

На правах рукописи

ГАЙДАРЖИ ВИКТОРИЯ ПЕТРОВНА

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И МОРФОЛОГИИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЕВЫХ
ТРАНЗИСТОРОВ С ИХ СЕНСОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н. Агина Е.В.

Москва
2023 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Влияние строения и морфологии активных функциональных слоев на электрические свойства ОПТ	12
1.1.1. Влияние полупроводникового слоя	12
1.1.2. Влияние диэлектрического слоя и модификации поверхности субстрата	27
1.1.3. Влияние интерфейсных слоев	35
1.2. Влияние строения и морфологии активных слоев ОПТ на сенсорные свойства устройств на их основе	40
1.3. Полимерные печатные газовые сенсоры	51
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	59
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	61
2.1. Используемые соединения, материалы и растворители	61
2.2. Методики изготовления тонких пленок различных функциональных слоев и ОПТ на их основе	62
2.2.1. Методика изготовления структурированных кремниевых подложек для ОПТ и их предварительная обработка	62
2.2.2. Методика изготовления полупроводниковых тонких слоев ОПТ	64
2.2.3. Методика нанесения рецепторных слоев поверх полупроводникового слоя в ОПТ	65
2.3. Методики изготовления печатного полимерного сенсорного устройства...66	
2.3.1. Методика изготовления структурированной печатной полимерной подложки	66
2.3.2. Методика изготовления печатного полимерного сенсорного устройства	67
2.4. Методики измерения электрических и сенсорных свойств ОПТ и ППСУ ..68	
2.4.1. Методики измерения электрических и сенсорных свойств ОПТ.....	68
2.4.2. Методики измерения электрических и сенсорных свойств ППС	69
2.5. Методика подсчета бактериальных колоний	70

2.6.	Методы исследования морфологии тонких пленок ОПТ и ППС.....	70
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....		72
3.1.	Влияние материала и морфологии слоя полупроводника на свойства ОПТ.....	72
3.1.1.	Влияние химической природы сопряженного фрагмента полупроводника	73
3.1.1.1.	Изготовление моно- и полислойных пленок на основе ВТВТ и ТТА производных	74
3.1.1.2.	Электрические и сенсорные свойства ОПТ на основе тонких пленок ВТВТ и ТТА производных, полученных различными методами.....	77
3.1.2.	Влияние длины концевых алифатических групп полупроводника.....	80
3.2.	Влияние полимерного диэлектрика на свойства ОПТ.....	87
3.3.	Влияние рецепторного слоя на электрические и сенсорные свойства ОПТ	93
3.3.1.	Ленгмюровские слои металлопорфиринов и методика их переноса на полупроводниковый слой ОПТ	93
3.3.2.	Сенсорные свойства ОПТ с рецепторным слоем металлопорфиринов	98
3.3.3.	Электронный нос	101
3.4.	Разработка подходов к печати полимерных сенсорных устройств.....	108
3.4.1.	Разработка и изготовление структурированного полимерного субстрата	108
3.4.2.	Разработка и изготовление печатных полимерных сенсорных устройств	116
3.4.3.	Сенсорные свойства печатного полимерного сенсорного устройства	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		123
Рекомендации по выбору функциональных материалов и методов изготовления ОПТ-сенсоров для достижения заданных сенсорных свойств.....		123
ВЫВОДЫ		127
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ		128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Актуальность работы обусловлена постоянно растущим спросом на газовые сенсоры с широким диапазоном применения: контроль качества воздуха в помещениях и на улице, определение маркеров различных заболеваний в выдыхаемом человеком воздухе для ранней диагностики широкого спектра заболеваний, контроль качества продуктов в пищевой отрасли и многие другие. Известно, что органические полевые транзисторы (ОПТ) представляют собой перспективную основу для газовых сенсоров благодаря большому выбору функциональных материалов, простых и технологичных методов изготовления устройств, а также возможности создания легких энергоэффективных датчиков малого размера на их основе. Основным недостатком ОПТ - зависимость электрических характеристик от внешних условий - обуславливает возможность их применения в качестве сенсорных устройств, газовых или жидкостных [1, 2]. Следует отметить, что наиболее выраженное влияние состава окружающей среды на электрические свойства ОПТ наблюдается для монослойных устройств, так как в этом случае аналит сорбируется непосредственно на токонесущий слой, что позволяет изготавливать наиболее высокочувствительные сенсоры [3]. Важным преимуществом использования органических олигомерных и полимерных функциональных материалов в составе сенсоров является возможность целенаправленно варьировать их химическую структуру, что позволяет настраивать физико-химические свойства материала для практических применений [4]. Кроме того, способность полимерных и олигомерных материалов растворяться в органических растворителях значительно упрощает изготовление устройств на их основе и расширяет приемлемый ряд методов нанесения тонких функциональных слоев [5].

Для соответствия текущим мировым трендам, разрабатываемые сенсорные устройства обязаны одновременно удовлетворять таким требованиям, как портативность, низкое потребление энергии и себестоимость, совместимость с Интернетом вещей и производственными процессами, что требует очень тщательного подбора материалов для каждого из функциональных слоев такого сенсора. Кроме того, решение ряда задач требует изготовления сенсоров, работающих в режиме одноразовых устройств, однако применение кремниевых субстратов для одноразовых сенсоров значительно удорожает их производство, поэтому перспективным направлением является развитие печатных технологий изготовления газовых сенсоров на дешевых полимерных субстратах. Печатные технологии позволяют создавать экологичные, безопасные и простые в использовании, портативные, гибкие, легко масштабируемые и дешевые устройства, что обеспечивает их

привлекательность для широкого круга пользователей. Переход от кремниевых технологий к печатным также позволяет избежать ряда типичных затруднений при создании ОПТ на кремнии: затрат на покупку дорогостоящего оборудования для напыления проводящих контактов, невозможности разработать сенсор с гибко изменяемой архитектурой и др.

Степень разработанности темы. На момент формулирования цели и задач данного исследования было показано, что на основе силоксановых производных (димеров) алкилзамещенных бензотиенобензотиофенов (ВТВТ) могут быть изготовлены монослойные ОПТ, способные работать в качестве высокочувствительных газовых сенсоров. Были предложены механизмы взаимодействия полупроводниковых слоев с низкомолекулярными токсичными газами, однако почти неизученным оставался вопрос о влиянии химического строения и морфологии функциональных слоев, входящих в состав таких сенсоров, на их электрические и сенсорные характеристики. Также отсутствовали подходы к печати сенсорных устройств на основе олигомерных производных ВТВТ, что сильно ограничивало практическое применение таких систем.

Таким образом, поиск закономерностей между молекулярным строением и морфологией тонких полупроводниковых, диэлектрических и рецепторных слоев, а также электрическими и сенсорными характеристиками ОПТ на их основе, равно как и разработка подходов к печати таких слоев актуальны с фундаментальной и прикладной точек зрения, что и обусловило решение о проведении данного исследования.

Цель и задачи работы, выбор объектов исследования. Целью работы являлось выявление фундаментальных взаимосвязей между химическим строением, морфологией, способом нанесения функциональных (диэлектрических, полупроводниковых и рецепторных) полимерных и олигомерных слоев и сенсорными свойствами тонкопленочных органических полевых транзисторов на основе таких слоев.

В качестве исследуемых материалов для изготовления перечисленных функциональных слоев, были выбраны кремнийорганические полупроводники с различным сопряженным ядром ([1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен) и (тиено[3,2-b]тиено[2',3'':4,5]тиено[2,3-d]тиофен) и варьируемой длиной концевых алифатических групп (от H- до C₁₃H₂₇-), ряд полимерных диэлектриков, а также ряд металлосодержащих порфиринов для формирования рецепторных слоев (**Рисунок 1**). Исследуемые материалы изучали в составе многослойных органических полевых транзисторов с нижним затвором и нижними электродами на кремниевых подложках, опционально содержащих различные рецепторные слои на основе металлопорфиринов и/или интерфейсные слои на основе полимерных диэлектриков, а также в составе печатных полимерных сенсорных устройств емкостного типа, архитектура которых приведена на **Рисунке 2**.

- | | R1 | R2 | M | Аббревиатура |
|---|---|---|----------------------|--------------|
| 1 |  | H | Cu | Cu-TPP |
| 2 | | H | Zn | Zn-TPP |
| 3 | | H | TiO | TiO-TPP |
| 4 | | H | Co | Co-TPP |
| 5 | | H | Fe ^{III} Cl | FeCl-TPP |
| 6 |  |  | Mn ^{III} Cl | MnCl-DPP-F20 |

Научная новизна. 1) Систематически исследовано влияние химического строения и морфологии тонких пленок сопряженных полупроводниковых олигомеров, полимерных диэлектриков и рецепторных металлопорфиринов на сенсорные свойства ОПТ с функциональными слоями на основе этих материалов; 2) Впервые установлена взаимосвязь между морфологией полупроводникового монослоя и сенсорной чувствительностью ОПТ на его основе; 3) Разработан подход к нанесению рецепторных слоев поверх полупроводникового монослоя без потери электрических и сенсорных свойств ОПТ, что обеспечило возможность создания массива из различных полуселективных сенсоров на одной подложке. 4) Разработаны подходы к созданию печатных полимерных сенсорных устройств и изготовлены их образцы, определены их электрические и сенсорные свойства в зависимости от использованных материалов и методов печати; 5) Сформулирован перечень рекомендаций к выбору функциональных материалов и методов изготовления ОПТ для достижения ими заданных сенсорных свойств.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработан и реализован подход к созданию сенсорной части «электронного носа», представляющей собой массив из пяти полуселективных ОПТ-сенсоров на одной подложке на основе полупроводникового ВТВТ-содержащего олигомера и четырех различных рецепторных слоев. Изготовленный датчик, будучи интегрированным в специально сконструированную измерительную ячейку, позволяет одновременно получать и обрабатывать массив откликов с каждого ОПТ-сенсора. Продемонстрирована возможность применения «электронного носа» для обнаружения ряда токсичных газов и достоверного выявления ранней порчи продуктов на примере куриного мяса.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в систематическом анализе взаимосвязей между химическим строением, морфологией, методом нанесения функциональных полимерных и олигомерных слоев и сенсорными свойствами тонкопленочных ОПТ на основе таких слоев. Полупроводниковые и рецепторные слои изготавливали методами Ленгмюра-Блоджет (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ), диэлектрические, интерфейсные и полимерные проводящие слои - методами вращающейся подложки (МВП) и дозирующего лезвия (МДЛ), серебряные контакты - трафаретной и струйной печатью. Морфологию и степень заполнения для всех типов слоев определяли методами атомно-силовой (АСМ) и поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ), а также интерферометрии. Электрические свойства полученных ОПТ, а также емкость диэлектрика и рабочие напряжения ППСУ измеряли при помощи зондовой станции. Сенсорные свойства измеряли в специально сконструированной газовой ячейке с использованием газовых аналитических смесей, полученных термодиффузионным

методом, разбавляя газовый поток из источника микропотока в генераторе газовых смесей в необходимое количество раз.

Положения, выносимые на защиту. 1. Растворные методы в оптимальных условиях позволяют сформировать протяженные однородные тонкие пленки (МВП) или монослои (ЛШ) вне зависимости от химического строения сопряженного ядра и длины концевых алифатических фрагментов; 2. Ключевую роль в достижении высоких сенсорных характеристик для ОПТ играет морфология полупроводника, оптимизация которой требует понимания механизмов сенсорного отклика; 3. Наилучшие сенсорные свойства проявляют материалы на основе ВТВТ с октильной концевой группой; оптимальный выбор диэлектрика определяется ключевой требуемой характеристикой сенсора: чувствительностью, временем восстановления, временем жизни, стабильностью электрических свойств при длительных измерениях, порогом обнаружения, пороговым напряжением; 4. В качестве рецепторных слоев в ОПТ могут быть использованы металлопорфирины, образующие тонкие пленки с большим количеством доменных границ и позволяющие изменять селективность газового сенсора; 5. Разработанные методики для последовательной печати аддитивных полимерных слоев позволяют изготавливать полностью печатные полимерные устройства, способные работать как емкостные газовые сенсоры на аммиак и толуол.

Личный вклад соискателя. Автор принимал личное участие во всех этапах выполнения работы: от постановки задачи, формирования плана работ и выполнения экспериментальной части до анализа полученных данных, обсуждения результатов и подведения итогов. Автор лично разработал подходы и изготовил все сенсорные устройства, описанные в работе, исследовал морфологию их функциональных слоев, изучил электрические и сенсорные свойства. Автор благодарит О.В. Борщеву, М.С. Полинскую и М.С. Скоротецкого (ИСПМ РАН) за предоставленные для исследования силоксановые димеры ВТВТ, А.Н. Киселева (ИГХТУ) за синтез металлопорфиринов, А.А. Труля (ИСПМ РАН) за помощь в измерении сенсорных свойств и обсуждение результатов, А.А. Абрамова (ИСПМ РАН) за конструирование и изготовление газовых измерительных ячеек, Д.С. Анисимова (ИСПМ РАН) за сбор и математическую обработку массива откликов «электронного носа».

