

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ И ВОЛНОВЫХ ПРОЦЕССОВ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«Ленгмюровские монослои производных олиготиофенов для полевых транзисторов»

Выполнил студент

425 группы

Анисимов Даниил Сергеевич

подпись студента

Научный руководитель:

Профессор Парашук Дмитрий Юрьевич

подпись научного руководителя

Допущена к защите

Зав. кафедрой _____
подпись зав. Кафедрой

Москва

2015

Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ	3
1.1. Актуальность задачи создания эффективного органического тонкопленочного транзистора.....	3
1.2. Цели данной работы.....	4
2. МОНОСЛОЙНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ТРАНЗИСТОР (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	5
2.1. Устройство и принцип работы органических тонкопленочных полевых транзисторов	5
2.2. Методы создания монослоев	7
2.3. Материалы для монослойных полевых транзисторов.....	10
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	11
3.1. Полупроводниковые олигомеры для монослойных пленок	11
3.2. Методы Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера.....	12
3.3. Методы изучения структуры монослойных пленок олигомеров	16
3.4. Методы исследования электрических характеристик транзисторов..	16
4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	18
4.1. Формирование пленки на поверхности воды.	18
4.2. Изучение пленок, изготовленных методом Ленгмюра-Блоджетт.	19
4.3. Электрические характеристики ленгмюровских транзисторов.....	21
4.4. Сравнение методов Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера.	22
4.5. Эффект растворителя	24
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	27
6. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	28

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Актуальность задачи создания эффективного органического тонкопленочного транзистора

Органическая электроника привлекает большое внимание исследователей в связи с возможностью создания дешевых, гибких и прозрачных устройств на основе органических полупроводников. Полевые транзисторы – основа современной микроэлектроники, поэтому создание и улучшение параметров органических полевых транзисторов (ОПТ) – одно из важнейших направлений развития органической электроники. Традиционно для производства полевых транзисторов используется монокристаллический кремний, который при известных преимуществах требует технологически сложных процессов для изготовления устройств на его основе. В областях, где основным параметром является быстродействие (например, производство процессоров), органические полупроводники не способны конкурировать с кремнием. Однако применение кремния дорого и вопрос о его замене в областях, где скорость работы не является главным параметром, существует давно. Первоначально заменой кристаллическому кремнию стал кремний аморфный, но с открытием органических полупроводников самой перспективной заменой кремнию стали именно они. Использование органических полупроводников позволило изготавливать устройства большей площади с гораздо более низкой стоимостью. Помимо этого, устройства на основе органических полупроводников могут обладать механической гибкостью и иметь гораздо меньший вес.

Органические полупроводники принято делить на полимеры и небольшие молекулы, в частности олигомеры – молекулы, состоящих из цепочки одинаковых звеньев. На данный момент одной из самых привлекательных с точки зрения исследователей является группа сопряженных олигоотиофенов. На основе веществ данной группы были изготовлены самые

эффективные транзисторы, значения подвижности носителей заряда в которых уже превысили значения подвижностей в аморфном кремнии [1].

Известно, что транспорт заряда в ОПТ происходит в нескольких приповерхностных мономолекулярных слоях полупроводника (около 5 нм толщиной) [2]. В связи с этим целесообразным является использование в качестве активных слоев ОПТ тонких пленок органических полупроводников. Однако неоднородность пленки, большое количество дефектов и низкая подвижность носителей заряда долгое время не позволяли монослойным органическим транзисторам конкурировать с тонкопленочными ОПТ [3]. Создание мономолекулярной высокоупорядоченной пленки с высокой подвижностью носителей заряда является важной задачей органической электроники.

1.2. Цели данной работы

В данной работе исследованы ленгмюровские методы создания тонких пленок: Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ). Главной целью состояло создание монослойного транзистора указанными методами на основе молекул кватротиофенов и исследование свойств этих транзисторов.

2. МОНОСЛОЙНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ТРАНЗИСТОРЫ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

2.1. Устройство и принцип работы органических тонкопленочных полевых транзисторов

Полевой транзистор – полупроводниковое устройство, позволяющее управлять электрическими сигналами. Схема устройства полевого транзистора приведена на Рисунке 1. Управление транзистором осуществляется за счет подачи напряжения между истоком и затвором, отделенным от полупроводника тонким слоем диэлектрика.

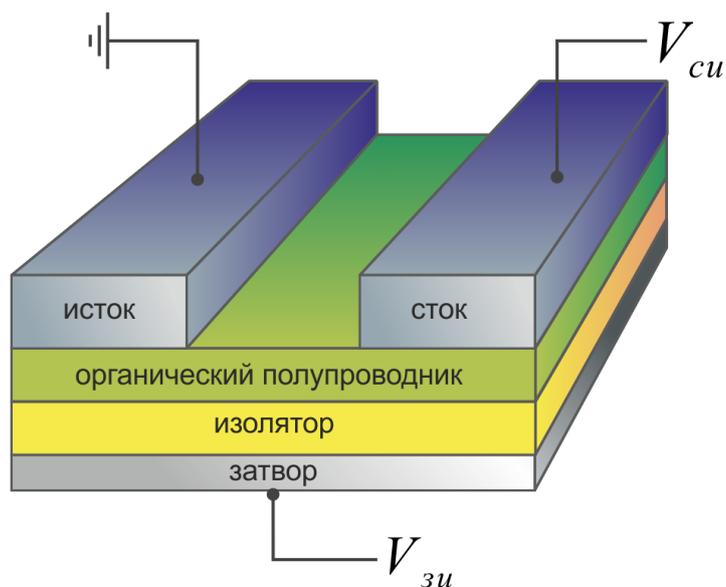


Рисунок 1 Схема ОПТ

Типичные вольт-амперные характеристики полевого транзистора приведены на Рисунке 2.

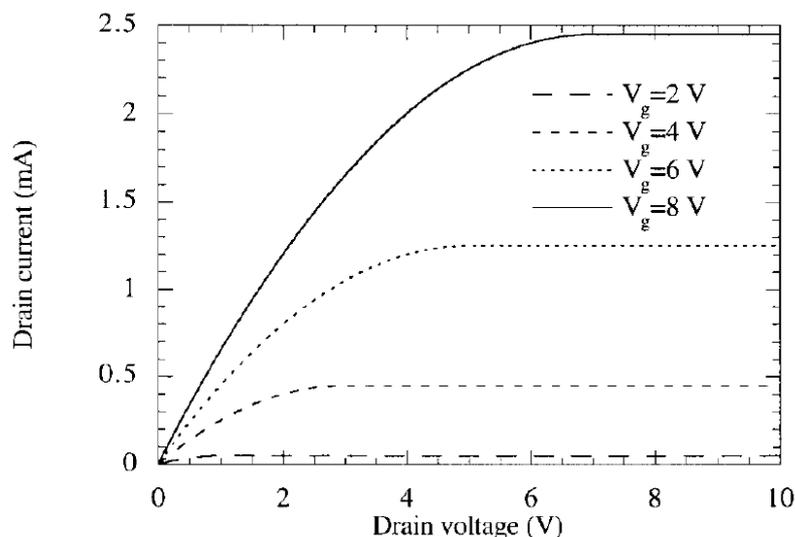


Рисунок 2 Типичная выходная характеристика полевого транзистора[4]

На показанных выходных характеристиках ОПТ (зависимостях тока исток-сток от напряжения исток-сток при постоянном напряжении исток-затвор) выделяют режимы работы транзистора: линейный режим и режим насыщения. В линейном режиме ток пропорционален напряжению, а в режиме насыщения практически не меняется.

Было показано [4], что существующая теория работы неорганических полевых транзисторов может быть расширена на органические. Основными параметрами полевого транзистора являются подвижность носителей заряда μ , отношение токов включения/выключения $I_{on/off}$ и напряжение открытия V_{th} . Согласно развитой теории, в линейном режиме I_d зависит от V_d как

$$I_d = \frac{W}{L} \mu C_i (V_g - V_{th}) V_d, \quad (1)$$

а в режиме насыщения как

$$I_d = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_g - V_{th})^2, \quad (2)$$

где W и L – ширина и длина проводящего канала соответственно, C_i – ёмкость единицы площади диэлектрика, I_d и V_d – ток и напряжение между истоком и стоком, а V_g – напряжение между истоком и затвором. Режим насыщения наблюдается при $-V_d \gg - (V_g - V_t)$, линейный – при $-V_d \ll - (V_g - V_t)$.

Использование тонких пленок в качестве активных слоев делает полевые транзисторы более чувствительными к процессам, происходящим на поверхности активного слоя. С одной стороны это создает проблему его окисления, а с другой позволяет создавать сенсоры, чувствительные к определенным веществам и уменьшить ток в закрытом состоянии[5].

Также использование тонких пленок (в том числе – монослоев) позволяет применять методы спектро- и микроскопии поверхности активного слоя и связывать их с электрическими свойствами устройств. Например, исследуя распределения потенциала на поверхности тонкого активного слоя, можно создать карту транспорта заряда в его объеме[6].

