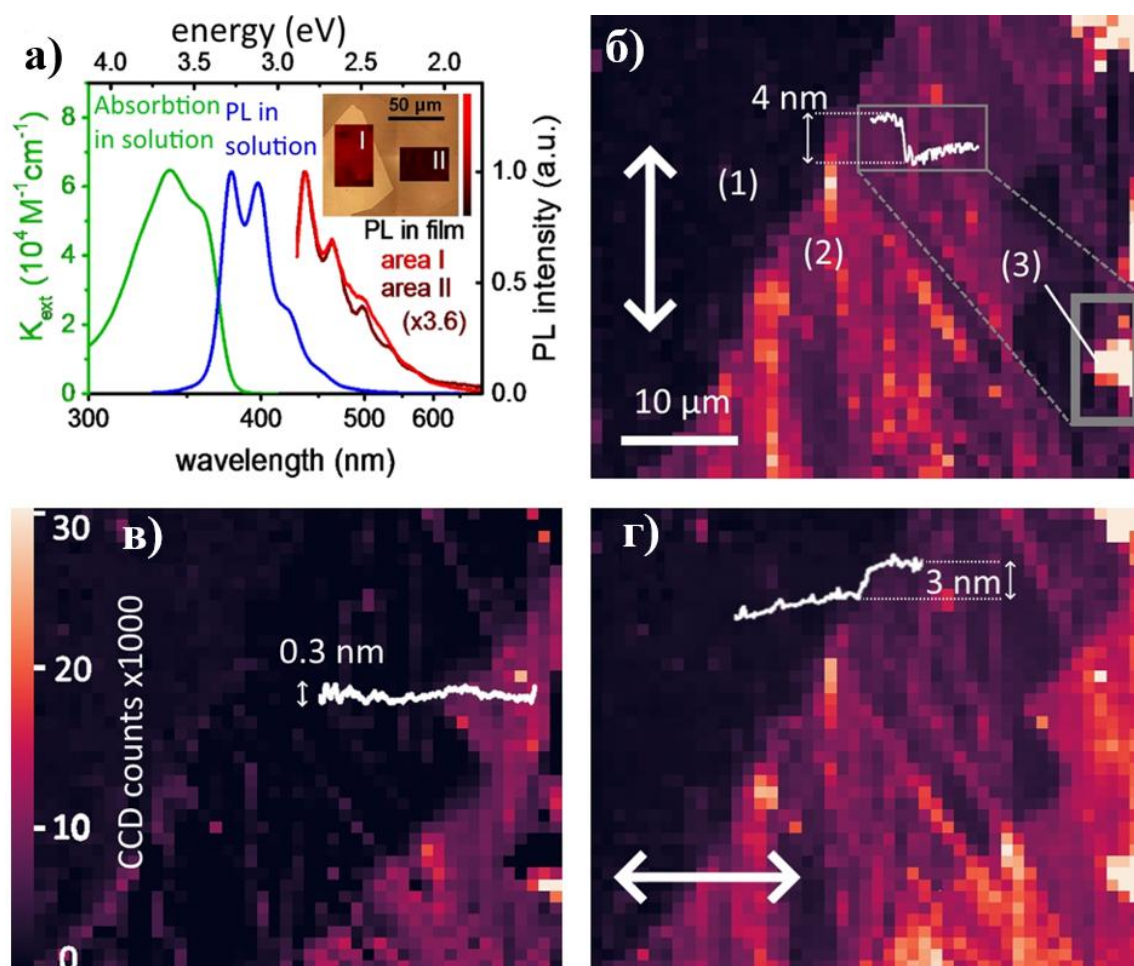


Рисунок 4.5. Оптические свойства DD-P-BTBT. (а) спектры поглощения (зеленый) и ФЛ (синий) в разбавленном растворе ТГФ; Спектры ФЛ, усредненные по областям I (красная) и II (бордовая) 2D образца (кварцевая подложка); на вставке показаны спектрально интегрированные изображения интенсивности ФЛ областей I и II, наложенные на соответствующее изображение оптической микроскопии. (б-г) изображения интенсивности ФЛ двумерного образца (кремниевая подложка), записанные для двух ортогональных линейных поляризаций (двунаправленные стрелки) возбуждающего излучения (б, г) и разности их интенсивности (в); цифры на панели (б) обозначают подложку (1), монослой (2) и двумерную пленку (3); кривые представляют профили АСМ (изображения топографии АСМ представлены на Рисунок 4.3), серый прямоугольник на панели (б) показывает область, где был усреднен профиль АСМ. Значения интенсивности ФЛ указываются в виде цветной полосы на панели (в).

На Рисунок 4.6 показаны микроскопическое изображение области, представленной на Рисунок 4.5, а также изображения топографии АСМ, соответствующие черным прямоугольникам (Рисунок 4.6а).

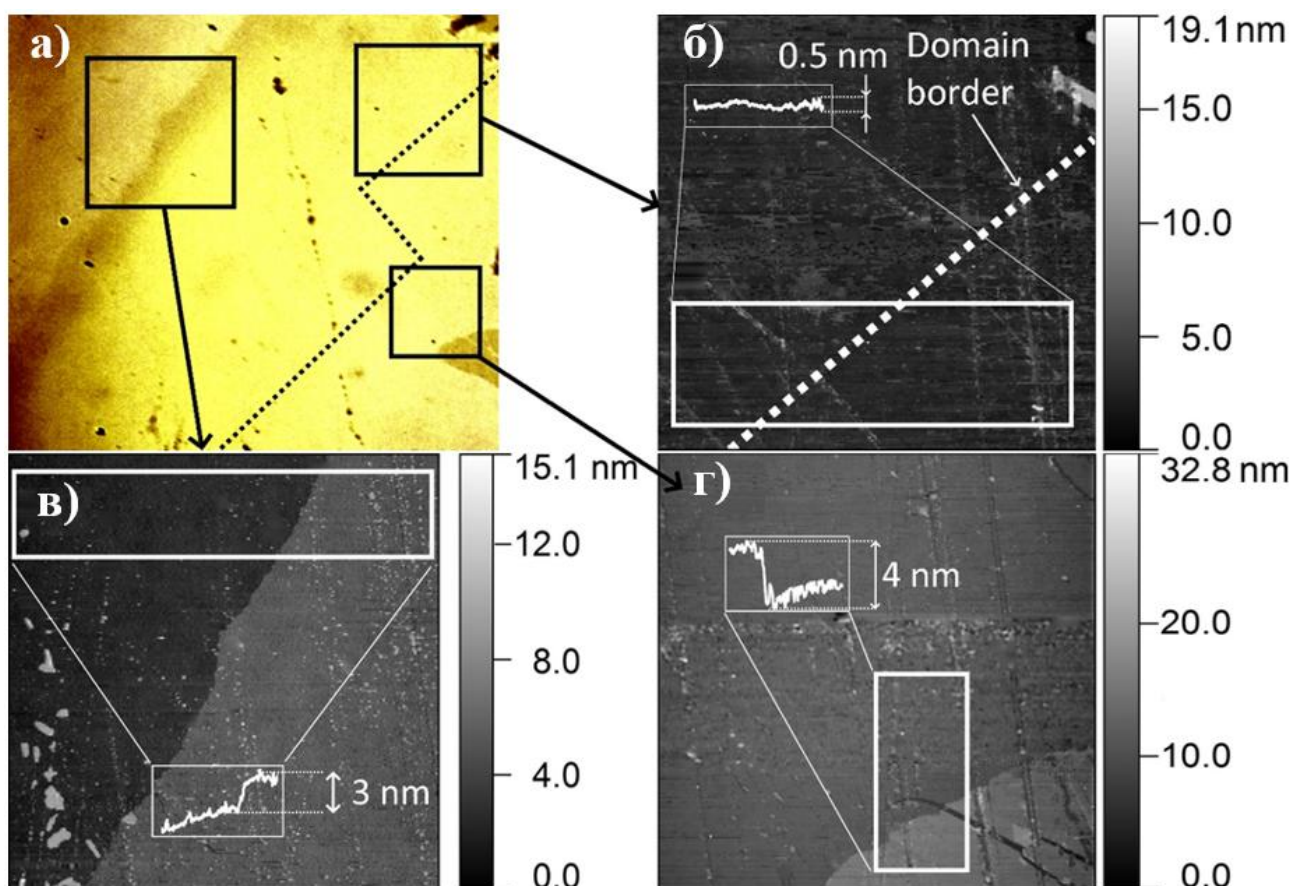


Рисунок 4.6. а) Оптическое микроскопическое изображение области, представленной на Рисунок 4.5; черная пунктирная линия обозначает границу домена между монослоями; (б – г) карты АСМ, соответствующие черным прямоугольникам на панели (а), белые прямоугольники показывают область, на которой были записаны и усреднены профили АСМ; панель (б) показывает область монослоя, где белая пунктирная линия обозначает границу домена между монослоями, панель (в) показывает области подложки и монослоя; панель (г) изображает область, содержащую как моно-, так и бислой.

Рост пленок на основе ДН-Р-ТТА

Оптимальный рост пленок на основе ДН-Р-ТТА наблюдался при концентрации раствора в диапазоне 0,06 – 0,15 г/л. Двумерные пленки имеют

ярко выраженную доменную структуру, результаты соответствующих оптических изображений представлены на Рисунок 4.7. Домены 1-4 имеют четкую границу, что свидетельствует о их кристалличности. Латеральные размеры отдельных двумерных доменов достигают 800 мкм.

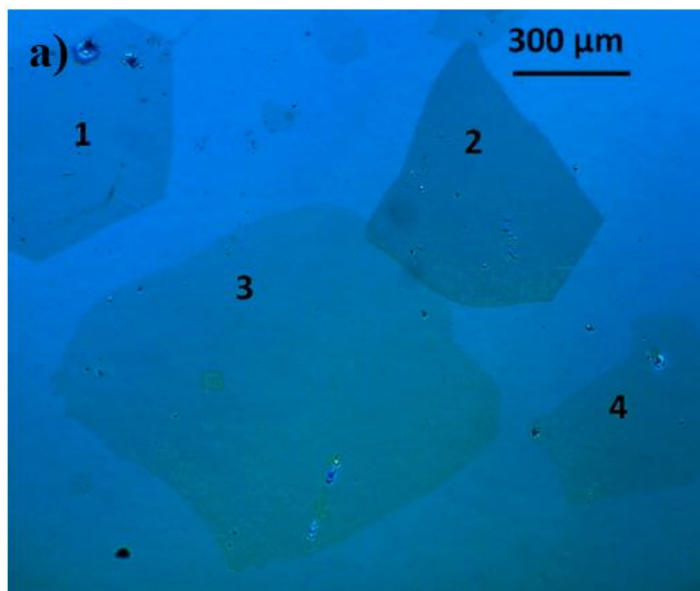


Рисунок 4.7. Оптические изображения пленок ДН-Р-ТТА при концентрации $c=0,10$ г/л.

4.2. Электрические характеристики транзисторов

На основе двумерных пленок DD-P-BTBT (монослоя и малослойной пленки) и ДН-Р-ТТА были изготовлены ОПТ в геометрии с верхними электродами и нижним затвором. Для всех устройств были посчитаны параметры, характеризующие работу транзистора: подвижность носителей заряда, пороговое напряжение, отношение максимального к минимальному току в канале транзистора.

Электрические характеристики ОПТ на основе DD-P-BTBT

Было изготовлено более 15 образцов ОПТ на основе двумерных пленок DD-P-BTBT. При этом было показано, что электрические характеристики транзисторов на основе монослойных и малослойных пленок значительно отличались.

На Рисунок 4.8 показаны оптические изображения и электрические характеристики ОПТ на основе монослойных (левые панели) и малослойных (правые панели) пленок DD-P-VTVT. Устройства демонстрируют проводимость p-типа. Выходные характеристики, представленные на Рисунок 4.8 (панели а и б), являются линейными вблизи нулевого напряжения, что является признаком незначительного воздействия контактных эффектов. На панели (в,г) показаны передаточные характеристики в насыщенном (в, г) и линейном (д, е) режимах. На Рисунок 4.8 (д, е) также показана зависимость подвижности носителей заряда от напряжения на затворе. Для устройств на основе малослойных пленок эта зависимость имеет более менее ступенчатую форму, что и ожидается от модели Шокли и наблюдается обычно для высокопроизводительных монокристаллических ОПТ².

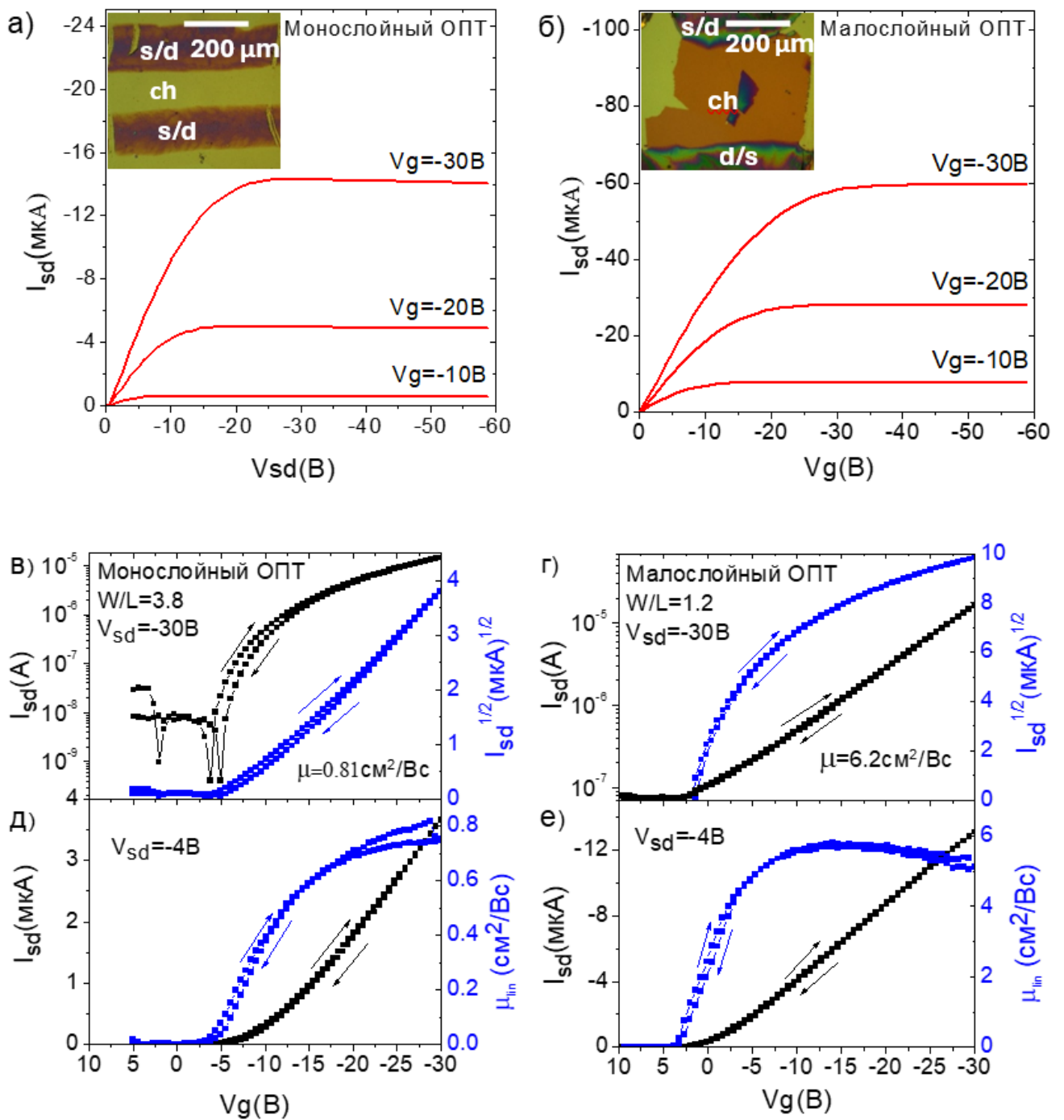


Рисунок 4.8. Данные ОПТ для монослойных (а, в, д) и малослойных (б, г, е) устройств: выходные характеристики (а, б), вставки показывают оптические изображения устройств; передаточные характеристики в насыщенном (в, г) и линейном (д, е) режимах. Правые оси в (д, е) показывают подвижности носителей заряда, рассчитанные по производным dI_{sd} / dV_g .

Гистерезис в передаточных характеристиках очень мал, что свидетельствует о стабильной работе устройств. Значения подвижности

носителей заряда были очень близки для линейного режима и режима насыщения, что указывает на то, что работа устройств хорошо соответствует модели Шокли.

Статистические данные по 15 органическим полевым транзисторам представлены в Таблице 4.1. Отклонение значений подвижности носителей заряда от среднего значения не превышает двойной интервал погрешности, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости устройств на основе DD-P-VTVT.

Для монослойных ОПТ максимальная подвижность носителей заряда составляла $0,96 \pm 0,06 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а среднее значение равнялось $0,73 \pm 0,15 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, пороговое напряжение находилось в диапазоне от -5 до -10 В. Подвижность носителей заряда для ОПТ на основе малослойных пленок была намного выше и достигла значения $7,5 \pm 1,5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ в режиме насыщения со средним значением $5,9 \pm 0,8 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Пороговое напряжение было между +2 и -6 В.

Для дальнейшей проверки надежности полученных данных вычислялся фактор надежности для линейного режима работы ОПТ. Расчетный фактор надежности (Таблица 4.1) находился в основном в диапазоне 60–80%, главным образом из-за небольшого отрицательного порогового напряжения; однако некоторые устройства показали фактор надежности, близкий к 100%, вследствие их положительного порогового напряжения.

Таблица 4.1. Статистика по всем полученным транзисторам на основе DD-P-VTVT. L и W – длина и ширина канала, V_T – пороговое напряжение в насыщенном режиме, I_{on}/I_{off} – отношение максимального к минимальному току в транзисторе, μ_{lin} – подвижность носителей заряда в линейном режиме, μ_{sat} – подвижность носителей заряда в режиме насыщения.

