

*На правах рукописи*



**Шапошник Полина Алексеевна**

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
ОЛИГОМЕРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА  
ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТИЕНОБЕНЗОТИОФЕНА  
ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ С  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ЗАТВОРОМ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения,

химические науки

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., чл.-корр. РАН,

Пономаренко С.А

Москва – 2023 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1. Органические полупроводниковые материалы. ....	11
1.1.1. Основные характеристики органических полупроводников. ....	11
1.1.2. Органические полупроводники на основе бензотиенобензотиофена .....	14
1.1.3. Органические полупроводниковые материалы для ОПТЭЗ .....	21
1.2. Транзисторы на основе органических полупроводников. ....	25
1.2.1. Варианты архитектуры органических полевых транзисторов и механизмы их работы .....	25
1.2.2. Вольтамперные характеристики органических полевых транзисторов ...	28
1.3. Методы нанесения органических полупроводниковых пленок .....	34
1.4. Стабильность работы органических электролитических транзисторов.....	41
1.5. Влияние кислотности электролита на электрические характеристики ОПТЭЗ .....	48
1.6. Применение ОПТЭЗ в качестве биосенсоров .....	51
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	61
2.1. Используемые материалы и растворители .....	61
2.2. Методики изготовления тонких пленок и ОПТЭЗ на их основе.....	63
2.2.1. Методы нанесения тонких пленок .....	63
2.2.2. Методики очистки подложек, нанесения контактов и подготовки к измерениям .....	65
2.3. Методики нанесения биотинсодержащего слоя .....	66
2.3.1. Методика нанесения биотинсодержащего слоя методом клик-химии ....	66
2.3.2. Методика нанесения биотинсодержащего слоя методом.....	66
Ленгмюра-Шеффера.....	66
2.4. Методы исследования морфологии тонких полупроводниковых пленок .....	67
2.5. Методики оценки количества биотина, иммобилизованного на поверхности полупроводника.....	67
2.5.1. Методика флуоресцентной микроскопии .....	67
2.5.2. Методика иммуноферментного анализа .....	68

2.6. Методики измерения электрических и сенсорных свойств тонких органических полупроводниковых пленок .....	69
2.6.1. Методика измерения электрических характеристик ОПТЭЗ.....	69
2.6.2. Методика измерения отклика ОПТЭЗ на изменение рН.....	69
2.6.3. Методика измерения отклика на стрептавидин .....	71
2.6.4. Методика измерений отклика на вирусы .....	71
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	72
3.1. Полупроводниковые слои производных бензотиенобензотиофена .....	72
3.1.1. Исследование полупроводниковых пленок С8-ВТВТ.....	72
3.1.2. Исследование полупроводниковых пленок силоксанового димера D2-С11-ВТВТ-С6.....	82
3.1.3. Полупроводниковые пленки на основе смесей С8-ВТВТ с полимерами .....	89
3.2. Влияние кислотности электролита на характеристики ОПТЭЗ.....	96
3.2.1. Отклик ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ/PS на изменение рН электролита....	96
3.2.2. Механизм взаимодействия протонов с полупроводниковым материалом С8-ВТВТ/PS.....	99
3.2.3. Влияние материала подложки на отклик устройства .....	102
3.3. Биофункционализация поверхности разработанного органического полупроводникового материала для применения в биосенсорике .....	104
3.3.1. Биофункционализация поверхности органического полупроводника с помощью методов клик-химии.....	105
3.3.2. Нанесение биорецепторного слоя методом Ленгмюра-Шеффера.....	108
3.3.3. Оптимизация соотношения ВТВТ-biotin и D2-С7-ВТВТ-С6 в Ленгмюровском слое.....	111
3.3.4. Отклик ОПТЭЗ с биотинсодержащим слоем Ленгмюра на стрептавидин .....	114
3.3.5. Морфология и сенсорные свойства ОПТЭЗ с биорецепторным слоем ..	116
ВЫВОДЫ .....	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	123
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	128
БЛАГОДАРНОСТИ .....	130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Органические полевые транзисторы с электролитическим затвором (ОПТЭЗ) – это перспективный тип электронных устройств, на разработку которых направлены усилия мирового научного сообщества в области органической электроники в последние десять лет. В качестве полупроводников в ОПТЭЗ используют сопряженные малые молекулы, олигомеры и полимеры. При этом в органической электронике под олигомерами понимают  $\pi$ -сопряженные или аннелированные молекулы, имеющие одинаковые или разные ароматические или гетероароматические мономерные звенья, но строго определенного состава и степени полимеризации  $n$  (при  $n \geq 3$ ) [1]. Интерес к такому типу устройств обусловлен широкими возможностями применения ОПТЭЗ, в числе которых создание био- и хемосенсоров, а также нейроморфных устройств. Наиболее распространенным практическим применением ОПТЭЗ является создание высокочувствительных биосенсоров: было показано, что предел определения такого типа устройств может достигать аттомолярных концентраций [2], что сравнимо с чувствительностью ПЦР-тестов, являющихся основным методом диагностирования многих заболеваний. Принцип действия биосенсоров на основе ОПТЭЗ заключается в изменении электрических характеристик транзистора при изменении состава входящего в состав устройства электролита, в качестве которого используют водные растворы, содержащие определяемые биологические объекты (биомолекулы, вирусы, клетки и т.д.). Однако широкое распространение биосенсоров на основе ОПТЭЗ затруднено ухудшением электрических характеристик устройств во время хранения и работы в биологических средах. Поэтому актуальной научной задачей является разработка и исследование таких олигомерных и полимерных функциональных материалов, которые позволяют изготовить ОПТЭЗ с высокими электрическими характеристиками, стабильными во время хранения и длительного использования. Кроме этого, практически важной задачей является разработка новых методов биомодифицирования поверхности ОПТЭЗ для создания биосенсоров, а с фундаментальной точки зрения представляет интерес изучение механизма отклика ОПТЭЗ на изменение состава раствора электролита.

**Степень разработанности темы.** В настоящее время опубликовано достаточно большое количество работ, посвященных созданию сенсоров на основе ОПТЭЗ. Однако только небольшая часть этих исследований посвящена разработке новых функциональных материалов для использования в водных средах: в большинстве случаев используют коммерчески доступные органические полупроводники, которые обладают рядом ограничений. Так, например, полупроводник поли(3-гексилтиофен) (ПЗГТ), который чаще всего используют для создания ОПТЭЗ, подвержен фотоокислению и поэтому измерения устройств на основе ПЗГТ проводят в «темном ящике». При этом существует очень мало работ, которые рассматривают стабильность полупроводниковых материалов для ОПТЭЗ. Кроме того, крайне редко рассматриваются возможные механизмы появления отклика таких устройств на изменение состава среды.

Основным методом биомодифицирования, необходимого для обеспечения специфичности биосенсоров к веществам-аналитом, является модифицирование электрода затвора. Однако альтернативный подход, заключающийся в модифицировании поверхности полупроводника биотин-содержащими молекулами, также представляется перспективным, поскольку взаимодействующий с биотином белок стрептавидин позволяет затем проводить модифицирование различными антителами или аптамерами, которых в настоящее время созданы целые библиотеки. Поэтому актуальной задачей является поиск взаимосвязей между морфологией слоя органического полупроводника, полученного различными методами, химическим строением органического полупроводника и электрическими характеристиками ОПТЭЗ, а также исследование механизмов формирования отклика устройства на изменение состава водной среды. Кроме того, разработка метода модифицирования поверхности полупроводника биотин-содержащими молекулами является задачей, перспективной для применения в биосенсорике. Ранее в ИСПМ РАН были разработаны методы синтеза новых органических полупроводников для органических полевых транзисторов (ОПТ), а также методы изготовления монослойных ОПТ и газовых сенсоров на их основе [3–5]. Однако работ, посвященных разработке на их основе материалов для ОПТЭЗ и жидкостных сенсоров на их основе, не проводилось. Данная работа является первой в России,

посвященной разработке стабильных функциональных материалов для ОПТЭЗ и сенсоров на их основе.

**Цель работы.** Целью данной работы являлась разработка новых функциональных материалов для органических полевых транзисторов с электролитическим затвором (ОПТЭЗ) с высокими электрическими характеристиками и стабильностью, а также исследование сенсорных свойств ОПТЭЗ на основе разработанных материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Получить новые органические полупроводниковые материалы на основе [1]бензотиено[3,2-b]бензотиофена (ВТВТ), исследовать морфологию и электрические характеристики функциональных пленок, изготовленных растворными методами.
2. Изучить стабильность устройств на основе разработанных функциональных материалов и найти подходы к повышению стабильности полученных ОПТЭЗ при хранении.
3. Определить влияние рН электролита на электрические характеристики полученных ОПТЭЗ и предложить возможный механизм взаимодействия ионов электролита с органическим полупроводниковым материалом.
4. Разработать подход к созданию биорецепторного слоя, позволяющего модифицировать органический полупроводниковый материал биораспознающими элементами, обеспечивающими селективный отклик на выбранные аналиты.

#### **Научная новизна**

- 1) Разработан новый подход к изготовлению полупроводникового слоя в ОПТЭЗ, заключающийся в использовании силоксанового димера [1]бензотиено[3,2-b]бензотиофена (ВТВТ), тонкие пленки на основе которого обладают высокими электрическими характеристиками и не подвержены переходу в объемные кристаллы. Это позволяет продлить сроки хранения устройств до четырех месяцев, что существенно превышает сроки, известные из литературы;
- 2) Впервые использован композит 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-b]бензотиофена (С8-ВТВТ) с полистиролом в качестве полупроводникового материала для ОПТЭЗ; установлено влияние рН электролита на электрические характеристики ОПТЭЗ на основе композита С8-ВТВТс полистиролом и предложен его механизм, основанный на взаимодействии протонов с молекулами этого органического полупроводника;

3) Впервые применен метод Ленгмюра-Шеффера для создания биорецепторного слоя на поверхности органического полупроводника – композита С8-ВТВТ с полистиролом.

**Теоретическая значимость** работы обоснована тем, что предложен механизм взаимодействия молекул С8-ВТВТ и протонов, содержащихся в электролите, контактирующем с полупроводниковым слоем. Показано, что при нанесении методом Ленгмюра-Шеффера смеси силоксанового димера D2-C11-ВТВТ-С6 и ВТВТ-biotin, образуется монослой, в котором ВТВТ-biotin сокристаллизуется с D2-C11-ВТВТ-С6 в вертикальном положении, что позволяет биотинному фрагменту молекулы реагировать с белком стрептавидином. Определено влияние такого монослоя на электрические свойства ОПТЭЗ; показано, что данный слой повышает устойчивость органического полупроводникового слоя к действию водных растворов неорганических солей.

**Практическая значимость** работы заключается в разработке функциональных олигомерных и полимерных органических полупроводниковых материалов, позволяющих создавать ОПТЭЗ с высокими электрическими характеристиками и длительным сроком хранения. Изучение влияния рН электролита на электрические характеристики ОПТЭЗ перспективе может повысить селективность отклика сенсора на основе таких транзисторов, а также использовать ОПТЭЗ в качестве рН-сенсора в области от 2,8 до 4,9 рН. Разработан подход, позволяющий проводить биомодифицирование полупроводникового слоя быстрым и масштабируемым методом. В результате апробации данного метода получен сенсорный отклик в модельной реакции с вирусом птичьего гриппа А.

**Методология и методы исследования** основаны на применении комплексного подхода к решению поставленных в диссертации задач и использовании современных научных методов исследования. Для нанесения тонких пленок использовали метод вращающейся подложки, метод дозирующего лезвия и метод Ленгмюра-Шеффера. Морфология полупроводниковых пленок была исследована методами атомно-силовой и оптической микроскопии, электрические характеристики измерены с помощью высокоточного источника-измерителя. Наличие биотина на поверхности устройства подтверждено методами

иммуноферментного анализа, флуоресцентной микроскопии и краевого угла смачивания.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Композит органического полупроводника С8-ВТВТс полистиролом позволяет получать устройства ОПТЭЗ с более высокими электрическими характеристиками и более стабильной морфологией, чем в случае применения С8-ВТВТ без полистирола;
2. Использование силоксанового димера D2-С11-ВТВТ-С6 позволяет изготавливать более стабильные ОПТЭЗ, чем при использовании С8-ВТВТ, со сроком хранения 4 месяца;
3. С8-ВТВТ в устройствах ОПТЭЗ может допироваться протонами в кислых растворах (при рН от 2,8 до 4,9) и демонстрировать отклик на изменение рН с высокой чувствительностью, достигающей  $62 \pm 13$  мВ/рН.
4. Определение биоаналитов возможно с использованием многослойной структуры, которая состоит из биотинсодержащего лангмюровского слоя, связанного с ним слоя белка стрептавидина (SAv) и аптамера, специфичного к выбранному вирусу (апробировано на вирусе птичьего гриппа А).

**Личное участие** автора заключалось в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов, в подготовке публикаций по теме выполненного исследования и представлении докладов на конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах вклад автора является основополагающим.

**Степень достоверности и апробация результатов** подтверждается использованием современных методов получения и исследования функциональных полимерных материалов, обладающих полупроводниковыми и сенсорными свойствами. Результаты данной диссертационной работы представлены на 7 конференциях: 6, 7, 8 и 9<sup>th</sup> International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2020, 2021, 2023, Москва, Россия, IFSOE-2022, Таруса, Россия), 1 и 2 Всероссийская школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике (2022, Нальчик, Россия и 2023, Каспийск, Россия), 76<sup>th</sup> International Workshop & 6<sup>th</sup> Orbitaly (2022, Италия, Эриче).



**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, химические науки, и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 7 тезисов докладов на конференциях.

Сведения об авторском вкладе соискателя Шапошник П.А. в научных статьях по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, химические науки, и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. **Shaposhnik P.A.**, Zapunidi S.A., Shestakov M.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A. / Modern bio and chemical sensors and neuromorphic devices based on organic semiconductors // *RUSS. CHEM. REV.* – 2020. – V.89. – P. 1483–1506. DOI: 10.1070/rcr4973 (**IF = 6.93, Web of Science 2021**). 1,75 печатных листа. **Авторский вклад – 2/3.**

Русская версия: **Шапошник П.А.**, Запуниди С.А., Шестаков М.В., Агина Е.В., Пономаренко С.А. / Современные био-, хемосенсорные и нейроморфные устройства на основе органических полупроводников// *Успехи химии.* – 2020. – Т.89, №5. – С. 1483-1506.

Соискатель участвовал в анализе литературы и выборе публикаций, рассмотренных в работе, активно участвовал в написании текста статьи.

2. **Shaposhnik P.A.**, Anisimov D.S., Trul A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. / A Simple approach to fabrication of highly efficient electrolyte-gated organic transistors by phase microsegregation of 2,7-dioctyl [1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene and polystyrene mixtures // *Dokl. Phys. Chem.* – 2021. – V. 496. – P. 20–24. DOI: 10.1134/S0012501621020019 (**IF = 0.64, Web of Science 2021**). 0,25 печатного листа. **Авторский вклад – 3/4.**

Русская версия: **Шапошник П.А.**, Анисимов Д.С., Труль А.А., Агина Е.В., Пономаренко С.А. / Простой подход к созданию высокоэффективных органических электролитических транзисторов путем микросегрегации фаз в смесях 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофена и полистирола // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах.* – 2021. – Т. 496. – С. 71–76.

Соискатель анализировал литературу по выбранной тематике, проводил экспериментальную работу по получению функциональных материалов, изготовлению транзисторов и измерении электрических характеристик, проводил обработку и анализ полученных результатов, составлял текст публикации.

3. Poimanova E. Yu., **Shaposhnik P. A.**, Anisimov D. S., Zavyalova E. G., Trul A. A., Skorotetsky M. S., Borshchev O. V., Vinnitsky D.Z., Polinskaya M. S., Krylov V. B., Nifantiev N. E., Agina E. V., Ponomarenko S. A. / Biorecognition layer based on biotin-containing BTBT derivative for biosensing by electrolyte-gated organic field-effect transistors // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2022. – V.14. – P.16462–16476. DOI: 10.1021/acsmi.1c24109 (**IF = 9.23, Web of Science 2021**). 0,875 печатного листа. **Авторский вклад – 1/5.**

Соискатель проводил экспериментальную работу по получению функциональных материалов и изготовлению транзисторов, участвовал в работе по исследованию морфологии методами атомно-силовой, оптической и флуоресцентной и микроскопии, определению содержания биотина методом иммуноферментного анализа, участвовал в обсуждении результатов.

4. **Shaposhnik P. A.**, Poimanova E. Y., Abramov A. A., Trul A. A., Anisimov D. S., Kretova E. A., Agina E. V., Ponomarenko S. A. / Applying of C8-BTBT-Based EGOFETs at Different pH Values of the Electrolyte // Chemosensors. – 2023. – V.11. – Article 74. DOI: 10.3390/chemosensors11020074 (**IF = 3.40, Web of Science 2021**). 0,81 печатного листа. **Авторский вклад – 2/3.**

Соискатель анализировал литературу по выбранной тематике, проводил экспериментальную работу по получению функциональных материалов, изготовлению транзисторов и измерении электрических характеристик при варьировании pH, проводил обработку и анализ полученных результатов, составлял текст публикации.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ<sup>1</sup>

## 1.1. Органические полупроводниковые материалы

### 1.1.1. Основные характеристики органических полупроводников

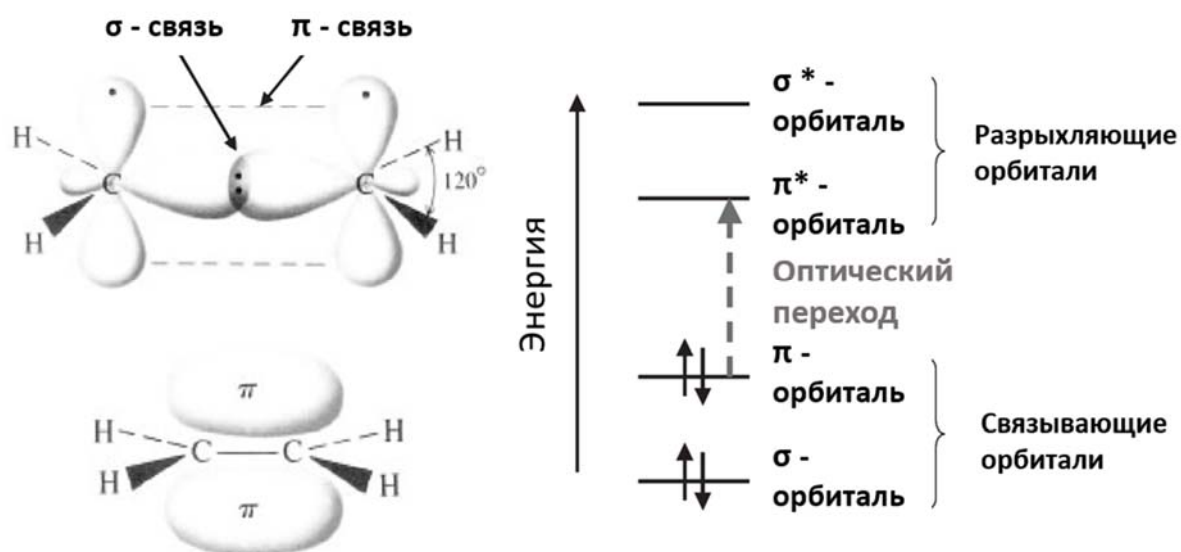
Органические полупроводниковые материалы представляют собой большую группу материалов, включающую  $\pi$ -сопряженные полимеры, олигомеры, малые молекулы (под которыми понимаются соединения, которые можно наносить методом вакуумной сублимацией, в том числе и некоторые олигомеры) и их смеси. Активное изучение проводящих свойств молекулярных кристаллов началось в 1960-х после открытия их электролюминисценции [6,7], а позже было продемонстрирована принципиальная возможность использования таких кристаллов в светоизлучающих диодах [8]. Однако их широкое применение затруднялось высокими рабочими напряжениями, низкой стабильностью таких материалов и трудностями с подбором контактов с достаточно хорошей инжекцией зарядов [6]. Затем, в 1970-х, успехи синтеза и контролируемого допирования сопряженных полимеров позволили создать органические проводники, первым из которых был проводящий полиацетилен [9]. Это исследование в 2000 году было высоко оценено Нобелевской премией.

Общая особенность органических полупроводников – наличие сопряженной  $\pi$ -электронной системы, образованной  $p_z$ -орбиталями  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода в молекуле (**рисунок 1**) [6]. Для проявления полупроводниковых свойств органические молекулы должны содержать несколько сопряженных  $\pi$ -связей.  $\pi$ -связи являются значительно более слабыми по сравнению с  $\sigma$ -связями, которые

---

<sup>1</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [30] Шапошник П.А., Запуниди С.А., Шестаков М.В., Агина Е.В., Пономаренко С.А. / Современные био-, хемосенсорные и нейроморфные устройства на основе органических полупроводников // Успехи химии. – 2020. – Т.89, №5. – С. 1483-1506.

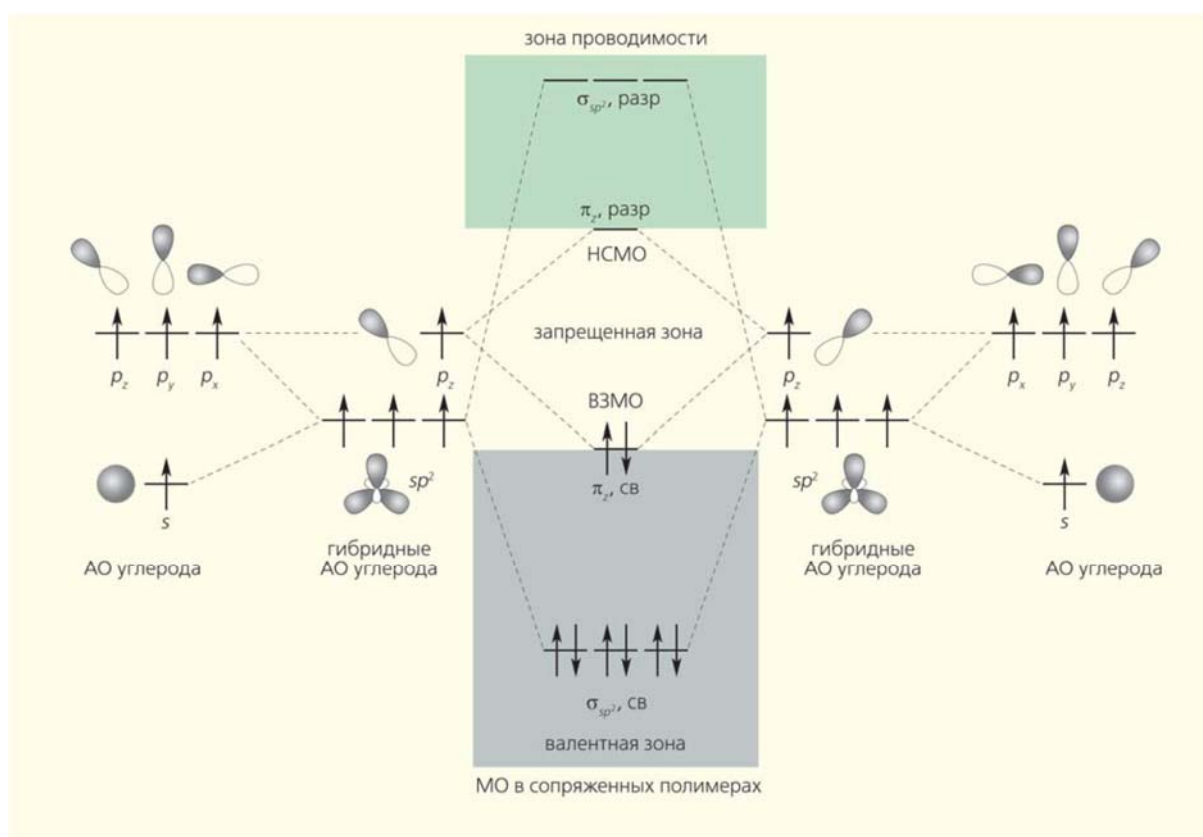
формируют основную цепь молекулы, поэтому наиболее вероятным является электронный  $\pi$ - $\pi^*$  переход (где  $\pi$  – связывающая орбиталь,  $\pi^*$  – разрыхляющая орбиталь) с энергетическим зазором порядка 1,5–3,0 эВ. Такая ширина запрещенной зоны является достаточно высокой, поэтому долгое время считалось, что органические материалы могут обладать только диэлектрическими свойствами. В большинстве случаев полупроводниковые свойства органических материалов обусловлены допированием, которое может осуществляться либо химическим взаимодействием с веществами-допантами, либо с помощью инжекции носителей зарядов, которая осуществляется при взаимодействии полупроводника и проводящих контактов. Вторым вариантом лежит в основе принципа работы органических полевых транзисторов (ОПТ) – широкого класса электронных устройств с различными вариантами архитектуры, которые будут рассмотрены в разделе 1.2.



**Рисунок 1.** Слева:  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали в этилене, примере простейшей сопряженной системы. Справа: энергетические уровни  $\pi$ -сопряженной молекулы. Низшая электронное возбуждение соответствует переходу между  $\pi$ -связывающей и  $\pi^*$ -разрыхляющей орбиталью [6].

Основным отличием органических полупроводников от неорганических является то, что структура кристаллов органического полупроводника является молекулярной, а не атомной, и в ней не происходит объединения энергетических уровней в непрерывные общие энергетические зоны. Поэтому вместо зонной

проводимости, присущей неорганическим полупроводникам, в органических полупроводниках, за редким исключением, реализуется прыжковый механизм проводимости, когда заряд скачкообразно перемещается от одной молекулы к другой [10]. Исследуя свойства конкретной молекулы для потенциальных применений в качестве полупроводника, рассматривают положения высшей занятой и низшей свободной молекулярной орбиталей (ВЗМО и НСМО). Проводя сравнение с зонной теорией для неорганических полупроводников, ВЗМО можно сопоставить с верхней границей валентной зоны, а НСМО – с нижней границы зоны проводимости (рисунок 2).



**Рисунок 2.** Схема взаимосвязи между зонной теорией твердого тела и теорией молекулярных орбиталей для органических полупроводников: атомные орбитали (АО) углерода (а),  $sp^2$ -гибридные АО углерода (б), молекулярные орбитали (МО) (в), св — связывающие МО, разр — разрыхляющие МО [11].

Различие между значениями энергий для данных молекулярных орбиталей определяет энергию упомянутого выше электронного  $\pi$ - $\pi^*$  перехода. Кроме того, для практических применений важно принимать во внимание не только ширину запрещенной зоны, но значения энергии каждой из граничных орбиталей. В

устройствах органической электроники полупроводник находится в контакте с другими материалами, с которыми происходит обмен носителями заряда (проводящие контакты, инжекционные, транспортные или блокирующие слои, а также донор/акцептор в случае органических солнечных батарей). Положение граничных молекулярных орбиталей на энергетической шкале относительно работы выхода вещества, используемого в качестве материала для проводящих контактов, определяет основной тип носителей заряда органического полупроводника (электроны или дырки) и область его применений.

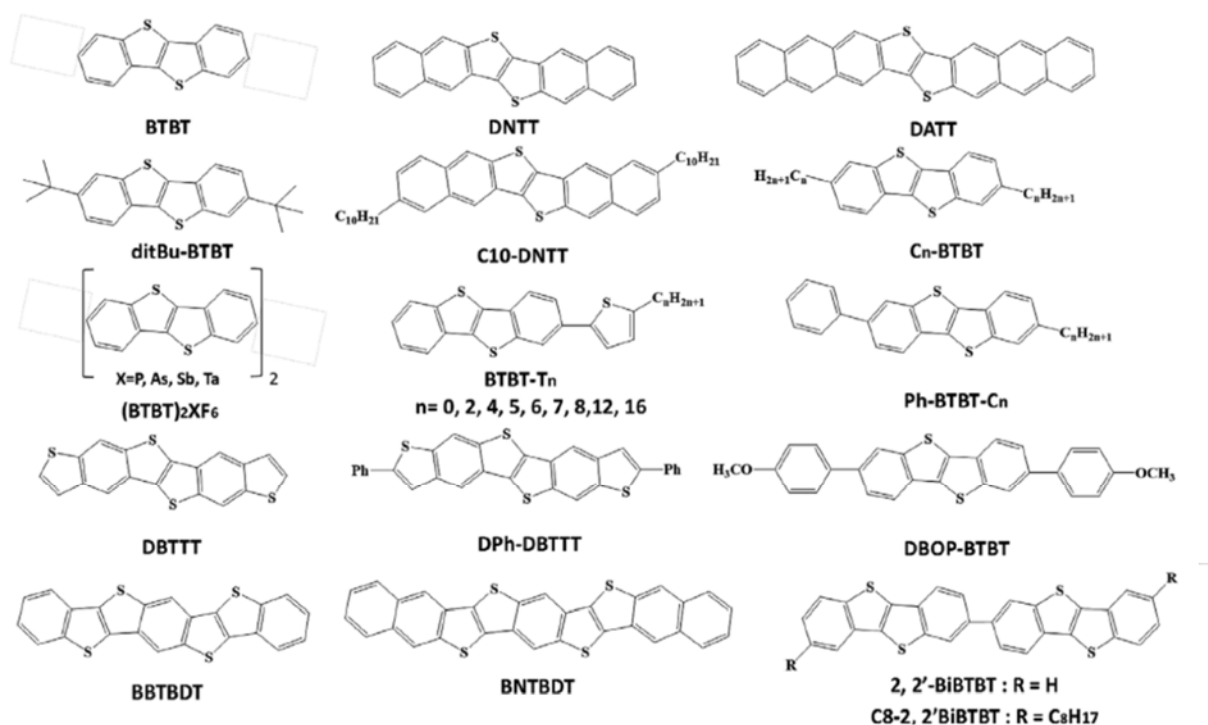
Органический полупроводниковый материал называется полупроводником *p*-типа, если инжекция положительных зарядов (дырок) с электрода происходит легче, чем инжекция электронов и, соответственно, полупроводником *n*-типа, если легче происходит инжекция электронов. В некоторых случаях органические материалы могут быть амбиполярными, то есть проявлять как дырочную, так и электронную проводимость в зависимости от полярности приложенного напряжения. Наиболее распространенным материалом для контактов в органической электронике является золото, и, вследствие, его работа выхода обычно является референсом для отнесения полупроводника к тому или иному типу. Таким образом, полупроводниковые свойства органических материалов в составе ОПТ зависят как от свойств конкретной молекулы и ее агрегации в пленке, так и от находящегося с ней в контакте проводящего материала. Для определения значений энергий ВЗМО и НСМО обычно используют метод циклической вольтамперометрии, при этом для определения ширины запрещенной зоны также используют метод оптической спектроскопии.

### **1.1.2. Органические полупроводники на основе бензотиенобензотиофена**

Одним из наиболее популярных  $\pi$ -сопряженных фрагментов среди олигомерных органических полупроводников является структура [1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофена (ВТВТ). Молекулы, в которых в качестве ароматического ядра выступает структура ВТВТ, часто используются для создания ОПТ [12–16], органических светоизлучающих диодов [17], фотодетекторов [18] и фототранзисторов [19] и солнечных батарей [20]. В качестве преимуществ такой

структуры выступает высокая стабильность на воздухе [14,20] и возможность создавать устройства с высокой подвижностью носителей заряда [21,22].

Активное исследование молекул на основе ВТВТ началось с работы группы японских ученых в 2007 году [23], в которой сообщалось о синтезе ряда производных ВТВТ с алкильными заместителями различной длины, которые обеспечивали высокую растворимость таких молекул. На данный момент в литературе имеются сведения о множестве различных производных ВТВТ. Примеры органических полупроводников на основе ВТВТ приведены на **рисунке 3**.

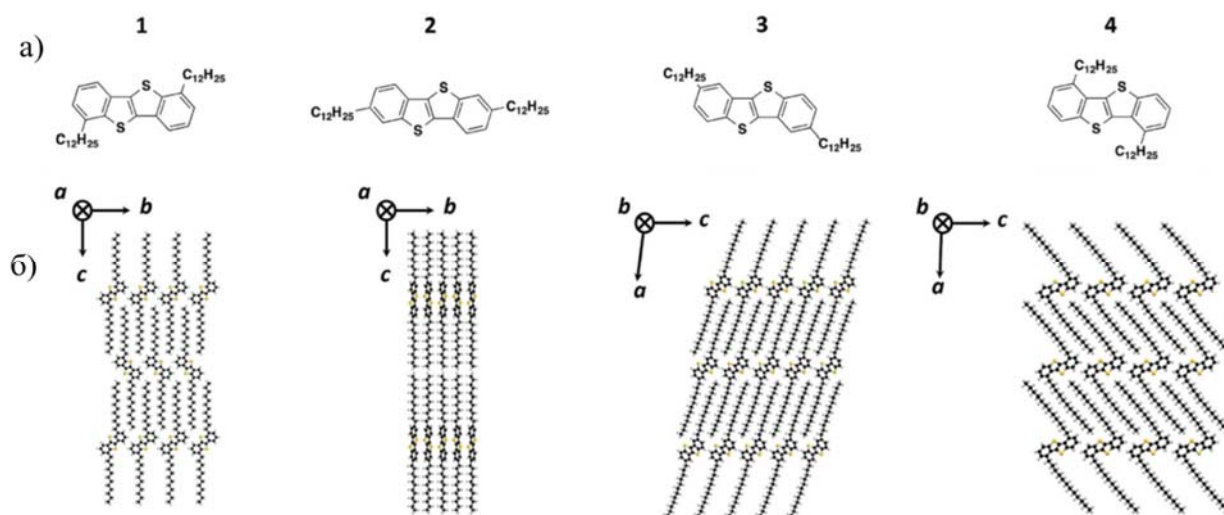


**Рисунок 3.** Примеры органических полупроводников на основе ВТВТ [20].

Одним из важнейших параметров, влияющих на транспорт носителей зарядов в тонком слое органического полупроводника, является тип упаковки молекул и ее плотность. Высокая подвижность носителей зарядов обусловлена способностью молекул на основе ВТВТ кристаллизоваться в плотноупакованную структуру по типу «рыбьего скелета» (*англ.* – herring bone) [24], которая обеспечивает эффективное  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между молекулами. Существует два варианта такой упаковки: «от ядра к краю» и «от ядра к ядру» между соседними планарными  $\pi$ -электронными ядрами. На данный момент опубликовано множество работ, посвященных подбору оптимальной структуры олигомерного полупроводника,

которая позволяет достичь высокой степени кристалличности, обеспечивающей эффективный транспорт зарядов.

Так, например, в работе [16] авторы рассматривали влияние упаковки молекул на потенциал ионизации и интеграл переноса, количественно отражающий степень перекрытия взаимодействующих электронных уровней, на примере четырех изомеров C<sub>12</sub>-ВТВТ. На **рисунке 4а** представлены структурные формулы молекул, а также их упаковки в кристаллах, которые определяли по данным рентгеноструктурного анализа. Проведенные расчеты показали, что изомер **2** с заместителями в положениях 2,7, структура упаковки которого относится к классическому типу «рыбий скелет», обладает меньшим расстоянием между ароматическими ядрами, чем остальные изомеры. Это связано с тем, что в случае изомеров **1**, **3** и **4** алкильные цепи одного ряда молекул находятся внутри соседнего ряда, не позволяя добиться плотной упаковки ароматических ядер (**Рисунок 4б**). Квантово-химические вычисления показали, что транспорт зарядов в слое изомера **2** происходит практически в режиме зонной проводимости, в отличие от остальных изомеров, что коррелировало с данными электрических измерений, согласно которым данный материал обладал наибольшей подвижностью носителей заряда.

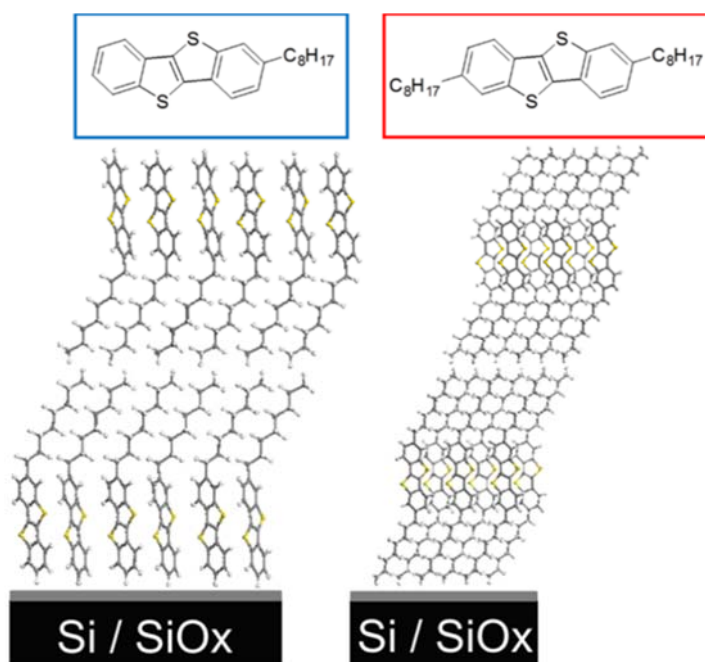


**Рисунок 4.** а) Молекулярная структура четырех изомеров дидодецил[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена: **1**, **2**, **3** и **4** показывают структуры с замещениями в положениях 1,6; 2,7; 3,8 и 4,9, соответственно; б) вид сбоку на структуру упаковки [16].



В другой работе [25] было исследовано влияние роли длины алкильной цепи на упаковку молекул, поскольку ранее было показано, что даже легкое изменение мотива упаковки приводит к значительным изменениям в характеристиках транспорта зарядов. Исследуя монокристаллические пленки монозамещенных алкилпроизводных  $C_n$ -ВТВТ, авторы обнаружили изменения в упаковке, вызванные переходом длины алкильной цепи от  $n = 7$  (или менее) до 8 (или более), что проявлялось в изменении оптической анизотропии. Результаты указывают на то, что моно- $C_n$ -ВТВТ демонстрируют внутрислойную полиморфную трансформацию из-за изменения длины алкильной цепи при сохранении мотивов упаковки «рыбьего скелета» двухслойного типа. Авторы предполагают, что мотив внутрислойной упаковки определяется балансом между межмолекулярными взаимодействиями ядро-ядро и цепь-цепь.

При образовании тонких пленок растворными методами молекулы на основе ВТВТ чаще всего образуют ламеллярные структуры. В работе [24] были исследованы структуры моно- и ди-октилВТВТ в тонких пленках разной толщины (8-85 нм), нанесенных методом вращающейся подложки. Было показано, что в случае ди-октилВТВТ кристаллическая структура, полученная ранее для монокристалла, наблюдается и в пленках всех исследованных толщин. По данным порошковой рентгеновской дифракции, кристаллическая фаза моно-октил-ВТВТ очень похожа на фазу ди-октилВТВТ, основное различие между ними заключается в наличии бислоев, состоящих из молекул, уложенных «хвост к хвосту» (**Рисунок 5**). Как для моно-, так и для ди-октилВТВТ было обнаружено, что слои «рыбьего скелета» кристаллизуются параллельно поверхности подложки, так что ароматические звенья ВТВТ расположены перпендикулярно поверхности подложки. Это доказывает способность объемной фазы моно- и ди-октилВТВТ кристаллизоваться во всем объеме пленки.

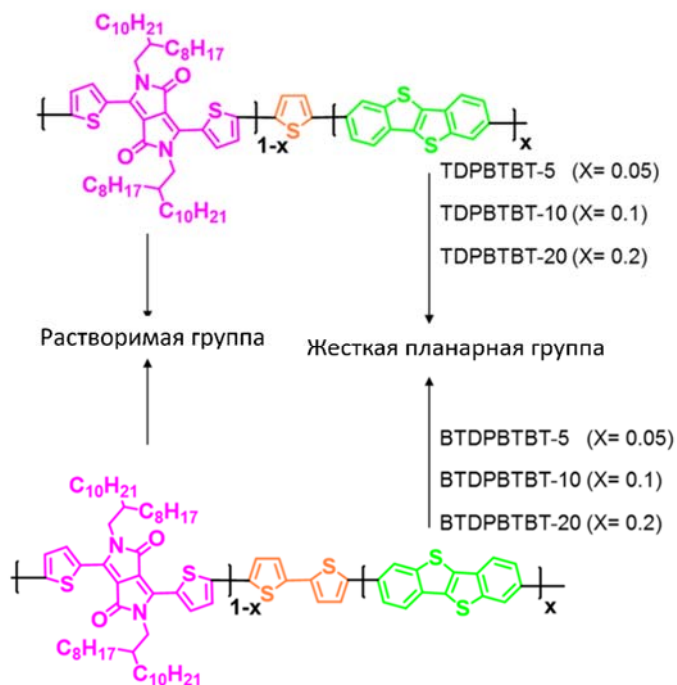


**Рисунок 5.** Кристаллическая упаковка молекул в пленках: справа - моно-октил-ВТВТ и слева – ди-октил-ВТВТ [24].

Таким образом, мотив ВТВТ открывает большие возможности для дизайна материалов для различных применений, обладающих эффективным транспортом зарядов, и, следовательно, к высоким электрическим характеристикам. Однако поскольку высокие подвижности носителей заряда осуществимы в пленках с высокой кристалличностью, большое значение имеет самоорганизация молекул в процессе нанесения, на которую влияют и условия процесса нанесения.

Большинство соединений на основе ароматического ядра ВТВТ представляют собой олигомеры, что связано в первую очередь с низкой растворимостью ядра ВТВТ, обусловленной сильными межмолекулярными взаимодействиями [26]. Однако полимерные полупроводниковые материалы также обладают важными преимуществами, например, возможностью наносить полупроводники методом печати за счет большей вязкости раствора; кроме того, для некоторых применений таких как материалы для ОПТЭЗ и ОЭХТ, важна гладкость полупроводниковой пленки, а данного свойства проще добиться с помощью полимерных материалов [27]. Кроме того, при синтезе полимерных материалов можно использовать различные фрагменты и добиться комплекса свойств материала. Поэтому также развивается направление, посвященное синтезу полимерных материалов, использующих ядро ВТВТ.

Так, например, в работе Nair et al.[28] приведены синтез и характеристика сопряженных статистических донорно-акцепторных сополимеров на основе [1]бензотиено[3,2-b]бензотиофена и дикетопирролопиррольных звеньев. Как отмечают авторы, для более эффективного  $\pi$ - $\pi$  перекрывания соседних звеньев, необходимого для транспорта зарядов в органических полупроводниках, требуются меж- и внутримолекулярные взаимодействия в полимерном материале, ведущие к самоорганизации. Поэтому часто в работах применяют вариант использования сопряженных полимеров с чередующимися донорно-акцепторными (ДА) звеньями. В данной работе использовали трехкомпонентный сополимер: в качестве электроноакцепторного звена был выбран дикетопирролопиррол, в качестве электронодонорного – тиофеновые звенья (одно или два) и ядро ВТВТ (Рисунок 6). Исследование материалов с различным содержанием звеньев ВТВТ в цепи (5, 10 и 20%) показало, что наибольшую подвижность носителей зарядов проявляют материалы с содержанием ВТВТ 20% и двумя спейсерными тиофеновыми группами. Средняя подвижность носителей заряда для лучшего материала составила  $1,67 \text{ см}^2/\text{В с}$ , что является достаточно высоким значением для полимерного материала.



**Рисунок 6.** Химическая структура полимеров TDPBTVT и VDPBTVT [28].

В работе Samantha et al. [26] также был использован подход с использованием ВТВТ как донорного фрагмента в донорно-акцепторных полимерных материалах.

Однако в данном случае авторам удалось получить полимерный материал не с *p*-проводимостью, которая свойственна материалам на основе ВТВТ, а с *n*-проводимостью. Достичь этого удалось за счет сополимеризации звеньев ВТВТ со звеньями перилендиимида (PDI) или нафталиндиимида (NDI) (Рисунок 7) по реакции кросс-сочетания Стилле. Данные структуры известны как основа для эффективных полупроводников *n*-типа. Электронные подвижности для полученных материалов составили 0,11 и 0,05 см<sup>2</sup>/с. Следует отметить, что органических полупроводниковых материалов *n*-типа существует значительно меньше, чем материалов *p*-типа и опубликованные подвижности носителей зарядов для материалов *n*-типа существенно ниже [29]. Морфологический и структурный анализы показали, что подвижность носителей заряда в этих полимерах значительно улучшилась благодаря их высокой кристалличности, обусловленной высокой склонностью к  $\pi$ - $\pi$ -стэкингу фрагмента ВТВТ. Изготовленный фотодетектор на основе данных материалов показал высокий фотоотклик ( $R = 5,3 \text{ A W}^{-1}$  для PDI-ВТВТ).

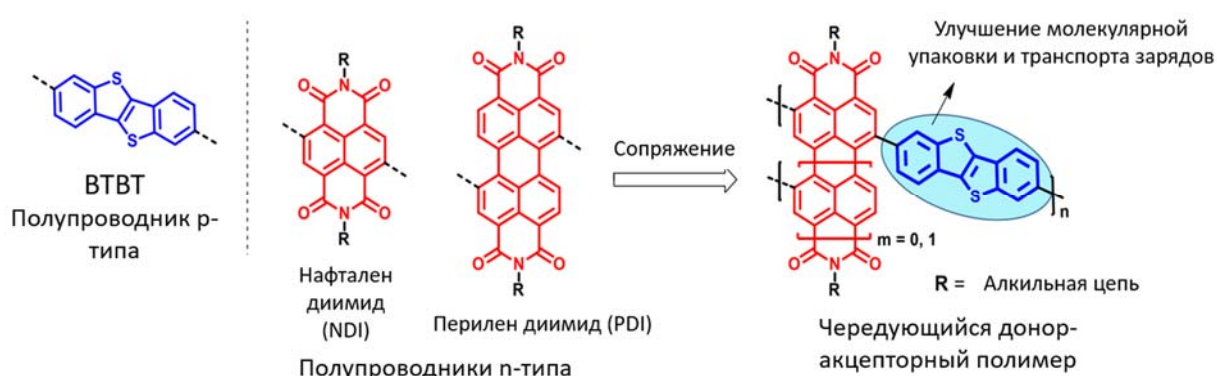


Рисунок 7. Молекулярный дизайн чередующегося донорно-акцепторного сопряженного полимера, состоящего из производных ВТВТ и NDI/PDI [26].

Таким образом, полупроводниковые материалы на основе ядра ВТВТ представляют значительный интерес как позволяющие создавать транзисторы с высокими подвижностями носителей заряда. Эффективность транспорта заряда обусловлена способностью молекул образовывать плотную упаковку, причем наибольшую эффективность демонстрируют соединения, обладающие наименьшим расстоянием между ароматическими ядрами при кристаллизации. На эффективность транспорта зарядов оказывают влияние положение заместителей и длина боковых

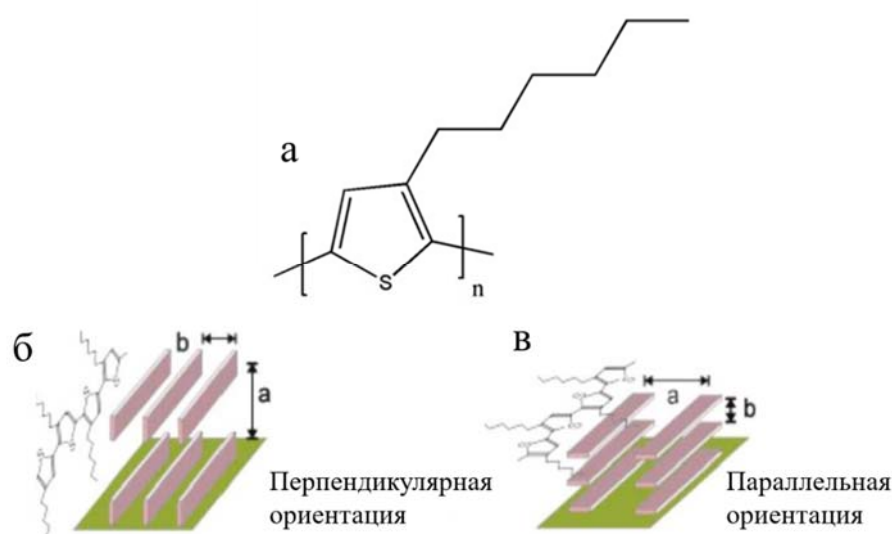
цепей в молекулах органических полупроводников. Это означает, что для получения устройств с высокими электрическими характеристиками необходим правильный молекулярный дизайн органического полупроводника, позволяющий реализовать наиболее эффективную укладку молекул.