Помимо уже сказанного, использование тонких пленок, и в особенности – монослоев, значительно уменьшает расход органического полупроводника в производстве. Что в совокупности с возможностью использования растворных методов нанесения пленок значительно уменьшает стоимость конечного устройства и позволяет делать устройства прозрачными и гибкими, что может сделать технологию производства эффективных монослойных органических транзисторов привлекательной для коммерческого использования.

Возможность создания ОПТ на основе мономолекулярного слоя уже была продемонстрирована [7,8]. Все это делает монослойные полевые транзисторы интересным объектом для исследования.

2.2. Методы создания монослоев

Известно множество методов изготовления монослойных органических пленок. Один из наиболее популярных – самосборка слоя из раствора. Идея метода состоит в помещении подложки в раствор органического полупроводника, который способен образовывать химические связи с ее поверхностью. Схема метода изображена на Рисунке3. Данный метод позволяет

получать пленки высокого качества и успешно применяется для изготовления ОПТ [9].

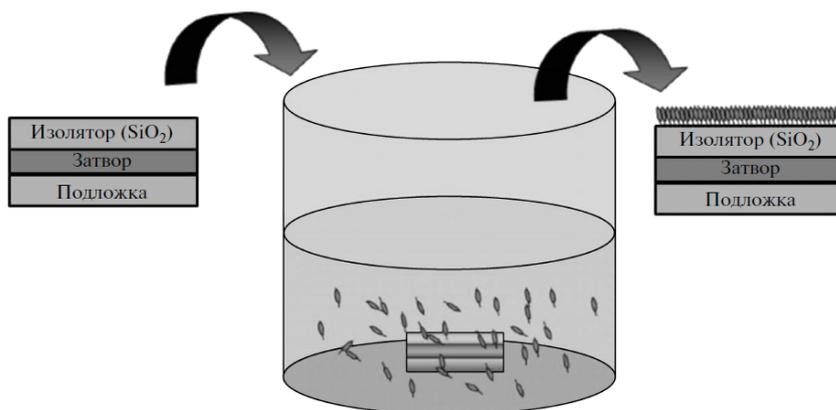


Рисунок 3 Схема получения самособирающегося монослоя на поверхности диэлектрика из разбавленного раствора олигомера

Для использования метода самосборки из раствора сопряженное органическое ядро молекулы должно быть функционализировано с учетом особенностей подложки, химическую связь с которой требуется обеспечить. Метод позволяет получать пленки заданного качества при достаточно долгом времени выдержки подложки в растворе. Для получения пленок с необходимым для использования в качестве активного слоя ОПТ качеством требуется от нескольких часов до нескольких дней. Столь долгое время изготовления и высокий расход вещества затрудняет использование данного метода в промышленности и мотивирует исследователей в поиске различных методов более быстрого создания качественных монослоев.

Одним из таких методов является метод Ленгмюра-Блоджетт. Идея метода состоит в быстрой самоорганизации молекул полупроводника на поверхности раздела фаз жидкость-воздух с последующим переносом на твердотельную подложку. Схема метода Ленгмюра-Блоджетт приведена на Рисунке 4 а. Метод Ленгмюра-Шеффера является его модификацией, когда подложка поднимается не перпендикулярно поверхности раздела фаз, а параллельно (Рисунок 4 б). Для использования ленгмюровских методов

молекула органического полупроводника должна быть амфифильной (содержащей гидрофильный и гидрофобный концы).

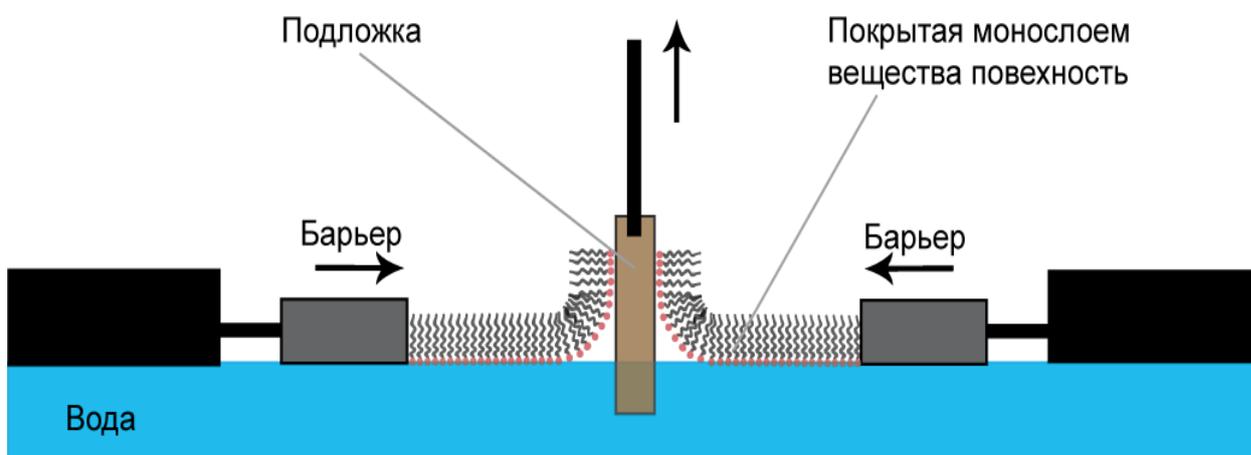


Рисунок 4 а) Схема метода Ленгмюра-Блоджетт

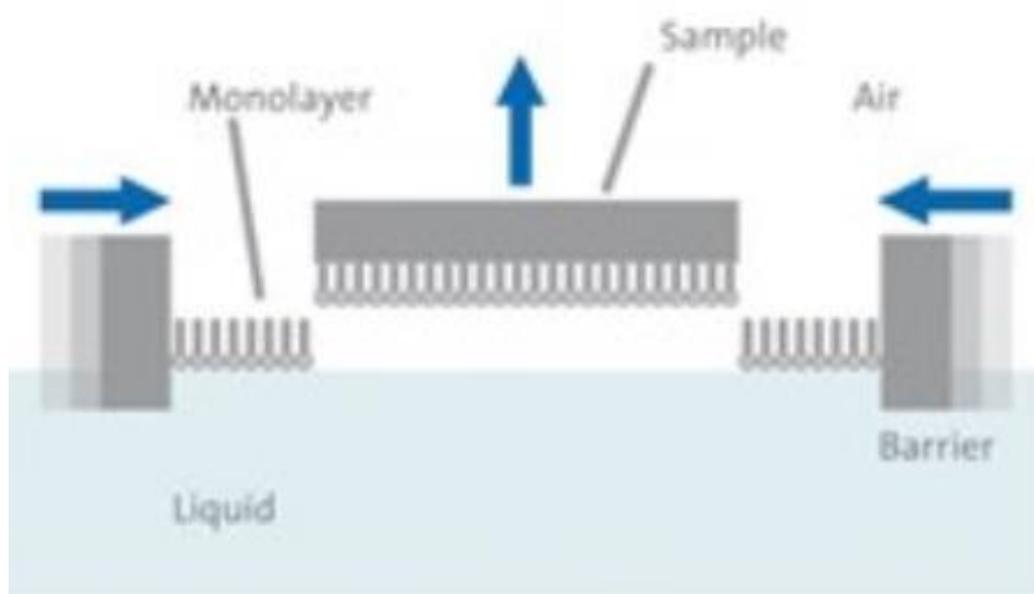


Рисунок 4 б) Схема метода Ленгмюра-Шеффера

Монослойные транзисторы, изготовленные методом ЛБ на основе олигодиофенов, показали эффективность, сравнимую с транзисторами, изготовленными методами самоорганизации из раствора [10]. Метод ЛШ ранее был успешно применен для изготовления транзисторов на основе тонких пленок сопряженных полимеров[15] и полислоев веществ с сопряженным ядром DIPP–diPBI[16].

2.3. Материалы для монослойных полевых транзисторов

Олиготиофены – перспективный для органических полевых транзисторов класс соединений, прежде всего благодаря высокой подвижности носителей заряда и стабильностью в воздушной атмосфере. Олиготиофены могут демонстрировать подвижность носителей заряда до $1,1 \text{ см}^2/\text{В}*\text{с}$ для пленок, изготовленных методом вакуумного напыления [11].

Эффективность устройства в большой степени зависит от количества тиофеновых колец в сопряженном ядре молекулы, так для олигомеров с четырьмя тиофеновыми кольцами подвижность носителей заряда может достигать $0,5 \text{ см}^2/\text{В}*\text{с}$ [12].

Увеличение числа тиофеновых колец в олигомере ведет к увеличению подвижности при значительном снижении растворимости молекулы, ограничивая возможности применения растворных методов для изготовления устройств на основе таких веществ [13]. Подбор оптимального соотношения между растворимостью и длиной сопряженной цепи является важной задачей при выборе молекулы для исследования.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Полупроводниковые олигомеры для монослойных пленок

В данной работе исследована новая молекула — димер кватротиофена D2-Und-4T-Нex, синтезированный в Институте Синтетических и Полимерных Материалов РАН [17]. Его структурная формула и схема кристаллизации на границе раздела фаз вода-воздух приведены на Рисунке 5. Выбор вещества обусловлен высокой подвижностью носителей заряда, обусловленной сопряженным кватротиофеновым ядром и амфифильностью молекулы, обеспечиваемой гидрофильным силоксановым спейсером и гидрофобной углеродной цепочкой, которая также обеспечивает высокую растворимость [14]. Такая структура позволяет использовать D2-Und-4T-Нex для изготовления пленок ленгмюровскими методами. D2-Und-4T-Нex является высокостабильным в нормальных условиях, что должно обеспечить малую деградацию устройств на его основе.