Номер образца	$\frac{W}{L}$	V_T [V]	I_{on}/I_{off}	μ_{lin} [cm^2/Vs]	μ_{sat} [cm^2/Vs]	r_{lin} [%]
Малослойные ОПТ						
1	3,3±0,6	-4,2	5,0·10 ⁴	5,4±1,0	5,5±1,0	71
2	1,7±0,2	4,0	1,1·10 ⁴	5,4±0,5	6,0±0,5	91
3	2,0±0,3	0,8	1,2·10 ⁴	4,9±0,6	5,4±0,7	89
4	1,2±0,2	1,3	1,3·10 ⁴	5,6±0,8	6,2±0,9	94
5	1,8±0,3	1,8	2,8·10 ⁴	4,9±0,8	5,8±0,9	92
6	1,22±0,11	-5,2	1,8·10 ⁴	4,7±0,4	5,2±0,5	70
7	2,5±0,5	-5,4	4,8·10 ⁴	7,4±1,5	7,5±1,5	73
Среднее значение ± стандартное отклонение				5,4±0,9	5,9±0,8	
Монослойные ОПТ						
1	3,3±0,17	-12,0	5,1·10 ⁴	0,71±0,04	0,77±0,04	50
2	3,75±0,19	-6,5	2,7·10 ⁴	0,81±0,04	0,81±0,04	63
3	2,4±0,3	-9,6	1,2·10 ⁴	0,51±0,05	0,58±0,06	55
4	1,18±0,12	-5,6	5,7·10 ⁵	0,60±0,01	0,65±0,01	76
5	4,5±0,3	-6,9	7,0·10 ³	0,96±0,06	0,92±0,06	72
6	2,7±0,3	-7,8	2,7·10 ⁴	0,64±0,07	0,68±0,07	79
7	2,0±0,3	-4,1	2,8·10 ⁴	0,89±0,13	0,82±0,12	75
8	1,20±0,11	-5,0	1,3·10 ⁵	0,73±0,06	0,69±0,06	72
Среднее значение ± стандартное отклонение				0,73±0,15	0,74±0,11	

Очень близкие значения подвижности носителей заряда для линейного и насыщенного режима, их слабая зависимость от напряжения на затворе в сочетании с низкими пороговыми напряжением и гистерезисом однозначно указывают на то, что модель Шокли хорошо описывает экспериментальные данные для двумерных ОПТ на основе DD-P-VTVT. Это позволило нам оценить значения подвижности носителей заряда для них, которые, с одной стороны, являются одними из самых высоких значений, сообщенных для двумерных материалов¹³³, и, с другой стороны, полностью соответствуют правилам и рекомендациям описанным в литературе, помогающим избежать некорректной оценки подвижности зарядов^{134, 135}. Кроме того, данные устройства продемонстрировали очень хорошую стабильность при хранении в атмосферном воздухе при нормальных условиях. На Рисунок 4.9 показана подвижность носителей заряда как функция времени хранения. Изменения были в пределах 15% после трех месяцев хранения. Такая заметная стабильность при хранении также наблюдалась для ОПТ на основе двумерных пленок линейно-сопряженных олигомеров, представленных в Главе 3, что может быть объяснено следующими факторами. Во-первых, материалы с энергией ВЗМО ниже 5 эВ должны быть стабильными при взаимодействии с атмосферной водой и кислородом¹³⁶. Во-вторых, двумерные пленки DD-P-VTVT имеют очень небольшое количество доменных границ, которые, как полагают, являются источником ловушек заряда и деградации¹³⁷. Например, двумерные ОПТ изготовленные из поликристаллических (ленгмюровских) пленок на основе VTVT показали гораздо более низкую стабильность при хранении¹³⁸. И, наконец, алкильные цепи в двумерных пленках могут работать как гидрофобный и герметизирующий слой, защищающий от атмосферной воды и кислорода.

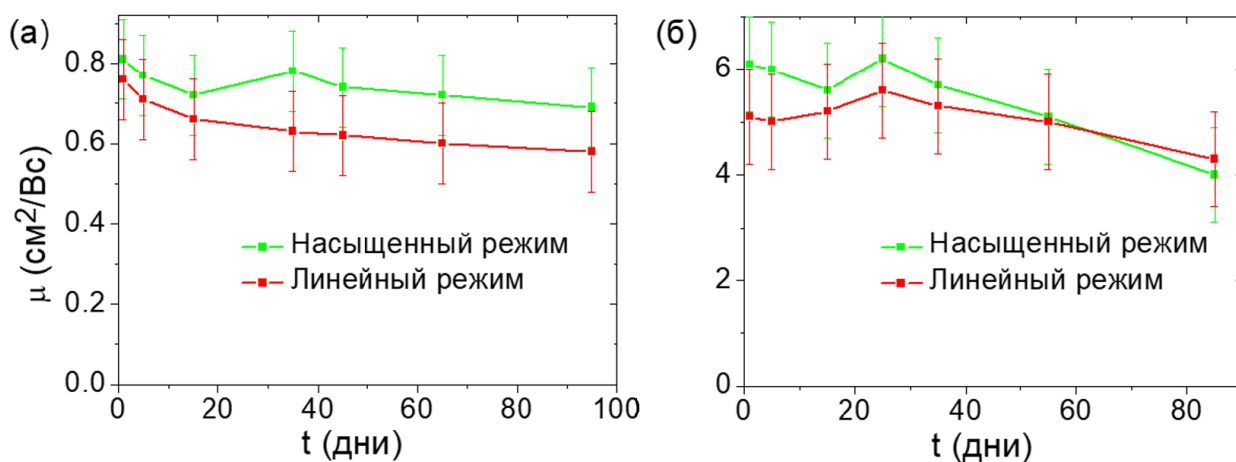


Рисунок 4.9. Данные по стабильности при хранении ОПТ на основе DD-P-VTBT на воздухе для монослойных (а) и малослойных (б) устройств в линейном и насыщенном режимах.

Разумно предположить, что более низкая подвижность носителей заряда в ОПТ DD-P-VTBT на основе монослойных пленок может быть связана с их доменной структурой (Рисунок 4.4) и/или с другой молекулярной упаковкой по сравнению с пленками из нескольких слоев. Фактически, из данных АСМ вытекает более вертикальная ориентация длинной молекулярной оси молекул DD-P-VTBT в малослойных пленках, и возможно, что эта ориентация в молекулярном слое благоприятна для более высокой подвижности носителей заряда¹³⁹. Кроме того, морфология монослоев может быть менее упорядоченной (например, из-за влияния подложки) по сравнению с наложенными друг на друга молекулярными слоями, что было показано для различных тонкопленочных органических полупроводников, например, для дигексилквинкитиофена¹⁴⁰. Менее упорядоченная морфология может также объяснить менее эффективный транспорт заряда в монослойных ОПТ по сравнению с малослойными.

Термическая устойчивость

Результаты термической обработки для транзистора на основе DD-P-VTBT представлены на рисунке 23. В работе была измерена подвижность носителей заряда после разового нагревания кремниевой подложки с нанесенными транзисторами до температуры 25°C, 35°C, 50°C, 60°C. Результаты эксперимента

показали, что подвижность носителей заряда сильно уменьшается при увеличении температуры подложки. Так после нагревания подложки до температуры 60° зарядовая подвижность уменьшается с 0,96 см²/Вс до 0,18 см²/Вс. С одной стороны, ухудшение транспорта заряда может быть связано с бóльшим коэффициентом температурного расширения для кремниевой подложки, чем для пленки. Это приводит к тому, что пленка перестает быть однородной. Причем такое изменение заметно в оптическом микроскопе для малослойной пленки (Рисунок 4.10).

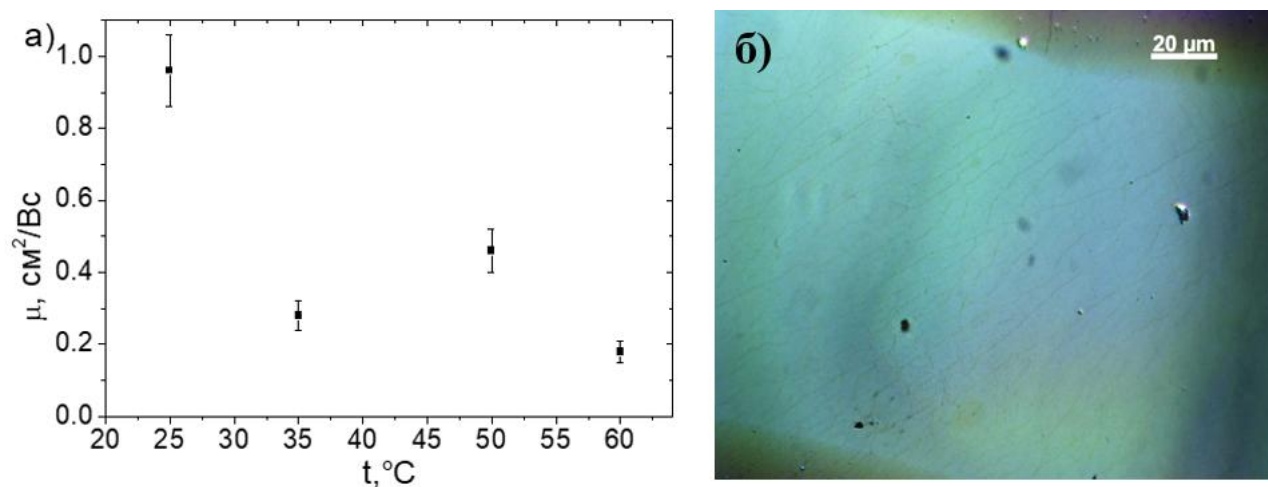


Рисунок 4.10. а – Зависимость подвижности носителей заряда от температуры нагревания, б – оптическая фотография малослойной пленки после нагревания до температуры 60 °С.

С другой стороны, изменение подвижности при нагревании может быть связано с фазовыми переходами, которые наблюдаются на дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На Рисунок 4.11 видно, что при температуре 51,47 °С наблюдается фазовый переход для соединения DD-P-VTBT, который и может влиять на характеристики устройства. При этом похожие олигомеры на основе ядра VTBT демонстрируют первый фазовый переход при температурах выше 100 °С¹⁴¹⁻¹⁴³, поэтому наблюдаемое поведение фазы D-P-VTBT обусловлено влиянием децильного заместителя.

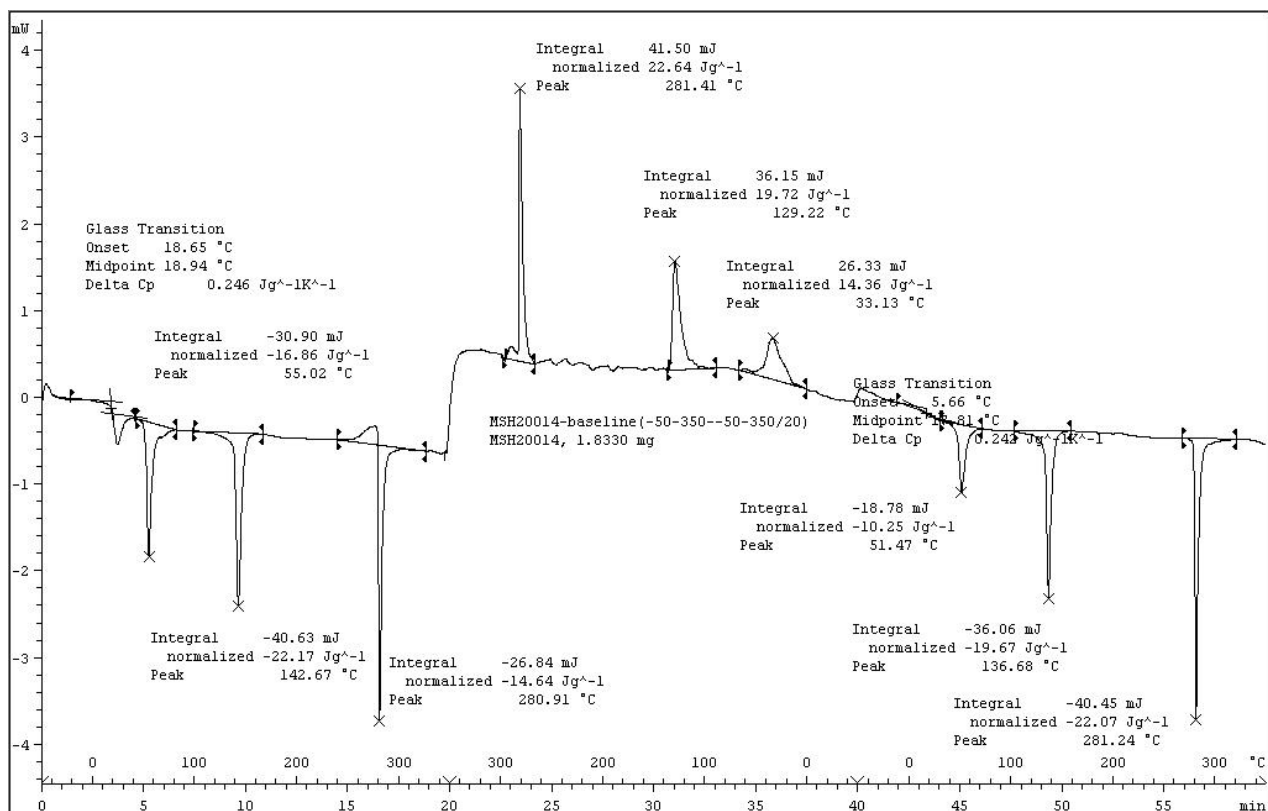


Рисунок 4.11. Данные ДСК для соединения DD-P-VTVT⁹.

Электрические характеристики для ОПТ на основе ДН-Р-ТТА

Для устройств на основе ДН-Р-ТТА не было выявлено такой существенной разницы для двумерных ОПТ на основе монослоев и малослойных пленок. Оптическое изображение ОПТ и ВАХ для ДН-Р-ТТА приведены на Рисунок 4.12.

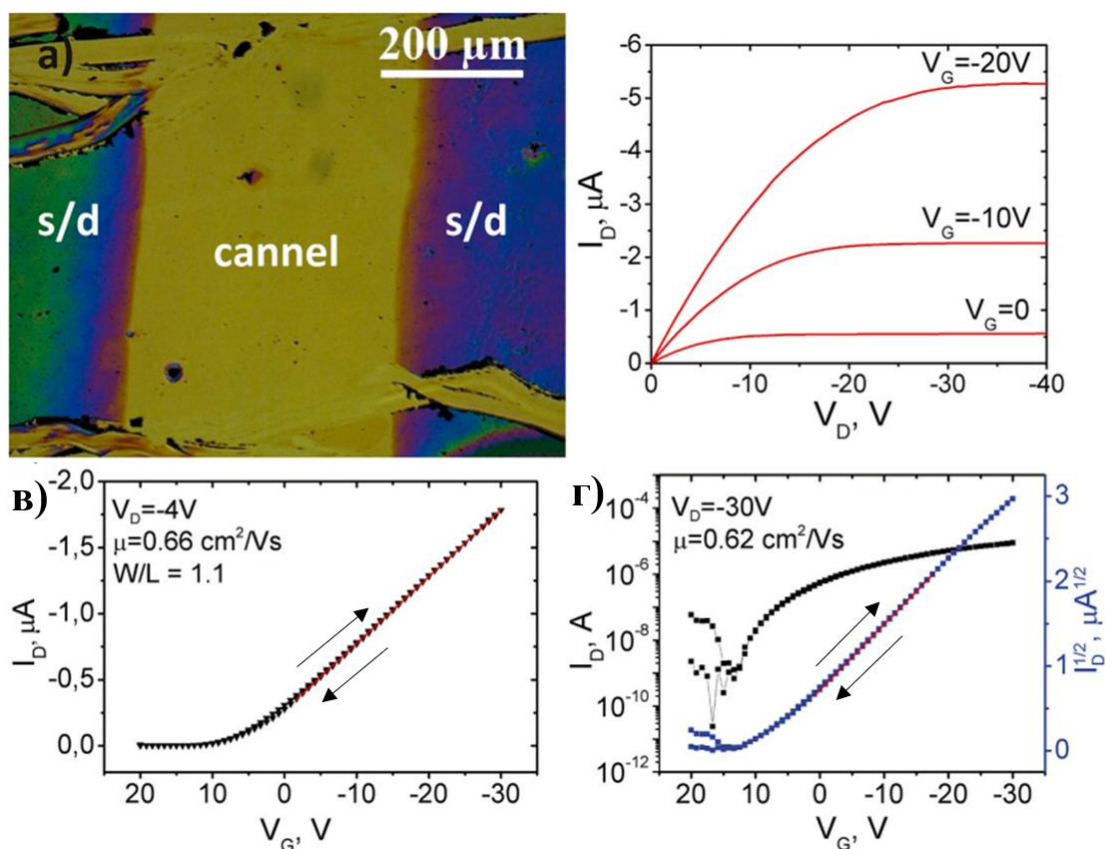


Рисунок 4.12. а) Оптическое изображение ОПТ на основе DH-P-TTA, б) выходные характеристики, в) передаточные характеристики в линейном режиме, г) передаточные характеристики в насыщенном режиме.

Устройства демонстрируют дырочный транспорт носителей заряда, как и ожидалось, для электродов ПЭДОТ:ПСС с относительно высокой работой выхода (5,1 эВ). Выходные характеристики (панель б) являются линейными вблизи нулевого напряжения, что является признаком незначительных контактных эффектов. Панели в–г показывают передаточные характеристики в линейном (в) и насыщенном (г) режиме. Гистерезис в передаточных характеристиках очень мал, что указывает на стабильную работу устройства. Значения подвижности дырок были очень близки для линейного и насыщенного режима, указывая на то, что работа устройства хорошо соответствует модели Шокли. Статистические данные для 7 ОПТ представлены в Таблице 4.2. Максимальная подвижность дырок в линейном режиме составила $0,66 \pm 0,06$ cm^2/Vs со средним значением в $0,56 \pm 0,07$ cm^2/Vs . В насыщенном режиме

подвижность дырок достигала значения $0,68 \pm 0,06 \text{ см}^2/\text{Вс}$, при этом среднее значение составило $0,51 \pm 0,10 \text{ см}^2/\text{Вс}$. Пороговое напряжение лежит в диапазоне между 10 и 40 В.