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность результатов подтверждена многократным воспроизведением полученных результатов, что позволило собрать большой набор статистических данных, подтверждающих правильный выбор методик изготовления и исследования ОПТ-сенсоров. Все полученные в работе результаты

опубликованы в высокоцитируемых журналах, входящих в перечень ВАК и Web of Science, и прошли тщательную проверку рецензентов указанных журналов.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 9 научных статей, входящих в перечень Web of Science и перечень ВАК, из них 7 - в журналах первого квартиля, получены 3 российских, 1 американский, 1 немецкий и 1 корейский патент:

1. Trul A.A., Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistor / A.A. Trul, A.S. Sizov, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, O.V. Borshchev, E.V. Agina, M.A.Shcherbina, A.V.Bakirov, S.N. Chvalun, S.A. Ponomarenko // J.Mater.Chem.C – 2018. – Vol. 6. – P.9649-9659. **IF = 8.067**
2. Sizov A.S., Highly sensitive air stable easy processable gas sensors based on Langmuir-Schaefer monolayer field-effect transistors for multiparametric H₂S and NH₃ real-time detection / A. Sizov, A. Trul, **V. Chekusova (В. Гайдаржи)**, O. Borshchev, A. Vasiliev, E. Agina, S. Ponomarenko // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2018 - Vol.10. - № 50 – P. 43831–43841. **IF= 10.383**
3. Trul A.A., NH₃ and H₂S real-time detection in the humid air by two-layer Langmuir-Schaefer OFETs / A.A. Trul, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, M.S. Polinskaya, A.N. Kiselev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // Sens. Actuators B Chem. – 2020. – V. 321. P. 128609. **IF= 9.221**
4. Anisimov D.S., Fully integrated ultra-sensitive electronic nose based on organic field-effect transistors / D.S. Anisimov, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, A.A. Trul, A.A. Abramov, O.V. Borshchev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // Scientific Reports. – 2021. – Vol.11. – P.10683. **IF= 4.997**
5. Skorotetcky M.S. Simple synthesis of alkyl derivatives of tetrathienoacene and their application in organic field-effect transistors / M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev, M.S. Polinskaya, E.A. Zaborin, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, E.Y. Poimanova, D.S. Anisimov, A.A. Trul, A.V. Bakirov, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // J. Mater. Chem. C. – 2021. – Vol.9. – P.10216-10221 **IF=8.067**
6. Trul A. A. Operationally Stable Ultrathin Organic Field Effect Transistors Based on Siloxane Dimers of Benzothieno[3,2-b][1]Benzothiophene Suitable for Ethanethiol Detection / A.A. Trul, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, D.S. Anisimov, O.V. Borshchev, M.S. Polinskaya, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // Adv. Electron. Mater. - 2022. Vol.8. - №5. – P.2101039. **IF=7.633**
7. Чекусова В.П. (Гайдаржи В.П.) Универсальный подход к изготовлению структурированного полимерного субстрата для создания печатного полимерного газового сенсора на основе полевого транзистора / **В.П. Чекусова (В.П. Гайдаржи)**, А.А. Труль, Е.В. Агина, С.А. Пономаренко // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. - № 6. - С. 1290-1299. **IF=1.406**

8. Polinskaya M.S. Influence of terminal alkyl groups on the structure, electrical and sensory properties of thin films of self-assembling organosilicon derivatives of benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene / M.S. Polinskaya, A.A. Trul, O.V. Borshchev, M.S. Skorotetsky, **V.P. Gaidarzhi (В.П. Гайдаржи)**, S.K. Toirov, D.S. Anisimov, A.V. Bakirov, S.N. Chvalun, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // J. Mater. Chem. C. – 2023. – Vol.11. – P.1937-1948. **IF=8.067**
9. Anisimov D. S. Food Freshness Measurements and Product Distinguishing by a Portable Electronic Nose Based on Organic Field-Effect Transistors / D.S. Anisimov, A.A. Abramov, **V.P. Gaidarzhi (В.П. Гайдаржи)**, D.S. Kaplun, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // ACS Omega. – 2023. – Vol. 8. – №. 5. – P. 4649-4654. **IF=4.132**
10. Сизов, А.С. Способ селективного определения концентрации газообразных меркаптосодержащих и/или аминокислотсодержащих соединений при помощи газового сенсора на основе органического полевого транзистора и устройство для селективного определения концентрации газообразных меркаптосодержащих и/или аминокислотсодержащих соединений / А.С. Сизов, А.А. Труль, **В.П. Чекусова (В.П. Гайдаржи)**, А.А. Пермьяков, М.Ю. Яблоков, А.А. Васильев, Е.В. Агина, С.А. Пономаренко // Патент РФ № 2675667 С1 опубликован 21.12.2018 Бюл. № 36
11. Сизов, А.С. Газовый мультисенсор на основе органических полевых транзисторов (варианты) и устройство для анализа многокомпонентной газовой смеси типа «электронный нос» на его основе / А.С. Сизов, Д.С. Анисимов, А.А. Труль, **В.П. Чекусова (В.П. Гайдаржи)**, А.А. Пермьяков, А.Н. Киселев, А.А. Васильев, Е.В. Агина, С.А. Пономаренко // Патент РФ № 2676860 С1 опубликован 11.01.2019 Бюл. № 2.
12. Анисимов Д.С., RU Способ определения свежести мясных, рыбных или молочных продуктов питания и устройство для его осуществления / Анисимов Д.С., Абрамов А.А., **Чекусова В.П. (Гайдаржи В.П.)**, Труль А.А., Агина Е.В., Пономаренко С.А. // Патент РФ № 2756532 С1 опубликован 01.10.2021 Бюл. № 28.
13. Sizov A.S., Method for selectively determining the concentration of gaseous mercaptan-containing and/or amino-containing compounds / A.S. Sizov, D.S. Anisimov, A.A.Trul, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, A.A. Permyakov, M.Yu. Yablokov, A.A. Vasiliev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // US Patent., US20210181144A1, Date of Patent 08.01.2021
14. Sizov A.S., Gas multisensor and device for analyzing a multi-component gas mixture / A.S. Sizov, D.S. Anisimov, A.A.Trul, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, A.A. Permyakov, M.Yu. Yablokov, A.A. Vasiliev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // DE Patent., DE112018007183T5, Date of Patent 06.09.2019.
15. Sizov A.S., Gas multisensor and device for analyzing a multi-component gas mixture / A.S. Sizov, D.S. Anisimov, A.A.Trul, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, A.A. Permyakov, M.Yu.

Yablokov, A.A. Vasiliev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // KR Patent., KR20210002469A, Date of Patent 08.01.2021

Результаты работы были представлены на 10 международных и российских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов:

1. Chekusova V.P. (Гайдаржи В.П.), Thiophene-based monolayer OFETs with metalloporphyrin receptor layers as a perspective device for toxic gases detection. / **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, A.A. Trul, D.S. Anisimov, A.S. Sizov, A.N. Kiselev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // 4th International Fall School on Organic Electronics - 2018 (IFSOE-2018): Book of abstracts: September 16-20, 2018, Istrinskiy district / Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2018. – P.75
2. Чекусова В.П. (Гайдаржи В.П.), Новые полупроводниковые материалы для органической электроники / **Чекусова В.П. (Гайдаржи В.П.)**, Борщев О.В., Скоротецкий М.С., Труль А.А., Агина Е.В., Пономаренко С.А. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»: Книга тезисов: Апрель 8-12, 2019, Москва/ МГУ им. Ломоносова – Москва, 2019. - С.1017.
3. Chekusova V. (Гайдаржи В.), Influence of Langmuir-Schaefer receptor layers on the base of porphyrins on sensory properties of monolayer organic field-effect transistors, **Victoria Chekusova (В. Гайдаржи)**, et.all // International Conference on Organic Electronics 2019 (ICOE-2019): Book of abstracts: June 24-29, 2019, Hasselt, Belgium / Hasselt University – Hasselt, 2019.
4. Chekusova V.P. (Гайдаржи В.П.), Novel tetrathienoacene and benzothienobenzothiophene derivatives: investigation of self-assembly and thin films electrical properties / **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, A.A. Trul, M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // 5th International Fall School on Organic Electronics - 2019 (IFSOE-2019): Book of abstracts: September 15 - 20, 2019, Istrinskiy district / Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2019. – P.72.
5. Chekusova V.P. (Гайдаржи В.П.), Investigation of sensory properties of organic field-effect transistors based on semiconductor- receptor Langmuir- Schaefer layers / **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, A.A. Trul, A.S. Sizov, M.S. Polinskaya, A.N. Kiselev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // Advanced Nanomaterials and Methods - ANAM2019: Book of abstracts: September, 25 – October, 2, 2019, Yerevan, Armenia / Yerevan State University – Yerevan, 2019. - P. 64-66
6. Chekusova V.P. (Гайдаржи В.П.), Monolayer Ofets with Outstanding Electrical Performing as Highly Sensitive Gas Sensors to Ethyl Mercaptan / **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, A.A. Trull, D.S. Anisimov, A.A. Abramov, O.V. Borshchev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // 6th International Fall School on Organic Electronics - 2020 (IFSOE-2020): Book of abstracts: September 14 - 17, 2020, Moscow / Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2020. – P.92.

7. Chekusova V.P. (Гайдаржи В.П.), Fabrication of the patterned polymer substrates for fully printed polymer OFET creation / **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, A.A. Trul, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // 7th International Fall School on Organic Electronics - 2021 (IFSOE-2021): Book of abstracts: September 13 - 16, 2021 Moscow / Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2021. – P.77.
8. Гайдаржи В.П., Изготовление структурированного полимерного субстрата для создания на его основе печатного полимерного ОПТ / **В.П. Гайдаржи**, А.А. Труль, Е.В. Агина, С.А. Пономаренко // Всероссийская Школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике: Книга тезисов: 22-26 мая, 2022, г. Нальчик, Республика Кабардино-Балкария / ИСПМ РАН. – Нальчик, 2022. – С.30
9. Gaidarzhi V.P., Fully printed reusable gas sensor for ammonia and toluene detection / **V.P. Gaidarzhi**, A.A. Abramov, A.A. Trul. E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // 8th International Fall School on Organic Electronics - 2022 (IFSOE-2022): Book of abstracts: November 7-11, 2022, Kaluga Region / Enikolopov ISPM RAS. – Kaluga, 2022. – P. 40.
10. Гайдаржи В.П., Актуальные проблемы создания полимерных печатных устройств / **В.П. Гайдаржи**, А.А. Абрамов, А.А. Труль, Е.В. Агина, С.А. Пономаренко // II Всероссийская Школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике, 14-18 мая, 2023, г. Каспийск, Республика Дагестан / ИСПМ РАН - Каспийск, 2023. – С.26.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Влияние строения и морфологии активных функциональных слоев на электрические свойства ОПТ

1.1.1. Влияние полупроводникового слоя

Сопряженные органические молекулы представляют собой новый класс электронных материалов, которые вызывают непрерывно возрастающий интерес после публикации Ширакавы в 1977 году [6], поскольку полученные соединения проявляют как свойства металлов, например, электрическую проводимость, так и свойства органических соединений, в частности, растворимость в широком ряду органических растворителей и способность к пленкообразованию. Такие (полу)проводящие органические материалы зарекомендовали себя как недорогие и эффективные составляющие электронных компонентов и устройств. Структурные и электрические свойства органических полупроводниковых соединений интенсивно исследуются в последние годы из-за их широкого спектра потенциальных применений при изготовлении светоизлучающих диодов [7], солнечных элементов [8], органических транзисторов [9], сенсорных устройств [10] и еще многих других прикладных применений.

В отличие от кремниевых – органические полупроводниковые элементы идеально подходят для применения в сочетании с гибкими подложками, что позволяет легко интегрировать их в повседневные предметы. Малые органические сопряженные молекулы имеют ряд существенных преимуществ: их можно осаждать как вакуумным напылением, что позволяет получить пленку высокой чистоты [11], так и наносить растворными методами, что значительно ускоряет и упрощает процесс получения полупроводникового слоя [12]. Малый вес и простота конструкции конечного устройства также являются ценным качеством органических полупроводниковых молекул. Еще одним из значимых достоинств органических полупроводников является возможность целенаправленной «настройки» их свойств путем изменения химической структуры молекулы [13]. С точки зрения условий производства и финансовых затрат, в отличие от неорганических проводников, производство которых зачастую требует высоких температур, производство органических полупроводников связано с низкими энергетическими затратами и незначительным воздействием на окружающую среду, в том числе благодаря простой утилизации отработавших устройств. Органические полупроводники все больше проникают в мир электроники и информационных технологий, являясь полезными элементами для замены классической кремниевой электроники.

Значительный прогресс в разработке новых органических полупроводниковых материалов для создания органических полевых транзисторов (ОПТ) на их основе связан с различными аценами и другими аннелированными (гетеро)ароматическими соединениями [14]. Предпочтительный **химический** подход к увеличению подвижности носителей заряда в тонких пленках связан с усилением межмолекулярных взаимодействий за счет большего перекрытия π -сопряженных фрагментов молекулы [15], что, кроме того, является важным фактором повышения термостабильности готовых органических электронных устройств на основе данных веществ [16]. Аннелирование молекул позволяет сконструировать ароматическую систему с достаточно большой π -сопряженной системой, что обеспечивает эффективную систему молекулярного стэкинга. Наиболее перспективными материалами этого класса для органической электроники являются сопряженные олигомерные и полимерные материалы, содержащие ароматические группы: тιοфены, бензотιοфены, тιοфен-фенилены, фуран-тιοфены и др. [17, 18].

Объединенное семейство тиеноаценов, аценов и тιοфенов представляет собой важный класс гетероаценов, применяемых при разработке оптоэлектронных устройств, из-за их многообещающих свойств, связанных с высокой подвижностью носителей заряда. Среди указанного семейства [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотιοфен (ВТВТ) (**Рисунок 3**) является наиболее важным и часто используемым сопряженным π -ядром, поскольку он дает стабильные на воздухе, хорошо растворимые и высокоэффективные органические полупроводники, например, симметричные и асимметричные производные с различными заместителями, такими как фенильные или алкильные группы в положениях 2, 7 или ароматические конденсированные производные, действующие в качестве превосходных материалов для активного слоя в ОПТ, полученных вакуумным напылением или растворными методами [19]. Расширенная линейная π -электронная система и наличие атомов серы в центральном ядре ВТВТ обеспечивают уникальные характеристики данного полупроводника со стабилизированным уровнем энергии верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), устойчивостью в условиях обычной окружающей среды и впечатляющей дырочной подвижностью [20]. Замечательным примером является 2,7-октил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотιοфен (C8-ВТВТ-C8), который, как сообщается, дает самую высокую подвижность дырок (вплоть $16.4 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$) в ОПТ с тонкими пленками, напечатанными методом струйной печати [21].

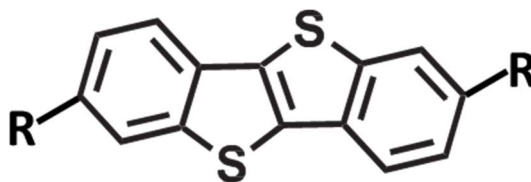


Рисунок 3 – Химическая структура малой молекулы, содержащей ядро ВТВТ

В работе [22] авторы изготавливали ОПТ на основе производного С8-ВТВТ-С8 на кремниевых субстратах растворными методами: сдвига (МС) и вращающейся подложки (МВП), используя в качестве растворителей дихлорбензол (ДХБ) и толуол, имеющие различные температуры кипения. Определяли влияние методов изготовления и растворителей на морфологию и способность к кристаллизации полученных полупроводниковых слоев, а также изучали электрические характеристики ОПТ, полученных на их основе. Для создания ОПТ использовали кремниевые подложки с нижним кремниевым затвором и верхними золотыми контактами, в качестве диэлектрика выступал термически выращенный диоксид кремния (SiO_2). Для придания поверхности подложки гидрофобности, часть подложек модифицировали в растворе октадецилтрихлорсилана (ОТХС) в н-гексане с концентрацией 10 ммоль/л.

Авторам удалось получить тонкие пленки как МВП, так и МС из обоих растворителей, однако, изучение морфологии слоя показало, что тонкие пленки С8-ВТВТ-С8, сформированные МВП из раствора ДХБ, имели более узкие и вытянутые формы кристаллов, а тонкие пленки, сформированные с использованием МС, состояли из относительно крупных кристаллических структур, однако, слой на подложке без ОТХС имел дефекты в виде трещин, тогда как на модифицированных подложках структура слоя была гомогенной. Исследование морфологии пленок, полученных из толуола, показало схожие черты с микроизображениями пленок, нанесенных из ДХБ. Другими словами, особенности, наблюдаемые на оптических микрофотографиях, различались в зависимости от метода нанесения тонких пленок С8-ВТВТ-С8 и модификации поверхности, а различия, связанные с использованием ДХБ и толуола, четко не наблюдались.