Гибкость силоксанового спейсера обеспечивает легкую трансформацию из развернутого состояния (пункт с на Рисунке 5) в вертикально ориентированное (пункт d на Рисунке 5) при сжатии барьеров ленгмюровской ванны. Молекулы в вертикальном положении начинают кристаллизоваться при дальнейшем сжатии барьеров за счет межмолекулярного сопряжения тиофеновых групп. Таким образом, D2-Und-4T-Нex способен образовывать двумерные кристаллические структуры на поверхности воды. Длина молекулы в развернутом состоянии составляет 86 Å, соответственно теоретическая толщина мономолекулярного слоя (при строго вертикальной ориентации молекул) данного вещества должна составлять 43 Å.

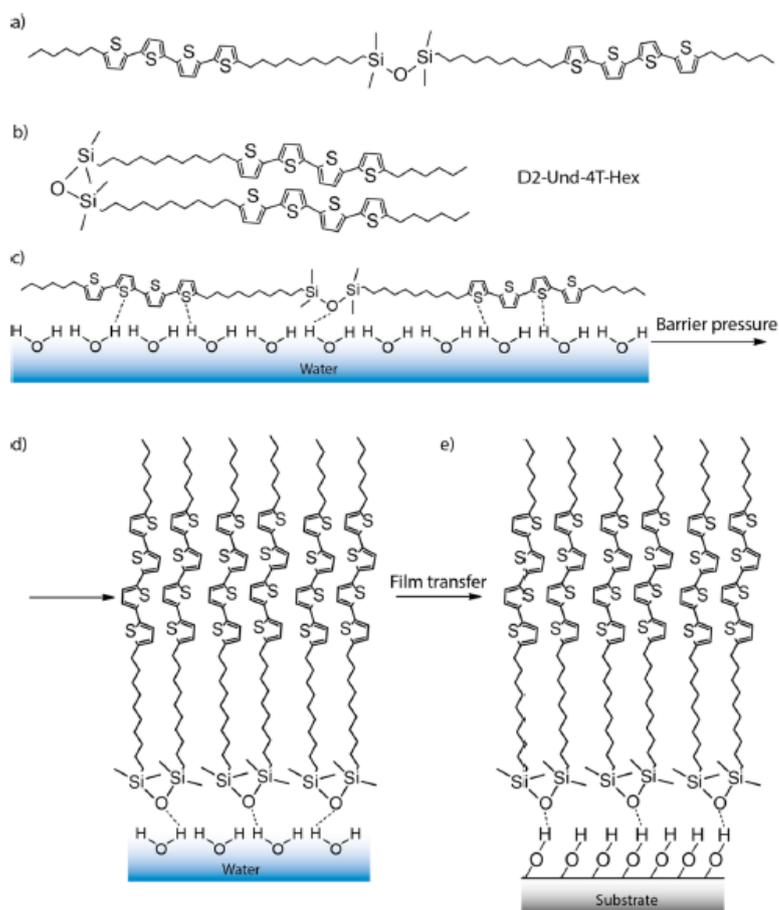


Рисунок 5 Структурная формула и схема кристаллизации исследуемого вещества D2-Und-4T-Hex [17]

3.2. Методы Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера

3.2.1. Описание методов

Ленгмюровские методы состоят из двух этапов: формирование слоя на поверхности жидкости и перенос слоя на поверхность твердотельных подложек. Методы позволяют управлять толщиной слоя и отслеживать ориентацию молекул в слое, что является важным преимуществом по сравнению с методом самосборки из раствора.

На первом этапе ленгмюровская ванна заполняется жидкостью. Как правило, используется деионизированная дистиллированная вода, так как наличие ионов способно влиять на поверхностные свойства воды. На поверхность жидкости прикапывается раствор амфифильного органического

полупроводника в небольшом объеме. После испарения растворителя на поверхности воды остаются только слой исследуемого вещества, который может быть сжат с помощью специальных барьеров, которые с заданной скоростью могут уменьшать площадь ванны. При уменьшении площади ванны увеличивается поверхностное давление, которое измеряется с помощью весов Вильгельми, схема которых приведена на Рисунке 6.

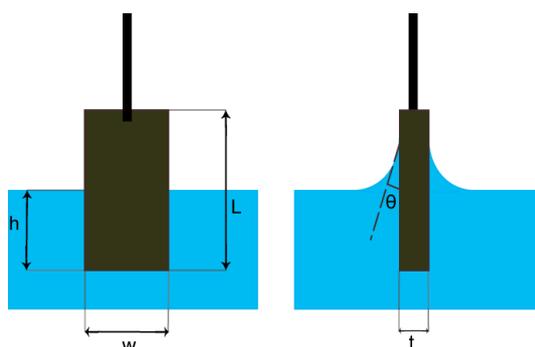


Рисунок 6. Схема весов Вильгельми. h – глубина погружения, w – ширина весов, l – длина, t – толщина, θ – угол смачивания.

Весы представляют собой пластину, частично погруженную в жидкость. Сила, действующая на пластину, равна

$$F = \rho g w l t + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_w g w h t, \quad (1)$$

где ρ и ρ_w – плотности материала и воды соответственно, γ – поверхностная энергия, g – ускорение свободного падения, θ – угол смачивания. При полном смачивании, т.е. при $\cos\theta = 1$ поверхностное давление, являющееся разностью поверхностного натяжения со слоем на поверхности и без него, выражается как

$$\Pi = \gamma - \gamma_0 = \Delta\gamma = \Delta F/[2(t + w)]. \quad (2)$$

Измеряя зависимость поверхностного давления от площади ванны, пересчитанной на одну молекулу вещества, получают так называемые изотермы Ленгмюра, типичный вид которых приведен на Рисунке 7.

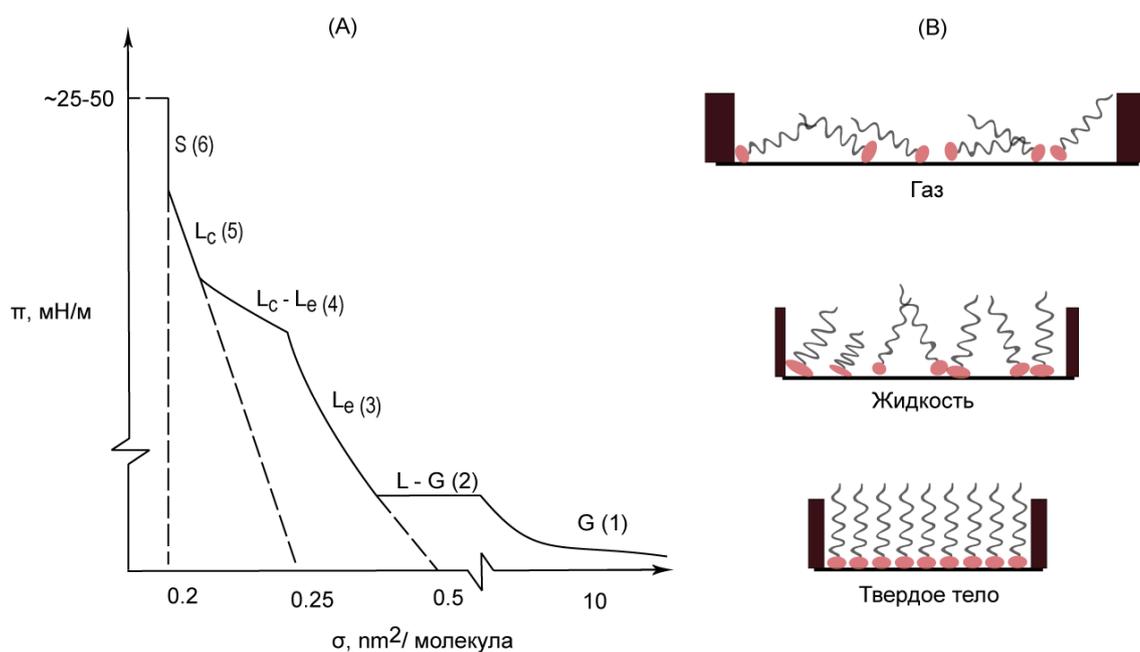


Рисунок 7 Типичная изотерма Ленгмюра (справа) и схематичное изображение фазовых переходов в двумерной структуре на поверхности жидкости.

На изотерме принято выделять 6 участков: 1 – область состояния двумерного газа, 2 – фазовый переход газ-жидкость, 3 – состояние жидкости, 4-5 фазовый переход жидкость – твердое тело и 6 – состояние твердого тела. При дальнейшем увеличении поверхностного давления происходит коллапс кристаллического монослоя — он ломается с образованием слабо упорядоченных полислоевых структур.