Таблица 4.2. Статистика по всем полученным транзисторам на основе ДН-Р-ТТА. L и W – длина и ширина канала, V_{th} – пороговое напряжение в насыщенном режиме, I_{on}/I_{off} – отношение максимального к минимальному току в транзисторе, μ_{lin} – подвижность носителей заряда в линейном режиме, μ_{sat} – подвижность носителей заряда в режиме насыщения.

№	W/L	Режим насыщения			Линейный режим
		μ_{sat} , $\text{см}^2/\text{Вс}$	V_T , В	I_{on}/I_{off}	μ_{lin} , $\text{см}^2/\text{Вс}$
1	$3,1 \pm 0,6$	0,49	32,5	$5,1 \cdot 10^4$	0,63
2	$2,1 \pm 0,2$	0,42	28,8	$2,7 \cdot 10^4$	0,48
3	$2,4 \pm 0,3$	0,42	30,8	$1,2 \cdot 10^4$	0,52
4	$2,5 \pm 0,2$	0,44	34,8	$5,7 \cdot 10^5$	0,56
5	$1,7 \pm 0,3$	0,66	15,6	$7,0 \cdot 10^3$	0,62
6	$1,5 \pm 0,2$	0,26	37,9	$2,7 \cdot 10^4$	0,44

4.3. Органические светотранзисторы

На основе DD-Р-ВТВТ и ДН-Р-ТТА были изготовлены ОСТ на основе вакуумно-напыленных пленок олигомеров. На Рисунок 4.13а представлена схема тонкопленочного транзистора на основе двумерных пленок DD-Р-ВТВТ с асимметричными электродами $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Al}$ (электрон инжектирующий электрод) и MoO_3/Ag (дырочно инжектирующий электрод). Передаточные характеристики и спектр ЭЛ представлены на Рисунок 4.13в. Основные параметры ВАХ характеристик ОСТ ниже, чем у ОПТ с электродами из ПЭДОТ:ПСС,

представленными в предыдущем разделе, что прежде всего связано с меньшей степенью упорядоченности тонких пленок на основе DD-P-VTBT. Передаточные характеристики соответствуют р-канальным ОПТ, а вблизи электрода стока наблюдалась ЭЛ, что типично для униполярных ОСТ⁶⁴. Спектр ЭЛ, представленный на Рисунок 4.13 в, хорошо соответствует спектру ФЛ (Рисунок 4.5 а), более интенсивный красный край спектра ЭЛ может быть связан с возможной поликристаллической структурой пленки, в которой границы зерен могут влиять на спектр люминесценции¹⁴⁴.

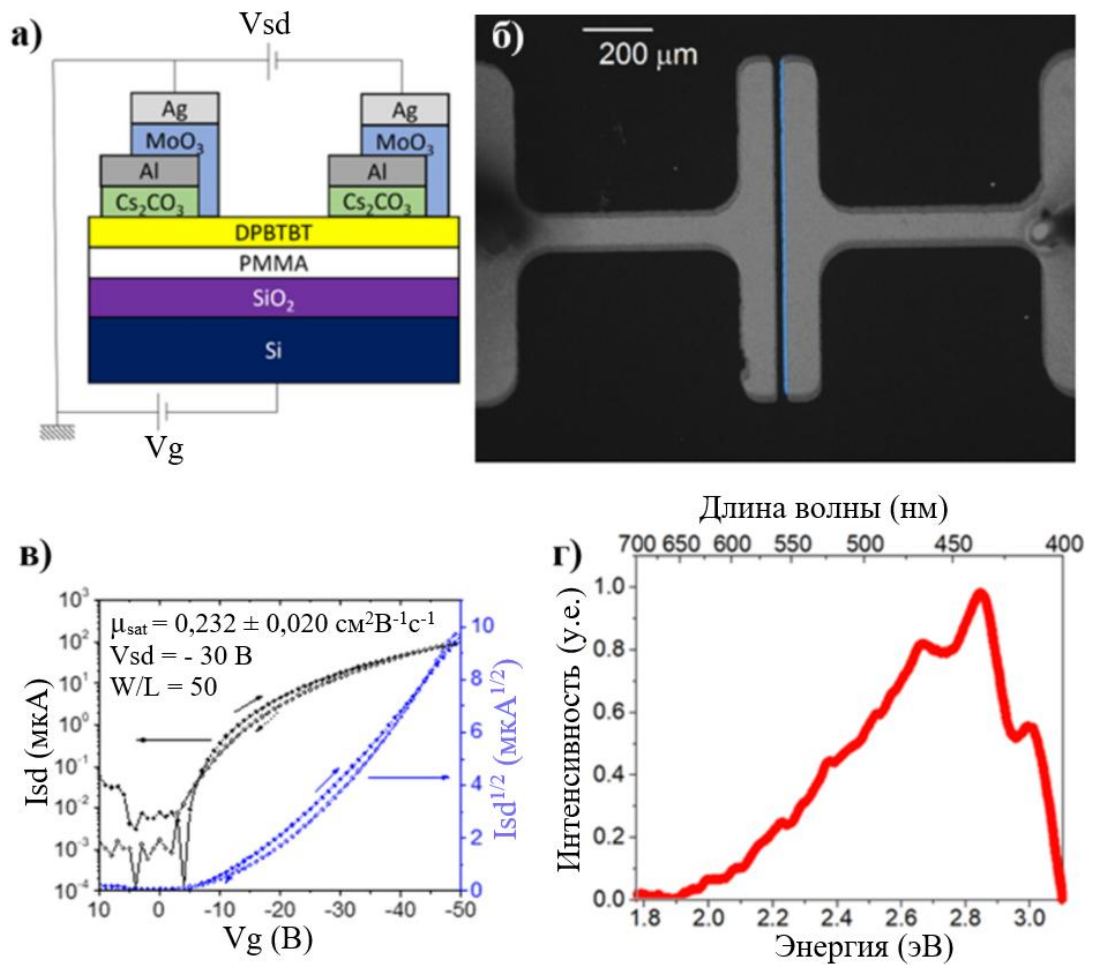


Рисунок 4.13. Тонкопленочный ОСТ на основе DD-P-VTBT. Схема тонкопленочного ОСТ (а), его изображение оптической микроскопии в процессе работы (б) (черно-белое ЭЛ-изображение окрашено в синий цвет и наложено на изображение устройства при внешнем освещении), передаточные характеристики (в), спектр ЭЛ (г).

Используя вакуумно-напыленные пленки на основе ДН-Р-ТТА в качестве активного слоя, были изготовлены образцы ОСТ для изучения биполярного транспорта заряда и излучения света в устройствах⁴⁰. На Рисунок 4.14 представлена схема образцов ОСТ, передаточные характеристики и ЭЛ-изображения канала транзистора.

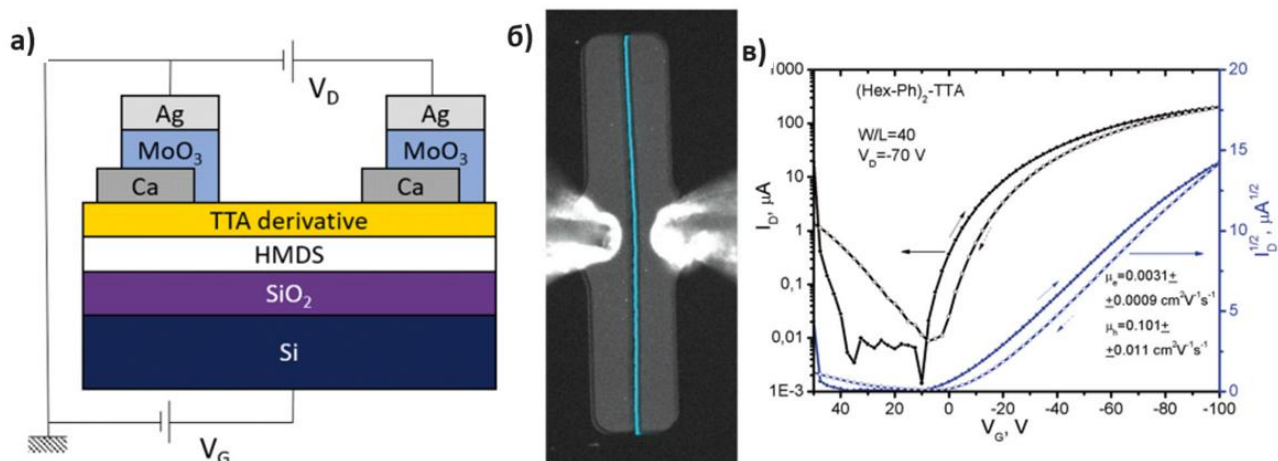


Рисунок 4.14. Схема ОПТ на основе ДН-Р-ТТА(а), ЭЛ изображения ОПТ на основе ДН-Р-ТТА (б), типичные передаточные характеристики для ДН-Р-ТТА (в). Изображения ЭЛ представляют собой суперпозицию черно-белых изображений при внешнем освещении и окрашенных в синий цвет изображений в темноте во время измерения передаточных характеристик.

ОСТ на основе ДН-Р-ТТА проявляли биполярную проводимость с максимальной подвижностью электронов $0,03 \text{ см}^2/\text{Вс}$ (среднее значение $0,0031 \pm 0,0009 \text{ см}^2/\text{Вс}$) и максимальной подвижностью дырок $0,128 \text{ см}^2/\text{Вс}$ (среднее значение $0,0746 \pm 0,0025 \text{ см}^2/\text{Вс}$). Среднее пороговое напряжение составляло $69 \pm 17 \text{ В}$ для электронов и $-4 \pm 8 \text{ В}$ для дырок. Наличие биполярного транспорта носителей заряда повышает эффективность светоизлучающих устройств^{145, 146}, причем ЭЛ смещается ближе к центру канала ОСТ. На Рисунок 4.14 б показана яркое свечение канала транзистора, зафиксированное при измерении передаточных характеристик. При этом имеет место ЭЛ вблизи электроинжектирующего Са-электрода (справа на Рисунок 4.14 б), поскольку подвижность электронов значительно ниже, чем дырок.

4.4. Основные результаты и выводы Главы 4

В Главе 4 представлены следующие основные результаты:

1. Получены двумерные пленки DD-P-ВТВТ и ДН-Р-ТТА, методом вращающейся подложки и полива. Подобраны наилучшие параметры роста для получения крупных однородных двумерных пленок для DD-P-ВТВТ и ДН-Р-ТТА с характерными размерами до 1 миллиметра.

2. Получены данные оптической микроскопии, которые показывают однородность пленок. В работе были получены монослойные пленки DD-P-ВТВТ, толщина этих пленок соответствовала длине молекул. Также с помощью АСМ микроскопии показана молекулярная гладкость пленок и определена их толщина⁹.

3. На основе полученных пленок изготовлены образцы ОПТ в геометрии с нижним затвором и верхними электродами, наносимыми методом плоттерной микропечати. Показано, что устройства демонстрируют дырочный транспорт. Подвижность носителей заряда во всех транзисторах на основе монослоев олигомера DD-P-ВТВТ имеет значение в районе 0,4 – 0,9 см²/Вс, при этом для ОПТ на основе малослойных пленок DD-P-ВТВТ подвижность носителей заряда достигала 7,5 см²/Вс⁹. Для большинства устройств пороговое напряжение находится в диапазоне от -1В до -6В. Небольшое отрицательное пороговое напряжение может говорить о том, что в канале полупроводника могут иметься глубокие зарядовые ловушки, которые уменьшают пороговое напряжение, но не влияют на подвижность носителей заряда. На примере DD-P-ВТВТ показано, что ВАХ устройств значительно не изменяются при нахождении транзисторов в окружающей среде в течение 3 месяцев, что делает этот класс соединений особенно привлекательными. Наряду с возможной гибкостью и светоизлучением эти вещества могут иметь различные практические применения.

Для олигомера ДН-Р-ТТА максимальная подвижность дырок в линейном режиме составила $0,66 \pm 0,06$ см²/Вс со средним значением в $0,56 \pm 0,07$ см²/Вс.

В насыщенном режиме подвижность дырок достигала значения $0,68 \pm 0,06$ $\text{см}^2/\text{Вс}$, при этом среднее значение составило $0,51 \pm 0,10$ $\text{см}^2/\text{Вс}$. Пороговое напряжение находилось в диапазоне $10 - 40 \text{ В}^{\text{А}}$.

4. На обоих олигомерах были изготовлены тонкопленочные ОСТ, демонстрирующие ЭЛ вблизи электрода, инжектирующего электроны. При этом для устройств на основе ДН-Р-ГТА был получен биполярный транспорт, что потенциально расширяет область применения подобных оптоэлектронных устройств.

ГЛАВА 5. Светотранзисторы на основе донорно-акцепторных олигомеров

5.1. Рост, структура и морфология двумерных пленок

Используемые Д-А олигомеры

Эта Глава посвящена исследованию четырех донорно-акцепторных молекул тиофен-фениленовых соолигомеров, структурные формулы и обозначения этих молекул представлены на Рисунок 5.1.

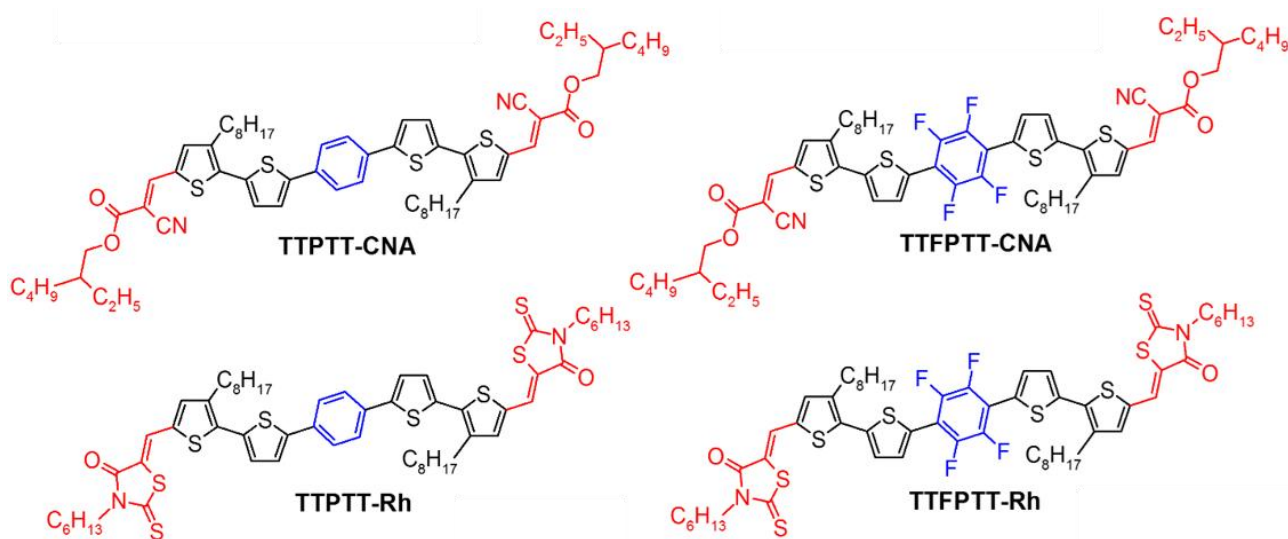


Рисунок 5.1. Структурные формулы олигомеров, используемых в Главе 5.

Данные олигомеры имеют относительно низкую ширину оптической щели¹⁴⁷, что может позволить получить инжекцию как дырок, так и электронов даже с золотых электродов. Высокая эффективность фотолюминесценции¹⁴⁷ позволяет предположить возможность создания ОСТ на основе данного класса веществ.

Оптическая микроскопия пленок на основе TTPPTT-CNA

Для получение двумерных пленок в качестве растворителя использовался о-ДХБ. Раствор наносили методом полива при концентрации 0,1 – 1,0 г/л. Получены однородные двумерные пленки с латеральными размерами в сотни микрометров при концентрациях 0,4 – 0,8 г/л. На Рисунок 5.2 представлены

оптические фотографии характерных областей двумерных пленок. Предполагается, что рост пленок происходит по механизму, подробно описанному в Главе 3. Высокая растворимость данного олигомера приводит к тому, что рост двумерных пленок происходит только на периферии капли, тогда как в ее центре остается вещество выпавшее в осадок, что хорошо видно на Рисунок 5.2.

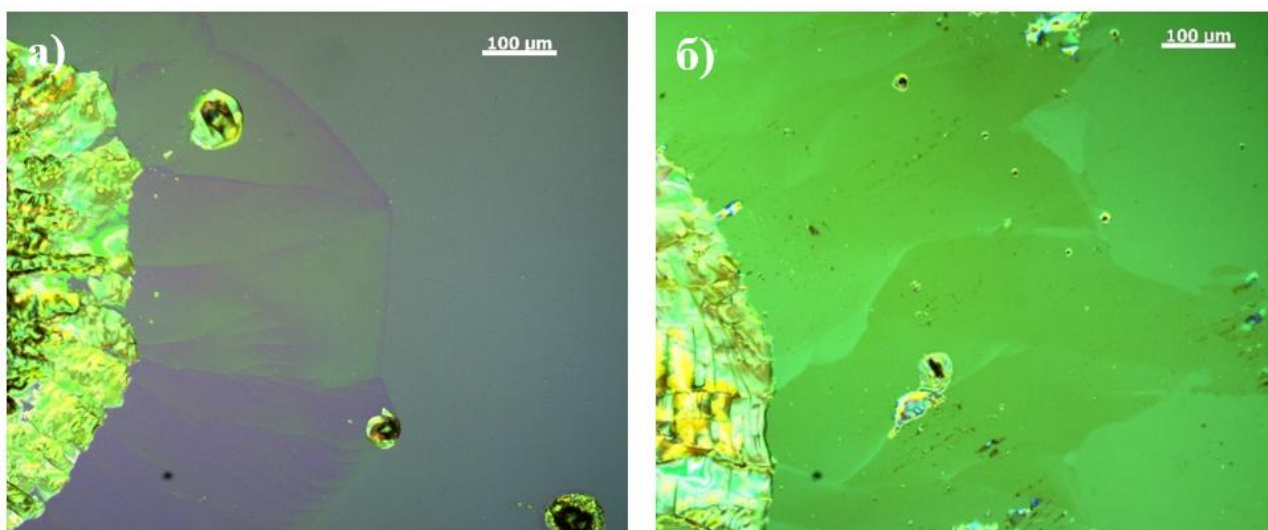


Рисунок 5.2. Оптические изображения двумерных пленок ТПРТТ-СНА а) 0,4 г/л и б) 0,8 г/л. Левая часть обоих микроизображений соответствуют области выпадения осадка, образующегося вблизи центра капли.