### 1.1.3. Органические полупроводниковые материалы для ОПТЭЗ

Выбор материала и метода нанесения полупроводникового слоя – очень важный этап при изготовлении ОПТЭЗ. К материалам для ОПТЭЗ существуют дополнительные по сравнению с ОПТ требования, связанные с тем, что в большинстве случаев в ОПТЭЗ полупроводник непосредственно контактирует с электролитом, что вызывает ускоренную деградацию полупроводникового слоя [30]. Основной причиной деградации является электрохимическое допирование [31], поэтому электрохимическая стабильность является одним из критериев выбора материала для ОПТЭЗ. Более подробно причины деградации рассмотрены в разделе 1.4, посвященном стабильности работы ОПТЭЗ. Для изготовления ОПТЭЗ используют как полимерные материалы [32–39], самыми распространенными из которых являются поли-3-гексилтиофен (ПЗГТ) и его производные, так и малые молекулы, среди которых чаще всего встречается пентацен [40–42], и олигомеры, например,  $\alpha$ -секситиофен [31,43–45]. К факторам, которые больше всего влияют на стабильность полупроводниковой пленки ОПТЭЗ в растворах электролитов, относят степень кристалличности используемого материала [31] и гладкость полученной пленки [32]. Вследствие меньшей подвижности длинной полимерной цепи по сравнению с малыми молекулами гладкую пленку легче создать на основе полимерных материалов [27], однако большим преимуществом малых молекул и олигомеров является возможность создавать на их основе кристаллические пленки с высокой подвижностью носителей зарядов [31].

*Регioreгулярный поли-3-гексилтиофен* – один из наиболее часто используемых коммерчески доступных органических полупроводников [46]. Благодаря алкильным боковым цепям (см. **рисунок 8а**) он демонстрирует хорошую растворимость в большинстве стандартных органических растворителей, таких как хлороформ, толуол, хлорбензол, и т.д. ОПТ на основе ПЗГТ, изготовленные растворными методами, демонстрируют подвижности носителей заряда до

0,2 см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>[47]. Высокая подвижность носителей заряда связана с высокой степенью кристалличности и упорядочения пленок ПЗГТ, который способен к формированию ламеллярных структур (**рисунок 8б,в**). Показано, что проводимость ПЗГТ может отличаться на два порядка в зависимости от ориентации ламелей параллельно или перпендикулярно по отношению к субстрату, при этом большую проводимость в транзисторах имеет перпендикулярная ориентация [31]. Кроме того, для достижения максимальной подвижности носителей заряда необходима высокая региорегулярность (одинаковое положение гексильных заместителей относительно тиафенового кольца) и крупные размеры кристаллитов ПЗГТ [48].

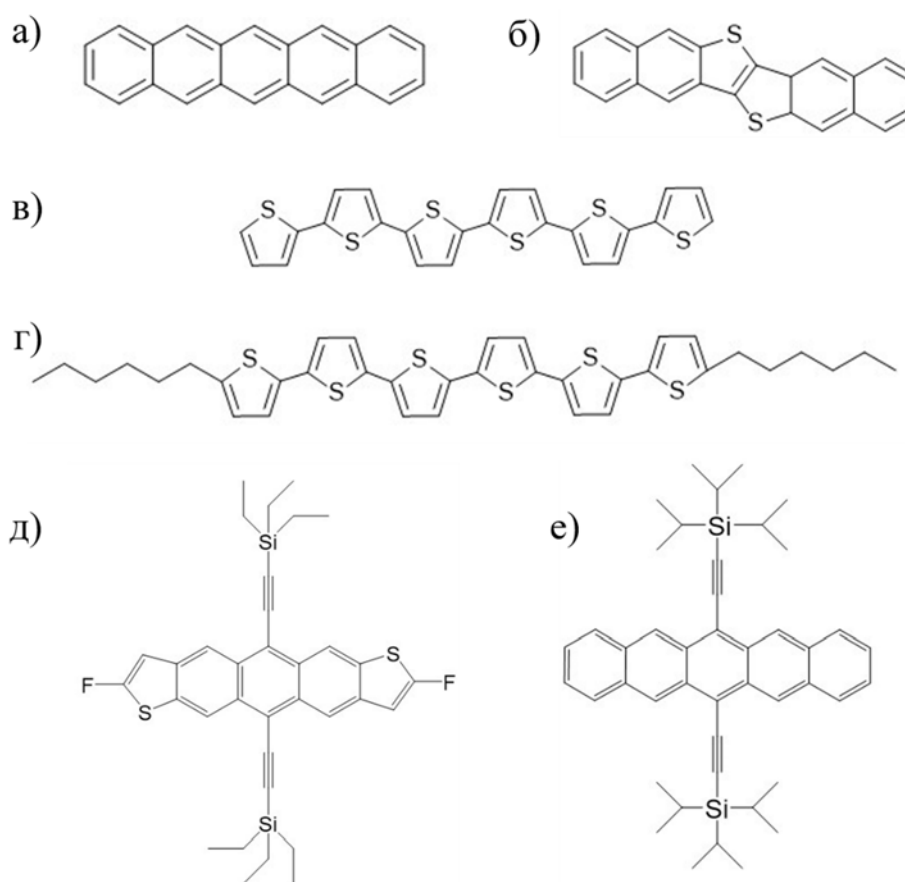


**Рисунок 8.** а) Структурная формула ПЗГТ, б) перпендикулярная и в) параллельная ориентация ламелей ПЗГТ в пленке [48].

*Пентацен* – распространенный органический полупроводник, молекула которого состоит из пяти аннелированных бензольных колец (**рисунок 9а**). Пентацен не отличается высокой растворимостью, поэтому его обычно наносят из газовой фазы в высоком вакууме [40,42,49], полученные пленки характеризуется высокими подвижностями носителей заряда: для ОПТ более 1 см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> [27], для ОЭТ порядка 10<sup>-2</sup> см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> [40,41]. Также к преимуществам пентацена относятся его биосовместимость [49] и низкая стоимость [43]. Основным недостатком является склонность к окислению на воздухе при поглощении видимого света или ультрафиолета [46]. Тем не менее, устройства на основе пентацена способны

стабильно работать в водных растворах благодаря плотной упаковке молекул и гладкости полученных пленок [41].

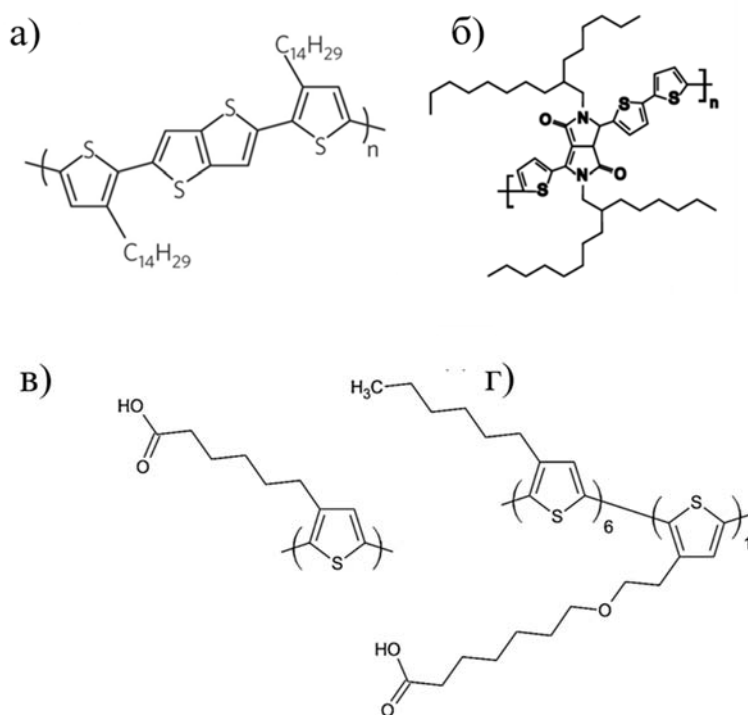
*α*-Секситиофен – органический полупроводник, молекула которого состоит из шести линейно-сопряженных тиофеновых колец (см. **рисунок 9в**). *α*-секситиофен чаще всего наносят термическим напылением, и полученные пленки достаточно стабильны в воде [44,45,50]. Также в составе ОПТЭЗ используют его дизамещенный аналог – *α,α'*-дигексилсекситиофен (**рисунок 9г**) [51].



**Рисунок 9.** Структурные формулы органических полупроводников, используемых в ОПТЭЗ: а) пентацен; б) динафто[2,3-б:20,30-ф]тиено[3,2-б]тиофен; в)  $\alpha$ -секситиофен; г)  $\alpha, \alpha'$ -дигексилсекситиофен; д) 2,8-дифтор-5,11-бис(триэтилсилилэтинил)антрадитиофен (diF-TES-ADT), е) 6,13-бис(триизопропилсилилэтинил)пентацен (TIPS-пентацен).

Рассмотренные выше органические полупроводники наиболее часто используются для изготовления ОПТЭЗ. Однако набор полупроводников, используемых для создания ОПТЭЗ, не исчерпывается указанными веществами.

Также необходимо отметить такие соединения как динафто[2,3-b:20,30-f] тиено[3,2-b]тиофен[52,53] (**рисунок 9б**), 2,8-дифтор-5,11-бис(триэтилсилилэтинил) антрадифтиофен [54,55] (**рисунок 9д**) и 6,13-бис(триизопропилсилилэтинил)пентацен [55] (**рисунок 9е**). Среди полимерных материалов также распространены поли[2,5-бис(3-тетрадецилтиофен-2-ил)тиено[3,2-b]тиофен] [36] (**см. рисунок 10б**), а также донорно-акцепторный сополимер дикетопирролопиррола с тертиофеном (**рисунок 10в**) [56].



**Рисунок 10.** а) Структура поли[2,5-бис(3-тетрадецилтиофен-2-ил)тиено [3,2-b] тиофена]; б) структура сополимера дикетопирролопиррола с тертиофеном; в) структура поли-3-карбокспентилтиофена; г) структура ПЗГТ-поли-(3-этоксипентановая кислота-тиофен) [57].

В течение долгого времени основным направлением развития области полупроводниковых материалов для ОПТЭЗ являлось модифицирование распространенных коммерчески доступных материалов [27], таких как ПЗГТ. Кроме получения стабильной при взаимодействии с электролитом пленки, для создания биосенсоров также важно введение функциональных групп, позволяющих закрепить биорецепторный слой на поверхности полупроводника [57–59].



В частности, Toss с соавт. [57] описали два производных ПЗГТ в качестве полупроводниковых материалов для ОПТЭЗ: поли-3-карбоксивентилтиофен (ПЗКПТ) (**рисунок 10г**) и сополимер ПЗГТ-поли-(3-этоксипентановая кислота-тиофен) с соотношением мономеров 1:6 (обозначение – РЗНТ-СООН15) (**рисунок 10д**). Введение карбоксильных групп авторы объяснили планами в дальнейшем использовать ее в качестве якорной для связывания биорецепторных элементов. Показано, что более гидрофобный РЗНТ–СООН15, как и исходный ПЗГТ, работает в режиме ОПТЭЗ, а в случае ПЗКПТ авторы предположили электрохимический режим работы устройства при напряжениях более -0,8 В. В работе [58] также функционализировали поверхность ПЗГТ карбоксильными группами, используя метод плазмохимического газофазного осаждения. Sinno с соавт. [59] решали проблему гидрофиллизации, используя сополимер ПЗГТ с поли(N,N-диметиламиноэтил метакрилатом).

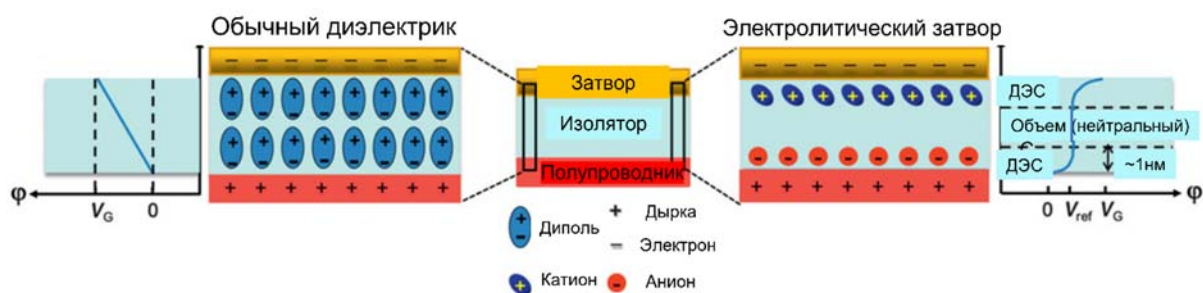
Рассмотренные примеры показывают, что в большинстве случаев для создания полупроводникового слоя ОПТЭЗ используют либо хорошо известные и коммерчески доступные материалы, либо материалы, разработанные ранее для других применений. Химическая модификация применяется чаще всего для биофункционализации поверхности. Поэтому разработка новых материалов для применения в водных средах до сих пор остается актуальной задачей.

## **1.2. Транзисторы на основе органических полупроводников**

### **1.2.1. Варианты архитектуры органических полевых транзисторов и механизмы их работы**

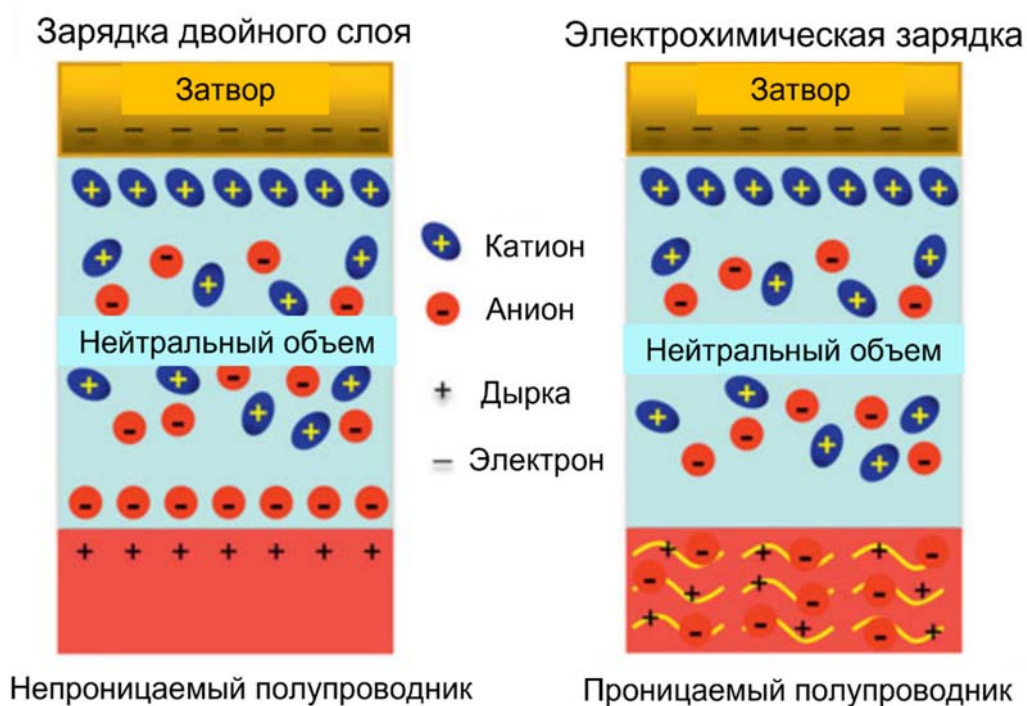
Органические полевые транзисторы представляют собой широкий класс электронных устройств с различными вариантами архитектуры. Наиболее распространенным типом устройств является ОПТ (англ. – OFET, OTFT), трехэлектродное устройство, в котором электрод затвора отделен от органического полупроводника слоем твердого диэлектрика (органического или неорганического). Чаще всего в качестве диэлектрика для ОПТ используют оксид кремния, как и в случае неорганических полевых транзисторов (МОП-транзисторы). ОПТ иногда используют для создания газовых сенсоров, и, в ряде случаев, также для жидкостных

сенсоров, однако их использование в этой области имеет принципиальные ограничения по составу исследуемых растворов [33]. Для создания хемо- и биосенсоров, работающих в жидких средах, чаще используют архитектуру органических полевых транзисторов с электролитическим затвором (ОПТЭЗ) или органических электрохимических транзисторов (ОЭХТ). Рассмотрим сравнительную схему работы ОПТ и ОПТЭЗ, представленную на **рисунке 11** на примере полупроводника *p*-типа [60]. При приложении отрицательного напряжения на затвор катионы в электролите двигаются к поверхности раздела с электродом затвора, чтобы скомпенсировать заряды в электроде, вследствие чего анионы начинают двигаться в противоположную сторону и оказываются на границе раздела с органическим полупроводником. Присутствие отрицательных зарядов возле поверхности полупроводника индуцирует появление положительных зарядов (дырок) в полупроводнике, стремящихся скомпенсировать заряд анионов. Таким образом, на поверхностях раздела электрод затвора – раствор и раствор – полупроводник образуются двойные электрические слои (ДЭС), состоящие из зарядов в электроде/полупроводнике и противоположно заряженных ионов раствора. В отличие от обычного диэлектрика, в котором падение напряжения происходит во всем объеме полупроводника, в случае ОПТЭЗ напряжение падает только на ДЭС, толщина которых составляет порядка 1 нм, а объем раствора остается нейтральным. При этом ДЭС можно представить как обкладки конденсатора, который за счёт крайне низкой толщины обладает чрезвычайно высокой удельной ёмкостью, порядка десяти мкФ/см<sup>2</sup> [41], в то время как ёмкость диоксида кремния, чаще всего используемого в составе ОПТ, примерно в тысячу раз ниже [61]. Это позволяет использовать очень низкие рабочие напряжения (порядка 0,5 В). Таким образом, после зарядки такого конденсатора в полупроводнике на границе раздела с электролитом образуется слой из положительных зарядов (**рисунок 11**). При приложении разности потенциалов между электродами сток и исток возникает градиент заряда в канале транзистора, и заряды начинают двигаться в направлении электрода стока. При этом знак напряжения в обычной конфигурации определяют относительно заземленного электрода истока. Поэтому в случае полупроводника *p*-типа напряжение сток-исток, при котором двигаются заряды, является отрицательным.



**Рисунок 11.** Профиль схематического изображения структуры затвор-диэлектрик-полупроводник в архитектуре полевого транзистора для обычного твердого диэлектрика (слева) и электролита (справа). Поляризация происходит в объеме слоя обычного диэлектрика, тогда как для электролитического затвора падение потенциала происходит в двойных электрических слоях толщиной порядка 1 нм [60].

Описанный выше механизм реализуется в тех случаях, когда в качестве полупроводника используют высококристаллические органические полупроводниковые материалы, в которые не проникают ионы раствора электролита, а сами материалы – электрохимически стабильны. Некоторые полимерные полупроводниковые материалы способны обратимо окисляться/восстанавливаться под действием ионов из раствора, которые инжектируются в объем полупроводника при приложении напряжения, стремясь к его нейтрализации. Таким образом, при одинаковой с ОПТЭЗ архитектуре, устройства на основе проницаемых органических полупроводниковых материалов имеют электрохимический механизм зарядки/разрядки и называются органическими электрохимическими транзисторами (ОЭХТ). На **рисунке 12** приведено сравнение схем работы ОПТЭЗ (слева) и ОЭХТ (справа). Однако на практике эти механизмы не всегда имеют четкое разделение и могут реализовываться в одном и том же устройстве при разных напряжениях [62].



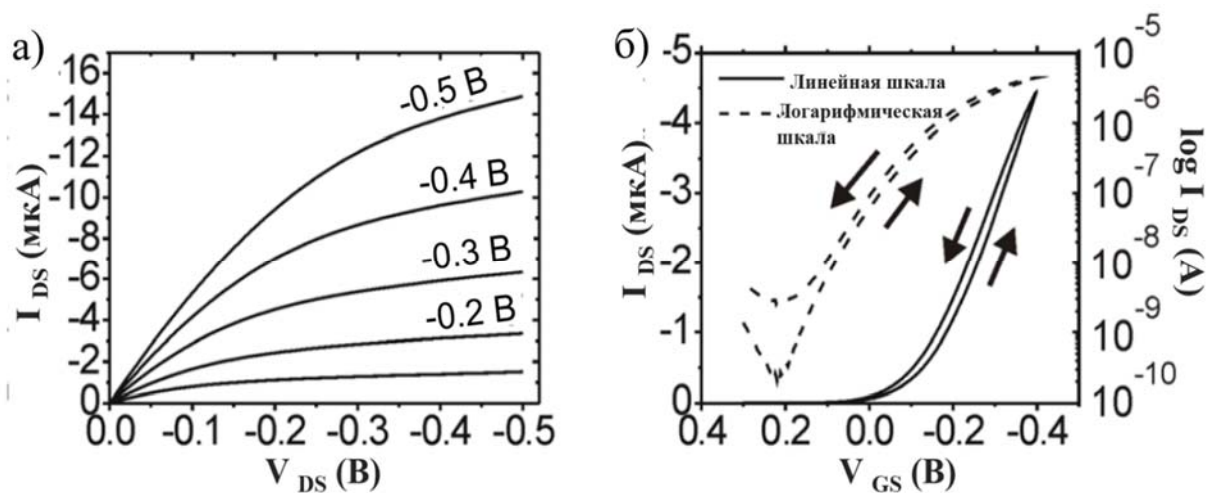
**Рисунок 12.** Механизмы накопления зарядов (слева) в режиме ДЭС (электростатическом) и (справа) электрохимическом режиме [60].

### 1.2.2. Вольтамперные характеристики органических полевых транзисторов

Для описания электрических характеристик трех описанных выше архитектур (ОПТ, ОПТЭЗ и ОЭХТ) используют приближение Шокли, разработанное для МОП-транзисторов (однако в случае ОЭХТ есть небольшое отличие, которое будет рассмотрено далее). В основе этого приближения лежат три допущения. Первое допущение предполагает, что плотность носителей заряда, связанная с изменением электрического поля вдоль канала транзистора, намного меньше, чем связанная с изменением электрического поля в толщине канала. Можно сформулировать это следующим образом:  $|\partial F_x / \partial x| \ll |\partial F_y / \partial y|$ , где  $F$  – электрическое поле,  $x$  – направление, параллельное границе раздела диэлектрик-полупроводник, а  $y$  – перпендикулярное направление [63]. Это условие выполняется, когда длина канала  $L$  значительно больше, чем толщина диэлектрика  $d_i$  (обычно рассматривают  $L > 10 d_i$ ) [64]. Второе допущение заключается в том, что подвижность носителей заряда  $\mu$  не зависит от величины приложенного поля, тогда как на практике  $\mu$  может демонстрировать зависимость от напряжения при высоких напряжениях сток-затвор

[63]. Ёмкость диэлектрика  $C_i$  также принимается постоянной, однако в случае ОПТЭЗ необходимо учитывать, что емкость ДЭС зависит от ионной силы раствора. Третье допущение предполагает, что все паразитные эффекты, включая ток утечки (ток сток-затвор) и контактные сопротивления, считаются пренебрежимо малыми. Стоит отметить, что в случае ОПТЭЗ контактные сопротивления действительно являются ультранизкими [65], тогда как токи утечки зависят от качества полупроводникового слоя и могут расти по мере деградации устройства.

Несмотря на значительные отличия ОПТЭЗ устройств от их прародителей, МОП-транзисторов, а также на необходимость учитывать указанные выше допущения, математическая модель приближения Шокли описывает вольтамперные характеристики (ВАХ) ОПТЭЗ достаточно точно. Вольтамперными характеристиками называют зависимость тока в полупроводниковом слое между электродами стока и истока (тока сток-исток,  $I_{DS}$ ) от напряжения. В литературе ВАХ разделяют на две категории: выходные, которые характеризуют зависимость  $I_{DS}$  от напряжения сток-исток  $V_{DS}$  при фиксированном напряжении затвор-сток  $V_{GS}$  (рисунок 13а) и передаточные – зависимость  $I_{DS}$  от  $V_{GS}$  при постоянном  $V_{DS}$  (рисунок 13б)



**Рисунок 13.** а) Выходная и б) передаточная ВАХ [41].

Рассмотрим вывод общего уравнения Шокли, которое записывает зависимость тока  $I_{DS}$  от приложенных разностей потенциалов  $V_{DS}$  и  $V_{GS}$ . Введем параметр порогового напряжения  $V_{th}$  – напряжения сток-затвор, при котором в полупроводнике появляется достаточное количество носителей заряда для

образования канала проводимости. Значение этого напряжения может быть как меньше нуля, что вызвано наличием ловушек носителей заряда в полупроводнике, так и больше нуля, если в среде, в которой находится полупроводник, присутствуют какие-либо допирующие частицы [66].

Если  $V_{GS}$  – это значение напряжения на затворе, превышающее пороговое напряжение  $V_{th}$ , то удельная плотность инжектированных носителей заряда на единицу площади  $Q$  может быть выражена следующим образом:

$$Q = C_i(V_{GS} - V_{th}) \quad (2)$$

где  $C_i$  - ёмкость диэлектрика на единицу площади.

Уравнение (2) справедливо для проводящего канала в точке, расположенной рядом с истоком, потенциал которого равен нулю. Для точки с координатой ( $x$ ), отсчитываемой от истока, плотность инжектированных зарядов зависит также и от потенциала  $V(x)$ , который определяется напряжением на стоке. Таким образом, уравнение (2) можно выразить следующим образом:

$$Q = C_i(V_{GS} - V_{th} - V(x)) \quad (3)$$

Рассмотрим движение носителей зарядов под действием электрического поля, пренебрегая их диффузией. Ток в канале транзистора, обусловленный инжектированными зарядами, зависит от плотности зарядов  $Q$  следующим образом:

$$I_{DS} = W\mu QE_x \quad (4)$$

где  $W$  – ширина канала,  $E_x$  – электрическое поле вдоль оси  $x$ . Применяя указанное ранее условие Шокли о двумерности канала проводимости, можно выразить  $E_x$  как  $E_x = dV/dx$  и подставить выражение (4) в выражение (5):

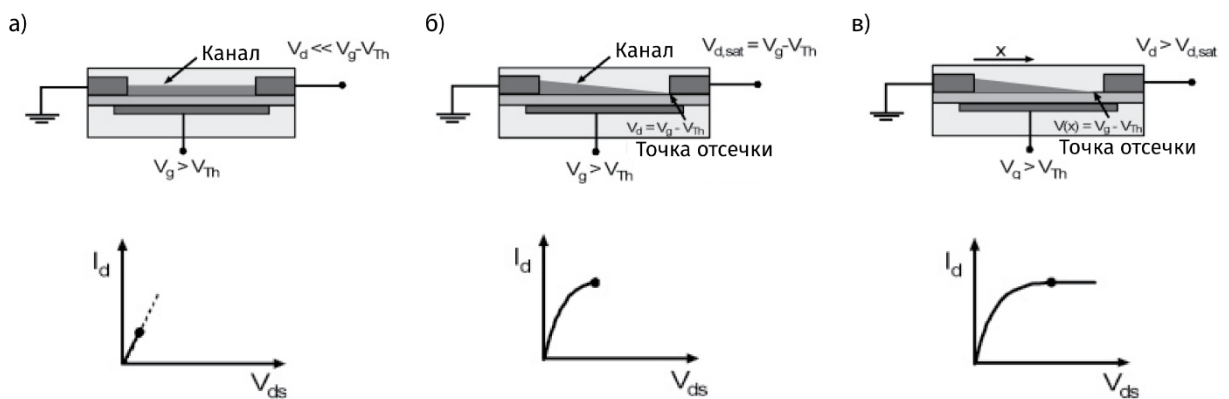
$$I_{DS} dx = W\mu C_i(V_{GS} - V_{th} - V(x))dV \quad (5)$$

Для получения выражения тока  $I_{DS}$  в канале нужно проинтегрировать полученное выражение по координате  $x$  от нуля (положения истока) до  $L$  (положение стока). При этом потенциал  $V(x)$  меняется от нуля до  $V_{DS}$ . Считая подвижность носителей заряда  $\mu$  и удельную емкость диэлектрика  $C_i$  на единицу

площади независимой от плотности носителей заряда, и, следовательно, от напряжения на затворе, получаем общее выражения для тока сток-исток:

$$I_{DS} = \mu \frac{WC_i}{L} \left( (V_{GS} - V_{th})V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right) \quad (6)$$

Рассматривают линейный и насыщенный режимы работы органических транзисторов. При приложении небольшого напряжения  $V_{DS} \ll V_{GS}$  ток  $I_{DS}$  описывается законом Ома и пропорционален  $V_{DS}$  при фиксированном напряжении затвор-исток ( $V_{GS}$ ) (рисунок 14а).



**Рисунок 14.** Иллюстрация режимов работы ОПТ: а) линейный режим; б) начало насыщенного режима в точке отсечки; в) насыщенный режим. Верхний ряд – схематическое изображение устройства, нижний ряд – соответствующие вольтамперные характеристики [64].

Из формулы (6) следует выражение для тока в  $I_{DS}$  в линейном режиме (квадратичный член считается малым и не учитывается):

$$I_{DSLin} = \mu_{Lin} \frac{WC_i}{L} (V_{GS} - V_{th})V_{DS} \quad (7)$$

Критерием применимости линейного режима считают выражение ( $V_{DS} \ll (V_{GS} - V_{th})$ )[67]. Продифференцировав уравнение (7) по  $V_{GS}$  и считая  $V_{DS}$  постоянной величиной, получаем уравнение, позволяющее найти подвижность носителей заряда в линейном режиме, обозначаемую как  $\mu_{lin}$ :

$$\mu_{Lin} = \frac{L}{WC_i V_{DS}} \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}} \quad (8)$$

где  $\mu_{Lin}$  – подвижность носителей заряда в линейном режиме.

В этом режиме ток  $I_{DS}$  линейно растет с увеличением разницы потенциалов  $V_{DS}$  до точки, называемой точкой отсечки (pinch-off point) и равной  $V_{DS} = V_{GS} - V_{th}$ . Область возле истока становится обедненной положительными зарядами, и ток в канале оказывается ограничен константой  $I_{DSSat}$  (**рисунок 14б**). Ток устройства начинает насыщаться и при дальнейшем увеличении напряжения на «стоке» выходит на плато (**рисунок 14в**). Поэтому в случае, когда выполняется условие  $V_{DS} > (V_{GS} - V_{th})$ , ток в канале называют насыщенным описывают следующим выражением:

$$I_{DSSat} = \mu_{sat} \frac{WC_i}{2L} (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (9)$$

Для определения порогового напряжения  $V_{th}$  и подвижности носителей заряда в насыщенном режиме  $\mu_{sat}$  строят графическую зависимость квадратного корня из тока в насыщенном режиме от величины напряжения на затворе. Данная зависимость описывается уравнением:

$$\sqrt{I_{DSSat}} = \sqrt{\mu_{sat} \frac{WC_i}{2L}} (V_{GS} - V_{th}) = AV_{GS} - B \quad (10)$$

откуда:

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{WC_i} A^2 \quad (11)$$

$$V_{th} = -\frac{B}{A} \quad (12)$$

Поскольку в случае ОПТЭЗ определение подвижности носителей заряда является нетривиальной задачей ввиду сложности измерения удельной емкости  $C_i$ , часто используют параметр «передаточная проводимость»,  $g_m$ , который определяют как производную передаточной характеристики,  $\partial I_{DS} / \partial V_{GS}$ . Обычно данную характеристику определяют в линейном режиме, где ее можно выразить как



$$g_m = \frac{W}{L} \mu_{Lin} C_i V_{DS} \quad (13)$$

Для сравнения передаточных проводимостей, полученных в различных публикациях на устройствах с различным соотношением  $W/L$  и напряжением  $V_{DS}$ , используют удельную величину, деленную на соотношение  $W/L$  и величину напряжения  $V_{DS}$ . Согласно выражению (13), такая удельная величина равна произведению подвижностей заряда в линейном режиме на удельную емкость конденсатора, состоящего из двух ДЭС, на единицу площади. Далее мы будем обозначать данную величину как  $\mu_{Lin}C$ .

Еще одним важным параметром для оценки работы полевого транзистора является соотношение токов  $I_{ON/OFF}$ , которое равно отношению максимального тока в канале ( $I_{ON}$ ) в канале в открытом состоянии к току в его закрытом состоянии ( $I_{OFF}$ ). Чем выше данное соотношение, тем лучше работает транзистор ( $I_{ON/OFF}$  характеризует способность к усилению тока [67]); в случае ОПТЭЗ хорошим показателем считается  $I_{ON/OFF} > 10^3$  [55]. Таким образом, идеальный транзистор обладает высоким  $I_{ON}$ , который, согласно уравнению Шокли, зависит от подвижности носителей заряда, эффективной емкости и порогового напряжения, и низким  $I_{OFF}$ . Факторы, влияющие на величину  $I_{OFF}$ , менее изучены, однако известно, что на величину его может оказывать влияние окисление полупроводника кислородом воздуха [68] или другими газами, обладающими окислительной способностью [69].

Для описания ОЭХТ обычно используют модель Бернарда [61]. Согласно этой модели, устройство можно разделить на два электрических контура: «ионный» контур, который описывает поток ионов в структуре «затвор – электролит – канал», и «электронный» контур, который описывает поток электронов в структуре «исток – канал – сток» согласно закону Ома. Последний описывается теми же закономерностями, что и в случаях ОПТ и ОПТЭЗ. Процессы в «ионном» контуре считаются в данной модели емкостными, что подразумевает электростатическую компенсацию присутствующих противозарядов без учета обмена зарядами с пленкой органического полупроводника (электрохимических реакций). Модель Бернарда предлагает достаточно хорошее описание выходных характеристик

ОЭХТ и позволяет сформулировать выражение для основного электрического параметра для данного типа устройств – передаточной проводимости:

$$g_m = \frac{W}{L} d\mu C_v V_{DS} \quad (14)$$

где  $W$ ,  $L$  и  $d$  – ширина, длина и толщина канала, соответственно;  $\mu$  подвижность носителей заряда и  $C_v$  – удельная емкость на единицу объема, что отличает его от удельной емкости в описанном выше уравнении Шокли, в котором этот параметр приведен к единице площади канала. Также в модели Бернардса, в отличие от модели Шокли, разработанной для МОП-транзисторов и используемой также для ОПТ-транзисторов, учитывается толщина канала транзистора. При этом большая толщина соответствует большей эффективной емкости устройства: если эффективная емкость для ОПТЭЗ составляет 1-20 мкФ/см<sup>2</sup> [41], то в случае ОЭХТ для канала толщиной 130 нм произведение  $d \cdot C_v$ , эквивалентное  $C_i$ , емкости на единицу площади, достигает 500 мкФ/см<sup>2</sup> [70].

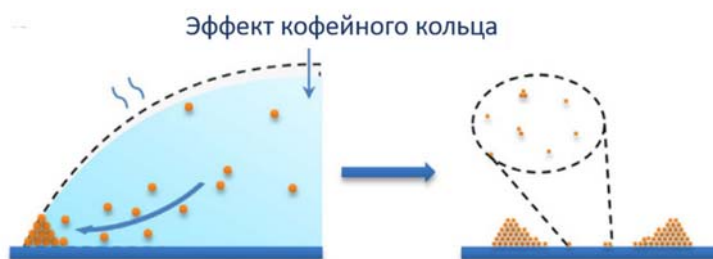
Описанный выше набор параметров позволяет описать электрические свойства органических полевых транзисторов с различной архитектурой, оценить эффективность их работы и пригодность для практического применения. Кроме того, в качестве отклика сенсоров на основе ОПТ, ОПТЭЗ и ОЭХТ могут быть использованы многие из перечисленных выше параметров.

### 1.3. Методы нанесения органических полупроводниковых пленок

Качество работы ОПТЭЗ зависит от множества параметров, которые необходимо учитывать при изготовлении устройств. К ним относятся как выбор полупроводникового материала, так и морфология получаемого полупроводникового слоя, которая должна способствовать эффективному транспорту носителей заряда. В случае ОПТ высокие подвижности носителей зарядов были получены на монокристаллах рубрена [71], а также нитевидных монокристаллах 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-b]бензотифена (С8-ВТВТ) [12]. Однако в случае ОПТЭЗ необходимо учитывать специфику, связанную со взаимодействием с электролитом во время работы устройства: для того, чтобы избежать паразитных токов, необходимо тщательно изолировать контакты стока и

источка от взаимодействия с электролитом. В ряде случаев для этого используют специальное пассивирующее покрытие контактов, например, фоторезистом [52,72], однако в большинстве случаев в качестве защитного слоя выступает сам полупроводник, который наносится достаточно толстым слоем, чтобы контакты оказались покрыты полностью.

Большинство методов, используемых для создания полупроводниковых пленок для ОПТЭЗ, относятся к растворным. Одним из наиболее простых в реализации растворных методов нанесения полупроводниковых пленок является метод полива (drop-casting), который заключается в простом нанесении капли раствора полупроводника на подложку без дополнительных мер по контролю скорости испарения растворителя и высыхания пленки. Такой метод используется в тех случаях, когда нет жестких требований к морфологии пленки (например, при нанесении хаотически кристаллизующихся нанотрубок [73]). Однако в большинстве случаев существует проблема т.н. «эффекта кофейного кольца», ведущего к макроскопической неоднородности пленки. Данный эффект вызван конвективным потоком вблизи границы раздела раствор – воздух в процессе испарения [74], при этом для подавления «эффекта кофейного кольца» разработан ряд методов [75].

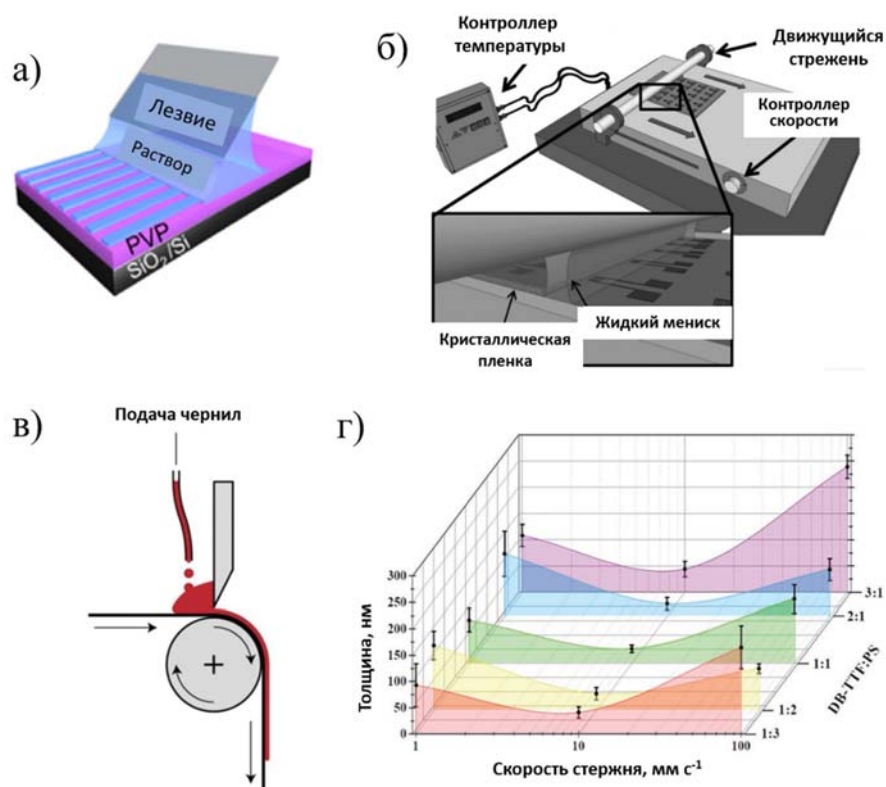


**Рисунок 15.** Схема переноса взвешенных частиц к кромке капли при низкой температуре испарения с появлением «эффекта кофейного кольца» [76].

Повысить контроль над морфологией изготавливаемой пленки позволяет метод вращающейся подложки (ВП). В данном методе подложку закрепляют на держателе (обычно с помощью вакуума), и затем раскручивают до высоких скоростей (чаще всего используют скорости 2-3 тысячи оборотов в минуту). Центробежные силы помогают создать равномерное распределение растворителя по подложке с быстрым его испарением. Толщину пленки при использовании данного

метода можно контролировать, варьируя скорость вращения подложки – более высокие скорости повышают скорость испарения и позволяют получать более тонкие пленки, а более низкие скорости ведут к образованию более толстых пленок. Также на толщину влияют такие параметры, как вязкость раствора, скорость и удельная теплота испарения растворителя. В случае водных растворов полимеров (к которым относится, например, ПЭДОТ:ПСС) существенное влияние также оказывает относительная влажность воздуха вокруг спин-коутера [77]. Следует отметить, что, хотя метод ВП является относительно простым и дешевым, а также используется в промышленности, например, для нанесения фоторезистов в микролитографии [78], существует значительная проблема, связанная с перерасходом материалов при нанесении методом ВП, для решения которой разрабатывают различные модификации метода (например, нанесение экструзионным методом с последующим раскручиванием [79]). Поэтому несмотря на то, что метод ВП является одним из наиболее популярных для нанесения тонких пленок в лабораторных условиях, для перехода к более масштабному производству возникает потребность в методах более технически сложных, но позволяющих экономно расходовать функциональные материалы и лучше контролировать процесс формирования пленок [80].

Для создания ОПТЭЗ часто используют группу методов сдвига раствора (solution-shearing), в которых для контроля кристаллизации используют «сдвигание» раствора движущимся лезвием (**рисунок 16а**) [74] (в варианте метода «движущегося лезвия», или «Doctor Blade»), либо круглым стержнем (**рисунок 16б**) [55,81,82]. При этом некоторых вариантах двигается не лезвие, а лента, на которой находится субстрат (**рисунок 16в**). Важным преимуществом этого метода нанесения является его совместимость с рулонными («roll-to-roll») технологиями, поскольку это позволяет значительно снизить затраты на производство при его масштабировании.



**Рисунок 16.** а) Схематическое изображение процесса нанесения пленки методом движущегося лезвия кристаллов С10-ВТВТ [74]; б) изображение действия метода сдвига раствора (solution-shearing), вариант с использованием цилиндрического стержня. На вставке изображен мениск жидкости под цилиндрическим стержнем и образование кристаллической пленки [83]; в) схематическое изображения нанесения с помощью неподвижного лезвия и движущегося гибкого субстрата [80]; г) зависимость толщины слоя смеси полупроводника дибензо-тетратиафульвалена и полистирола от скорости нанесения для разных соотношений полупроводник: полистирол [81].

Описанные выше методы также используют для нанесения растворов смеси органического полупроводника и диэлектрического полимера, добавляемого для повышения вязкости раствора. Обычно в таких экспериментах варьируют два параметра: скорость сдвига и температуру, до которой нагревают раствор и подложку, поскольку именно эти параметры оказывают наибольшее влияние на термодинамику и кинетику кристаллизации органического полупроводника [84]. Кроме того, существенное влияние оказывает химическое строение органического полупроводника и состав раствора, а также предварительная обработка поверхности

подложек. Ниже кратко рассмотрено влияние основных параметров на формирование тонких пленок, получаемых методом сдвига раствора.

Скорость движения ножа. В ряде работ показано, что при низких скоростях в конвективном режиме могут быть получены высокоориентированные, почти монокристаллические пленки, поскольку кристаллизация происходит на линии контакта мениска по мере испарения растворителя [85,86]. Область низких скоростей (порядка  $1 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ) соответствует капиллярному или конвективному режиму осаждения и определяется скоростью испарения [87]. При более высоких скоростях (порядка  $100 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ) кристаллизация происходит за счет зародышеобразования и коалесценции из пересыщенного раствора [85] и сопровождается образованием менее кинетически стабильных фаз [87]. Интересно, что толщина пленки зависела от скорости движения ножа нелинейно: минимальная толщина пленки была зафиксирована для средних скоростей ( $\sim 10 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ), что наблюдалось для всех исследованных соотношений полупроводник: полимер (рисунок 16г).

Температура. Влиянию температуры в методах сдвига раствора посвящено меньше систематических исследований. Температура выбирается на основании данных о температуре кипения растворителя, используемого для контроля скорости кристаллизации. В работе Galindo с соавт. [88] показано, что при использовании смеси полупроводника дибензо-тетратиофульвалена с полистиролом образуется смесь фаз:  $\alpha$  и  $\gamma$ , из которых  $\alpha$ -фаза является более термодинамически стабильной, а  $\gamma$ -фаза – более стабильной кинетически. При температуре выше  $100^\circ\text{C}$  была обнаружена только  $\gamma$ -фаза, следовательно, при высокой температуре подложки термодинамическое равновесие в процессе осаждения не достигается и образуется только кинетически стабильная фаза. Наоборот, ниже  $100^\circ\text{C}$  пленки после нанесения раствора на подложку не успевают полностью высохнуть, и тогда термодинамически стабильная  $\alpha$ -фаза также сосуществует с  $\gamma$ -фазой. Авторы отмечают, что смесь фаз и границы зерен между доменами разных фаз оказали явное негативное влияние на работу устройства. Различные полиморфы могут иметь электрические характеристики, которые отличаются на порядки [84].

Растворитель. Еще одним фактором, с помощью которого можно варьировать толщину и другие свойства получаемых пленок, является выбор растворителя. Обычно выбирают растворитель с высокой температурой кипения (хлорбензол, толуол) для лучшего контроля скорости испарения [89]. Более низкие скорости испарения обеспечивают более эффективное движение и реорганизацию молекул во время кристаллизации. Кроме того, растворитель может оказывать влияние на зародышеобразование и кристаллизацию в зависимости от растворимости органического полупроводника, сольватации его молекул и их взаимодействия с молекулами растворителя. Также было показано, что природа растворителя влияет на получаемые полиморфные модификации [90]. Для того, чтобы добиться оптимальных электрических характеристик получаемой полупроводниковой пленки, используют также смеси растворителей с разной температурой кипения, например, для компенсации течения Марангони, вызванного зависящим от температуры градиентом поверхностного натяжения вблизи линии мениска [91]. Данный эффект оказывает негативное влияние на осаждение тонкой пленки органического полупроводника и ее электрические свойства. Авторы продемонстрировали, что использование растворов органических полупроводников с двумя хорошими растворителями, демонстрирующими различную летучесть и поверхностное натяжение, позволяет контролировать градиент поверхностного натяжения на мениске, чтобы способствовать массопереносу молекул органического полупроводника к линии контакта. Таким образом, при высоких скоростях нанесения можно получать ультратонкие пленки, лучше покрывающие поверхность и демонстрирующие высокие характеристики устройства. Например, было показано, что использование соразтворителей увеличивает размеры кристаллических доменов C8-BTBT [91] и diF-TES-ADT [92].

Рассматривая семейство методов сдвига раствора, стоит отметить, что при переходе к нанесению пленок на большие площади чаще используют вариант, когда движущимся элементом является дорожка с гибким субстратом, на которую поступает раствор. В качестве структурирующего элемента могут быть использованы не только лезвие или стержень, но также капилляр или сопло [84], аналогично используемым в полиграфической промышленности. На выбор метода подачи раствора влияет, например, скорость нанесения, которая позволяет получать

оптимальные пленки для выбранного раствора полупроводника. На **рисунке 17а** показана схема одного из вариантов такого метода нанесения – метода щелевой экструзии, который часто используют, например, для нанесения полупроводниковых слоев для создания органических солнечных батарей. К преимуществам такого метода можно отнести возможность точно контролировать толщину получаемой пленки. В одной из модификаций метода также возможно одновременное нанесение двух слоев (**рисунк 17б**).

