МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва– 2023

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений в лаборатории химических превращений полимеров Химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель	**Пономаренко Сергей Анатольевич** доктор химических наук, чл.-корр. РАН
Официальные оппоненты:	**Годовский Дмитрий Юльевич** доктор физико-математических наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), лаборатория физической химии полимеров, ведущий научный сотрудник **Карпачёва Галина Петровна** доктор химических наук, профессор, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), лаборатория химии полисопряженных систем, заведующий лабораторией **Тамеев Алексей Раисович** доктор физико-математических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах, главный научный сотрудник

Защита диссертации состоится «20» декабря 2023 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.014.9 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д. 1, стр. 40, Химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, ауд. 501.

E-mail: dolgova2003@mail.ru (Долгова А.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.9), polinashaposhnik@ispm.ru (Шапошник П.А., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.9/2768

Автореферат разослан «___» _______ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.9,

кандидат химических наук А.А. Долгова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 π-сопряженные или аннелированные молекулы, имеющие одинаковые или разные ароматические или гетероароматические мономерные звенья, но строго определенного состава и степени полимеризации n (при $n \geq 3$). 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, 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) (П3ГТ), который чаще всего используют для создания ОПТЭЗ, подвержен фотоокислению и поэтому измерения устройств на основе П3ГТ 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 биотинсодержащими 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. 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 (BTBT), 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 pH 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 браспознающими элементами, обеспечивающими селективный отклик на выбранные аналиты.

Объекты исследования. В качестве полупроводникового слоя были изучены три типа материалов: коммерчески доступный C8-BTBT (рис. 1 а), разработанный в Отделе органической электроники ИСПМ РАН D2-C11-BTBT-C6[1](рис. 1б), смесь C8-BTBT и крупнотоннажных полимеров – полистирола и полиметилметакрилата (ПММА) (рис. 1 в, г). Молекулы, представленные на рис. 1 д-з, были также синтезированы в Отделе органической электроники ИСПМ РАН и использованы для создания биорецепторного слоя.

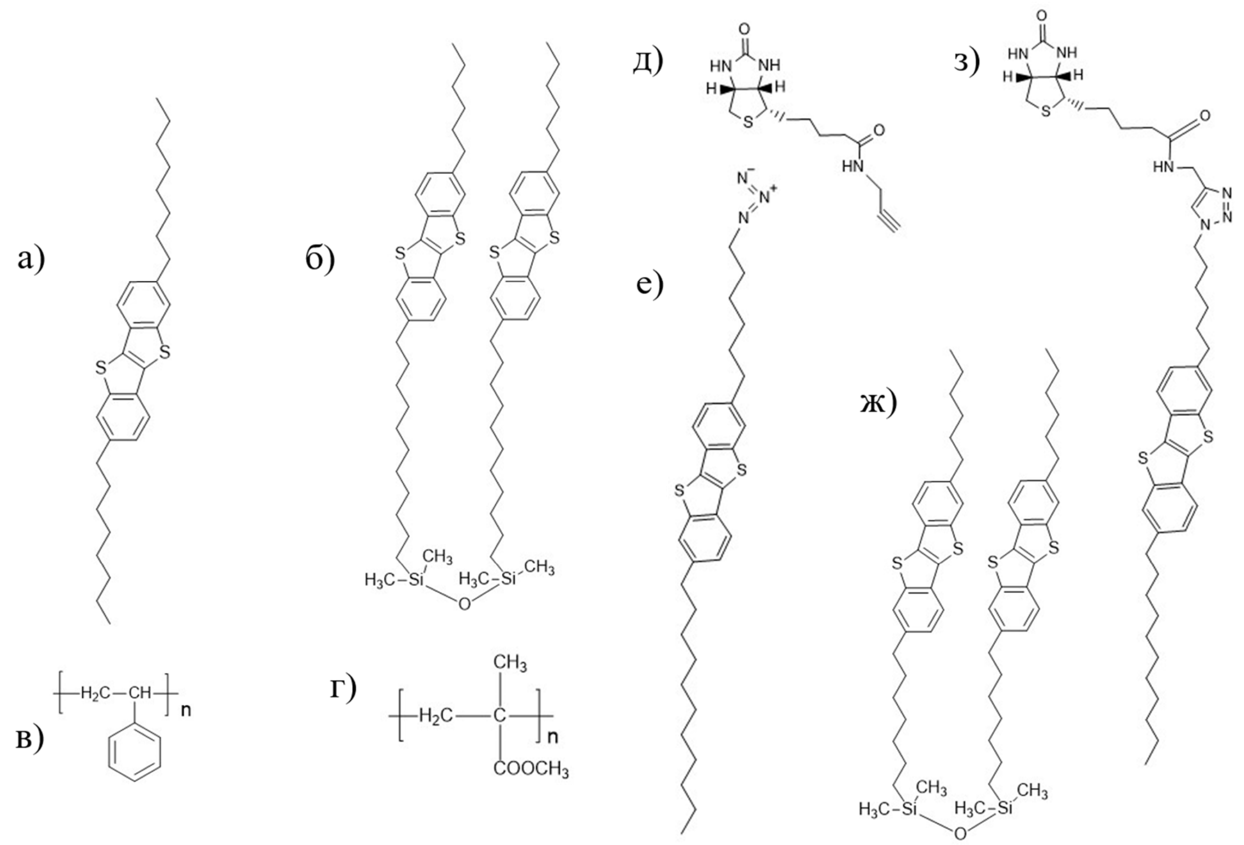

Рисунок 1. Химическое строение молекул, использованных в составе полупроводниковых материалов: а) C8-BTBT; б) D2-C11-BTBT-C6; в) полистирол; г) ПММА; и в составе биорецепторных слоев: д) Biotin-3C; е) C11-BTBT-C6-N3; ж) D2-C7-BTBT-C6; з) BTBT-biotin.

<u>Научная новизна</u>

1) Разработан новый подход к изготовлению полупроводникового слоя в ОПТЭЗ, заключающийся в использовании силоксанового димера [1]бензотиено[3,2-b]бензотиофена (BTBT), 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 (C8-BTBT) с полистиролом в качестве полупроводникового материала для ОПТЭЗ; установлено влияние pH электролита на электрические характеристики ОПТЭЗ на основе композита C8-

[1]Автор благодарит за синтез сотрудников ИСПМ РАН к.х.н. М.С. Полинскую, к.х.н. М.С. Скоротецкого и д.х.н. О.В. Борщева.

BTBTс 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 C8-BTBTс полистиролом.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что предложен механизм взаимодействия молекул C8-BTBT и протонов, содержащихся в электролите, контактирующем с полупроводниковым слоем. Показано, что при нанесении методом Ленгмюра-Шеффера смеси силоксанового димера D2-C11-BTBT-C6 и BTBT-biotin, образуется монослой, в котором BTBT-biotin сокристаллизуется с D2-C11-BTBT-C6 в вертикальном положении, что позволяет биотиновому 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 pH электролита на электрические характеристики ОПТЭЗ в перспективе может повысить селективность отклика сенсора на основе таких транзисторов, а также использовать ОПТЭЗ в качестве pH-сенсора в области от 2,8 до 4,9 pH. 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 оптический 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 C8-BTBTс полистиролом позволяет получать устройства ОПТЭЗ с более высокими электрическими характеристиками и более стабильной морфологией, чем в случае применения C8-BTBT без полистирола;
2. Использование силоксанового димера D2-C11-BTBT-C6 позволяет изготавливать более стабильные ОПТЭЗ, чем при использовании C8-BTBT, со сроком хранения 4 месяца;
3. C8-BTBT в устройствах ОПТЭЗ может допироваться протонами в кислых растворах (при pH от 2,8 до 4,9) и демонстрировать отклик на изменение pH с высокой чувствительностью, достигающей 62±13 мВ/pH.