Свидетельства кристалличности пленок

На Рисунок 5.3 показан один и тот же участок образца с пленками ТПРТТ-СНА, при разном положении призмы Номарского. Наблюдая разный контраст изображения пленок на приведённых оптических фотографиях, мы видим свидетельства анизотропии показателя преломления поверхностных структур. Однако, в пределах одной пленки контраст изображения остаётся постоянным, что свидетельствует о ее однородности. Таким образом, полученные пленки являются монокристаллическими.

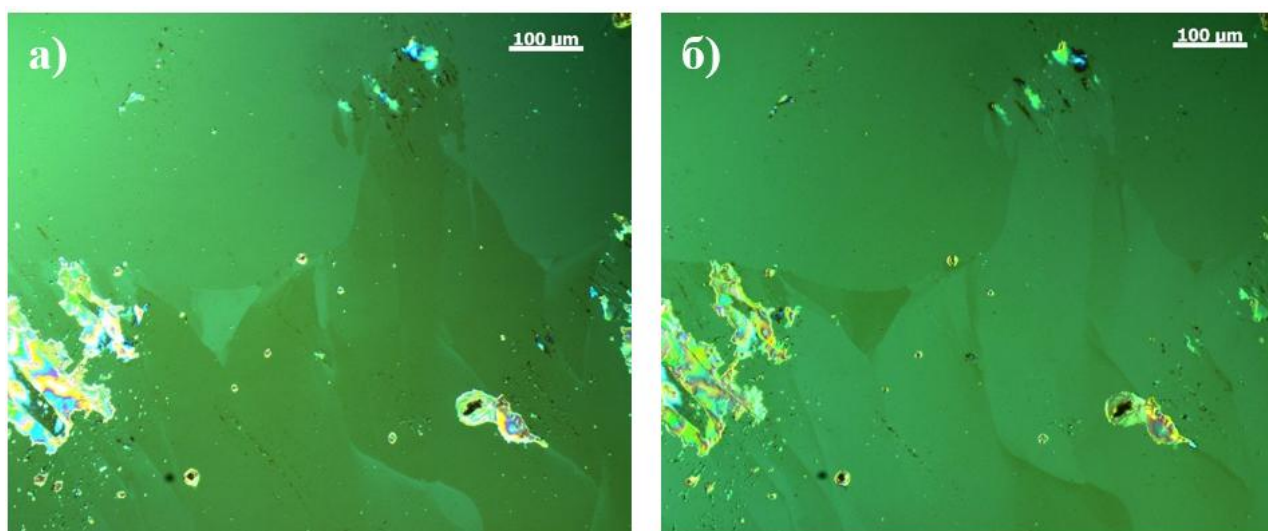


Рисунок 5.3. Оптические изображения двумерных пленок ТТРТТ-СНА получены при разном положении призмы Номарского (а, б).

Оптическая микроскопия пленок на основе ТТФРТТ-СНА

Раствор о-ДХБ наносили методом полива при концентрации 0,1 – 1,0 г/л. Как и для олигомера ТТРТТ-СНА было получено, что однородные двумерные пленки с латеральными размерами в сотни микрометров получаются при концентрациях 0,4 – 0,8 г/л. При росте пленок, в центре капли также наблюдается вещество, выпавшее в осадок (Рисунок 5.4). Латеральные размеры пленок достигали до 1 мм, тем не менее для этого соединения не наблюдаются признаков наличия кристаллических доменов большой площади. Края двумерной пленки достаточно рваные, что хорошо заметно на Рисунок 5.4а. Использование режима С-DIC микроскопии не позволило увидеть разный контраст изображения двумерной пленки при разном положении призмы Номарского. Возможно, это связано с тем, что фторирование центрального фенилена уменьшает взаимодействие между сопряженными ядрами молекулы и мешает их кристаллизации.

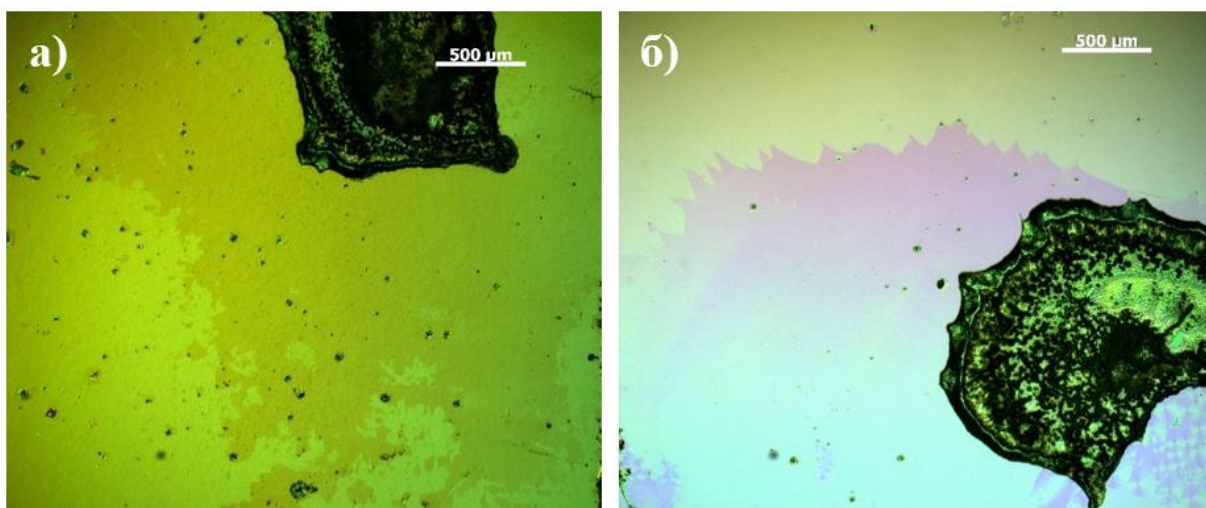


Рисунок 5.4. Оптические изображения двумерных пленок ТТФРТТ-СНА а) 0,4 г/л и б) 0,8 г/л.

На Рисунок 5.5 представлены оптические изображения пленок с АСМ вставками, отображающих топографическую карту выделенных областей пленок.

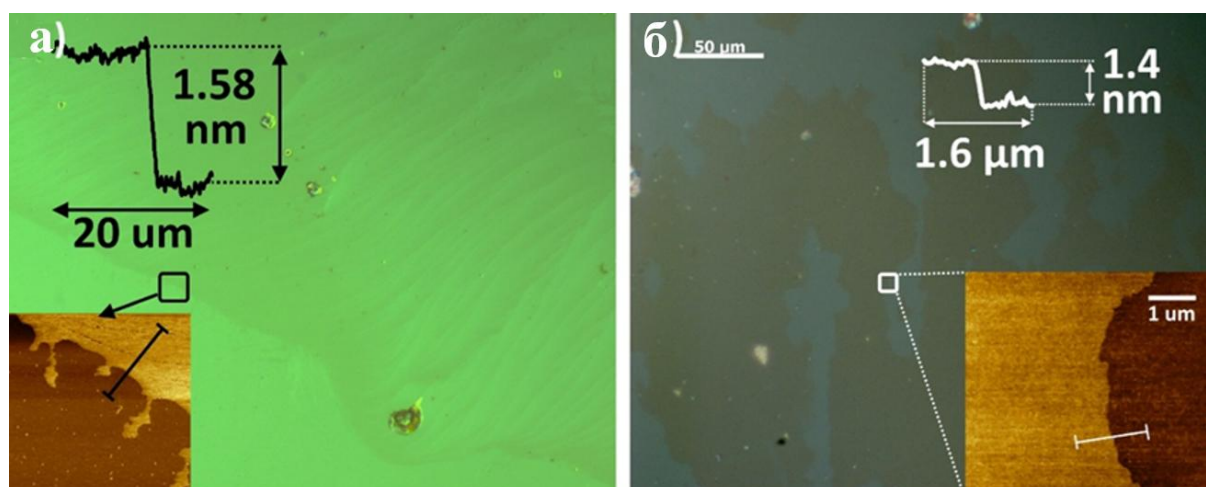


Рисунок 5.5. Оптические изображения монослойных пленок, выращенных из ТТРТТ-СНА (а) и ТТФРТТ-СНА (б) при концентрации 0,4 г/л. На нижних вставках показаны карты топографии поверхности пленок полученные с помощью АСМ микроскопии. Профили, показанные на верхних вставках, выделены вдоль линий на картах, горизонтальные стрелки отмечают длину линии выделения, а вертикальные стрелки показывают высоту ступеньки между подложкой и поверхностью пленки.

Сканирование методом АСМ выполняли около границы между подложкой и пленкой. Указанная граница резкая, перепад высот составляет 1,6 нм для ТТРТТ-СНА и 1,4 нм для ТТФРТТ-СНА. Рассчитанные длины обеих молекул превышают эти значения, поскольку только сопряженная часть олигомеров оценивается примерно в 2 нм¹⁴⁷; поэтому молекулы, вероятно, значительно наклонены к подложке, а пленки представляют собой монослойные структуры (монослой). Поверхности монослоев ТТРТТ-СНА и ТТФРТТ-СНА являются молекулярно гладкими со среднеквадратичной шероховатостью 170 и 180 пм соответственно.

Оптическая микроскопия пленок на основе ТТРТТ-Rh

Раствор о-ДХБ наносили методом полива при концентрации 0,1–1,0 г/л. Получили однородные двумерные пленки с латеральными размерами в сотни микрометров при концентрациях 0,2–0,8 г/л. На Рисунок 5.6 представлены оптические фотографии характерных областей двумерных пленок при наиболее успешных концентрациях раствора. Рост пленок начинался с наиболее тонких двумерных пленок, которые заметны наилучшим образом на Рисунок 5.6 г,д. По мере высыхания капли немного увеличивалась концентрация раствора, и далее начинался рост более толстых игольчатых структур. При финальном высыхании капли наблюдается большое количество толстых отложений черного цвета. При этом наиболее тонкие двумерные пленки наблюдали при меньших концентрациях (Рисунок 5.6 г,д). На этом же рисунке наблюдается разный контраст изображения, при разных положениях призмы Номарского. Это говорит о том, что мы видим на приведённых микроизображениях анизотропию показателя преломления поверхностных структур. Однако, в пределах одной пленки контраст изображения остаётся постоянным, что свидетельствует о ее однородности. Таким образом, полученные пленки являются монодоменными.

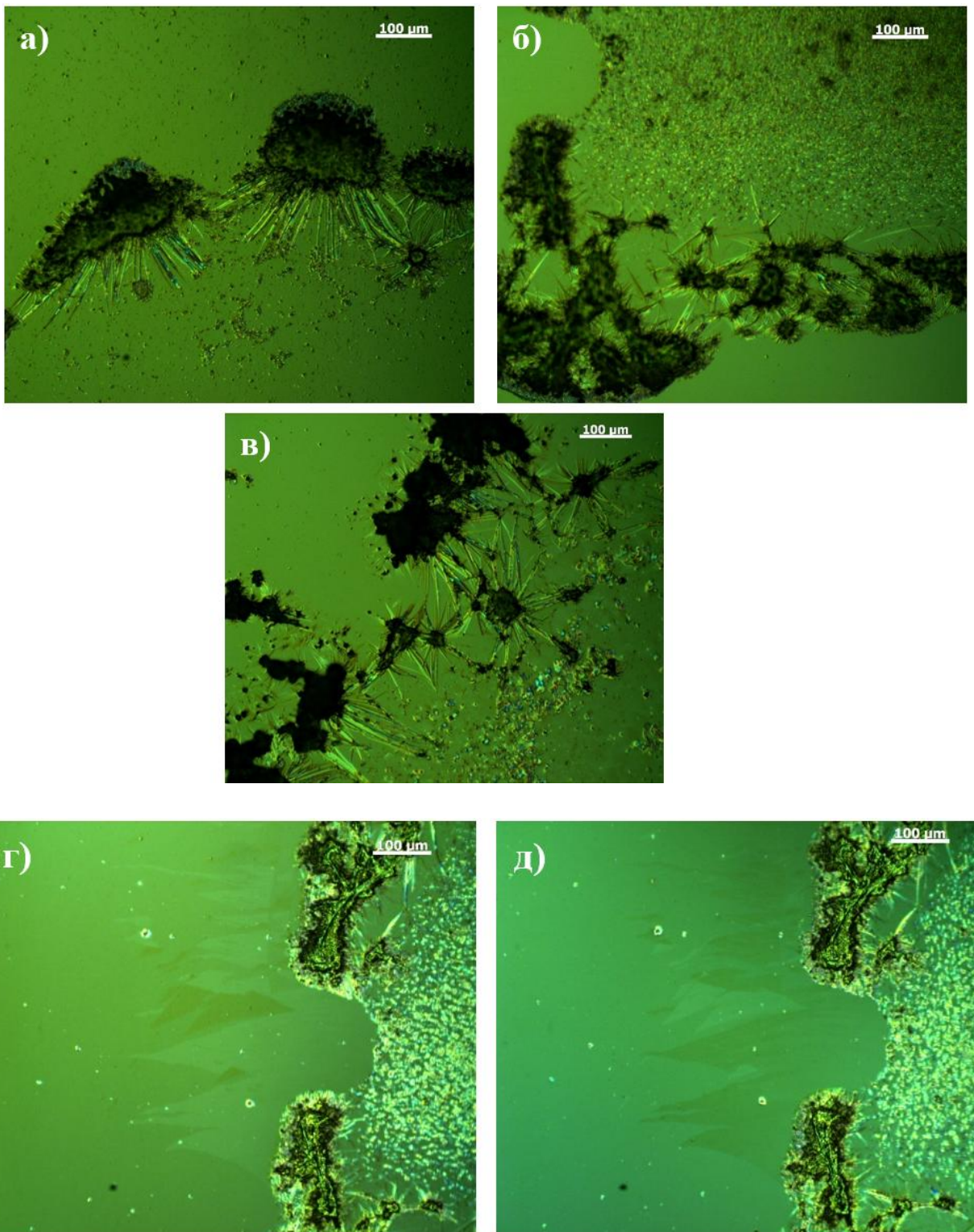


Рисунок 5.6. Оптическое изображения двумерных пленок на основе олигомера ТТРГТ-Rh. а, г, д – 0,2 г/л, б – 0,4 г/л, в – 0,8 г/л, г, д – показаны различные домены, которые видны при повороте призмы Номарского в режиме С-DIC микроскопии (г – угол поворота φ , д – угол поворота $\varphi+45^\circ$). Используемая концентрация составляет $c=0,2$ г/л.

Оптическая микроскопия пленок на основе TTFPTT-Rh

Раствор о-ДХБ наносили методом полива при концентрации 0,1–1,0 г/л. При использовании этого диапазона концентраций получить однородные двумерные пленки не удавалось (Рисунок 5.7). Рост пленок на основе TTFPTT-Rh представлен небольшими нитевидными структурами, которые выходят из области осадка вещества. Эти нитевидные структуры имеют изогнутую форму. Их толщина снижается при уменьшении концентрации, что видно из разности контраста изображений оптической микроскопии, соответствующих разной концентрации раствора (Рисунок 5.7 а,г). Длина нитевидных структур, напротив, возрастает от 50-100 мкм (Рисунок 5.7а) до 200-300 мкм (Рисунок 5.7г). Увеличение длины нитевидных структур с уменьшением концентрации вероятно связано с меньшим количеством центров зародышеобразования, что позволяет одной нити расти дольше. Количество черных точек, соответствующих области выпадения осадка, уменьшается при снижении концентрации с 1 г/л до 0,5 г/л (Рисунок 5.7а,б), что объясняется меньшим количеством олигомера. При концентрации 0,25 г/л и ниже характерные области выпадения вещества в осадок отсутствуют (Рисунок 5.7в,г).