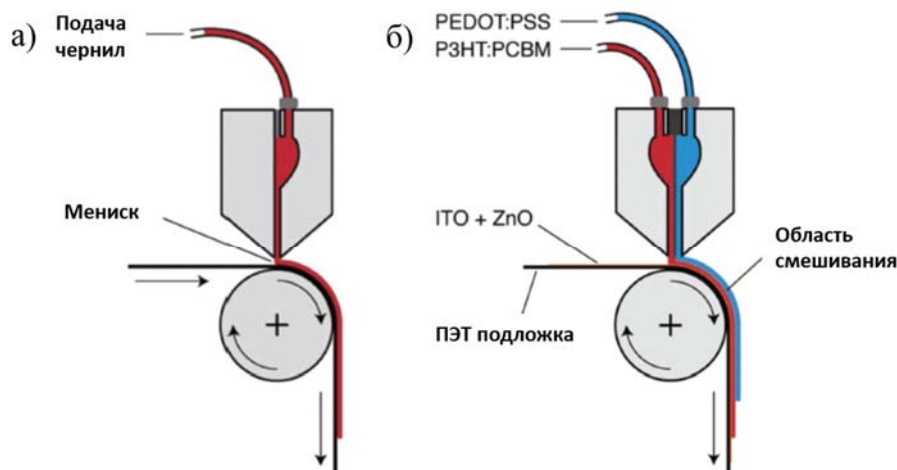


Рисунок 17. Схематическая иллюстрация метода щелевой экструзии: а) обычный метод; б) одновременное послойное нанесение [80].

Метод нанесения органического полупроводника и подбор оптимальных условий для нанесения часто оказывает ключевую роль для получения устройств с высокими электрическими характеристиками. Так, например, в первой работе, в которой сообщалось о синтезе С8-ВТВТ, максимальная подвижность носителей заряда для ОПТ на основе этого полупроводника составляла  $0,5 - 1,8 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  [23], а в более поздних работах была получена подвижность носителей заряда  $12 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  и более равномерное распределение параметров [21]. Следует отметить, что для практического применения органических полупроводников значения имеют не только высокие электрические характеристики, но и их воспроизводимость от образца к образцу, поскольку данный фактор является одним из ключевых проблем органической электроники. К причинам, влияющих на низкую воспроизводимость, относится то, что, в отличие от неорганической электроники, органические полупроводники объединяются в кристаллы под действием слабых ван-дер-



ваальсовых сил, из-за чего возможны различные варианты упаковки молекул, демонстрирующие различную эффективность электронного транспорта [84]. Кроме того, органические полупроводники для ОПТЭЗ обычно являются поликристаллическими, из-за чего происходит потеря части зарядов на доменных границах между кристаллами. Следовательно, контроль морфологии полупроводниковой пленки и молекулярной упаковки кристаллов в ней имеет большое значение для работы ОПТЭЗ. Поэтому для активного развития области органической электроники важен не только грамотный молекулярный дизайн, позволяющий создавать новые полупроводниковые материалы, но и работы по оптимизации нанесения полупроводниковых пленок и изучению факторов, влияющих на ее формирование.

#### **1.4. Стабильность работы органических электролитических транзисторов**

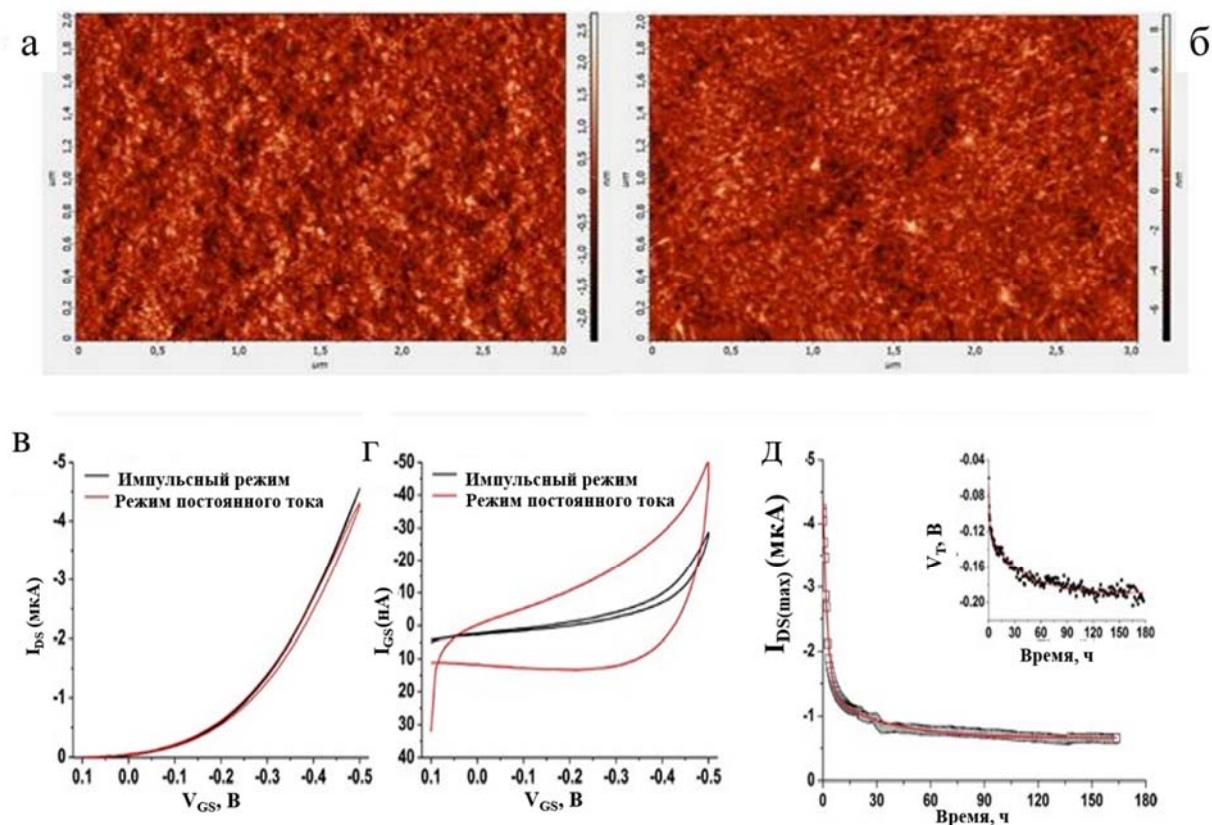
Основным недостатком ОПТЭЗ и ОЭХТ, ограничивающим перспективы их применения и практического использования, является ухудшение электрических характеристик во времени [55]. Многократное использование электролитических транзисторов приводит к снижению максимальной величины тока, протекающего между истоком и стоком, и к сдвигу порогового напряжения [67,93,94]. Часто сдвиг порогового напряжения наблюдается уже при повторном измерении, что проявляется в виде гистерезиса вольтамперных характеристик. К основным причинам ухудшения электрических характеристик электролитических транзисторов относятся появление новых дефектов на поверхности и в слое органического полупроводника, инжекция носителей заряда из слоя электролита в полупроводник (которая нежелательна в случае ОПТЭЗ), возможные электрохимические реакции между электролитом, контактами и слоем полупроводника [95,96], а также окисление полупроводника кислородом воздуха.

Поскольку стабильность работы является критически важным параметром для любых транзисторов, а особенно для применяемых в качестве сенсорных элементов, разработаны тестовые методики для определения стабильности ОПТЭЗ. Наиболее распространены три методики, которые применяются также и для тестирования ОПТ [55,97–99]. Согласно первой, измеряют зависимость силы тока от времени при непрерывной работе электролитического транзистора, для чего на исток, сток и

затвор устройства прикладывают постоянные напряжения. Вторая методика заключается в проведении серии циклических измерений вольтамперных характеристик (ВАХ) электролитического транзистора, для чего его включают на короткий промежуток времени при постоянном напряжении, а затем измеряют ВАХ, повторяя цикл до заметного снижения характеристик транзистора. Согласно третьей методике проверяют стабильность работы электролитического транзистора в течение длительного времени (нескольких недель) в условиях “хранения на полке”, ежедневно проводя по одному измерению ВАХ. В промежутках между измерениями устройство отмывают, высушивают и хранят при нормальных условиях.

В статье [93] Рісса с соавт. рассматривают стабильность работы ОПТЭЗ на основе ПЗГТ, нанесенного методом ВП из раствора в хлорбензоле. Ранее было показано, что использование хлорбензола в качестве растворителя приводит к образованию кристаллических плёнок ПЗГТ с высокой подвижностью носителей заряда [100]. Поверхность плёнок ПЗГТ исследовали при помощи АСМ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Было обнаружено, что после выдерживания устройства в течение 2 недель в воде при периодическом проведении измерений шероховатость поверхности плёнки увеличилась, однако каких-либо глубоких дефектов или трещин не образовалось (см. **рисунок 18 а,б**). По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии содержание кислорода в плёнке при этом увеличилось с  $9,1 \pm 0,2$  до  $\sim 10,4 \pm 0,2$  ат.%. На **рисунке 18д** приведены результаты измерений максимального тока  $I_{DS}$  при непрерывной работе устройства в течение 7 дней, на врезке к рисунку – наблюдаемый сдвиг порогового напряжения. Полученные данные были успешно аппроксимированы при помощи биэкспоненциального уравнения с константами времени, эквивалентными  $1,8 \pm 0,5$  и  $35 \pm 3$  часов (красная кривая на **рисунке 18д**). Присутствие двух экспонент свидетельствует о существовании “быстрого” и “медленного” процессов деградации полимера, при этом “быстрый” процесс имеет обратимый характер, а “медленный” – необратимый. “Медленный” процесс авторы связывают с захватом зарядов ловушками в полупроводнике. Тест “хранения на полке” показал, что максимальный срок работы устройства составляет около 20 дней. Для увеличения срока работы использовали 1% гель агарозы, который наносили на поверхность полимерного полупроводника после каждого измерения, смывая перед использованием. В

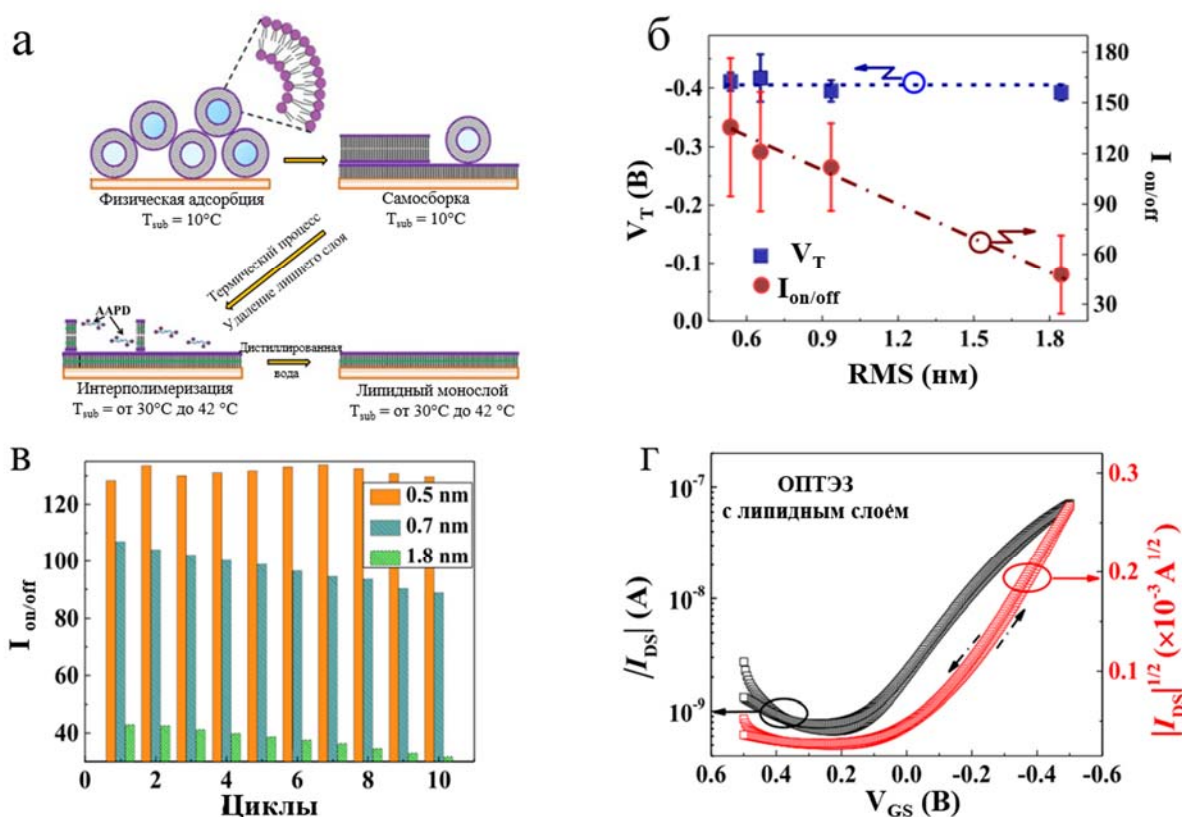
промежутках между измерениями устройство хранили в темном месте. Такая методика консервации позволила продлить срок службы до 60 дней, по-видимому, за счет барьерных свойств геля, препятствующего окислению полупроводника кислородом воздуха.



**Рисунок 18.** АСМ поверхности поли-3-гексилтиофена (ПЗГТ) а) до и б) после двухнедельной выдержки в воде; зависимость величины силы тока: в) между стоком и истоком, г) между затвором и стоком (тока утечки) от напряжения на затворе в постоянном и импульсном режимах; д) зависимость максимальной величины силы тока между истоком и стоком (на врезке – сдвиг порогового напряжения) от времени работы транзистора (д) [93].

Работа [32] посвящена исследованию стабильности работы ОПТЭЗ на основе поли-3-гексилтиофена, нанесенного методом ВП на кремниевую подложку. В работе были исследованы зависимости порогового напряжения  $V_{th}$  и соотношения токов  $I_{ON/OFF}$  от шероховатости поверхности полупроводника (рисунок 19а,б). Обнаружено, что величина порогового напряжения практически не зависела от шероховатости и составила около -0,4 В во всех случаях. В то же время шероховатость оказывала значительное влияние на соотношение токов  $I_{ON/OFF}$  и его воспроизводимость: для плёнки с шероховатостью 0,5 нм  $I_{ON/OFF}$  составило  $\sim 135$ , а

для плёнки с шероховатостью 1,8 нм  $I_{ON/OFF}$  уменьшилось в три раза. Показано, что плёнки с наименьшей шероховатостью демонстрируют наилучшую стабильность и воспроизводимость соотношения  $I_{ON/OFF}$  (рисунок 19б).



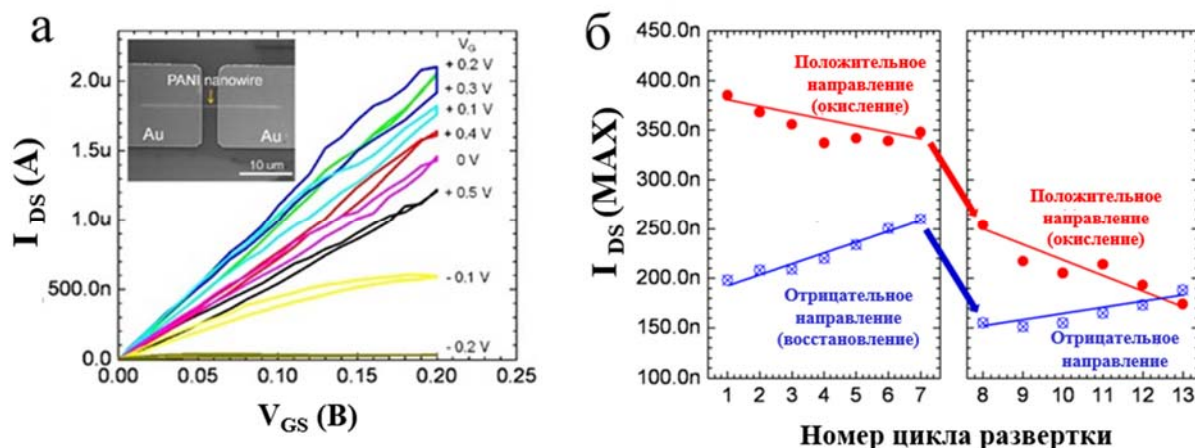
**Рисунок 19.** Схема формирования защитной фосфолипидной мембраны (а); зависимость  $V_{th}$  и  $I_{ON/OFF}$  от шероховатости поверхности полупроводника (б); воспроизводимость  $I_{ON/OFF}$  в зависимости от числа циклов измерения и шероховатости поверхности полупроводника (в); передаточные характеристики устройства после нанесения липидной мембраны (г) [32].

Авторы проверили гипотезу о повышении стабильности работы ОПТЭЗ при нанесении защитного фосфолипидного слоя, в качестве которого использовали фосфолипид 1,2-бис(10,12-трикосадиноил)-sn-глицеро-3-фосфохолин), на поверхность полупроводника. Слой формировали из раствора моноламеллярных везикул фосфолипида, которые при физисорбции на поверхность полупроводника разрушались с образованием протяженного полислоя. При дальнейшем нагревании до  $30^{\circ}C$  верхние слои фосфолипида растворялись, оставляя на поверхности монослойную мембрану толщиной  $\sim 2$  нм (рисунок 19в). Механическую

стабильность полученной мембраны обеспечивали за счет реакции интерполимеризации с участием ацетиленовых групп, инициированной при помощи азо-бис-2-амидинопропан-дигидрохлорида. Формирование фосфолипидной мембраны на поверхности ОПТЭЗ было подтверждено при помощи ИК Фурье-спектроскопии и по изменению угла смачивания поверхности устройства. Модифицирование фосфолипидным слоем привело к падению тока  $I_{DS}$  почти на порядок по сравнению с немодифицированным ОПТЭЗ, сдвигу порогового напряжения к значению +35 мВ и исчезновению гистерезиса (см. **рисунок 19г**). Таким образом, фосфолипидная мембрана повышала стабильность работы устройства, однако несколько ухудшала его вольтамперные характеристики. Увеличение стабильности работы ОПТЭЗ происходило, по-видимому, за счет того, что мембрана препятствовала абсорбции воды полупроводником и ограничивала захват носителей заряда из раствора ловушками в полупроводнике.

В работе [101] исследованы причины необратимой деградации ОПТЭЗ на основе нановолокон из полианилина. Нить нановолокон была помещена на поверхность двух золотых контактов. Изображение изготовленного ОПТЭЗ, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), показано на врезке к **рисунку 20а**. На серии выходных ВАХ (**рисунок 20а**), можно видеть, что проводимость возрастала при увеличении  $V_{GS}$  от -0,2 до +0,2 В, а затем снова снижалась при увеличении  $V_{GS}$  от +0,3 В до 0,5 В, что согласуется с данными, полученными в предыдущих работах [96]. Авторы объяснили наблюдаемое явление переходом к необратимому окислению нановолокон при высоких напряжениях. Для серии передаточных ВАХ максимальные значения  $I_{DS}$  при положительном направлении развертки (т.е. при окислительном процессе) снижались, тогда как при отрицательном направлении развертки, соответствующем восстановлению, наоборот, возрастали при переходе от первого цикла измерения к тринадцатому (**рисунок 20б**). Авторы объяснили такие закономерности протекающим захватом зарядов ловушками на новом электронном уровне, что приводило к постепенному снижению кулоновского отталкивания. Необходимо отметить, что заметное снижение проводимости при переходе от 7 цикла к 8 связано с заменой раствора электролита, во время которого нанопроволока непосредственно контактировала с

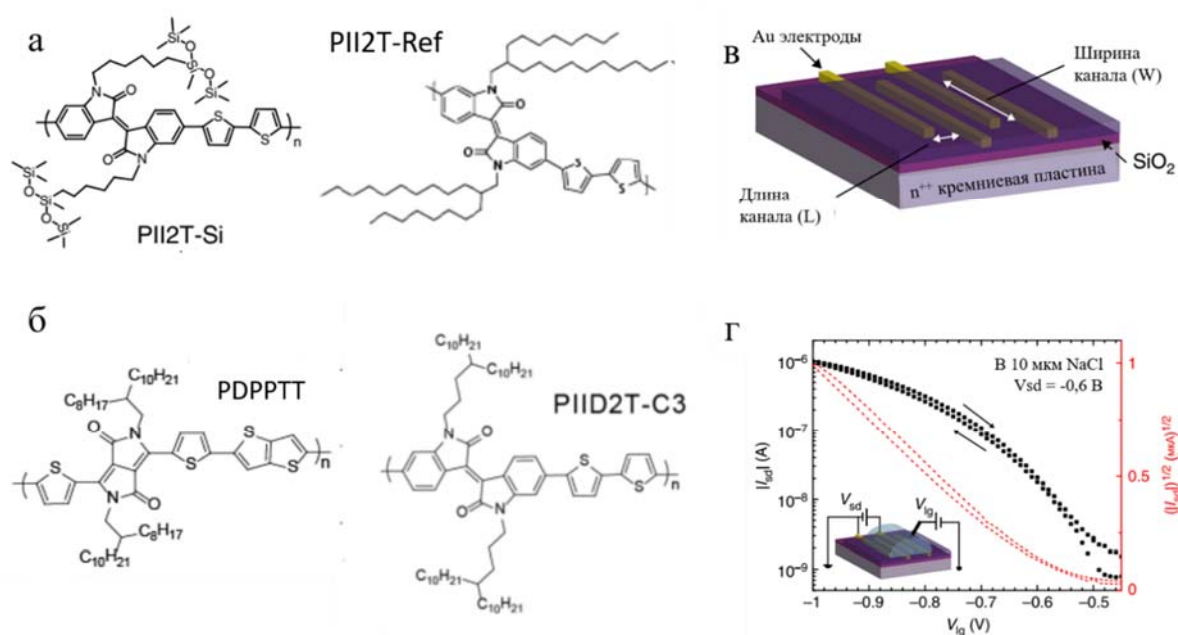
кислородом воздуха, и абсорбированный кислород частично блокировал пути проводимости.



**Рисунок 20.** Выходные характеристики ОПТЭЗ на основе нанопроволоки из полианилина, на врезке изображение ОПТЭЗ, полученное при помощи СЭМ (а); циклические измерения максимального тока стока в ОПТЭЗ при  $V_{DS}=0,1$  В (б) [101].

В работе [35] Knopfmacher с соавт. описали ОПТЭЗ на основе ряда полиизоиндиго-содержащих полимеров. Гептаметилтрисилоксановые заместители были введены в состав полимера PII2T-Si (структурная формула приведена на **рисунке 21а**) для увеличения растворимости. Основным преимуществом этих материалов является способность работать в течение длительного времени в деионизованной или морской воде. Устройство стабильно работало в течение 17 дней, хотя авторы отмечают увеличение гистерезиса ВАХ по сравнению с измерениями, проводимыми без воды, что объясняют попаданием ионов из раствора в объем полупроводника через трещины в пленке и появлением ловушек для носителей зарядов. Измерения в режиме ОПТЭЗ проводили при  $V_{DS}$  до -1 В и  $V_{GS}$  - 0,6 В (**рисунк 21г**). Чтобы объяснить высокую стабильность полимера в водных растворах, было проведено сравнение с его полимером-аналогом – полупроводником с аналогичной структурой, но с разветвленными алкильными цепями вместо силоксановых групп (PII2T-Ref, структурная формула приведена на **рисунке 21а**). Полимер-аналог заметно деградировал при работе в воде уже в течение двух дней. Авторы связывают это с менее плотной упаковкой полимера с алкильными цепями по сравнению с его силоксановым аналогом. Наблюдаемая

стабильность измерений была объяснена присутствием силиконовых групп и небольшим межмолекулярным расстоянием между  $\pi$ - $\pi$ -сопряженными фрагментами (3,58 Å), в то время как для полимера-аналога это расстояние составило 3,76 Å. Для демонстрации важности межмолекулярного расстояния  $\pi$ - $\pi$ -сопряжения в полупроводниках были исследованы стабильные на воздухе полимеры PИ2Т-С3 и PDPPT (структурная формула приведена на **рисунке 21б**), обладающие сходными системами энергетических уровней с PИ2Т-Si и PИ2Т-Ref. Расстояние межмолекулярного  $\pi$ - $\pi$ -сопряжения для них составило менее 3,6 Å. Полученные данные показали, что ОПТЭЗ на основе данных полимеров обладают хорошей стабильностью в воде. В дополнительных материалах к статье авторы указывают, что для полимеров с малым расстоянием между  $\pi$ - $\pi$ -сопряженными фрагментами может существовать некоторый порог толщины слоя (для рассмотренных материалов около 30 нм), выше которого материалы демонстрируют стабильность в водных растворах. Однако природа этого явления не обсуждается и может быть интересной задачей для дальнейшей работы в данной области.



**Рисунок 21.** а) Химическая структура полимеров PИ2Т-Si и PИ2Т-Ref; б) химическая структура полимеров PDPPT и PИ2Т-С3; в) схема устройства; г) выходные характеристики устройства и его схема при измерении с электролитическим затвором в режиме ОПТЭЗ [35].

Таким образом, деградация ОПТЭЗ в процессе их хранения и работы может быть вызвана несколькими причинами, в число которых входят воздействие приложенного напряжения (bias stress effect), ухудшение морфологии полупроводникового слоя (увеличение шероховатости пленки) при взаимодействии с электролитом, изначально недостаточно плотная упаковка молекул полупроводника в слое, либо его необратимое окисление. Перечисленные факторы вызывают серьезные проблемы при практическом использовании устройств на основе ОПТЭЗ. Возможные способы продления срока службы таких устройств заключаются в применении защитных покрытий как во время хранения, так и во время работы, использования щадящего алгоритма измерений (импульсного режима подачи напряжения), а также в дизайне новых полупроводниковых материалов, обладающих высокой окислительной устойчивостью и хорошей способностью к кристаллизации в тонких пленках.

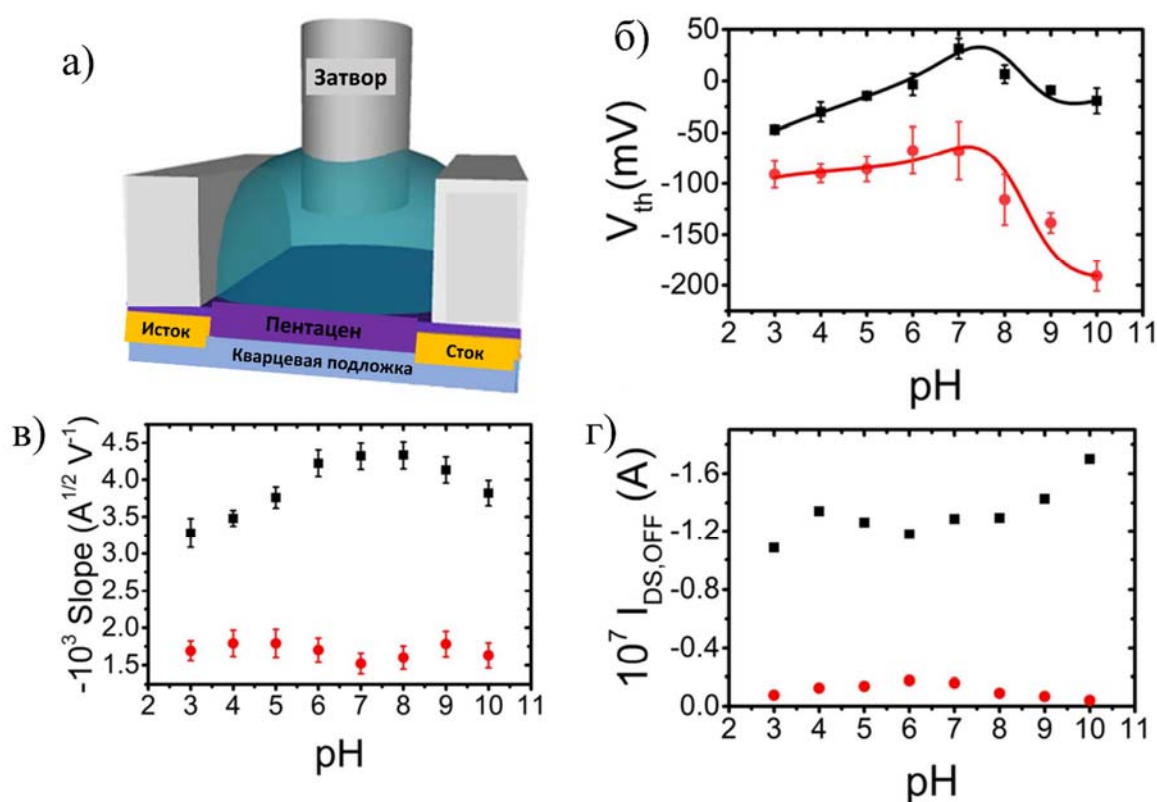
### **1.5. Влияние кислотности электролита на электрические характеристики ОПТЭЗ**

Одной из проблем, которая затрудняет использование биосенсоров, является неспецифическое взаимодействие между частицами в растворе и материалами устройства [102]. Существует значительное количество методов снижения неспецифической адсорбции белков или других биологических молекул на поверхностях сенсоров [103]. Однако на электрические параметры ОПТЭЗ также могут влиять взаимодействия с неорганическими ионами, избытком гидроксидов или протонов, которые всегда присутствуют в биологических растворах [104], поэтому важно представлять, как взаимодействуют протоны с материалами транзистора.

В работе Di Lauro и соавт. [42] было показано, что изменение pH электролита влияет на электрические характеристики ОПТЭЗ, в котором в качестве полупроводникового слоя использовали напыленный пентацен, а в качестве подложки – кварц (**Рисунок 22а**). На зависимостях от pH для порогового напряжения ( $V_{th}$ ) (**Рисунок 22б**) и наклона линейного участка передаточной кривой (передаточной проводимости в насыщенном режиме) (**Рисунок 22в**) заметен максимум в области 7,5 pH, а ток закрытого состояния (**Рисунок 22г**) нелинейно



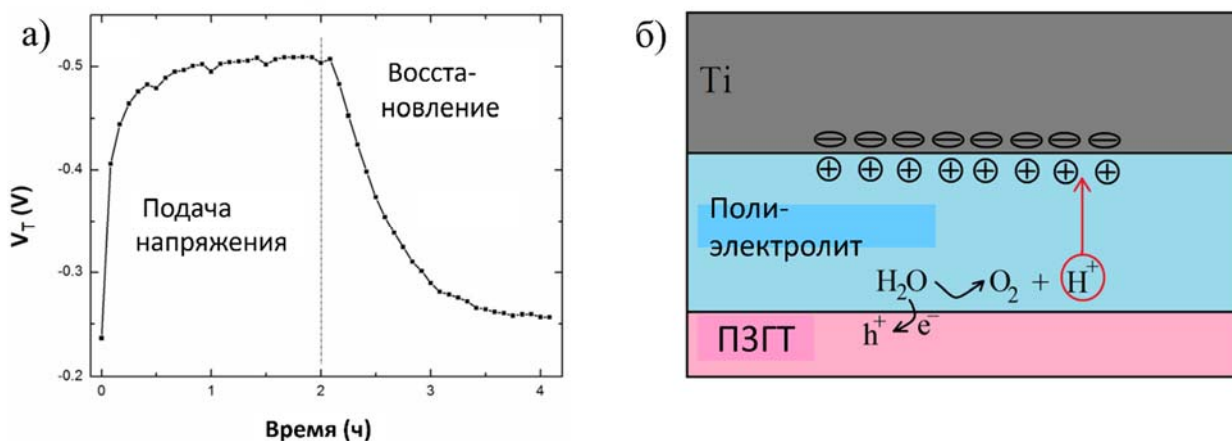
растет с ростом pH. Для объяснения этого эффекта была построена модель pH-зависимости, в которой авторы рассматривают кварцевую подложку, заряжаемую ионами, инжектирующимися из электролита через тонкий слой пентацена, как второй электрода затвора; таким образом, ОПТЭЗ с кварцевой подложкой схож по действию с ИСПТ или ОПТ с двумя электродами затвора. Это предположение было проверено серией экспериментов, в которых на кварцевую подложку наносили слой гексаметилдисилазана, после чего описанные выше pH-зависимости существенно сглаживались. Схожие предположения были высказаны и в более ранней работе, где также использовали кварц в качестве подложки [44].



**Рисунок 22.** а) Схема ОПТЭЗ на кварцевой подложке; pH-зависимость б) порогового напряжения, в) наклона линейного участка передаточной кривой (передаточной проводимости в насыщенном режиме); г) тока закрытого состояния. Черными точками обозначены значения параметров для устройства на чистом кварце, красными – для ОПТЭЗ на кварце, пассивированном гексаметилдисилазаном [42].

В работе Sinno и соавт. [105] показано влияние приложенного напряжения на ОПТЭЗ, в котором в качестве электролита был использован полиэлектролит (полистиролсульфоновая кислота). Было показано, что приложение постоянного

напряжения (-0,5 В) сдвигает пороговое напряжение измеряемых после этого ВАХ в сторону больших отрицательных значений (bias-stress effect) (**Рисунок 23а**), затем, после выключения напряжения, пороговое напряжение практически полностью восстанавливается. Для объяснения этого явления авторы предложили модель, ранее использовавшуюся для описания bias-stress в ОПТ с SiO<sub>2</sub> в качестве диэлектрика. Адсорбированная на границе раздела SiO<sub>2</sub>/полупроводник вода диссоциирует на протоны, кислород и электроны. Последние взаимодействуют с положительно заряженным слоем полупроводника, нейтрализуя его, а протоны мигрируют к заряженному электроду затвора, который в случае ОПТ находится под слоем полупроводника, а в случае ОПТЭЗ – в непосредственном контакте с электролитом, содержащим протоны (**Рисунок 23б**), что приводит к экранированию электрода затвора и сдвигу увеличению по модулю порогового напряжения.



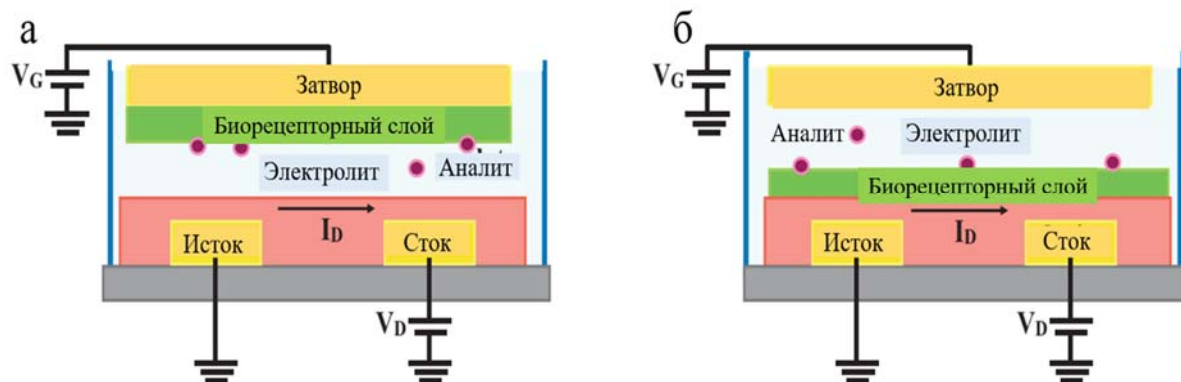
**Рисунок 23.** а) Зависимость сдвига порогового напряжения от времени; б) схема механизма действия приложенного напряжения на ОПТЭЗ: дырка преобразуется в протон, который мигрирует к электроду затвора, создавая несбалансированный заряд, что приводит к сдвигу  $V_{th}$  [105].

Приведенные примеры показывают, что электрические характеристики ОПТЭЗ могут отличаться в растворах с разными рН. При этом несмотря на то, что во многих работах отмечается важность учета взаимодействия полупроводникового слоя и электрода затвора с протонами, существует очень небольшое количество работ, в которых рассматриваются данные взаимодействия.

## 1.6. Применение ОПТЭЗ в качестве биосенсоров

Согласно определению ИЮПАК, биосенсор — это аналитический прибор, в котором для определения химических соединений используются реакции этих соединений, катализируемые ферментами, иммунохимические реакции или реакции, проходящие в органеллах, клетках или тканях [106]. Применение ОПТЭЗ в качестве биологических жидкостных сенсоров вызывает большой интерес исследователей [54,67,107–112]. Это связано в первую очередь с тем, что данные устройства работают при малых напряжениях, не разрушающих биомолекулы. Кроме того, органические материалы зачастую биосовместимы, что позволяет создавать на их основе сенсоры для онлайн-мониторинга состояния организма [113–115].

Для создания биосенсора на основе ОПТЭЗ поверхность затвора (**рисунок 24а**) либо органического полупроводника (**рисунок 24б**) модифицируют молекулами, способными специфически связываться с молекулами аналита, в результате чего получают биорецепторный слой.



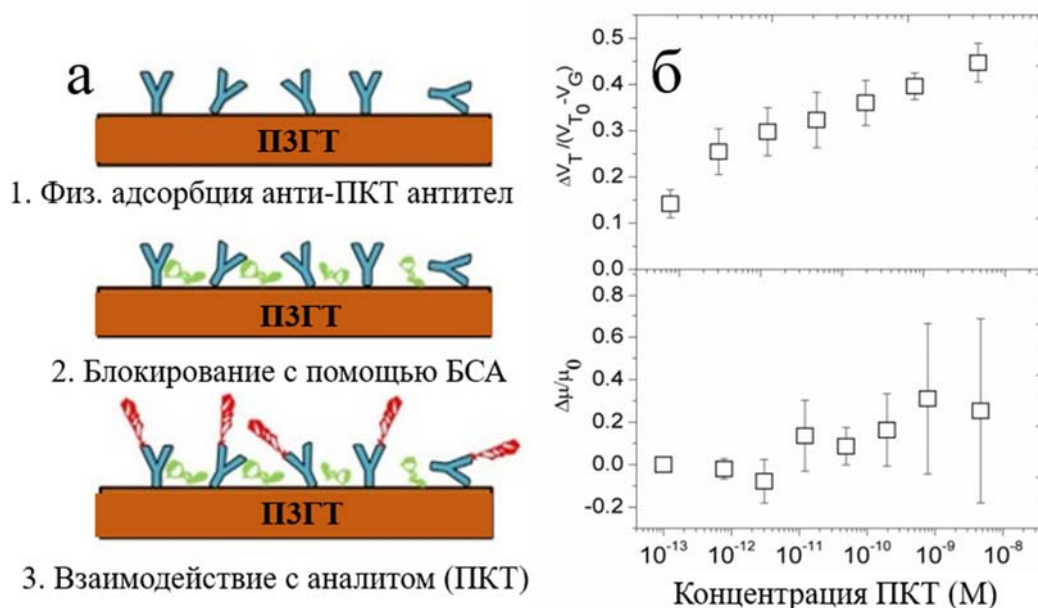
**Рисунок 24.** Архитектура биосенсора на основе ОПТЭЗ. Биорецепторный слой расположен на поверхности электрода затвора (а), или полупроводника (б) [34].

Функционализацию полупроводника проводят путем формирования ковалентных связей с молекулами биораспознающего слоя, либо путем физической сорбции биораспознающего слоя на полупроводник [31,111].

Аналитическим сигналом в биосенсорах на основе ОПТЭЗ служит изменение электрических параметров устройства – порогового напряжения [55,111], тока сток-

исток (количественный параметр – изменение тока при увеличении концентрации, деленное на ток в отсутствие молекулы-аналита в растворе), передаточной проводимости [36,107,110,111,116]. Среди вероятных причин наблюдаемых изменений электрических характеристик авторы [109] называют взаимодействие между рецептором и аналитом, которое влечет изменение конформации рецептора и, следовательно, морфологии модифицированной поверхности. Поскольку толщина плотного слоя ДЭС составляет всего несколько ангстрем [33], изменение морфологии влияет на движение зарядов в проводящем канале, что можно заметить по изменению наклона линейного участка передаточных кривых. Также аналит может изменять распределение заряда на биомодифицированной поверхности, работая как ловушка зарядов или, наоборот, источник дополнительных зарядов в полупроводниковом слое [111], что влияет на подвижность носителей заряда или сдвиг порогового напряжения. Еще одним действующим фактором является появление дополнительного емкостного сопротивления при добавлении рецепторного слоя [34].

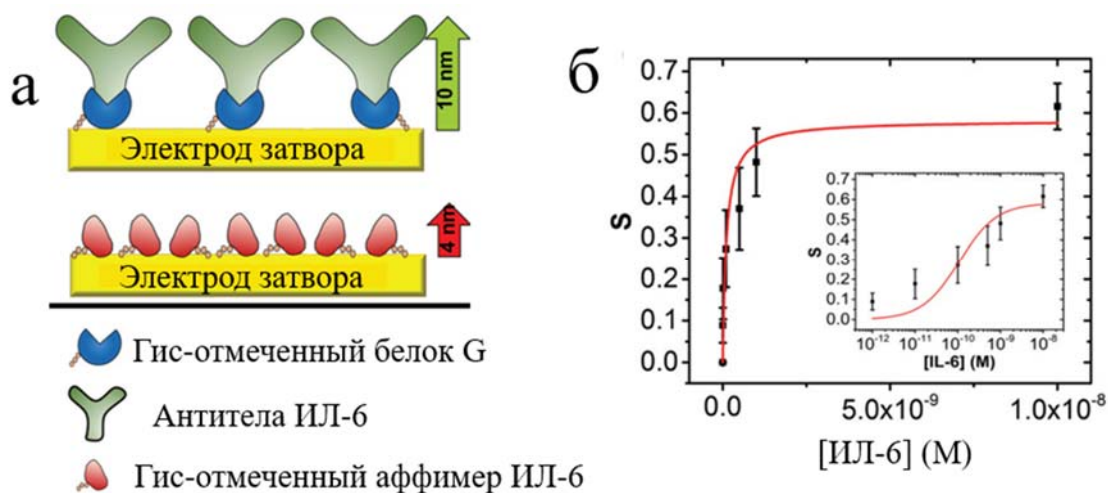
В работе Torsi с соавт. [111] описан иммуносенсор для определения концентрации в растворе прокальцитонина (ПКТ), являющегося биомаркером сепсиса. В качестве органического полупроводника в данном сенсоре использовали ПЗГТ, нанесенный методом ВП. После отжига на поверхность ПЗГТ методом адсорбции из раствора были иммобилизованы моноклональные антитела, специфичные к ПКТ (см. **рисунок 25а**). Для повышения специфичности антител к ПКТ на поверхность полупроводника после иммобилизации антител наносили блокирующий агент – бычий сывороточный альбумин (БСА). На **рисунке 25б** приведена зависимость изменения относительной величины порогового напряжения и подвижности носителей зарядов от концентрации ПКТ в растворе. Селективность сенсора с антителами к раствору ПКТ показана в тестах с раствором сухого молока. Иммуносенсор позволял определять концентрации ПКТ в диапазоне от  $10^{-12}$  до  $10^{-8}$  М, а порог обнаружения составил около 2,2 пМ, что находится в пределах диапазона клинической значимости: в крови здорового человека концентрация ПКТ не превышает 4 пМ, а при сепсисе она возрастает более чем на три порядка.



**Рисунок 25.** а) Схематическое изображение канала транзистора из ПЗГТ с нанесёнными слоями моноклональных антител (1), БСА (2) и рецепторный слой после взаимодействия с ПКТ (3); б) относительное изменение величины порогового напряжения (сверху) и подвижности носителей заряда (снизу) от концентрации ПКТ [111].

Biscarini с соавт. [117] сообщили о создании иммуносенсора и аптасенсора на основе ОПТЭЗ для измерения концентрации интерлейкина-6 (ИЛ-6) – мультифункционального цитокина, который в зависимости от контекста может обладать как про-, так и противовоспалительными свойствами [118]. Показано, что возрастание концентрации ИЛ-6 связано с некоторыми хроническими воспалительными патологиями и раком. Было создано два типа сенсоров на основе ОПТЭЗ с функционализированным затвором: в первом случае – иммобилизованными моноклональными антителами, в другом – пептидными аптамерами (аффимерами) (см. **рисунок 26а**). Функционализацию затвора проводили согласно методике, описанной в работах [108,119]. В качестве полупроводникового материала использовали пентацен, 10 монослоёв которого общей толщиной 15 нм были нанесены на подложку методом термической сублимации в вакууме. На **рисунке 26б** представлена кривая отклика в зависимости от концентрации интерлейкина-6 для устройства на антителах. В качестве сигнала отклика была использована величина  $S = - (I_n - I_0) / I_0$ , где  $I_n$  – ток сток-исток при n-

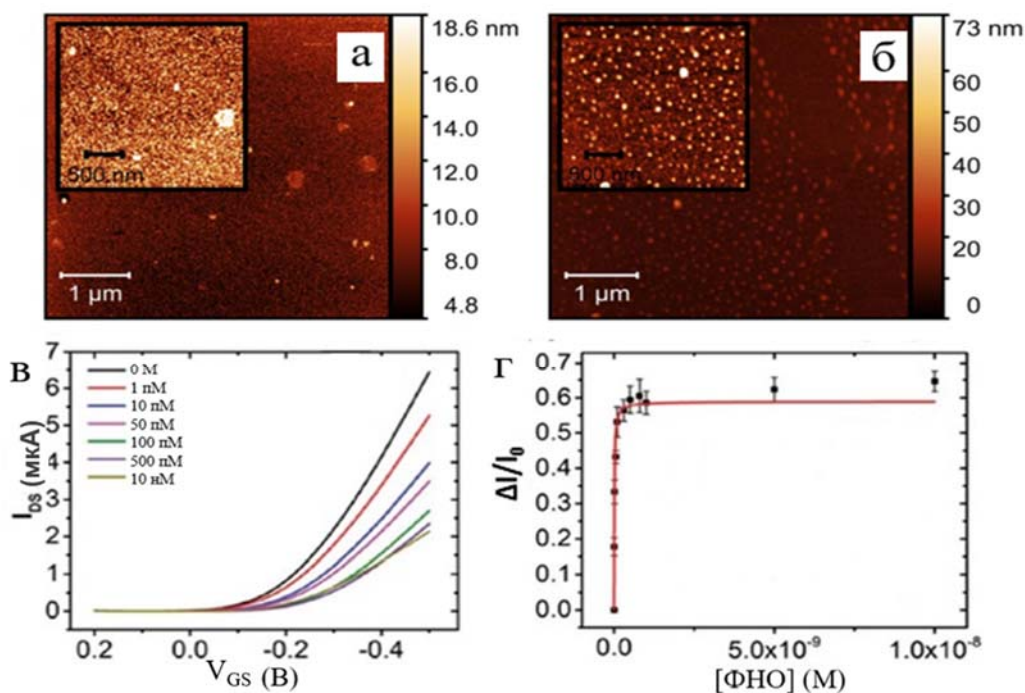
ной концентрации, а  $I_0$  – ток при нулевой концентрации. Предел обнаружения интерлейкина-6 составил порядка 1 пМ для обоих типов устройств, что лежит ниже уровня концентрации ИЛ-6 в сыворотке крови человека с воспалительной реакцией.



**Рисунок 26.** а) Схематическое изображение затвора из золота, функционализированного двумя методами: антитела ИЛ-6 иммобилизованы на поверхности затвора с помощью гис-отмеченного белка G (сверху) и анти-ИЛ-6 аффимеры иммобилизованы непосредственно на поверхности золота с помощью гис-метки (снизу); б) зависимость отклика от концентрации интерлейкина-6 для устройства на основе гис-отмеченного G-белка. Врезка: зависимость отклика от логарифма концентрации интерлейкина-6 для того же устройства [117].