4. Определение биоаналитов возможно с использованием многослойной структуры, которая состоит из биотинсодержащего ленгмюровского 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 9th 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), 76th International Workshop & 6th 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.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (139 наименований). Работа изложена на 146 страницах, содержит 69 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика направления, обоснована актуальность научного исследования, сформулированы основная цель и задачи исследования, новизна полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту, приведена информация по апробации полученных результатов.

Глава 1 является обзором литературы, в котором рассмотрены основные представления об органических полупроводниках, принципы действия органических полевых транзисторов, варианты их архитектуры и механизмы работы. Здесь же рассмотрены методы нанесения органических полупроводниковых пленок и подходы к оценке их стабильности, а также примеры применения ОПТЭЗ в качестве биосенсоров. Анализ опубликованных данных позволил сформулировать общую цель работы и конкретные задачи.

В **главе 2** рассмотрены методы, использованные для нанесения полупроводниковых пленок и очистки подложек, протоколы измерения электрических и сенсорных свойств изготовленных устройств, методики иммуноферментного анализа и биосенсорных измерений, а также методы исследования морфологии тонких пленок.

Глава 3 посвящена обсуждению полученных результатов и состоит из трех разделов. В первом разделе описана разработка олигомерных и полимерных органических полупроводниковых материалов, рассмотрено влияние типа материала и условий его нанесения на морфологию полупроводниковых пленок и электрические свойства полученных устройств. Во втором разделе рассмотрено влияние pH электролита на электрические характеристики ОПТЭЗ и предложен его механизм. В третьем разделе рассмотрена разработка подхода к созданию биорецепторного слоя на основе ОПТЭЗ, его характеризация и тестирование.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СЛОИ ПРОИЗВОДНЫХ BTBT

3.1.1. Исследование полупроводниковых пленок C8-BTBT

В работе были исследованы полупроводниковые пленки, полученные из растворов C8-BTBT в толуоле с концентрациями в диапазоне от 5 до 15 г/л методом вращающейся подложки. На рис. 2 показаны АСМ изображения образцов пленок, приготовленных из растворов с различными концентрациями C8-BTBT. В случае пленок, нанесенных из растворов с большей концентрацией (рис. 2 а,б), заметно образование достаточно больших и ровных участков, которые соответствуют крупным кристаллам. При уменьшении концентрации исходного раствора на полученных пленках заметно увеличение количества небольших «дырок» – незакрытых пленкой участков подложки (рис. 2 в,г), наличие которых нежелательно для полупроводниковых слоев, используемых для создания ОПТЭЗ.

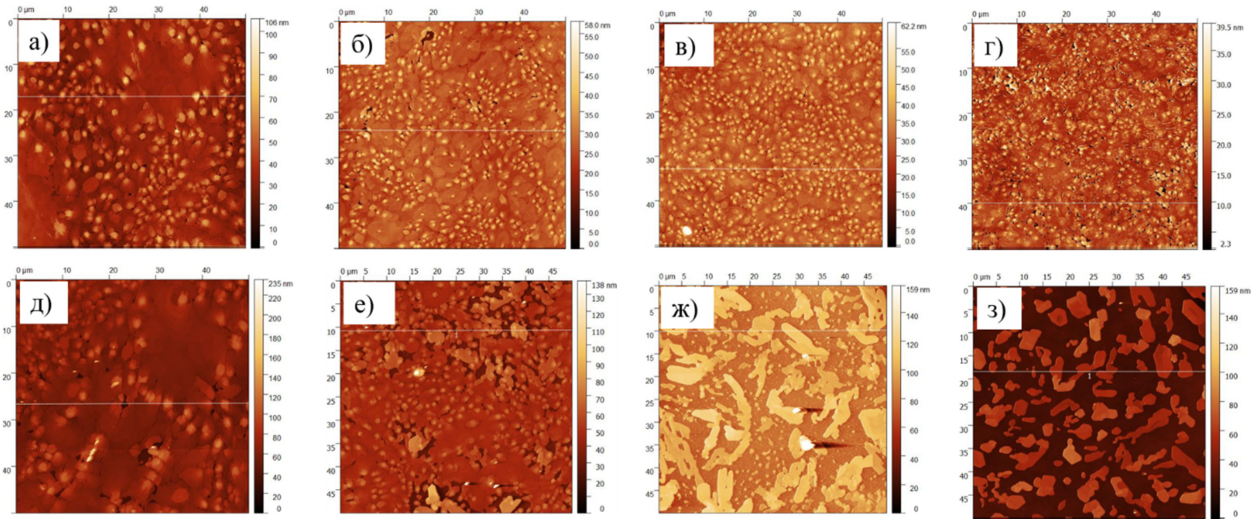

Рисунок 2. АСМ изображения пленок C8-BTBT, нанесенных из раствора различных концентраций, сразу после изготовления: а) 15 г/л, б) 10 г/л, в) 7,5 г/л, г) 5 г/л и после 40 суток хранения: д) 15 г/л, е) 10 г/л, ж) 7,5 г/л, з) 5 г/л.

В таблице 1 приведены параметры электрических характеристик для устройств ОПТЭЗ на основе пленок, полученных из растворов C8-BTBT с разной концентрацией. Снижении концентрации исходного раствора C8-BTBT приводило к росту тока закрытого состояния (I_{OFF}) соответствующих ОПТЭЗ. Это может быть обусловлено процессом инжекцией ионов из электролита в пленку органического полупроводника, который происходит более интенсивно для пленок с большим количеством дефектов. На зависимости удельной передаточной проводимости в линейном режиме ($\mu_{Lin}C$) от исходной концентрации раствора есть максимум, что, принимая во внимание рост I_{OFF} в том же ряду, позволяет предположить, что в случае устройств на основе C8-BTBT параметр $\mu_{Lin}C$ отражает два типа проводимости: дырочный и смешанный, дырочно-ионный. Последний связан с инжекцией зарядов электролита и сопровождается повышением тока закрытого состояния.

Таблица 1. Параметры электрических характеристик и шероховатости поверхности для образцов ОПТЭЗ на основе материалов, полученных из растворов C8-BTBT с различными концентрациями.

Образец*	$\mu_{Lin}C$, мкСм В$^{-1}$	I_{OFF}, нА	$I_{ON/OFF}$	RMS
C8-BTBT-15	0,5±0,05	-0,8±0,1	3100±600	8,8
C8-BTBT-10	1,5±0,7	-5±1	2300±600	5,6
C8-BTBT-7,5	1,5±0,4	-6±1	1300±300	5,4
C8-BTBT-5	1,0±0,4	-8±1	800±300	4,4

Примечания: * Концентрация исходного раствора C8-BTBT указана числом в обозначении образца (в г/л). $\mu_{Lin}C$ – удельная передаточная проводимость в линейном режиме, мкСм В$^{-1}$; I_{OFF} – ток закрытого состояния, нА; $I_{ON/OFF}$ – соотношения токов во включенном и выключенном состоянии; RMS – среднеквадратичная шероховатость, нм.

На АСМ изображениях (рис. 2 д - з) хорошо заметно изменение морфологии пленок в течение 40 суток хранения (ср. с рис. 2 а – в): наблюдается образование 3-х мерных объемных кристаллов, теряется целостность пленки. Данные процессы выражены сильнее для пленок, полученных из растворов более низких концентраций. Изменение электрических характеристик коррелирует с изменением морфологии: при хранении происходит ухудшение электрических характеристик, которое происходит быстрее для ОПТЭЗ на основе пленок, полученных из растворов более низких концентраций. Этот процесс проявляется в росте I_{OFF} и снижении параметров $\mu_{Lin}C$ и $I_{ON/OFF}$ (рис. 3).

Таким образом, ОПТЭЗ на основе C8-BTBT обладают высокими электрическими характеристиками, однако в течение 40 дней хранения эти характеристики снижаются вследствие образования 3-х мерных кристаллов C8-BTBT и нарушения целостности пленок. Этот процесс происходит быстрее в случае пленок, приготовленных из растворов более низких концентраций.