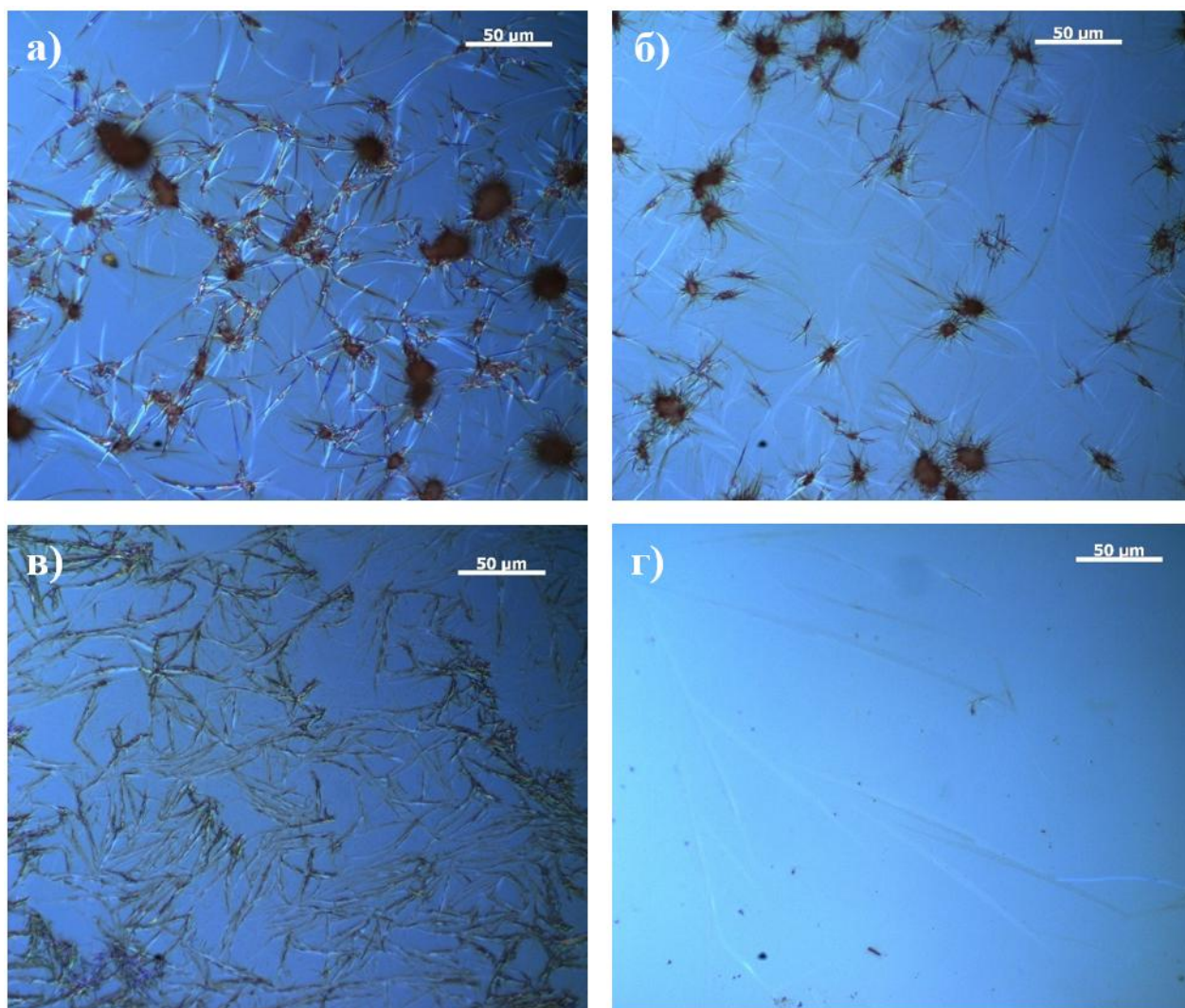


Рисунок 5.7. Оптическое изображения пленок на основе ТТФРТТ-Rh. а) – 1 г/л, б) – 0,5 г/л, в) – 0,25 г/л, г) – 0,12 г/л.

Для получения однородных двумерных пленок большой площади на основе ТТФРТТ-Rh был использован метод роста из смеси «плохого» (осадителя) и «хорошего» растворителя. В качестве осадителя использовался ДМСО, а в качестве хорошего – о-ДХБ. На Рисунок 5.8 представлены результаты роста для смеси ДМСО и о-ДХБ при концентрации $c=0,25$ г/л. в трех соотношениях растворителей по объему (ДХБ:ДМСО=2:1; 1:1; 1:2).

Пленки наибольших латеральных размеров были получены при использовании соотношения между растворителями равному 1:1 (Рисунок 5.8б). Тем не менее, многие пленки не являются однородными и содержат большое количество мелких разрывов. В случае, представленном на Рисунок 5.8в, смесь

раствора ДХБ:ДМСО = 1:2 разделилась на фракции, в результате чего вещество выпало в аморфном состоянии. В результате для изготовления транзисторов использовались нитевидные структуры игольчатой формы, которые представлены на Рисунок 5.7.

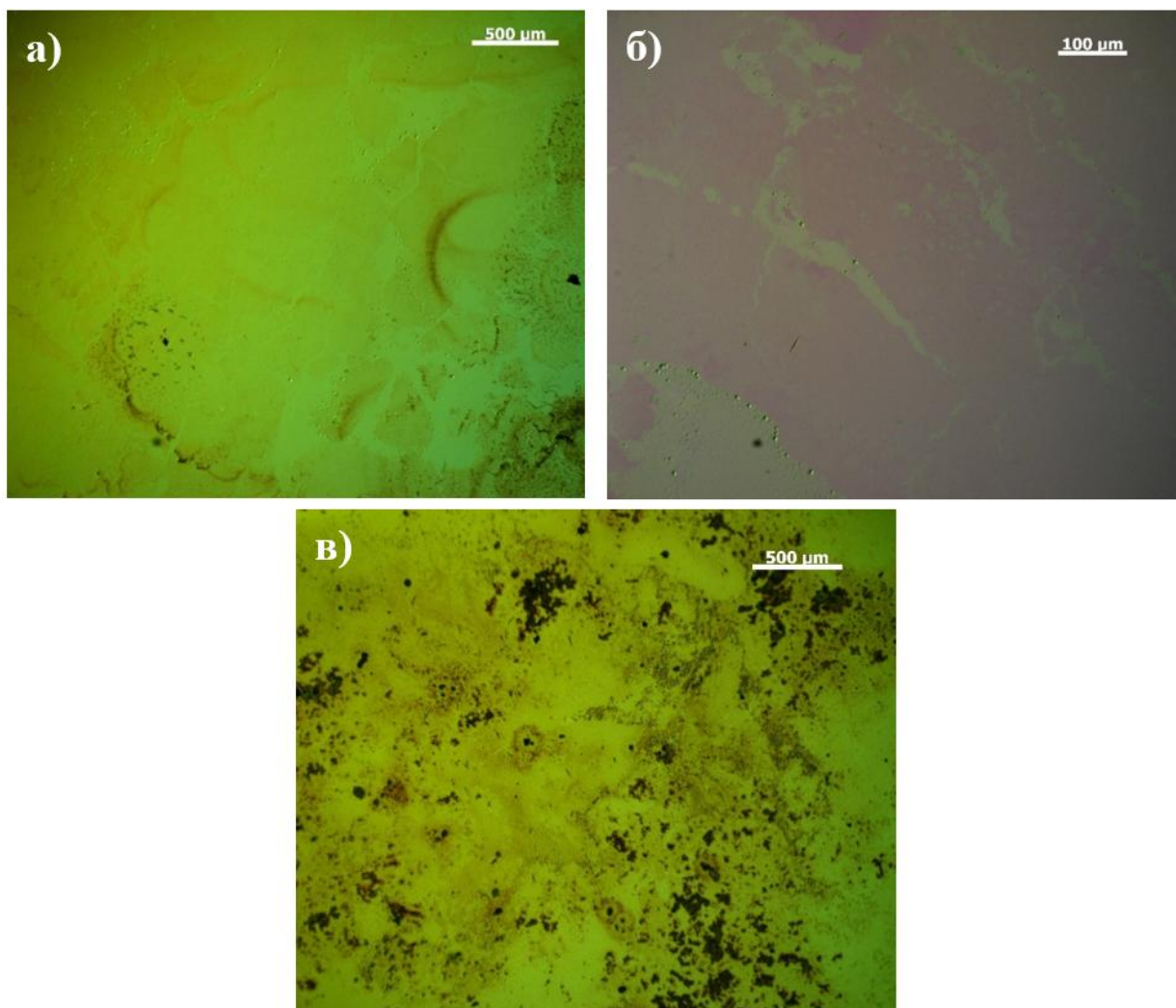


Рисунок 5.8. Оптические изображения пленок молекулы ТТФРТТ-Rh в смеси о-ДХБ и ДМСО при концентрации 0,25 г/л. а) – ДХБ:ДМСО=2:1, б) – ДХБ:ДМСО =1:1, в) – ДХБ:ДМСО =1:2. Во всех случаях отношение считалось по объему.

Для двумерных пленок на основе ТТФРТТ-Rh не было обнаружено свидетельств их кристалличности с использованием оптической микроскопии. У пленок отсутствует существенная огранка (Рисунок 5.7, Рисунок 5.8). Использование режима С-DIC микроскопии не позволило увидеть разный

контраст изображения частей двумерной пленки в разном положении призмы Номарского. Поэтому для этой группы олигомеров подтверждается гипотеза о том, что фторирование центрального фенилена уменьшает взаимодействие между сопряженными ядрами молекулы и не позволяет олигомерам самоорганизоваться в упорядоченную структуру.

5.2. Органические светотранзисторы

Для создания амбиполярных полевых транзисторов был произведен рост двумерных пленок на кремниевых подложках с золотыми электродами (Рисунок 5.9а). После роста пленок были получены ОСТ с нижними электродами, схема которого представлена на Рисунок 5.9б.

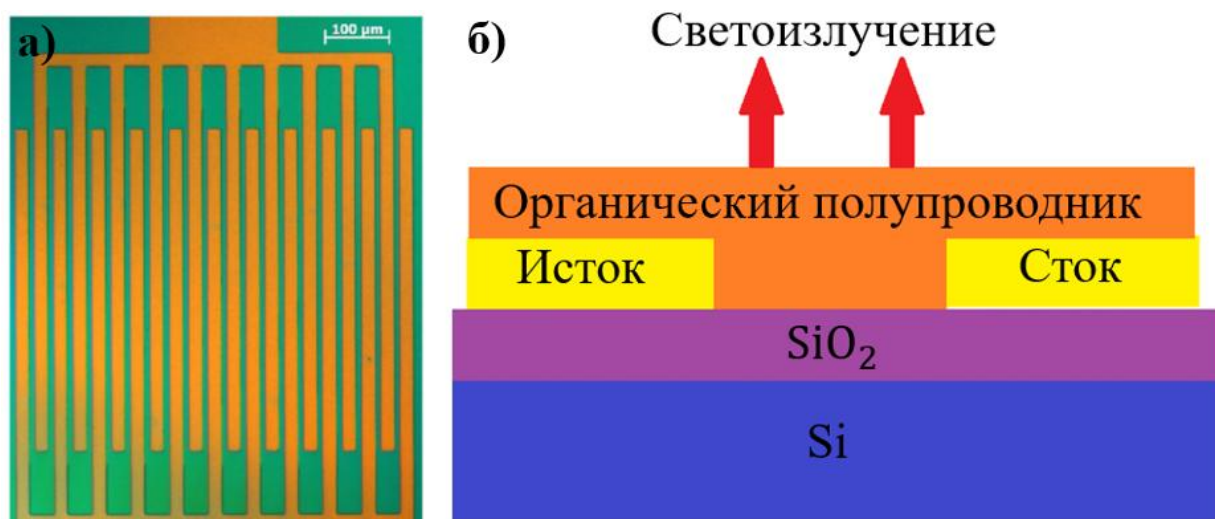


Рисунок 5.9. а) Оптическое изображение кремниевой подложки, с золотыми электродами, б) Схема ОСТ, полученного на основе Д-А тиофенфениленовых соолигомеров.

Сочетание люминесцентных и полупроводниковых свойств было продемонстрировано для ТТРПТ-СНА, ТТФРПТ-СНА. Электрические характеристики представлены на Рисунок 5.10.

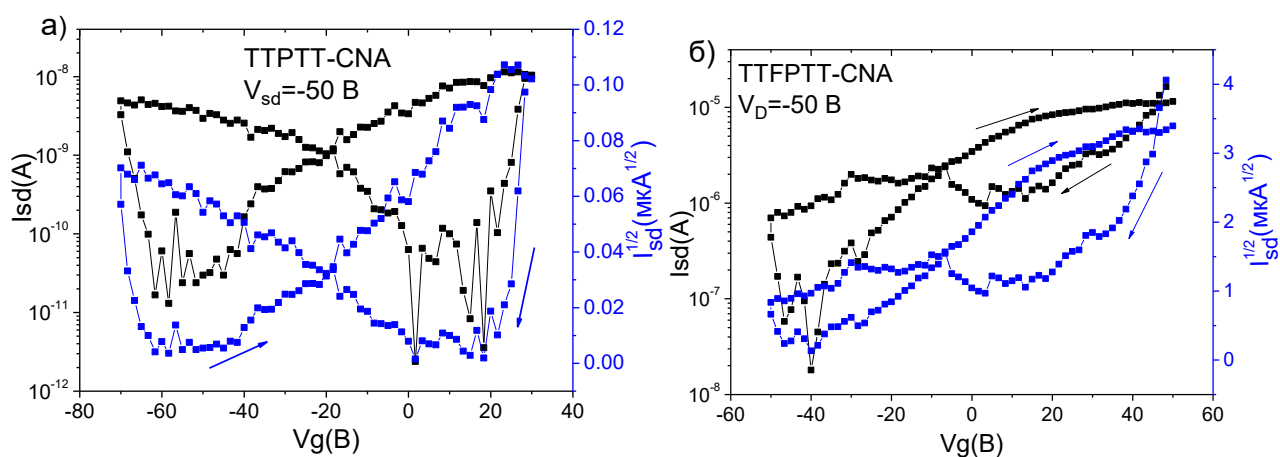


Рисунок 5.10. Передаточные характеристики транзисторов на основе олигомеров ТТРПТТ-СНА (а) и ТТФПТТ-СНА (б).

Полученные ОСТ на основе ТТРПТТ-СНА демонстрировали биполярный транспорт зарядов, дырочная подвижность достигала $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{Вс}$, при этом пороговое напряжение равнялось 12 В, электронная подвижность составляла $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{Вс}$ при пороговом напряжении 40 В. ОСТ на основе ТТФПТТ-СНА демонстрировали электронный транспорт зарядов с подвижностью электронов в $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{Вс}$, при этом пороговое напряжение составляло -38 В.

Внешняя квантовая эффективность (ВКЭ) оценена в 0,1 % для обоих олигомеров (Рисунок 5.11а), что является высоким значениям для однокомпонентных ОСТ⁹. На Рисунок 5.11б показаны спектры ЭЛ ТТРПТТ-СНА и ТТФПТТ-СНА с максимумами при 645 и 630 нм соответственно, что соответствует красному цвету. Эти спектры хорошо соответствуют спектрам фотолюминесценции¹⁴⁷. Смещение в синюю область спектра ЭЛ на 20–30 нм можно отнести к меньшему вкладу самопоглощения коротковолновой части спектра.

Были получены фотографии транзистора под микроскопом при внешнем освещении Рисунок 5.11в, и в темноте во время работы ОСТ Рисунок 5.11г. Последняя фотография была сделана при измерении передаточной характеристики от +40В до -60В на затворе при напряжении между стоком истоком в -50В. Время работы ОСТ и время экспозиции камеры составляло 1

минуту. Из Рисунок 5.11 видно, что свечение наблюдается только в тех областях, где были выращены двумерные пленки.

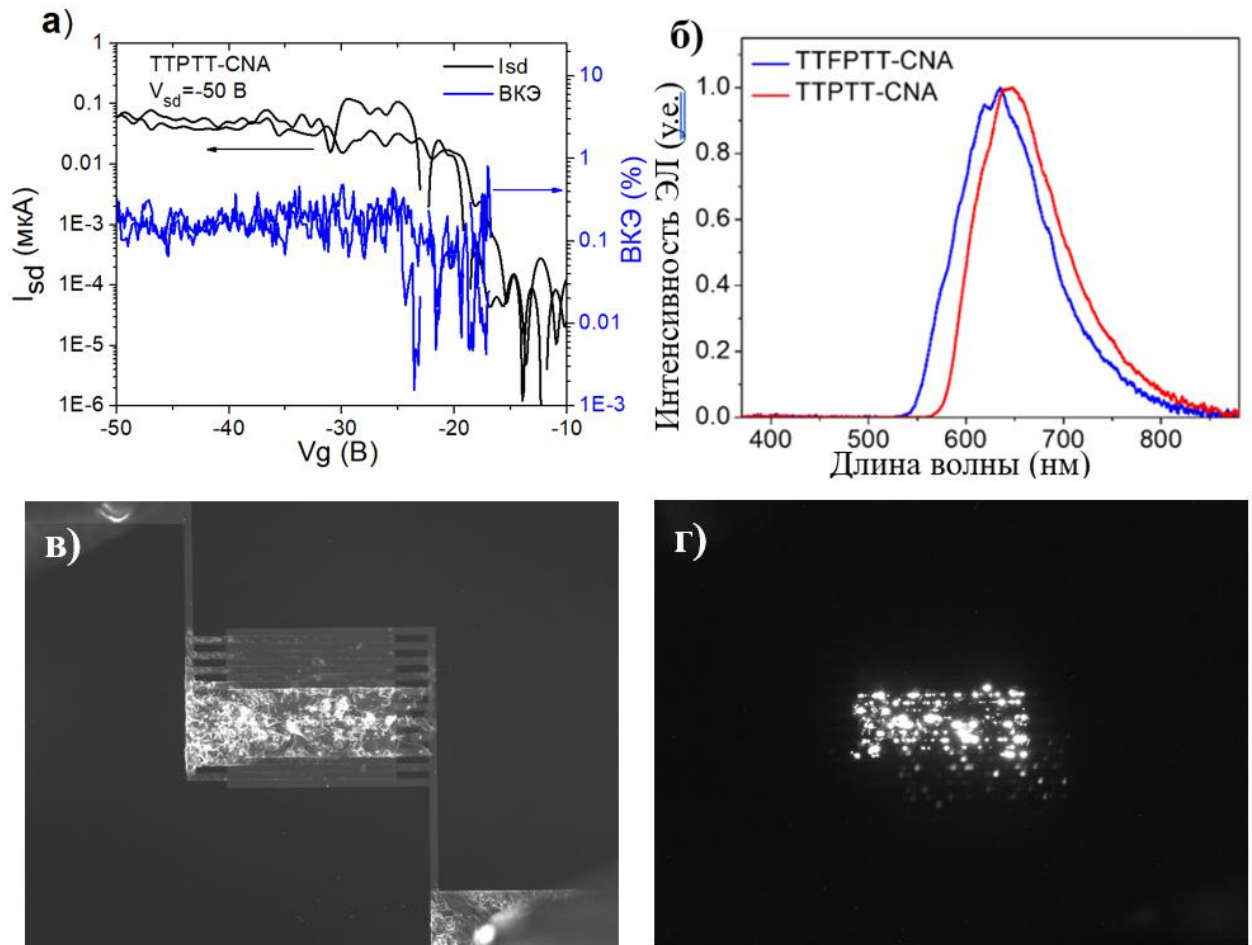


Рисунок 5.11. Характеристики ОСТ на основе ТТРПТТ-СНА а) Ток между стоком и истоком и ВКЭ в зависимости от напряжения на затворе, б) спектр ЭЛ для обоих олигомеров, в) фотография ОСТ для олигомера ТТРПТТ-СНА при внешнем освещении, г) фотография ОСТ в темноте во время работы транзистора.