Verto с соавт. [107] сообщили о создании нового иммуносенсора на основе ОПТЭЗ для определения внеклеточного белка – противовоспалительного цитокина, фактора некроза опухоли (ФНО). В роли биорецепторов применяли аптамеры пептидов (аффимеров) вместо традиционных антител, в качестве полупроводника использовали пентацен. Сенсоры на основе аптамеров продемонстрировали высокую чувствительность. Поверхность электрода затвора функционализировали следующим образом: сначала адсорбировали рекомбинантный белок G с гистидиновой меткой, затем путем связывания с белком G иммобилизовывали распознающие ФНО антитела. Для пассивации оставшихся незакрытыми участков затвор помещали в раствор БСА. На **рисунке 27 а,б** показаны поверхности золотого контакта до и после нанесения аптамеров, позволяющие проследить увеличение шероховатости. В результате хемосорбции ФНО на аптамере происходит

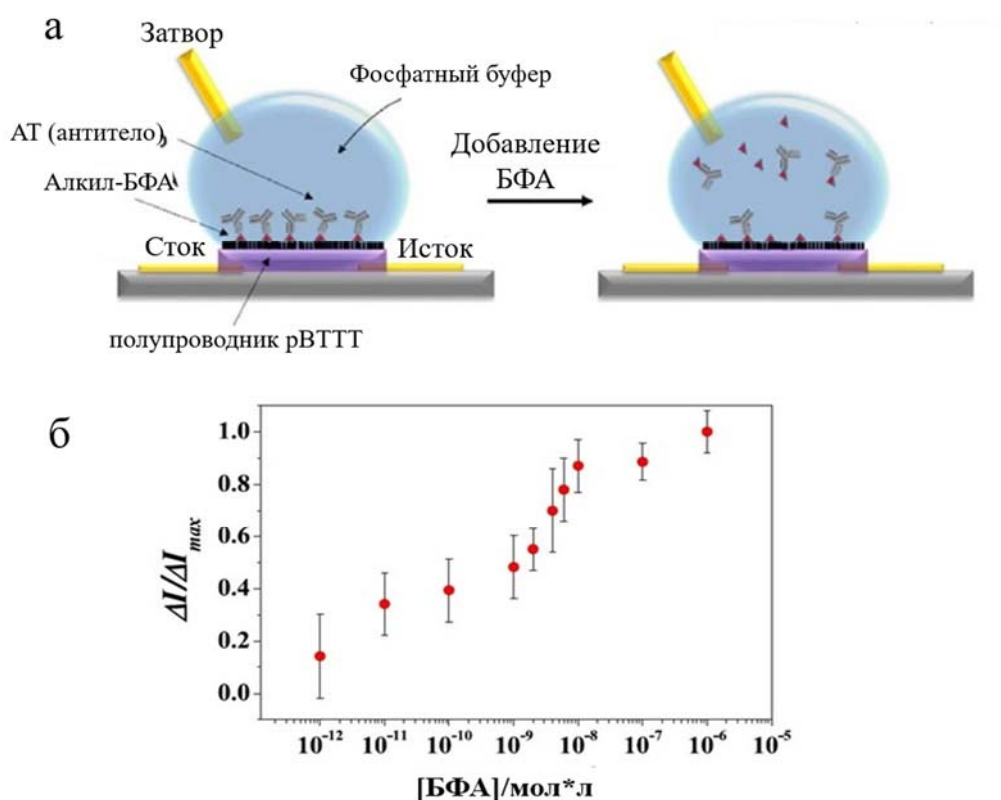
увеличение порогового напряжения (по модулю), а увеличение концентрации ФНО в растворе приводит к уменьшению  $I_{DS}$ . На основе анализа передаточных характеристик сенсора (рисунок 27в), была построена калибровочная кривая сенсора на ФНО (рисунок 27г), которая хорошо аппроксимируемая функцией Ленгмюра (обозначена красной линией на рисунке).



**Рисунок 27.** Топология поверхности золотого затвора по данным АСМ а) до б) и после нанесения аптамера; в) передаточные характеристики сенсора ОПТЭЗ при различных концентрациях ФНО в фосфатном буфере; г) калибровочная кривая сенсора на ФНО при  $V_G = -0,5$  В. Красная линия иллюстрирует результат аппроксимации экспериментальных данных с помощью функции Ленгмюра [107].

Предел обнаружения составил  $10^{-12}$  М и лежал в диапазоне концентраций, характерных для патологического содержания ФНО в организме человека, что делает возможным его применение в клинической практике. Авторы также утверждают, что процесс хемосорбции ФНО на активных центрах аптамеров обратим, поскольку передаточные характеристики сенсора возвращаются к первоначальным после его промывки в фосфатном буферном растворе.

Piro с соавт. [36] сообщили о создании нового иммуносенсора, чувствительного к бисфенолу А (БФА). БФА – важный промышленный реагент, который используют при синтезе материалов для пластиковых упаковок, однако остаточный БФА способен мигрировать в окружающую среду и нарушать связывание эстрогена и соответствующего рецептора, повышая риск развития рака [120].



**Рисунок 28.** а) Принцип работы иммуносенсора; б) зависимость величины сигнала сенсора  $\Delta I/I_{max}$  от концентрации бисфенола А при  $V_{DS} = -0,45$  В,  $V_{GS} = -0,6$  В [36].

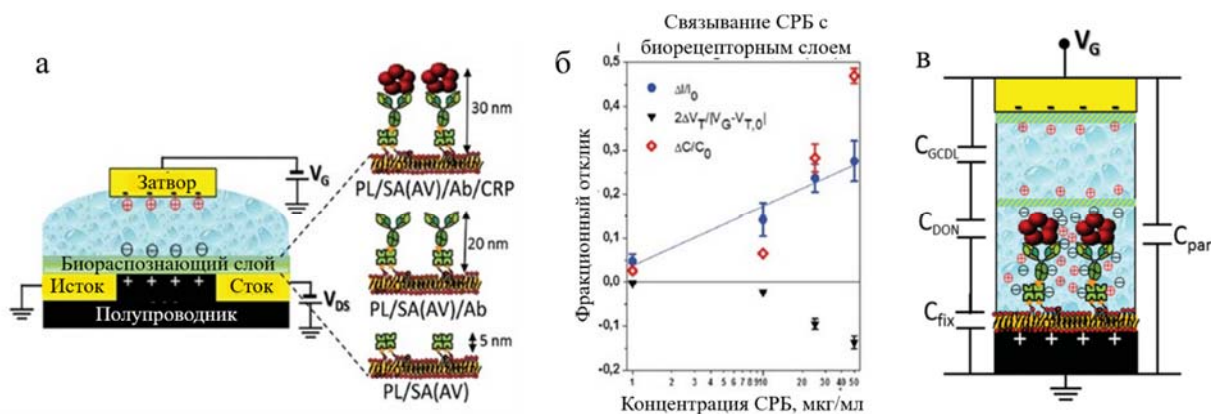
В качестве полупроводникового слоя использовали поли(2,5-бис(3-тетрадецилтиофен-2-ил)тиено[3,2-b]тиофен) (pVTGT), на котором был иммобилизован методом со-кристаллизации 4-(2-(4-(гексилокси)фенил)пропан-2-ил)фенол (алкил-бисфенол А, алкБФА). На поверхность проводящего канала транзистора наносили антитела (иммуноглобулин G кролика), способные специфически связываться с БФА (далее АТ<sub>БФА</sub>). При добавлении БФА возникла конкуренция между алкил-бисфенолом А, иммобилизованным на полупроводнике и бисфенолом А в растворе, часть АТ<sub>БФА</sub> связывались с БФА и переходила в раствор,



в результате чего возрастал  $I_{DS}$ , что авторы объясняют увеличением ёмкости ДЭС. На **рисунке 28б** приведена зависимость отклика сенсора ( $\Delta I/\Delta I_{max}$ ) от концентрации бисфенола А в инкубационном растворе. Предел обнаружения составил примерно 2 пг/мл бисфенола А, что соответствует разрешенному содержанию стойких загрязнителей в питьевой воде.

В работе Palazzo с соавт. [33] показано, что детектирование молекул аналитов возможно на расстоянии, превышающем дебаевскую длину  $\lambda$ . В приложении к биосенсорам  $\lambda$  означает расстояние, на котором заряженный аналит может электрически взаимодействовать с поверхностью рецепторного слоя. Если заряд находится на расстоянии большем, чем  $\lambda$ , он оказывается экранирован ионами раствора. Поэтому некоторые авторы сообщают о потере сенсором на основе ОПТ чувствительности, если длина Дебая оказывается ниже, чем расстояние, на которой происходит распознавание молекулы [121,122]. Это означает, что такой сенсор может работать только при малой ионной силе раствора, при которой  $\lambda$  больше размера молекулы аналита. Однако биосенсоры на основе ОПТЭЗ позволяли обнаруживать связывание аналита на расстоянии, примерно в 30 раз большем  $\lambda$ , то есть детектирование возможно, в том числе, в присутствии высоких концентраций солей.

Для исследования этой проблемы авторы использовали сенсор на основе ОПТЭЗ, схема которого приведена на **рисунке 29а**. Биорецепторный слой состоял из трех частей, которые наносили следующим образом: на функционализированную – СООН группами поверхность полупроводника (ПЗГТ) наносили один слой фосфолипидов, затем устройство помещали в раствор стрептавидина (SAv) или авидина (Av), а потом в биотинилированный раствор анти-СРБ (С-реактивный белок)-моноклональных антител. Анти-СРБ моноклональные тела селективно взаимодействуют с С-реактивным белком, являющимся маркером различных воспалительных процессов в организме [123].



**Рисунок 29.** а) Схема устройства ОПТЭЗ с биорецепторным слоем, состоящим из трех частей, на поверхности органического полупроводника; б) зависимость изменения аналитического сигнала от концентрации С-реактивного белка в растворе; в) схематическое изображение распределения зарядов в рецепторном слое, штрихованные области относятся к положению двойных электрических слоев. Там же показана эквивалентная схема ёмкостей сенсора [33].

Для объяснения сенсорного механизма были построены графики зависимости отклика от концентрации С-реактивного белка (**рисунок 29б**). В качестве аналитического сигнала рассматривали  $\Delta I/I_0 = (I_{DS} - I_0)/I_0$ , где  $I_0$  – базовая линия  $I_{DS}$ , измеренная в отсутствие аналита. При увеличении концентрации С-реактивного белка величина отклика не уменьшалась, как можно было ожидать, а увеличивалась. Это означает, что измерить отклик, вызванный связыванием белка, можно на расстоянии 20-30 нм (т.е. 30-40  $\lambda$ ) от канала транзистора.

Вероятное объяснение заключается в следующем. Аналитический сигнал сенсора можно разделить на две составляющие:

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{\Delta C}{C_0} + \frac{2\Delta V_T}{V_G - V_{T,0}} \quad (15)$$

Поскольку связывание аналита с рецептором происходит на значительном расстоянии от полупроводникового слоя, подвижность носителей заряда  $\mu$  можно рассматривать как константу. Сравнение вкладов  $V_{th}$  и  $C$  в аналитический сигнал показывает, что сигнал в большей степени обусловлен изменением ёмкости. Поскольку иммобилизованные протеины вместе с противоионами формируют слой, схожий с ионной жидкостью, при образовании ДЭС на границе области

фиксированных ионов возникает равновесие Доннана [124,125]. Таким образом, ёмкость ОПТЭЗ может быть разделена на три составляющие –  $C_{\text{fix}}$ , обусловленная плотной частью ДЭС и ёмкостью фосфолипидного слоя,  $C_{\text{GCDL}}$  – ёмкость диффузного слоя ДЭС, пропорциональная квадратному корню из ионной силы раствора  $i_s$ , в случае наличия белкового слоя, и ёмкость Доннана  $C_{\text{DON}}$ , прямо пропорциональная  $i_s$ , а также некоторая параллельная ёмкость  $C_{\text{par}}$ , которая введена, чтобы полностью учесть сложенные белки (эквивалентная схема приведена на **рисунке 29в**). Согласно предложенной авторами модели, сенсорный отклик устройства определяется ёмкостным эффектом, не зависящим от состояния, в котором устанавливается равновесие Доннана, и, следовательно, не зависит от длины Дебая. Тем самым авторы показали, что сенсоры на основе ОПТЭЗ могут работать при высоких концентрациях неопределяемых компонентов в анализируемом растворе ( $\lambda=0,7$  нм). Для доказательства этой концепции были успешно проведены измерения в сыворотке крови.

Как видно из приведенных примеров, биосенсоры на основе ОПТЭЗ позволяют обнаруживать низкие концентрации различных биоаналитов. В то же время биосенсоры на основе электролитических транзисторов обладают такими преимуществами, как компактность, возможность изготовления недорогих и простых в употреблении устройств, что может позволить применять их не только в клиниках, но и непосредственно «у кровати пациента» (point of care).

## **Заключение**

Проведенный анализ литературы показывает, что органические полевые транзисторы с электролитическим затвором – активно развивающаяся область органической электроники, поскольку биосенсоры на основе таких устройств обладают высокой чувствительностью. Кроме того, перспективность данного направления связана с возможностью изготовления гибких устройств растворными методами, совместимыми с рулонными технологиями. Однако к недостаткам такого типа устройств относится низкая стабильность электрических характеристик во время длительных измерений и хранения, что ограничивает применение ОПТЭЗ. К моменту постановки данной работы наибольший срок хранения, опубликованный в литературе, составлял 60 дней, что говорит о востребованности разработки новых

материалов с повышенной стабильностью. К числу требований, предъявляемых к органическому полупроводниковому материалу для ОПТЭЗ, относится электрохимическая стабильность, высокая кристалличность и высокая эффективность транспорта зарядов в получаемых транзисторах. Этим требованиям соответствуют полупроводниковые материалы на основе [1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофена, которые часто используются для изготовления ОПТ-транзисторов.

В плане дальнейшего исследования транзисторов, изготовленных из разработанных материалов, представляет интерес определение влияния рН электролита на электрические характеристики ОПТЭЗ, поскольку данная проблема поднимается в опубликованной литературе, но работ ей посвящено немного. Для практического применения биосенсоров на основе ОПТЭЗ чрезвычайно важен способ иммобилизации распознающих элементов. Перспективным направлением представляется разработка универсального метода нанесения биорецепторного слоя, который позволил бы наносить разные антитела или аптамеры, используя одну и ту же методику.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

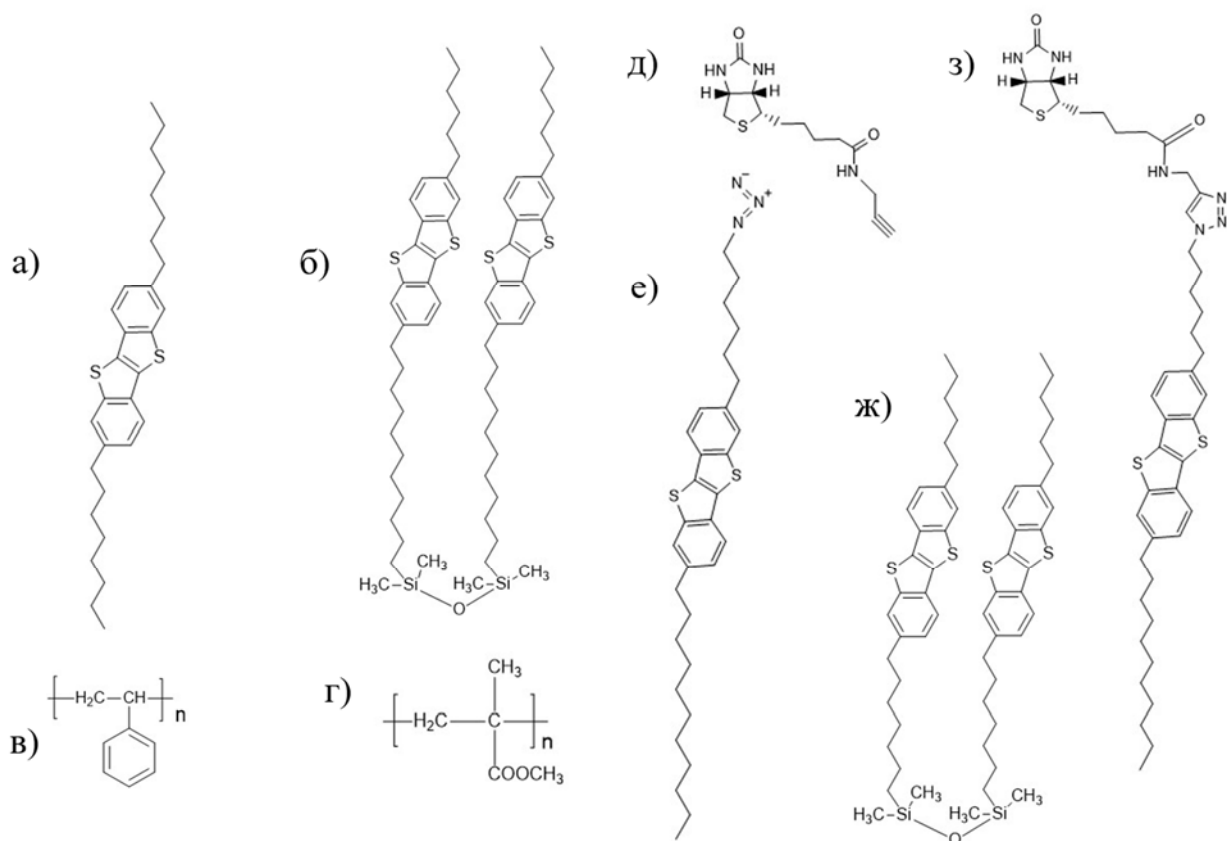
### 2.1. Используемые материалы и растворители

Олигомерные полупроводниковые материалы, использованные в данной работе, были синтезированы, очищены и охарактеризованы в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН. Были использованы следующие обозначения:

1. С8-ВТВТ – 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен (**рисунок 30а**);
2. D2-С11-ВТВТ-С6 – 1,3-*бис*{11-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (**рисунок 30б**);
3. Biotin-3С – 5-((3*aS*,4*S*,6*aR*)-2-оксогексагидро-1*H*-тиено[3,4-*d*]имидазол-4-ил)-*N*-(проп-2-ин-1-ил)пентанамид (**рисунок 30д**);
4. С11-ВТВТ-С6-*N*3 – 2-(6-азидогексил)-7-ундецил-[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен (**рисунок 30е**);
5. D2-С7-ВТВТ-С6 – 1,3-*бис*{7-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиен-2-ил)гептил}-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (**рисунок 30ж**);
6. ВТВТ-biotin – 5-((3*aS*,4*S*,6*aR*)-2-оксогексагидро-1*H*-тиено[3,4-*d*]имидазол-4-ил)-*N*-((1-(6-(7-ундецилбензо[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен-2-ил)гексил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)метил)пентанамид (**рисунок 30з**).

Синтез данных соединений не являлся частью данной диссертационной работы и детально описан в работах [5,23,126].

Для изготовления полупроводниковых материалов на основе смеси С8-ВТВТ и полимерного диэлектрика использовали полистирол (**рисунок 30б**) с молекулярной массой  $M_w = 280\ 000$  и полиметилметакрилат (ПММА) (**рисунок 30в**) с  $M_w = 340\ 000$ .



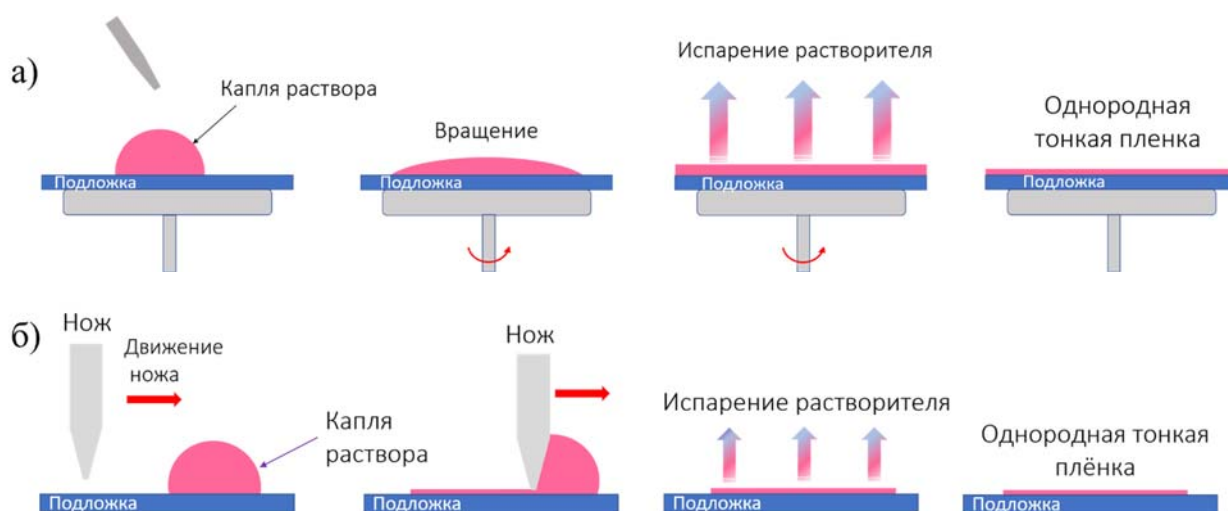
**Рисунок 30.** Химическое строение материалов, использованных в составе полупроводниковых слоев: а) C8-BTBT; б) D2-C11-BTBT-C6; в) полистирол; г) ПММА; и в составе биорецепторных слоев: д) Biotin-3C; е) C11-BTBT-C6-N3; ж) D2-C7-BTBT-C6; з) BTBT-biotin.

В качестве материала для подложек использовали *p*-допированный кремний со слоем оксида кремния, нанесенного методом термического окисления, толщиной 300 нм (Ossila, Великобритания), а также гибкие подложки полиэтиленафталата (ПЭН) толщиной 250 мкм Dupont Teijin Q51 (Dupont, США). В качестве растворителей использовали толуол, ацетон, изопропанол, ДМСО (Acros Organics). Все растворители перед использованием перегоняли на вакуумном ротационном испарителе (Büchi, Швейцария). Для получения высококачественной деионизированной воды (сопротивление 18,2 МОм/см) использовали деионизатор Аквилон Д-301 (Россия). Для плазменной очистки подложек использовали установку плазменной очистки низкого давления (Diener electronic, Германия). Для обработки золотых контактов перед нанесением полупроводниковой пленки был использован пентафтортиофенол (Acros Organics). Для проведения клик-реакции использовали  $\text{CuSO}_4$  и аскорбиновую кислоту (Acros Organics).

## 2.2. Методики изготовления тонких пленок и ОПТЭЗ на их основе

### 2.2.1. Методы нанесения тонких пленок

Для изготовления полупроводниковых пленок в работе использовали методы вращающейся подложки (ВП) и дозирующего лезвия (ДЛ). Для получения полупроводниковых пленок методом ВП использовали спин-коутер WS-650Mz-8NPP-UD3 (Laurell, США). Принцип метода ВП изображен на **рисунке 31а**. Подложку помещали на вакуумный держатель, который раскручивался до скорости 1000-2000 оборотов в минуту, после чего на нее добавляли 50 мкл раствора полупроводника в толуоле с концентрацией 5-15 мг/мл. Центробежные силы при быстром вращении способствуют тому, что капля растекается тонким слоем, а растворитель быстро испаряется, благодаря чему поверхность подложки оказывается равномерно покрыта слоем полупроводника.



**Рисунок 31.** Схематическое изображение методов формирования полупроводниковых пленок, использованных в работе: а) метод вращающейся подложки; б) метод дозирующего лезвия.

Условия нанесения методом ВП были подобраны индивидуально для каждого вещества и конкретной концентрации. При снижении концентрации исходного раствора С8-ВТВТ одновременно снижали скорость вращения спин-коутера для поддержания равномерного пленкообразования. В **таблице 1** приведены условия нанесения для каждого типа образцов, а также условные обозначения, которые будут использоваться далее в работе. Время вращения составляло:

а) в случае образцов, для которых указан один шаг – 60 с,

б) в случае образцов, для которых указано 2 шага – 30 секунд для первого шага и 60 секунд для второго шага.

**Таблица 1.** Условия нанесения полупроводниковых пленок методом ВП для разных соединений и концентраций растворов и условных обозначения образцов.

Соединение	Обозначение образцов	С, г/л	V, об/мин
С8-ВТВТ	С8-ВТВТ-15	15	3500
	С8-ВТВТ-10	10	3500
	С8-ВТВТ-7,5	7,5	1 шаг – 3000 2 шаг – 3500
	С8-ВТВТ-5	5	1 шаг – 2500 2 шаг – 3000
D2-C11-ВТВТ-С6	Dimer-10	10	1 шаг – 2000 2 шаг – 3000
	Dimer-7,5	7,5	1 шаг – 1500 2 шаг – 2000
	Dimer-5	5	1 шаг – 1000 2 шаг – 2000

Примечания: С – концентрация раствора С8-ВТВТ в растворе, использованном для получения полупроводниковых пленок, V – скорость вращения спин-коутера.

Для образцов, изготовленных из раствора D2-C11-ВТВТ-С6, проводили отжиг полупроводниковых слоев в парах растворителя (толуола). Для этого подложку помещали в закрытую чашку Петри с каплей толуола объемом 1 мл и выдерживали в течение 1 часа.

При использовании метода дозирующего лезвия (**рисунок 31б**) подложку помещали на столик с функцией подогрева (в данной работе была использована



температура 85 °С). Кроме того, банку с раствором также заранее помещали на столик для того, чтобы температура подложки и раствора совпадали. После этого 50 мкл раствора наносили на подложку и запускали движение лезвия со скоростью 10 мм/с, который раскатывал раствор по поверхности подложки, при этом нагрев столика помогал ускорить процесс кристаллизации и фазовой сегрегации смеси С8-ВТВТ – полимер.

### **2.2.2. Методики очистки подложек, нанесения контактов и подготовки к измерениям**

Для получения кремниевых подложек использовали пластины *p*-допированного кремния с термически выращенным оксидом кремния. Для очистки подложек от фоторезиста нарезанные кремниевые пластины помещали в раствор «пираньи» (смеси концентрированной серной кислоты и 30%-ной перекиси водорода) и нагревали до 85°С в течение сорока минут. После этого подложки промывали в деионизованной воде, после чего помещали в стакан с ацетоном, находящийся в ультразвуковой (УЗ) ванне с деионизованной водой, нагретой до 45°С и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин, затем полоскали в деионизованной воде и снова помещали в УЗ ванну в стакане с изопропанолом. После 10-минутной обработки подложки снова промывали в воде, после чего сушили в потоке азота.

ПЭН подложки не подвергались обработки в «пиранье», процедура обработки в органических растворителях (сначала в ацетоне, потом в изопропаноле с использованием УЗ ванны) была аналогична описанной выше для кремниевых подложек.

После очистки на подложки наносили золотые контакты «сток» и «исток» методом термического напыления через теневые маски. Ширина канала контактов составляла 1000 мкм, длина – 30 мкм ( $W/L = 33$ ). Перед нанесением полупроводниковых слоев подложки в течение 5 секунд подвергали плазменной очистке, затем на 15 минут погружали в 0,015М раствор пентафтортиофенола в изопропаноле, после чего на 5 минут оставляли в чистом изопропаноле, а затем сушили потоком азота. После этого на подложки наносили полупроводниковые слои согласно методикам, описанным выше.

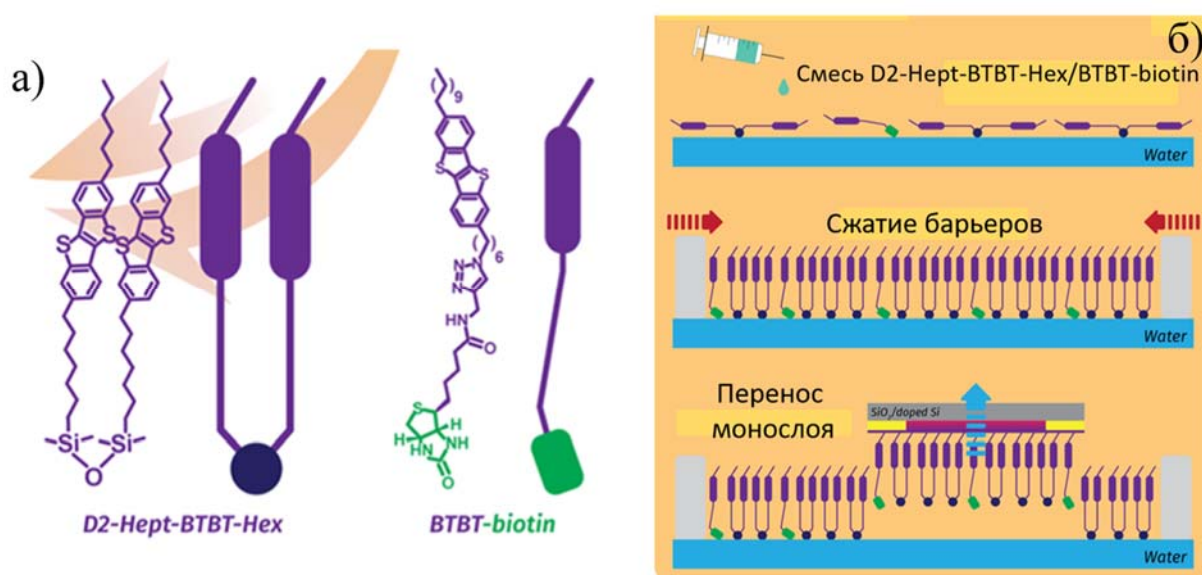
## 2.3. Методики нанесения биотинсодержащего слоя

### 2.3.1. Методика нанесения биотин-содержащего слоя методом клик-химии

Для проведения клик-реакции в деионизованной воде растворяли  $\text{CuSO}_4$  (0,625 мг/мл), аскорбиновую кислоту (0,82 мг/мл) и ВТВТ-3С (0,125 мг/мл). Перед этим вода была дегазирована методом вакуумирования-аргонирования. Для лучшего растворения использовали ультразвуковую баню. После растворения реагентов в раствор погружали помещенные в держатель подложки с нанесенным слоем смеси полистирола, С8-ВТВТ и С11-ВТВТ-С6-Н3 и оставляли на 1 час. После этого подложки доставали и промывали деионизованной водой.

### 2.3.2. Методика нанесения биотинсодержащего слоя методом

#### Ленгмюра-Шеффера



**Рисунок 32.** а) Структуры молекул D2-С7-ВТВТ-С6 и ВТВТ-biotin и их обозначение на схеме нанесения; б) схема нанесения ленгмюровского биотин-содержащего слоя методом Ленгмюра-Шеффера.

Для нанесения пленок методом Ленгмюра-Шеффера была использована установка Nima 712ВАМ (Великобритания), включающую в себя тефлоновую ванну с барьерами и микроскоп Брюстера MicroВАМ2. Раствор смеси ВТВТ-biotin с D2-С7-ВТВТ-С6 в заданном соотношении в толуоле с суммарной концентрацией 0,33 г/л раскапывали по поверхности воды при помощи микрошприца Hamilton

(Швейцария). Полученные пленки сжимали при помощи барьеров со скоростью 100 мм/мин до образования однородного плотного монослоя. Контроль степени сжатия осуществляли с помощью микроскопии Брюстера, а также путем измерения поверхностного давления с помощью весов Вильгельми. Схема процесса нанесения приведена на **рисунке 32б**. Процесс состоял из трех шагов: сначала на поверхность воды наносили смесь ВТВТ-biotin с D2-C7-ВТВТ-С6 в заданном соотношении. Затем барьеры сдвигали, и под влиянием сжатия запускались процессы самоорганизации молекул на поверхности воды. После чего сформированный монослой переносили на поверхность подложки, покрытой слоем полупроводникового материала С8-ВТВТ/PS, используя гидрофобно-гидрофильные взаимодействия.

#### **2.4. Методы исследования морфологии тонких полупроводниковых пленок**

Морфологию тонких полупроводниковых пленок изучали при помощи методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) и поляризационной оптической микроскопии (ПОМ).

Микроизображения топологии и профиля поверхности получали с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver NEXT (Россия) в полуконтактном режиме при нормальных условиях с использованием зондов ETALON HA\_FM (ООО «НТ-МДТ С.И.», Россия) с силовой константой 3.5 Н/м и резонансной частотой около 77 кГц.

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

#### **2.5. Методики оценки количества биотина, иммобилизованного на поверхности органического полупроводника**

##### **2.5.1. Методика флуоресцентной микроскопии**

Метод флуоресцентной микроскопии использовали для визуализации распределения биотинсодержащих молекул (biotin-3C, ВТВТ-biotin) по поверхности полупроводникового слоя и количественного определения содержания ВТВТ-biotin. Для этого по 5 капель объемом 2,5 мкл раствора флуоресцеин изотиоцианата, конъюгированного со стрептавидином (FITC-SAv), разбавление 1/100 по объему,

наносили на разные участки подложки с биотин-содержащими молекулами. После 15 минут инкубации при комнатной температуре подложки были промыты PBS и водой. Изображения флуоресцентной микроскопии были получены с использованием инвертированного флуоресцентного микроскопа NikonECLIPSE TS2 (Япония).

Количественный анализ содержания ВТВТ-biotin на поверхности образцов с ленгмюровским слоем проводили с использованием программного обеспечения ImageJ (НИН, США). Яркость флуоресцентного сигнала измеряли по флуоресцентным изображениям образцов, в качестве сигнала использовали среднюю интенсивность флуоресценции (СИФ).

### **2.5.2. Методика иммуноферментного анализа**

Объект исследования представлял собой поверхность подложки с слоем C8-ВТВТ/PS и нанесенным на него ленгмюровским слоем с различным соотношением молекул ВТВТ-biotin и D2-C7-ВТВТ-C6 (0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 % ВТВТ-biotin от общей массы смеси). В первом шаге на поверхность наносили по 5 капель раствора объемом 5 мкл каждая стрептавидинпероксидазы (SAv-HRP) (разбавление 1/1000 по объему) в блокирующем буфере, содержащем бычий сывороточный альбумин (1 г/л). После 15 минут инкубации при комнатной температуре капли буфера убирали с помощью безворсовой салфетки, а поверхность отмывали фосфатно-буферным раствором и деионизованной водой. Количество SAv-HRP, прореагировавшей с молекулой ВТВТ-biotin и поэтому оставшейся на поверхности после промывания, определяли следующим образом: на поверхность наносили раствор субстрата (0,05 г/л раствор 3,3',5,5'-тетраметилбензидина и 0,033% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в 0,05 М ацетатном буфере, pH 5,4), который реагировал с оставшейся SAv-HRP, при этом раствор окрашивался в зеленый цвет. Пероксидазную реакцию проводили в течение 30 мин при комнатной температуре и останавливали добавлением 100 мкл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 объемн.%). После этого раствор собирали с поверхности с помощью дозатора и анализировали методом абсорбционной спектроскопии (при длине волны 450 нм), для чего был использован спектрофотометр CLARIOstar (BMG, Германия). Чтобы исключить вероятность того, что субстрат способен неспецифически окисляться на поверхности

биорецепторного слоя, его наносили на данную поверхность без ферментов SA-HRP, и изменения цвета не происходило.

## **2.6. Методики измерения электрических и сенсорных свойств тонких органических полупроводниковых пленок**

### **2.6.1. Методика измерения электрических характеристик ОПТЭЗ**

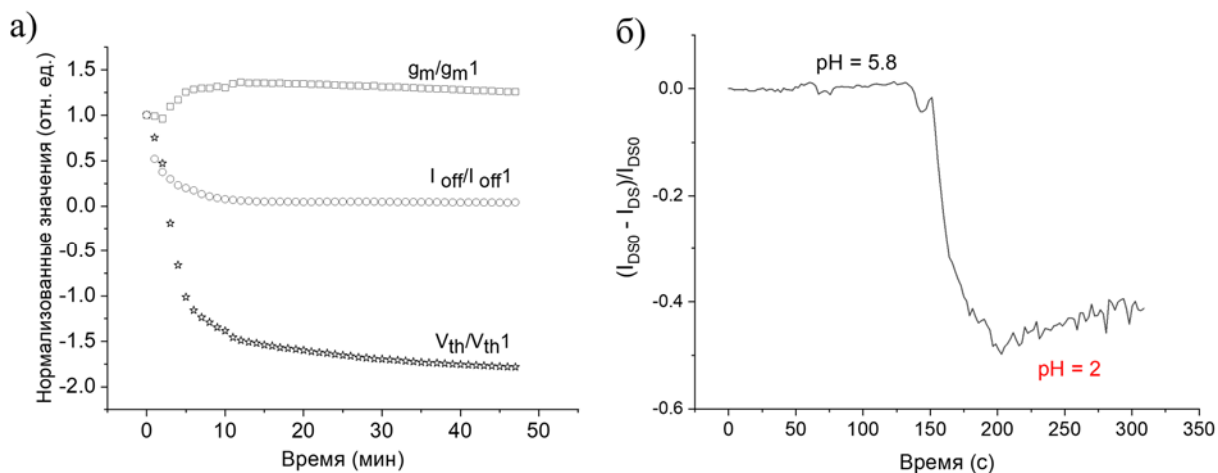
Для измерения электрических свойств изготовленных транзисторов в нормальных условиях использовали собранную в ИСПМ РАН зондовую станцию совместно с источником-измерителем Keithley 2634В (США). Зондовая станция является полуавтоматической, поэтому позиционирование зондов, а также установку параметров и запуск электрических измерений осуществляли с помощью персонального компьютера с использованием программного обеспечения ProbeStation (ООО «ПРИНТЭЛТЕХ», Россия). Стандартная схема измерения электрических свойств была следующая: на канал транзистора добавляли каплю деионизованной воды объемом 3,5 мкл, затем в каплю помещали платиновую проволоку диаметром 0,5 мм, закреплённую в латунном держателе.

Расчет ключевых характеристик ОПТЭЗ осуществляли с использованием модели Шокли [63] в соответствующем линейном или насыщенном режимах работы ОПТЭЗ. Для определения передаточной проводимости ( $g_m$ ) и удельной передаточной проводимости ( $\mu_{Lin}C$ ) использовали линейный режим, сенсорные измерения проводили в насыщенном режиме. Время измерения одной кривой составляло от 15 до 20 (время измерения зависело от величины токов) секунд, для минимизации паразитных емкостных эффектов использовали задержку в 100 миллисекунд между приложением напряжения и измерением токов устройств.

### **2.6.2. Методика измерения отклика ОПТЭЗ на изменение pH**

Для проведения измерений в растворах с регулируемым pH использовали следующую систему: на поверхность транзистора помещали специально сконструированный и изготовленный резервуар из полидиметилсилоксана, в который добавляли 0,2 мл 0,1 М раствора NaCl. В резервуар помещали электрод затвора. Затем для стабилизации значений электрических параметров проводили 15 измерений передаточных характеристик в насыщенном режиме с частотой 1

передаточная характеристика в минуту. Данное время стабилизации было выбрано с учетом предварительных циклических измерений передаточных характеристик (рисунок 33а), которые показывают, что значительные изменения параметров происходят в течение первых 10-15 измерений, а затем скорость изменений снижается и остается на небольшом постоянном значении.



**Рисунок 33.** а) Сдвиг нормализованных электрических параметров во время циклических измерений при pH=5,8 в 0,1 М растворе NaCl: пороговое напряжение (звездочки), ток закрытого состояния (кружки), передаточная проводимость (квадраты); б) нормализованный ток сток-исток при постоянном напряжении ( $V_{GS} = V_{DS} = -0.5$  В) во время добавления HCl (добавление произвели между 120 и 130 секундами).

После стабилизации начинали добавлять по 0,5 мкл растворов соляной кислоты в 0,1 М NaCl, приготовленных таким образом, чтобы каждое добавление меняло pH конечного раствора на 0,5 единицы. Малый объем добавляемого раствора был необходим для того, чтобы оставалась постоянной ионная сила раствора в резервуаре, т.к. данный параметр влияет на электрические характеристики ОПТЭЗ [44]. После каждого добавления кислоты измеряли по 5 передаточных характеристик, так же с частотой 1 измерение в минуту. Данная частота была выбрана, исходя из предварительных измерений скорости отклика, которая заключалась в измерении тока в канале при постоянном значении напряжений «сток-исток» и «сток-затвор». Во время таких измерений к 0,1 М NaCl в резервуаре добавляли порцию соляной кислоты до pH = 2 и наблюдали резкое увеличение тока

по модулю, которое происходило в течение приблизительно 50 секунд (**рисунок 33б**). Так как значения электрических характеристик обычно стабилизировались в течение 3-х минут, конечные параметры для вычисления сенсорного отклика рассчитывали, используя усредненные значения для 4-ой и 5-ой кривой.

### **2.6.3. Методика измерения отклика на стрептавидин**

Раствор стрептавидаина с выбранной концентрацией объемом 2,5 мкл наносили поверх канала транзистора, затем инкубировали в течение 20 минут, накрыв образец чашкой Петри, чтобы избежать высыхания. После инкубирования раствор убирали с помощью безворсовой салфетки и промывали поверхность транзистора сначала раствором PBS, затем деионизованной водой для того, чтобы убрать непрореагировавший стрептавидин. После промывания проводили измерения с каплей воды или PBS в обычном режиме.

### **2.6.4. Методика измерений отклика на вирусы**

Последовательность сенсорных измерений была следующей:

- 1) на поверхность ОПТЭЗ с биотиновым слоем наносили раствор, содержащий SAV с концентрацией 100 мкг/мл и БСА концентрацией 1 мг/мл в PBS, инкубировали в течение 15 минут и промывали сначала PBS, затем деионизованной водой;
- 2) на полученную поверхность со стрептавидином наносили инкубированный аптамер RHA0385, 2 мкМ раствор в PBS, инкубировали в течение 5 минут, затем промывали аналогично пункту 1;<sup>2</sup>
- 3) на полученный биорецепторный слой наносили 2,5 мкл раствора вируса птичьего гриппа А (штамм H7N1,  $3 \times 10^9$  вирусных частиц в 1 мл) или контрольного аналита, вируса болезни Ньюкасла (также с концентрацией  $3 \times 10^9$  вирусных частиц в 1 мл) инкубировали в течение 30 минут и затем промывали последовательно PBS и водой. После нанесения аптамера проводили измерения электрических характеристик

---

<sup>2</sup> В дальнейшем система «биотинсодержащий слой – SAV – аптамер» будет называться «биорецепторным слоем».

устройств с биорецепторным слоем в растворе PBS. После нанесения вируса проводили измерения образца в растворе PBS и определяли отклик на вирус.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Полупроводниковые слои производных бензотиенобензотиофена<sup>3</sup>

Данный раздел работы посвящен разработке материалов на основе бензотиенобензотиофена (ВТВТ), способных демонстрировать высокие электрические характеристики в качестве полупроводниковых слоев для ОПТЭЗ, а также исследованию стабильности морфологии и электрических свойств ОПТЭЗ на основе данных материалов.

#### 3.1.1. Исследование полупроводниковых пленок С8-ВТВТ

2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен (С8-ВТВТ) известен как органический полупроводник, позволяющий изготавливать устройства с высокими подвижностями носителей заряда и соотношениями  $I_{ON/OFF}$  как в случае ОПТ, так и в архитектуре ОПТЭЗ. Поэтому первые эксперименты по созданию полупроводниковых пленок для ОПТЭЗ были проведены с использованием данного органического полупроводника. Для нанесения С8-ВТВТ был выбран метод вращающейся подложки (ВП) как простой и быстрый метод, ранее применявшийся в литературе для нанесения данного полупроводника [15]. Все использованные методики подробно описаны в разделе «Экспериментальная часть».

---

<sup>3</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [130] П. А. Шапошник, Д. С. Анисимов, А. А. Труль, Е. В. Агина, С. А. Пономаренко / Простой подход к созданию высокоэффективных органических электролитических транзисторов путем микросегрегации фаз в смесях 2,7-диоктил[1]бензотиенох[3,2-*b*]бензотиофена и полистирола // Доклады Российской Академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. –Т. 496. – С. 71-76.



В работе были исследованы полупроводниковые пленки, полученные из растворов С8-ВТВТ в толуоле с концентрациями в диапазоне от 5 до 15 г/л. Далее будут использованы обозначения образцов, приведенные в «Экспериментальной части» (номер в названии соответствует концентрации раствора, из которого была нанесена пленка).

На **рисунке 34** показаны АСМ изображения поверхностей пленок, приготовленных из растворов с различными концентрациями С8-ВТВТ – от 5 до 15 г/л. На пленках, приготовленных из растворов бóльших концентраций, заметно образование крупных зерен и достаточно больших и ровных участков, которые соответствуют крупным кристаллам. При уменьшении концентрации исходного раствора на получаемых пленках видно снижение количества таких ровных участков, уменьшение размера зерен и увеличение количества небольших «дырок» – незакрытых пленкой участков подложки. Уменьшение размера зерен, однако, оказывало большее влияние на среднеквадратичную шероховатость (RMS), которая снижалась для образцов, приготовленных из растворов с более низкими концентрациями С8-ВТВТ (**таблица 2**). Необходимо отметить, что наличие незакрытых участков подложки нежелательно для полупроводниковых пленок, используемых для создания ОПТЭЗ: во-первых, контакт электролита с электродами стока и истока может вызывать увеличение паразитных токов (утечки); во-вторых, попадание воды на подложку может ускорять процессы отслаивания, вплоть до полного отделения пленки от подложки.