Второй этап метода представляет собой перенос пленки на твердотельную подложку. Перенос осуществляется поднятием гидрофильной подложки из под поверхности воды, так как необходим контакт между гидрофильной поверхностью подложки и гидрофильной частью молекулы, которая обращена к поверхности воды. Возможен перенос на гидрофобную подложку опусканием подложки через слой под поверхность воды. Перенос осуществляется при постоянном поверхностном давлении, которое достигается поджатием барьеров в процессе переноса. Процесс поднятия и опускания подложки можно повторять, образуя на поверхности подложки упорядоченные полислои. Поднимание и опускание подложки осуществляется механизмом с

регулируемой скоростью движения. В методе ЛБ подложка поднимается перпендикулярно поверхности воды и в области мениска кристаллизованный на поверхности слой «переползает» на подложку за счет сил смачивания (Рис.4а). Для хрупких слоев этот момент может оказаться критическим, тогда используют метод ЛШ, когда подложка поднимается параллельно поверхности воды и кристаллизованный на поверхности воды слой не подвергается дополнительным деформациям.

3.2.2. Экспериментальная установка

Исследуемые пленки были получены с помощью ванны Ленгмюра (Nima 712BAM), фотография которой приведена на Рисунке 8. Ванна и барьеры изготовлены из химически инертного тефлона. Жидкость – дистиллированная вода, деионизированная на установке «Аквилон Д-301» (удельное сопротивление 18.2 Мом/см). Для получения пленок использовали раствор вещества D2-Und-4T-Нех в толуоле или ксилоле в концентрации 0.33 мг/мл. Скорость движения барьеров 200 см/мин. Точность определения поверхностного давления 0.1 мН/м. Средний объем прикапывания раствора на поверхность ванны – 200 мкл. Время ожидания испарения растворителя – 5 минут, после чего начиналось сжатие барьеров.

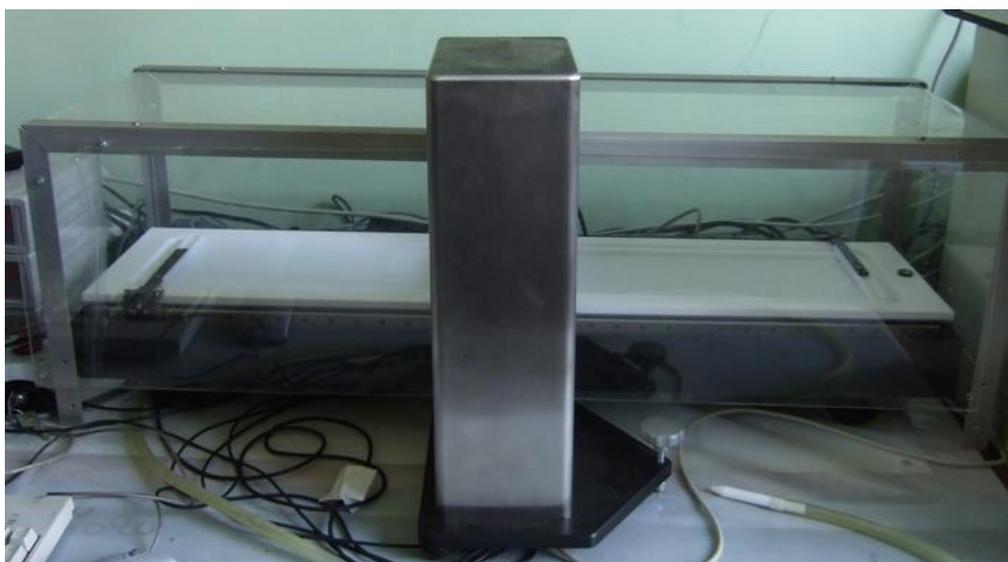


Рисунок 8 Фотография ванны Ленгмюра.

Перенос осуществлялся на кремниевые подложки с термически выращенным оксидом толщиной 200 или 300 нм при различных поверхностных давлениях. Предварительно подложки очищались в спирте, дистиллированной воде и 15 минут выдерживались под УФ лампой. Для электрических измерений на данные подложки напылялись золотые электроды толщиной 30 нм в вакуумной камере терморезистивным методом.

3.3. Методы изучения структуры монослойных пленок олигомеров

Для изучения поверхностей были использованы различные методы микроскопии. Образование пленки на поверхности воды изучалось с помощью брюстеровского микроскопа NIMA. Для получения оптических снимков поверхности пленок на подложках использовался поляризационный микроскоп Zeiss, морфология поверхности слоя исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT Integra, а кристаллическая структура пленки – с помощью методов рентгеновской дифрактометрии.

3.4. Методы исследования электрических характеристик транзисторов

3.4.1. Описание метода

Схема измерения показана на

Рисунок 0. Для определения электрических характеристик транзисторов измеряют зависимость I_d от V_d при различных V_g (выходные характеристики) и зависимости I_d от V_g (передаточные характеристики) при различных V_d . Электрод истока заземляются и все напряжения отсчитываются от него. Схема включения изображена на

Рисунок . Затем, используя формулы (1) и (2), рассчитываются подвижности при различных V_g в линейном режиме и режиме насыщения. В рамках изложенной выше модели, подвижность не зависит от напряжения на затворе. Значения $I_{on/off}$ и V_{th} определяются из передаточных характеристик.

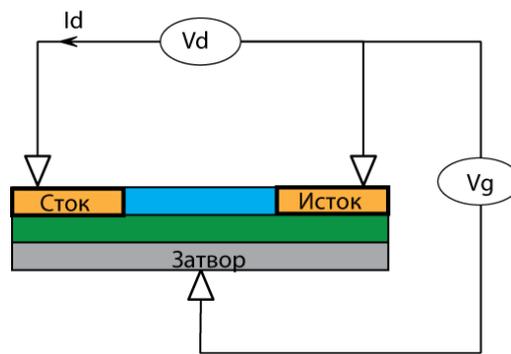


Рисунок 10 Схема измерения электрических характеристик ПТ

3.4.2. Экспериментальная установка

Для измерения вольт-амперных характеристик использовался точный источник-измеритель Keithley 2636A. Для подключения прибора к транзистору была собрана установка, которая представляет собой столик с двумерной подвижкой, управляемой шаговыми двигателями. Электрический контакт обеспечивается щупами, которые также приводятся в движение с помощью шаговых двигателей, и обеспечивают контакт с электродами транзисторов. Контроль за движением щупов осуществляется через микроскоп, изображение с которого выведено на экран компьютера. Внешний вид установки на воздухе приведен на Рисунке 11. В данный момент установка помещена в перчаточный бокс для электрических измерений в инертной атмосфере, а блок управления находится снаружи.

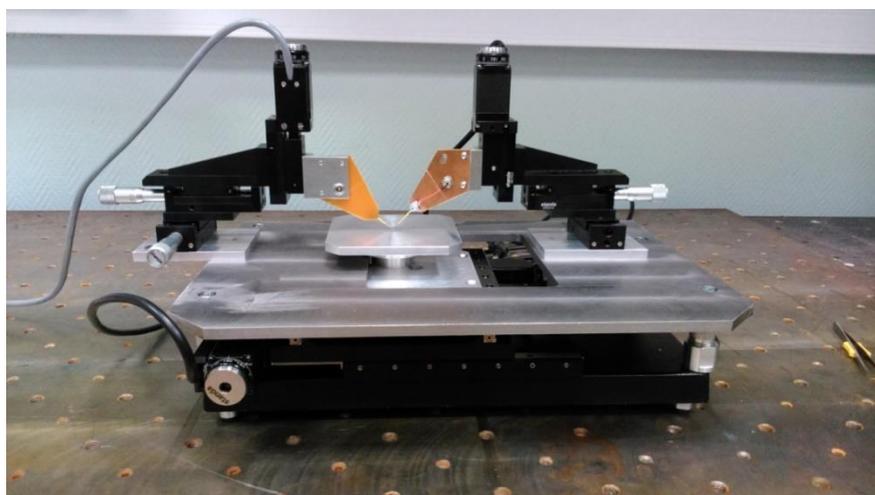


Рисунок 11 Фотография установки для электрических измерений

4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в данной главе результаты опубликованы в журнале ACS Langmuir [17].

4.1. Формирование пленки на поверхности воды.

Для пленки на поверхности воды была получена изотерма Ленгмюра (Рисунок 12) с фотографиями брюстеровского микроскопа для указанных давлений.