Передаточные характеристики транзисторов на основе ТТРПТТ-Rh и ТТФРПТТ-Rh представлены на Рисунок 5.12.

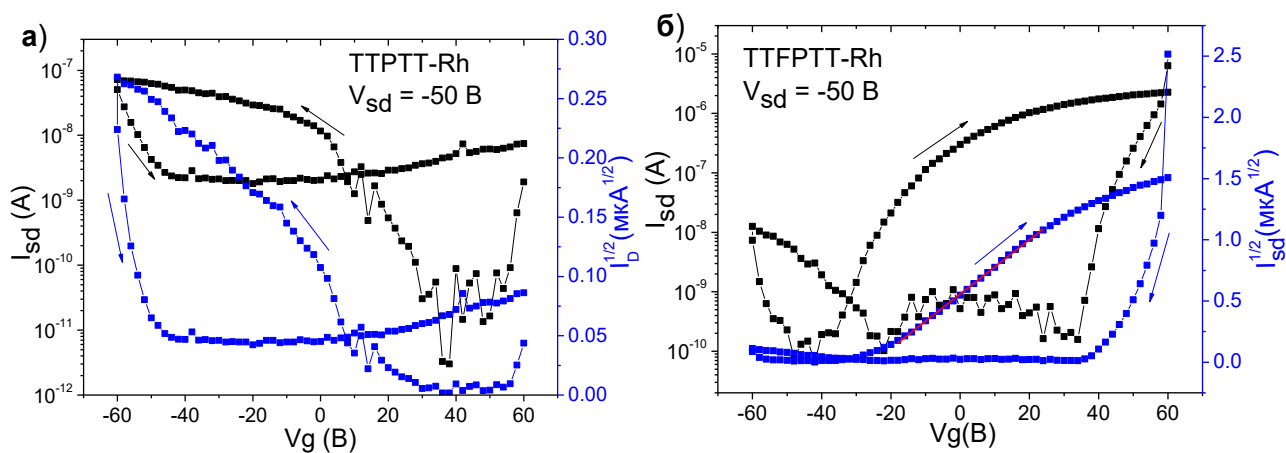


Рисунок 5.12. Передаточные характеристики транзисторов на основе олигомеров ТТРПТТ-Rh (а) и ТТФПТТ-Rh (б).

Полученные транзисторы на основе ТТРПТТ-Rh и ТТФПТТ-Rh демонстрировали униполярный транспорт зарядов, с дырочной подвижностью для нефторированного олигомера и электронной подвижностью для фторированного олигомера. Так для ТТРПТТ-Rh дырочная подвижность достигала $9,3 \cdot 10^{-3}$ см²/Вс, при этом пороговое напряжение равнялось -11,7 В. Для олигомера ТТФПТТ-Rh электронная подвижность равнялась $9,3 \cdot 10^{-3}$ см²/Вс при пороговом напряжении равном -25,3 В.

ЭЛ свечение ОСТ на основе ТТРПТТ-Rh и ТТФПТТ-Rh было едва заметным и продемонстрировано на Рисунок 5.13. Фотографии свечения ОСТ были сделаны при измерении передаточной характеристики от 40 В до -60 В на затворе при напряжении между стоком и истоком в -50 В. Время работы ОСТ и время экспозиции камеры составляло 1 минуту. Наиболее слабое свечение, представленное на Рисунок 5.13г, связано с низкой площадью заполнения пленками ТТФПТТ-Rh канала транзистора, причины возникших сложностей при росте этого олигомера описаны в предыдущем разделе. В результате низкой интенсивности ЭЛ (в сравнении с ТТРПТТ-CNA, Рисунок 5.11 в,г) не удалось измерить спектр ЭЛ для олигомеров ТТРПТТ-Rh и ТТФПТТ-Rh.

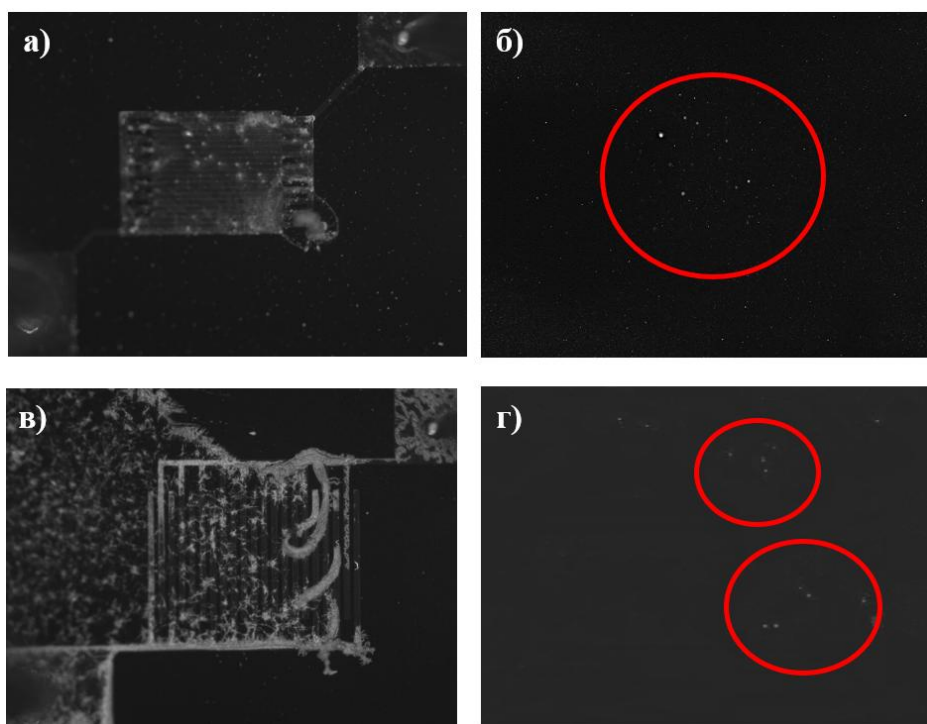


Рисунок 5.13. Оптические изображения ОСТ при внешнем освещении и в темноте. а, в – фотографии ОСТ в оптическом микроскопе при внешнем освещении; б, г – фотографии ОСТ в оптическом микроскопе в режиме работы без внешнего освещения. Область ЭЛ обведена в красные овалы. Фотографии приведены для ТТРПТ-Rh (а, б) и ТТФПТ-Rh (в, г).

Общие результаты по полупроводниковым характеристикам ОСТ на основе Д-А олигомеров представлены в Таблице 5.1.

Таблица 5.1. Полупроводниковые характеристики ОСТ на основе Д-А олигомеров.

Олигомер	$\mu_{\text{sat,h}}, \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\mu_{\text{sat,e}}, \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$V_{\text{Th}}, \text{В}$	$V_{\text{Te}}, \text{В}$	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
ТТФПТ-CNA	–	$3,3 \cdot 10^{-5}$	–	-38	1500
ТТРПТ-CNA	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	12	-40	1800
ТТФПТ-Rh	–	$1,6 \cdot 10^{-3}$	–	-25	8200
ТТРПТ-Rh	$9,3 \cdot 10^{-3}$	–	-11,7	–	16000

$\mu_{\text{sat,h}}$ – дырочная подвижность в насыщенном режиме; $\mu_{\text{sat,e}}$ – электронная подвижность в насыщенном режиме; V_{Th} – пороговое напряжение для дырочной проводимости; V_{Te} – пороговое напряжение для электронной проводимости.

Наличие электронного и дырочного типа транспорта в двух олигомерах можно объяснить тем фактом, что энергии ВЗМО и НСМО ниже во фторированных соединениях¹⁴⁷, что может способствовать/препятствовать инжекции электронов/дырок.

5.3. Основные результаты и выводы Главы 5

В Главе 5 получены следующие основные результаты:

1. Выращены двумерные пленки на основе Д-А олигомеров ТПРТТ-СНА, ТТФРТТ-СНА, ТПРТТ-Rh и ТТФРТТ-Rh. Подобраны наилучшие параметры роста и получены однородные пленки для олигомеров ТПРТТ-СНА, ТТФРТТ-СНА, ТПРТТ-Rh с характерными латеральными размерами до 1 миллиметра.

2. Получены данные оптической микроскопии, которые указывают на кристаллическую структуру пленок ТПРТТ-СНА, ТПРТТ-Rh. Было выдвинуто предположение, что фторирование центрального фенилена уменьшает взаимодействие между сопряженными ядрами молекулы и не позволяет олигомерам самоорганизоваться в упорядоченную структуру. В работе были получены монослойные пленки ТПРТТ-СНА, ТТФРТТ-СНА, толщина этих пленок немного меньше расчетной длины молекул, что говорит о том, что пленки могут быть расположены под углом к подложке. Также с помощью АСМ микроскопии показана молекулярная гладкость пленок¹⁴⁷.

3. На основе полученных пленок изготовлены образцы ОСТ в геометрии с нижним затвором и нижними золотыми электродами. Представлены ОСТ на основе ТПРТТ-СНА, которые демонстрировали биполярный транспорт зарядов, дырочная подвижность достигала $1,4 \cdot 10^{-6}$ см²/Вс, при этом пороговое напряжение равнялось 12 В, электронная подвижность равнялась $4,8 \cdot 10^{-6}$ см²/Вс при пороговом напряжении равном 40 В. ОСТ на основе ТТФРТТ-СНА демонстрировали электронный транспорт зарядов с подвижностью в $3,3 \cdot 10^{-5}$ см²/Вс, при этом пороговое напряжение равнялось -38 В¹⁴⁷.

Полученные транзисторы на основе ТПРТТ-Rh и ТТФРТТ-Rh демонстрировали униполярный транспорт зарядов, с дырочной подвижностью для нефторированного олигомера и электронной подвижностью для фторированного олигомера. Так для ТПРТТ-Rh дырочная подвижность достигала $9,3 \cdot 10^{-3}$ см²/Вс, а пороговое напряжение равнялось -11,7 В. Для олигомера ТТФРТТ-Rh электронная подвижность равнялась $9,3 \cdot 10^{-3}$ см²/Вс при пороговом напряжении равном -25,3 В.

Наличие разного типа транспорта в двух олигомерах можно объяснить тем фактом, что энергии ВЗМО и НСМО ниже во фторированных соединениях, что может способствовать/препятствовать инжекции электронов/дырок.

4. Измерены спектры ЭЛ для ОСТ на основе ТПРТТ-СНА и ТТФРТТ-СНА с максимумами при 645 и 630 нм соответственно, что отвечает красному цвету. Эти спектры хорошо соответствуют спектрам фотолюминесценции¹⁴⁷, более синие спектры ЭЛ на 20–30 нм можно отнести к меньшему вкладу самопоглощения синего света. Внешняя квантовая эффективность (ВКЭ) оценена в 0,1 % для обоих олигомеров, что является высоким значениям для однокомпонентных ОСТ⁹. Для ОСТ ТПРТТ-Rh и ТТФРТТ-Rh ЭЛ была продемонстрирована в области двумерных пленок, однако ее интенсивность существенно уступала ОСТ на основе олигомеров ТПРТТ-СНА и ТТФРТТ-СНА.

Комбинация полупроводниковых и ЭЛ свойств для представленных олигомеров говорит о том, что данный класс Д-А молекул может стать многообещающей платформой для легких и гибких ОСТ, в том числе использоваться в качестве красного источника излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика роста двумерных кристаллических пленок линейно-сопряженных, частично аннелированных и донорно-акцепторных тиофен-фениленовых соолигомеров (ТФСО) с латеральными размерами монокристаллических доменов в сотни микрометров и молекулярно-гладкой поверхностью (шероховатость $< 0,4$ нм). Методика основана на медленном испарении растворителя из раствора олигомера, нанесенного методом полива или вращающейся подложки, и позволяет получать структуры толщиной от одного до нескольких молекулярных слоев, что было подтверждено атомно-силовой микроскопией.

2. Исследования методом оптической микроскопии, подтвердили монокристалличность и доменную структуру полученных двумерных пленок. Обнаруженная оптическая анизотропия и четкая огранка кристаллитов свидетельствуют о высоком структурном порядке пленок.

3. На основе двумерных пленок линейно-сопряженных олигомеров изготовлены органические полевые транзисторы (ОПТ) с подвижностью дырок $0,1-0,3$ см²/В·с. Устройства демонстрируют высокую стабильность при хранении на воздухе, имеют относительно низкое пороговое напряжение, а также высокое отношение токов включения/выключения (до $2,4 \times 10^5$), что указывает на перспективность линейно-сопряженных структур для их дальнейшего использования.

4. Экспериментально доказано, что использование частично аннелированных ядер ВТВТ и ТТА в составе ТФСО обеспечивает существенное повышение эффективности транспорта заряда по сравнению с линейно-сопряженными аналогами. Для двумерных пленок DD-P-BTVT достигнута рекордная подвижность дырок $7,5$ см²/В·с, что превышает соответствующие значения для аморфного кремния и линейно-сопряженных олигомеров. Высокие

значения подвижности для производных ВТВТ и ТТА обусловлены жесткой планарной молекулярной структурой аннелированных ядер.

5. Показано, что использование модифицированных молекул с дополнительными фениленами, сопряженными с центральными ядрами ВТВТ и ТТА, позволяет получить не только перспективные полупроводниковые свойства устройств, но и улучшить их электролюминесцентные (ЭЛ) характеристики. В результате были получены двумерные органические светоизлучающие транзисторы (ОСТ) на основе обоих олигомеров.

6. Установлено, что фторирование центрального фенильного кольца в донорно-акцепторных ТФСО позволяет эффективно управлять типом проводимости. Так как использование центрального перфторбензольного кольца практически не влияет на энергию низшей свободной молекулярной орбитали, но сильно снижает энергию высшей заполненной молекулярной орбитали, то нефторированные олигомеры (ТТРТТ-СНА, ТТРТТ-Rh) демонстрируют дырочный или биполярный транспорт, тогда как их фторированные аналоги (ТТФРТТ-СНА, ТТФРТТ-Rh) проявляют исключительно электронный тип проводимости.

7. Показано, что донорно-акцепторные олигомеры ТТРТТ-СНА и ТТФРТТ-СНА являются перспективными материалами для создания красных ОСТ. Для данных соединений достигнута ЭЛ с максимумами при 645 и 630 нм соответственно и внешней квантовой эффективностью до 0,1% в составе ОСТ, которая отвечает мировому уровню для однокомпонентных устройств.

8. Двумерные пленки ТФСО всех исследованных классов (линейно-сопряженных, частично аннелированных и донорно-акцепторных) способны проявлять как полупроводниковые, так и ЭЛ свойства и выступать активным слоем для (ОСТ). Впервые продемонстрированы двумерные ОСТ для всех изучаемых классов соединений. Для DD-РТТР и DD-РТРТР получена ЭЛ вблизи электрода, для ДН-Р-ТТА — биполярный транспорт с ЭЛ в канале, а для

донорно-акцепторных олигомеров — ЭЛ в красной области спектра. С учетом относительно эффективного транспорта зарядов и высокой стабильности при хранении устройств, можно ожидать, что данные классы соединений могут быть использованы в перспективных устройствах органической оптоэлектроники.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю Парашуку Д.Ю. за оказанную помощь во время выполнения исследований, Борщеву О.В. и Пономаренко С.А. за предоставление соединений для исследований и за данные по квантовому выходу фотолюминесценции в растворах. Труханову В.А. за обучение и помощь в изготовлении и измерении ОСТ, Кувевде А.С. за измерение спектров ФЛ пленок и помощь при работе с АСМ микроскопом и всему коллективу лаборатории «Органической электроники», а также кафедре общей физики и волновых процессов за содействие и создание дружественной атмосферы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O. D. Jurchescu, J. Baas and T. T. M. Palstra, Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84, 3061-3063.
2. V. Podzorov, Organic single crystals: Addressing the fundamentals of organic electronics, *MRS Bull.*, 2013, 38, 15-24.
3. S. Wang, H. Zhang, B. Zhang, Z. Xie and W.-Y. Wong, Towards high-power-efficiency solution-processed OLEDs: Material and device perspectives, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2020, 140, 100547.
4. T. Yamao, K. Yamamoto, T. Inoue, Y. Okuda, Y. Taniguchi and S. Hotta, Refractive Index along the Molecular Long Axis of an Orthorhombic Thiophene/Phenylene Co-oligomer Crystal, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009, 48, 04C174.
5. T. Komori, H. Nakanotani, T. Yasuda and C. Adachi, Light-emitting organic field-effect transistors based on highly luminescent single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 4918-4921.
6. Y. Yomogida, T. Takenobu, H. Shimotani, K. Sawabe, S. Z. Bisri, T. Yamao, S. Hotta and Y. Iwasa, Green light emission from the edges of organic single-crystal transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97, 173301.
7. O. D. Parashchuk, A. A. Mannanov, V. G. Konstantinov, D. I. Dominskiy, N. M. Surin, O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko, M. S. Pshenichnikov and D. Y. Paraschuk, Molecular Self-Doping Controls Luminescence of Pure Organic Single Crystals, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28, 1800116.
8. S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Yomogida, H. Shimotani, T. Yamao, S. Hotta and Y. Iwasa, High Mobility and Luminescent Efficiency in Organic Single-Crystal Light-Emitting Transistors, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 1728-1735.
9. R. S. Fedorenko, A. V. Kuevda, V. A. Trukhanov, V. G. Konstantinov, A. Y. Sosorev, A. A. Sonina, M. S. Kazantsev, N. M. Surin, S. Grigorian, O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko and D. Y. Paraschuk, Luminescent High-Mobility 2D Organic Semiconductor Single Crystals, *Adv. Electron. Mater.*, 2022, 8, 2101281.
10. V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson and J. A. Rogers, Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals, *Science*, 2004, 303, 1644-1646.
11. M. Hambsch, K. Reuter, M. Stanel, G. Schmidt, H. Kempa, U. Fügmann, U. Hahn and A. C. Hübler, Uniformity of fully gravure printed organic field-effect transistors, *Materials Science and Engineering: B*, 2010, 170, 93-98.
12. S. Hotta and T. Yamao, The thiophene/phenylene co-oligomers: exotic molecular semiconductors integrating high-performance electronic and optical functionalities, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 1295-1304.
13. A. Dadvand, A. G. Moiseev, K. Sawabe, W.-H. Sun, B. Djukic, I. Chung, T. Takenobu, F. Rosei and D. F. Perepichka, Maximizing Field-Effect Mobility and Solid-State Luminescence in Organic Semiconductors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 3837-3841.