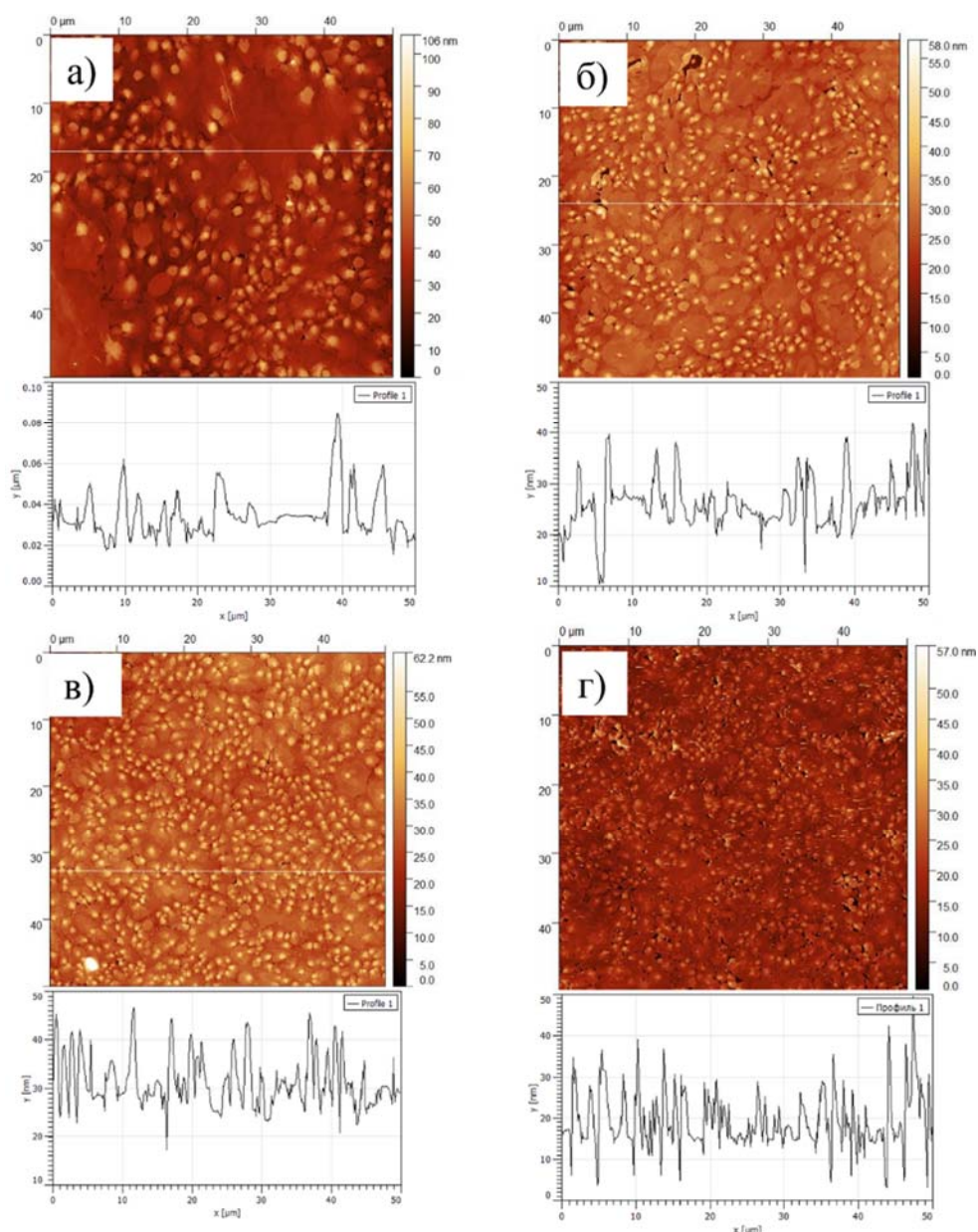
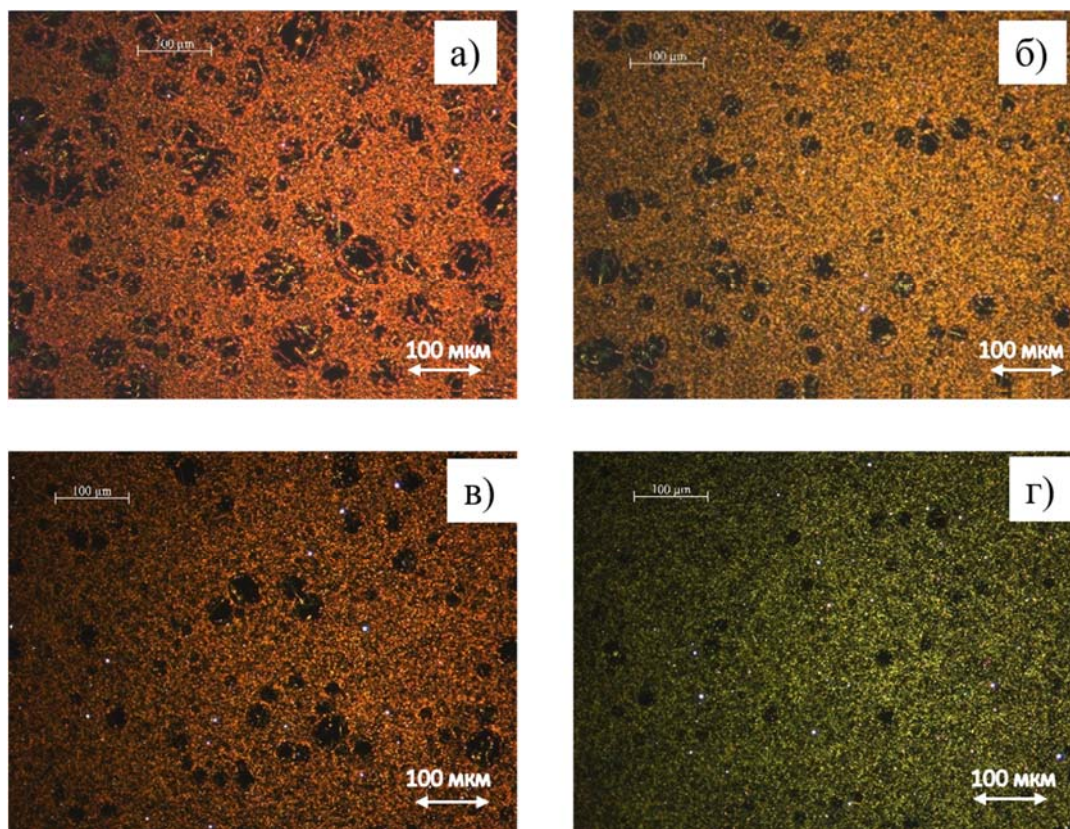


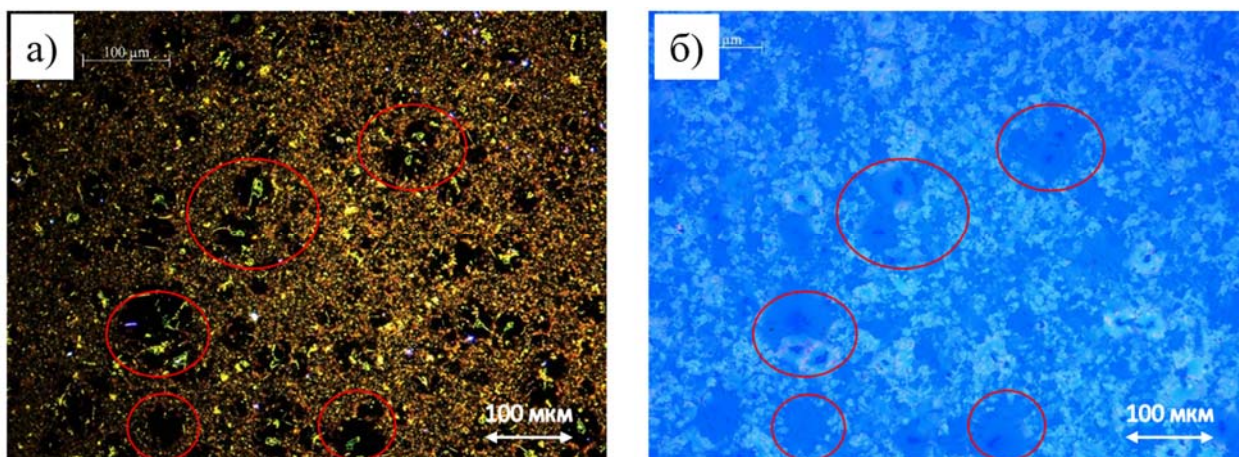
Рисунок 34. АСМ изображения поверхностей пленок С8-ВТВТ (топология – сверху, профиль – внизу), нанесенных из раствора различных концентраций: а) 15 г/л, б) 10 г/л, в) 7,5 г/л, г) 5 г/л.

Различия в морфологии пленок, связанные с исходной концентрацией раствора при их получении, хорошо заметны и на изображениях, полученных оптической темнопольной микроскопией. На всех пленках наблюдается наличие темных пятен, которые могут соответствовать как незакрытым участкам пленки, так и крупным кристаллам, поскольку на них отсутствуют доменные границы, которые подсвечиваются в темнопольной микроскопии (рисунок 35).



**Рисунок 35.** Оптическое изображение в темном поле пленок С8-ВТВТ, нанесенных из растворов различных концентраций: а) 15 г/л, б) 10 г/л, в) 7,5 г/л, г) 5 г/л.

Для проверки этих гипотез сравним изображения одного и того же участка пленки С8-ВТВТ-15, полученные с помощью темнопольной микроскопии (**рисунок 36а**) и в скрещенных поляроидах (**рисунок 36б**). Описанные выше участки выделены красным на обоих изображениях. На **рисунке 36б** заметно, что на выделенных областях явно присутствует кристаллическая пленка, что подтверждает, что наблюдаемые в темном поле пятна соответствуют крупным кристаллам. Таким образом, на пленках, полученных из растворов более высоких концентраций, образуется больше крупных кристаллов, чем в пленках, полученных из растворов более низких концентраций (**рисунок 35**), что находится в соответствии с данными, полученными методом АСМ.



**Рисунок 36.** Оптическое изображение C8-BTBT-15: а) в темном поле и б) в скрещенных поляроидах.

В **таблице 2** приведены параметры электрических характеристик для устройств ОПТЭЗ, изготовленных на основе материалов, полученных из растворов C8-BTBT с различной концентрацией. ОПТЭЗ на основе пленок, изготовленных из растворов C8-BTBT с меньшей концентрацией, продемонстрировали большой ток закрытого состояния  $I_{OFF}$  и, вследствие этого, меньшие соотношения  $I_{ON/OFF}$ , чем устройства на основе пленок, приготовленных из больших концентраций.

**Таблица 2.** Параметры электрических характеристик и шероховатости поверхности для образцов ОПТЭЗ на основе материалов, полученных из растворов C8-BTBT с различной концентрацией.

Образец	$\mu_{LinC}$ , $\mu S V^{-1}$	$I_{OFF}$ , нА	$I_{ON/OFF}$	RMS
C8-BTBT-15	$0,5 \pm 0,05$	$-0,8 \pm 0,1$	$3100 \pm 600$	8,8
C8-BTBT-10	$1,5 \pm 0,7$	$-5 \pm 1$	$2300 \pm 600$	5,6
C8-BTBT-7,5	$1,5 \pm 0,4$	$-6 \pm 1$	$1300 \pm 300$	5,4
C8-BTBT-5	$1,0 \pm 0,4$	$-8 \pm 1$	$800 \pm 300$	4,4

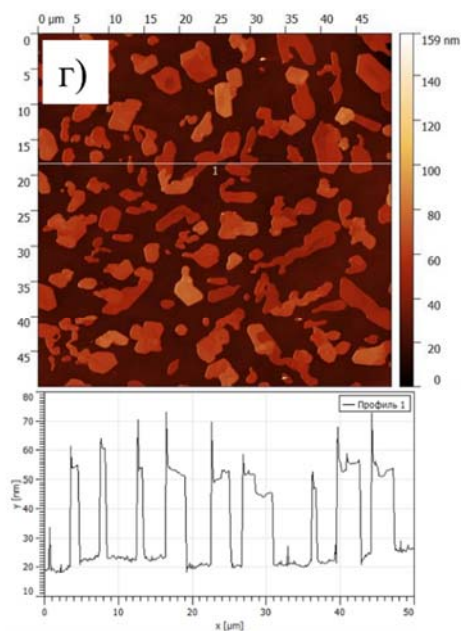
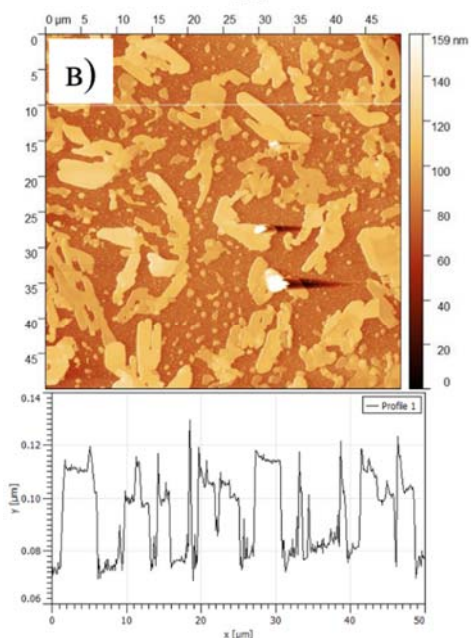
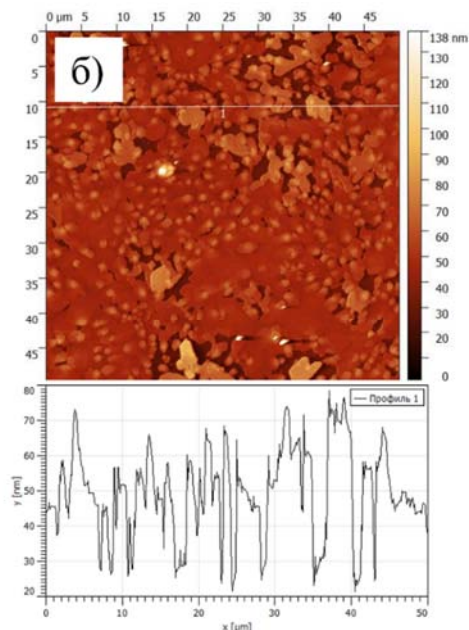
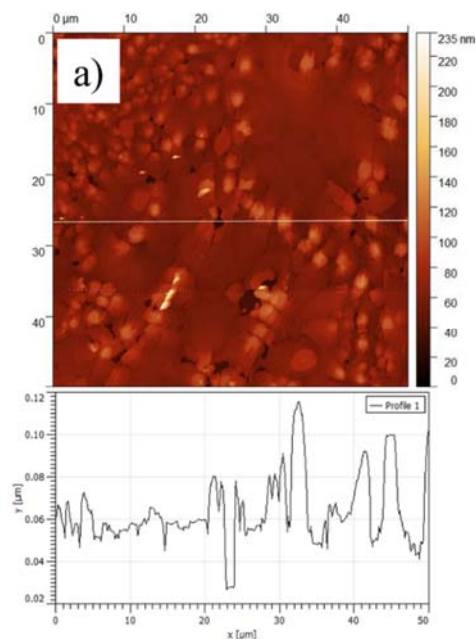
Примечания:  $\mu_{\text{LinC}}$  – удельная передаточная проводимость в линейном режиме,  $\mu\text{SV}^{-1}$ ;  $I_{\text{OFF}}$  – ток закрытого состояния, нА;  $I_{\text{ON/OFF}}$  – соотношения токов во включенном и выключенном состоянии; RMS – среднеквадратичная шероховатость, нА.

Рост  $I_{\text{OFF}}$  в данном случае, вероятно, обусловлен инжекцией ионов из электролита в объем органического полупроводника. Это коррелирует с появлением заметного количества незакрытых полупроводником участков для образцов, нанесенных из раствора с низкими концентрациями (С8-ВТВТ-5). Самыми низкими значениями  $I_{\text{OFF}}$  характеризуется С8-ВТВТ-15 (практически на порядок ниже, чем в случае С8-ВТВТ-5).

Более сложной является зависимость удельной передаточной проводимости  $\mu_{\text{LinC}}$  от концентрации. Наиболее низкое значение  $\mu_{\text{LinC}}$  наблюдается для С8-ВТВТ-15, затем наблюдается резкий рост при переходе к С8-ВТВТ-10 и затем снижение для С8-ВТВТ-5. Это тенденция, принимая во внимание рост тока  $I_{\text{OFF}}$  при снижении концентрации исходного раствора С8-ВТВТ, позволяет предположить, что в случае устройств на основе С8-ВТВТ параметр  $\mu_{\text{LinC}}$  отражает два процесса. Первый из них обусловлен движением дырок в проводящем канале полупроводникового слоя и не отличается от проводимости в ОПТ. Данный тип проводимости демонстрируют устройства, обладающие низким током закрытого состояния. Второй тип является смешанным и состоит как из дырочной проводимости, так и ионной (протонной). Вероятно, именно смешанным типом проводимости обусловлены рекордные значения  $\mu_{\text{LinC}}$  для образцов С8-ВТВТ-10 и С8-ВТВТ-7,5, которые составили  $1,5 \mu\text{S V}^{-1}$  (максимальное значение, опубликованное в литературе для устройств ОПТЭЗ –  $0,66 \mu\text{S V}^{-1}$  [15]). В случае образцов С8-ВТВТ-5, которые характеризуются более мелкими кристаллами и большим количеством незакрытых участков в пленке, скорее всего, имеет место снижение дырочной проводимости, поэтому параметр  $\mu_{\text{LinC}}$  ниже, чем для более высоких концентраций, а ток закрытого состояния в ряду рассмотренных образцов является максимальным.

На **рисунке 37** приведены АСМ изображения поверхности пленок С8-ВТВТ до и после 40 дней хранения в помещении при комнатной температуре без каких-либо

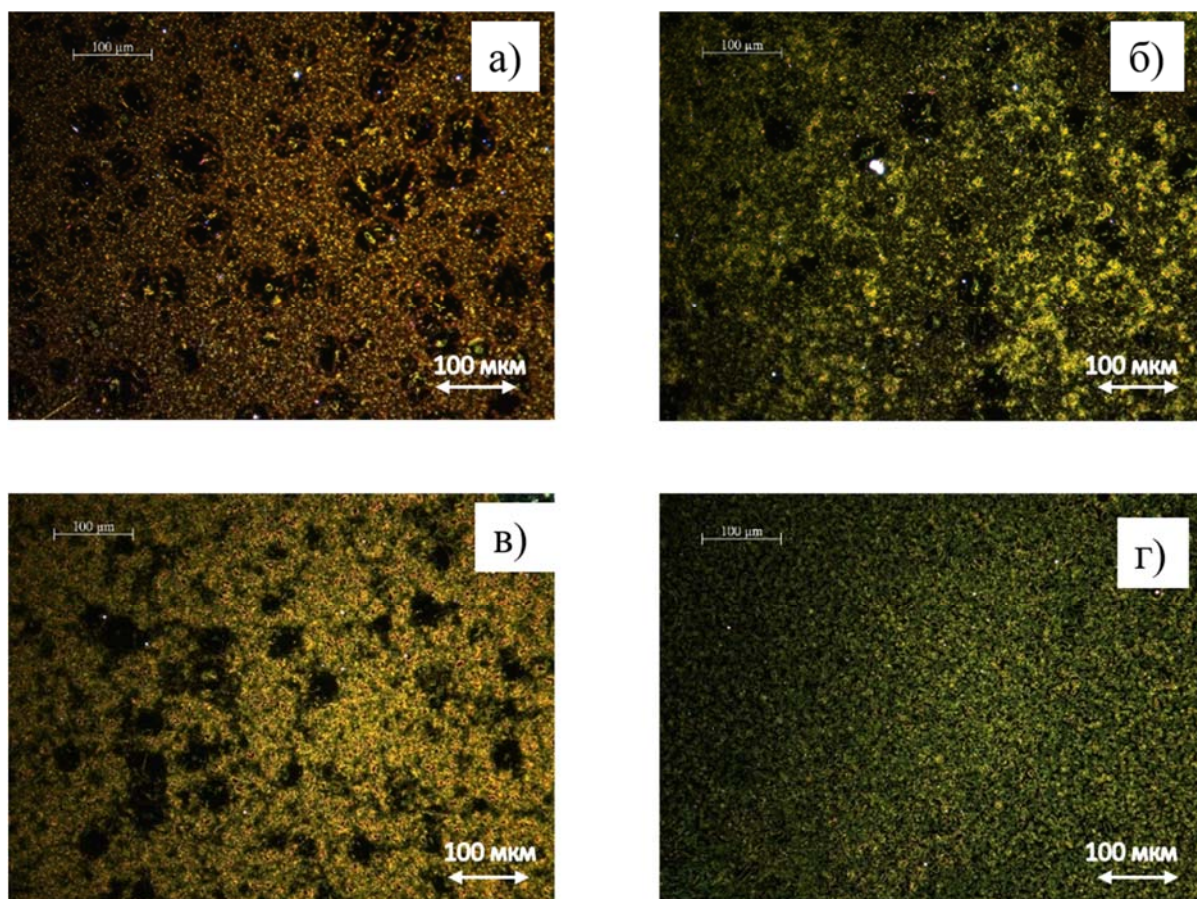
дополнительных защитных мер. На изображениях хорошо заметно изменение морфологии пленок с течением времени: наблюдается образование крупных кристаллов, теряется целостность пленки. Изменения также зависели от исходной концентрации раствора С8-ВТВТ: если в случае С8-ВТВТ-15 можно наблюдать появление небольшого количества дырок в пленке (рисунок 37а), то в случае С8-ВТВТ-5 (рисунок 37г) происходило полное разделение на не связанные друг с другом кристаллы.



**Рисунок 37.** АСМ изображения поверхностей пленок С8-ВТВТ, нанесенных из растворов с разными концентрациями, после 40 дней хранения: а) 15 г/л, б) 10 г/л, в) 7,5 г/л, г) 5 г/л.

Следует отметить, что на части пленки, находившейся на контактах, этот процесс протекал медленнее, чем и обусловлена небольшая проводимость на последней стадии эксперимента. Можно предположить, что для образцов, приготовленных из растворов с низкими концентрациями, ускоренный процесс изменения морфологии пленки вызван, в том числе, попаданием влаги в изначально присутствовавшие дефекты пленки, что ускоряет процесс отслаивания пленки от подложки и агрегации С8-ВТВТ в несвязанные друг с другом кристаллы.

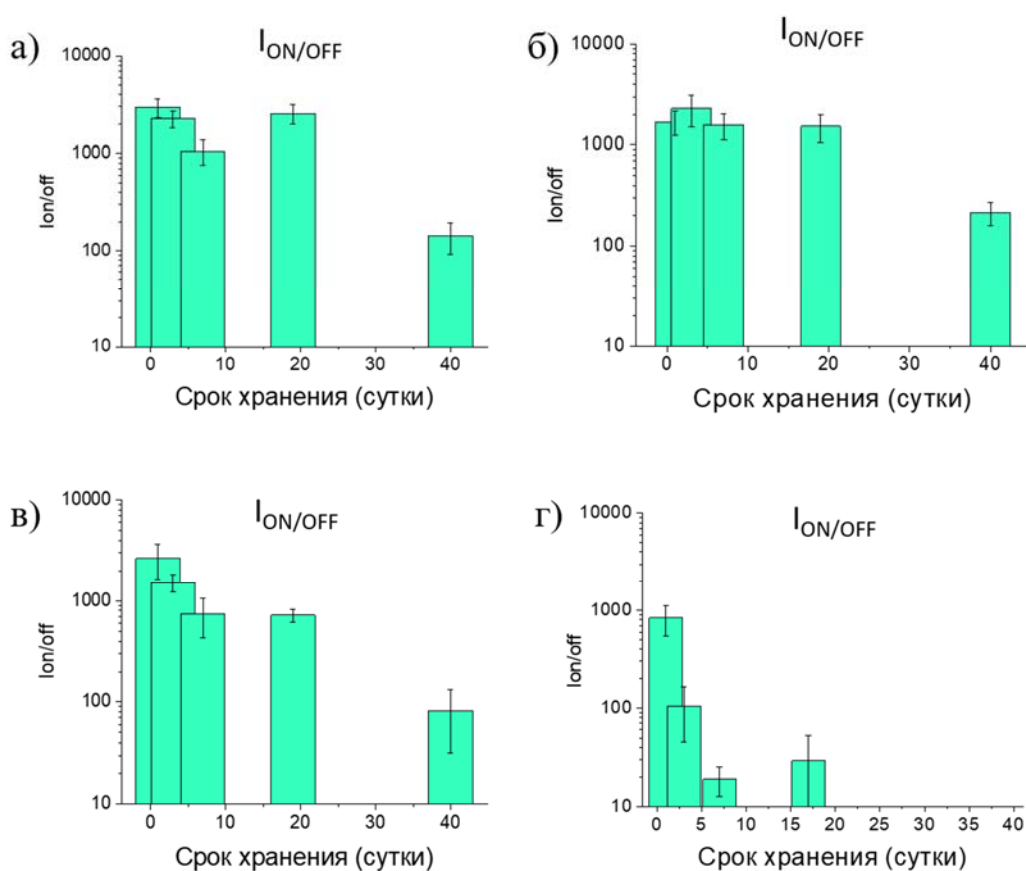
Схожие закономерности можно наблюдать на оптических изображениях данных образцов (**рисунок 38**).



**Рисунок 38.** Оптическое изображение в темном поле пленок С8-ВТВТ, полученных из растворов с различными концентрациями, после 40 дней хранения: а) 15 г/л, б) 10 г/л, в) 7,5 г/л, г) 5 г/л.

Если в случае С8-ВТВТ-15 можно наблюдать только небольшие изменения после 40 дней хранения, то в случае образцов, полученных из более низких концентраций раствора, происходят значительные изменения текстуры пленки.

Одновременно с изучением морфологии и текстуры полученных пленок органических полупроводников были проведены измерения электрических характеристик в день изготовления, а также через 3, 7, 20 и 40 дней хранения. Ниже рассмотрено изменение соотношения параметров  $I_{ON/OFF}$  для пленок, полученных из растворов разных концентраций С8-ВТВТ, в процессе хранения (**рисунок 39**).



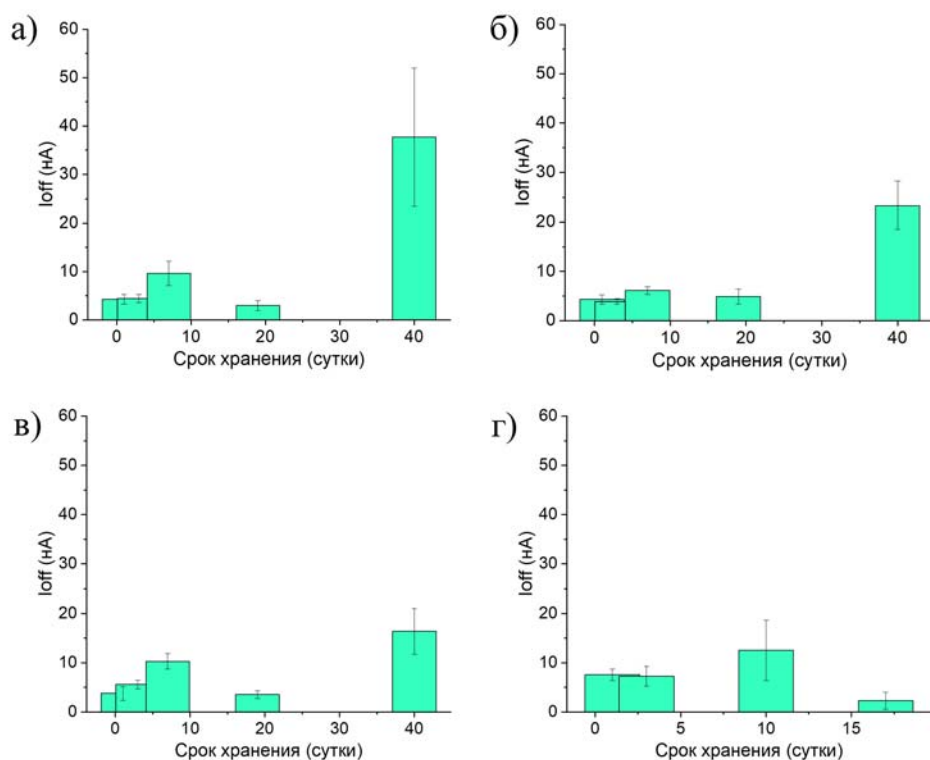
**Рисунок 39.** Изменение соотношения  $I_{ON/OFF}$  при хранении ОПТЭЗ, на основе пленок, приготовленных из растворов с различными концентрациями С8-ВТВТ а) 15 г/л; б) 10 г/л; в) 7,5 г/л; г) 5 г/л.

Образцы С8-ВТВТ-15 и С8-ВТВТ-10 на 20-й день хранения продолжали сохранять высокие характеристики, при этом заметное снижение (до  $I_{ON/OFF}$  порядка  $10^2$ ) было зафиксировано на 40-й день хранения. Для образца С8-ВТВТ-7,5  $I_{ON/OFF}$  достаточно сильно снижается (в 4 раза) уже на 7-ой день измерений. В случае С8-



ВТВТ-5 за то же время характеристики снизились на порядок, а после 17 дней хранения образцы практически перестают проявлять полевой эффект. Эти данные коррелируют с изменением морфологии: при нарушении целостности пленки нарушается дырочная проводимость, и, следовательно, соотношение  $I_{ON/OFF}$  снижается.

Рассмотрение изменений параметра  $I_{OFF}$  для тех же образцов (рисунок 40) показывает, что при хранении наблюдается повышение тока закрытого состояния. Это подтверждает высказанное выше предположение, что высокий ток закрытого состояния связан с инъекцией ионов из электролита в полупроводник через дефекты в полупроводниковой пленке.



**Рисунок 40.** Изменение тока  $I_{OFF}$  при хранении ОПТЭЗ, на основе пленок, приготовленных из растворов с различными концентрациями С8-ВТВТ а) 15 г/л; б) 10 г/л; в) 7,5 г/л; г) 5 г/л.

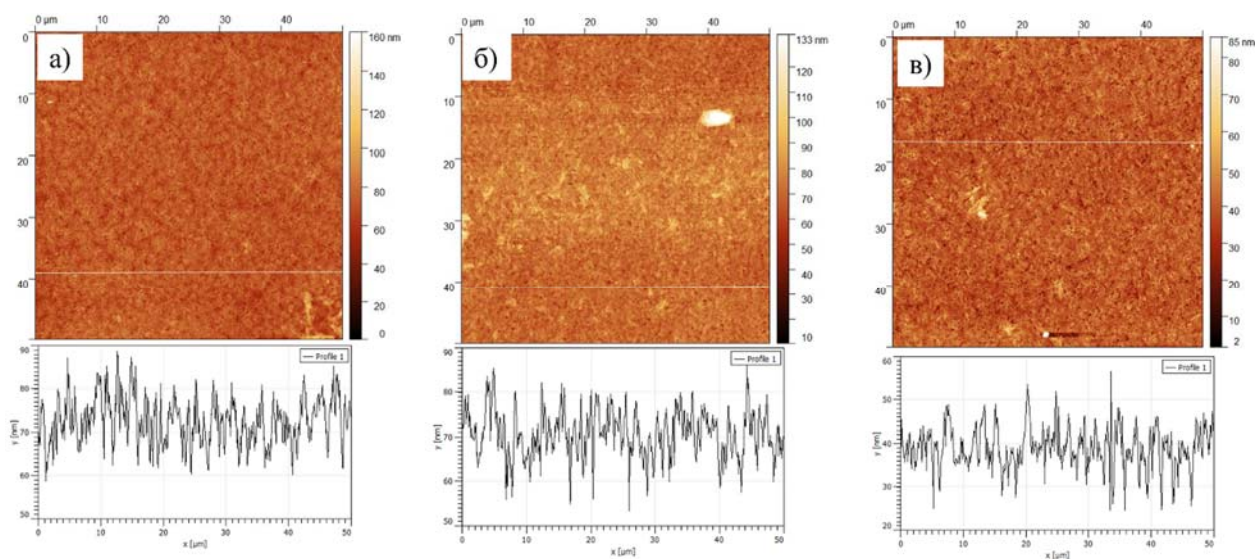
Таким образом, было показано, что ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ обладают высокими электрическими характеристиками, при этом наблюдается явно выраженная концентрационная зависимость для соотношения  $I_{ON/OFF}$  для свежих

образцов – бóльшие значения параметра демонстрировали устройства, приготовленные из более высокой концентрации раствора С8-ВТВТ. При этом передаточная проводимость в линейном режиме С8-ВТВТ-15 была наименьшей. Принимая во внимание то, что ток закрытого состояния заметно возрастает при снижении концентрации исходного раствора от 15 до 10 г/л, можно предположить, что высокие значения  $\mu_{Lin}C$  для средних концентраций были связаны со смешанным механизмом проводимости, включающим дырочную и ионную проводимость. Показано, что при хранении нарушается целостность пленки вследствие образования термодинамически более стабильных объемных кристаллов из менее стабильных поверхностных кристаллов, причем этот процесс быстрее происходит в пленках, приготовленных из растворов С8-ВТВТ низких концентраций. Измерения электрических характеристик при хранении показали снижение  $I_{ON/OFF}$  дней до  $10^2$  в течение 40 дней, что говорит о том, что практическое применение ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ ограничено этим периодом. Поэтому следующая задача работы заключалась в поиске подходов к улучшению стабильности органических полупроводниковых материалов на основе ВТВТ при хранении.

### **3.1.2. Исследование полупроводниковых пленок силоксанового димера D2-C11-ВТВТ-С6**

Один из путей к повышению стабильности морфологии и электрических характеристик органических полупроводниковых пленок заключается в использовании специально разработанных молекул, обладающих повышенной пленкообразующей способностью. Ранее в ИСПИМ РАН были разработаны органические полевые транзисторы на основе монослоев органических полупроводниковых молекул-димеров ВТВТ с силоксановой якорной группой [3,4,127], позволяющим получать стабильные ультратонкие пленки органических полупроводников. Однако оставался неизученным вопрос, возможно ли применение данных материалов в архитектуре ОПТЭЗ, которая требует использования более толстых пленок и прямого контакта с водой? Поэтому данный раздел посвящен разработке и изучению стабильности ОПТЭЗ на основе полупроводниковых пленок из силоксанового димера D2-C11-ВТВТ-С6.

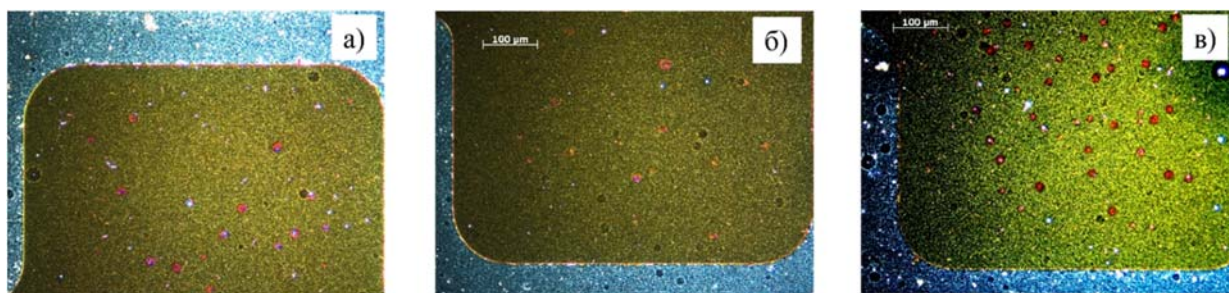
Пленку органического полупроводника получали методом ВП, для каждой концентрации условия нанесения (скорость вращения) подбирали индивидуально. Были исследованы концентрации в диапазоне от 5 до 10 г/л. Во всех случаях пленки после нанесения подвергали отжигу в парах растворителя для повышения степени кристалличности. На **рисунке 41** приведены изображения АСМ (топология и профиль) для поверхностей ОПТЭЗ на основе пленок, приготовленных из растворов с различными концентрациями D2-C11-ВТВТ-С6 (обозначения приведены в разделе «Экспериментальная часть», номер соответствует концентрации). Полученные данные показывают, что, в отличие от С8-ВТВТ, морфология пленок на основе D2-C11-ВТВТ-С6 мало зависит от концентрации исходного раствора. Среднеквадратичная шероховатость уменьшалась при снижении концентрации (**таблица 3**), что может быть связано со снижением количества слоев димера в пленке.



**Рисунок 41.** АСМ изображения пленок (топология – сверху, профиль – внизу), приготовленных из растворов с различными концентрациями D2-C11-ВТВТ-С6: а) 10 г/л, б) 7,5 г/л, в) 5 г/л.

Оптические изображения в темном поле также не демонстрируют существенных отличий между пленками, приготовленных из растворов различных концентраций (**рисунок 42**). В отличие от пленок С8-ВТВТ, на пленках D2-C11-ВТВТ-С6 не наблюдается участков, соответствующих крупным кристаллам, пленка выглядит однородной. Неоднородные круглые агломераты на изображениях

(красного цвета), скорее всего, являются кристаллами, образовавшимися на верхней поверхности пленки в процессе отжига.



**Рисунок 42.** Оптическое изображение в темном поле пленок, приготовленных из растворов с различными концентрациями D2-C11-BTBT-C6: а) 10 г/л, б) 7,5 г/л, в) 5 г/л.

В **таблице 3** приведены параметры электрических характеристик для ОПТЭЗ, изготовленных на основе материалов, полученных из растворов D2-C11-BTBT-C6 с различной концентрацией. Электрические характеристики были измерены в течение суток после изготовления устройств.

**Таблица 3.** Параметры электрических характеристик и шероховатости поверхности для образцов ОПТЭЗ на основе материалов, приготовленных из растворов с различными концентрациями D2-C11-BTBT-C6, измеренные сразу после изготовления.

Образец	$\mu_{Lin}C, \mu S V^{-1}$	$I_{OFF}, nA$	$I_{ON/OFF}$	RMS
Dimer-10	$0,3 \pm 0,05$	$-2 \pm 0,5$	$900 \pm 200$	7,7
Dimer-7,5	$0,4 \pm 0,06$	$-1 \pm 0,5$	$2100 \pm 500$	7,3
Dimer-5	$0,4 \pm 0,2$	$-3 \pm 2$	$700 \pm 200$	6,6

Примечание: \* Концентрация исходного раствора D2-C11-BTBT-C6 указана числом в обозначении образца (в г/л).

Как удельная передаточная проводимость, так и ток закрытого состояния не продемонстрировали существенных отличий между образцами D2-C11-ВТВТ-С6, и были ниже, чем значения данных параметров для ОПТЭЗ на основе пленок С8-ВТВТ, приготовленных из растворов соответствующих концентраций. Следует отметить, что в ряду значений  $I_{ON/OFF}$ , характеризующих ОПТЭЗ на основе D2-C11-ВТВТ-С6, выделяется значение  $I_{ON/OFF}$  для Dimer-7,5, которое заметно выше, чем  $I_{ON/OFF}$  для Dimer-10 и Dimer-5.

Для объяснения нелинейной зависимости параметра  $I_{ON/OFF}$  от концентрации раствора D2-C11-ВТВТ-С6 рассмотрим изменение электрических характеристик через 4 дня хранения после нанесения пленки (таблица 4).

**Таблица 4.** Параметры электрических характеристик поверхности для образцов ОПТЭЗ на основе материалов, приготовленных из растворов с разными концентрациями D2-C11-ВТВТ-С6, через 4 дня хранения после нанесения пленки.

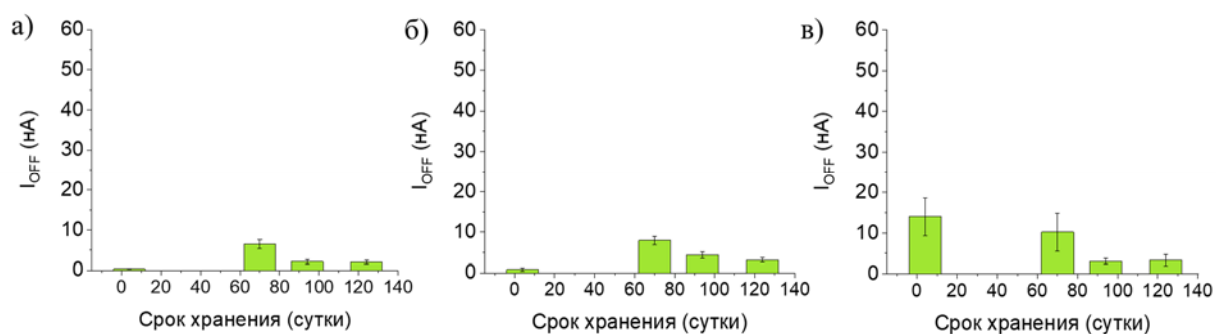
Образец	$\mu_{Lin}C, \mu S V^{-1}$	$I_{OFF}, nA$	$I_{ON/OFF}$
Dimer-10	$0,5 \pm 0,05$	$-0,4 \pm 0,1$	$7500 \pm 2000$
Dimer-7,5	$0,3 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,4$	$3000 \pm 500$
Dimer-5	$0,7 \pm 0,2$	$-14,0 \pm 5$	$300 \pm 100$

Примечание: \* Концентрация исходного раствора D2-C11-ВТВТ-С6 указана числом в обозначении образца (в г/л).

Для образца Dimer-10 резко возрастает соотношение  $I_{ON/OFF}$  как за счет роста передаточной проводимости, так и за счет снижения тока закрытого состояния. Снижение  $I_{OFF}$  при росте  $\mu_{Lin}C$  позволяет предположить, что изменения происходят в повышении дырочной, а не ионной проводимости. Причиной увеличения дырочной проводимости может являться изменение структуры пленки, в ходе которого повышается кристалличность (отжиг при комнатной температуре). Аналогичные закономерности, хотя и в меньшей степени, демонстрирует и

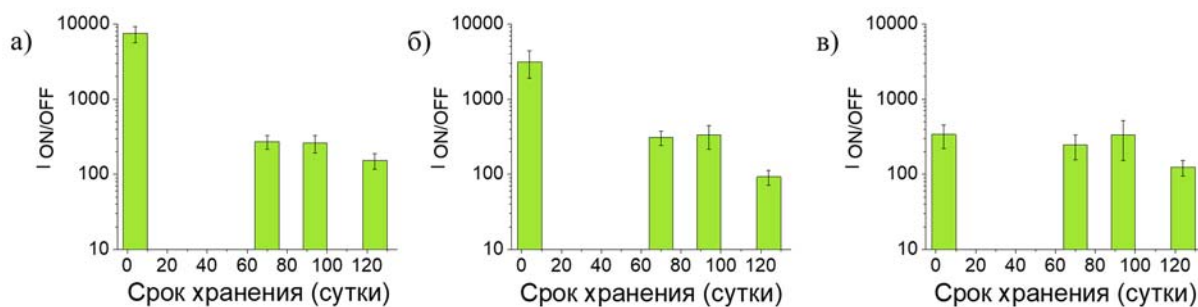
Dimer-7,5, тогда как электрические параметры Dimer-5 изменяются иначе: происходит рост тока закрытого состояния и передаточной проводимости, что указывает на возросшую долю ионной проводимости. Таким образом, изменения электрических характеристик при хранении в течение нескольких дней для образцов Dimer-5 аналогично изменениям, которые демонстрируют образцы на основе С8-ВТВТ, и, вероятно, также связаны с увеличением количества дефектов в пленке. Можно предположить, что для пленок, приготовленных из растворов более высоких концентраций, процесс холодного отжига идет более медленно, поэтому максимальной кристалличности образцы достигают только через несколько дней, а в случае Dimer-5 процесс кристаллизации завершается в процессе постобработки образцов, и затем наблюдается только рост количества дефектов.

Дальнейшее изменение соотношения  $I_{ON/OFF}$  и тока закрытого состояния представлены на рисунках 43 и 44, соответственно. Ток закрытого состояния заметно возрастает для Dimer-10 и Dimer-7,5 после двух месяцев хранения, а в случае Dimer-5 – незначительно снижается (**рисунок 43**). Можно предположить, что в случае Dimer-10 и Dimer-7,5 в течение этого периода процесс холодного отжига завершается, а процесс появления дефектов в пленке становится более выраженным. При этом, поскольку в случае Dimer-5 оба процесса идут быстрее, поэтому увеличение количества дефектов и рост  $I_{OFF}$  хорошо заметны в первые дни хранения, а затем слабо меняются.



**Рисунок 43.** Изменение тока закрытого состояния для образцов, приготовленных из растворов различных концентраций D2-C11-VTVT-C6 в течение 120 дней хранения: а) 10 г/л; б) 7,5 г/л; в) 5 г/л.

Изменение соотношения  $I_{ON/OFF}$  в течение 120 дней приведено на **рисунке 44**. Заметное снижение происходит в течение первых двух месяцев хранения, затем этот процесс замедляется. К окончанию периода измерений (после четырех месяцев хранения)  $I_{ON/OFF}$  остается около  $10^2$  для всех образцов (**таблица 5**). Данное значение в литературе считается приемлемым для работы с ОПТЭЗ [128].



**Рисунок 44.** Изменение соотношения  $I_{ON/OFF}$  для образцов, приготовленных из растворов различных концентраций D2-C11-VTBT-C6 в течение 120 дней хранения: а) 10 г/л; б) 7,5 г/л; в) 5 г/л.

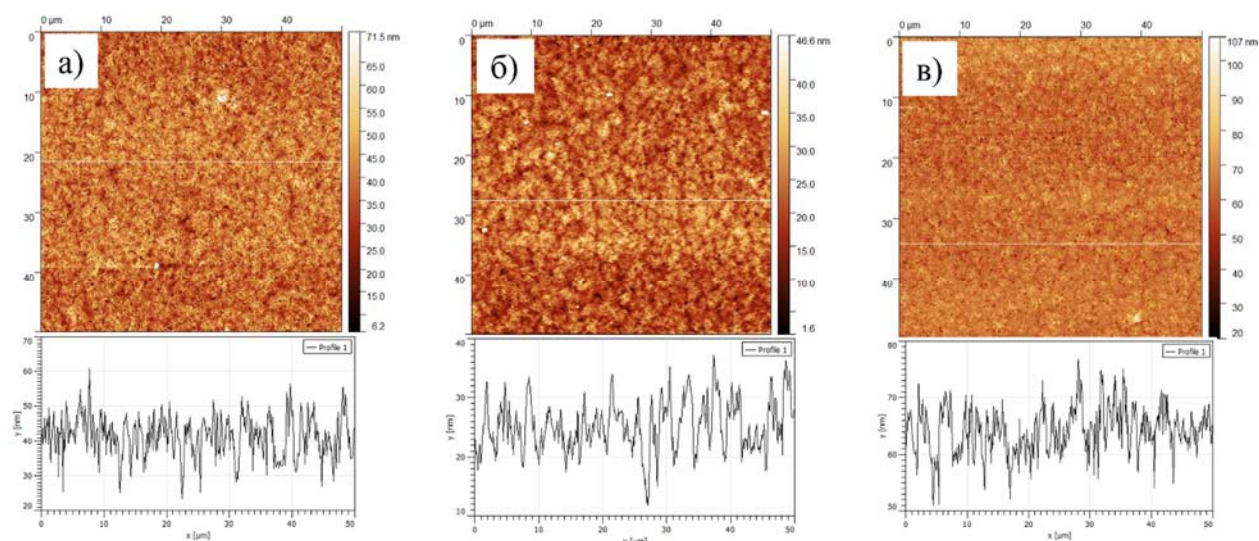
Ток закрытого состояния после 120 дней измерений составлял 2-3 нА (**таблица 5, рисунок 43**), тогда как в рассмотренных ранее устройствах на основе C8-VTBT  $I_{OFF}$  он превышал 10 нА к 40-му дню измерений (**рисунок 40**).

**Таблица 5.** Параметры электрических характеристик и шероховатости пленок поверхности для образцов ОПТЭЗ на основе материалов, приготовленных из растворов с разными концентрациями D2-C11-VTBT-C6, через 4 месяца после нанесения пленки.

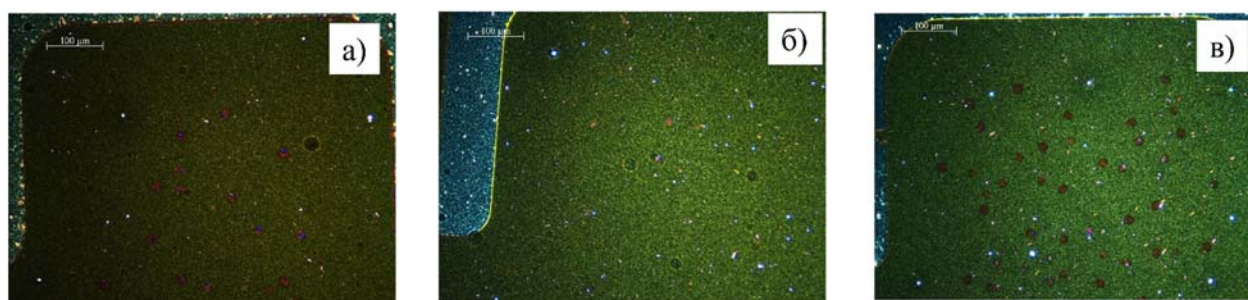
Образец	$\mu_{LinC}$ , $\mu S V^{-1}$	$I_{OFF}$ , нА	$I_{ON/OFF}$	RMS
Dimer-10	$0,2 \pm 0,05$	$2 \pm 0,4$	$150 \pm 40$	7,6
Dimer-7,5	$0,2 \pm 0,1$	$3 \pm 0,5$	$90 \pm 20$	5,7
Dimer-5	$0,1 \pm 0,03$	$3 \pm 1$	$130 \pm 30$	6,1

Примечание: \* Концентрация исходного раствора D2-C11-ВТВТ-С6 указана числом в обозначении образца (в г/л).

Шероховатость по данным АСМ незначительно снизилась для всех образцов (таблица 5), что отличает пленки на основе димера D2-C11-ВТВТ-С6 от пленок на основе С8-ВТВТ и говорит о том, что изменения, происходящие в пленке димера, не вызывают принципиального изменения морфологии пленки. Топология поверхности по данным АСМ и оптической темнопольной микроскопии также мало изменилась (рисунки 45 и 46, соответственно).



**Рисунок 45.** АСМ изображения поверхностей пленок, приготовленных из растворов с различными концентрациями D2-C11-ВТВТ-С6 после 4 месяцев хранения: а) 10 г/л, б) 7,5 г/л, в) 5 г/л.



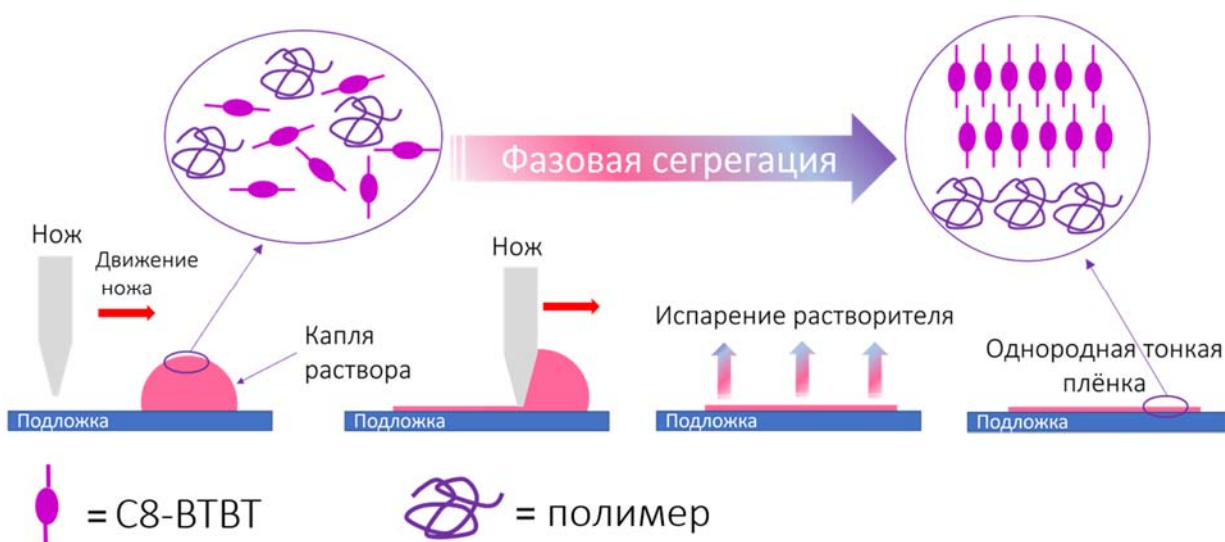
**Рисунок 46.** Оптическое изображение в темном поле пленок, приготовленных из растворов с различными концентрациями D2-C11-ВТВТ-С6 после 4 месяцев хранения: а) 10 г/л, б) 7,5г/мл, в) 5 г/л.