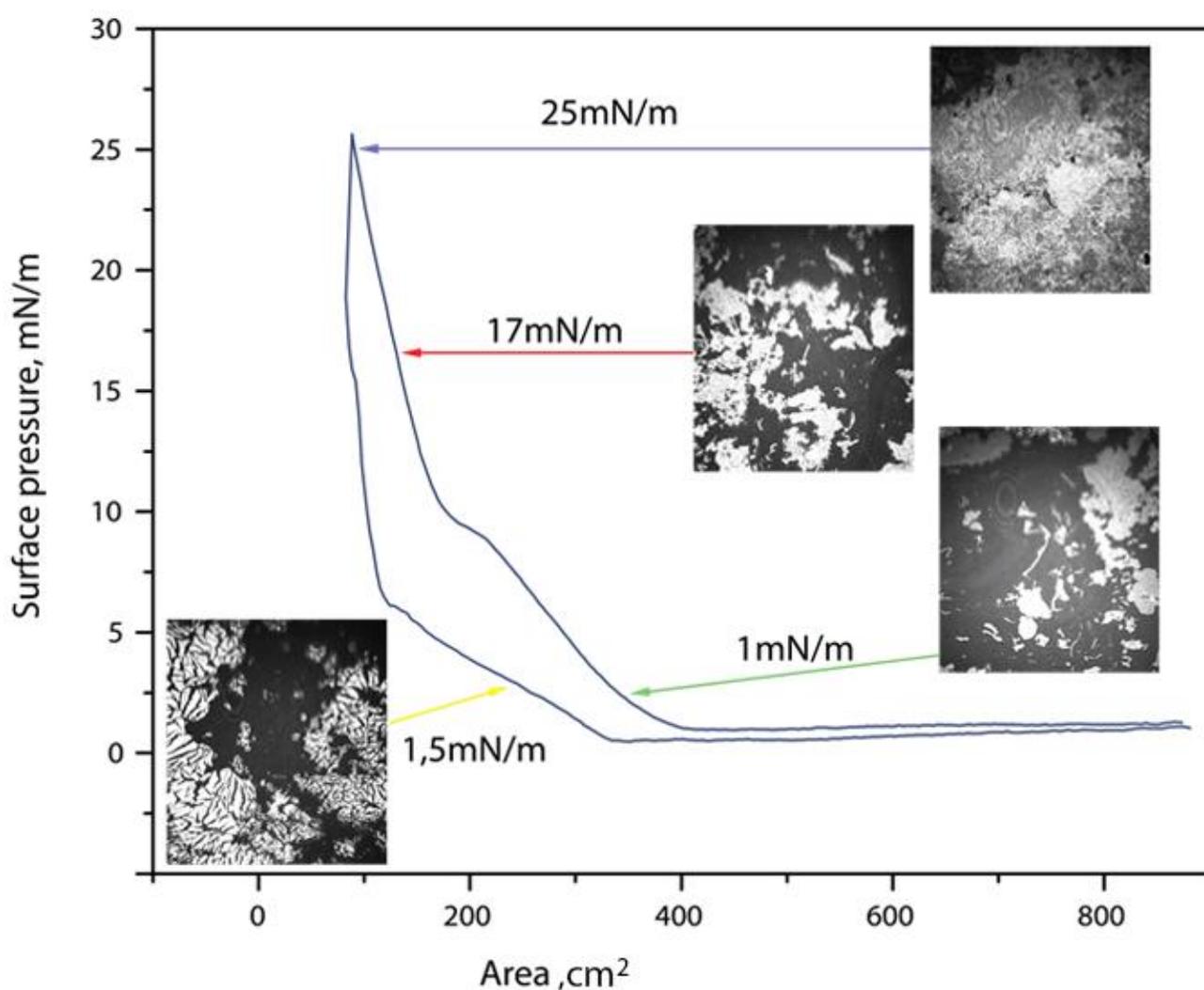


Рисунок 12 Изотерма Ленгмюра с фотографиями слоя, сделанными с помощью микроскопа Брюстера

На полученной изотерме приведена зависимость поверхностного давления от площади ванны Ленгмюра между барьерами. На ней можно выделить 4 участка. Первый участок, соответствующий площадям ванны от 900 до 400 см², соответствует состоянию отдельных «островов» на поверхности воды, которые состоят из вертикально и горизонтально ориентированных молекул. Вторым участком (от 400 до 230 см²) - состоянию контакта отдельных «островов», что объясняет начало увеличения поверхностного давления при уменьшении удельной площади. В области 200 см² наблюдается фазовый переход от состояния горизонтально лежащих к вертикально ориентированным на поверхности воды молекулам (переход от панели С к D на Рисунке 5). Дальнейшее уменьшение площади соответствует сжатию кристаллического слоя. Последующее разжатие барьеров демонстрирует гистерезис в связи с тем, что кристаллические «острова» устойчивы и не распадаются на отдельные молекулы, что подтверждается фотографией с брьюстеровского микроскопа, демонстрирующей состояние «разломившегося льда».

По полученным данным была выбрана точка на изотерме для переноса пленок на кремниевые подложки.

4.2. Изучение пленок, изготовленных методом Ленгмюра-Блоджетт.

Пленки, перенесенные на кремниевые подложки методом Ленгмюра-Блоджетт, были изучены методами поляризационной и АСМ микроскопии. Результаты исследования приведены на Рисунке 13

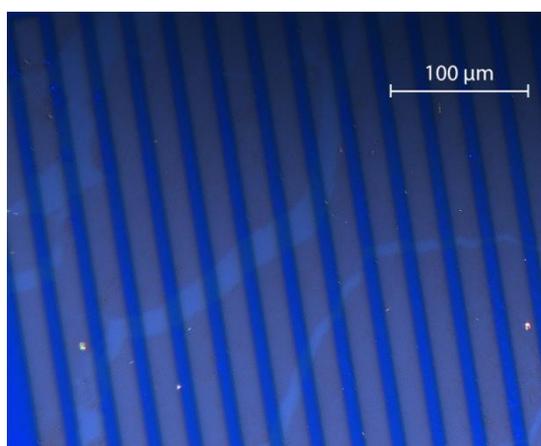


Рисунок 13 а) Фотография поверхности ЛБ пленки, сделанная с помощью поляризационного микроскопа. Вертикальные полосы это золотые электроды, нанесенные на подложку.

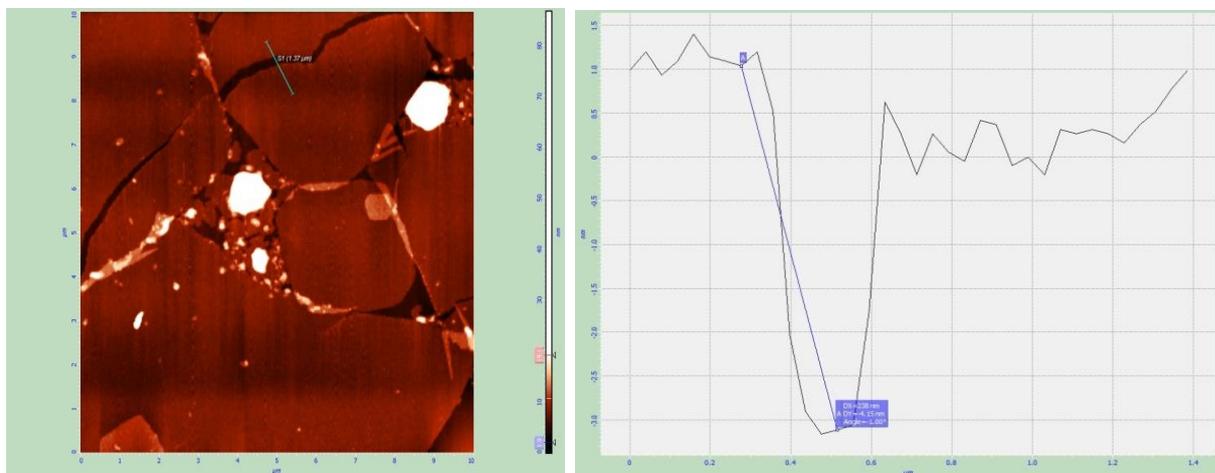


Рисунок 13 б) АСМ изображения поверхности ЛБ пленки размером 10x10 мкм

На фотографии поляризационного микроскопа видно, что поверхность пленки макроскопически однородна имеет высокую степень заполнения. АСМ данные подтверждают однородность пленки, которая имеет доменную структуру с характерным размером домена порядка 5 мкм. Домены перекрываются и толщина пленки в области перекрытия (сечение на Рисунке 13 б) составляет 4 нм, что совпадает с половиной теоретической длины молекулы и говорит о том, что пленка мономолекулярна.

Также пленка была исследована методом рентгеновской дифрактометрии, полученные данные приведены на Рисунке 14 [17].

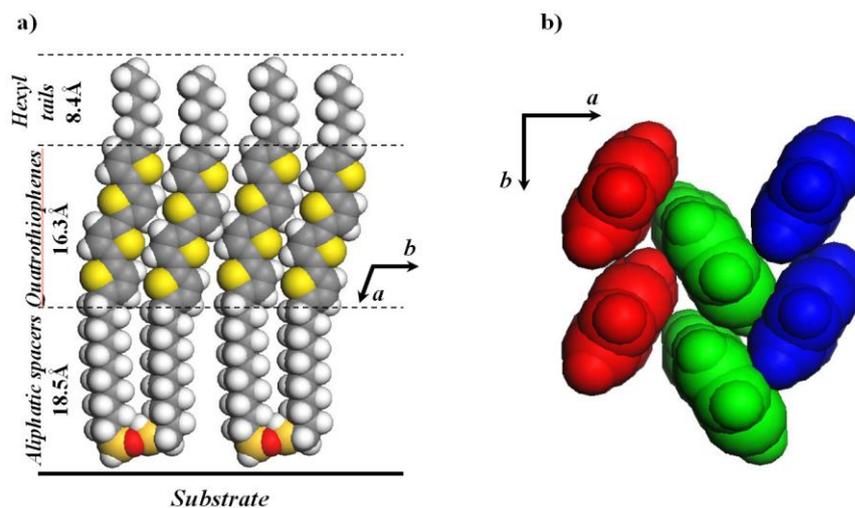


Рисунок 14 Структура молекулярной упаковки монослоя, восстановленная по данным рентгеновской дифрактометрии.