14. M. S. Kazantsev, A. A. Beloborodova, A. D. Kuimov, I. P. Koskin, E. S. Frantseva, T. V. Rybalova, I. K. Shundrina, C. S. Becker and E. A. Mostovich, Synthesis, luminescence and charge transport properties of furan/phenylene co-oligomers: The study of conjugation length effect, *Org. Electron.*, 2018, 56, 208-215.
15. A. Dodabalapur, L. Torsi and H. E. Katz, Organic transistors: two-dimensional transport and improved electrical characteristics, *Science*, 1995, 268, 270-271.
16. F. Dinelli, M. Murgia, P. Levy, M. Cavallini, F. Biscarini and D. M. de Leeuw, Spatially correlated charge transport in organic thin film transistors, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92.
17. A. Yamamura, S. Watanabe, M. Uno, M. Mitani, C. Mitsui, J. Tsurumi, N. Isahaya, Y. Kanaoka, T. Okamoto and J. Takeya, Wafer-scale, layer-controlled organic single crystals for high-speed circuit operation, *Sci. Adv.*, 2018, 4, eaao5758.
18. V. V. Bruevich, A. V. Glushkova, O. Y. Poimanova, R. S. Fedorenko, Y. N. Luponosov, A. V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, A. Y. Sosorev, L. Grodd, S. Grigorian, S. A. Ponomarenko and D. Y. Paraschuk, Large-Size Single-Crystal Oligothiophene-Based Monolayers for Field-Effect Transistors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 6315-6324.
19. V. A. Trukhanov, V. V. Bruevich and D. Y. Paraschuk, Effect of space charge limited current on performance of organic field-effect transistors, *Synth. Met.*, 2018, 246, 254-259.
20. M. Waldrip, O. D. Jurchescu, D. J. Gundlach and E. G. Bittle, Contact Resistance in Organic Field-Effect Transistors: Conquering the Barrier, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30, 1904576.
21. E. C. P. Smits, S. G. J. Mathijssen, P. A. van Hal, S. Setayesh, T. C. T. Geuns, K. A. H. A. Mutsaers, E. Cantatore, H. J. Wondergem, O. Werzer, R. Resel, M. Kemerink, S. Kirchmeyer, A. M. Muzafarov, S. A. Ponomarenko, B. de Boer, P. W. M. Blom and D. M. de Leeuw, Bottom-up organic integrated circuits, *Nature*, 2008, 455, 956-959.
22. M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödiauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer and T. Someya, An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics, *Nature*, 2013, 499, 458-463.
23. S. Ogawa and S. Japan, *Organic electronics materials and devices*, Springer, 2015.
24. N. A. Minder, S. Ono, Z. Chen, A. Facchetti and A. F. Morpurgo, Band-Like Electron Transport in Organic Transistors and Implication of the Molecular Structure for Performance Optimization, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 503-508.
25. T. Uemura, Y. Hirose, M. Uno, K. Takimiya and J. Takeya, Very High Mobility in Solution-Processed Organic Thin-Film Transistors of Highly Ordered 1 Benzothieno 3,2-b benzothiophene Derivatives, *Appl. Phys. Express*, 2009, 2, 111501.
26. A. Y. Amin, A. Khassanov, K. Reuter, T. Meyer-Friedrichsen and M. Halik, Low-

- Voltage Organic Field Effect Transistors with a 2-Tridecyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Semiconductor Layer, *JACS*, 2012, 134, 16548-16550.
27. H. Iino, T. Usui and J.-i. Hanna, Liquid crystals for organic thin-film transistors, *Nat. Commun.*, 2015, 6, 6828.
 28. H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara and T. Yui, Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors, *JACS*, 2007, 129, 15732-15733.
 29. E. V. Agina, A. A. Mannanov, A. S. Sizov, O. Vechter, O. V. Borshchev, A. V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, V. G. Konstantinov, V. V. Bruevich, O. V. Kozlov, M. S. Pshenichnikov, D. Y. Paraschuk and S. A. Ponomarenko, Luminescent Organic Semiconducting Langmuir Monolayers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 18078-18086.
 30. A. A. Mannanov, M. S. Kazantsev, A. D. Kuimov, V. G. Konstantinov, D. I. Dominskiy, V. A. Trukhanov, D. S. Anisimov, N. V. Gultikov, V. V. Bruevich, I. P. Koskin, A. A. Sonina, T. V. Rybalova, I. K. Shundrina, E. A. Mostovich, D. Y. Paraschuk and M. S. Pshenichnikov, Long-range exciton transport in brightly fluorescent furan/phenylene co-oligomer crystals, *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7, 60-68.
 31. T. Katagiri, S. Ota, T. Ohira, T. Yamao and S. Hotta, Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. V. Functionalization at molecular terminals toward optoelectronic device applications, *J. Heterocycl. Chem.*, 2007, 44, 853-862.
 32. F. A. Larik, M. Faisal, A. Saeed, Q. Abbas, M. A. Kazi, N. Abbas, A. A. Thebo, D. M. Khan and P. A. Channar, Thiophene-based molecular and polymeric semiconductors for organic field effect transistors and organic thin film transistors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29, 17975-18010.
 33. A. Facchetti, M.-H. Yoon, C. L. Stern, G. R. Hutchison, M. A. Ratner and T. J. Marks, Building blocks for N-type molecular and polymeric electronics. perfluoroalkyl-versus alkyl-functionalized oligothiophenes (NTs; n= 2– 6). systematic synthesis, spectroscopy, electrochemistry, and solid-state organization, *JACS*, 2004, 126, 13480-13501.
 34. A. Facchetti, M. Mushrush, H. E. Katz and T. J. Marks, n-type building blocks for organic electronics: a homologous family of fluorocarbon-substituted thiophene oligomers with high carrier mobility, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 33-38.
 35. M.-H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern and T. J. Marks, Fluorocarbon-Modified Organic Semiconductors: Molecular Architecture, Electronic, and Crystal Structure Tuning of Arene- versus Fluoroarene-Thiophene Oligomer Thin-Film Properties, *JACS*, 2006, 128, 5792-5801.
 36. M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti and T. J. Marks, Organic thin-film transistors based on carbonyl-functionalized quaterthiophenes: high mobility n-channel semiconductors and ambipolar transport, *JACS*, 2005, 127, 1348-1349.
 37. J. A. Letizia, A. Facchetti, C. L. Stern, M. A. Ratner and T. J. Marks, High electron

- mobility in solution-cast and vapor-deposited phenacyl– quaterthiophene-based field-effect transistors: toward n-type polythiophenes, *JACS*, 2005, 127, 13476-13477.
38. Y. Ie, A. Uchida, N. Kawaguchi, M. Nitani, H. Tada, F. Kakiuchi and Y. Aso, Electron-Accepting π -Conjugated Molecules with Fluorine-Containing Dicyanovinylidene as Terminal Groups: Synthesis, Properties, and Semiconducting Characteristics, *Organic Letters*, 2016, 18, 4320-4323.
 39. Y. Ie, K. Nishida, M. Karakawa, H. Tada and Y. Aso, Electron-transporting oligothiophenes containing dicyanomethylene-substituted cyclopenta [b] thiophene: chemical tuning for air stability in OFETs, *The Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76, 6604-6610.
 40. A. Y. Sosorev, V. A. Trukhanov, D. R. Maslennikov, O. V. Borshchev, R. A. Polyakov, M. S. Skorotetcky, N. M. Surin, M. S. Kazantsev, D. I. Dominskiy, V. A. Tafenko, S. A. Ponomarenko and D. Y. Paraschuk, Fluorinated Thiophene-Phenylene Co-Oligomers for Optoelectronic Devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 9507-9519.
 41. O. V. Borshchev, M. S. Skorotetcky, V. A. Trukhanov, R. S. Fedorenko, N. M. Surin, E. A. Svidchenko, A. Y. Sosorev, M. S. Kazantsev, D. Y. Paraschuk and S. A. Ponomarenko, Synthesis, characterization and organic field-effect transistors applications of novel tetrathienoacene derivatives, *Dyes and Pigments*, 2021, 185, 108911.
 42. O. V. Borshchev, R. S. Fedorenko, E. A. Sorokina, I. O. Kuchkina, N. M. Surin, E. A. Svidchenko, D. V. Anokhin, I. Moutsios, M. Rosenthal, D. A. Ivanov, D. A. Vinnik, D. Y. Paraschuk and S. A. Ponomarenko, Impact of alkyl chain length on the thermal, optical and semiconductor properties of the symmetric 4-alkylphenyl derivatives of [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene, *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13, 17728-17737.
 43. F. A. Carey, R. J. Sundberg, F. A. Carey and R. J. Sundberg, Chemical bonding and molecular structure, *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*, 2007, 1-117.
 44. F. A. Carey and R. J. Sundberg, Chemical bonding and structure, *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*, 2000, 1-73.
 45. M. E. Cinar and T. Ozturk, Thienothiophenes, dithienothiophenes, and thienoacenes: syntheses, oligomers, polymers, and properties, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 3036-3140.
 46. I. Kymissys, *Organic Field-Effect Transistors*, 2009.
 47. M. Hirai, N. Tanaka, M. Sakai and S. Yamaguchi, Structurally constrained boron-, nitrogen-, silicon-, and phosphorus-centered polycyclic π -conjugated systems, *Chem. Rev.*, 2019, 119, 8291-8331.
 48. H. Bässler, Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study, *Physica Status Solidi B Basic Research*, 1993, 175, 15-56.
 49. M. Vissenberg and M. J. M. De Jong, Theory of Electric-Field-Induced Photoluminescence Quenching in Disordered Molecular Solids, *Physical Review*

- B-Condensed Matter*, 1998, 57, 2667-2670.
50. L.-F. Mao, H. Ning, C. Hu, Z. Lu and G. Wang, Physical Modeling of Activation Energy in Organic Semiconductor Devices based on Energy and Momentum Conservations, *Scientific Reports*, 2016, 6, 24777.
 51. V. Podzorov, 2007, DOI: 10.1201/9781420008012.ch2.1, pp. 27-72.
 52. N. Karl, K. H. Kraft, J. Marktanner, M. Münch, F. Schatz, R. Stehle and H. M. Uhde, Fast electronic transport in organic molecular solids?, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1999, 17, 2318-2328.
 53. I. N. Hulea, S. Fratini, H. Xie, C. L. Mulder, N. N. Iossad, G. Rastelli, S. Ciuchi and A. F. Morpurgo, Tunable Fröhlich polarons in organic single-crystal transistors, *Nat Mater*, 2006, 5, 982-986.
 54. S. Sergeev, W. Pisula and Y. H. Geerts, Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 1902-1929.
 55. I. Ferain, C. A. Colinge and J.-P. Colinge, Multigate transistors as the future of classical metal-oxide-semiconductor field-effect transistors, *Nature*, 2011, 479, 310-316.
 56. H. Koezuka, A. Tsumura and T. Ando, Field-effect transistor with polythiophene thin film, *Synth. Met.*, 1987, 18, 699-704.
 57. Y. Zhu, A. Babel and S. A. Jenekhe, Phenoxazine-based conjugated polymers: a new class of organic semiconductors for field-effect transistors, *Macromolecules*, 2005, 38, 7983-7991.
 58. A. Y. Andreev, C. Teichert, G. Hlawacek, H. Hoppe, R. Resel, D. M. Smilgies, H. Sitter and N. S. Sariciftci, Morphology and Growth Kinetics of Organic Thin Films Deposited by Hot Wall Epitaxy, *Org. Electron.*, 2004, 5, 23-27.
 59. M. Cao, Z. Cai, X. Chen, K. Yi and D. Wei, Photo-switchable field-effect transistors based on two-dimensional stilbene oligomer crystals, *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5, 9597-9601.
 60. G. Horowitz, Physics of organic field-effect transistors, *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, 1999, 463-514.
 61. C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom and D. M. de Leeuw, Local charge carrier mobility in disordered organic field-effect transistors, *Org. Electron.*, 2003, 4, 33-37.
 62. G. Horowitz, Organic Field-Effect Transistors, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 365-377.
 63. S. Li, D. Min, W. Wang and G. Chen, Linking traps to dielectric breakdown through charge dynamics for polymer nanocomposites, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, 23, 2777-2785.
 64. J. Zaumseil and H. Sirringhaus, Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 1296-1323.
 65. Z. Yang, C. Guo, C. Shi, D.-K. Wang, T. Zhang, Q. Zhu and Z.-H. Lu, Improving Bias-Stress Stability of p-Type Organic Field-Effect Transistors by Constructing an Electron Injection Barrier at the Drain Electrode/Semiconductor Interfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 41886-41895.
 66. K. Jang, T. Saraya, M. Kobayashi and T. Hiramoto, Ion/Ioff ratio enhancement and scalability of gate-all-around nanowire negative-capacitance FET with

- ferroelectric HfO₂, *Solid-State Electronics*, 2017, 136, 60-67.
67. H. H. Choi, K. Cho, C. D. Frisbie, H. Sirringhaus and V. Podzorov, Critical assessment of charge mobility extraction in FETs, *Nat. Mater.*, 2018, 17, 2-7.
 68. A. Facchetti, M. H. Yoon and T. J. Marks, Gate dielectrics for organic field-effect transistors: new opportunities for organic electronics, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 1705-1725.
 69. X. Liu, D. Yu, X. Song and H. Zeng, Metal Halide Perovskites: Synthesis, Ion Migration, and Application in Field-Effect Transistors, *Small*, 2018, 14, 1801460.
 70. L. Tavares, J. Kjelstrup-Hansen, K. Thilising-Hansen and H.-G. Rubahn, Organic nanofibers integrated by transfer technique in field-effect transistor devices, *Nanoscale research letters*, 2011, 6, 1-8.
 71. F. Gholamrezaie, K. Asadi, R. A. H. J. Kicken, B. M. W. Langeveld-Voss, D. M. de Leeuw and P. W. M. Blom, Controlling charge injection by self-assembled monolayers in bottom-gate and top-gate organic field-effect transistors, *Synth. Met.*, 2011, 161, 2226-2229.
 72. A. Salleo, M. Chabinyk, M. Yang and R. A. Street, Polymer thin-film transistors with chemically modified dielectric interfaces, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81, 4383-4385.
 73. K. Diallo, M. Erouel, J. Tardy, E. André and J.-L. Garden, Stability of pentacene top gated thin film transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91.
 74. Y. Roichman and N. Tessler, Roichman, Y. & Tessler, N. Structures of polymer field-effect transistor: Experimental and numerical analyses. *Appl. Phys. Lett.* 80, 151-153, *Applied Physics Letters - APPL PHYS LETT*, 2002, 80.
 75. S. Z. Bisri, C. Piliego, J. Gao and M. A. Loi, Outlook and emerging semiconducting materials for ambipolar transistors, *Adv. Mater.*, 2014, 26, 1176-1199.
 76. M.-H. Yoon, C. Kim, A. Facchetti and T. J. Marks, Gate dielectric chemical structure– organic field-effect transistor performance correlations for electron, hole, and ambipolar organic semiconductors, *JACS*, 2006, 128, 12851-12869.
 77. J. Zaumseil, C. R. McNeill, M. Bird, D. L. Smith, P. Paul Ruden, M. Roberts, M. J. McKiernan, R. H. Friend and H. Sirringhaus, Quantum efficiency of ambipolar light-emitting polymer field-effect transistors, *J. Appl. Phys.*, 2008, 103.
 78. V. A. Trukhanov, A. Y. Sosorev, D. I. Dominskiy, R. S. Fedorenko, V. A. Tafeenko, O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko and D. Y. Paraschuk, Dual Optoelectronic Organic Field-Effect Device: Combination of Electroluminescence and Photosensitivity, *Molecules*, 2024, 29, 2533.
 79. R. Schmechel, M. Ahles and H. v. Seggern, A pentacene ambipolar transistor: Experiment and theory, *J. Appl. Phys.*, 2005, 98, 084511.
 80. E. C. P. Smits, T. D. Anthopoulos, S. Setayesh, E. Van Veenendaal, R. Coehoorn, P. W. M. Blom, B. De Boer and D. M. De Leeuw, Ambipolar Charge Transport in Organic Field-Effect Transistors, *Phys. Rev. B*, 2006, 73.
 81. E. J. Meijer, D. M. De Leeuw, S. Setayesh, E. Van Veenendaal, B. H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf and T. M. Klapwijk, Solution-Processed Ambipolar Organic Field-Effect Transistors and Inverters, *Nat. Mater.*,

- 2003, 2, 678-682.
82. Y. Ren, X. Yang, L. Zhou, J. Y. Mao, S. T. Han and Y. Zhou, Recent advances in ambipolar transistors for functional applications, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29, 1902105.
 83. D. I. Dominskiy, O. G. Kharlanov, V. A. Trukhanov, A. Y. Sosorev, N. I. Sorokina, M. S. Kazantsev, E. F. Lazneva, N. B. Gerasimova, V. S. Sobolev, A. S. Komolov, O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko and D. Y. Paraschuk, Polarity Switching in Organic Electronic Devices via Terminal Substitution of Active-Layer Molecules, *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4, 6345-6356.
 84. S. Lattante, Electron and hole transport layers: their use in inverted bulk heterojunction polymer solar cells, *Electronics*, 2014, 3, 132-164.
 85. Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn and B. Kippelen, A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics, *Science*, 2012, 336, 327-332.
 86. T.-J. Ha, P. Sonar, B. Cobb and A. Dodabalapur, Charge transport and density of trap states in balanced high mobility ambipolar organic thin-film transistors, *Org. Electron.*, 2012, 13, 136-141.
 87. C. Li, L. Duan, Y. Sun, H. Li and Y. Qiu, Charge transport in mixed organic disorder semiconductors: trapping, scattering, and effective energetic disorder, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 19748-19754.
 88. C. M. Aguirre, P. L. Levesque, M. Paillet, F. Lapointe, B. C. St-Antoine, P. Desjardins and R. Martel, The role of the oxygen/water redox couple in suppressing electron conduction in field-effect transistors, *Adv. Mater*, 2009, 21, 3087-3091.
 89. G.-P. Rigas and M. Shkunov, Solution Processable Semiconducting Organic Single Crystals, *Polymer Science Series C*, 2014, 56.
 90. N. Z. Abd Wahab, A. Abdulhameed, A. G. Ismail, M. M. Ramli, R. M. Sidek, S. Shafie and M. N. Mohtar, Charge Carrier Mobility of Organic Thin Film Transistor: Intrinsic and Extrinsic Influencing Factors Based on Organic Semiconducting Materials, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2023, 12, 044002.
 91. J. D. Dunitz and A. Gavezzotti, Molecular recognition in organic crystals: directed intermolecular bonds or nonlocalized bonding?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 1766-1787.
 92. A. Kitaigorodsky, Non-bonded interactions of atoms in organic crystals and molecules, *Chem. Soc. Rev.*, 1978, 7, 133-163.
 93. F. Garnier, Thin-film transistors based on organic conjugated semiconductors, *Chem. Phys.*, 1998, 227, 253-262.
 94. S. K. Park, J. H. Kim, S.-J. Yoon, O. K. Kwon, B.-K. An and S. Y. Park, High-performance n-type organic transistor with a solution-processed and exfoliation-transferred two-dimensional crystalline layered film, *Chem. Mater.*, 2012, 24, 3263-3268.