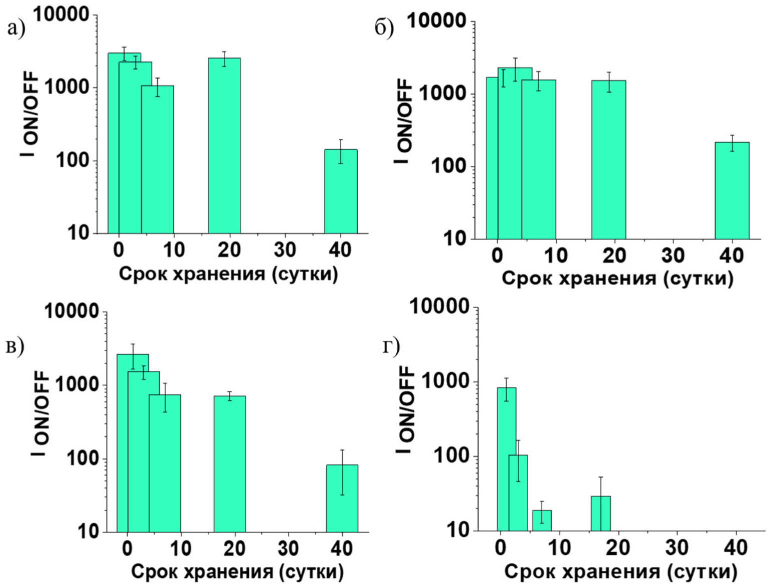

Рисунок 3. Изменение соотношения $I_{ON/OFF}$ при хранении ОПТЭЗ, на основе пленок, приготовленных из раствора с различными концентрациями C8-BTBT: а) 15 г/л; б) 10 г/л; в) 7,5 г/л; г) 5 г/л.

3.1.2. Исследование полупроводниковых пленок силоксанового димера D2-C11-BTBT-C6

В работе были исследованы полупроводниковые пленки, полученные из растворов D2-C11-BTBT-C6 в толуоле с концентрациями в диапазоне от 5 до 10 г/л методом вращающейся подложки. После нанесения пленки подвергали отжигу в парах растворителя (толуола). На рис. 4 приведены изображения АСМ пленок, приготовленных из растворов с различными концентрациями D2-C11-BTBT-C6.

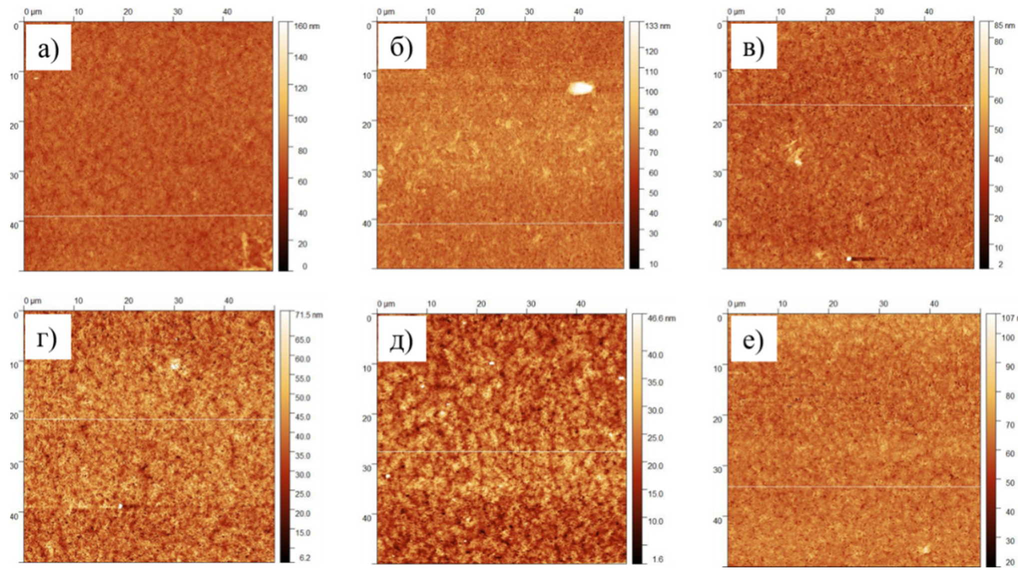

Рисунок 4. АСМ изображения пленок, приготовленных из растворов с различными концентрациями D2-C11-BTBT-C6: а) 10 г/л, б) 7,5 г/л, в) 5 г/л сразу после приготовления и после 120 суток хранения: г) 10 г/л, д) 7,5 г/л, е) 5 г/л.

Полученные данные показывают, что, в отличие от C8-BTBT, морфология пленок на основе D2-C11-BTBT-C6 слабо зависит от концентрации исходного раствора.

В таблице 2 приведены параметры электрических характеристик для ОПТЭЗ, изготовленных на основе тонких пленок, полученных из растворов D2-C11-BTBT-C6 с различной концентрацией. При первом измерении, в течение суток после изготовления, характеристики ОПТЭЗ на основе D2-C11-BTBT-C6 были ниже, чем в случае пленок на основе C8-BTBT. После 4-х дней хранения были проведены повторные измерения, показывавшие, что $I_{ON/OFF}$: для образцов, приготовленных из растворов с концентраций 10 и 7,5 г/л $I_{ON/OFF}$ возрастал, а из раствора 5 г/л, наоборот, снижался. Это может быть связано с тем, что пленки D2-C11-BTBT-C6 при хранении подвергаются «холодному отжигу», который дает различный эффект для пленок, полученных из растворов разных концентраций.

Таблица 2. Параметры электрических характеристик для образцов ОПТЭЗ на основе материалов, полученных из растворов D2-C11-BTBT-C6 с различными концентрациями.

Образец	$\mu_{Lin}C$, мкСм В$^{-1}$	I_{OFF}, нА	$I_{ON/OFF}$
Dimer-101 день	0,3±0,05	-2±0,5	900±200
Dimer-104 день	0,5±0,05	-0,4±0,1	7500±2000
Dimer-7,5 1 день	0,4±0,06	-1±0,5	2000±500
Dimer-7,54 день	0,3±0,1	-0,8±0,4	3000±500
Dimer-51 день	0,4±0,2	-3±2	700±200
Dimer-54 день	0,7±0,2	-14±5	300±100

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

Изменение соотношения $I_{ON/OFF}$ при хранении в течение 120 суток представлены на рис. 5. После четырех месяцев хранения соотношение $I_{ON/OFF}$ для всех образцов остается около 10^2, что в литературе считается приемлемым для работы с ОПТЭЗ. Морфология поверхности по данным АСМ, в отличие от пленок на основе C8-BTBT, мало изменилась (рис. 4, г-е).

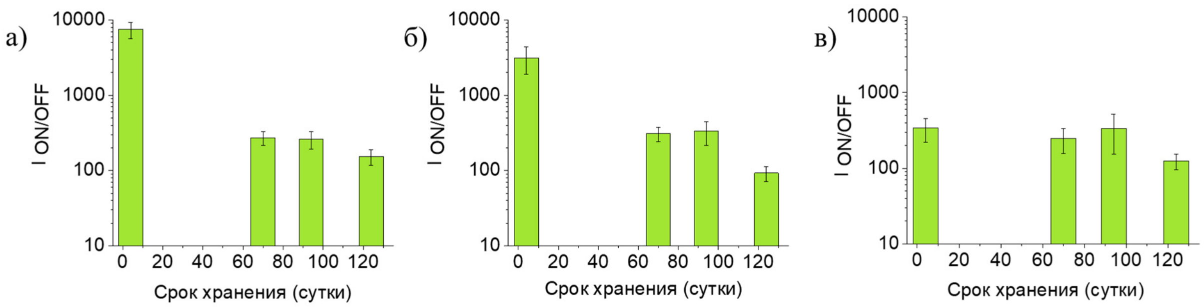

Рисунок 5. Изменение соотношения $I_{ON/OFF}$для образцов, приготовленных из растворов D2-C11-BTBT-C6 различных концентраций: а) 10 г/л; б) 7,5 г/л; в) 5 г/л.