Морфологическое и кристаллографическое исследование полученных из растворов тонких пленок С8-ВТВТ-С8 было проведено для изучения влияния растворителей на характеристики ОПТ на их основе. Экспериментальные результаты показали, что более равномерные слои удастся получить для С8-ВТВТ-С8, растворенном в ДХБ и нанесенном методом сдвига, поскольку сам растворитель имеет высокую температуру кипения и его использование замедляет процесс испарения, давая молекулам С8-ВТВТ-С8 достаточно времени для роста кристаллов, что позволяет получить высокие значения подвижности до $\sim 0,52 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Однако, если растворитель испаряется до того, как молекулы С8-ВТВТ-С8

провзаимодействуют с поверхностью подложки или другими молекулами C8-ВТВТ-C8, уже осажденными на подложку, как это происходит при использовании толуола, молекулы C8-ВТВТ-C8 вряд ли образуют тонкую пленку с хорошо ориентированными кристаллическими доменами.

Широкий спектр различных производных ВТВТ используется для создания ОПТ благодаря их хорошей растворимости, легкой кристаллизации и относительно простым методам синтеза [23,24]. Из литературы известно, что концевые группы различного молекулярного строения могут оказывать существенное влияние на способность к кристаллизации, термические, электрические и другие свойства различных органических полупроводников [25,26].

В процессе синтеза и исследования свойств полупроводниковых молекул для ОПТ авторы [12] обнаружили, что диалкил производные [1]бензотиено[3,2-b][1]-бензотиофена (ВТВТ) обладают перспективной структурой для создания высокоэффективных, стабильных на воздухе органических полупроводниковых слоев. Авторы изучали свойства органических полупроводниковых молекул 2,7-диалкил производных ВТВТ с различной длиной боковых алкильных групп (C_n-ВТВТ, n=5-14) в качестве полупроводникового материала в ОПТ, изготовленных растворными методами. Полученные молекулы показали довольно хорошую растворимость в обычных органических растворителях, так, в хлороформе при комнатной температуре производные ВТВТ с группами C₅H₁₁-C₉H₁₉ оказались почти свободно растворимы (C≈80г/л), в то время как производные с алкильными группами длиннее группы C₁₂H₂₅ показали пониженную растворимость (C < 8 г/л), однако достаточную для того, чтобы на основе всех полученных молекул изготовить ОПТ с верхними золотыми контактами методом вращающейся подложки. Электрические характеристики готовых устройств измеряли в условиях нормальной окружающей среды. Независимо от длины алкильных групп тонкие пленки ВТВТ-производных продемонстрировали неплохие вольт-амперные характеристики ВАХ (**Рисунок 4**), а измеренные значения подвижности носителей заряда превышали 0.1 см² В⁻¹ с⁻¹.

Рентгеноструктурный анализ показал, что независимо от длины алифатического заместителя полупроводниковые слои имели схожую молекулярную упаковку, способствующую свободному прохождению заряда. Таким образом, авторы сделали вывод о том, что небольшие молекулы, обладающие протяженным (гетеро)ароматическим ядром и солюбилизирующими длинными алифатическими боковыми группами, являются многообещающими кандидатами на роль органических полупроводников, пригодных для изготовления устройств растворными методами.

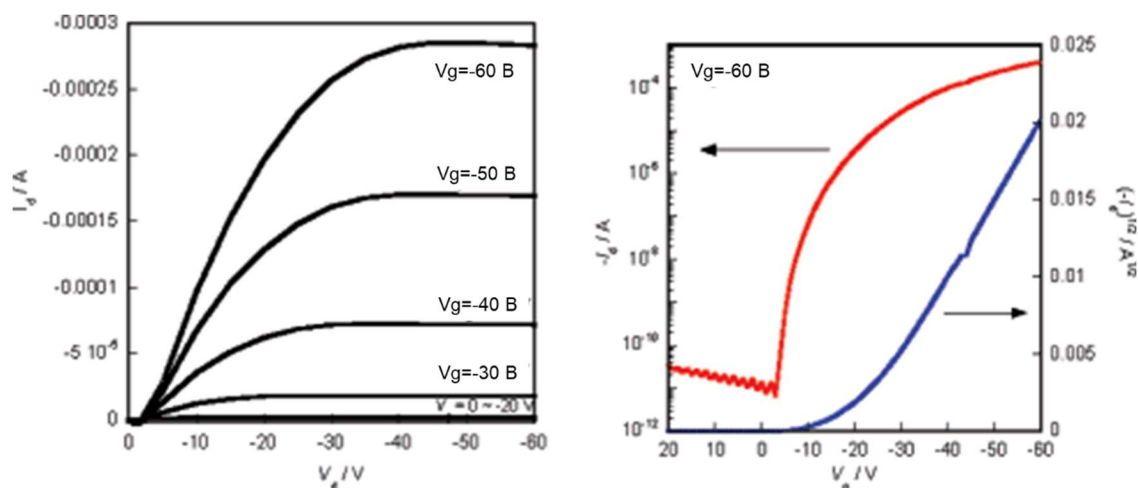


Рисунок 4 - Вольт-амперные характеристики ОПТ с полупроводниковым слоем из **C12-ВТВТ**: серия выходных кривых ОПТ при различных напряжениях на затворе (слева), передаточная кривая при напряжении на стоке -60 В (справа) [12]

Поскольку ВТВТ-ядро имеет строение, позволяющее присоединять концевые группы, как симметрично, так и асимметрично, тип присоединения концевых групп тоже может оказывать влияние на морфологию формирующихся кристаллов и анизотропный перенос заряда в полупроводниковом канале [27, 19].

Так, в работе [28] изучали влияние симметричного и асимметричного типа концевых алкильных цепей производных ВТВТ на упаковку молекул в слоях, изготовленных раствором методом сдвига. В качестве материалов для исследования использовали молекулы 2-тридецил[1]бензотиено[3,2-b][1]-бензотиофена (C13-ВТВТ) и 2,7-бис-тридецил[1]бензотиено[3,2-b][1]-бензотиофена (C13-ВТВТ-C13). Авторы выбрали длинную алкильную цепь из тринадцати атомов углерода, опираясь на литературные данные для изученных молекул производных ВТВТ с замещенными концевыми группами, где молекула C13-ВТВТ-C13 проявляла наибольшую подвижность в пленках, полученных вакуумным осаждением [29].

ОПТ изготавливали на кремниевых субстратах, модифицированных в фенилтрихлорсилане (ФТХС), с конфигурацией «нижний затвор-верхние контакты». Слои производных ВТВТ наносили в условиях нормальной атмосферы на специально изготовленном аппарате с автоматическим регулированием скорости сдвига и столиком с нагревом. Использовали два типа лезвия, модифицированных самособирающимся монослоем (ССМ) ОТХС, - с плоской кромкой и рифленой структурой края с канавками глубиной 20 мкм, расположенными на расстоянии 140 мкм друг от друга. Растворы ВТВТ-производных были приготовлены в хлороформе и хлорбензоле (ХБ) с концентрациями 1-5 г/л. Для обоих соединений пленки осаждали при скорости движения лезвия 0.1-1.4 ммс⁻¹ с

температурой стола 40°C для хлороформа и 85°C для ХБ. Золотые электроды напыляли либо вдоль, либо перпендикулярно направлению формирования пленки.

Использование плоского лезвия, более высококипящего растворителя ХБ для раствора С13-ВТВТ и низкой скорости нанесения 0.1 ммс^{-1} позволило получить пленки с ориентированной по направлению сдвига структурой (во всем диапазоне концентраций раствора), подобной микроволокну. Пленки С13-ВТВТ-С13 при концентрации раствора свыше 3 г/л при тех же условиях демонстрировали пластинчатую морфологию с трещинами, перпендикулярными направлению сдвига. Авторы объясняют это тем, что образование трещин может зависеть от толщины пленки, когда при низкой скорости сдвига и высокой концентрации раствора образуются более толстые пленки, их растрескивание может быть более заметным. Таким образом, структуры С13-ВТВТ и С13-ВТВТ-С13 привели к различной морфологии пленки при одинаковых условиях изготовления.

Электрические характеристики ОПТ измеряли для слоев, нанесенных при помощи кремниевой пластины с рифлёной поверхностью, значения подвижностей носителей заряда отличались для С13-ВТВТ и С13-ВТВТ-С13 практически на порядок. Авторы предполагают, что это связано с упаковкой молекул и качеством пленок, достижимых в процессе изготовления слоя, а не с расположением контактов исток-сток. Симметричный дизамещенный С13-ВТВТ-С13 имеет тенденцию к образованию высокоупорядоченных пленок и обеспечивает более высокую подвижность, тогда как сетка взаимоперекрывающихся алкильных цепей в асимметричном монозамещенном С13-ВТВТ может влиять на упаковку фрагментов ВТВТ и снижать подвижность заряда (Рисунок 5).

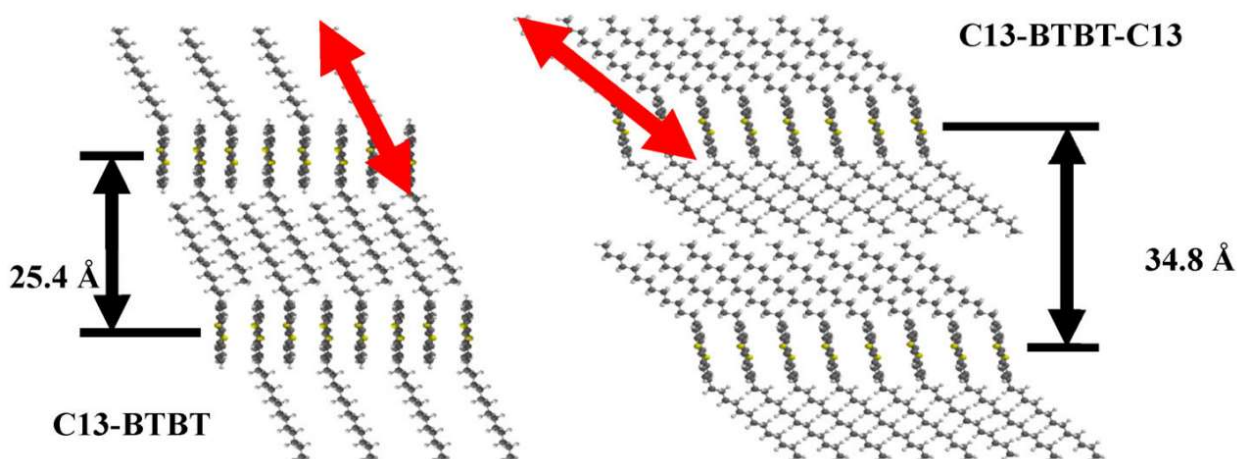


Рисунок 5 - Предполагаемая упаковка молекул С13-ВТВТ и С13-ВТВТ-С13 в слоях, полученных методом сдвига по данным рентгеноструктурного анализа [28]

Еще одним многообещающим и относительно малоизученным сопряженным гетероароматическим блоком с высоким практическим потенциалом для применения в

органической электронике благодаря сильным межмолекулярным взаимодействиям: обширному внутримолекулярному π -сопряжению и тесному межмолекулярному π - π стекингу, являются тетратиеноацены, в частности, тиено[3,2-b]тиено[2',3'':4,5] тиено[2,3-d]тиофен (ТТА) [30]. Большинство (гетеро)аценов, используемых в органической электронике, являются доступными к покупке из коммерческих источников, однако, производные ТТА все еще не входят в их число. Основной причиной этого является сложный многостадийный синтез [31].

Идея получить новые материалы путем химической модификации молекулярных структур ТТА - молекул для того, чтобы исследовать влияние концевых групп на их электрические характеристики реализована в работе [32]. Авторы разработали и синтезировали три молекулы на основе ТТА-ядра и симметрично замещенных групп в обоих концевых положениях: 2,6-дифенилтиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен (DP-ТТА), 2,6-бисбифенила-4-тиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен (DPP-ТТА), 2,6-динафталин-2-тиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен (DBP-ТТА). Синтез проводили на основе метода Сузуки.

ОПТ были изготовлены на ОТХС-модифицированных кремниевых подложках (нижний затвор) с диоксидом кремния (диэлектрик), их характеристики измеряли в конфигурации с верхними золотыми электродами «сток – исток». Тонкие пленки полупроводника формировали методом вакуумного напыления при различных температурах. Все ОПТ на основе ТТА-производных показали поведение полупроводников р-типа, их электрические характеристики измеряли на воздухе. Наилучшие свойства ОПТ были получены для соединения DP-ТТА, нанесенного при температуре подложки 120°C: подвижность носителей заряда $\mu = 0,14 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл}} = 10^6$. Полученные данные хорошо коррелируют с высокой степенью кристалличности тонкой пленки, о чем свидетельствуют относительно высокая интенсивность и узкие пики на рентгенограмме, а также крупнодоменная поликристаллическая структура слоя, наблюдаемая на АСМ-изображениях (**Рисунок 6а**). Для соединения DPP-ТТА наилучшие характеристики были получены при температуре подложки 70°C: $\mu = 0,10 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл}} = 10^6$. АСМ микрофотографии (**Рисунок 6б**) показывают, что при данной температуре подложки тонкие пленки DPP-ТТА имеют более сглаженную поверхность кристаллов и более высокую степень кристалличности. Повышение температуры осаждения до 120°C привело к значительному снижению подвижности до $0,05 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Авторы объясняют это морфологией слоя: судя по АСМ изображениям, кристаллы становятся крупнее, но плохо контактируют друг с другом. ОПТ на основе соединения DBP-ТТА продемонстрировали наилучшие характеристики при 120°C: $\mu = 0,09 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл}} = 10^6$. Интересно, что

морфология, наблюдаемая на АСМ-изображениях, не показала взаимосвязи с электрическими характеристиками устройства (**Рисунок 6в**).

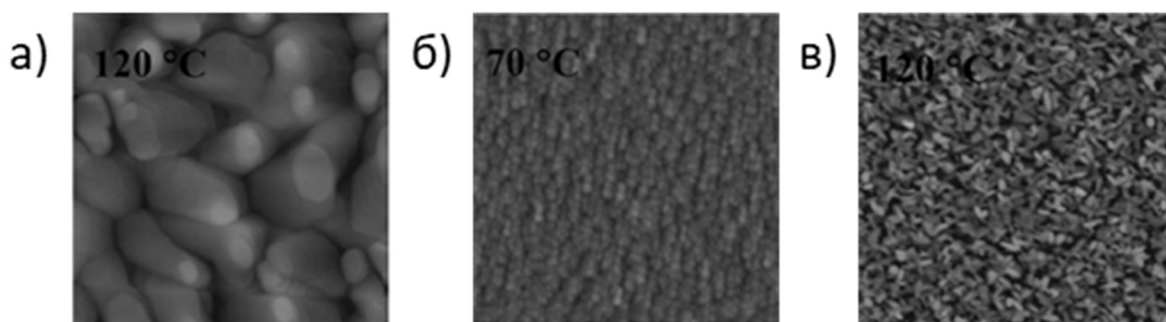


Рисунок 6 – АСМ микроизображения пленок ТТА-производных, показавших лучшие электрические характеристики в составе ОПТ: DP-TTA при 120°C (а); DPP-TTA при 70°C (б); DBP-TTA при 120°C [32].