Метод позволил установить структуру молекулярной упаковки и подтвердил кристалличность монослоя. Рассчитанная толщина пленки составила 4,55 нм, что хорошо согласуется с данными о толщине слоя, полученными из АСМ фотографий и теоретических расчетов длины молекулы. Угол наклона сопряженного ядра (на Рисунке 14 – желтого цвета) к вертикали – 14 градусов.

Таким образом, можно заключить, что метод ЛБ позволяет получать мономолекулярные кристаллические пленки с высокой степенью заполнения, которые могут быть использованы в качестве активных слоев в ОПТ.

4.3. Электрические характеристики лэнгмюровских транзисторов

После переноса ЛБ пленок на подложки с золотыми электродами при поверхностном давлении 42 мН/м, была проведена серия электрических измерений, результаты которых приведены на Рисунке 15. Параметры используемых подложек: отношение ширины канала к его длине $W/L = 33$, удельная емкость диэлектрика $C_i = 13,2 \text{ нФ/см}^2$.

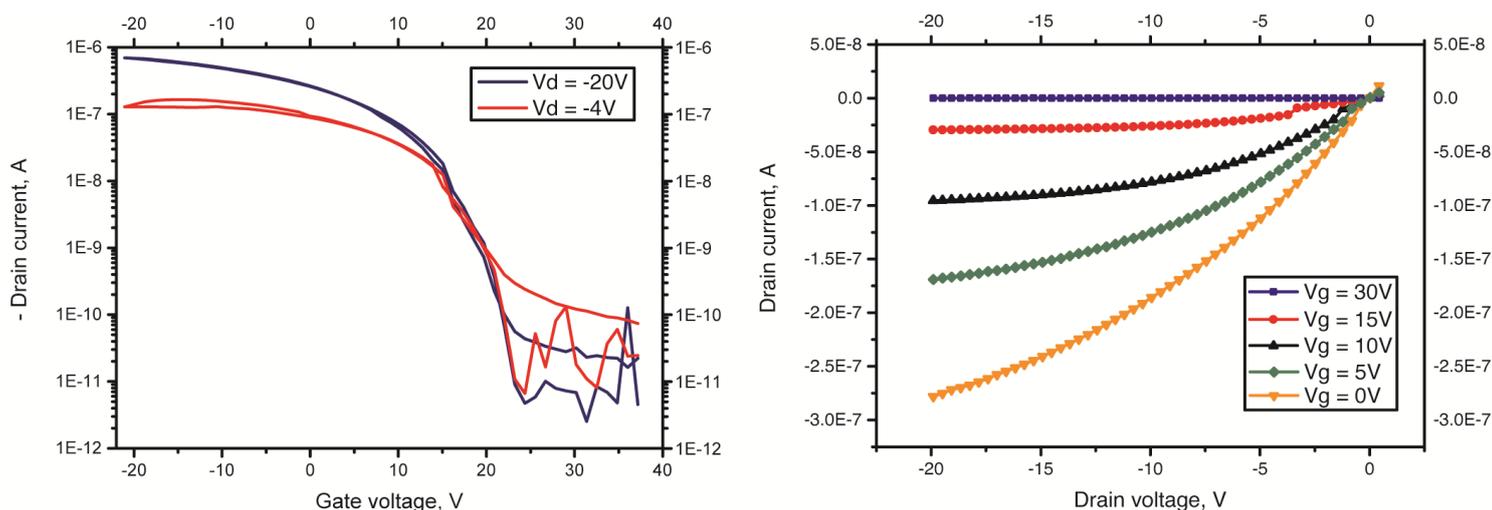


Рисунок 15 Вольт-амперные характеристики ЛБ транзистора. Слева – серия передаточных кривых с гистерезисом, справа – серия входных кривых при различных значениях напряжения на затворе.

Дырочные подвижности, рассчитанные в насыщенном режиме достигают $\mu_{\text{sat}}=4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а в линейном – $\mu_{\text{lin}}=3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Отношение токов включения/выключения $I_{\text{on/off}}=10^5$. Для транзистора, который на протяжении месяца хранился на воздухе, деградация электрических характеристик оказалась незначительной, что указывает на высокую стабильность пленок D2-Und-4T-Нex.

4.4. Сравнение методов Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера.

Так как метод Ленгмюра-Шеффера не предполагает изгиба слоя при переносе с поверхности воды на поверхность твердотельных подложек, есть основания полагать, что метод ЛШ может улучшить качество монослоев по сравнению с методом ЛБ. Для проверки гипотезы монослои вещества D2-Und-4T-Нex, изготовленные методом ЛШ были сравнены с опорными образцами, изготовленными методом ЛБ при тех же условиях.

Результаты исследования ЛБ и ЛШ пленок методами оптической микроскопии приведены на Рисунке 16. На снимках видно, что пленка,

изготовленная методом ЛШ, имеет более высокую степень заполнения и имеет меньше изломов, видимых в оптический микроскоп.

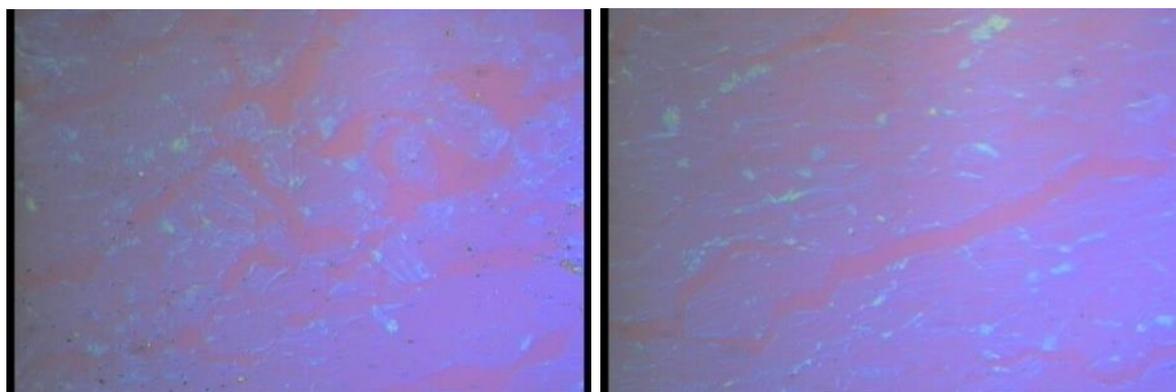


Рисунок 16 Снимки оптического микроскопа монослоев вещества D2-Und-4T-Нех, изготовленных методом Ленгмюра-Блоджетт (слева) и Ленгмюра-Шеффера (справа).

Также пленки были исследованы методом АСМ микроскопии. Результаты исследования приведены на Рисунке 17. На снимках видно, что структура монослоев, изготовленных разными методами, отличается. Слои имеют домены разной формы, причем линейные размеры доменов в слое, изготовленном методом ЛШ, превышают линейный размер доменов в ЛБ пленке.

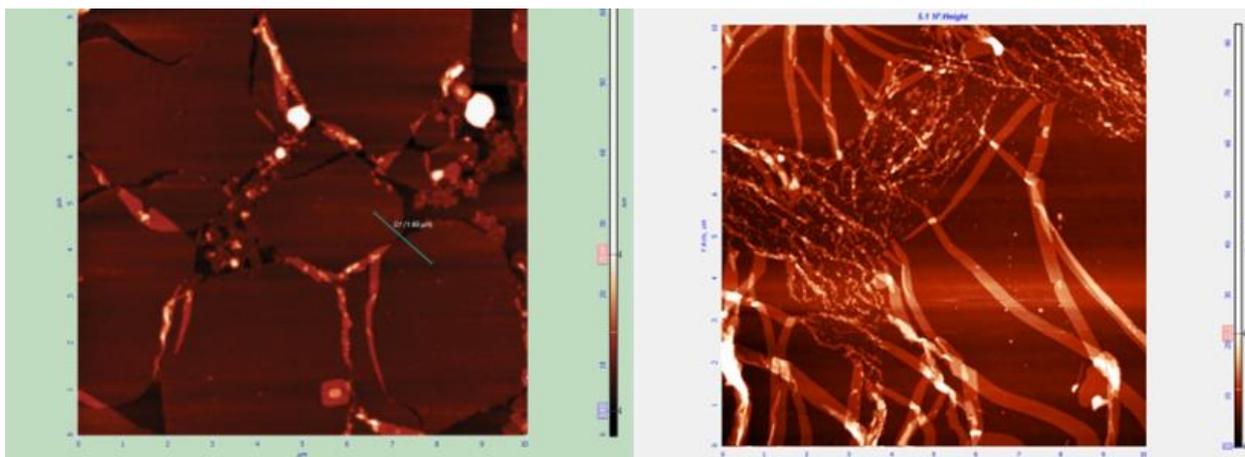


Рисунок 17 АСМ снимки размером 10x10 мкм монослоев вещества D2-Und-4T-Нех, изготовленных методом Ленгмюра-Блоджетт (слева) и Ленгмюра-Шеффера (справа) из раствора в толуоле.