Таким образом, применение D2-C11-BTBT-C6 в качестве органического полупроводника позволяет использовать ОПТЭЗ в течение 120 дней, что два раза больше, чем максимальное известное из литературы значение для ОПТЭЗ. Больший срок хранения по сравнению с пленками C8-BTBT связан с тем, что в течение 120 дней хранения в случае пленок D2-C11-BTBT-C6 не наблюдалось агрегации кристаллов.

3.1.3. Полупроводниковые пленки на основе композитов C8-BTBT с полимерами

В данном разделе рассмотрены свойства ОПТЭЗ на основе композитов органического полупроводника C8-BTBT и полимера (полистирола или ПММА), изготовленных методом дозирующего лезвия из их смесей. Согласно литературным данным, при получении пленки из смеси C8-BTBT с полистиролом растворитель постепенно испаряется и происходит фазовая сегрегация, 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 измерении.

Для оптимизации состава композита C8-BTBT-полимер были исследованы различные соотношения органического полупроводника и полимера. Оптимизацию проводили на смеси C8-BTBT-полистирол. Для этого при фиксированной концентрации полистирола (3,6 г/л) варьировали концентрации C8-BTBT. Соотношения C8-BTBT: полистирол составили 1,4:1; 2,8:1 и 4:1. На рис. 6 а-в приведены АСМ изображения поверхности полученных пленок, на рис. 6 г-е – передаточные вольтамперные характеристики ОПТЭЗ, изготовленных на основе таких пленок.

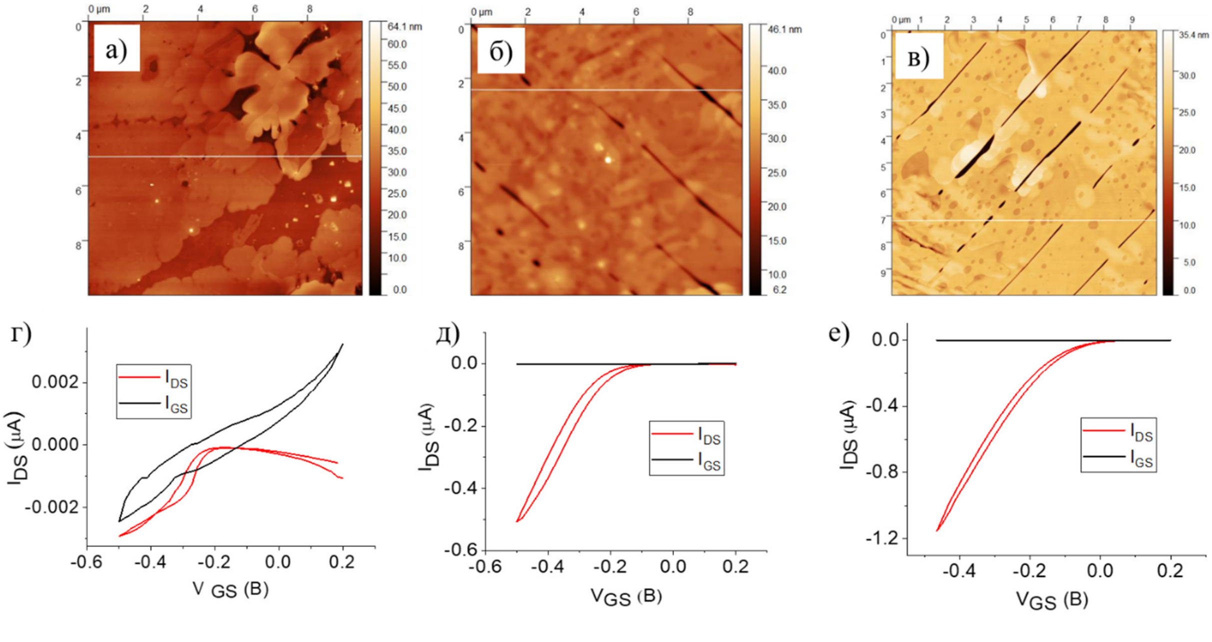

Рисунок 6. АСМ изображения поверхности пленок (а-в) и передаточные вольтамперные характеристики ОПТЭЗ (г-е) на основе пленок, полученных из растворов с соотношениями C8-BTBT: полистирол: а), г) 1,4:1; б), д) 2,8:1; в), е) 4:1.

Наиболее упорядоченные кристаллы и гладкая пленка образовывались в случае соотношения C8-BTBT: полистирол = 4:1. ОПТЭЗ на основе таких пленок демонстрировали наибольшее соотношение $I_{ON/OFF}$, поэтому такой состав композитов был использован для дальнейших исследований.

Для оценки универсальности разработанного подхода с использованием смеси C8-BTBT и полимера были исследованы композиты C8-BTBT с полистиролом и ПММА (рис.

7) (далее C8-BTBT/PS и C8-BTBT/PMMA, соответственно). По данным АСМ (таблица 3), среднеквадратичная шероховатость (RMS) в обоих случаях была достаточно низкой: 4,6 нм для C8-BTBT/PS и 4,5 нм для C8-BTBT/PMMA.Это существенно ниже шероховатости образцов чистой пленки C8-BTBT, полученной из раствора с той же концентрацией 15 г/л (RMS = 8,8), что говорит о снижении тенденции к 3-х мерной кристаллизации молекул C8-BTBT и повышении вероятности процесса образования 2-х мерных кристаллов при получении пленок в присутствии исследованных полимеров.

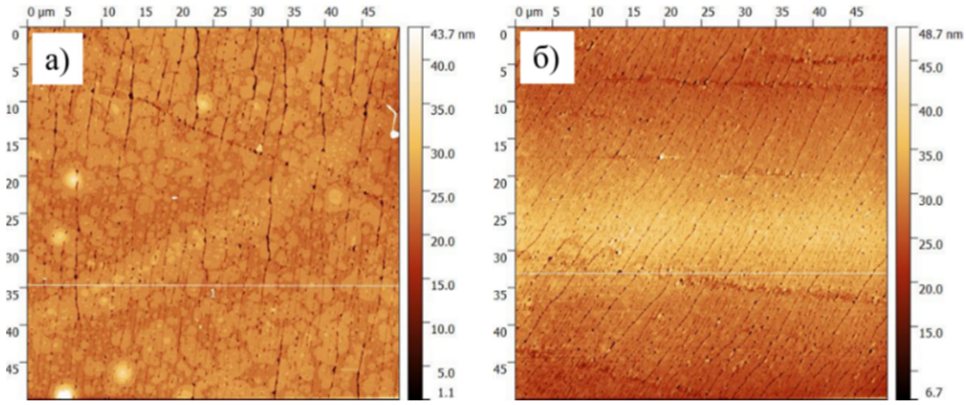

Рисунок 7. АСМ изображения полупроводниковых пленок композитов C8-BTBT с полистиролом (а) и с ПММА (б).

Электрические характеристики полученных устройств отличаются (таблица 3): значение $\mu_{Lin}C$ композита C8-BTBT/PS оказалось на порядок выше, чем в случае C8-BTBT/PMMA. Соотношение $I_{ON/OFF}$, которое является важным параметром ОПТЭЗ для применения в качестве сенсора, было значительно выше в случае C8-BTBT/PS. Поэтому для последующих сенсорных измерений были использованы ОПТЭЗ на основе композитов C8-BTBT с полистиролом.

Таблица 3. Параметры электрических характеристик для ОПТЭЗ на основе композитов C8-BTBT с полистиролом и ПММА, и их шероховатость по данным АСМ.

Образец	$\mu_{Lin}C$, мкСм В$^{-1}$	I_{OFF}, нА	$I_{ON/OFF}$	RMS
C8-BTBT/PS	0,20±0,10	-0,8±0,7	7000±5000	4,6
C8-BTBT/PMMA	0,02 ±0,01	-0,1±0,03	1100±800	4,5

Для оценки долговременной стабильности ОПТЭЗ на основе C8-BTBT/PS было проведено сравнение морфологии и электрических характеристик полученных образцов до и после 8 месяцев хранения. Данные АСМ показывают, что при хранении происходит агрегация кристаллов C8-BTBT на поверхности полистирола, схожая с агрегацией кристаллов C8-BTBT без полистирола (рис. 8), однако этот процесс происходит значительно медленнее.