Следует отметить, что все ОПТ, изготовленные на основе DP-TTA, продемонстрировали отличные электрические характеристики, то есть введение боковых групп несмотря на то, что они не полностью конъюгируют с ТТА-ядром, является очень эффективным методом для обеспечения высоких электрических характеристик ОПТ на их основе.

В еще одной работе [33] по получению молекул на основе ТТА-ядра с боковыми заместителями продемонстрировали одностадийный синтез производных ТТА, принципиально отличающийся от ранее известных. Все три синтезированных ТТА-производных (**Рисунок 7**) оказались термически стабильны и не имели каких-либо видимых фазовых переходов при низких температурах, что указывает на то, что они подходят для изготовления ТПТ.

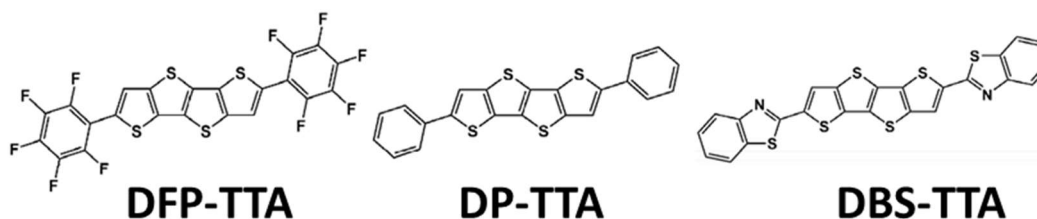


Рисунок 7 - Химическая структура производных тетратиеноацена (ТТА): 2,6-перфторфенил-тиено[3,2-б]тиено[2'3':4,5]тиено[2,3-д]тиофен (DFP-TTA); 2, 6-дифенил-тиено[3,2-б]тиено[2'3':4,5]тиено[2,3-д]тиофен (DP-TTA) и 2,6-бензотиазолил-2-тиено[3,2-б]тиено[2'3':4,5]тиено[2,3-д]тиофен (DBS-TTA) [33].

Тонкие пленки синтезированных полупроводниковых молекул ТТА-производных (с толщиной ~ 50нм) получали путем осаждения из паровой фазы на подложки с разной

температурой (25°C, 50°C и 110°C) с целью изучения морфологии слоя и для изготовления тонкопленочных полевых транзисторов (ТПТ) на их основе. Тонкопленочные транзисторы были изготовлены в конфигурации «нижний затвор-верхние электроды» на кремниевых подложках Si (затвор)/SiO₂ (диэлектрик), часть из которых модифицировали ОТХС и гексаметилдисилазаном (ГМДС).

Электрические характеристики для каждого устройства были измерены в вакууме и на воздухе, приведенные данные представляют собой среднее значение для по меньшей мере пяти устройств, протестированных на разных участках полупроводниковой пленки. Ключевые параметры работы устройства, такие как подвижность носителей заряда (μ), пороговое напряжение (V_T) и отношение токов включения и выключения ($I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл}}$), были извлечены с использованием стандартных процедур. Наилучшие электрические характеристики ТПТ на основе каждого ТТА-производного, измеренные в вакууме, приведены в **Таблице 1**.

Таблица 1 - Электрические характеристики ТПТ на основе ТТА-производных, измеренные в вакууме

Полупроводник	Подвижность носителей заряда, $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	$I_{\text{вкл}}/I_{\text{вкл}}$ ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$)	Модификация	Температура подложки, °C
DFP-ТТА	0,30	$2,9 \times 10^7$	ОТХС	25
DBS-ТТА	0,0019	$4,7 \times 10^4$	ОТХС	110°C
DP-ТТА	0,21	$1,1 \times 10^6$	ОТХС	50

Было показано, что температура подложки и обработка ее поверхности значительно влияют на характеристики получаемых ТПТ. Поскольку кристалличность пленки повышается при повышении температуры подложки, производительность устройства также существенно повышается. Модификация поверхности также оказала довольно серьезное влияние на электрические характеристики полупроводниковых слоев. Так, например, устройства на основе DFP-ТТА, полученные при 25 °C, демонстрируют наилучшие характеристики для ТПТ на ОТХС, а самые плохие свойства показали ТПТ на SiO₂ без обработки. Для ТПТ с DP-ТТА и DBS-ТТА вышеуказанные тенденции сохраняются. Авторы объясняют это тем, что самособирающиеся монослои (ССМ) на основе ОТХС имеют более высокую упорядоченность слоя по сравнению с ССМ на основе ГМДС, что позволяет сформировать более упорядоченную кристаллическую структуру полупроводящего слоя.

Таким образом, авторам удалось при помощи простого одностадийного синтеза получить молекулы ТТА-производных, которые могут служить перспективными материалами для применения в производстве ТПТ.

Еще одним перспективным подходом к модификации сопряженных органических молекул, позволяющим создавать на их основе эффективные устройства, служит введение в состав молекулы атомов кремния в виде функциональных хлорсилановых или силоксановых групп. Данный подход получил широкое развитие в работах под руководством С.А. Пономаренко с соавторами в ИСПМ РАН [34, 35]. Предложенный вариант модификации приводит к появлению в составе органического полупроводника функциональной реакционноспособной (хлорсилановой) или устойчивой в условиях нормальной атмосферы (силоксановой) «якорной» группы (**Рисунок 8**), отвечающей за самоорганизацию полупроводниковой молекулы как на поверхностях твердых подложек, так и на поверхности воды.

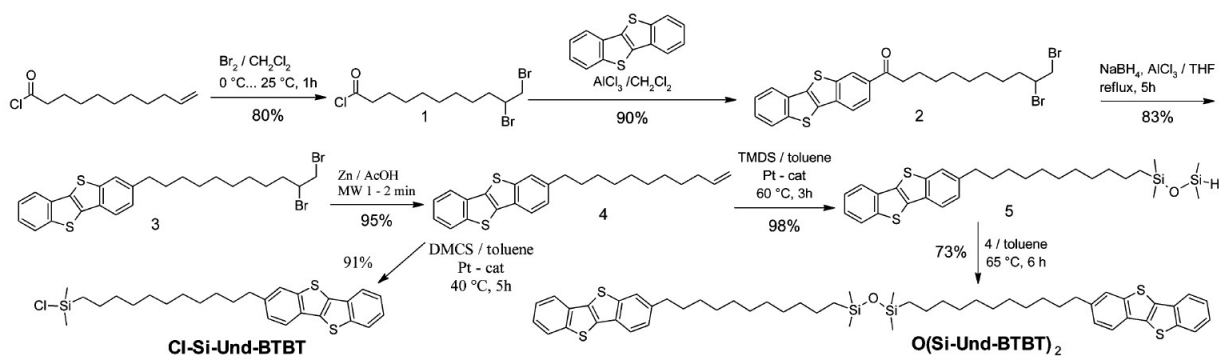


Рисунок 8 – Схема синтеза кремнийорганических производных алкил замещенного [1]бензотиено[3,2-*b*][1]-бензотиофена [34]

Известно, что самосборка на поверхности подложки является одним из наиболее перспективных и популярных методов получения монослойных полупроводниковых пленок для ОПТ. Добавление специфических якорных групп в состав полупроводниковых молекул позволяет влиять на их способность к самоорганизации на поверхности подложки, а наличие алифатического спейсера между якорной группой и проводящим ядром усиливает способность отдельных молекул к кристаллизации [36].

В работе [37] самоорганизующийся монослой был образован молекулой, которая содержит диметилхлорсилильную группу, соединенную со звеном квинкетиофена через ундецильный спейсер (хлор[11-(5'''-этил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиен-5-ил)ундецил]диметилсилан). Эта система является первым описанным самособирающимся монослоем (ССМ) на поверхности оксида кремния, который образует двумерные кристаллы. В представленной работе ССМ формировали на диэлектрике затвора, авторы

использовали атомарно-плоскоморфный диоксид кремния. В качестве якорных групп обычно используют трихлорсиланы или триалкоксисиланы. ССМ может быть образован реакцией конденсации с гидроксильными группами на поверхности гидролизованного диоксида кремния (**Рисунок 9**). Дефекты образуются в результате неконтролируемой самоконденсации, препятствующей дальнейшему упорядочению. Монофункциональные якорные группы позволяют решить данную проблему, в этом случае образующиеся при самоконденсации димеры не мешают формированию ССМ на подзатворном диэлектрике. Авторы использовали α -замещенный квинкетиофен в качестве ядра полупроводниковой молекулы, поскольку квинкетиофен обладает хорошей способностью к растворению и высокой подвижностью носителей заряда. Полупроводниковое ядро было (α,ω) -функционализировано унцелильными алифатическими цепями. Эта концепция спейсера происходит от жидких кристаллов, про которые хорошо известно, что алифатическая цепь способствует анизотропному упорядочению палочковидных мезогенных групп. Для повышения стабильности и растворимости в состав молекулы была добавлена концевая этильная группа.

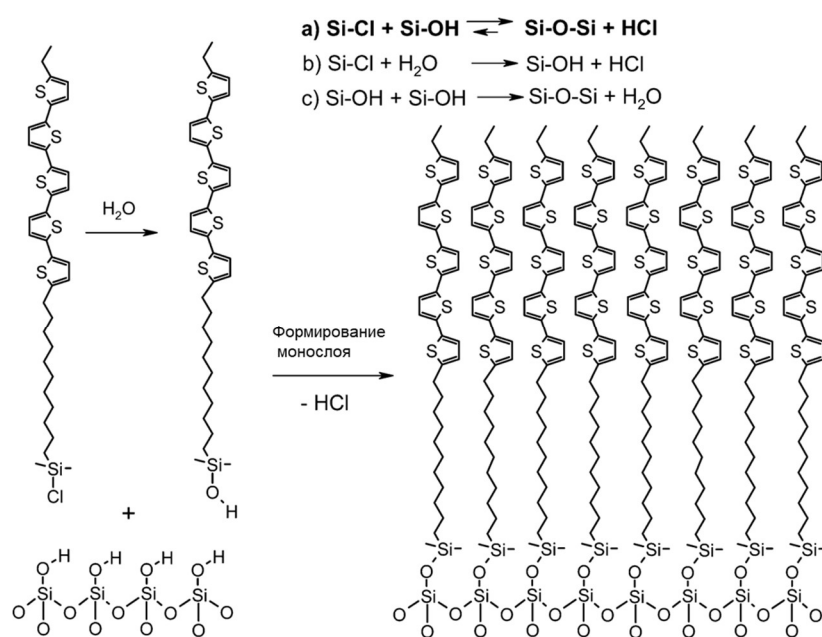


Рисунок 9 - Схематическое изображение хемосорбции Si-Und-5T-Et на поверхности гидратированного диоксида кремния [37].

Методом поперечной сдвиговой микроскопии была определена форма и размер сформировавшихся кристаллитов: наблюдались полигональные формы с латеральными размерами в несколько микрометров. Температурные исследования «in situ» выявили постепенные необратимые изменения молекулярной упаковки ССМ. Плавление кристаллической структуры было обнаружено при 247°C, тогда как сам самособирающийся

монослой сохранял стабильность до 347°C. Детальные структурно-морфологические исследования двумерной кристаллической структуры ССМ на основе квинкетиофена показали, что в зависимости от температуры в образцах могут быть обнаружены различные фазы. В исходном состоянии молекулы стоят на поверхности строго вертикально. С ростом температуры молекулы наклоняются по отношению к оси b элементарной ячейки, но влияния температуры на размер кристаллического домена не было обнаружено. Исследования *in situ* при температурах до 247°C выявили почти обратимое изотропное расширение элементарной ячейки, а плавление кристалла наблюдалось выше 247°C. Между 247°C и 347°C слой имел строение слоистого ПАВа с аморфными квинкетиофеновыми звеньями. При температуре выше 347°C слоистый порядок терялся, и формировалось неупорядоченное состояние, которое полностью десорбировалось с подложки при 607°C. Двумерное упорядочение в изученном ССМ было обусловлено процессом формирования слоев, в ходе которого формировались монокристаллические домены полигональной формы с поперечным размером в микрометровом диапазоне. Наблюдаемые изменения в кристаллической структуре (как постоянных решетки, так и молекулярной упаковки) были связаны со спецификой самоорганизующихся монослоев, образующихся за счет частичного ковалентного связывания молекул с подложкой.

Таким образом, авторам удалось изготовить ССМ на атомарно-гладком диоксиде кремния. Формирование единого монослоя было подтверждено рентгенофотоэмиссионной спектроскопией, АСМ-исследованиями и измерениями отражательной способности рентгеновских лучей. Плоскостный порядок ССМ изучали с помощью дифракции при скользящем угле падения. Наличие Брэгговских пиков однозначно доказало, что ССМ представляет собой плотный гладкий кристаллический монослой.

В работе [38] авторы впервые продемонстрировали изготовление самособирающихся монослойных ОПТ, а также инвертора и осциллятора на основе ССМ (хлор[11-(5'''-этил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиен-5-ил)ундецил]диметилсилана, полученного методом самоорганизации из раствора (**Рисунок 10**) и имевшего плотную упаковку жидкокристаллических молекул, состоящих из π -сопряженного мезогенного ядра, отделенного длинной алифатической цепью от монофункциональной якорной группы со структурой, описанной в работе [37]. Изготовленные монослойные ОПТ продемонстрировали стабильную работу в режиме полевых транзисторов с проводимостью p -типа при нормальных условиях, а измеренные подвижности носителей заряда для них достигали 0,04 см²/Вс при соотношении токов $I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл}}$ до 10⁸, что соответствовало характеристикам, достигнутым для толстых пленок органических полупроводников с квинкетиофеновым сопряженным ядром [39].