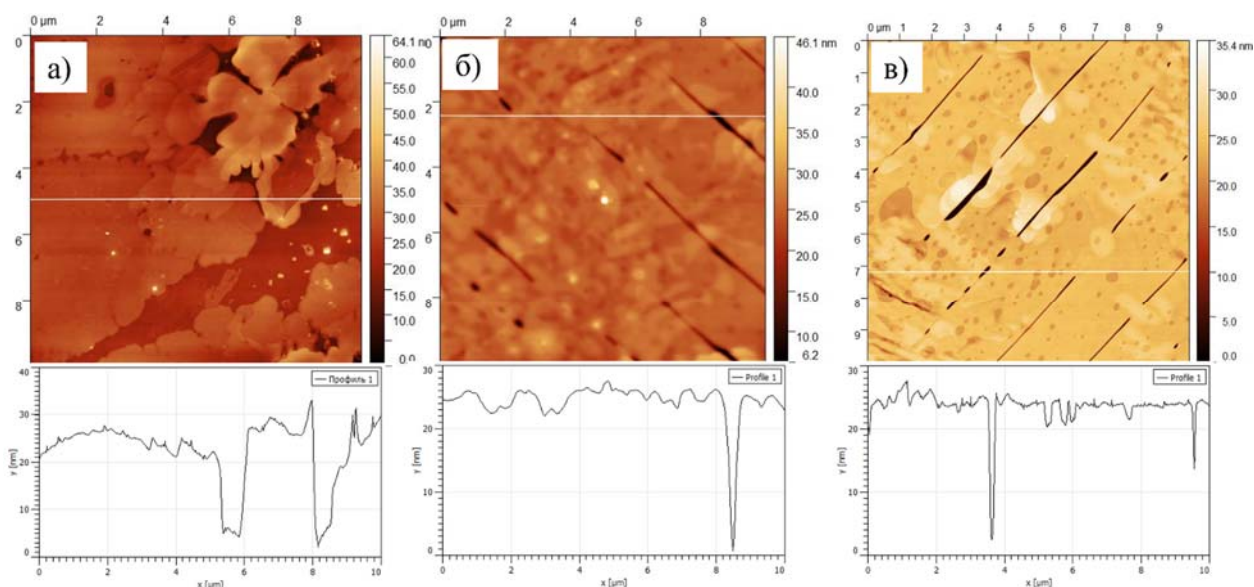
На основании полученных результатов можно утверждать, что применение силоксанового димера D2-C11-ВТВТ-С6 в качестве полупроводникового слоя позволяет использовать ОПТЭЗ в течение 120 дней, что два раза больше, чем максимальное значение, которое было приведено в литературе ранее [93]. В отличие от молекул С8-ВТВТ, молекулы D2-C11-ВТВТ-С6 не склонны к образованию объемных кристаллов при хранении, благодаря чему целостность пленок на основе D2-C11-ВТВТ-С6 сохраняется, а морфология не подвергается значительным изменениям даже при длительном хранении.

### **3.1.3. Полупроводниковые пленки на основе смесей С8-ВТВТ с полимерами**

В главе 1 (Обзор литературы) был рассмотрен один из перспективных подходов к повышению однородности пленки на основе органических полупроводников, который заключается в использовании смеси органического полупроводника и обычного непроводящего полимера. Смесей на основе С8-ВТВТ с различными полимерами ранее применялись для изготовления ОПТ, но не были использованы в качестве полупроводникового материала для ОПТЭЗ. В данном разделе рассмотрено изготовление устройств на основе смеси органического полупроводника С8-ВТВТ и непроводящего полимера, нанесенных методом дозирующего лезвия. Согласно литературным данным [129], при получении пленки из смеси С8-ВТВТ с полимером растворитель постепенно испаряется и происходит фазовая сегрегация (разделение), в результате чего образуется композит, в котором полимер оказывается на границе с подложкой, а полупроводник – в верхнем слое. Последний формирует функциональную поверхность ОПТЭЗ, которая контактирует с электролитом при измерениях. Предполагаемая схема процесса фазового разделения непроводящего полимера и С8-ВТВТ при нанесении методом дозирующего лезвия приведена на **рисунке 47**.



**Рисунок 47.** Схема фазового разделения смеси C8-ВТВТ и полимера при нанесении методом дозирующего лезвия.

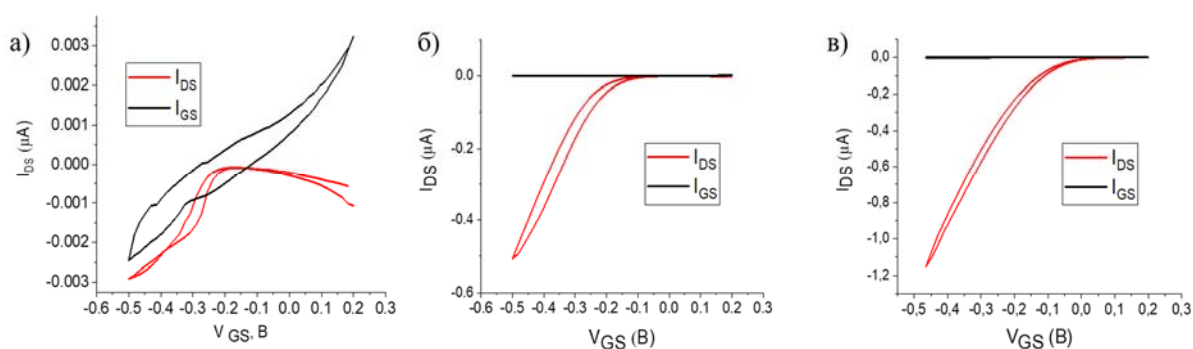


**Рисунок 48.** АСМ изображения пленок, полученных из растворов с соотношениями C8-ВТВТ: полистирол: а) 1,4:1; б) 2,8:1; в) 4:1.

Для оптимизации состава смеси C8-ВТВТ-полимер были исследованы разные соотношения органического полупроводника и полимера [130]. Оптимизацию проводили на смеси C8-ВТВТ-полистирол. Для этого при фиксированной концентрации полистирола (3,6 г/л) варьировали концентрации C8-ВТВТ: 5, 10 и 15 г/л. Таким образом, соотношения C8-ВТВТ: полистирол в растворе составили 1,4:1; 2,8:1 и 4:1. На **рисунке 48** приведены АСМ изображения поверхности полученных пленок, приготовленных из растворов с перечисленными выше соотношениями C8-

ВТВТ: полистирол, на **рисунке 49** – передаточные вольтамперные характеристики ОПТЭЗ, изготовленных на основе таких пленок.

В случае пленок, приготовленных из растворов соотношением С8-ВТВТ: полистирол 1,4:1 не образуется однородной пленки полупроводника, что выражается в наличии незакрытых полупроводником участков полистирола и росте объемных кристаллов С8-ВТВТ (**рисунк 48а**). Вольтамперные характеристики такого устройства отличались высоким током утечки  $I_{GS}$  и низким током в канале транзистора  $I_{DS}$  (максимальные значения  $I_{GS}$  и  $I_{DS}$  составляли 2-3 нА) (**рисунк 49а**).

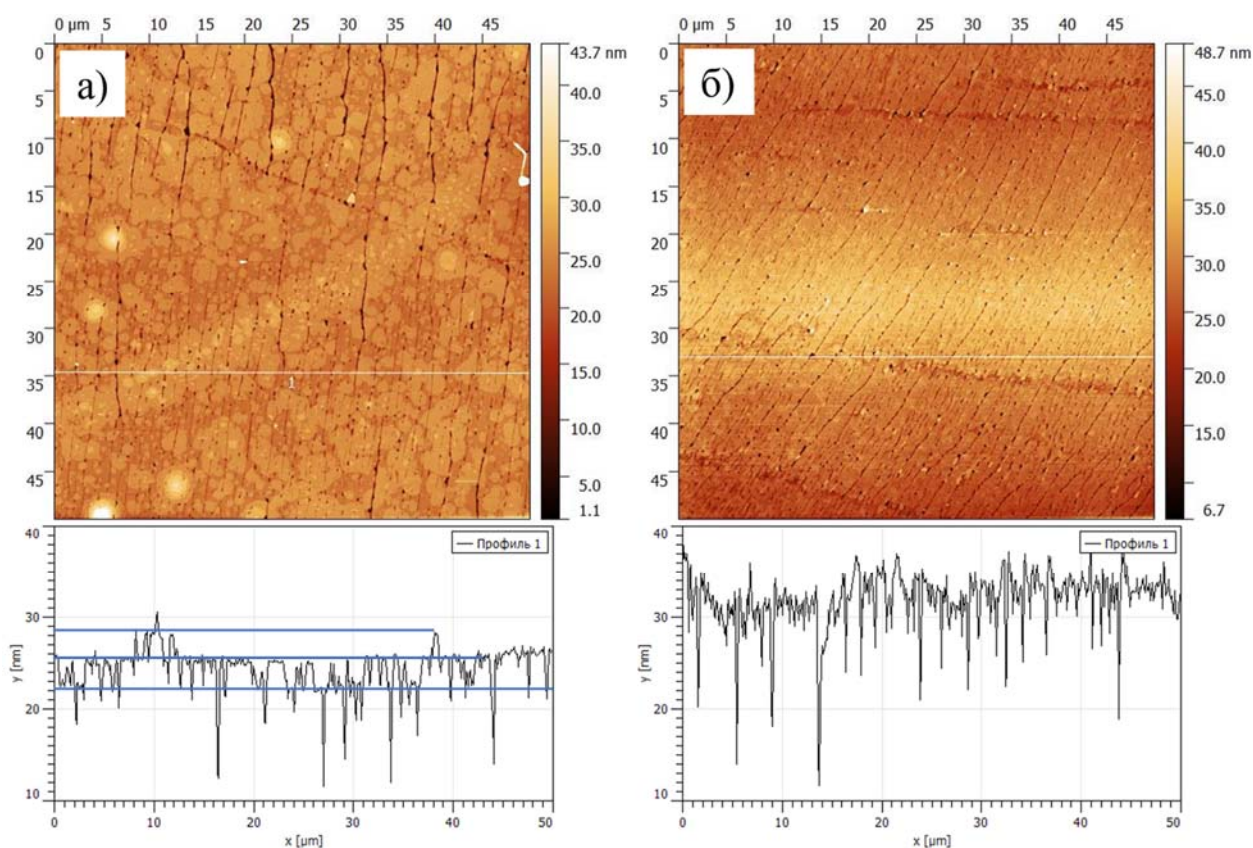


**Рисунок 49.** Передаточные вольтамперные характеристики ОПТЭЗ на основе пленок, полученных из растворов с соотношениями С8-ВТВТ: полистирол: а) 1,4:1; б) 2,8:1; в) 4:1.

В случае соотношения 2,8:1 на поверхности пленки образуются плоские поверхностные кристаллы С8-ВТВТ, разделенные трещинами (**рисунк 48б**). Ток утечки остается в пределах нескольких нА, а ток открытого состояния транзистора повышается до десятых долей микроампера (**рисунк 49б**), при этом среднее значение  $I_{ON/OFF} = 220$ . Для пленок, приготовленных из раствора с соотношением С8-ВТВТ: полистирол 4:1 поверхность представляет собой гладкие плоские кристаллы С8-ВТВТ, при этом можно наблюдать послойное образование кристаллов С8-ВТВТ (**рисунк 48в**). ОПТЭЗ на основе таких пленок продемонстрировали наиболее высокие соотношения  $I_{ON/OFF}$  – среднее значение составило около 7000. Таким образом, оптимальное соотношение С8-ВТВТ: полистирол составило 4:1.

Для оценки универсальности подхода с использованием смеси С8-ВТВТ и полимера были исследованы композиты С8-ВТВТ с полистиролом и ПММА (далее

С8-ВТВТ/PS и С8-ВТВТ/PMMA, соответственно) в качестве полимерной компоненты. В обоих случаях было использовано соотношение С8-ВТВТ: полимер = 4:1. Как в случае С8-ВТВТ/PS, так и в случае С8-ВТВТ/PMMA поверхность полученной пленки является достаточно гладкой: RMS составила 4,6 нм для С8-ВТВТ/PS и 4,5 нм для С8-ВТВТ/PMMA (таблица 6). Это существенно ниже шероховатости образцов чистой пленки С8-ВТВТ, полученной из раствора с той же концентрацией С8-ВТВТ-15 (RMS = 8,8), что говорит о снижении тенденции к 3-мерной (объемной) кристаллизации молекул С8-ВТВТ и повышении вероятности процесса образования 2-мерных (поверхностных) кристаллов при получении пленок в присутствии полимеров.

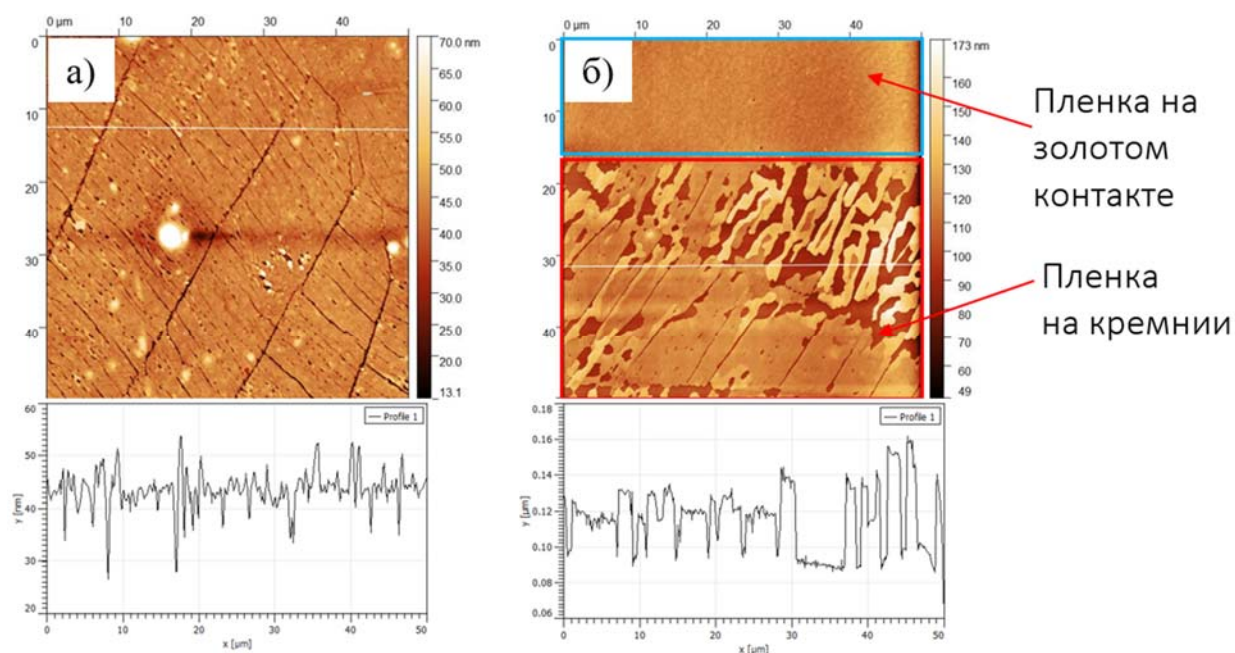


**Рисунок 50.** АСМ изображения поверхностей (вверху – топология, внизу – профиль) полупроводниковых пленок композита: а) С8-ВТВТ с полистиролом 4:1 и б) С8-ВТВТ с ПММА 4:1. Синими линиями отмечены приблизительные уровни слоев полупроводника С8-ВТВТ, образующихся при кристаллизации в смеси с полистиролом.

Отличие между двумя типами пленок проявляется в том, что послойный рост кристаллов, который характерен для С8-ВТВТ/PS (**рисунок 50а**) не наблюдается для С8-ВТВТ/PMMA (**рисунок 50б**), что говорит о большей упорядоченности кристаллов С8-ВТВТ, образующихся в смеси с полистиролом, чем в смеси с PMMA. Электрические характеристики полученных устройств значительно отличаются по величине удельной передаточной проводимости (таблица 6): для С8-ВТВТ/PS величина  $\mu_{Lin}C$  была на порядок выше, чем в случае С8-ВТВТ/PMMA. Ток закрытого состояния был несколько ниже для С8-ВТВТ/PMMA. Соотношение  $I_{ON/OFF}$ , которое является важным параметром ОПТЭЗ для применения в качестве сенсора, было значительно выше в случае смеси С8-ВТВТ/PS, поэтому дальнейшие исследования проводили, используя данный материал.

**Таблица 6.** Параметры электрических характеристик для ОПТЭЗ на основе смеси С8-ВТВТ с полистиролом, смеси С8-ВТВТ с PMMA и С8-ВТВТ-15 без полимера.

Полимер	$\mu_{Lin}C, \mu S V^{-1}$	$I_{OFF}, nA$	$I_{ON/OFF}$	RMS
Полистирол	$0,20 \pm 0,10$	$-0,8 \pm 0,7$	$7000 \pm 5000$	4,6
PMMA	$0,02 \pm 0,01$	$-0,1 \pm 0,03$	$1100 \pm 800$	4,5
С8-ВТВТ-15 (без полимера)	$0,5 \pm 0,05$	$-0,8 \pm 0,1$	$3100 \pm 600$	8,8



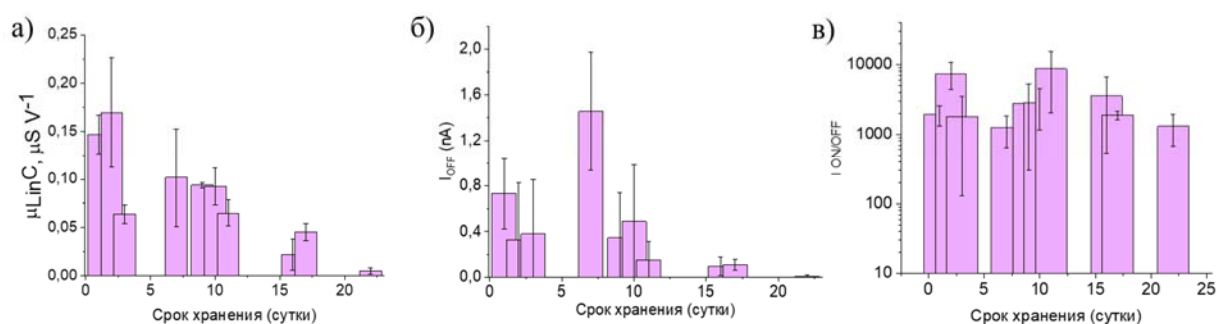
**Рисунок 51.** АСМ изображения (топология – сверху, профиль – внизу) поверхности пленки композита С8-ВТВТ/PS: а) после изготовления и б) после 8 месяцев хранения.

Для оценки долговременной стабильности ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ/PS было проведено сравнение морфологии и электрических характеристик полученных образцов до и после 8 месяцев хранения. При этом образцы хранились в эксикаторе при пониженном давлении. Данные АСМ показывают, что при хранении происходит агрегация кристаллов, схожая с ростом объемных кристаллов в пленке С8-ВТВТ без полистирола (**рисунок 51**), однако этот процесс происходит значительно медленнее. При этом на поверхности золотого контакта агрегация не наблюдалась. Измерение электрических характеристик того же образца показало, что при хранении в течение 8 месяцев (таблица 7) происходило значительное снижение удельной передаточной проводимости, и, вследствие этого, снижение соотношения токов  $I_{ON/OFF}$ . Однако, в отличие от ОПТЭЗ на основе пленок С8-ВТВТ без полистирола, не происходило возрастания тока  $I_{OFF}$ . Это может быть связано с тем, что подложка и частично контакты стока и истока закрыты тонким слоем полистирола, который препятствует контакту с ионами электролита. Стоит отметить, что, несмотря на значительное снижение электрических характеристик, спустя 8 месяцев хранения устройство проявляло полевой эффект, что подтверждает перспективность подхода

использования смесь С8-ВТВТ-полистирол для изготовления стабильных при хранении ОПТЭЗ.

Таблица 7. Электрические характеристики ОПТЭЗ на основе композита С8-ВТВТ/PS до и после 8 месяцев хранения.

Полимер	$V_{th}$ , V	$\mu_{LinC}$ , $\mu S V^{-1}$	$I_{OFF}$ , нА	$I_{ON/OFF}$
После изготовления	0,03	0,23	2,3	7400
После 8 месяцев хранения	0,12	0,007	1,9	60



**Рисунок 52.** Изменение параметров электрических характеристик ОПТЭЗ на основе композита С8-ВТВТ/PS: а) удельной передаточной проводимости  $\mu_{LinC}$ ; б) тока закрытого состояния  $I_{OFF}$ ; в) соотношения  $I_{ON/OFF}$ .

Дополнительно была проведена оценка влияния частых измерений электрических характеристик на работу ОПТЭЗ. Для этого измерения проводили 1 раз в несколько дней (всего было проведено 10 измерений в течение 22 дней). В промежутке между измерениями образцы, как и в предыдущих экспериментах по оценке стабильности, хранились «на полке» в помещении без специальных мер защиты. На **рисунке 52** показано изменение электрических характеристик ОПТЭЗ на основе композита С8-ВТВТ/PS в течение 22 дней. При этом удельная передаточная проводимость значительно снижалась, что может быть связано с влиянием воздействия приложенного напряжения (bias stress effect) (**рисунке 52а**).

Однако ток  $I_{OFF}$  также значительно снижался при хранении (**рисунок 52б**), что принципиально отличает образцы C8-BTBT/PS от ОПТЭЗ на основе C8-BTBT без полистирола. Благодаря снижению тока закрытого состояния, соотношение  $I_{ON/OFF}$ , несмотря на значительные колебания в течение измерений, остается на уровне, соответствующем началу измерений – порядка  $10^3$  (**рисунок 52в**).

Таким образом, метод изготовления полупроводникового слоя для ОПТЭЗ на основе композита C8-BTBT с полистиролом позволяет создавать эффективные транзисторы: среднее значение  $I_{ON/OFF}$ , которое составило 7000 и было получено на линейных контактах с  $W/L = 33$ , является чрезвычайно высоким для ОПТЭЗ и наиболее высоким для всех рассмотренных в данной работе типов полупроводниковых материалов. Также пленки композита C8-BTBT/PS обладали повышенной стабильностью при хранении по сравнению с пленками C8-BTBT без полистирола. Поэтому полупроводниковый композитный материал C8-BTBT/PS был выбран для последующих сенсорных измерений как наиболее перспективный.

### **3.2. Влияние кислотности электролита на характеристики ОПТЭЗ<sup>4</sup>**

#### **3.2.1. Отклик ОПТЭЗ на основе C8-BTBT/PS на изменение pH электролита**

Данный раздел посвящен исследованию влияния кислотности раствора на электрические свойства ОПТЭЗ на основе композита C8-BTBT с полистиролом, определению параметров ОПТЭЗ, демонстрирующих наибольший отклик на изменение pH раствора, что позволяет определить области применения данного типа устройств. Полученные данные позволили сделать предположение о возможном механизме взаимодействия полупроводникового слоя 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-b]бензотиофена с ионами  $H^+$ .

---

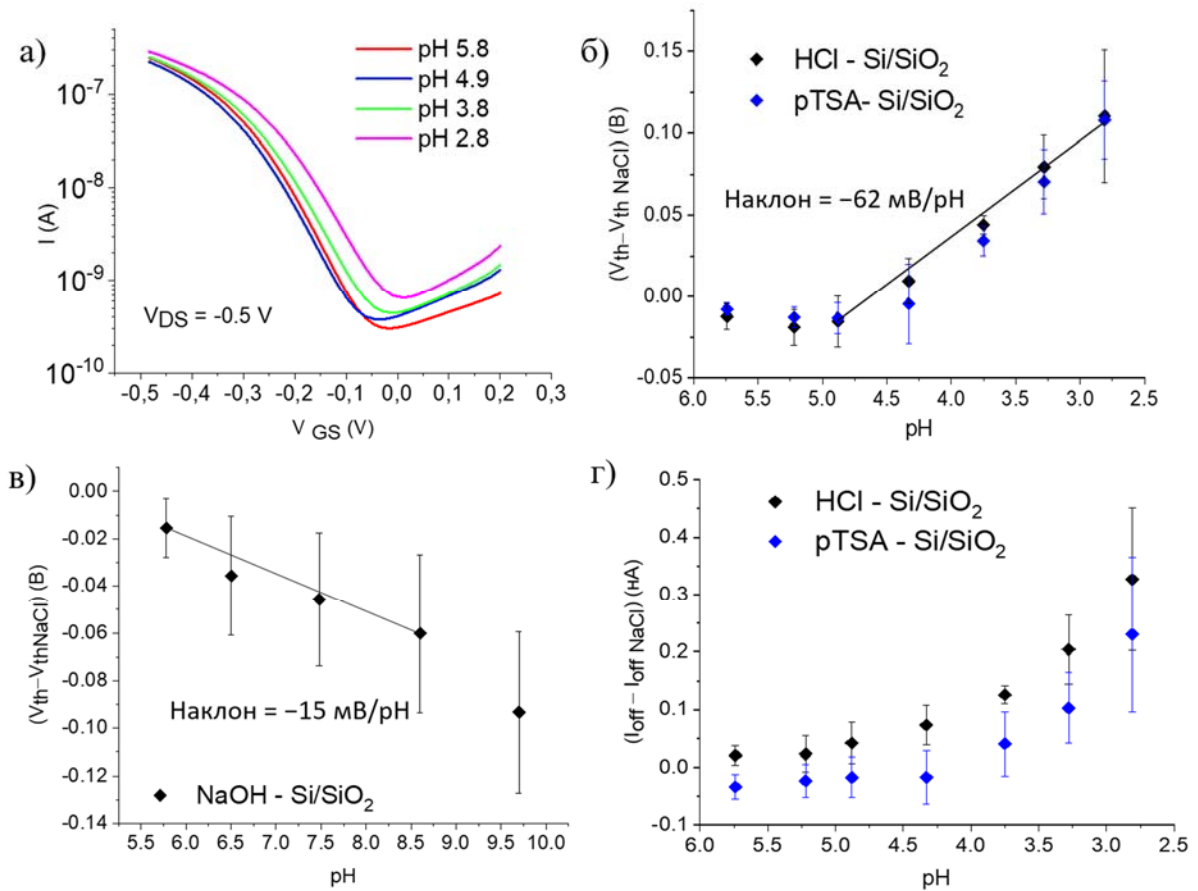
<sup>4</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [66] Shaposhnik P.A., Poimanova E.Y., Abramov A.A., Trul A.A., Anisimov D.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A. / Applying of C8-BTBT-Based EGOFETs at Different pH Values of the Electrolyte // Chemosensors. – 2023. – V. 11. – № 74.



На **рисунке 53а** приведены передаточные вольтамперные характеристики ОПТЭЗ в растворах разной кислотности (от  $\text{pH} = 5,8$  до  $\text{pH} = 2,8$ ), получаемых добавлением растворов  $\text{HCl}$  к  $0,1 \text{ M NaCl}$  в резервуаре (более подробно методика эксперимента описана в экспериментальной части). Рассмотрим изменение одного из ключевых параметров электрических характеристик, который часто используют в качестве параметра отклика – порогового напряжения. При снижении  $\text{pH}$  раствора в интервале  $\text{pH}$  от  $5,8$  до  $4,9$  пороговое напряжение ( $V_{\text{th}}$ ) сначала немного понижалось, демонстрируя изменение, характерное для деградации, но при дальнейшем снижении  $\text{pH}$  от  $4,9$  до  $2,8$   $V_{\text{th}}$  сдвигалось в сторону положительных значений (**рисунок 53б**, черные точки). Последний эффект противоположен эффекту, вызываемому деградацией устройства, что подтверждает предположение, что сдвиг  $V_{\text{th}}$  в диапазоне от  $4,9$  до  $2,8$  связан именно с добавлением кислоты в систему. В качестве параметра, характеризующего чувствительность ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ к изменению кислотности, был выбран наклон линейной аппроксимации зависимости  $V_{\text{th}}$  от  $\text{pH}$  (**рисунок 53б**). Средняя чувствительность (усреднение проводили для пяти экспериментов, проведенных на пяти различных устройствах) составила  $-62 \pm 13 \text{ мВ/рН}$ .

Сравним полученную чувствительность с чувствительностью сенсоров на основе полевых транзисторов, описанных в литературе. Эталонном для сенсоров этого типа является классический ион-селективный полевой транзистор (ИСПТ) со слоем оксида кремния в качестве материала затвора, который также является  $\text{pH}$ -чувствительным слоем. Идеальная чувствительность ИСПТ определяется уравнением Нернста в соответствии с моделью Бергвельда и предсказывает чувствительность  $59,5 \text{ мВ/рН}$ , который называют нернстовским пределом чувствительности для сенсоров на основе полевых транзисторов [72,131–133]. Таким образом, в данном диапазоне ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ может быть использован для оценки  $\text{pH}$  раствора. Для того, чтобы подтвердить, что описанные выше закономерности являются универсальными для разных типов кислот, были проведены эксперименты, используя аналогичную методику, но с *p*-толуолсульфоновой кислотой (*p*-TSA) вместо соляной кислоты. Выбор *p*TSA был обусловлен тем, что толуолсульфонат-анион значительно отличается от хлорид-иона по размеру и распределению заряда. Полученные данные подтвердили тезис о

том, что изменение порогового напряжения связано именно с добавлением протонов, поскольку пороговое напряжение изменялось так же, как и в случае добавления HCl (рисунок 53б, синие точки).



**Рисунок 53.** а) Типичные изменения передаточных характеристик ОПТЭЗ при добавлении HCl; б) рН-зависимость порогового напряжения при добавлении HCl (черные точки) и рTSA (синие точки); в) рН-зависимость порогового напряжения при добавлении NaOH; г) рН-зависимость тока закрытого состояния при добавлении HCl (черные точки) и рTSA (синие точки).

В случае основных значений рН, которые получали, добавляя раствор NaOH к 0,1 М NaCl,  $V_{th}$  смещается в сторону отрицательных напряжений (рисунок 53в). Однако, поскольку влияние деградации и добавления NaOH на пороговое напряжение является сонаправленным, разделить эти два эффекта не представляется возможным. Средний наклон зависимости  $V_{th}$  от рН в диапазоне рН от 5,8 до 8,6 составляет  $15 \pm 9$  мВ, что значительно меньше, чем наклон зависимости  $V_{th}$  от рН (т.е. рН-чувствительность) в кислой области рН. Более заметный сдвиг в диапазоне рН

от 8,6 до 9,7 может быть вызван частичным отслоением пленки органического полупроводника. Таким образом, устройства ОПТЭЗ на основе композита С8-ВТВТ/PS подходят для биосенсорных приложений только в слабокислых или слабощелочных растворах (от рН = 8,6 до рН = 4,9) или в качестве рН-сенсоров – в кислых растворах в диапазоне рН = 4,9 – 2,8.

Еще один параметр, который необходимо принять во внимание при рассмотрении влияния изменения рН на электрические характеристики ОПТЭЗ – это ток закрытого состояния ( $I_{OFF}$ ) (рисунок 53г). Данный параметр при добавлении кислоты демонстрировал ту же тенденцию, что и пороговое напряжение: при снижении рН от 4,9 до 2,8 наблюдалось возрастание тока закрытого состояния примерно в три раза с зависимостью от рН, близкой к линейной. Сходство вида зависимостей  $V_{th}$  и  $I_{OFF}$  указывает на общие причины изменения данных параметров.

Таким образом, ОПТЭЗ на основе композита С8-ВТВТ с полистиролом может иметь различное применение в зависимости от области рН электролита: в области рН от 2,8 до 4,9 устройства демонстрируют отклик по пороговому напряжению с чувствительностью, близкой к нернстовскому пределу чувствительности, характерной для сенсоров ИСПТ-типа. С другой стороны, в области от 4,9 до 8,6 рН ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ/PS демонстрирует низкую чувствительность к изменению рН, что позволяет использовать данный тип устройств для последующего биомодифицирования и применения в качестве платформы для создания биосенсоров.

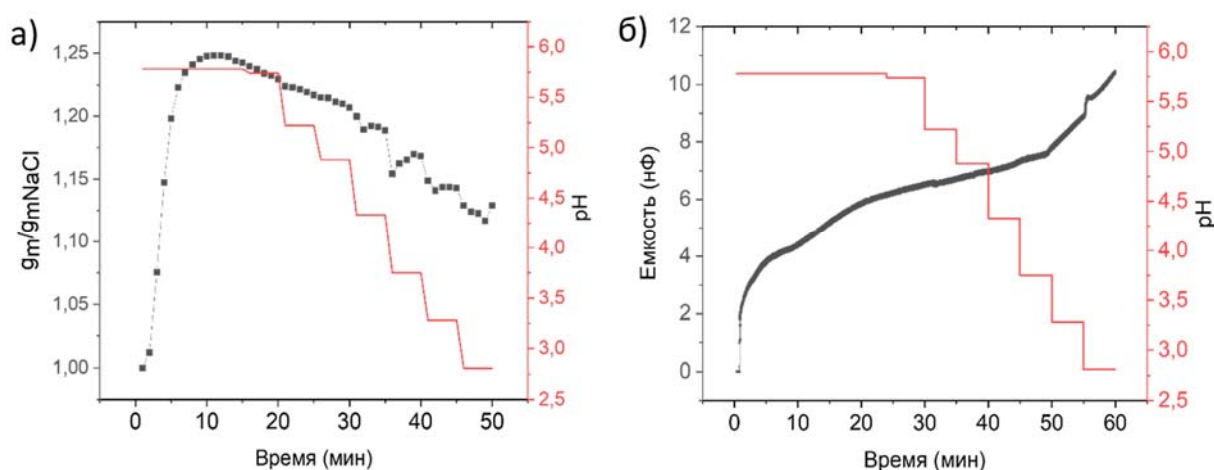
### **3.2.2. Механизм взаимодействия протонов с полупроводниковым материалом С8-ВТВТ/PS**

Для изучения механизма взаимодействия ионов  $H^+$  с С8-ВТВТ, необходимо дополнительно рассмотреть еще один параметр, характеризующий электрические свойства ОПТЭЗ – подвижность носителей зарядов в насыщенном режиме  $\mu_{sat}$ . Согласно уравнению Шокли (1),  $\mu_{sat}$  пропорциональна отношению квадрата передаточной проводимости  $g_m$  к удельной емкости конденсатора  $C_i$ , образуемого ДЭС на границах полупроводник – электролит и электролит – затвор [134]:

$$\mu_{\text{Sat}} = \frac{2L g_m^2}{W C_i} \quad (14)$$

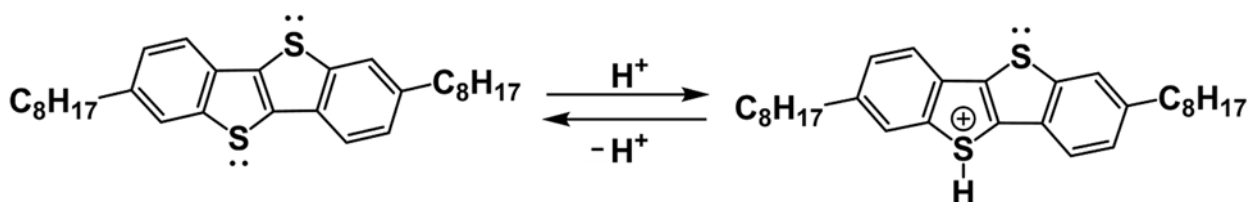
где  $\mu_{\text{Sat}}$  – подвижность носителей заряда в линейном режиме,  $W$  – ширина,  $L$  – длина канала транзистора.

Однако, поскольку прямое измерение удельной емкости  $C_i$  в ОПТЭЗ является достаточно непростой задачей [41], можно оценить изменение подвижности, оценивая передаточную проводимость  $g_m$  из электрических характеристик и измеряя общую емкость  $C_t$  (между электродами затвора и стока) при измерении иммитанса. При добавлении HCl наблюдалось небольшое снижение передаточной проводимости (около 15%) во всем диапазоне изменения pH (рисунок 54а). Аналогичная зависимость передаточной проводимости наблюдалась при деградации устройства, и можно считать, что pH-зависимость  $g_m$  незначительна. В то же время, при измерении иммитанса во время добавления кислоты емкость  $C_t$  росла (рисунок 54б), что подтверждает предположение, что снижение  $g_m$  связано именно со снижением подвижности носителей заряда. Таким образом, контакт органического полупроводника с протонами не улучшает подвижность носителей заряда. Это означает, что в процессе допирования С8-ВТВТ протонами не происходит залечивания поверхностных ловушек носителей заряда, количество которых влияет на подвижность носителей заряда [135].



**Рисунок 54.** Зависимости от времени для а) передаточной проводимости; б) емкости между электродами затвора и стока при добавлении HCl через каждые 5 минут.

Рассмотрим возможный механизм возникновения отклика данного устройства на изменение рН. Как известно из литературы, одним из наиболее вероятных механизмов возникновения сенсорного отклика в органических полевых транзисторах является внесение дополнительных зарядов либо ловушек зарядов молекулам аналита, что обычно рассматривают как химическое допирование полупроводника. Например, авторы [109] объясняют положительный сдвиг порогового напряжения в газовых сенсорах на основе ОПТ тем, что полярные газы – такие как оксид азота, способны химически допировать органический полупроводник. Можно предположить, что положительный сдвиг порогового напряжения ОПТЭЗ в кислых средах также связан с химическим допированием органического полупроводника С8-ВТВТ протонами. Ранее было показано, что обработка раствором йода полупроводникового слоя на основе композита С8-ВТВТ с полистиролом способна снижать плотность интерфейсных ловушек носителей заряда, что проявляется в положительном сдвиге порогового напряжения, повышении подвижности носителей заряда и не влияет на ток закрытого состояния [136]. Однако протоны являются более слабыми окислителями, чем йод, поэтому их способность отнимать электроны у такого химически стабильного полупроводника, как С8-ВТВТ, вызывает сомнения. С другой стороны, протон может присоединиться к свободной электронной паре одного из атомов серы в составе С8-ВТВТ, что приводит к образованию положительного заряда в молекуле органического полупроводника, т.е. к допированию (**рисунок 55**). Такие протоны могут «залечивать» ловушки носителей заряда. Сдвиг порогового напряжения обычно связывают с глубокими ловушками носителей заряда [137], поэтому можно предположить, что в данном случае происходит «залечивание» ловушек именно этого типа.

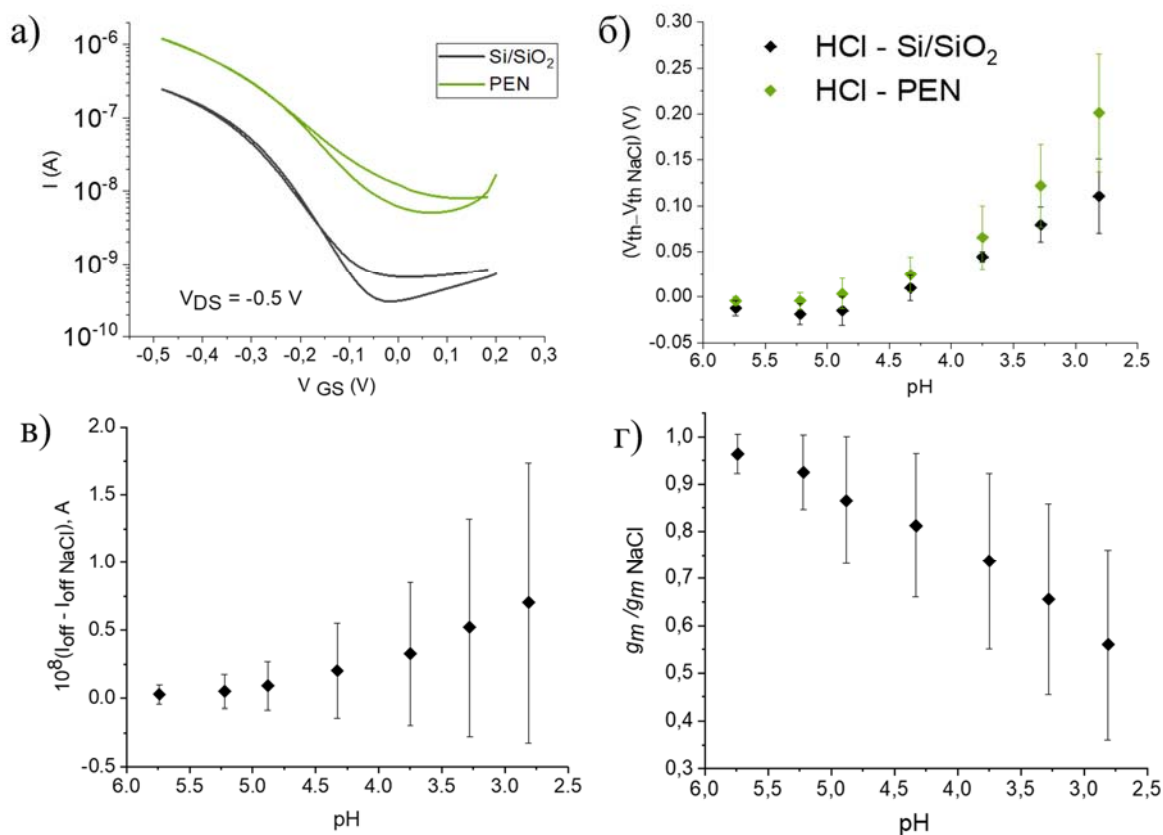


**Рисунок 55.** Схема предполагаемого механизма допирования C8-BTBT протонами в кислых средах водных растворов.

### 3.2.3. Влияние материала подложки на отклик устройства

В предыдущих работах неоднократно упоминалась возможность влияния материала подложки ОПТЭЗ на появление отклика устройства на изменение pH [42,44]. Было показано, что молекулы электролита могут проникать через тонкий слой органического полупроводника и заряжать кварцевую подложку, которая действует как второй электрод затвора, что влияет на электрические характеристики устройства при варьировании pH [27]. Поскольку описанные выше эксперименты были выполнены в данной работе с использованием пластин допированного кремния, поверхность которых покрыта его оксидом, необходимо было проверить предположение о возможном влиянии материала подложки на отклик устройства. Для этого эксперимент с добавлением HCl к 0,1 М NaCl был повторен с использованием образцов, изготовленных на полимерной подложке, в качестве которой был выбран полиэтиленафталят (ПЭН), который часто используется при изготовлении устройств гибкой органической электроники. Передаточные характеристики образцов, изготовленных на ПЭН, были близки к аналогичным образцам на Si/SiO<sub>2</sub> по соотношению токов I<sub>ON/OFF</sub> и пороговому напряжению, но при

этом отличались более высокими значениям тока как в открытом, так и закрытом состоянии (**рисунок 56а**).



**Рисунок 56.** а) Типичные передаточные характеристики ОПТЭЗ, измеренных в 0,1 М NaCl при pH = 5,8 для устройств, изготовленных на подложках из Si/SiO<sub>2</sub> (черная кривая) и из ПЭН (зеленая кривая); Зависимость от pH: б) сдвига порогового напряжения во время добавления HCl для устройств, изготовленных на ПЭН (зеленые точки) и Si/SiO<sub>2</sub> (черные точки); в) тока закрытого состояния и г) передаточной проводимости в насыщенном режиме для устройств, изготовленных на ПЭН.

Было показано, что pH-зависимости порогового напряжения (**рисунок 56б**, зеленые точки), тока закрытого состояния (**рисунок 56в**) и передаточной проводимости (**рисунок 56г**) для образцов, изготовленных на ПЭН, имеют те же закономерности, что и в случае образцов, изготовленных на Si/SiO<sub>2</sub>. Эти результаты подтверждают, что описанные в разделе 3.2.2. эффекты связаны не со

взаимодействием протонов с материалом подложки, а вызваны допированием C8-BTVT.

### **3.3. Биофункционализация поверхности разработанного органического полупроводникового материала для применения в биосенсорике <sup>5</sup>**

Необходимым этапом создания биосенсоров на основе ОПТЭЗ является биофункционализация поверхности полупроводника или электрода затвора, как было рассмотрено в п. 1.5. Обзора литературы. В данной работе был выбран вариант с использованием биофункционализации полупроводникового слоя, поскольку данный подход в перспективе позволит осуществить размещение нескольких типов биораспознающих элементов на одной подложке небольшого размера.

Для создания биорецепторного слоя было предложено два подхода. В обоих случаях основная идея заключалась в нанесении на поверхность органического полупроводника слоя биотин-содержащих молекул. После этого на поверхности можно закрепить слой белка стрептавидина с помощью биотин-стрептавидинового взаимодействия с высокой константой связывания [138]. Благодаря наличию четырех сайтов связывания у стрептавидина возможно дальнейшее закрепление биотинилированных белков или антител, которые являются распознающими элементами для различных биомолекул и других биологических частиц (вирусов, грибков, клеток). Таким образом, нанесение на поверхность органического полупроводника стрептавидина, закрепленного с помощью слоя биотин-

---

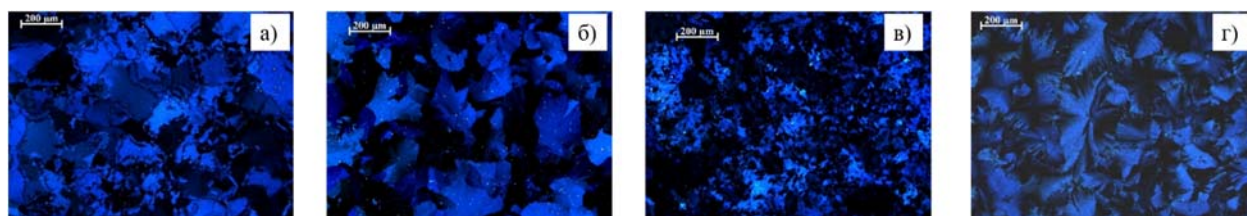
<sup>5</sup> При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: [126] Poimanova E.Yu, Shaposhnik P.A, Anisimov D.S, Zavyalova E.G, Trul A.A, Skorotetcky M.S., Borshchev O.V., Vinnitskiy D.Z., Polinskaya M.S., Krylov V.B., Nifantiev N.E., Agina E.V., Ponomarenko S.A. / Biorecognition Layer Based On Biotin-Containing [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Derivative for Biosensing by Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2022. – V.14. – P.16462–16476.



содержащих молекул, открывает широкие возможности для его последующей функционализации различными биораспознающими элементами, в том числе на одной подложке.