Также слои были исследованы поляризационным методом микроскопии EPI C-DIC. Результаты приведены на Рисунке 18. На снимках видно, что степень заполнения ЛШ пленки выше, чем степень заполнения ЛБ пленки, так как на левом снимке между доменами видны светлые однородные участки – кремний подложки.

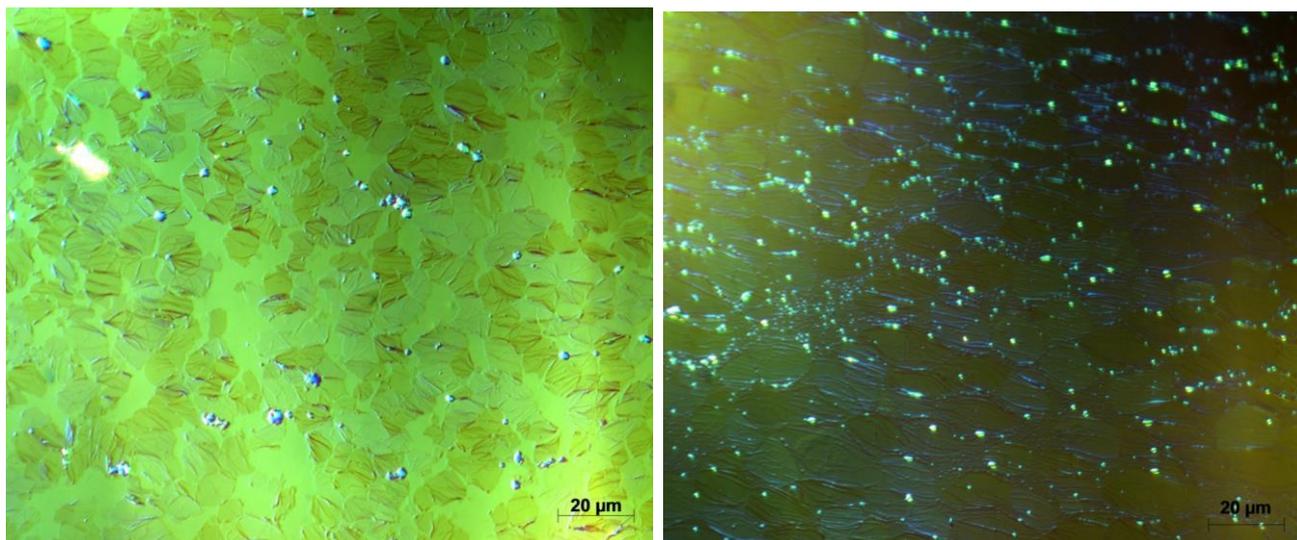


Рисунок 18 Снимки поляризационного оптического микроскопа монослоев вещества D2-Und-4T-Hex, изготовленных методом Ленгмюра-Блоджетт (слева) и Ленгмюра-Шеффера (справа), полученные в режиме EPI C-DIC

4.5. Эффект растворителя

Исходя из того, что метод ЛШ не предполагает изгиб слоя при переносе с поверхности воды на поверхность твердотельных подложек, с его помощью можно делать пленки с большим размером доменов, чем в методе ЛБ. При этом существует интерес в дальнейшем увеличении размеров доменов с целью создания монодоменного транзистора, транспорт заряда в котором не будет чувствителен к зарядовым ловушкам на стыке доменов слоя. Предполагается, что размер доменов увеличится, если замедлить процесс кристаллизации молекул на поверхности воды. Это возможно путем замены растворителя с толуола на более высококипящий. В данном случае это означало переход от

толуола (температура кипения 110,6 С) к ксилолу (температура кипения 144,4 С). Были изготовлен образцы ЛБ и ЛШ пленки для изучения изменений в морфологии. Результаты АСМ исследования приведены на Рисунке 19

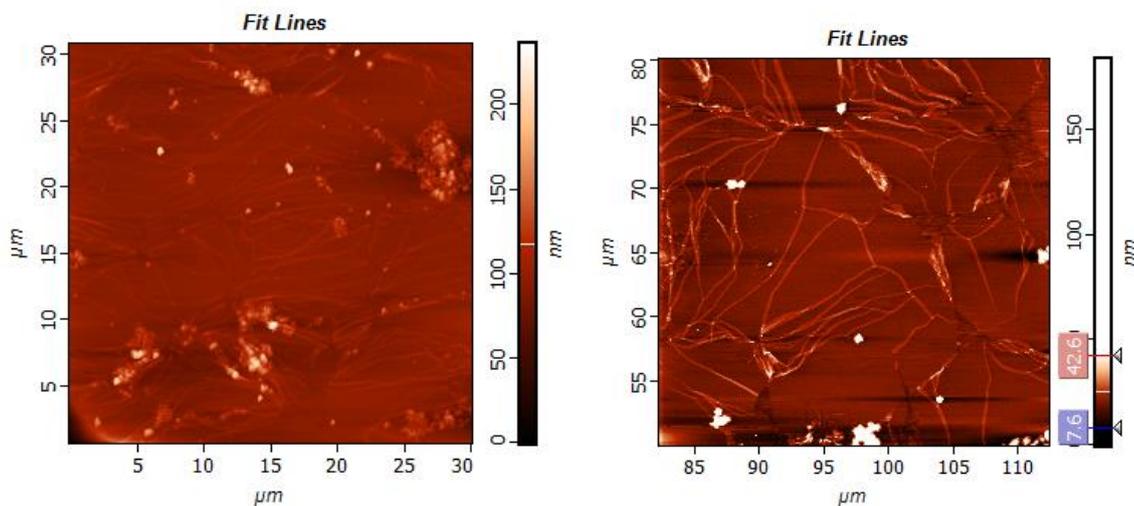


Рисунок 19 а) АСМ снимки монослоев вещества D2-Und-4T-Нex, изготовленных методом Ленгмюра-Блоджетт (слева) и Ленгмюра-Шеффера (справа) из раствора в ксилоле.

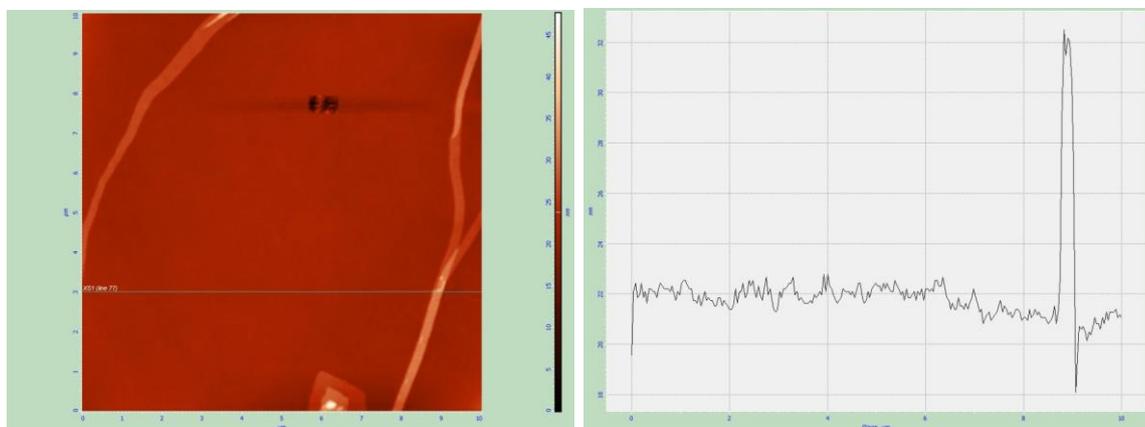


Рисунок 19 б) АСМ фотография ЛШ пленки из раствора в ксилоле.

На фотографии 19 б) показан самый крупный домен среди исследованных пленок, область молекулярной гладкости на фото составляет порядка 10 квадратных микрон, шероховатость менее 0,5 нм.

По фотографиям видно, что структура пленок изменилась, причем метод ЛШ снова дает пленку с большим размером доменов. При подробном изучении

поверхности ЛШ пленки из раствора в толуоле были найдены рекордные по площади (порядка 10x10 мкм) области молекулярной гладкости (Рисунок 19 б).

На основе ЛБ и ЛШ пленок были изготовлены ОПТ. Их передаточные характеристики приведены на Рисунке 19. Видно, что кривые почти воспроизводят друг друга. Максимальные рассчитанные подвижности для ОПТ данной серии составляют $7.09E-04$ см²/В*с для ЛБ пленки и $7.50E-04$ см²/В*с для ЛШ.

Метод ЛШ позволяет получать пленки с большей степенью заполнения и максимальным размером доменов, однако прямой корреляции этих параметров с подвижностью носителей в ОПТ не обнаружено. Также при использовании метода ЛШ с раствором вещества в ксилоле была получена пленка, в которой размеры доменов достигали 10x10 мкм.