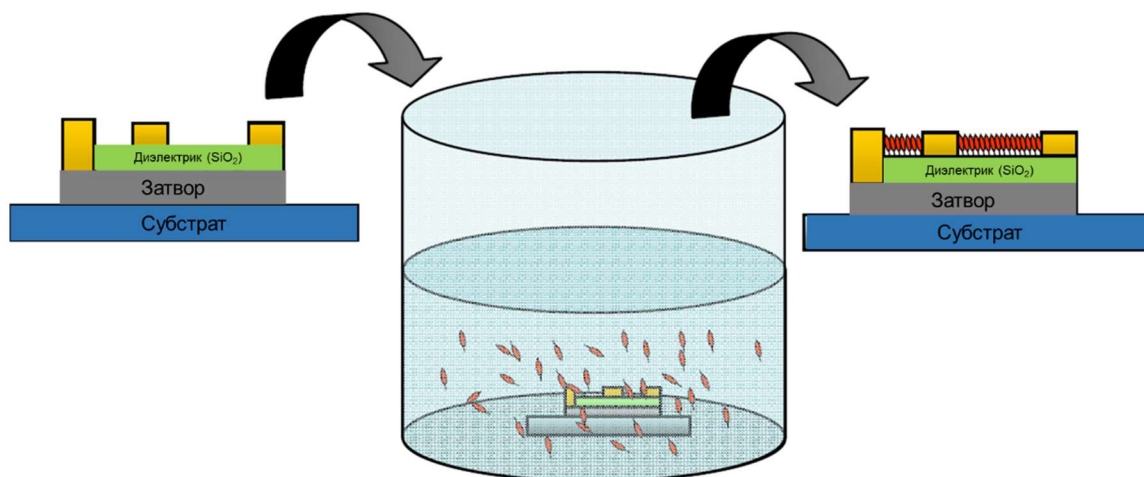


Рисунок 10 – Схема изготовления монослойного самособирающегося ОПТ на основе полупроводникового ССМ (хлор[11-(5'''-этил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиен-5-ил)ундецил]диметилсилана [38].

В дальнейших исследованиях [40] было проведено сравнение методов ЛБ, МВП и метода погружения подложки в раствор в качестве способов формирования ССМ на основе ранее упомянутого хлор[11-(5'''-этил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиофен-5-ил)ундецил]диметилсилана (Cl-Si-Und-5T-Et). Выбор полупроводникового материала был обоснован тем, что, во-первых, реакционная способность хлорсилана по отношению к гидроксильным группам диоксида кремния позволяет ковалентно связать Cl-Si-Und-5T-Et с поверхностью диэлектрика, во-вторых, длинный гибкий ундецильный спейсер отделяет якорную группу от сопряженного ядра, что позволяет сформировать высококристаллический монослой. Основной целью работы был поиск оптимального метода создания ССМ за максимально короткий промежуток времени (порядка нескольких минут), поскольку метод самоорганизации из раствора в сухом толуоле позволяет сформировать полностью покрывающий поверхность подложки полупроводниковый монослой только за 15 ч [41]. В качестве альтернативных методов были рассмотрены методы Ленгмюра-Блоджетта (вертикального осаждения), вращающейся подложки и вертикального погружения, каждый из которых является гораздо более быстрым по сравнению с классической самосборкой из раствора.

Рассмотрев полученные данные, авторы пришли к выводу, что метод Ленгмюра-Блоджетт, применяемый в оптимальных условиях, является наиболее перспективным методом формирования ССМ на основе Cl-Si-Und-5T-Et, позволяющим получать кристаллические слои с перпендикулярной подложке ориентацией олиготиофеновых фрагментов, перспективной для практического применения в ОПТ. Можно предположить, что обнаруженные наблюдения более или менее универсальны для кремнийорганических

функционализированных молекул с сопряженным полупроводниковым ядром. Необходимо отметить, что ЛБ метод не приводит к образованию монослоя в случае использования нефункциональных линейных олиготиофенов, следовательно, наличие хлорсилановой функциональной группы играет ключевую роль для дальнейшей разработки функциональных π -сопряженных олигомеров для ССМ ОПТ. Полученные результаты показали преимущество применения ЛБ метода для создания устройств органической электроники по сравнению с методами центрифугирования и погружения (**Рисунок 11**). Тонкие пленки, полученные с помощью МВП, были менее однородны и, как правило, не полностью покрывали подложку, а метод погружения подложки в раствор вообще не приводил к получению плотно заполненного монослоя: на подложке оказывались лишь единичные кристаллиты, не связанные между собой.

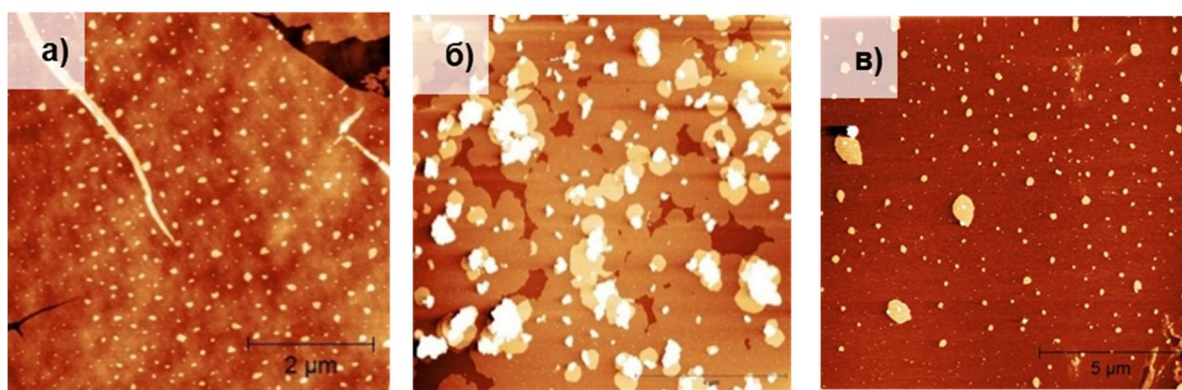


Рисунок 11 – АСМ-микрофотографии тонких слоев Cl-Si-Und-5T-Et, перенесенных на кремниевые подложки при помощи методов Ленгмюра-Блоджетт (а), вращающейся подложки (б), погружения подложки в раствор (в) [40]

Электрические свойства ССМ, изготовленных из Cl-Si-Und-5T-Et методом ЛБ, были измерены в составе ОПТ с нижним затвором (допированный кремний) и нижними золотыми электродами, где в качестве подзатворного диэлектрика выступал диоксид кремния (**Рисунок 12а**). Было показано, что ЛБ ОПТ проявляют свойства полевых транзисторов с проводимостью р-типа и подвижностью носителей заряда до 10^{-2} см²/Вс при $I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл}}$ до 10^6 (**Рисунок 12б, в**). С использованием ЛБ ОПТ в качестве единичных транзисторов были изготовлены также инвертор и осциллятор, чья работоспособность позволила подтвердить высокую воспроизводимость электрических характеристик ЛБ ОПТ. Стабильность изготовленных ЛБ ОПТ была доказана путем их повторных измерений после 6 месяцев хранения при обычных условиях: было обнаружено, что падение подвижности носителей заряда по прошествии указанного времени составило не более 4%, что лежит в пределах погрешности измерений.

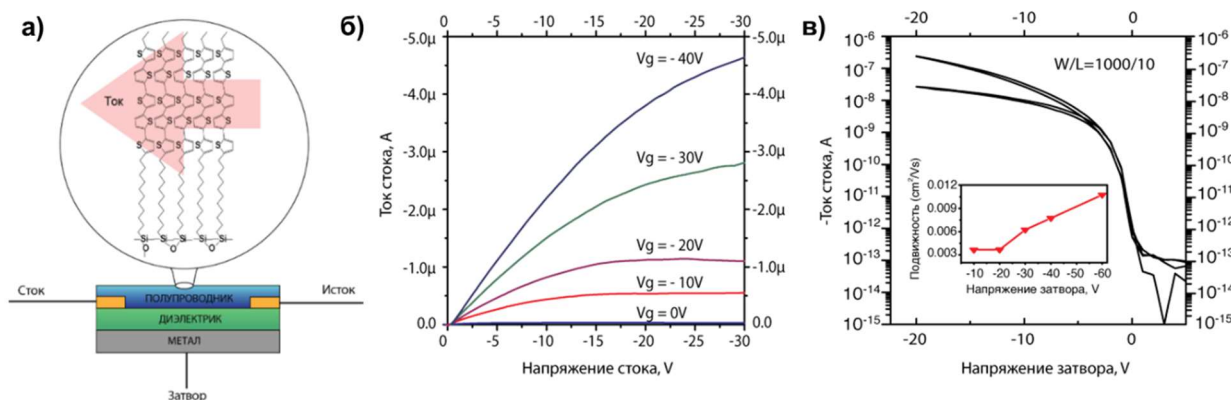


Рисунок 12 – Архитектура ОПТ с активным полупроводниковым ЛБ монослоем на основе квинкетиофенхлорсилана (а), а также выходные (б) и передаточные (в) кривые изготовленного ЛБ ОПТ [35].

Поскольку хлорсилильные производные сопряженных органических молекул обладают очень высокой реакционной способностью и за счет этого нестабильны в условиях нормальной атмосферы, процессы изготовления электронных устройств на основе пленок из таких материалов сильно затруднены и требуют инертной атмосферы, что сильно удорожает производство. Для преодоления этой проблемы были исследованы другие кремнийорганические производные сопряженных молекул, содержащие стабильную при нормальных условиях силоксановую якорную группу.

Так, в работе [42] были исследованы процессы самоорганизации на поверхности воды силоксанового димера кватротиофена $(O(Si-Und-4T-Hex)_2$, проявляющего полупроводниковые свойства. Было показано, что хотя в составе молекулы отсутствовали функциональные группы, которые могли бы вступать в химические реакции с водой или с поверхностью кремниевых подложек, исследованный материал оказался способен формировать устойчивые однородные монослои Ленгмюра на поверхности воды, которые в дальнейшем были успешно перенесены на кремниевые подложки при помощи методов Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера (**Рисунок 13**). ОПТ, изготовленные на основе ЛБ и ЛШ монослоев силоксанового димера, также продемонстрировали стабильную работу в режиме р-типа с подвижностью носителей заряда до $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{Вс}$ при $I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл.}}$ до 10^4 . Полученные характеристики хотя и были ниже, чем у монослоев на основе олиготиофенхлорсиланов, тем не менее, имели потенциал к дальнейшему улучшению за счет изменения химического строения сопряженного ядра с олиготиофенового на более эффективные аннелированные, например, алкил замещенные бензотиенобензотиофеновые.

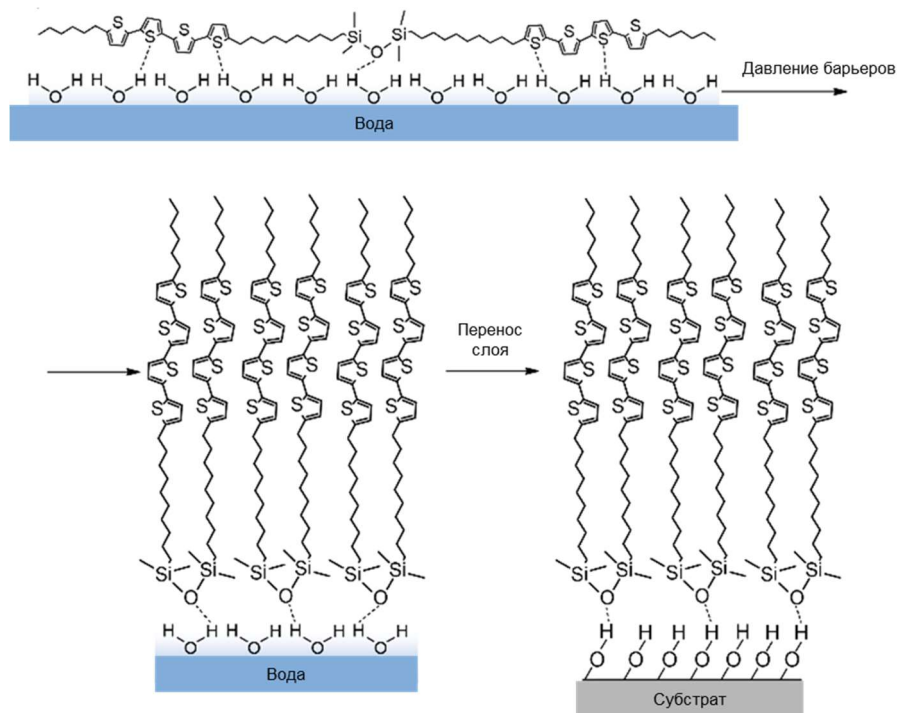


Рисунок 13 – Схематическое изображение процесса формирования упорядоченного кристаллического Ленгмюровского монослоя силоксанового димера кватротиофена $O(\text{Si-Und-4T-Hex})_2$ на поверхности воды с последующим его переносом на кремниевую подложку [42].

Таким образом, анализ влияния химического строения и морфологии полупроводникового слоя на электрические свойства ОПТ показал, что существенную роль играет не только химическое строение сопряженного ядра, но и наличие алкильных или ароматических заместителей у данного ядра, длина данных заместителей, присутствие в составе молекулы «якорных» групп, отвечающих за самоорганизацию слоя на твердых подложках. Также можно сказать, что растворные методы могут быть не менее эффективны при создании полупроводниковых слоев по сравнению с методами вакуумного напыления, будучи при этом намного более экономичными, однако применение растворных методов требует гораздо больших усилий по оптимизации условий нанесения слоя и контролю морфологии формируемых слоев с целью добиться их высокой упорядоченности и однородности, критически влияющих на электрические характеристики ОПТ.

1.1.2. Влияние диэлектрического слоя и модификации поверхности субстрата

В предыдущем Разделе было показано, что органический полупроводник играет ключевую роль в достижении высоких электрических характеристик ОПТ. Однако следует отметить, что правильно подобранные диэлектрические материалы или модификация поверхности подложки могут существенно повысить производительность ОПТ за счет

улучшения свойств интерфейса органический полупроводник/диэлектрик или благодаря лучшей кристаллизации слоя органического полупроводника [43]. В данном разделе мы постараемся определить сформулированные в литературных источниках основные общие критерии выбора диэлектрических материалов затвора в ОПТ.

Несмотря на довольно низкую диэлектрическую константу ($k = 3.9-4.5$), диоксид кремния SiO_2 , выращенный на затворе из легированного кремния, является наиболее широко используемым диэлектриком. В органической электронике диоксид кремния традиционно применяется для оценки электрических характеристик ОПТ, изготовленных из новых синтезированных органических полупроводников. Использование одного и того же диэлектрика позволяет проводить качественные сравнения между различными полупроводниковыми материалами. Низкая шероховатость поверхности SiO_2 (ниже 0,2 нм) при довольно большой толщине слоя (~300 нм) позволяет избежать образования дефектов на границе раздела полупроводник/диэлектрик, что способствует свободному движению заряда в слое полупроводника.

Полимерные диэлектрические слои могут быть легко изготовлены при помощи низкотемпературных растворных методов: полива, центрифугирования или погружения субстрата в раствор диэлектрика, что определенно является преимуществом по сравнению с энергозатратными методами термического выращивания диоксида кремния. Изготовление слоев растворными методами позволяет довольно легко контролировать такие параметры слоя диэлектрика как шероховатость и толщина слоя [44].