95. T. Yamao, K. Juri, A. Kamoi and S. Hotta, Field-effect transistors based on organic single crystals grown by an improved vapor phase method, *Org. Electron.*, 2009, 10, 1241-1247.
96. H. Shang, H. Wang, N. Gao, F. Shen, X. Li and Y. Ma, Large organic single crystal sheets grown from the gas-liquid and gas-liquid-solid interface, *CrystEngComm*, 2012, 14, 869-874.
97. V. A. Postnikov, Y. I. Odarchenko, A. V. Iovlev, V. V. Bruevich, A. Y. Pereverzev, L. G. Kudryashova, V. V. Sobornov, L. Vidal, D. Chernyshov, Y. N. Luponosov, O. V. Borshchev, N. M. Surin, S. A. Ponomarenko, D. A. Ivanov and D. Y. Paraschuk, Molecularly Smooth Single-Crystalline Films of Thiophene–Phenylene Co-Oligomers Grown at the Gas–Liquid Interface, *Crystal Growth & Design*, 2014, 14, 1726-1737.
98. T. Yamao, T. Miki, H. Akagami, Y. Nishimoto, S. Ota and S. Hotta, Direct formation of thin single crystals of organic semiconductors onto a substrate, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 3748-3753.
99. R. A. Laudise, C. Kloc, P. G. Simpkins and T. Siegrist, Physical vapor growth of organic semiconductors, *Journal of Crystal Growth*, 1998, 187, 449-454.
100. H. Wang, Y. Zhao, Z. Xie, H. Wang, B. Wang and Y. Ma, The thermodynamic characteristics of organic crystal growth by physical vapor transport: towards high-quality and color-tunable crystal preparation, *CrystEngComm*, 2014, 16, 4539-4545.
101. M. Ichikawa, R. Hibino, M. Inoue, T. Haritani, S. Hotta, T. Koyama and Y. Taniguchi, Improved crystal-growth and emission gain-narrowing of thiophene/phenylene co-oligomers, *Adv. Mater.*, 2003, 15, 213-+.
102. H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. y. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai and T. Hasegawa, Inkjet printing of single-crystal films, *Nature*, 2011, 475, 364-367.
103. Y. Li, D. Ji, J. Liu, Y. Yao, X. Fu, W. Zhu, C. Xu, H. Dong, J. Li and W. Hu, Quick Fabrication of Large-area Organic Semiconductor Single Crystal Arrays with a Rapid Annealing Self-Solution-Shearing Method, *Scientific Reports*, 2015, 5, 13195.
104. J.-N. Tisserant, G. Wicht, O. F. Göbel, E. Bocek, G.-L. Bona, T. Geiger, R. Hany, R. Mezzenga, S. Partel, P. Schmid, W. B. Schweizer and J. Heier, Growth and Alignment of Thin Film Organic Single Crystals from Dewetting Patterns, *ACS Nano*, 2013, 7, 5506-5513.
105. R. S. Fedorenko, A. V. Kuevda, V. A. Trukhanov, A. Y. Sosorev, A. V. Bakirov, A. I. Dorokhov, N. M. Surin, O. V. Borshchev, S. A. Ponomarenko and D. Y. Paraschuk, Luminescent 2D single crystals of thiophene–phenylene co-oligomers for field-effect devices, *Materials Chemistry Frontiers*, 2022, 6, 3279-3295.
106. J. Tsurumi, A. Y. Amin, T. Okamoto, C. Mitsui, K. Takimiya, H. Matsui, M. Halik and J. Takeya, Solution-processed single-crystalline organic transistors on patterned ultrathin gate insulators, *Org. Electron.*, 2014, 15, 1184-1188.
107. S. Arnautov, E. Nechvolodova, A. Bakulin, S. Elizarov, A. Khodarev, D. Martyanov and D. Y. Paraschuk, Properties of MEH-PPV films prepared by slow

- solvent evaporation, *Synth. Met.*, 2004, 147, 287-291.
108. W. Lang, Nomarski differential interference contrast microscopy. II. Formation of the interference image., *Zeiss Information*, 1969, 71, 12-16.
 109. H. Yun, S. Kim, H. Kim, J. Lee, K. McAllister, J. Kim, S. Pyo, J. Sung Kim, E. E. Campbell and W. Hyoun Lee, Stencil nano lithography based on a nanoscale polymer shadow mask: Towards organic nanoelectronics, *Scientific reports*, 2015, 5, 10220.
 110. L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus and R. H. Friend, General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors, *Nature*, 2005, 434, 194-199.
 111. S. Hotta, T. Yamao, S. Z. Bisri, T. Takenobu and Y. Iwasa, Organic single-crystal light-emitting field-effect transistors, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 965-980.
 112. M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer and W. Weber, High-mobility organic thin-film transistors based on alpha,alpha'-didecyloligothiophenes, *J. Appl. Phys.*, 2003, 93, 2977-2981.
 113. S. A. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, A. Elschner, N. M. Alpatova, M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang and G. Schmid, Decyl-end-capped thiophene-phenylene oligomers as organic semiconducting materials with improved oxidation stability, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 579-586.
 114. W. Choi, W. Matsuda and S. Seki, Impact of Gate Voltage on Mobility of Charge Carriers in Conductive Channel of Organic Molecular Semiconductors: Transport Landscape Assessed by Alternating and Direct Current Mode Techniques, *Adv. Electron. Mater.*, 2025, 11, 2400304.
 115. R. Acharya, B. Peng, P. K. L. Chan, G. Schmitz and H. Klauk, Achieving Ultralow Turn-On Voltages in Organic Thin-Film Transistors: Investigating Fluoroalkylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayer Hybrid Dielectrics, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 27104-27111.
 116. G. Heimel, I. Salzmann, S. Duhm and N. Koch, Design of Organic Semiconductors from Molecular Electrostatics, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 359-377.
 117. K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, A. N. Rashid and G. Schitter, Threshold voltage shift in organic field effect transistors by dipole monolayers on the gate insulator, *J. Appl. Phys.*, 2004, 96, 6431-6438.
 118. T. Yasuda, M. Saito, H. Nakamura and T. Tsutsui, Control of p- and n-type carriers by end-group substitution in oligo-p-phenylenevinylene-based organic field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89, 182108.
 119. M. U. Chaudhry, J. Panidi, S. Nam, A. Smith, J. Lim, K. Tetzner, P. A. Patsalas, G. Vourlias, W. Y. Sit and Y. Firdaus, Polymer Light-Emitting Transistors With Charge-Carrier Mobilities Exceeding $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, *Adv. Electron. Mater.*, 2020, 6, 1901132.
 120. R. Janneck, N. Pilet, S. P. Bommanaboyena, B. Watts, P. Heremans, J. Genoe and C. Rolin, Highly Crystalline C8-BTBT Thin-Film Transistors by Lateral Homo-Epitaxial Growth on Printed Templates, *Adv. Mater.*, 2017, 29, 1703864.
 121. R. S. Fedorenko, L. A. Poletavkina, V. A. Trukhanov, K. N. Kuklin, D. O.

- Balakirev, I. V. Dyadishchev, N. S. Saratovsky, A. V. Bakirov, S. A. Ponomarenko, Y. N. Luponosov, D. Y. Paraschuk and A. Y. Sosorev, Decyloxy-substituted BTBT derivatives for highly efficient and stable thin-film organic (opto)electronic devices, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2025, 27, 12119-12128.
122. J. Youn, P.-Y. Huang, Y.-W. Huang, M.-C. Chen, Y.-J. Lin, H. Huang, R. P. Ortiz, C. Stern, M.-C. Chung, C.-Y. Feng, L.-H. Chen, A. Facchetti and T. J. Marks, Versatile α,ω -Disubstituted Tetrathienoacene Semiconductors for High Performance Organic Thin-Film Transistors, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, 22, 48-60.
 123. L. Wang, J. Dai and Y. Song, The impact of diperfluorophenyl and thienyl substituents on the electronic structures and charge transport properties of the fused thiophene semiconductors, *Int. J. Quantum Chem*, 2019, 119, e25824.
 124. Y. Liu, Y. Wang, W. Wu, Y. Liu, H. Xi, L. Wang, W. Qiu, K. Lu, C. Du and G. Yu, Synthesis, characterization, and field-effect transistor performance of thieno [3, 2-b] thieno [2', 3': 4, 5] thieno [2, 3-d] thiophene derivatives, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 772-778.
 125. Y. Liu, C. a. Di, C. Du, Y. Liu, K. Lu, W. Qiu and G. Yu, Synthesis, structures, and properties of fused thiophenes for organic field-effect transistors, *Chemistry—A European Journal*, 2010, 16, 2231-2239.
 126. J. Youn, S. Vegiraju, J. D. Emery, B. J. Leever, S. Kewalramani, S. J. Lou, S. Zhang, K. Prabakaran, Y. Ezhumalai and C. Kim, Diperfluorophenyl fused thiophene semiconductors for n-type organic thin film transistors (OTFTs), *Adv. Electron. Mater.*, 2015, 1, 1500098.
 127. S. Vegiraju, C. Y. Lin, P. Priyanka, D. Y. Huang, X. L. Luo, H. C. Tsai, S. H. Hong, C. J. Yeh, W. C. Lien and C. L. Wang, Solution-processed high-performance tetrathienothiophene-based small molecular blends for ambipolar charge transport, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28, 1801025.
 128. S. Vegiraju, D.-Y. Huang, P. Priyanka, Y.-S. Li, X.-L. Luo, S.-H. Hong, J.-S. Ni, S.-H. Tung, C.-L. Wang and W.-C. Lien, High performance solution-processable tetrathienoacene (TTAR) based small molecules for organic field effect transistors (OFETs), *Chemical Communications*, 2017, 53, 5898-5901.
 129. P. Priyanka, S. Vegiraju, J.-Y. Lin, J.-S. Ni, H.-Y. Huang, R. D. Agustin, S. L. Yau, T.-C. Lin and M.-C. Chen, Synthesis and characterization of two-photon active chromophores based on asymmetrically substituted tetrathienoacene scaffolds, *Dyes and Pigments*, 2016, 133, 65-72.
 130. Y. Ezhumalai, B. Lee, M.-S. Fan, B. Harutyunyan, K. Prabakaran, C.-P. Lee, S. H. Chang, J.-S. Ni, S. Vegiraju and P. Priyanka, Metal-free branched alkyl tetrathienoacene (TTAR)-based sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 12310-12321.
 131. S. Vegiraju, C.-M. Hsieh, D.-Y. Huang, Y.-C. Chen, P. Priyanka, J.-S. Ni, F. A. Esha, C. Kim, S. L. Yau and C.-P. Chen, Synthesis and characterization of solution-processable diketopyrrolopyrrole (DPP) and tetrathienothiophene (TTA)-based small molecules for organic thin film transistors and organic photovoltaic cells, *Dyes and Pigments*, 2016, 133, 280-291.

132. D. R. Maslennikov, A. Y. Sosorev, R. S. Fedorenko, Y. N. Luponosov, S. A. Ponomarenko and V. V. Bruevich, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of 2D Organic Semiconductor Crystals, *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 27242-27250.
133. F. X. Yang, S. S. Cheng, X. T. Zhang, X. C. Ren, R. J. Li, H. L. Dong and W. P. Hu, 2D Organic Materials for Optoelectronic Applications, *Adv. Mater.*, 2018, 30.
134. H. H. Choi, K. Cho, C. D. Frisbie, H. Sirringhaus and V. Podzorov, Critical assessment of charge mobility extraction in FETs, *Nat. Mater.*, 2017, 17, 2.
135. A. F. Paterson, S. Singh, K. J. Fallon, T. Hodsden, Y. Han, B. C. Schroeder, H. Bronstein, M. Heeney, I. McCulloch and T. D. Anthopoulos, Recent Progress in High-Mobility Organic Transistors: A Reality Check, *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1801079.
136. D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown and R. E. F. Einerhand, Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices., *Synth. Met.*, 1997, 87, 53-59.
137. Y. Chen, W. Deng, X. Zhang, M. Wang and J. Jie, Ambient instability of organic field-effect transistors and their improvement strategies, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2022, 55, 053001.
138. A. A. Trul, V. P. Chekusova, D. S. Anisimov, O. V. Borshchev, M. S. Polinskaya, E. V. Agina and S. A. Ponomarenko, Operationally Stable Ultrathin Organic Field Effect Transistors Based on Siloxane Dimers of Benzothieno [3, 2-b][1] Benzothiophene Suitable for Ethanethiol Detection, *Adv. Electron. Mater.*, 2022, 8, 2101039.
139. D. V. Anokhin, M. Defaux, A. Mourran, M. Moeller, Y. N. Luponosov, O. V. Borshchev, A. V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, T. Meyer-Friedrichsen, A. Elschner, S. Kirchmeyer, S. A. Ponomarenko and D. A. Ivanov, Effect of Molecular Structure of α,α' -Dialkylquaterthiophenes and Their Organosilicon Multipods on Ordering, Phase Behavior, and Charge Carrier Mobility, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 22727-22736.
140. E. Mikayelyan, I. Vladimirov, D. Wesner, L. Grodd, A. I. Rodygin, H. Schonherr, S. A. Ponomarenko, U. Pietsch, D. A. Ivanov and S. Grigorian, Impact of substrate temperature on the structure and electrical performance of vacuum-deposited [small alpha],[small alpha][prime or minute]-DH5T oligothiophene thin films, *RSC Advances*, 2016, 6, 115085-115091.
141. K. Takimiya, H. Ebata, K. Sakamoto, T. Izawa, T. Otsubo and Y. Kunugi, 2,7-Diphenyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene, A New Organic Semiconductor for Air-Stable Organic Field-Effect Transistors with Mobilities up to 2.0 cm² V⁻¹ s⁻¹, *JACS*, 2006, 128, 12604-12605.
142. B. i. Kos'ata, V. Kozmik, J. í. Svoboda, V. Novotná, P. e. Vane'k and M. Glogarová, Novel liquid crystals based on [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene, *Liq. Cryst.*, 2003, 30, 603-610.
143. S. Inoue, H. Minemawari, J. y. Tsutsumi, M. Chikamatsu, T. Yamada, S. Horiuchi, M. Tanaka, R. Kumai, M. Yoneya and T. Hasegawa, Effects of Substituted Alkyl Chain Length on Solution-Processable Layered Organic Semiconductor Crystals, *Chem. Mater.*, 2015, 27, 3809-3812.

144. J. Gierschner, J. Shi, B. Milián-Medina, D. Roca-Sanjuán, S. Varghese and S. Park, Luminescence in Crystalline Organic Materials: From Molecules to Molecular Solids, *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9, 2002251.
145. M. Muccini, W. Koopman and S. Toffanin, The photonic perspective of organic light-emitting transistors, *Laser Photonics Rev.*, 2012, 6, 258-275.
146. J. Zaumseil, Recent Developments and Novel Applications of Thin Film, Light-Emitting Transistors, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30, 1905269.
147. L. Feriancová, D. O. Balakirev, R. S. Fedorenko, A. V. Kuevda, V. A. Trukhanov, E. A. Svidchenko, N. M. Surin, S. M. Peregudova, P. V. Dmitryakov, N. O. Dubinets, Y. V. Fedorov, M. Putala, S. A. Ponomarenko, D. Y. Paraschuk and Y. N. Luponosov, Novel low-bandgap donor–acceptor thiophene-phenylene co-oligomers for light-emitting semiconductor devices, *Dyes and Pigments*, 2023, 215, 111256.