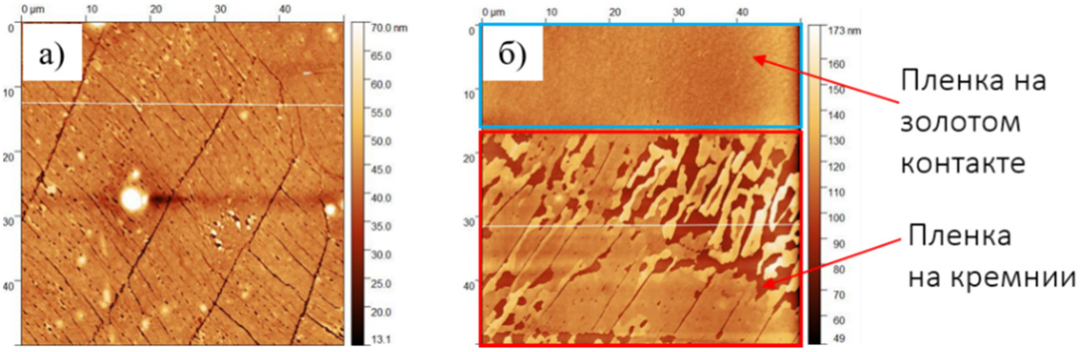

Рисунок 8. АСМ изображения поверхности пленки C8-BTBT/PS: а) после изготовления и б) после 8 месяцев хранения.

Измерение электрических характеристик одного и того же образца показало, что при хранении происходило снижение соотношения $I_{ON/OFF}$ (таблица 4), однако спустя 8 месяцев хранения устройство проявляло полевой эффект, что подтверждает перспективность подхода использования композитов C8-BTBT-полистирол для изготовления стабильных при хранении ОПТЭЗ.

Таблица 4. Электрические характеристики ОПТЭЗ на основе C8-BTBT/PS до и после 8 месяцев хранения.

Полимер	$\mu_{Lin}C$, мкСм $В^{-1}$	I_{OFF}, нА	$I_{ON/OFF}$
Измерение в течение суток после изготовления	0,2	-2	7400
Через 8 месяцев хранения	0,01	-2	60

Среднее значение $I_{ON/OFF}$для ОПТЭЗ на основе C8-BTBT/PS после изготовления составило 7000 и является чрезвычайно высоким для данного типа устройств и наиболее высоким для всех рассмотренных в данной работе полупроводниковых материалов. Поэтому для последующих сенсорных измерений были использованы устройства с на основе композита C8-BTBT с полистиролом.

3.2. ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПТЭЗ

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

Неспецифические взаимодействия – одна из причин снижения селективности биосенсоров. В средах с различной кислотностью сенсорный отклик ОПТЭЗ может отличаться, поэтому было проведено исследование влияние pH среды на электрические свойства ОПТЭЗ на основе C8-BTBT/PS. Для этого к раствору 0,1М NaCl, который был выбран в качестве исходного, добавляли растворы HCl или *n*-толуолсульфокислоты (p-TSA) (кислая область) или NaOH (щелочная область), при каждом добавлении измеряя передаточные вольтамперные характеристики. При снижении pH раствора в интервале pH от 5,8 до 4,9 пороговое напряжение (V_{th}) сначала немного понижалось, демонстрируя изменение, характерное для деградации, но при дальнейшем снижении pH от 4,9 до 2,8 V_{th}

сдвигалось в сторону положительных значений (рис. 9а, черные точки). Последний эффект был противоположен эффекту, вызываемому деградацией устройства. В качестве параметра, характеризующего чувствительность ОПТЭЗ к изменению кислотности, был выбран наклон линейной аппроксимации зависимости Vth от pH. Средняя чувствительность составила -62 ± 13 мВ/pH, что можно считать достаточно высоким значением, поскольку для сенсоров на основе ион-селективных полевых транзисторов, считающихся эталоном для данного типа сенсоров, пределом pH-чувствительности считается значение 59,5 мВ/pH. Для того, чтобы подтвердить, что описанные выше закономерности являются универсальными для разных типов кислот, были проведены эксперименты, используя аналогичную методику, но с p-TSA вместо HCl. Полученные данные подтвердили тезис о том, что изменение порогового напряжения связано именно с увеличением концентрации протонов, поскольку пороговое напряжение изменялось также, как и в случае добавления HCl (рис. 9а, синие точки). В случае основных значений pH, которые получали, добавляя раствор NaOH к 0,1M NaCl, V_{th} смещается в сторону отрицательных напряжений (рис. 9б). 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 pH в диапазоне pH от 5,8 до 8,6 составляет 15±9 мВ, что значительно меньше, чем наклон зависимости V_{th} от pH (т.е. pH-чувствительность) в кислой области pH.

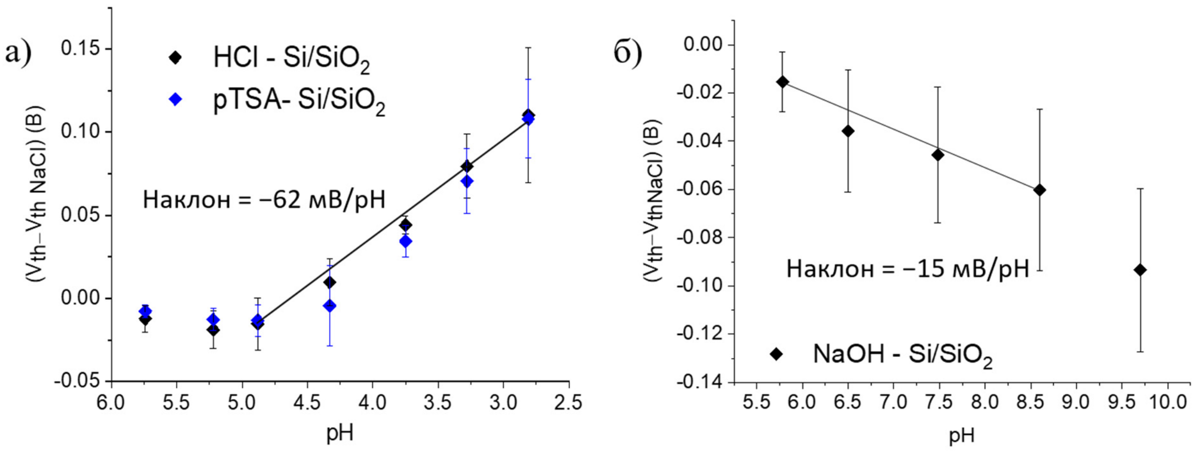

Рисунок 9. а) pH-зависимость порогового напряжения при добавлении HCl (черные точки) и pTSA (синие точки); б) pH-зависимость порогового напряжения при добавлении NaOH.

Таким образом, устройства ОПТЭЗ на основе смеси C8-BTBT/PS могут использоваться для биосенсорных приложений только в слабокислых или слабощелочных растворах (от pH = 8,6 до pH = 4,9), либо в качестве pH-сенсоров в кислых растворах в диапазоне pH = 4,9 – 2,8.

3.2.2. Механизм взаимодействия протонов с C8-BTBT

Для изучения механизма взаимодействия ионов H^+ с органическим полупроводником C8-BTBT необходимо дополнительно рассмотреть еще один параметр – подвижность носителей зарядов (μ). Согласно уравнению Шокли, $\mu = g_m^2 2L/(WC_i)$.

Поскольку прямое измерение μ в ОПТЭЗ затруднено, оценивали изменение подвижности через оценку передаточной проводимости g_m из электрических характеристик и общей емкости C_t, полученной при измерении иммитанса.

При добавлении HCl наблюдалось небольшое снижение передаточной проводимости (рис. 10 а). Аналогичная зависимость передаточной проводимости наблюдалась и при деградации устройства, поэтому можно считать, что pH-зависимость g_m незначительна. В то же время, при измерении иммитанса во время добавления кислоты емкость C_t росла (рис. 10 б), 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 C8-BTBT протонами не происходит залечивания поверхностных ловушек носителей заряда, количество которых влияет на подвижность носителей заряда.