В обзорной статье, посвященной ОПТ, изготовленным растворными методами [45], автор подробно рассказывает об используемых материалах, рассматривает механизм переноса заряда, уделяя особое внимание физике активного слоя поверхности раздела полупроводник/диэлектрик. Рассматривает текущее понимание состояния электронных дефектов и механизмов деградации в ОПТ, которые приводят к нестабильности устройства и сдвигу порогового напряжения под действием приложенного напряжения и/или воздействием окружающей среды. Один из основных выводов заключается в том, что главным образом производительность органических полевых устройств зависит от использования высокоэффективных диэлектриков, которые образуют активные интерфейсные слои с низкой степенью дефектов. Так, например, одной из причин образования дефектов может стать частичное растворение или набухание нижележащего слоя в результате нанесения верхнего слоя ОПТ растворными методами (либо полупроводника, либо диэлектрика), что может привести к межфазному перемешиванию и увеличению шероховатости интерфейса. Избежать этого удастся, сшивая нижний слой и тем самым ограничивая выбор доступных материалов, дабы избежать введения нежелательных

примесей и функциональных групп, играющих роль ловушек носителей заряда. Другой подход связан с использованием ортогональных растворителей, что также помогает избежать образования межфазных дефектов.

В обзоре автор отмечает, что при заданной толщине диэлектрического слоя диэлектрик с высоким значением диэлектрической проницаемости (k) предпочтительнее, чем диэлектрик с низким значением k для применения в полевых транзисторах (ПТ), где требуется, чтобы ПТ демонстрировал высокий ток в открытом состоянии при низком рабочем напряжении. При этом многие полярные полимерные диэлектрики с высоким значением k , такие как поливинилфенол ($k = 4,5$) или цианоэтилпуллулан ($k = 12$) гигроскопичны и восприимчивы к дрейфу ионных примесей во время работы устройства, поэтому не могут использоваться в ТПТ. Считается, что наличие полярных функциональных групп, случайно ориентированных вблизи активной границы раздела полупроводник/диэлектрик, увеличивает энергетический беспорядок на границе раздела по сравнению с тем, который существует из-за структурного беспорядка в самой пленке органического полупроводника, и это приводит к снижению подвижности носителей заряда (Рисунок 14). Преимущество диэлектриков с низким k заключается в том, что они менее восприимчивы к ионным примесям, которые могут дрейфовать под влиянием электрического поля затвора, вызывая нестабильность устройства.

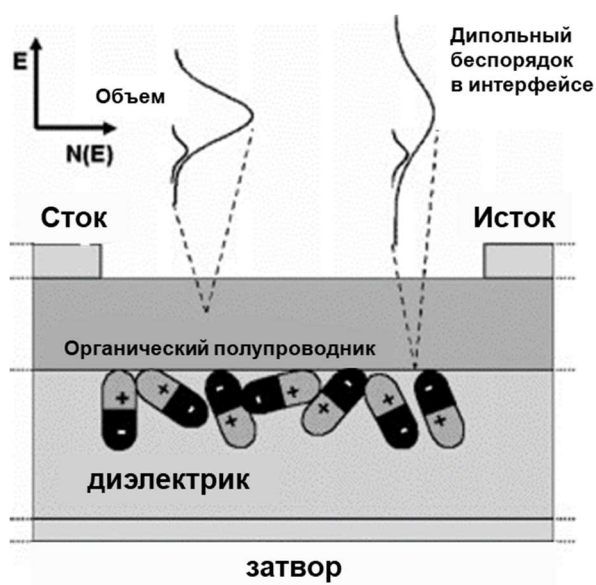


Рисунок 14 – Схематическое изображение влияния неупорядоченных полярных групп на энергетический беспорядок на границе раздела полупроводник/диэлектрик [46]

Корреляция между шероховатостью поверхности диэлектрика и подвижностью носителей заряда в ОПТ, изготовленных растворными методами, была рассмотрена в работе [47], авторы которой разработали подход к изготовлению самособирающихся бислоев

полимерный полупроводник-полимерный диэлектрик с использованием вертикального фазового разделения в тройных системах: полупроводниковый полимер/диэлектрик/растворитель. Шероховатость границы раздела фаз контролировали, изменяя скорость удаления растворителя. Для количественной оценки морфологии интерфейса использовали среднеквадратичную микрошероховатость, оцененную при различных масштабах длины ($\sigma_L = 20, 100, 600$ нм). Образовавшиеся слои имели тенденцию сохранять молекулярную гладкость на таких крошечных расстояниях (в данном случае при 20 нм масштабе оценки шероховатость слоя составила 0,14 - 0,21 нм). Существенная корреляция проявлялась, начиная с длины исследуемого участка в 100 нм, где морфология интерфейса становится более дифференцированной, что позволило определить критическое значение шероховатости, равное 0,7 нм, выше которого подвижность носителей заряда резко уменьшается. Поскольку шероховатость сама по себе не является внутренним свойством слоя, а зависит от масштаба длины наблюдения, то и критическое значение шероховатости также зависит от масштаба длины. В данных, полученных для длин наблюдения более 600 нм, критическая шероховатость приближается к 1,4 нм, в то время как корреляция с подвижностью носителей заряда немного ослабевает (**Рисунок 15**).

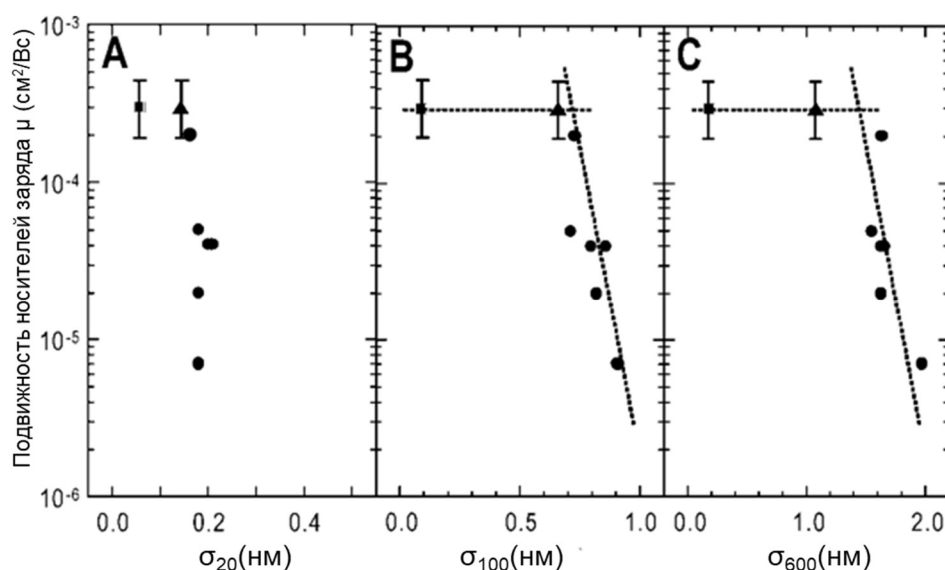


Рисунок 15 - Корреляция подвижностей носителей заряда, измеренных в линейном режиме ($\mu_{\text{ПТ}}$) с микрошероховатостью интерфейса, оцененная при поле на затворе, равном $2\text{--}3 \text{ МВсм}^{-1}$: А) σ_{20} (нм), В) σ_{100} (нм) и С) σ_{600} (нм). Квадратные символы соответствуют ПТ с нижним затвором и SiO_2 в качестве диэлектрика, обработанным ГМДС, треугольные - ПТ с верхним затвором и нанесенной (и сшитой) пленке ВСВ в качестве диэлектрика, круглые – ПТ с верхним затвором и самоорганизующимися бислоями TFB-BCV [47].

Таким образом, было установлено, что подвижность носителей заряда практически постоянна при значениях шероховатости меньших, чем критический порог шероховатости

границы раздела полупроводник/диэлектрик. Для шероховатости, превышающей критические значения, наблюдалось очень быстрое падение подвижности, даже для довольно протяженного участка > 100 нм.

Из литературы известно, что обработка диэлектрических поверхностей электрода затвора органическими ССМ улучшает характеристики ОПТ за счет минимизации ловушек поверхностного заряда и увеличения микроструктурного порядка, способствующего росту кристаллических доменов полупроводников [48]. ССМ представляют собой высокоупорядоченные двумерные структуры, спонтанно образующиеся на поверхности. Внедрение модифицирующих ССМ позволяет на химическом уровне воздействовать на свойства поверхности подложек. Алкилсилановые ССМ на оксидных поверхностях широко используются в качестве молекулярных платформ при изготовлении ОПТ, особенно при определении ориентации и морфологии органических полупроводниковых пленок, влияния химической структуры на размер кристаллов и для облегчения переноса заряда [49, 50].

Существует как минимум три способа модификации поверхности ССМ: непосредственно из раствора методом погружения или МВП, поскольку обычно молекулы, используемые для создания ССМ, легко растворяются в стандартных растворителях, а также из паровой фазы. ССМ из паровой фазы образуют наиболее гладкие и однородные слои. Для метода погружения или осаждения из паровой фазы процесс модификации может занимать от 1 часа до нескольких дней. Механизм образования ССМ при силанизации, протекающей в четыре этапа, показан на **Рисунке 16**.

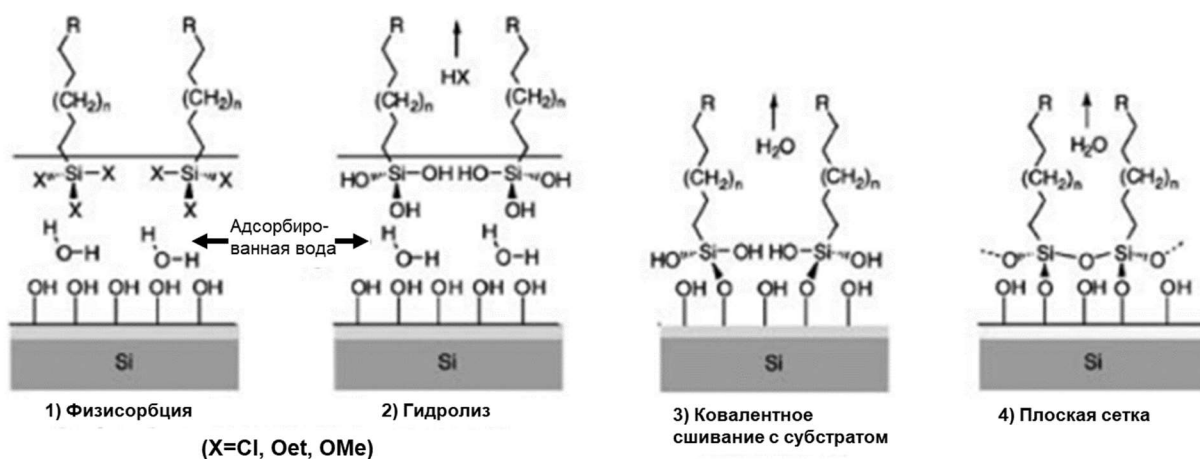


Рисунок 16 - Различные этапы механизма формирования ССМ на поверхности гидрофилизованного кремния [51].

В работе [52] авторы продемонстрировали зависимость ориентации слоя полупроводника на основе поли(3-гексилтиофена) (ПЗГТ) от свойств поверхности подложки, полученных в результате обработки ССМ. В работе они использовали

алкилсилановые ССМ с концевыми $-NH_2$ и $-CH_3$ группами в качестве модифицирующего слоя для кремниевого субстрата с диэлектриком (SiO_x). После модификации на поверхность субстрата нанесли с помощью МВП слой полупроводникового ПЗГТ, который принял относительно подложки параллельную и перпендикулярную ориентацию, в зависимости от типа модификатора (**Рисунок 17**).

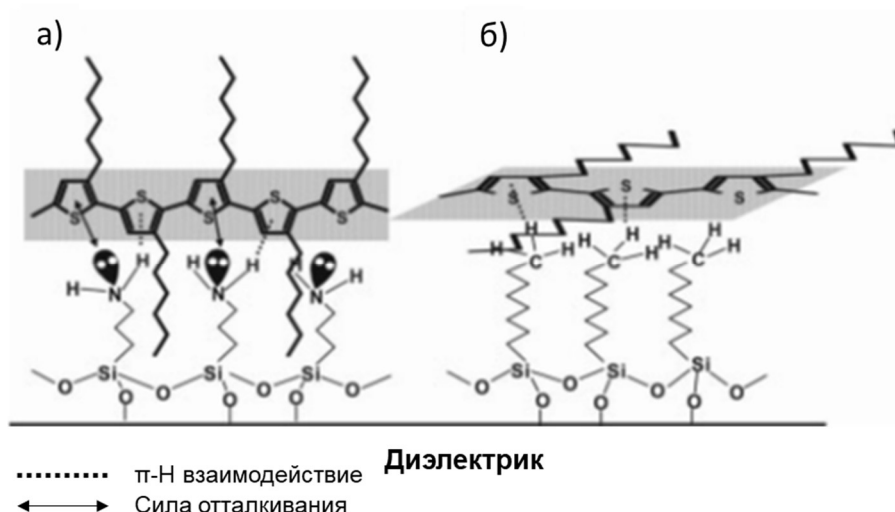


Рисунок 17 – Схематическое изображение различной ориентации молекул ПЗГТ в зависимости от модифицирующего слоя: перпендикулярно (а) или параллельно (б) поверхности подложки [52].

Различная ориентация полупроводниковых молекул привела к тому, что после отжига подвижности носителей заряда различались более чем в три раза и достигали $0,28 \text{ см}^2/\text{Вс}$ для ССМ с концевыми аминогруппами. Неожиданное увеличение подвижности возникало при перпендикулярной ориентации нанокристаллов по отношению к подложке. Конформация цепи для пленок ПЗГТ на границе между первым монослоем ПЗГТ и диэлектриком имеет решающее значение, поскольку считается, что транспорт носителей заряда в области канала транзистора происходит только в первых нескольких слоях полупроводника или, возможно, только в первом слое, непосредственно следующем за диэлектриком затвора [53]. Концевые группы ССМ, по-видимому, имеют решающее значение для определения ориентации молекул ПЗГТ на границе раздела полупроводник/диэлектрик, что, в свою очередь, сильно влияет на подвижность носителей заряда.