### 3.3.1. Биофункционализация поверхности органического полупроводника с помощью методов клик-химии

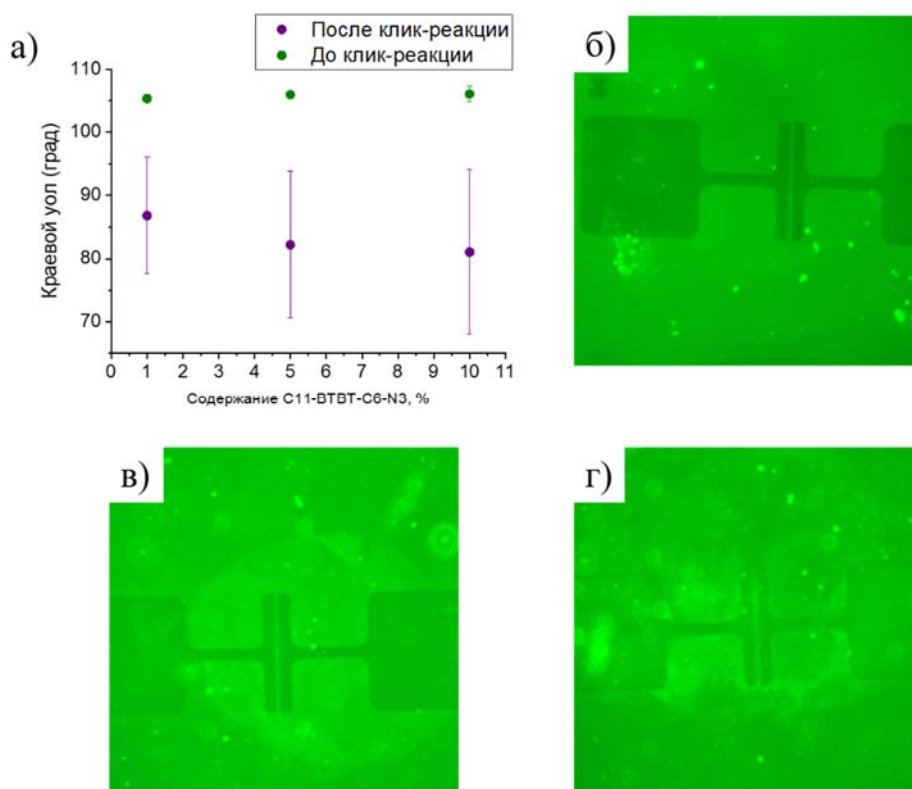
Первый подход к созданию биорецепторного слоя заключался в использовании в качестве полупроводникового слоя композита из полистирола, С8-ВТВТ и специально синтезированного производного ВТВТ, содержащего азидную группу – С11-ВТВТ-С6-Н3. Для подбора оптимального состава композита были исследованы различные соотношения С8-ВТВТ и С11-ВТВТ-С6-Н3 смеси с полистиролом: 1, 5, 10, 50 и 100 % С11-ВТВТ-С6-Н3 от общей массы органического полупроводника, которая, в свою очередь, составляла 80% от общей массы смеси. Показано, что замена части С8-ВТВТ на С11-ВТВТ-С6-Н3 в композите С8-ВТВТ/PS ранее оптимизированного состава и способа нанесения (см. п. 3.1.3 диссертации) не препятствует кристаллизации ВТВТ и не ухудшает пленкообразующие характеристики композита (**Рисунок 57**).



**Рисунок 57.** Оптические изображения в скрещенных поляроидах пленок композита С8-ВТВТ и С11-ВТВТ-С6-Н3 с полистиролом с различным содержанием С11-ВТВТ-С6-Н3 в исходной смеси: а) 1%; б) 10 %; в) 50%; г) 100% от общей массы органического полупроводника.

Для присоединения биотина к поверхности функционализированного композита, был использован метод клик-реакции между азидной группой молекул С11-ВТВТ-С6-Н3, находящихся на поверхности пленки, и специально синтезированной молекулы, содержащей биотиновый фрагмент и тройную связь (biotin-3C) (**Рисунок 30д**). Клик-реакцию проводили в водном растворе с добавлением смеси сульфата меди (II) с аскорбиновой кислотой в качестве

катализатора в течение 2-х часов. При этом были использованы пленки с содержанием 1, 5 и 10% С11-ВТВТ-С6-Н3. Прохождение реакции было качественно подтверждено по изменению гидрофильности пленки полупроводника, которую оценивали с помощью метода краевого угла смачивания воды: до клик-реакции краевой угол для всех пленок составлял 105-106°, а после клик-реакции краевой угол снижался на 20-25° (**Рисунок 54а**). Полученные значения краевых углов после модификации характеризовались широким распределением, что указывает на то, что биотиновые фрагменты неравномерно распределены по поверхности устройства. Для того, чтобы оценить распределение биотина по поверхности, использовали метод флуоресцентной микроскопии. В качестве флуоресцентной метки применяли конъюгированный со стрептавидином флуоресцеин изоцианат (FITC-SAv), что позволило определить наличие биотина и его распределение на поверхности. Микрофотографии, полученные для пленок образцов 1% С11-ВТВТ-С6-Н3 (**Рисунок 54б**), 5% С11-ВТВТ-С6-Н3 (**Рисунок 54в**), 10% С11-ВТВТ-С6-Н3 (**Рисунок 54г**) показали, что биотин присутствует на поверхности пленки, однако распределен неравномерно.



**Рисунок 58.** а) Зависимость краевого угла смачивания воды от содержания С11-ВТВТ-С6-Н3 в исходной смеси до и после клик-реакции; микрофотографии

флуоресцентной микроскопии образцов, содержащих: б) 1% C11-ВТВТ-С6-Н3; в) 5% C11-ВТВТ-С6-Н3; г) 10% C11-ВТВТ-С6-Н3 от общей массы полупроводника.

Сравнение вольтамперных характеристик ОПТЭЗ показывает (таблица 8), что клик-реакция приводит к ухудшению электрических характеристик и снижению соотношения  $I_{ON/OFF}$ .

**Таблица 8.** Параметры электрических характеристик для образцов ОПТЭЗ на основе пленок с различным содержанием C11-ВТВТ-С6-Н3 в композите С8-ВТВТ/PS до и после клик-реакции.

Образец	$V_{th}$ , V	$I_{OFF}$ , нА	$I_{ON/OFF}$
1% C11-ВТВТ-С6-Н3 до клик-реакции	0,09±0,1	-6±2	40±10
1% C11-ВТВТ-С6-Н3 после клик-реакции	-0,13±0,04	-0,5±0,3	40±10
5% C11-ВТВТ-С6-Н3 до клик-реакции	-0,09±0,07	-0,3±0,2	800±400
5% C11-ВТВТ-С6-Н3 после клик-реакции	-0,04±0,04	-1,7±0,7	21±6
10% C11-ВТВТ-С6-Н3 до клик-реакции	-0,01±0,05	-1±0.3	160±30
10% C11-ВТВТ-С6-Н3 после клик-реакции	-0,09±0,06	-0,5±0,1	33±6

Таким образом, подход с использованием смеси С8-ВТВТ и азидного производного ВТВТ, C11-ВТВТ-С6-Н3, в композите с полистиролом позволяет создавать работающие транзисторы, однако проведение клик-реакции снижает электрические характеристики ОПТЭЗ, а распределение биотина по поверхности пленки оказалось неравномерным. Поэтому в дальнейшем для создания

биорецепторного слоя был использован второй подход, с использованием метода Ленгмюра-Шеффера.

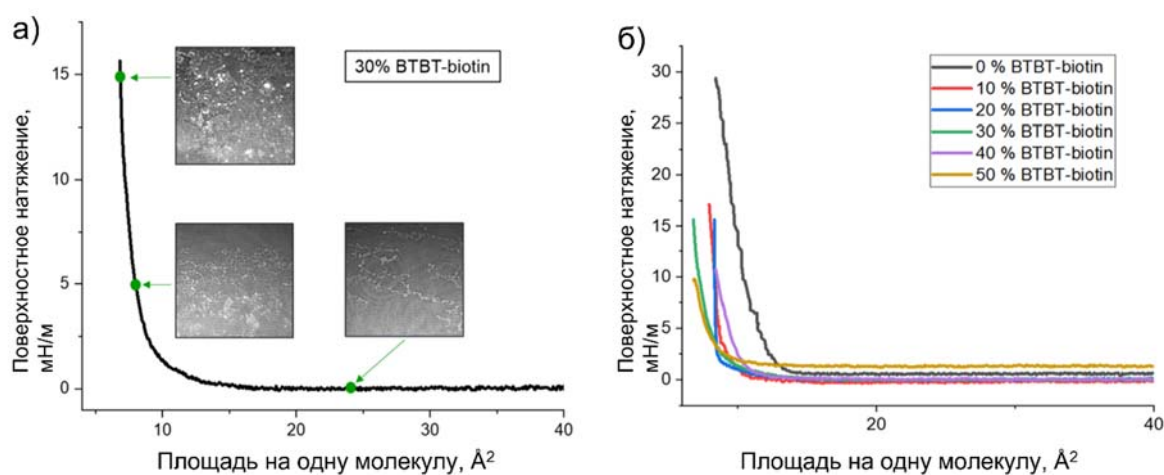
### 3.3.2. Нанесение биорецепторного слоя методом Ленгмюра-Шеффера

Для нанесения биорецепторного слоя на поверхность разработанного органического полупроводникового композита C8-ВТВТ/PS был выбран метод Ленгмюра-Шеффера, изученный ранее для создания монослоев силоксановых димеров на основе ВТВТ для использования в качестве газовых сенсоров [3]. Однако в данной работе, в отличие от более ранних, для получения заданных свойств была использована смесь ВТВТ-содержащих молекул: функционализированное биотином производное ВТВТ-биотин и силоксановый димер D2-C7-ВТВТ-C6. Молекула ВТВТ-biotin была необходима для обеспечения сайтов связывания со стрептавидином, а с силоксановый димер D2-C7-ВТВТ-C6 был использован для формирования однородной монослойной пленки на поверхности воды, а также фиксации молекулы ВТВТ-биотин в вертикальном положении в этой пленке. Преимуществом данного подхода является то, что он позволяет преодолеть затруднения в процессе закрепления биорецепторного слоя на поверхности полупроводника, связанные с тем, что большинство органических полупроводников, используемых для создания ОПТЭЗ, являются гидрофобными, а биологические молекулы обычно являются гидрофильными.

Для подбора оптимальной концентрации ВТВТ-биотин в функциональном монослое было проварьировано различное соотношение компонентов в смеси D2-C7-ВТВТ-C6 и ВТВТ-биотин от 1:0 (0% ВТВТ-biotin) до 1:1 (50% ВТВТ-biotin). В дальнейшем содержание ВТВТ-biotin в исходной смеси будет использовано для обозначения образцов (например, образцы с содержанием 30% ВТВТ-biotin в исходной смеси будут обозначены как «30% ВТВТ-biotin»).

Самоорганизация слоев смеси на поверхности воды была изучена с помощью метода Ленгмюра. На **рисунке 59а** приведена типичная изотерма сжатия Ленгмюра смеси D2-C7-ВТВТ-C6 и ВТВТ-biotin (для 30% ВТВТ-biotin), а также изображения микроскопии угла Брюстера поверхности воды при различных давлениях. Изотерма Ленгмюра содержит три хорошо различимых области. Первая область, которую наблюдали при давлении 0 мН/м, соответствует образованию отдельных

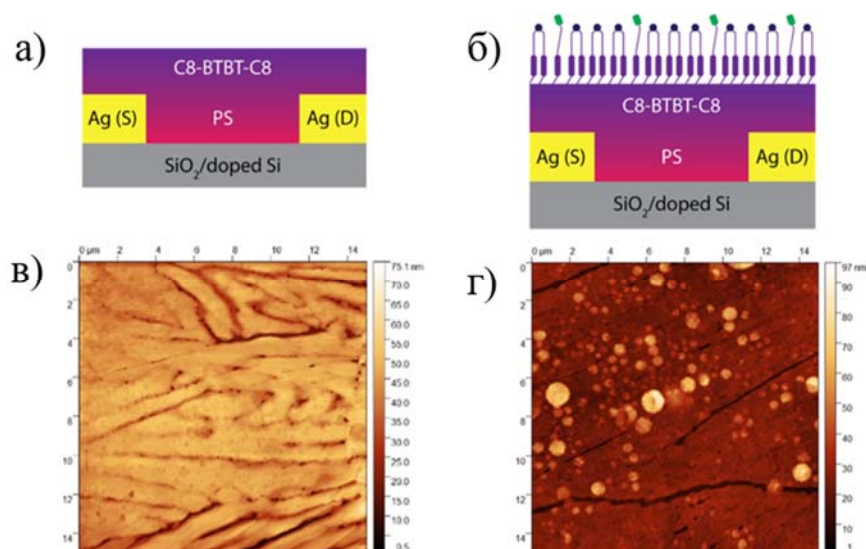
невзаимодействующих островков молекул и ВТВТ–biotin и D2-C7-ВТВТ-С6 в вытянутой конформации. В данной области также происходит постепенный переход молекул димера в закрытую конформацию, представленную на **рисунке 30ж**, при снижении площади поверхности воды на одну молекулу (приблизительно от 60 до  $17 \text{ \AA}^2$ ). Во второй области (микроскопическое изображение при 5 мН/м) постепенное возрастание поверхностного давления соответствует началу взаимодействия между монослойными участками, а также продолжающемуся переходу к закрытой молекулярной конформации [5] (при снижении площади на одну молекулу с 17 до  $8 \text{ \AA}^2$ ). Третья область (микроскопическое изображение при 15 мН/м) характеризуется быстрым ростом поверхностного натяжения и соответствует формированию монослоя, полностью покрывающего поверхность воды. Все молекулы при этом находятся в закрытой конформации (площадь на одну молекулу от 8 до  $6 \text{ \AA}^2$ ). Таким образом, все молекулы ВТВТ-biotin в данной области изотермы встроены в монослой и сокристаллизованы с молекулами димера D2-C7-ВТВТ-С6 и ВТВТ-biotin (**рисунок 60б**). На основании полученных результатов можно предположить, что однородный и плотный монослой формируется в области площади поверхности на молекулу от  $17 \text{ \AA}^2$  до  $8 \text{ \AA}^2$ , которая и была выбрана для переноса ленгмюровской пленки.



**Рисунок 59.** а) Изотерма Ленгмюра смеси, содержащей 30% ВТВТ-biotin, и соответствующие изображения Брюстеровской микроскопии, полученные при различных поверхностных натяжениях; б) Изотермы Ленгмюра для смесей D2-C7-ВТВТ-С6 и ВТВТ-biotin в различных соотношениях.

Снижение максимального давления на изотермах Ленгмюра наблюдалось при увеличении содержания биотина в смеси (**рисунок 596**), что происходит, вероятно, за счет уменьшения количества молекул димера в монослое, имеющих в закрытой конформации удвоенную толщину молекулы по сравнению с молекулой ВТВТ-biotin.

Схематическое изображение ОПТЭЗ до и после нанесения ленгмюровского биотинсодержащего монослоя методом Ленгмюра-Шеффера приведено на **рисунках 60 а и б**. Морфологию полученного биотинового слоя контролировали с помощью поляризационной оптической микроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ). АСМ изображения поверхности ОПТЭЗ до и после нанесения ленгмюровского слоя приведены на **рисунках 60 в и г**. Схожий вид имели ленгмюровские монослои, полученные для других силоксановых димеров ВТВТ [3,5]. Таким образом, появление круглых агрегатов на поверхности полупроводниковой пленки связано с кристаллизацией D2-C7-ВТВТ-С6. При этом не было обнаружено значительного влияния наличия биотина на морфологию ленгмюровского слоя, которая практически не менялась при варьировании содержания биотина, что может быть связано с малыми размерами биотиновых фрагментов.

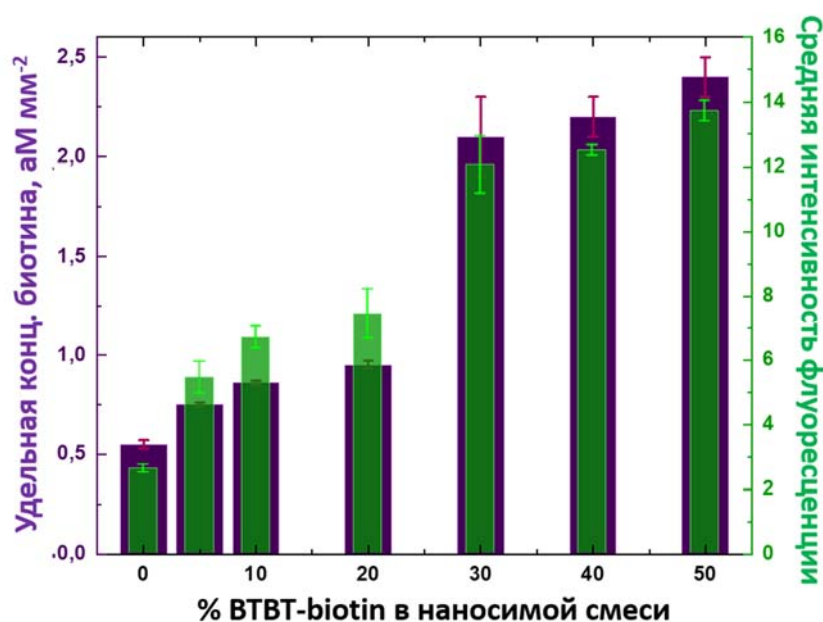


**Рисунок 60.** Схема ОПТЭЗ до (а) и после (б) нанесения биотин-содержащего слоя и соответствующие АСМ изображения поверхности (в, г).

### 3.3.3. Оптимизация соотношения ВТВТ-biotin и D2-C7-ВТВТ-C6 в Ленгмюровском слое

Для повышения эффективности взаимодействия биотинсодержащего монослоя со стрептавидином требуется достигнуть оптимального покрытия поверхности ОПТЭЗ биотином. Для этого важно установить корреляцию между содержанием молекулы ВТВТ-биотин в смеси с силоксановым димером D2-C7-ВТВТ-C6 в исходном растворе и содержанием биотина на поверхности полупроводника после нанесения. Кроме того, нужно было найти подтверждение того, что биотин находится именно на поверхности, а не в объеме ленгмюровского слоя, перенесенного на полупроводник, что необходимо для взаимодействия со стрептавидином.

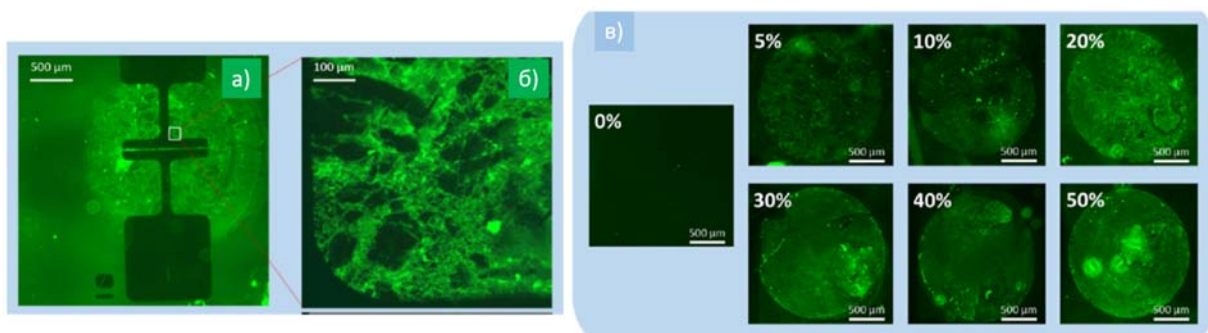
Для оценки степени покрытия поверхности биотином после нанесения Ленгмюровского слоя был выбран иммуноферментный анализ (ИФА). Данный метод позволяет определить содержание стрептавидина, присоединившегося к биотину на поверхности, и, таким образом, оценить само количество биотина на поверхности Ленгмюровского слоя. Для этого на поверхности транзистора, содержащий Ленгмюровский монослой с молекулами ВТВТ-biotin в разных соотношениях с силоксановым димером, проводили две последовательные реакции. Первая заключалась во взаимодействии биотина с раствором стрептавидин-пероксидазы (SAv-HRP), излишки которого затем смывали, а прореагировавшая SAv-HRP оставалась на поверхности за счет сильного связывания стрептавидина и биотина. На второй стадии на поверхность наносили раствор субстрата, способного окрашиваться при реакции со стрептавидином. После прекращения реакции раствор собирали дозатором и определяли количество прореагировавшего субстрата методом абсорбционной спектроскопии. Подробно методика эксперимента описана в экспериментальной части. Таким образом, раствор, содержащий большее количество прореагировавшего субстрата, соответствовал большему количеству закрепленной на поверхности SAv-HRP, то есть большему количеству биотина на поверхности. Полученная зависимость удельной концентрации биотина (ВТВТ-biotin) от содержания ВТВТ-biotin в исходной смеси приведена на **рисунке 61**.



**Рисунок 61.** Зависимость удельной концентрации биотина на поверхности Ленгмюровского монослоя, определенной методом ИФА (фиолетовые столбики) и средних интенсивностей флуоресценции, рассчитанных по изображениям, полученных с помощью флуоресцентной микроскопии (зеленые столбики), от содержания BTBT-biotin в исходной смеси.

Наличие биотина и равномерность его распределения на поверхности ленгмюровского монослоя были дополнительно проверены с помощью флуоресцентной микроскопии. Увеличение полученных изображений позволяет получить представление о распределении SA<sub>v</sub> (**рисунок 62а,б**). Свечение FITC-SA<sub>v</sub>, связанного с биотином на поверхности, позволяет визуализировать морфологию ленгмюровской пленки. Яркость указывает на относительное количество иммобилизованных меток, где флуоресцентный краситель излучал зеленый свет ( $\lambda = 470$  нм), что позволило рассчитать количество прореагировавшего SA<sub>v</sub> и построить зависимость сигнала, в качестве которого использовали среднюю интенсивность флуоресценции (СИФ), от соотношения BTBT-biotin и D2-C7-BTBT-C6 в исходной смеси (**рисунок 61**). В целом, биотин-содержащий монослой проявлял некоторый уровень аутофлуоресценции, соответствующий низкому уровню неспецифического связывания и гораздо большим количеством FITC-SA, связанного с поверхностью, чем контрольный образец без BTBT-biotin в составе пленки.



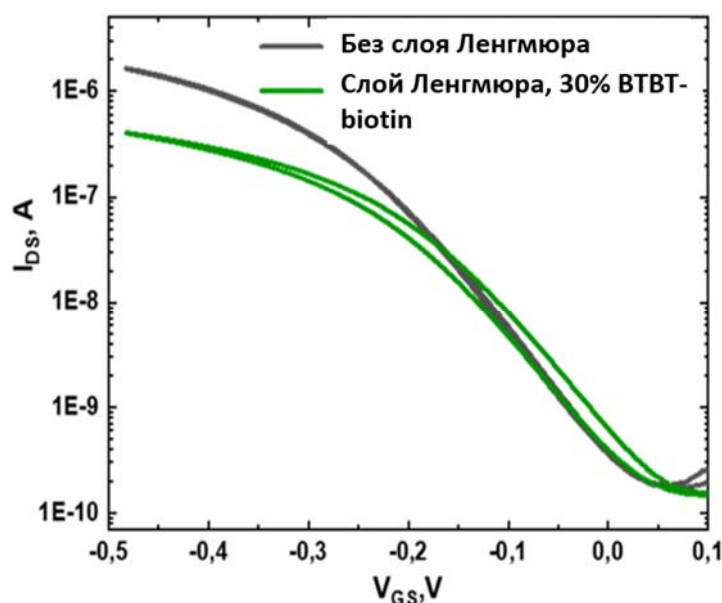


**Рисунок 62.** а), б) Изображения флуоресцентной микроскопии образца с 10% WTBT-biotin, покрытом FITC-SAv, в) флуоресцентные изображения функционализированной поверхности с содержанием WTBT-биотина от 0 до 50%, покрытые FITC-SAv.

Использование флуоресцентного SAv позволило оценить качество биораспознающего слоя, изготовленного с различным содержанием WTBT-biotin. Слой, содержащий всего 5% WTBT-biotin, продемонстрировал заметную флуоресценцию после реакции с FITC-SAv, однако однородность флуоресценции была достигнута только при 30% содержании WTBT-биотина. При повышении содержания WTBT-biotin от 30 до 50% в исходной смеси СИФ рост СИФ замедляется. Это согласуется с данными, полученными методом ИФА. Таким образом, для получения достаточного количества сайтов связывания со стрептавидином необходимо содержание WTBT-biotin в исходной смеси не менее 30%.

Выше был рассмотрен подбор оптимального состава биотин-содержащего монослоя с точки зрения максимизации взаимодействия со стрептавидином. Однако важным критерием выбора оптимального состава такого слоя является также и минимизация его влияния на электрические характеристики всего устройства в целом. Исходя из данных, представленных выше, были рассмотрены электрические характеристики образцов с 30, 40 и 50% WTBT-biotin. В случае образцов 30% WTBT-biotin максимальный ток в канале снизился на порядок после добавления биотинсодержащего монослоя (с единиц микроампер до десятых микроампер, **рисунок 63**), однако образцы все еще демонстрировали достаточно хорошие электрические характеристики: среднее соотношение  $I_{ON/OFF}$  составило  $1400 \pm 600$

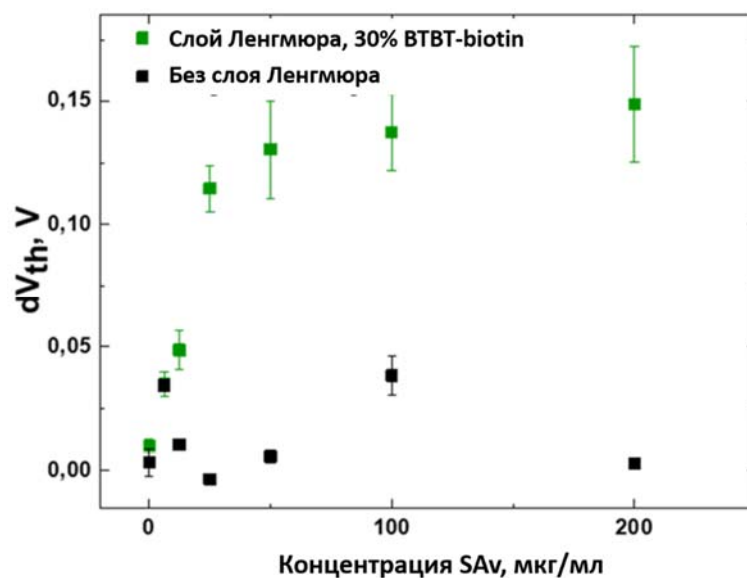
(для выборки из 20 устройств), пороговое напряжение  $-0,13 \pm 0,05$  V. При увеличении содержания биотина в ленгмюровском слое ухудшение характеристик было более заметным, поэтому содержание ВТВТ-биотин в исходной смеси 30% представляется оптимальным.



**Рисунок 63.** Передаточные ВАХ устройства без биотин-содержащего Ленгмюровского слоя (серая кривая) и с биотин-содержащим Ленгмюровским слоем, содержащим 30% ВТВТ-biotin (зеленая кривая).

### 3.3.4. Отклик ОПТЭЗ с биотинсодержащим слоем Ленгмюра на стрептавидин

Применимость ОПТЭЗ с биотинсодержащим слоем в качестве сенсора была вначале проверена на модельном анализе, в качестве которого был использован стрептавидин. При сравнении измерений образца с биотинсодержащим слоем до и после инкубации стрептавида наблюдали сдвиг пороговых напряжений в область отрицательных значений. В качестве параметра отклика было выбрано относительное изменение порогового напряжения:  $dV_{th} = (V_{th} - V_{th0})/V_{th0}$ . На **рисунке 64** приведен отклик на раствор стрептавида с разной концентрацией для ОПТЭЗ с Ленгмюровским слоем 30% ВТВТ-biotin (зеленые точки) и без Ленгмюровского слоя (черные точки).

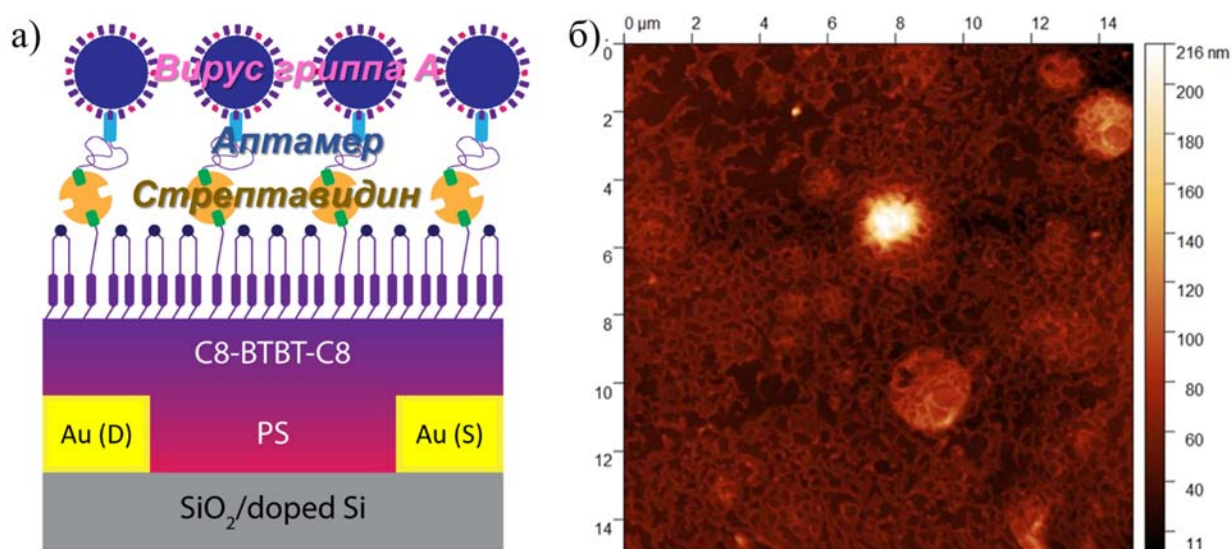


**Рисунок 64.** Отклик ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ/PS без биотинсодержащего слоя Ленгмюра (черные точки) и с нанесенным биотинсодержащим слоем Ленгмюра, 30% ВТВТ-biotin (зеленые точки). Каждая точка на графике соответствует среднему значению (усреднено по значениям для четырех разных устройств), а ошибка соответствуют стандартному отклонению полученных данных.

Полученные данные подтверждают отсутствие отклика в случае контрольного образца, на котором не было биотинсодержащего слоя (максимальное значение сдвига порогового напряжения  $dV_{th}$  в 3 раза меньше, чем для образца с биотином при аналогичной концентрации SAv). Отклик ОПТЭЗ с биотиновым слоем линейно возрастает в области низких концентраций стрептавида (от 6 до 50 мкг/мл), и насыщается в области более высоких концентраций (от 50 до 200 мкг/мл). Предел обнаружения (который определяли как тройное стандартное отклонение линейной аппроксимации зависимости  $dV_{th}$  от концентрации SAv), измеренный в контрольном растворе PBS (было проведено более десяти повторов), составил 6 мкг/мл. Кроме того, была определена концентрация, при которой происходит насыщение слоя SAv – 100 мкг/мл. Можно предположить, что в данном случае все сайты связывания биотина на поверхности ленгмюровского слоя оказываются заняты SAv. Эта концентрация использовалась далее для создания биорецепторного слоя, содержащего стрептавидин в качестве связующего звена между поверхностью ОПТЭЗ и аптамером.

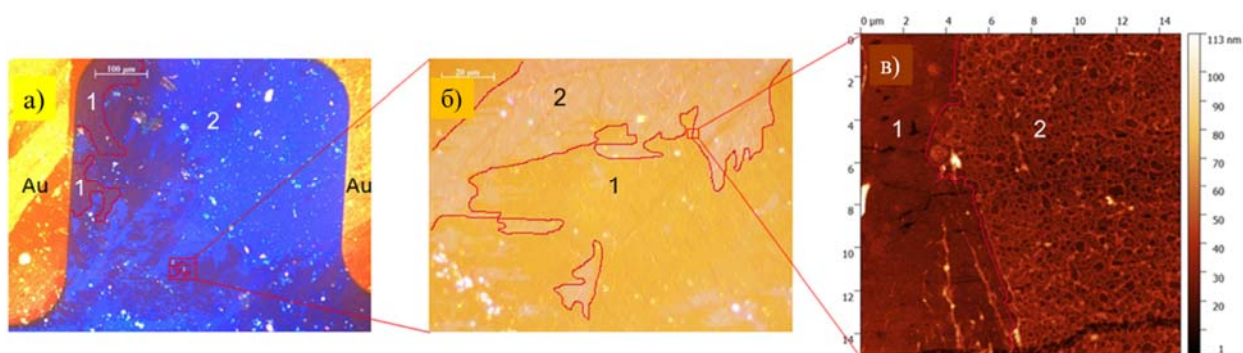
### 3.3.5. Морфология и сенсорные свойства ОПТЭЗ с биорецепторным слоем

Для получения отклика на разнообразные биологические молекулы необходимо использование биораспознающих элементов, способных селективно связываться с аналитом. В качестве таких элементов обычно используют антитела или аптамеры, которые связываются со слоем стрептавидина посредством вводимого синтетическими методами биотинового якоря, что является стандартной процедурой в биохимии. В данной работе для апробации подхода, в рамках которого поверхность ОПТЭЗ покрывают биотиновым ленгмюровским слоем, на котором затем закрепляют стрептавидин, и уже затем на SA<sub>v</sub> наносят биотинилированные биораспознающие элементы, была выбрана модельная реакция биораспознавания вируса птичьего гриппа А (штамм H7N1) с помощью аптамера RHA0385. Данный аптамер способен специфически связываться с гемагглютинином вируса птичьего гриппа А. Схема получаемого устройства приведена на **рисунке 65а**. Наличие равномерной сетки вирионов наблюдали с помощью АСМ изображений поверхности устройства (**рисунок 65б**).



**Рисунок 65.** Иммунизация вируса на поверхности биотин-стрептавидинового биорецепторного слоя: а) схема ОПТЭЗ с биорецепторным слоем и вирусом; б) АСМ-изображение поверхности ОПТЭЗ с биорецепторным слоем, покрытой вирионами вируса гриппа А.

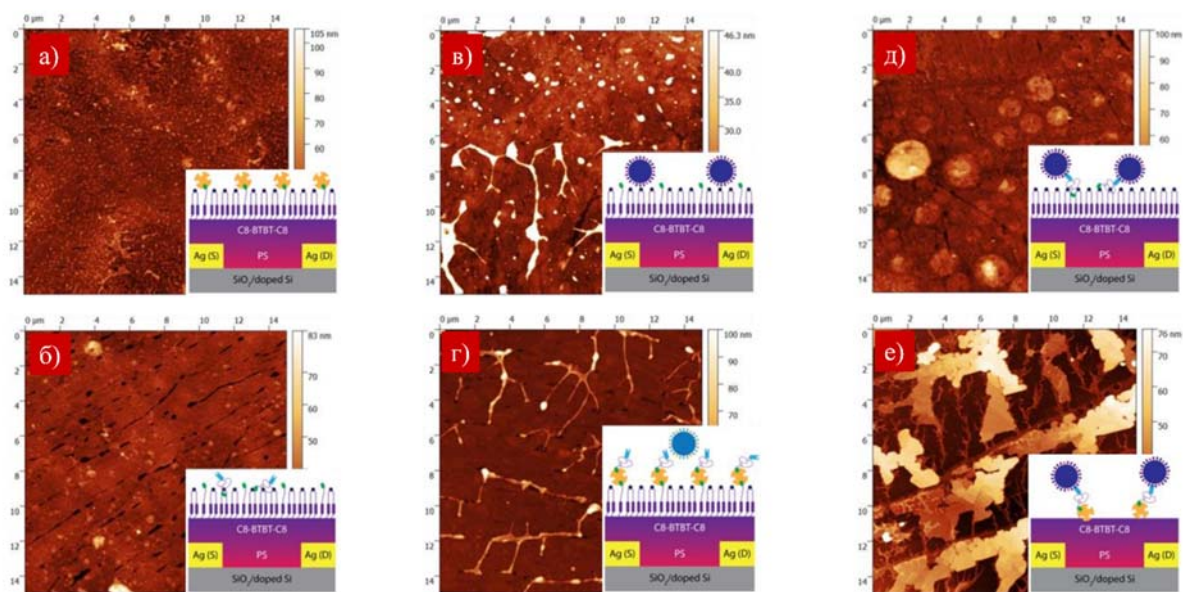
Следует отметить, что иммобилизация вируса не наблюдается на участках поверхности ОПТЭЗ, не покрытых биорецепторным слоем (дефектах биорецепторного слоя). На **рисунке 66а,б** представлены оптические изображения такого участка. При небольшом увеличении ( $\times 10$ ) можно наблюдать характерную для Ленгмюровского слоя сетку. При большем увеличении ( $\times 50$ ) видны участки, покрытые (2) и не покрытые (1) ленгмюровским слоем с осажденным стрептавидином. На АСМ изображении границы между участками (2) и (1) хорошо видно, что на участке (1) нет характерной сетки вирионов, а на участке (2) данная сетка равномерно покрывает поверхность устройства.



**Рисунок 66.** Иммобилизация вируса гриппа А на поверхности биорецепторного слоя. Оптические изображения с увеличением в а) 10 и б) 50 раз, показывающие границу между поверхностью С8-ВТВТ, не покрытую биорецепторным слоем (1), и покрытую SA<sub>v</sub>, аптамером и вирусом гриппа А (2); в) АСМ-изображение поверхности, не покрытой биорецепторным слоем (1), и покрытой биорецепторным слоем и вирусом гриппа А (2).

Для того, чтобы подтвердить необходимость использования описанной выше структуры биорецепторного слоя, включающей ленгмюровский монослой, стрептавидин и аптамер, были исследована морфология поверхности ОПТЭЗ с различными комбинациями слоев (**рисунк 67**). Любые различные исследованные комбинации не привели к образованию каких-либо регулярных структур, которые наблюдались в случае нанесения вируса на биорецепторный слой (сетка вирионов показана на **рисунке 65**). Также в случае добавления на поверхности вируса болезни Ньюкасла (вирус NDV), который не связывается специфически с аптамером RHA0385, не происходило образование равномерной сетки вирионов (**рисунк 65г**),

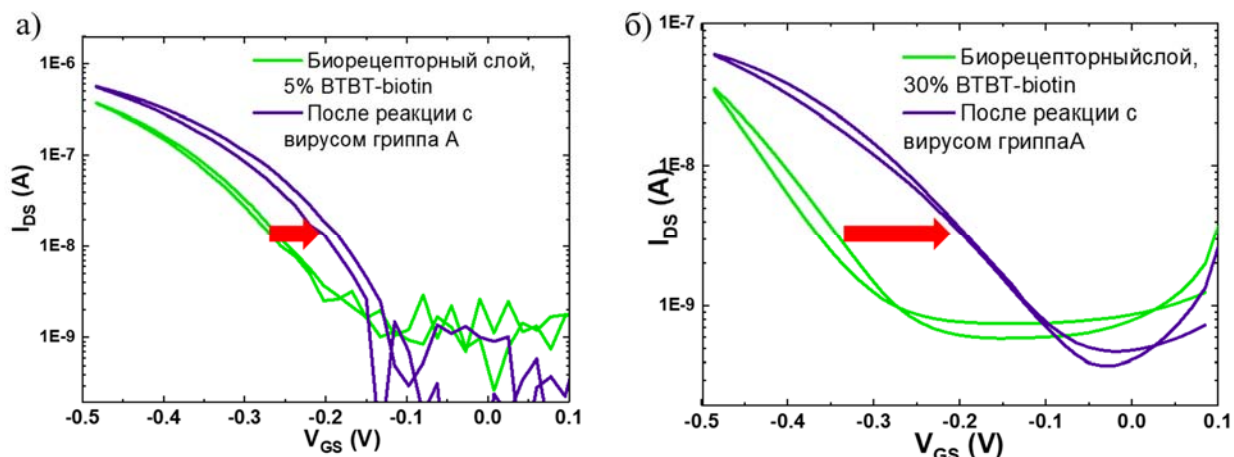
как в случае с вирусом птичьего гриппа А. Было показано, что небольшие количества биоаналитов могут быть иммобилизованы неспецифически, что согласуется с результатами флуоресцентной микроскопии и ИФА. Кроме того, в случае нанесения вируса на слой стрептавидина без биотин-содержащего ленгмюровского монослоя, последующее промывание приводило к разрушению слоя (**рисунок 67е**). Напротив, в присутствии ленгмюровского монослоя и всех остальных комбинаций биомолекул (включая вариант, в котором ленгмюровский монослой состоял только из D2-C11-ВТВТ-С6 (**рисунок 67д**) разрушения полупроводникового слоя не происходит (**рисунок 67а-д**). Таким образом, ленгмюровский слой защищает полупроводниковый слой ОПТЭЗ от разрушения под действием биологических жидкостей.



**Рисунок 67.** АСМ изображения и схемы слоев на поверхности ОПТЭЗ: а) С8-ВТВТ/30%ВТВТ-biotin/SAv; б) С8-ВТВТ/30%ВТВТ-biotin/Аптамер; в) ВТВТ/30%ВТВТ-biotin/Вирус птичьего гриппа А; г) ВТВТ/30%ВТВТ-biotin/SAv/Аптамер/Вирус NDV; д) С8-ВТВТ/D2-C11-ВТВТ-С6 (0%ВТВТ-biotin)/Аптамер/Вирус птичьего гриппа А; е) С8-ВТВТ/SAv/Аптамер/Вирус птичьего гриппа А.

Для дальнейших исследований сенсорных свойств использовали устройства, на которые был нанесен ленгмюровский биотинсодержащий слой, слой SAv и слой аптамера. Измерения проводили на образцах с разным составом ленгмюровского слоя: 5% ВТВТ-biotin и 30% ВТВТ-biotin. Изменение передаточных электрических

характеристик приведено на **рисунке 68**. Устройства, в которых ленточный слой не содержал ВТВТ-biotin (100% D2-C11-ВТВТ-С6), не демонстрировали отклик ни на SA<sub>v</sub>, ни на аптамер, ни на вирус птичьего гриппа А (**рисунок 69**). Это подтверждает необходимость использования биотин-стрептавидиновых взаимодействий для создания эффективного биорецепторного слоя.

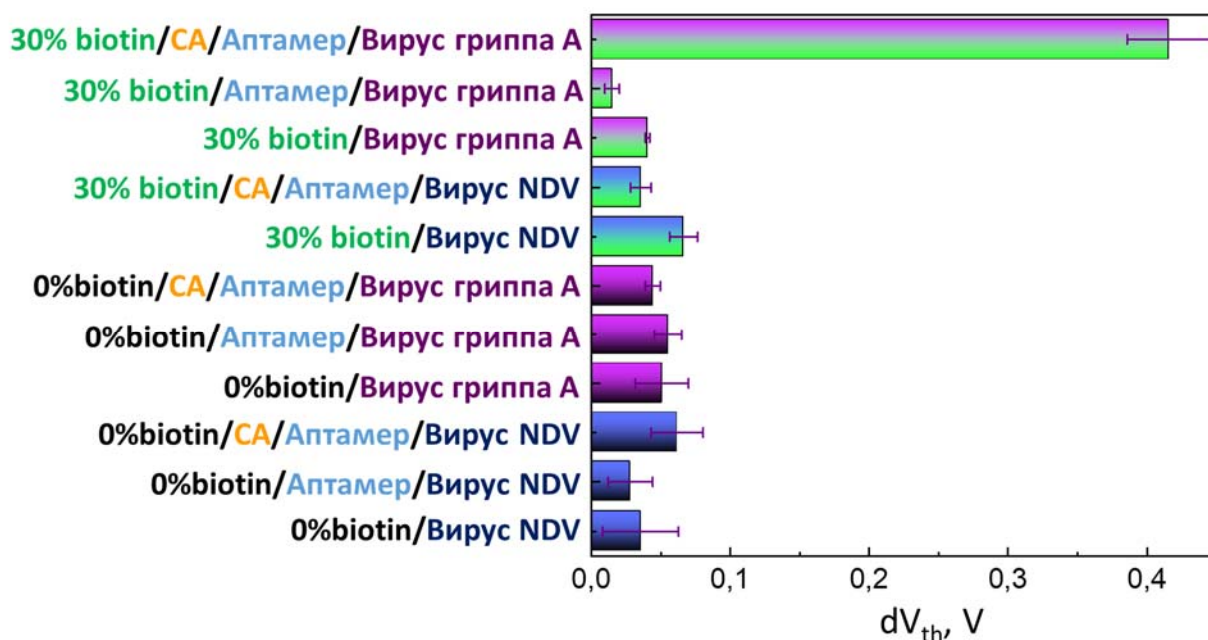


**Рисунок 68.** Отклик на вирус птичьего гриппа образцов с биорецепторным слоем с 5% ВТВТ-биотин (а) и 30% ВТВТ-биотин (б).

ОПТЭЗ с биорецепторным слоем продемонстрировали отклик на вирус птичьего гриппа А по пороговому напряжению, которое сдвигалось в положительную область. Стоит отметить, что в случае деградации устройства и ухудшения электрических характеристик, которые наблюдались в процессе нанесения биорецепторного слоя, пороговое напряжения сдвигается в область отрицательных значений. Поэтому сдвиг  $V_{th}$  однозначно подтверждает наличие отклика устройства на аналит и наличие процесса биораспознавания, преобразованного с помощью в ОПТЭЗ в отклик сенсора. Устройства с биорецепторным слоем с 5% ВТВТ-biotin обладали более высокими токами  $I_{DS}$  (**рисунок 68а**), однако в случае биорецепторного слоя с 30% ВТВТ-biotin (**рисунок 68б**) наблюдался заметно больший сдвиг порогового напряжения.

Чтобы проверить, что отклик ОПТЭЗ с биорецепторным слоем является селективным (то есть наблюдаемый сдвиг порогового напряжения связан с процессом распознавания аптамером вируса птичьего гриппа А, а не с каким-либо неспецифическим взаимодействием), были также проведены измерения с вирусом

NDV на ОПТЭЗ с биорецепторным слоем, содержащим аптамер RHA0385. Изменение порогового напряжения, полученное при измерениях с вирусом NDV, было существенно ниже, чем в случае измерений с вирусом птичьего гриппа А (рисунок 69), что подтверждает специфичность отклика сенсора.



**Рисунок 69.** Сдвиг порогового напряжения ОПТЭЗ при различных комбинациях слоев в биорецепторном слое и добавляемых биоаналитов.

Таким образом, было продемонстрировано, что разработанный метод, использующий многослойную структуру биорецепторного слоя, позволяет получить отклик на содержание в растворе вируса птичьего гриппа А. Также было показано, что отклик является селективным, поскольку в реакции с другим аналитом, вирусом NDV, отклика не появлялось. Было показано, что для получения отклика необходимо наличие всех составляющих биорецепторного слоя: ленгмюровского биотинсодержащего слоя, слоя стрептавидина и слоя аптамера. Было подобрано оптимальное соотношение ВТВТ-biotin и D2-C11-ВТВТ-С6 в ленгмюровском слое.



## ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые функциональные материалы на основе производных [1]бензотиено[3,2-b]бензотиофена (ВТВТ) и их композитов с полистиролом с высокими электрическими характеристиками (передаточной проводимостью и соотношением токов во включенном и выключенном состоянии  $I_{ON/OFF}$ ) и стабильностью, продемонстрирована перспективность их применения в органических полевых транзисторах с электролитическим затвором (ОПТЭЗ) в качестве сенсоров.
2. Установлено, что органические полупроводниковые пленки, полученные из 2,7-диоктил-ВТВТ (С8-ВТВТ), показывают высокие передаточную проводимость и соотношение токов во включенном и выключенном состоянии  $I_{ON/OFF}$ , однако имеют невысокую стабильность при хранении из-за изменения морфологии вследствие роста на поверхности объемных кристаллов, который зависит от концентрации исходного раствора С8-ВТВТ.
3. Предложено два подхода к повышению стабильности ОПТЭЗ: (1) использование в качестве полупроводникового слоя силоксанового димера D2-C11-ВТВТ-С6, содержащего силоксановую якорную группу, способную взаимодействовать с гидроксильными группами подложки, и (2) использование композита С8-ВТВТ с полимером (полистирол или ПММА), затрудняющим рост объемных кристаллов С8-ВТВТ на поверхности плоских кристаллов органического полупроводника.
4. Выявлено влияние рН электролита на электрические характеристики ОПТЭЗ на основе композита С8-ВТВТ с полистиролом. Показано, что в интервале от 2,8 до 4,9 устройство может быть использовано в качестве рН-сенсора, а в интервале от 4,9 до 8,6 – для биосенсорных применений. Показано, что наблюдаемые зависимости электрических характеристик не зависят от материала подложки. Предложен механизм наблюдаемого явления, который заключается в допировании атомов серы тиофеновых фрагментов в ядре ВТВТ протонами электролита, что приводит к залечиванию глубоких ловушек носителей заряда.
5. Разработаны два подхода к биофункционализации поверхности органического полупроводникового материала, заключающихся: (1) в использовании клик-реакции

на поверхности функционального слоя, состоящего из смеси С8-ВТВТ и азидного производного С11-ВТВТ-С6-N3 с полистиролом и (2) в нанесении методом Ленгмюра-Шеффера биотинсодержащего слоя, состоящего из силоксанового димера и биотинилированного ВТВТ, на поверхность композита С8-ВТВТ с полистиролом. Установлено, что с увеличением содержания биотина на поверхности электрические характеристики ОПТЭЗ снижаются, но повышается эффективность связывания стрептавидина. Оптимальная концентрация биотина на поверхности ОПТЭЗ составила 30%, для которой продемонстрирован максимальный отклик устройства с биорецепторным слоем в модельной реакции с вирусом птичьего гриппа А.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные итоги выполненного исследования

Настоящая работа посвящена разработке функциональных полупроводниковых материалов на основе бензотиенобензотиофена для органических полевых транзисторов с электролитическим затвором (ОПТЭЗ), исследованию влияния кислотности раствора на электрические характеристики полученных ОПТЭЗ и созданию биорецепторного слоя, позволяющего проводить селективное определение биоаналитов в водных растворах.