Как известно из литературы, одним из наиболее вероятных механизмов возникновения сенсорного отклика в ОПТЭЗ является внесение дополнительных зарядов либо ловушек зарядов молекулами аналита, что обычно рассматривают как химическое допирование полупроводника. Можно предположить, что положительный сдвиг порогового напряжения ОПТЭЗ в кислых средах также связан с химическим допированием органического полупроводника C8-BTBT протонами. Протоны могут присоединиться к свободной электронной паре одного из атомов серы в составе C8-BTBT, что приводит к образованию положительных зарядов в молекулах органического полупроводника.

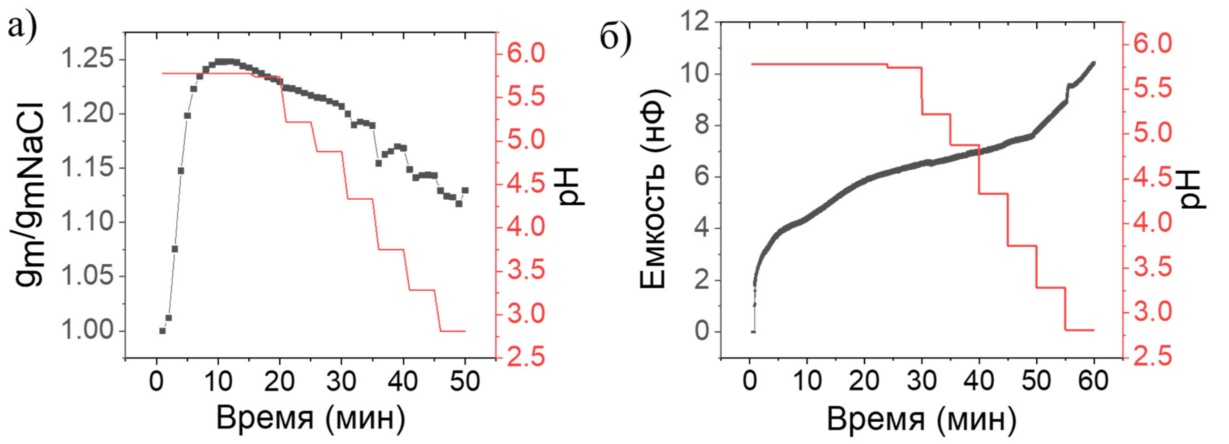

Рисунок 10. Зависимости от времени для а) передаточной проводимости; б) емкости между электродами затвора и стока при добавлении HCl через каждые 5 минут.

Такие протоны могут «залечивать» ловушки носителей заряда. Сдвиг порогового напряжения обычно связывают с глубокими ловушками носителей заряда, поэтому можно предположить, что в данном случае происходит «залечивание» ловушек именно этого типа, что позволяет предложить схему взаимодействия протонов с молекулами C8-BTBT (рис. Рисунок).

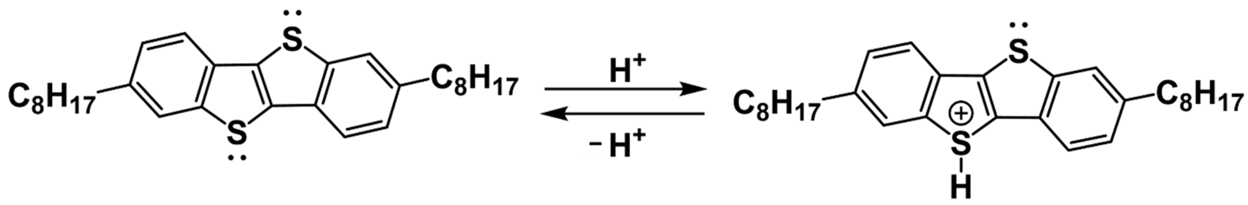

Рисунок 11. Схема предполагаемого механизма допирования молекулы органического полупроводника C8-BTBT протонами в водных растворах.

3.3. БИОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРАБОТАННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОСЕНСОРИКЕ

В работе предложено два подхода к созданию биорецепторного слоя. В обоих случаях основная идея заключалась в создании на поверхности органического полупроводника слоя биотинсодержащих молекул. Первый вариант биомодифицирования заключался в нанесении объемной смеси C8-BTBT, полистирола и специально синтезированного производного BTBT с азидной группой (C11-BTBT-C6-N3). Такие смеси с содержанием C11-BTBT-C6-N3 от 1 до 100% показывали хорошие пленкообразующий свойства. Следующий этап модифицирования заключался в проведении клик-реакции на поверхности органического полупроводника, между C8-BTBT-C6-N3 и специально синтезированным производным биотина, содержащим тройную связь (Biotin-3C). Проведенная методом флуоресцентной микроскопии оценка содержания биотина на поверхности показала, что такой вариант не позволяет создать равномерное распределение биотина поверхности; в то же время после клик-реакции, проводимой в водной среде, электрические характеристики устройства заметно снижались. Поэтому в дальнейшем был использован второй подход, описанный ниже.

Во втором варианте для нанесения биорецепторного монослоя на поверхность разработанного органического полупроводникового материала был выбран метод Ленгмюра-Шеффера, а для получения заданных свойств была использована смесь BTBT-содержащих молекул: функционализированное биотином производное BTBT-biotin и силоксановый димер D2-C7-BTBT-C6 (рис. Рисунок а). Молекула BTBT-biotin была необходима для обеспечения сайтов связывания с белком стрептавидина (SAv), а силоксановый димер был использован для формирования однородной пленки на поверхности воды и фиксации молекулы BTBT-biotin в вертикальном положении. Схема процесса нанесения приведена на рис. Рисунок б. Схематическое изображение ОПТЭЗ до и после нанесения биотинсодержащего монослоя методом Ленгмюра-Шеффера показано на рис. Рисунок в-г. Следует отметить, что не было обнаружено заметного влияния соотношения молекул BTBT-biotin и D2-C7-BTBT-C6 биотина на морфологию слоя, которая практически не менялась при варьировании содержания биотина, что может быть связано с малыми размерами биотиновых фрагментов.

Для подбора оптимальной концентрации BTBT-biotin в функциональном слое было проварьировано различное соотношение компонентов в смеси D2-C7-BTBT-C6 и BTBT-biotin от 1:0 (0% BTBT-biotin) до 1:1 (50% BTBT-biotin). На рис. 8а приведены данные по рассчитанной удельной концентрации биотина на поверхности, полученные в результате определения количества SAv, прореагировавшего с биотином на поверхности, методом иммуноферментного анализа (ИФА). Данная концентрация значительно возрастает для 30% содержания BTBT-biotin в наносимой смеси и не изменяется значимо при более высоком содержании молекул BTBT-biotin.