В работе [54] был рассмотрен подход к созданию газовых сенсоров на диоксид азота (NO_2) на основе ОПТ с тремя различными двухслойными полимерными пленками диэлектриков. Газовые сенсоры были изготовлены в следующей конфигурации ОПТ: ИТО/(ПС, ПВФ, ПММА)/ПММА/p-6P/CuPc/Ag. Пленки ПС/ПВФ/ПММА наносили на

стеклянный субстрат с электродами на основе оксида индия-олова (ITO) МВП при 1000 об/мин в течение 60 с, с последующим отжигом в печи при 120°C в течение одного часа. Второй слой пленок на основе ПММА наносили поверх первого слоя полимерных диэлектрических пленок МВП при тех же условиях. Пленки полупроводника, нанесенные на пленку ПС/ПММА, склонны формировать трехмерную морфологию поверхности, что вносит значительный вклад в сенсорные характеристики устройства. Соответствующие электрические характеристики газовых ОПТ-сенсоров показаны на **Рисунке 18**. На **Рисунке 18а** представлены кривые динамического отклика от времени, из которых видно, что сенсоры на основе ПС/ПММА имеют самые высокие отклики при различных концентрациях NO_2 , в то время как ПММА/ПММА устройства демонстрируют самые низкие отклики, особенно в области низких концентраций. Устройства на основе ПС/ПММА обладают самой высокой чувствительностью при четырех различных концентрациях газа NO_2 , а устройства на основе ПММА/ПММА демонстрируют самую низкую чувствительность при тех же концентрациях (**Рисунок 18б**). Чувствительность рассчитывали по увеличению отклика (изменению тока стока) с увеличением концентрации газа. Чувствительность датчиков на основе ПС/ПММА составляет более 265% / млн., что на 34% выше, чем у датчиков на основе ПММА/ПММА. Повышенная чувствительность сенсора обусловлена по мнению авторов изменением морфологии сенсорного слоя, вызванным нижележащим диэлектрическим слоем ПС/ПММА. Изучение влияния влажности показало, что влажность оказывает определенное влияние на отклик датчика, но стабильность работы датчика существенно не изменилась.

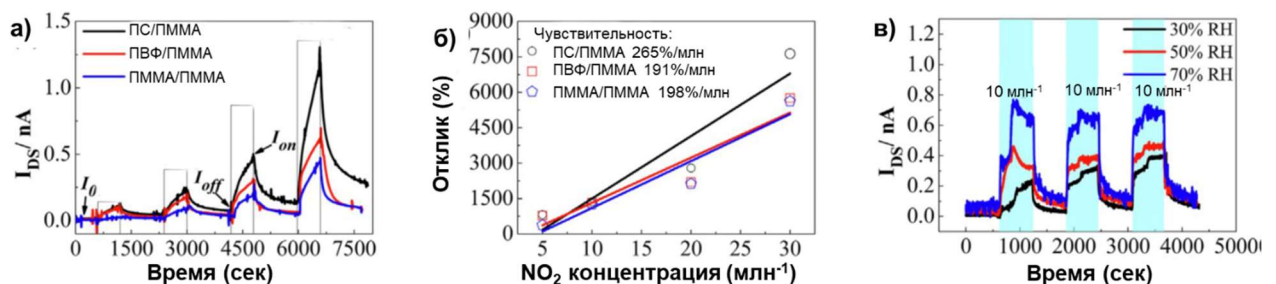


Рисунок 18 - Кривые динамического отклика датчиков при различных концентрациях NO_2 (а); Кривые чувствительности различных датчиков (б); три периодических отклика датчика на основе ПС/ПММА на 10 млн⁻¹ NO_2 при различной влажности (в) [54].

Таким образом, были получены высокочувствительные газовые сенсоры на основе двухслойных полимерных диэлектриков. При подаче NO_2 с концентрацией 30 млн⁻¹, сенсорный отклик увеличивается с 5624% для ПММА/ПММА образцов до 7633% для ПС/ПММА образцов, что сопровождалось повышением чувствительности со 198 % / млн.

до 265 % / млн. Кроме того, датчики демонстрировали высокую стабильность и низкий дрейф базовой линии при различной влажности. Улучшенные характеристики обнаружения диоксида азота могут быть связаны с образованием трехмерных адсорбированных пленок фталоцианина меди (CuPc), вызванным двухфазной системой диэлектриков ПС/ПММА. Авторы полагают, что двухслойные полимерные диэлектрические системы, приготовленные простым МВП, обеспечивают реальное направление улучшения чувствительности полупроводниковых пленок для обеспечения высоких сенсорных характеристик.

На основании всего вышеизложенного можно выделить ряд основных требований, предъявляемых к диэлектрикам, модификаторам и способам их нанесения на поверхность подложки:

1. Поскольку основной перенос заряда происходит на границе полупроводник /диэлектрик, то поверхность подложки должна иметь очень низкую шероховатость для того, чтобы обеспечить свободное движение заряда, не создавая дополнительных зарядовых ловушек;

2. Правильно подобранный химический состав диэлектрика также играет важную роль в работе ОПТ, диэлектрик не должен содержать групп, служащих ловушками носителей заряда в полупроводнике, также диэлектрический слой должен быть стабильным и устойчивым к воздействию влаги, кислорода и других факторов окружающей среды. Это помогает сохранить электрические свойства ОПТ на протяжении времени его работы;

3. Совместимость с процессом изготовления: материал диэлектрика должен быть совместимым с растворными процессами, нанесением пленок из паровой фазы, вакуумным напылением или другими методами формирования тонких пленок, используемыми при изготовлении ОПТ;

4. При послойном нанесении слоев растворными методами важно использовать растворители, которые не будут растворять или деформировать нижний подслой, будь то диэлектрик или полупроводник;

5. Слой диэлектрика должен иметь соответствующие толщину и диэлектрическую проницаемость, чтобы иметь достаточное пробойное напряжение, способное выдержать рабочие напряжения;

6. Диэлектрический слой должен обладать хорошей адгезией к подложке и органическому полупроводнику, чтобы обеспечить стабильность и надежность устройства.

7. Дизайн органических молекул, которые должны быть привиты к неорганическим поверхностям, должен соответствовать химической реакционной способности

модифицируемой поверхности, поскольку необходимо присутствие функциональной группы, способной реагировать с поверхностью.

1.1.3. Влияние интерфейсных слоев

Интерфейсные слои в органической электронике играют немаловажную роль в оптимизации электрических характеристик устройства [55]. Эти слои обычно размещаются между различными компонентами электронного устройства, такими как полупроводниковые слои, металлические контакты, диэлектрики или поверхность подложки.

Использование интерфейсных слоев может повлиять на эффективность переноса заряда, рекомбинацию зарядов и электронные переходы за счет образования дополнительных энергетических уровней в прилегающих к полупроводниковым слоям, что приводит к изменениям в электронной структуре материала. Также интерфейсные слои могут использоваться для инкапсуляции поверхности целевого слоя от окисления, влаги или других внешних воздействий. Это способствует улучшению стабильности и долговечности устройства [56, 57]. Интерфейсные слои должны обеспечивать хорошую адгезию органических полупроводников, электродов или диэлектрика, чтобы избежать разрушения или отслаивания слоев в процессе работы устройства [58].

В качестве интерфейсных слоев могут выступать совершенно различные материалы: полимеры, олигомеры, металлы и малые органические молекулы. Так в работе [59] представлены гибкие тонкопленочные сенсоры на основе углеродных нанотрубок (УНТ) с интерфейсным слоем на основе сопряженного полимерного полупроводника ПЗГТ для изготовления химико-резистивных газовых сенсоров с улучшенным восстановлением. Авторы изготовили пять конфигураций устройств с различными положениями слоев рецепторного материала по отношению к печатным серебряным встречно-штыревым электродам (ВШЭ): УНТ/ВШЭ и ПЗГТ/ВШЭ в качестве контроля для УНТ и отдельных материалов ПЗГТ, а также УНТ/ПЗГТ/ВШЭ, УНТ/ВШЭ/ПЗГТ и ПЗГТ/УНТ/ВШЭ в качестве комбинированных конфигураций слоев рецепторных материалов. Результаты показывают, что, в частности, датчики ПЗГТ/УНТ/ВШЭ демонстрируют лучшие характеристики по сравнению с другими конфигурациями слоев при воздействии 5, 25 и 50 млн^{-1} NH_3 . Сенсор продемонстрировал лучшее время отклика (на 103 с быстрее при 5 млн^{-1}), более высокий сенсорный отклик (+26,83% при 50 млн^{-1}) и лучшее восстановление до исходного состояния (+25,69% и +11,34% при 5 и 50 млн^{-1} , соответственно, при оценке по сравнению с датчиками без интерфейсного слоя - УНТ/ВШЭ (**Рисунок 19**)).

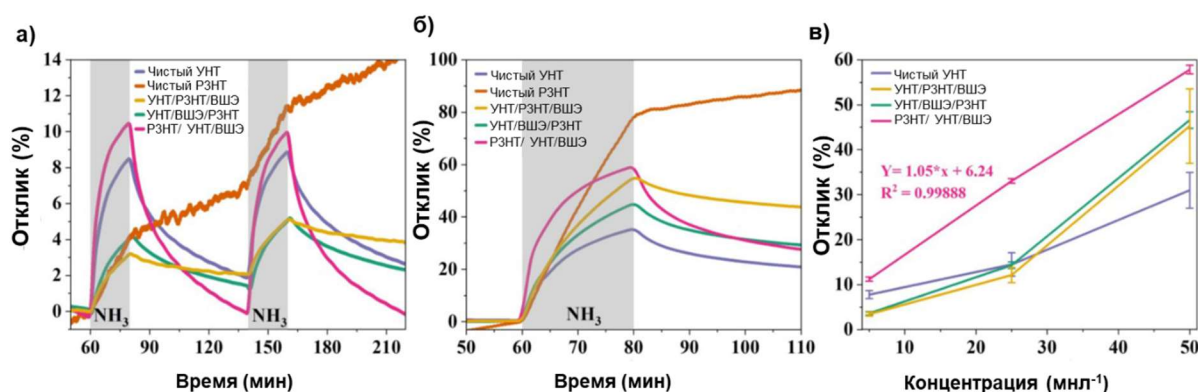


Рисунок 19 - Репрезентативный отклик сенсора (1 сенсор) для каждой из пяти конфигураций при воздействии NH_3 : $5 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$ в течение двух циклов (а), $50 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$ (одно измерение) (б), кривые отклика от концентрации NH_3 для 3 сенсоров каждой конфигурации на 5, 25 и $50 \text{ мл} \cdot \text{л}^{-1}$ NH_3 со стандартными отклонениями (в) [59].

Полученные результаты показывают, что добавление интерфейсного слоя на основе полупроводникового сопряженного полимера ПЗГТ может быть многообещающим подходом к повышению производительности и стабильности химико-резистивных газовых тонкопленочных сенсоров на основе УНТ, обеспечивая новое направление для будущих исследований в этой области.

Прозрачные проводящие пленки на пластиковой подложке являются важным компонентом недорогой, гибкой и легкой оптоэлектроники. Промышленное производство высокопроизводительного прозрачного проводящего гибкого пластика необходимо для широкого спектра применений. В работе [60] авторы продемонстрировали непрерывное рулонное (R2R) производство прозрачного проводящего гибкого пластика на основе сети металлических нанопроволок, полностью инкапсулированных между монослоем графена и пластиковой подложкой. Графеновую пленку большой площади, выращенную на медной фольге с помощью процесса химического осаждения из паровой фазы, наносили горячим способом на поверхность пленки этиленвинилацетат/полиэтилентерефталат (ЭВА/ПЭТ) с предварительно нанесенной металлической нанопроволокой, с последующим электрохимическим удалением медной фольги для повторного использования. Инкапсулированная структура минимизировала сопротивление на границе раздела проволока-проволока и проволока-графеновое зерно, а также усилила адгезию нанопроволоки и графена к пластиковой подложке, что привело к превосходным оптоэлектронным свойствам (сопротивление слоя $\sim 8 \text{ Ом} \cdot \text{кв}^{-1}$ при коэффициенте пропускания 94 %), высокой коррозионной стойкости и отличной механической гибкости. На основе полученных проводящих пленок были изготовлены гибкие электрохромные устройства с длительным сроком службы, демонстрирующие до 10000 рабочих циклов.

Предложенный метод может быть легко расширен для создания других инкапсулированных графеном наноструктур, таких как двумерные коллоидные кристаллы, углеродные нанотрубки и наночастицы. Высокоэффективная процедура рулонного производства имеет высокий потенциал в массовом производстве различных инкапсулированных наноструктур с низкой стоимостью, что может ускорить его применение в промышленности.

Использование amino- и меркаптосиланов позволяет повысить адгезию различных слоев друг к другу, в том числе металлов к неметаллам. Обычно, чтобы достичь хорошей адгезии между золотыми контактами и кремниевой подложкой, используют термическое напыление интерфейсных слоев хрома или титана. В работе [61] использовали amino- и меркаптопропил этокси- и метоксисиланы для модификации поверхности кремниевой подложки и улучшения адгезионных свойств поверхности кремния. Модификацию поверхности проводили путем погружения в 2.5%-й раствор силановых соединений в этаноле, оптимальным временем выдержки оказались 3 ч. Авторам удалось воспроизводимо нанести полный слой золота толщиной 6 нм на поверхность кремния. Наилучший результат по адгезионным свойствам был достигнут путем обработки поверхности (3-аминопропил)триметоксисиланом. Сравнение модифицированных силанами поверхностей с необработанным образцом кремния показало, что интерфейсные слои действуют как стимуляторы адгезии. Аминосилановые группы показали лучшие результаты по сравнению с меркаптосиланами. Авторы также рассмотрели влияние скорости осаждения золота, доказав, что увеличение скорости осаждения улучшает качество поверхности и снижает предел минимальной толщины. Измерения толщины вместе с проверкой качества поверхности и измерением удельного сопротивления четырехточечными зондами убедительно продемонстрировали, что использование интерфейсного слоя позволяет нанести слой золота хорошего качества толщиной всего около 5 нм. Наконец, измерения шероховатости слоя толщиной 6 нм показали очень низкую среднюю шероховатость (ниже 0,2 нм) при среднеквадратичном значении 0,3 нм. Таким образом, авторам удалось сформировать протяженный однородный слой золота с низкой шероховатостью путем модификации поверхности кремния ССМ из раствора.

В работе [62] модификацию поверхности полимера с использованием самособирающихся слоев (ССС) функциональных алкоксисиланов проводили с целью улучшения печатаемости чернил с наночастицами серебра и повышения адгезии между металлическим проводящим слоем и гибкой полимерной подложкой. В отличие от ССМ, СССР представляют собой многослойные слои толщиной от десятков до сотен нанометров. В качестве полимерных подложек авторы использовали ПДМС и ПЭН из-за их широкого применения в различных областях, связанных с гибкой электроникой. Алкоксисиланы (3-

меркаптопропил)триметоксисилан (МПТС) и (3-аминопропил)триметоксисилан (АПТС) использовали для улучшения адгезии серебряных чернил благодаря тому, что триметоксисилановые функциональные группы могут ковалентно связываться с гидроксильными группами, образующимися на поверхности полимера после обработки кислородной плазмой, а амино- или меркаптофункциональные группы могут реагировать с частицами серебра, вытесняя стабилизирующее ПАВ с поверхности наночастиц. Последний процесс сопровождается образованием связи Ag-S в случае МПТС или образованием комплекса $H_2N:Ag$ в случае АПТС (**Рисунок 20**). Другими словами, функциональные головная и хвостовая группы ССС способствуют упорядоченному связыванию частиц с поверхностью на молекулярном уровне благодаря химическим реакциям на поверхности или вблизи нее. Этот метод улучшил печатные свойства чернил с наночастицами серебра и улучшил адгезию между металлическим проводящим слоем и полимерной подложкой.