Разработка биосенсоров на основе ОПТЭЗ является активно развивающейся областью органической электроники в последнее десятилетие. Была показана перспективность такого метода для определения чрезвычайно низких концентраций различных биологических аналитов – белков, вирусов, бактерий. Однако в большинстве случаев для создания полупроводникового слоя используют коммерчески доступные полупроводниковые материалы, обладающие такими недостатками, как низкая кристалличность материала и связанные с ней невысокие электрические характеристики, а также низкая стабильность электрических характеристик при измерении и хранении. Поэтому целью данной работы стала разработка новых функциональных материалов для ОПТЭЗ с высокими электрическими характеристиками и стабильностью, а также исследование сенсорных свойств ОПТЭЗ на основе разработанных материалов.

Систематически исследованы тонкие пленки органического полупроводникового материала С8-ВТВТ, а также стабильность материала при хранении. Показано, что на морфологию и электрические характеристики влияет концентрация раствора полупроводникового материала, из которого была получена пленки: более высокие концентрации С8-ВТВТ позволяют получать пленки с более крупными кристаллами и меньшим количеством дефектов, что приводит к более низким токам закрытого состояния ( $I_{OFF}$ ) и высоким соотношениям токов в открытом и закрытом состояниях ( $I_{ON/OFF}$ ). Однако было обнаружено, что пленки на основе С8-ВТВТ подвержены морфологическим изменениям, связанным с переходом от поверхностных к объемным кристаллам, что приводит к ухудшению электрических

характеристик ОПТЭЗ ( $I_{ON/OFF}$  снижается на порядок за 40 дней), причем процесс идет быстрее для пленок, полученных из растворов более низких концентраций.

Показано, что использование композита С8-ВТВТ с полимером позволяет улучшить электрические характеристики (понижить  $I_{OFF}$  и повысить  $I_{ON/OFF}$ ). Было установлено, что композит С8-ВТВТ с полистиролом позволяет создать более эффективные ОПТЭЗ, чем композит С8-ВТВТ с ПММА. При этом наиболее высокое значение  $I_{ON/OFF}$  получается при использовании соотношения С8-ВТВТ и полистирола 4:1. Продемонстрировано, что использование полимера значительно замедляет процесс роста объемных кристаллов в пленках на основе С8-ВТВТ, а также препятствует возрастанию  $I_{OFF}$  при хранении.

Разработан подход к повышению стабильности полупроводниковых пленок на основе ВТВТ, который заключается в использовании силоксанового димера бензотиенобензотиофена (D2-С11-ВТВТ-С6). Показано, что, в отличие от пленок С8-ВТВТ, пленки на основе D2-С11-ВТВТ-С6 не демонстрируют рост объемных кристаллов, при этом морфология пленок мало зависит от концентрации исходного раствора. Электрические характеристики таких пленок значительно изменяются в течение первых 3-4 дней после изготовления, что может быть связано с процессами холодного отжига в тонких пленках. В течение 120 дней хранения не наблюдалось агрегации кристаллов и значительного изменения морфологии пленки, электрические характеристики за указанный период снизились, однако устройства остались рабочими: значение  $I_{ON/OFF}$  для всех пленок было около 100, что считается приемлемым для работы ОПТЭЗ.

Установлена зависимость электрических характеристик ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ от кислотности электролита. Показано, что пороговое напряжение демонстрирует низкую чувствительность к рН в диапазоне 8,6 – 4,9 рН, поэтому ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ могут быть использованы в таких растворах для биосенсорных применений. При этом в диапазоне рН от 4,9 до 2,8 чувствительность составила 62 мВ/рН, что сравнимо с чувствительностью на основе ИСПТ сенсоров. На основе рН-зависимостей порогового напряжения и передаточной проводимости был предложен механизм появления отклика в кислых растворах, который

заключается в допировании одного из атомов серы молекул C8-ВТВТ содержащимися в электролите протонами.

Разработаны и апробированы два подхода к созданию биорецепторного слоя с использованием биотин-стрептавидиновых взаимодействий. Показано, что подход с использованием смеси C8-ВТВТ, азидного производного ВТВТ и полистирола, а также методов клик-химии позволяет провести модифицирование полупроводникового слоя биотином, однако распределение биотина по поверхности оказывается неравномерным. Продемонстрировано, что второй подход, с использованием метода Ленгмюра-Шеффера для нанесения смеси биотинилированного производного ВТВТ (ВТВТ-biotin) и силоксанового димера (D2-C7-ВТВТ-C6), выполняющего вспомогательную функцию, позволяет создать на поверхности ОПТЭЗ достаточно равномерный монослой, содержащий биотиновые фрагменты. Установлена зависимость между соотношением D2-C7-ВТВТ-C6 и ВТВТ-biotin, и содержанием биотина в получаемом ленгмюровском слое. Показано, что многослойная структура на поверхности ОПТЭЗ, состоящая из биотин-содержащего ленгмюровского слоя, стрептавидина и аптамера RHA0385 позволяет определять вирус птичьего гриппа А. Продемонстрировано, что отклик на вирус птичьего гриппа А значительно выше, чем на неспецифичный вирус болезни Ньюкасла.

### **Рекомендации по использованию полученных результатов**

Полученные в работе результаты представляют интерес как с научной, так и с практической точки зрения. Были разработаны новые функциональные органические полупроводниковые материалы для ОПТЭЗ. Поскольку такие материалы обладают высокими электрическими характеристиками, это позволяет снизить затраты на изготовление устройств – например, изготавливать контакты менее затратным методом термического напыления, а не дорогим методом литографии. Повышенная эффективность ОПТЭЗ позволяет получить более высокую чувствительность сенсоров на основе таких транзисторов. Применение стабильных при хранении материалов позволяет повысить срок годности биосенсоров на основе ОПТЭЗ, что важно для возможности применения сенсоров в населенных пунктах, отдаленных от лабораторных центров.

Исследование зависимости электрических характеристик ОПТЭЗ на основе композита С8-ВТВТ/PS от кислотности электролита позволит избежать появления ложноположительного результатов сенсоров на основе таких ОПТЭЗ, вызванных взаимодействием с протонами, поскольку пороговое напряжение ( $V_{th}$ ) зачастую является параметром отклика в сенсорах такого типа. Кроме того, данные о рН-зависимости  $V_{th}$  и подвижности носителей заряда помогли предложить механизм взаимодействия протонов и молекул С8-ВТВТ. Поскольку схожая зависимость проявлялась и для ОПТЭЗ на основе другого тиофен-содержащего органического полупроводника, 2,6-диоктилтетрапиеноацена [139], можно предположить, что полученные зависимости могут носить универсальный характер для полупроводников, содержащих тиофеновые фрагменты.

Разработанный метод биомодифицирования в перспективе позволяет на одной небольшой подложке создавать массив сенсоров, чувствительных к разным биологическим объектам, поскольку после закрепления слоя стрептавидина модифицирование аптамерами можно проводить с помощью небольшого (несколько мкл) объема раствора аптамера, покрывающего небольшую площадь подложки.

### **Перспектива дальнейшей разработки темы**

В рамках дальнейшей разработки темы планируется:

- 1) количественное измерение содержания вируса птичьего гриппа А в растворе и расчет предела обнаружения разработанного биосенсора на основе ОПТЭЗ;
- 2) изготовление проточного измерительного модуля для длительных измерений электрических характеристик ОПТЭЗ (в течение суток и более). Такая система поможет поддерживать постоянный состав электролита в течение продолжительного времени, а также для постепенного и программируемого изменения состава электролита;
- 3) модифицирование полупроводникового слоя функциональными группами, позволяющими распознавать тяжелые металлы. Это позволит проводить анализ сточных вод;

4) изготовление массива сенсоров на одной подложке и использование специальных методов обработки данных для создания системы «электронный язык» с высокой чувствительностью;

5) разработка метода, позволяющего изготавливать ОПТЭЗ печатными методами. Для этого важно использования полимерных полупроводниковых материалов, так как для применения, например, струйной печати для нанесения полупроводниковых материалов важна правильно подобранная вязкость раствора.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

БСА – бычий сывороточный альбумин

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ВП – вращающаяся подложка

ВАХ – вольтамперная характеристика

ДЭС – двойной электрический слой

ИФА – иммуноферментный анализ

ИСПТ – ион-селективный полевой транзистор

МОП-транзистор – транзистор со структурой металл-оксид-полупроводник

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ОПТ – органический полевой транзистор

ОЭТ – органический электролитический транзистор

ОПТЭЗ – органический полевой транзистор с электролитическим затвором

ОЭХТ – органический электрохимический транзистор

СРБ – С-реактивный белок

СИФ – средняя интенсивность флуоресценции

ПЗГТ – поли-3-гексилтиофен

ПММА – полиметилметакрилат

ПЭН – полиэтиленнафталат

ВТВТ – [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен

FITC-SAv – конъюгированный со стрептавидином флуоресцеин изоцианат

PBS – фосфатный буферный раствор

SAv – стрептавидин



$S_{Av}$ -HRP – стрептавидин-пероксидаза

RMS – среднеквадратичная шероховатость

### **Обозначения физических величин**

$I_{DS}$  – ток между истоком и стоком

$I_{DSlin}$  – ток между истоком и стоком в линейном режиме

$I_{DSsat}$  – ток между истоком и стоком в насыщенном режиме

$I_{GS}$  – ток между затвором и истоком (ток утечки)

$I_{ON/OFF}$  – отношение токов включения и выключения

$J_{DS}$  – плотность тока между истоком и стоком

$g_m$  – передаточная проводимость

$V_{GS}$  – напряжение между затвором и истоком

$V_{DS}$  – напряжение между истоком и стоком

$V_{th}$  – пороговое напряжение

$L$  – длина проводящего канала

$W$  – ширина проводящего канала

$\mu$  – подвижность носителей заряда

$\mu_{eff}$  – эффективная подвижность носителей заряда

$\mu_{lin}$  – подвижность носителей заряда в линейном режиме

$\mu_{linC}$  – удельная передаточная проводимость в линейном режиме

$\mu_{sat}$  – подвижность носителей заряда в насыщенном режиме

$E$  – напряжённость электрического поля в проводящем канале

$C_i$  – удельная ёмкость конденсатора (отнесенная к площади поверхности)

$C_v$  – удельная ёмкость конденсатора (отнесенная к объёму)

$Q$  – удельная плотность зарядов в проводящем канале

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность:

научному руководителю С. А. Пономаренко за обсуждение полученных результатов и помощь в формировании концепции данной работы,

А. А. Трулю и Д. С. Анисимову за советы и обсуждения;

Е. Ю. Поймановой за изготовление Ленгмюровских слоев и советы по различным вопросам;

А. А. Абрамову за изготовление измерительной ячейки и помощь в вопросах, связанных с электрическими измерениями;

Е. В. Агиной за консультационную поддержку;

М. С. Скоротецкому, М.С. Полинской, Е. А. Сорокиной и О.В. Борщеву за синтез и предоставление для исследований производных ВТВТ,

а также всему коллективу лаборатории за помощь на всех этапах работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.А. Пономаренко, Линейные и разветвленные олигомеры на основе тиофена для органической электроники, Сборник трудов XI Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров, Ярославль, 9 – 14 сентября 2013 г., ИПХФ РАН. 2013. Т. 1. с. 66 – 85.
2. Macchia E., Manoli K., Holzer B., Di Franco C., Ghittorelli M., Torricelli F., Alberga D., Mangiatordi G.F., Palazzo G., Scamarcio G., Torsi L. / Single-molecule detection with a millimetre-sized transistor // *Nat. Commun.* – 2018. – V. 9. – P. 3223.
3. Trul A.A., Chekusova V.P., Polinskaya M.S., Kiselev A.N., Agina E. V., Ponomarenko S.A. / NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S real-time detection in the humid air by two-layer Langmuir-Schaefer OFETs // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2020. – V. 321. – P. 128609.
4. Anisimov D.S., Chekusova V.P., Trul A.A., Abramov A.A., Borshchev O. V., Agina E. V., Ponomarenko S.A. / Fully integrated ultra-sensitive electronic nose based on organic field-effect transistors // *Sci. Rep.* – 2021. – V. 11. – P. 10683.
5. Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O. V., Agina E. V., Shcherbina M.A., Bakirov A. V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A. / Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistors // *J. Mater. Chem. C.* – 2018. – V. 6, № 36. – P. 9649–9659.
6. Brütting W. / *Physics of Organic Semiconductors* // Wiley-VCH Verlag – 2006. – 536 p. – ISBN 9783527606634.
7. Pope M., Kallmann H.P., Magnante P. / Electroluminescence in organic crystals // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 38, № 8. – P. 2042–2043.
8. Williams D.F., Schadt M. A / Simple Organic Electroluminescent Diode // *Proc. IEEE.* – 1970. – V. 58, № 3. – P. 476.
9. Chiang C. K., Fincher C. R. Jr., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A.M. / Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene //

- Phys. Rev. Lett. – 1977. – V. 39. – P. 1098–1101.
10. Noriega R., Salleo A., ed. Klauk H. / Charge Transport Theories in Organic Semiconductors / Organic Electronics II: More Materials and Applications // Wiley–VCH Verlag. – 2012. – P. 67–104. – ISBN 9783527326471.
  11. Дроздов Ф.В., Пономаренко С.А. / Органические солнечные батареи – легкие, гибкие, полупрозрачные // Природа. – 2016. – V. 4, № 1208. – P. 3–14.
  12. Liu C., Minari T., Lu X., Kumatani A., Takimiya K., Tsukagoshi K. / Solution-processable organic single crystals with bandlike transport in field-effect transistors // Adv. Mater. – 2011. – V. 23, № 4. – P. 523–526.
  13. Gubanov K., Johnson M., Akay M., Wolz B.C., Shen D., Cheng X., Christiansen S., Fink R.H. / C8–BTBT–C8 Thin–Film Transistors Based on Micro–Contact Printed PEDOT:PSS/MWCNT Electrodes // Adv. Electron. Mater. – 2023. – P. 2201233.
  14. Mai J., Tang N., He W., Zou Z., Luo C., Zhang A., Fan Z., Wu S., Zeng M., Gao J., Zhou G., Lu X., Liu J.M. / Effects of Ambient Gases on the Electrical Performance of Solution–Processed C8–BTBT Thin–Film Transistors // Nanoscale Res. Lett. – 2019. – V. 14. – P. 169.
  15. Di Lauro M., Berto M., Giordani M., Benaglia S., Schweicher G., Vuillaume D., Bortolotti C.A., Geerts Y.H., Biscarini F. / Liquid–Gated Organic Electronic Devices Based on High–Performance Solution–Processed Molecular Semiconductor // Adv. Electron. Mater. – 2017. – V. 3, № 9. – P. 1700159.
  16. Tsutsui Y., Schweicher G., Chattopadhyay B., Sakurai T., Arlin J.B., Ruzié C., Aliev A., Ciesielski A., Colella S., Kennedy A.R., Lemaire V., Olivier Y., Hadji R., Sanguinet L., Castet F., Osella S., Dudenko D., Beljonne D., Cornil J., Samorì P., Seki S., Geerts Y.H. / Unraveling Unprecedented Charge Carrier Mobility through Structure Property Relationship of Four Isomers of Didodecyl[1]benzothieno[3,2–b][1]benzothiophene // Adv. Mater. – 2016. – V. 28, № 33. – P. 7106–7114.
  17. Saito D., Sasabe H., Kikuchi T., Ito T., Tsuneyama H., Kido J. / Improved operational lifetime of deep–red phosphorescent organic light–emitting diodes using a benzothienobenzothiophene (BTBT)–based p–type host material // J. Mater. Chem.

- C. Royal Society of Chemistry, – 2021. – V. 9, № 4. – P. 1215–1220.
18. Tarsoly G., Park S., Pyo S. / In situ PTCDI-aided lateral crystallization of benzothieno-benzothiophene derivative for photoresponsive organic ambipolar devices // *J. Mater. Chem. C*. – 2019. – V. 7, № 37. – P. 11465–11472.
  19. Wang Y., He Y., Li A., Zhang X., Zhang L., He C., Meng H. / Inverted annealing enhanced performance of organic thin-film transistors and phototransistors based on 2-(4-dodecylphenyl) [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene // *Org. Electron. Elsevier B.V.*, – 2020. – V. 85. – P. 105791.
  20. Xie P., Liu T., Sun J., Yang J. / Structures, Properties, and Device Applications for [1]Benzothieno[3,2-b]Benzothiophene Derivatives // *Adv. Funct. Mater.* – 2022. – V. 32, № 21. – P. 2200843.
  21. Haase K., Teixeira da Rocha C., Hauenstein C., Zheng Y., Hamsch M., Mannsfeld S.C.B. / High-Mobility, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors from C8-BTBT:Polystyrene Blends // *Adv. Electron. Mater.* – 2018. – P. 1800076.
  22. Chem J.M., Liu C., Minari T., Li Y., Kumatani A., Lee M. V., Athena Pan S.H., Takimiya K., Tsukagoshi K. / Direct formation of organic semiconducting single crystals by solvent vapor annealing on a polymer base film // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22, № 17. – P. 8462–8469.
  23. Ebata H., Izawa T., Miyazaki E., Takimiya K., Ikeda M., Kuwabara H., Yui T. / Highly Soluble [ 1 ] Benzothieno [ 3 , 2-b ] benzothiophene ( BTBT ) Derivatives for // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, № Table 1. – P. 15732–15733.
  24. Gbabode G., Dohr M., Niebel C., Balandier J.Y., Ruzié C., Négrier P., Mondieig D., Geerts Y.H., Resel R., Sferrazza M. / X-ray structural investigation of nonsymmetrically and symmetrically alkylated [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene derivatives in bulk and thin films // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – V. 6, № 16. – P. 13413–13421.
  25. Arai S., Morita K., Tsutsumi J., Inoue S., Tanaka M., Hasegawa T. / Layered-Herringbone Polymorphs and Alkyl-Chain Ordering in Molecular Bilayer Organic Semiconductors // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30. – P. 1906406.

26. Samanta S.K., Song I., Yoo J.H., Oh J.H. / Organic n-Channel Transistors Based on [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene-Rylene Diimide Donor-Acceptor Conjugated Polymers // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2018. – V. 10, № 38. – P. 32444–32453.
27. Borges-González J., Kousseff C.J., Nielsen C.B. / Organic semiconductors for biological sensing // *J. Mater. Chem. C*. – 2019. – V. 7, № 5. – P. 1111–1130.
28. Nair V.S., Sun J., Qi P., Yang S., Liu Z., Zhang D., Ajayaghosh A. / Conjugated Random Donor-Acceptor Copolymers of [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene and Diketopyrrolopyrrole Units for High Performance Polymeric Semiconductor Applications // *Macromolecules*. – 2016. – V. 49, № 17. – P. 6334–6342.
29. Yoon W.S., Park S.K., Cho I., Oh J.A., Kim J.H., Park S.Y. / High-mobility n-type organic transistors based on a crystallized diketopyrrolopyrrole derivative // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23, № 28. – P. 3519–3524.
30. Шапошник П.А., Запуниди С.А., Шестаков М.В., Агина Е.В., Пономаренко С.А. / Современные био-, хемосенсорные и нейроморфные устройства на основе органических полупроводников // *Успехи химии*. – 2020. – V. 89, № 12. – С. 1483–1506.
31. Wang D., Noël V., Piro B. / Electrolytic gated organic field-effect transistors for application in biosensors—A review // *Electronics*. – 2016. – V. 5, № 9. – P. 1–24.
32. Nguy T.P., Hayakawa R., Kilinc V., Petit M., Raimundo J.M., Charrier A., Wakayama Y. / Stable operation of water-gated organic field-effect transistor depending on channel flatness, electrode metals and surface treatment // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2019. – V. 58, № SD. – P.1–6.
33. Palazzo G., De Tullio D., Magliulo M., Mallardi A., Intranuovo F., Mulla M.Y., Favia P., Vikholm-Lundin I., Torsi L. / Detection beyond Debye's length with an electrolyte-gated organic field-effect transistor // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27, № 5. – P. 911–916.
34. Picca R.A., Manoli K., Macchia E., Sarcina L., Di Franco C., Cioffi N., Blasi D., Österbacka R., Torricelli F., Scamarcio G., Torsi L. / Ultimately Sensitive Organic

- Bioelectronic Transistor Sensors by Materials and Device Structures' Design // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – P. 1904513.
35. Knopfmacher O., Hammock M.L., Appleton A.L., Schwartz G., Mei J., Lei T., Pei J., Bao Z. / Highly stable organic polymer field–effect transistor sensor for selective detection in the marine environment // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 2954.
  36. Piro B., Wang D., Benaoudia D., Tibaldi A., Anquetin G., Noël V., Reisberg S., Mattana G., Jackson B. / Versatile transduction scheme based on electrolyte–gated organic field–effect transistor used as immunoassay readout system // *Biosens.* – 2017. – V. 92. – P. 215–220.
  37. Nguyen T.T.K., Tran H.V., Vu T.T., Reisberg S., Noël V., Mattana G., Pham M.C., Piro B. / Peptide–modified electrolyte–gated organic field effect transistor. Application to Cu<sup>2+</sup> detection // *Biosens. Bioelectron.* – 2019. – V. 127. – P. 118–125.
  38. Schmoltner K., Kofler J., Klug A., List–Kratohvil E.J.W. / Electrolyte–Gated Organic Field–Effect Transistor for Selective Reversible Ion Detection // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25, № 47. – P. 6895–6899.
  39. Casalini S., Leonardi F., Cramer T., Biscarini F. / Organic field–effect transistor for label–free dopamine sensing // *Org. Electron.* – 2013. – V. 14. – P. 156–163.
  40. Cramer T., Chelli B., Murgia M., Barbalinardo M., Bystrenova E., De Leeuw D.M., Biscarini F. / Organic ultra–thin film transistors with a liquid gate for extracellular stimulation and recording of electric activity of stem cell–derived neuronal networks // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 3897–3905.
  41. Cramer T., Kyndiah A., Murgia M., Leonardi F., Casalini S., Biscarini F. / Double layer capacitance measured by organic field effect transistor operated in water // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – P. 143302.
  42. Di Lauro M., Casalini S., Berto M., Campana A., Cramer T., Murgia M., Geoghegan M., Bortolotti C.A., Biscarini F. / The substrate is a pH–controlled second gate of electrolyte–gated organic field–effect transistor // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V. 8, № 46. – P. 31783–31790.

43. Alam A.U., Qin Y., Nambiar S., Yeow J.T.W., Howlader M.M.R., Hu N.X., Deen M.J. / Polymers and organic materials–based pH sensors for healthcare applications // *Prog. Mater. Sci. Elsevier*, – 2018. – V. 96. – P. 174–216.
44. Buth F., Kumar D., Stutzmann M., Garrido J.A. / Electrolyte–gated organic field–effect transistors for sensing applications // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98, № 15. – P. 2009–2012.
45. Roberts M.E., Mannsfeld S.C.B., Tang M.L., Bao Z. / Influence of molecular structure and film properties on the water–stability and sensor characteristics of organic transistors // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20, № 23. – P. 7332–7338.
46. Liao C., Yan F. / Organic semiconductors in organic thin–film transistor–based chemical and biological sensors // *Polym. Rev.* – 2013. – V. 53, № 3. – P. 352–406.
47. Persson N.E., Chu P.H., McBride M., Grover M., Reichmanis E. / Nucleation, Growth, and Alignment of Poly(3–hexylthiophene) Nanofibers for High–Performance OFETs // *Acc. Chem. Res.* – 2017. – V. 50, № 4. – P. 932–942.
48. Sirringhaus H., Brown P. J., Friend R. H., Nielsen M. M., Bechgaard K., Langeveld–Voss B. M. W., Spiering A. J. H., Janssen R. A. J., Meijer E. W., Herwig P., de Leeuw D.M. / Two–dimensional charge transport in self–organized, high–mobility conjugated polymers // *Nature*. – 1999. – V. 401. – P. 685–688.
49. Desbief S., di Lauro M., Casalini S., Guerin D., Tortorella S., Barbalinardo M., Kyndiah A., Murgia M., Cramer T., Biscarini F., Vuillaume D. / Electrolyte–gated organic synapse transistor interfaced with neurons // *Org. Electron.* – 2016. – V. 38. – P. 21–28.
50. Buth F., Donner A., Sachsenhauser M., Stutzmann M., Garrido J.A. / Biofunctional electrolyte–gated organic field–effect transistors // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24, № 33. – P. 4511–4517.
51. Schamoni H., Noever S., Nickel B., Stutzmann M., Garrido J.A. / A, $\Omega$ –Dihexyl–Sexithiophene Thin Films for Solution–Gated Organic Field–Effect Transistors // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – V. 108. – P. 073301.
52. Werkmeister F.X., Nickel B.A. / Fast detection of blood gases by solution gated



- organic field effect transistors // *Org. Electron.* – 2016. – V. 39. – P. 113–117.
53. Werkmeister F.X., Koide T., Nickel B.A. / Ammonia sensing for enzymatic urea detection using organic field effect transistors and a semipermeable membrane // *J. Mater. Chem. B.* – 2016. – V. 4. – P. 162–168.
54. Kyndiah A., Leonardi F., Tarantino C., Cramer T., Millan–Solsona R., Garreta E., Montserrat N., Mas–Torrent M., Gomila G. / Bioelectronic Recordings of Cardiomyocytes with Accumulation Mode Electrolyte Gated Organic Field Effect Transistors // *Biosens. Bioelectron.* – 2020. – V. 150. – P. 111844.
55. Zhang Q., Leonardi F., Casalini S., Temiño I., Mas–Torrent M. / High performing solution–coated electrolyte–gated organic field–effect transistors for aqueous media operation // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 39623.
56. Lenz J., del Giudice F., Geisenhof F.R., Winterer F., Weitz R.T. / Vertical, electrolyte–gated organic transistors show continuous operation in the MA cm<sup>–2</sup> regime and artificial synaptic behaviour // *Nat. Nanotechnol.* – 2019. – V. 14, № 6. – P. 579–585.
57. Toss H., Suspène C., Piro B., Yassar A., Crispin X., Kergoat L., Pham M.C., Berggren M. / On the mode of operation in electrolyte–gated thin film transistors based on different substituted polythiophenes // *Org. Electron.* – 2014. – V. 15. – P. 2420–2427.
58. Magliulo M., Pistillo B.R., Mulla M.Y., Cotrone S., Ditaranto N., Cioffi N., Favia P., Torsi L. / PE–CVD of Hydrophilic–COOH Functionalized Coatings on Electrolyte Gated Field–Effect Transistor Electronic Layers // *Plasma Process. Polym.* – 2013. – V. 10, № 2. – P. 102–109.
59. Sinno H., Nguyen H.T., Hägerström A., Fahlman M., Lindell L., Coulembier O., Dubois P., Crispin X., Engquist I., Berggren M. / Amphiphilic semiconducting copolymer as compatibility layer for printing polyelectrolyte–gated OFETs // *Org. Electron.* – 2013. – V. 14, № 3. – P. 790–796.
60. Xie W., Frisbie C.D. / Electrolyte gated single–crystal organic transistors to examine transport in the high carrier density regime // *MRS Bull.* – 2013. – V. 38, № 1. – P.

- 43–50.
61. Rivnay J., Inal S., Salleo A., Owens R.M., Berggren M., Malliaras G.G. / Organic electrochemical transistors // *Nat. Rev. Mater.* – 2018. – V. 3. – P. 17086.
  62. Laiho A., Herlogsson L., Forchheimer R., Crispin X., Berggren M. / Controlling the dimensionality of charge transport in organic thin-film transistors // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2011. – V. 108, № 37. – P. 15069–15073.
  63. Horowitz B.G. / Organic Field-Effect Transistors // *Adv. Mater.* – 1998. – V. 10, № 5. – P. 365–377.
  64. Zaumseil J., Sirringhaus H. / Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107, № 4. – P. 1296–1323.
  65. Braga D., Ha M., Xie W., Frisbie C.D. / Ultralow contact resistance in electrolyte-gated organic thin film transistors // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 97, № 19. – P. 95–98.
  66. Kergoat L., Herlogsson L., Braga D., Piro B., Pham M.C., Crispin X., Berggren M., Horowitz G. / A water-gate organic field-effect transistor // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22, № 23. – P. 2565–2569.
  67. Shaposhnik P.A., Poimanova E.Y., Abramov A.A., Trul A.A., Anisimov D.S., Kretova E.A., Agina E. V, Ponomarenko S.A. / Applying of C8-BTBT-Based EGOFETs at Different pH Values of the Electrolyte // *Chemosensors.* – 2023. – V. 11. – P. 74.
  68. Torsi L., Magliulo M., Manoli K., Palazzo G. / Organic field-effect transistor sensors: A tutorial review // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42, № 22. – P. 8612–8628.
  69. Russell D.M., Kugler T., Newsome C.J., Li S.P., Ishida M., Shimoda T. / Dedoping of organic semiconductors // *Synth. Met.* – 2006. – V. 156, № 11–13. – P. 769–772.
  70. Yang G., Di C.A., Zhang G., Zhang J., Xiang J., Zhang D., Zhu D. / Highly sensitive chemical-vapor sensor based on thin-film organic field-effect transistors with benzothiadiazole-fused-tetrathiafulvalene // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23, №

13. – P. 1671–1676.
71. Rivnay J., Leleux P., Ferro M., Sessolo M., Williamson A., Koutsouras D.A., Khodagholy D., Ramuz M., Strakosas X., Owens R.M., Benar C., Badier J.M., Bernard C., Malliaras G.G. / High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness // *Sci. Adv.* – 2015. – V. 1:e. – P. 1400251.
72. Podzorov V., Pudalov V.M., Gershenson M.E. / Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82, № 11. – P. 1739–1741.
73. Jung S.H., Seo Y.M., Gu T., Jang W., Kang S.G., Hyeon Y., Hyun S.H., Lee J.H., Whang D. / Super-Nernstian pH Sensor Based on Anomalous Charge Transfer Doping of Defect-Engineered Graphene // *Nano Lett.* – 2021. – V. 21, № 1. – P. 34–42.
74. Berto M., Di Giosia M., Giordani M., Sensi M., Valle F., Alessandrini A., Menozzi C., Cantelli A., Gazzadi G.C., Zerbetto F., Calvaresi M., Biscarini F., Bortolotti C.A. / Green Fabrication of (6,5)Carbon Nanotube/Protein Transistor Endowed with Specific Recognition // *Adv. Electron. Mater.* – 2021. – V. 7, № 5. – P. 1–7.
75. Wang W., Lu B., Deng W., Zhang X., Lu Z., Wu D., Jie J., Zhang X. / Controlled 2D growth of organic semiconductor crystals by suppressing “coffee-ring” effect // *Nano Res.* – 2020. – V. 13, № 9. – P. 2478–2484.
76. Kaliyaraj A., Kumar S., Zhang Y., Li D., Compton R.G. / Electrochemistry Communications A mini-review: How reliable is the drop casting technique? // *Electrochem. commun.* – 2020. – V. 121. – P. 106867.
77. Li Y., Yang Q., Li M., Song Y. / Rate-dependent interface capture beyond the coffee-ring effect // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 24628.
78. Chen B.T. / Investigation of the Solvent-Evaporation Effect on Spin Coating of Thin Films // *Polym. Eng. Sci.* – 1983. – V. 23, № 7. – P. 399–403.
79. Parija B., Panigrahi S. / Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review // *Indian J. Phys.* – 2009. – V. 83, № 4. – P. 493–502.

80. Han S., Derksen J., Chun J. / Extrusion Spin Coating : An Efficient and Deterministic Photoresist Coating Method in Microlithography // *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* – 2004. – V. 17, № 1. – P. 12–21.
81. Søndergaard R.R., Hösel M., Krebs F.C. / Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 2013. – V. 51, № 1. – P. 16–34.
82. Tamayo A., Riera-galindo S., Jones A.O.F., Resel R., Mas-torrent M. / Impact of the Ink Formulation and Coating Speed on the Polymorphism and Morphology of a Solution-Sheared Thin Film of a Blended Organic Semiconductor. – 2019. – P. 1900950.
83. Temiño I., Del Pozo F.G., Ajayakumar M.R., Galindo S., Puigdollers J., Mas-Torrent M. / A Rapid, Low-Cost, and Scalable Technique for Printing State-of-the-Art Organic Field-Effect Transistors // *Adv. Mater. Technol.* – 2016. – V. 1. – P. 1600090.
84. Leonardi F., Casalini S., Zhang Q., Galindo S., Gutiérrez D., Mas-Torrent M. / Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistor Based on a Solution Sheared Organic Semiconductor Blend // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28, № 46. – P. 10311–10316.
85. Riera-galindo S., Mas-torrent M. / Role of Polymorphism and Thin-Film Morphology in Organic Semiconductors Processed by Solution Shearing // *ACS Omega.* – 2018. – V. 3. – P. 2329–2339.
86. Giri G., Verploegen E., Mannsfeld S.C.B., Atahan-Evrenk S., Do Hwan Kim, Sang Yoon Lee, Becerril H.A., Aspuru-Guzik A., Toney M.F., Bao Z. / Tuning charge transport in solution-sheared organic semiconductors using lattice strain // *Nature.* – 2011. – V. 480. – P. 504–509.
87. Mas-torrent M., Masirek S., Hadley P., Crivillers N., Oxtoby N.S. / Organic field-effect transistors (OFETs) of highly oriented films of dithiophene-tetrathiafulvalene prepared by zone casting // *Organic Electronics* – 2008. – V. 9. – P. 143–148.
88. Brillante A., Bilotti I., Della G., Venuti E., Milita S., Dionigi C., Borgatti F., Lazar

- N., Biscarini F., Mas-torrent M., Leufgen M., Oxtoby N.S., Crivillers N., Veciana J., Molenkamp L.W. / The four polymorphic modifications of the semiconductor dibenzo-tetrathiafulvalene // *CrystEngComm*. – 2008. – V. 10. – P. 1899–1909.
89. Galindo S., Tamayo A., Leonardi F., Mas-torrent M. / Control of Polymorphism and Morphology in Solution Sheared Organic Field-Effect Transistors // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – P. 1700526.
90. Janneck R., Vercesi F., Heremans P., Genoe J., Rolin C. / Predictive Model for the Meniscus-Guided Coating of High-Quality Organic Single-Crystalline Thin Films. – 2016. – V. 28, № 36. – P. 8007–8013.
91. Chen J., Shao M., Xiao K., Rondinone A.J., Loo Y., Kent P.R.C., Sumpter B.G., Li D., Keum J.K., Diemer P.J., Anthony J.E., Jurchescu D., Huang J. / Solvent-type-dependent polymorphism and charge transport in a long fused-ring organic semiconductor // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – P. 449–456.
92. Zhang Z., Peng B., Ji X., Pei K., Chan P.K.L. / Marangoni-Effect-Assisted Bar-Coating Method for High-Quality Organic Crystals with Compressive and Tensile Strains // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – V. 27. – P. 1703443.
93. Niazi M.R., Li R., Qiang Li E., Kirmani A.R., Abdelsamie M., Wang Q., Pan W., Payne M.M., Anthony J.E., Smilgies D.M., Thoroddsen S.T., Giannelis E.P., Amassian A. / Solution-printed organic semiconductor blends exhibiting transport properties on par with single crystals // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – P. 8598.
94. Picca R.A., Manoli K., Macchia E., Tricase A., Di Franco C., Scamarcio G., Cioffi N., Torsi L. / A Study on the Stability of Water-Gated Organic Field-Effect-Transistors Based on a Commercial p-Type Polymer // *Front. Chem.* – 2019. – V. 7. – P. 667.
95. Porrazzo R., Luzio A., Bellani S., Bonacchini G.E., Noh Y.Y., Kim Y.H., Lanzani G., Antognazza M.R., Caironi M. / Water-Gated n-Type Organic Field-Effect Transistors for Complementary Integrated Circuits Operating in an Aqueous Environment // *ACS Omega*. – 2017. – V. 2. – P. 1–10.
96. Kofler J., Schmoltner K., List-Kratochvil E.J.W. / Ion-selective electrolyte-gated

- field-effect transistors: prerequisites for proper functioning // *Org. Semicond. Sensors Bioelectron.* VII. – 2014. – V. 9185. – P. 91851U1.
97. Lee S.Y., Choi G.R., Lim H., Lee K.M., Lee S.K. / Electronic transport characteristics of electrolyte-gated conducting polyaniline nanowire field-effect transistors // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95. – P. 013113.
  98. Sirringhaus H. / Reliability of organic field-effect transistors // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 3859–3873.
  99. Hwang D.K., Fuentes-Hernandez C., Kim J., Potscavage W.J., Kim S.J., Kippelen B. / Top-gate organic field-effect transistors with high environmental and operational stability // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23, № 10. – P. 1293–1298.
  100. Bobbert P.A., Sharma A., Mathijssen S.G.J., Kemerink M., De Leeuw D.M. / Operational stability of organic field-effect transistors // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24, № 9. – P. 1146–1158.
  101. Kergoat L., Battaglini N., Miozzo L., Piro B., Pham M.C., Yassar A., Horowitz G. / Use of poly(3-hexylthiophene)/poly(methyl methacrylate) (P3HT/PMMA) blends to improve the performance of water-gated organic field-effect transistors // *Org. Electron.* – 2011. – V. 12, № 7. – P. 1253–1257.
  102. Lee S.Y., Lee S.K., Lim H., Choi G.R. / Irreversible degradation behaviors of an electrolyte-gated polyaniline (PANI) nanowire field-effect transistor // *J. Korean Phys. Soc.* – 2010. – V. 57, № 6. – P. 1416–1420.
  103. Arlett J.L., Myers E.B., Roukes M.L. / Comparative advantages of mechanical biosensors // *Nat. Nanotechnol.* – 2011. – V. 6, № 4. – P. 203–215.
  104. Lichtenberg J.Y., Ling Y., Kim S. / Non-specific adsorption reduction methods in biosensing // *Sensors.* – 2019. – V. 19. – P. 2488.
  105. Nikolka M., Simatos D., Foudeh A., Pfattner R., McCulloch I., Bao Z. / Low-voltage, Dual-gate Organic Transistors with High-sensitivity and Stability towards Electrostatic Biosensing. – 2020. – V. 12, № 36. – P. 40581–40589.
  106. Sinno H., Fabiano S., Crispin X., Berggren M., Engquist I. / Bias stress effect in

- polyelectrolyte-gated organic field-effect transistors // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102, № 11. – P. 113306.
107. Compendium of Chemical Terminology. IUPAC Recommendation. (Eds A.D.McNaught, A.Wilkinson). International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology, 2012.
  108. Berto M., Diacci C., D'Agata R., Pinti M., Bianchini E., Lauro M. Di, Casalini S., Cossarizza A., Berggren M., Simon D., Spoto G., Biscarini F., Bortolotti C.A. / EGOFET Peptide Aptasensor for Label-Free Detection of Inflammatory Cytokines in Complex Fluids // *Adv. Biosyst.* – 2018. – P. 1700072.
  109. Casalini S., Dumitru A.C., Leonardi F., Bortolotti C.A., Herruzo E.T., Campana A., de Oliveira R.F., Cramer T., Garcia R., Biscarini F. / Multiscale Sensing of Antibody-Antigen Interactions by Organic Transistors and Single-Molecule Force Spectroscopy // *ACS Nano.* – 2015. – V. 9, № 5. – P. 5051–5062.
  110. Cramer T., Campana A., Leonardi F., Casalini S., Kyndiah A., Murgia M., Biscarini F. / Water-gated organic field effect transistors—opportunities for biochemical sensing and extracellular signal transduction // *J. Mater. Chem. B.* – 2013. – V. 1, № 31. – P. 3728–3741.
  111. Berto M., Vecchi E., Baiamonte L., Condò C., Sensi M., Di Lauro M., Sola M., De Stradis A., Biscarini F., Minafra A., Bortolotti C.A. / Label free detection of plant viruses with organic transistor biosensors // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2019. – V. 281. – P. 150–156.
  112. Seshadri P., Manoli K., Schneiderhan-Marra N., Anthes U., Wierzchowiec P., Bonrad K., Di Franco C., Torsi L. / Low-picomolar, label-free procalcitonin analytical detection with an electrolyte-gated organic field-effect transistor based electronic immunosensor // *Biosens. Bioelectron.* – 2018. – V. 104. – P. 113–119.
  113. Mulla M.Y., Seshadri P., Torsi L., Manoli K., Mallardi A., Ditaranto N., Santacroce M. V., Di Franco C., Scamarcio G., Magliulo M. / UV crosslinked poly(acrylic acid): a simple method to bio-functionalize electrolyte-gated OFET biosensors // *J. Mater. Chem. B.* – 2015. – V. 3, № 25. – P. 5049–5057.

114. Yang G.Z. / *Implantable Sensors and Systems: From Theory to Practice* // London: Springer International Publishing. – 2018. –645 p. – ISBN: 9783319697482.
115. Bettinger C.J., Bao Z. / *Biomaterials–based organic electronic devices* // *Polym. Int.* – 2010. – V. 59, № 5. – P. 563–567.
116. Lago N., Cester A. / *Flexible and organic neural interfaces: A review* // *Appl. Sci.* – 2017. – V. 7. – P. 1292.
117. Diacci C., Berto M., Di Lauro M., Bianchini E., Pinti M., Simon D.T., Biscarini F., Bortolotti C.A. / *Label–free detection of interleukin–6 using electrolyte gated organic field effect transistors* // *Biointerphases.* – 2017. – V. 12, № 5. – P. 05F401.
118. Hunter C.A., Jones S.A. / *IL–6 as a keystone cytokine in health and disease* // *Nat. Immunol.*– 2015. – V. 16, № 5. – P. 448–457.
119. Berto M., Casalini S., Di Lauro M., Marasso S.L., Cocuzza M., Perrone D., Pinti M., Cossarizza A., Pirri C.F., Simon D.T., Berggren M., Zerbetto F., Bortolotti C.A., Biscarini F. / *Biorecognition in organic field effect transistors biosensors: The role of the density of states of the organic semiconductor* // *Anal. Chem.* – 2016. – V. 88, № 24. – P. 12330–12338.
120. Sun J., Liu Y., Lv S., Huang Z., Cui L., Wu T. / *An Electrochemical Sensor Based on Nitrogen–doped Carbon Nanofiber for Bisphenol A Determination* // *Electroanalysis.* – 2016. – V. 28, № 3. – P. 439–444.
121. Stern E., Wagner R., Sigworth F.J., Breaker R., Fahmy T.M., Reed M.A. / *Importance of the debye screening length on nanowire field effect transistor sensors* // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7, № 11. – P. 3405–3409.
122. Hammock M.L., Knopfmacher O., Naab B.D., Tok J.B.H., Bao Z. / *Investigation of protein detection parameters using nanofunctionalized organic field–effect transistors* // *ACS Nano.* – 2013. – V. 7, № 5. – P. 3970–3980.
123. Black S., Kushner I., Samols D. / *C–reactive protein* // *J. Biol. Chem.* – 2004. – V. 279, № 47. – P. 48487–48490.
124. Ohshima H. / *Theory of electrostatics and electrokinetics of soft particles* // *Sci.*



- Technol. Adv. Mater. – 2009. – V. 10. – P. 063001.
125. Makino K., Ohshima H. / Soft particle analysis of electrokinetics of biological cells and their model systems // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2011. – V. 12. – P. 023001.
  126. Poimanova E.Y., Shaposhnik P.A., Anisimov D.S., Zavyalova E.G., Trul A.A., Skorotetcky M.S., Borshchev O. V., Vinnitskiy D.Z., Polinskaya M.S., Krylov V.B., Nifantiev N.E., Agina E. V., Ponomarenko S.A. / Biorecognition Layer Based On Biotin-Containing [1]Benzothieno[3,2-b[1]benzothiophene Derivative for Biosensing by Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2022. – V. 14, № 14. – P. 16462–16476.
  127. Sizov A.S., Trul A.A., Chekusova V., Borshchev O. V., Vasiliev A.A., Agina E. V., Ponomarenko S.A. / Highly Sensitive Air-Stable Easily Processable Gas Sensors Based on Langmuir-Schaefer Monolayer Organic Field-Effect Transistors for Multiparametric H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> Real-Time Detection // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* American Chemical Society, – 2018. – V. 10, № 50. – P. 43831–43841.
  128. Blasi D., Viola F., Modena F., Luukkonen A., MacChia E., Picca R.A., Gounani Z., Tewari A., Österbacka R., Caironi M., Kovacs Vajna Z.M., Scamarcio G., Torricelli F., Torsi L. / Printed, cost-effective and stable poly(3-hexylthiophene) electrolyte-gated field-effect transistors // *J. Mater. Chem. C.* – 2020. – V. 8. – P. 15312–15321.
  129. Pérez-Rodríguez A., Temiño I., Ocal C., Mas-Torrent M., Barrena E. / Decoding the Vertical Phase Separation and Its Impact on C8-BTBT/PS Transistor Properties // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – V. 10, № 8. – P. 7296–7303.
  130. Shaposhnik P.A., Anisimov D. S., Trul A.A., Agina E. V., Ponomarenko S.A. / A Simple Approach to Fabrication of Highly Efficient Electrolyte-Gated Organic Transistors by Phase Microsegregation of 2,7-Dioctyl [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene and Polystyrene Mixtures // *Dokl. Phys. Chem.* – 2021. – V. 496, № 2. – P. 20–24.
  131. Knopfmacher O., Tarasov A., Fu W., Wipf M., Niesen B., Calame M., Schönenberger C. / Nernst limit in dual-gated Si-nanowire FET sensors // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10, № 6. – P. 2268–2274.

132. Bergveld P. / Thirty years of ISFETOLOGY: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2003. – V. 88. – P. 1–20.
133. Spijkman M.J., Brondijk J.J., Geuns T.C.T., Smits E.C.P., Cramer T., Zerbetto F., Stoliar P., Biscarini F., Blom P.W.M., De Leeuw D.M. / Dual–gate organic field–effect transistors as potentiometric sensors in aqueous solution // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V. 20, № 6. – P. 898–905.
134. Wu X., Jia R., Jie J., Zhang M., Pan J., Zhang X., Zhang X. / Air Effect on the Ideality of p–Type Organic Field–Effect Transistors: A Double–Edged Sword // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – V. 29. – P. 1906653
135. Li C., Duan L., Li H., Qiu Y. / Universal trap effect in carrier transport of disordered organic semiconductors: Transition from shallow trapping to deep trapping // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118, № 20. – P. 10651–10660.
136. Li J., Babuji A., Temiño I., Salzillo T., D’Amico F., Pfattner R., Ocal C., Barrena E., Mas–Torrent M. / Chemical Doping of the Organic Semiconductor C8–BTBT–C8 Using an Aqueous Iodine Solution for Device Mobility Enhancement // *Adv. Mater. Technol.* – 2022. – V. 7. – P. 2101535.
137. Völkel A.R., Street R.A., Knipp D. / Carrier transport and density of state distributions in pentacene transistors // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, № 19. – P. 1953361–1953368.
138. Dundas C.M., Demonte D., Park S. / Streptavidin–biotin technology: Improvements and innovations in chemical and biological applications // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2013. – V. 97, № 21. – P. 9343–9353.
139. Poimanova E.Y., Shaposhnik P.A., Karaman P.N., Anisimov D.S., Skorotetcky M.S., Polinskaya M.S., Borshchev O. V., Agina E. V., Ponomarenko S.A. / Electrolyte–gated organic field–effect transistors based on 2,6–dioctyltetrathienoacene as a convenient platform for fabrication of liquid biosensors // *Russ. Chem. Bull.* – 2022. – V. 71, № 10. – P. 2116–2122.