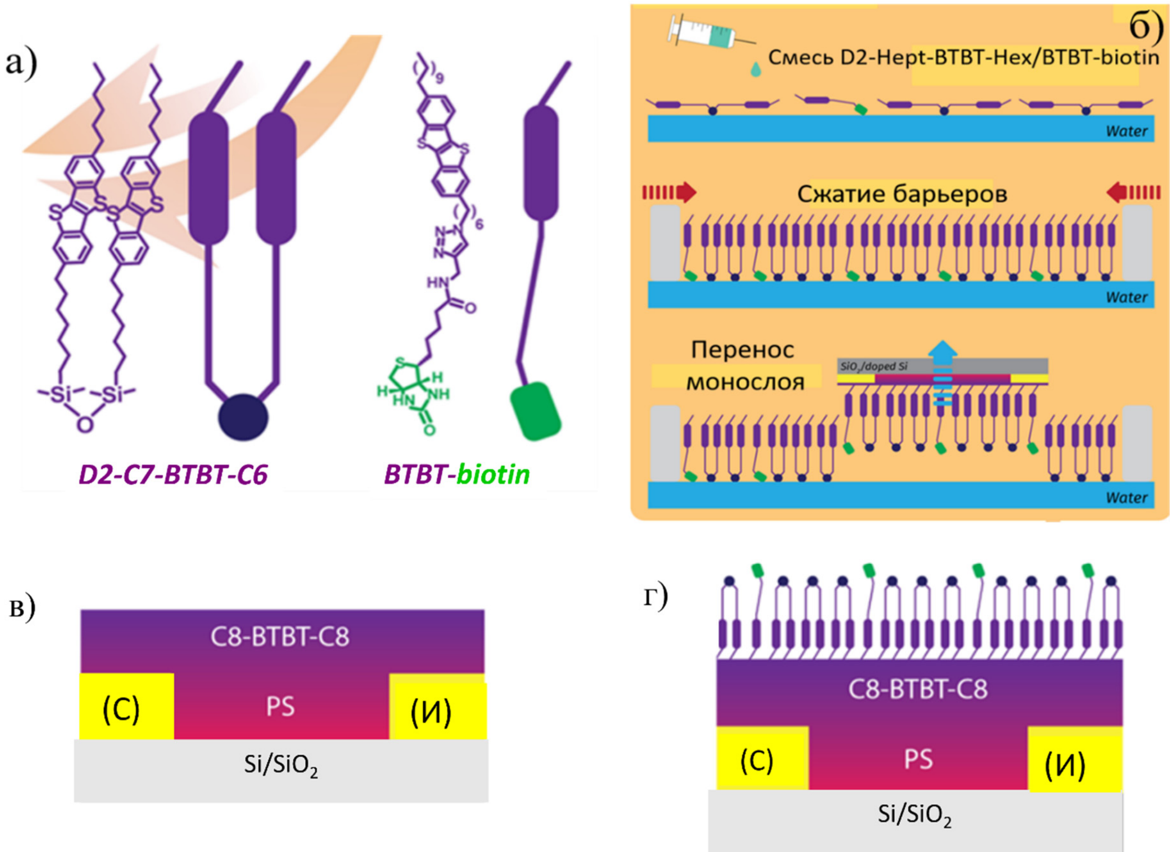

Рисунок 12. а) Структуры молекул D2-C7-BTBT-C6 и BTBT-biotin и их обозначение на схеме нанесения; б) схема нанесения биотин-содержащего биорецепторного монослоя методом Ленгмюра-Шеффера; схема ОПТЭЗ в) до и г) после нанесения биотин-содержащего слоя.

Наличие биотина и равномерность его распределения на поверхности ленгмюровского монослоя были дополнительно проверены с помощью взаимодействия биотинсодержащего слоя и стрептавидина с флуоресцентной меткой (FITC-SAv) с последующим анализом методом флуоресцентной микроскопии. Свечение флуоресцентной метки, связанной с биотином на поверхности, позволяет визуализировать морфологию ленгмюровской пленки (рис. 8б). Увеличение полученных изображений позволяет получить представление о распределении SAv (рис. 8в). Яркость указывает на относительное количество иммобилизованных меток, где флуоресцентные красители излучают зеленый свет (λ = 470 нм), что позволило рассчитать количество прореагировавшего SAv и построить зависимость сигнала (средней интенсивности флуоресценции), от соотношения BTBT-biotin и димера D2-C7-BTBT-C6 в исходной смеси (рис. 8а). Следует отметить, что уже слой, содержащий 5% BTBT-biotin, продемонстрировал заметную флуоресценцию после реакции с FITC-SAv, однако однородность флуоресценции была достигнута только при 30% содержании BTBT-biotin. Это согласуется с данными, полученными с помощью ИФА.

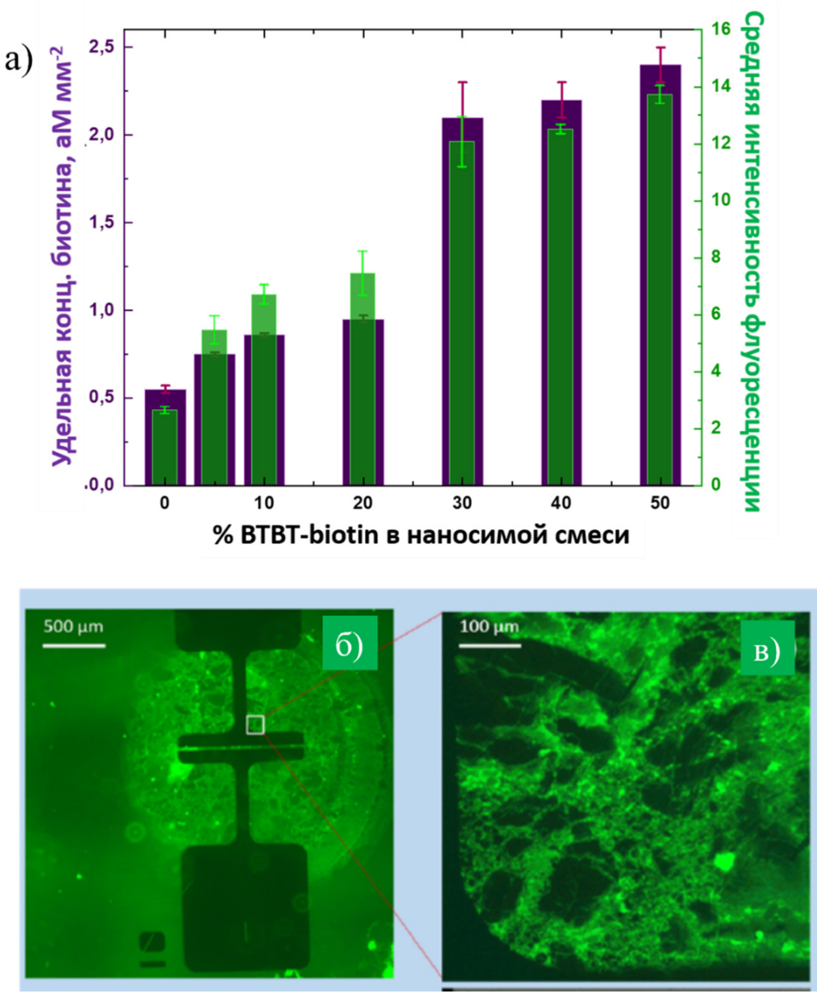

Рисунок 8. а) Зависимость удельной концентрации биотина на поверхности Ленгмюровского слоя, определенной методом ИФА (фиолетовые столбики) и средних интенсивностей флуоресценции, рассчитанных по изображениям, полученных с помощью флуоресцентной микроскопии (зеленые столбики), от содержания BTBT-biotin в исходной смеси; б), в) изображения флуоресцентной микроскопии образца с 10% BTBT-biotin, покрытом FITC-Sav, при различном увеличении.

Для эффективной работы ОПТЭЗ как транзистора и сенсора необходим определенный баланс между высоким количеством связанного с биотиновым слоем SAv и сохранением высоких электрических характеристик, на которые биотиновый слой оказывает негативное влияние. Выше было показано, что для получения достаточного количества сайтов связывания со SAv необходимо содержание BTBT-biotin в исходной смеси 30% и выше. Поэтому были рассмотрены образцы с содержанием BTBT-biotin 30, 40 и 50% в исходной смеси. После нанесения монослоя с 30% BTBT-biotin максимальный ток в канале снизился на порядок (с единиц мкА до десятых долей мкА), однако полученные образцы все еще демонстрировали достаточно хорошие электрические характеристики: среднее соотношение $I_{ON/OFF}$ составило 1400±600. При увеличении содержания биотина в ленгмюровском монослое ухудшение характеристик было более заметным, поэтому дальнейшие эксперименты проводили для образцов с концентрацией BTBT-biotin в исходной смеси 30%.