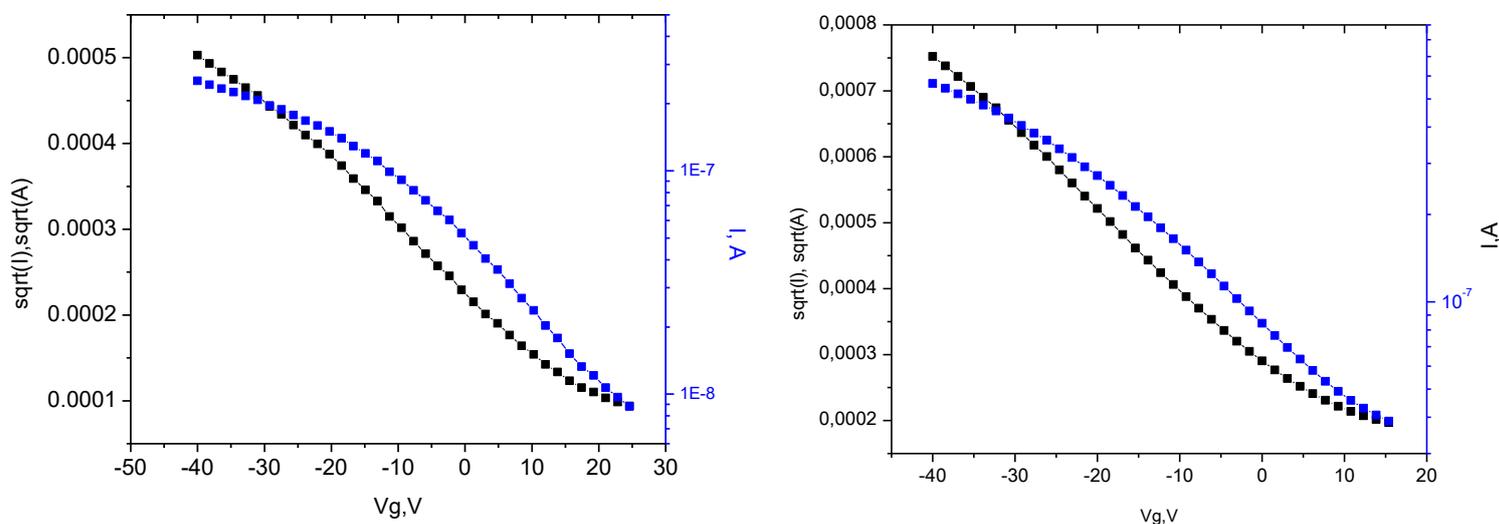


Рисунок 19 Передаточные кривые в линейном (синяя кривая) и логарифмическом (черная кривая) $V_d = -40$ V для ОПТ, изготовленных на основе монослоев вещества D2-Und-4T-Nex из раствора в ксилоле. Слева кривая для пленки, изготовленной методом Ленгмюра-Блоджетт, справа — Ленгмюра-Шеффера.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан автоматизированный стенд для измерения электрических характеристик ОПТ с дистанционным управлением для измерений в инертной атмосфере перчаточного бокса.

Разработана методика изготовления высокоупорядоченных монослоев димера кватротиофена D2-Und-4T-Нех ленгмюровскими методами.

Разработаны ОПТ на основе высокоупорядоченного монослоя D2-Und-4T-Нех. Полученные на ОПТ дырочные подвижности достигают $4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что является одним из лучших результатов среди монослойных ОПТ и по порядку совпадает со значениями, полученными на ОПТ на основе кватротиофенов, изготовленных методом самосборки из раствора. Устройства стабильны на воздухе, электрические характеристики незначительно изменились после хранения на воздухе в течении одного месяца. Все это делает перспективным использование ленгмюровских пленок димеров кватротиофенов в качестве активных слоев полевых транзисторов.

Впервые метод Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) применен для создания органических монослойных транзисторов на основе олиготиофенов. Использование метода ЛШ в совокупности с изменением растворителя на более высококипящий (ксилол вместо толуола) позволило значительно увеличить размер кристаллических доменов в монослое. Таким образом, разработаны подходы к созданию мономерного органического полевого транзистора.

Результаты, полученные в ходе данной работы, были опубликованы в [17] и представлены на следующих конференциях:

- Анисимов Д. С., Бруевич В. В., Сизов А. С. et al, Монослойные органические транзисторы, созданные методом Ленгмюра-

Блоджетт, на основе новых олиготиофенов, XI Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров, 9 - 14 сентября 2013, Ярославль, 2013, С.140.

- Анисимов Д.С., Бруевич В.В., Сизов А.С., Агина Е.В., Борщев О.В., Пономаренко С.А., Паращук Д.Ю. Монослойные органические полевые транзисторы, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт, на основе димеров олиготиофенов. XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014», 7 — 11 апреля 2014 года, Москва, 2014,
- Agina E.V., Sizov A.S., Anisimov D.S., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. Langmuir techniques for SAMFETs. Book of abstract, INTERNATIONAL FALL SCHOOL ON ORGANIC ELECTRONICS – 2014, Moscow, Russia, p.30

6. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, Organic thin film transistors for large area electronics, *Advanced Materials* 14 (2002) 99-+
- [2] C. Tanase, E.J. Meijer, P.W.M. Blom, D.M. de Leeuw, Local charge carrier mobility in disordered organic field-effect transistors, *Organic Electronics* 4 (2003) 33-37
- [3] Ruiz, R.; Papadimitratos, A.; Mayer, A. C.; Malliaras, G. G. Thickness Dependence of Mobility in Pentacene Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* 2005, 17, 1795–1798
- [4] G. Horowitz, Organic field-effect transistors, *Advanced Materials* 10 (1998) 365-377
- [5] Andringa A.M., Spijkman M.J. Smits E.C.P., Mathijssen S.G.J., van Hal P.A., Setayesh S., Willard M.P., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Blom P.W.M., deLeeuw D.M. // *Organic Electronics*. 2010. V. 11. № 5.P. 895

- [6] Alexey S. Sizov et al, Appl. Phys. Lett. 103, 043310 (2013); doi: 10.1063/1.4816839
- [7] Smits E.C.P., Mathijssen S.G.J., van Hal P.A., Setayesh S., Geuns T.C. T., Mutsaers K.A.H.A., Cantatore E., Wondergem H.J., Werzer O., Resel R., Kemerink M., Kirchmeyer S., Muzafarov A.M., Ponomarenko S.A., de Boer B., Blom P.W.M., deLeeuw D.M. // Nature. 2008. V. 455. № 7215. P. 956.
- [8] Hutchins D.O., Acton O., Weidner T., Cernetic N., Baio J.E., Ting G., Castner D.G., Ma H., Jen A. K.=Y. // Organic Electronics. 2012. V. 13. № 3. P. 464.
- [9] САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ ДЛЯ МОНОСЛОЙНЫХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ 2014 г. О. В. Борщев*, С. А. Пономаренко, ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия С, 2014, том 56, № 1, с. 1–16
- [10] Sizov A.S., Agina E.V., Gholamrezaie F., Bruevich V.V., Borshchev O.V., Paraschuk D.Yu., de Leeuw D.M., Ponomarenko S.A. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. №4. P. 043310.
- [11] Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Ponomarenko, S.; Kirchmeyer, S.; Weber, W. Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors. Adv. Mater. 2003, 15, 917–922.
- [12] Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Schmid, G.; Radlik, W.; Ponomarenko, S.; Kirchmeyer, S.; Weber, W. High-Mobility Organic Thin-Film Transistors Based on α,α' -Didecyloligothiophenes. J. Appl. Phys. 2003, 93, 2977–2981.
- [13] Defaux, M.; Gholamrezaie, F.; Wang, J. B.; Kreyes, A.; Ziener, U.; Anokhin, D. V.; Ivanov, D. A.; Moser, A.; Neuhold, A.; Salzmann, I.; Resel, R.; de Leeuw, D. M.; Meskers, S. C. J.; Moeller, M.; Mourran, A. Solution-

- Processable Septithiophene Monolayer Transistor. *Adv. Mater.* 2012, 24, 973–978.
- [14] Xia, Q.; Burkhardt, M.; Halik, M. Oligothiophenes in Organic Thin Film Transistors – Morphology, Stability and Temperature Operation. *Org. Electron.* 2008, 9, 1061–1068.
- [15] Simone Fabiano, Chiara Musumeci etc., “From Monolayer to Multilayer N-Channel Polymeric Field-Effect Transistors with Precise Conformational Order,” *Advanced Materials*, 2012
- [16] Huiying Liu, Yishi Wu, High performance Langmuir–Schaeffer film transistors based on air stable n-type diperylene bisimide, *Organic electronics*, 2013
- [17] Sizov Alexey S., Anisimov Daniil S., Agina Elena V., et al, Easy processible highly ordered Langmuir-Blodgett films of quaterthiophene disiloxane dimer for monolayer organic field-effect transistors, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2014, DOI: 10.1021/la504037b

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение я хотел бы поблагодарить своего научного руководителя Паращука Д.Ю. за руководство работой, Агину Е.В. за обучение ленгмюровским методам и консультации в области химии, Бруевича В.В. и Сизова А.С. за разностороннюю помощь, и весь коллектив лабораторий «Органической электроники» и «Функциональных материалов для органической электроники и фотоники» ИСПМ РАН за содействие и создание дружеской атмосферы.