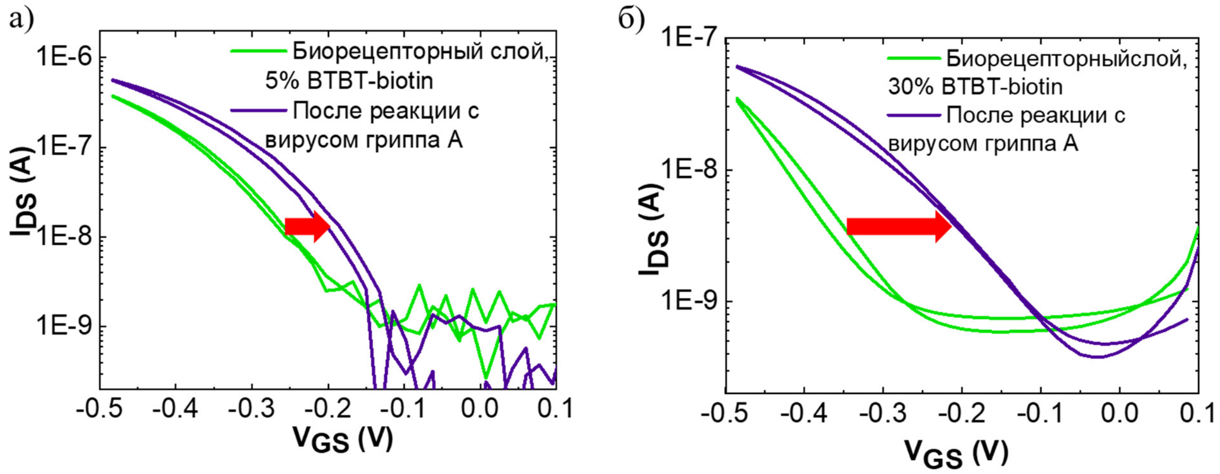

Рисунок 9. Отклик на вирус птичьего гриппа образцов с биорецепторным слоем с а) 5% BTBT-biotin и б) 30% BTBT-biotin.

Для получения отклика на различные биологические молекулы необходимо использование биораспознающих элементов, способных селективно связываться с аналитом. В данной работе для апробации такого подхода 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. ОПТЭЗ с биорецепторным слоем, связанным через SAv с таким аптамером, продемонстрировали отклик на вирус птичьего гриппа А по сдвигу порогового напряжения V_{th} в положительную область (рис. 9а,б). Сдвиг V_{th} однозначно подтверждает наличие отклика устройства на выбранный аналит и наличие процесса биораспознавания, преобразованного с помощью в ОПТЭЗ в отклик сенсора, поскольку в случае деградации сдвиг порогового напряжения происходит в отрицательную область. Устройства с биорецепторным слоем с 5% BTBT-biotin обладали более высокими токами I_{DS} (рис. 9а), однако в случае биорецепторного слоя с 30% BTBT-biotin (рис. 9б) наблюдался заметно больший сдвиг V_{th}. При этом сдвига V_{th} на контрольный неспецифический для данного биораспознающего слоя вирус NDV не наблюдалось.

Таким образом, продемонстрировано, что разработанный подход с использованием многослойной структуры биорецепторного слоя, закрепленной на поверхности ОПТЭЗ на основе композита BTBT с полистиролом, позволяет получить отклик на наличие в растворе вируса гриппа А. Показано, что оптимальным соотношением для биорецепторного слоя, состоящего из BTBT-biotin и D2-C7-BTBT-C6, является содержание BTBT-biotin 30%.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые функциональные материалы на основе производных [1]бензотиено[3,2-b]бензотиофена (BTBT) 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-BTBT (C8-BTBT), 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 C8-BTBT.

3. Предложено два подхода к повышению стабильности ОПТЭЗ: (1) использование в качестве полупроводникового слоя силоксанового димера D2-C11-BTBT-C6, содержащего силоксановую якорную группу, способную взаимодействовать с гидроксильными группами подложки, и (2) использование композита C8-BTBT с полимером (полистирол или ПММА), затрудняющим рост объемных кристаллов C8-BTBT на поверхности плоских кристаллов органического полупроводника.

4. Выявлено влияние pH электролита на электрические характеристики ОПТЭЗ на основе композита C8-BTBT с полистиролом. Показано, что в интервале от 2,8 до 4,9 устройство может быть использовано в качестве pH-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 BTBT 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 C8-BTBT и азидного производного C11-BTBT-C6-N3 с полистиролом и (2) в нанесении методом Ленгмюра-Шеффера биотинсодержащего слоя, состоящего из силоксанового димера и биотинилированного BTBT, на поверхность композита C8-BTBT 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.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых по базе Web of Science, а также изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, химические науки:

1. **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.**

2. Poimanova E. Yu., **Shaposhnik P. A.**, Anisimov D. S., Zavyalova E. G., Trul A. A., Skorotetcky 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/acsami.1c24109 **(IF = 9.23, Web of Science 2021)**. 0,875 печатного листа. **Авторский вклад – 1/5.**

3. **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.

4. **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.

Иные публикации. Тезисы докладов на научных конференциях:

1. **Shaposhnik P.A.**, Poimanova E.Yu, Trul A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A./ Siloxane dimer BTBT as a material for EGOFETs with prolonged shelf-life stability // 9 International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2023), г. Москва, Россия, 14-19октября 2023. Book of Abstracts, P. 84.

2. **Шапошник П.А.**, Пойманова Е.Ю., Труль А.А., Агина Е.В., Пономаренко С.А/ Влияние допирования полупроводникового слоя на электрические и сенсорные свойства органических электролитических транзисторов на основе смеси C8-BTBT и полистирола // 2я Всероссийская школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике, Каспийск, Россия, 14-18 мая 2023. Книга тезисов, С. 36. ISBN 978-5-6043936-4-2.
3. **Shaposhnik P.A.**, Poimanova E.Yu, Anisimov D.S., Trul A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. / Doping of the EGOFETs based on C8-BTBT organic semiconductor in acidic solutions // 8th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2022), г. Таруса, Калужская область, Россия, 7-11 ноября 2022. Book of Abstracts, P. 35.
4. **Shaposhnik P.A.**, Poimanova E.Yu, Anisimov D.S., Trul A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. / Efficient electrolyte-gated field-effect transistor based on solution-proceed small molecule semiconductor // 76th International Workshop & 6th Orbitaly, Эриче, Италия, 3-9 июля 2022. Book of Abstracts, P. 114.
5. **Шапошник П.А.**, Пойманова Е.Ю., Анисимов Д. С., Труль А. А., Агина Е. В., Пономаренко С.А. / Органический электролитический транзистор на основе 2,7-диоктил [1]бензотиено[3,2-b]бензотиофена как мультипараметрический сенсор на pH // Всероссийская Школа-конференция по биосовместимой электронике и робототехнике, Нальчик, 22-26 мая 2022.Книгатезисов. С. 29. ISBN 978-5-6043936-3-5.
6. **Shaposhnik P.A.**, Poimanova E. Yu., Anisimov D.S., Trul A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. / A study on the stability of electrolyte-gated transistor based on 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene blends with polystyrene // 7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021),Москва, 13-16 сентября 2021. Book of Abstracts, P. 82.
7. **Shaposhnik P.A.**, Anisimov D.S., Trul A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. / Water-gated organic field-effect transistor based on 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene blends with polystyrene //6th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2020), Москва, 14-17 сентября 2020. Book of Abstracts, P. 96.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ИФА – метод иммуноферментного анализа

ОПТ – органический полевой транзистор

ОПТЭЗ – органический полевой транзистор с электролитическим затвором

П3ГТ– поли(3-гексилтиофен)

ПММА – полиметилметакрилат

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

C8-BTBT– 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-b]бензотиофен

FITC-SAv – конъюгированный со стрептавидином флуоресцеин изотиоцианат

p-TSA– *п*-толуолсульфокислота

RMS–среднеквадратичная шероховатость

SAv – стрептавидин

Обозначения физических величин

I_{DS} – ток между истоком и стоком

I_{OFF}– ток в закрытом состоянии

$I_{ON/OFF}$– отношение токов в открытом и закрытом состоянии

g_m– передаточная проводимость

V_{th} – пороговое напряжение

μ – подвижность носителей заряда

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