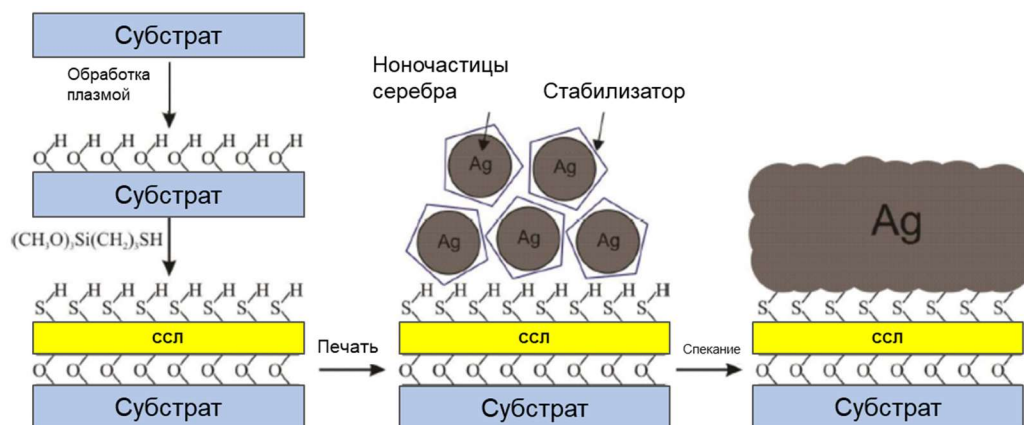


Рисунок 20- Схема улучшения адгезии серебряных наночернил: (а) модификация полимерной подложки путем плазменной обработки, силанизация с помощью МПТС с образованием ССС, (б) печать Ag-чернилами и (в) отверждение напечатанных чернил [62].

Было показано, что в случае МПТС на подложках ПЭН адгезия улучшилась с 50% до 100% для чернил на водной основе с наночастицами Ag и с 80% до 95% для чернил на органической основе. Результаты для подложек из ПДМС были еще более поразительными: их обработка МПТС привела к улучшению адгезии с 0% до 90% для чернил на основе наночастиц серебра на водной основе и с 0% до 95% для чернил на органической основе. Лучшие печатные структуры гибких проводников, созданные в этом исследовании, показали удельное сопротивление в диапазоне 0,09-0,15 Ом/кв, которое изменялось менее чем на 1% при изгибе печатной структуры по радиусу 20 мм. Таким образом, полученные структуры можно использовать в качестве жизнеспособных проводников для гибкой электроники.

В работе [63] авторы представили подход для изготовления ОПТ с высокой долговременной устойчивостью к воде. В качестве полупроводникового материала использовали жидкокристаллическое пентатиофеновое ядро с двух сторон модифицированное изолирующими дуодецильными алкоксифенильными группами (2R5T2R), что обеспечило исключительно одномерный транспорт носителей заряда вдоль плотно упакованных π - сопряженных столбцов. Авторы объясняют необходимость модификации пентатиофенового ядра тем, чтобы, во-первых, использовать способность жидких кристаллов к самосборке, позволяющей молекулам спонтанно самоорганизоваться в высокоупорядоченную анизотропную упаковку во время термического отжига, а во-вторых, чтобы увеличить растворимость полупроводникового материала, тем самым улучшив возможность его переработки из раствора. Все вышеперечисленное в совокупности позволило сформировать высококачественные монослои с высокой производительностью и низкими затратами на изготовление за счет использования растворных методов. Кроме того, две верхние дуодецильные алкоксифенильные группы в составе молекулы делали поверхность слоя гидрофобной, сохраняя внутреннее проводящее ядро неповрежденным в условиях, когда монослой находился в прямом контакте с водной средой. Строение молекулы имело решающее значение для достижения долгосрочной устойчивости к воде. И наоборот, две нижние дуодецильные-алкоксифенильные группы образовывали пассивирующий слой, уменьшающий поверхностные ловушки носителей заряда и регулирующий шероховатость поверхности. В совокупности эти внешние слои алкоксифенильной оболочки образуют отдельную изолирующую оболочку с каждой стороны, которая удерживает носители заряда на одномерном пути (**Рисунок 21**). Рассмотренная концепция важна для оптимизации оптоэлектронных свойств полевых транзисторов за счет максимального переноса заряда и разделения проводящего слоя и окружающей среды.

В качестве наноразмерного диэлектрика затвора в представленных устройствах использовали тонкие пленки диоксида гафния (HfO_2) с высокой диэлектрической проницаемостью, полученные из раствора методом золь-гель напыления, что позволило изготовить низковольтные высокоэффективные функциональные светочувствительные полевые транзисторы. Разработанные устройства продемонстрировали возможность обнаружения химических и биологических аналитов «in situ» с долговременной стабильной работой в воде и сверхвысокой чувствительностью, с достигнутым минимальным пределом обнаружения ≈ 10 ppb. Показанная надежность и возможность производства данных устройств с использованием традиционных промышленных технологий открывают путь к

созданию недорогих портативных сенсорных массивов и могут стать важным шагом на пути к практической биосенсорной электрохимии.

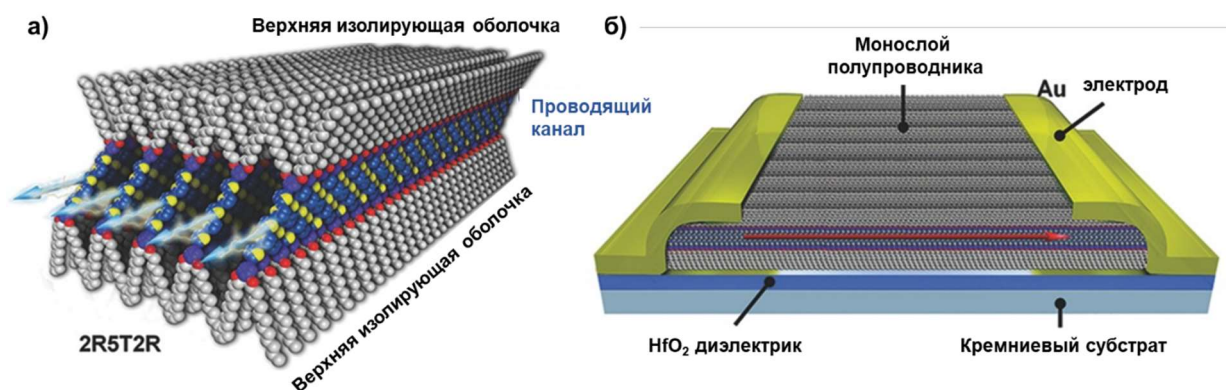


Рисунок 21 - Молекулярная упаковка жидкокристаллического сопряженного ядра пентатиофена с оболочкой из додецильных-алкоксифенильными групп (а), схематическое изображение полученного ОПТ (б) [63].

Таким образом, применение интерфейсных слоев как в качестве самостоятельных функциональных слоев в составе ОПТ, так и в качестве модифицирующих полупроводниковую молекулу групп имеет очень широкий спектр возможного использования, позволяя решать огромное количество проблем и задач, связанных с адгезией функциональных элементов ОПТ друг к другу, изоляцией активных слоев от агрессивного влияния внешней среды, гидрофильно-гидрофобным балансом поверхности и др.

1.2. Влияние строения и морфологии активных слоев ОПТ на сенсорные свойства устройств на их основе

Проблема мониторинга окружающей среды, в особенности качества воздуха, носит глобальный характер из-за большой степени загрязнения воздуха во всем мире. Газовые сенсоры как эффективный способ контроля качества атмосферы разрабатываются уже более 30 лет [64]. Среди различных газовых сенсоров датчики на основе ОПТ имеют много преимуществ: помимо низкой стоимости и малого веса ОПТ, чувствительность таких устройств можно варьировать, изменяя условия работы и интегрируя их в схемы генераторов или усилителей. Как известно, органический полупроводниковый слой является ключевым фактором в достижении высоких характеристик ОПТ-сенсора [65, 66]. Однако помимо полупроводника, диэлектрики в ОПТ также играют важную роль в обеспечении сенсорной чувствительности [67, 54]. Анализ литературы показал, что надлежащие диэлектрические материалы или модификация поверхности диэлектриков

могут значительно повысить производительность ОПТ за счет улучшения свойств интерфейса органический полупроводник/диэлектрик или лучшей кристаллизации органического полупроводника [68].

Отдельного рассмотрения заслуживают рецепторные слои в составе газовых ОПТ-сенсоров, призванные обеспечить селективность устройства по отношению к конкретным анализам. Широкое применение в сенсорных устройствах получили пористые материалы благодаря своим уникальным абсорбционным, оптическим, механическим и каталитическим свойствам. В работе [69] показано, что введение перестраиваемых нанопор (50–700 нм) в тонкие пленки органических полупроводников увеличивает их реакционную способность с летучими органическими соединениями на порядок, в то время как отношение площади поверхности к объему практически не изменяется. Нанопористый шаблон диэлектрического слоя был приготовлен из раствора поли(4-винилфенола) (ПВФ)/тетрагидрофурана (ТГФ) с добавлением 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевого ангидрида (ГФПДА) в качестве сшивающего агента для ПВФ. Сквозные нанопоры диаметром от 50 до 700 нм были получены путем систематического увеличения соотношения ГФПДА:ПВФ. Полупроводниковые соединения на основе поли(дикетопирролопиррол-тиофен-тиено[3,2,b]тиофен-тиофен) (DPP2T-TT) и C8-BTBT наносили поверх диэлектрического слоя МВП или МДЛ (**Рисунок 22**).

Добавление нанопор в ОПТ-сенсоры на основе DPP2T-TT повысило их реакционную способность по отношению к аммиаку на порядок, что в результате обеспечило сверхчувствительный и сверхбыстрый отклик на содержание аммиака ниже 1 млрд^{-1} в масштабе сотен миллисекунд, это является наилучшей чувствительностью, о которой сообщалось до сих пор. Обнаружение формальдегида при помощи пористого C8-BTBT ОПТ продемонстрировало десятикратное увеличение изменения тока с откликом на концентрацию аналита ниже 1 млрд^{-1} , что на три порядка выше по сравнению с ранее упоминавшимися ОПТ-датчиками на формальдегид. Отличные характеристики, простота изготовления и разнообразные форм-факторы нанопористых транзисторов открывают для таких устройств широкий спектр применений в персонализированном мониторинге здоровья и окружающей среды, часто требующих чувствительности на уровне миллиардных долей с быстрым откликом.

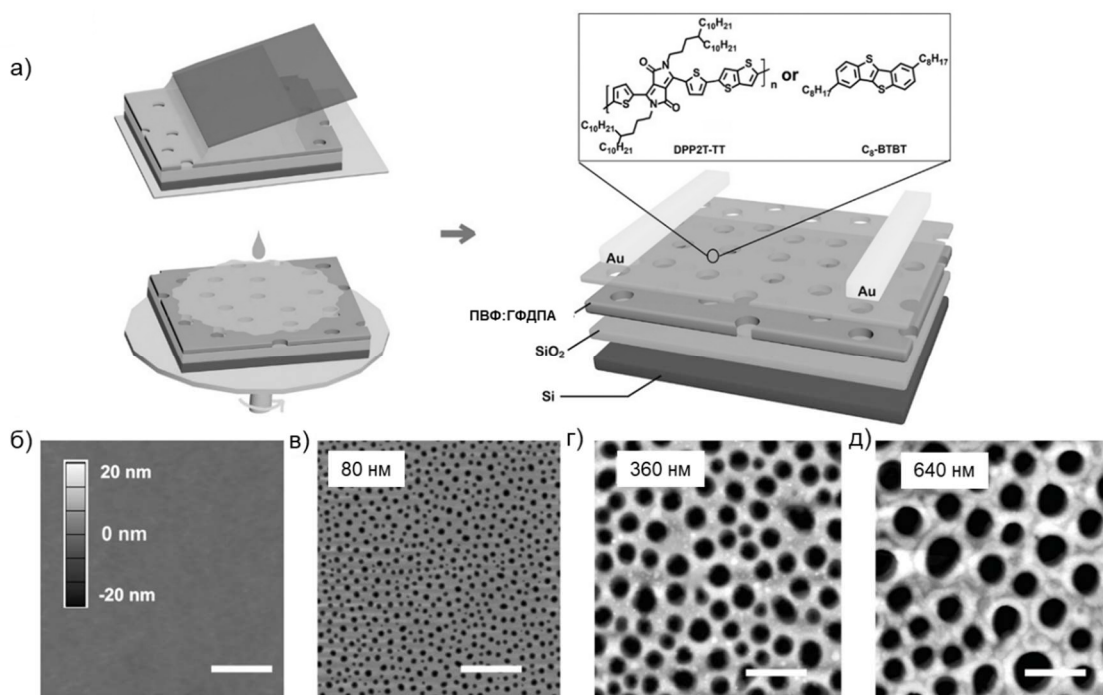


Рисунок 22 – Нанопористый ОПТ: метод изготовления и архитектура устройства (а); АСМ изображения высоты пористых шаблонов ПВФ:ГФДПА со средним диаметром пор б) 0, в) 80 нм, г) 360 нм, д) 640 нм. Масштаб шкалы составляет 1 мкм на всех изображениях [69].

Использование сопряженных полупроводниковых молекул в газовых ОПТ-сенсорах в качестве рецепторного слоя также широко распространено. Так, в работе [70] описаны ОПТ на стеклянной подложке с ИТО-затвором и нижними золотыми контактами, с использованием ПММА в качестве подзатворного диэлектрика, а пентацена - в качестве полупроводника, работавшие как газовый сенсор на аммиак. Было продемонстрировано прямое взаимодействие между молекулами газообразного NH_3 и активным слоем пентацена. Авторы подавали на ОПТ сенсоры различные концентрации NH_3 в диапазоне от 0 до 100 млн^{-1} , после чего устройства демонстрировали не только небольшой сдвиг порогового напряжения в отрицательную сторону, но и снижение подвижности носителей заряда (**Рисунок 23**).

Во время исследования временной зависимости тока сток-исток, при различных циклах выдержки/откачки газа и при разных концентрациях NH_3 , датчики продемонстрировали хорошие характеристики отклика и восстановления, а также хорошую чувствительность к относительно низкой концентрации NH_3 , равной 10 млн^{-1} . Кроме того, была изучена устойчивость ОПТ-сенсоров к условиям окружающей среды для оценки возможности непрерывного обнаружения NH_3 в воздухе, и было показано, что датчики работали при нормальных условиях и могли обнаруживать различные концентрации NH_3 .

Такие результаты демонстрируют, что газовые ОПТ сенсоры на основе пентацена могут эффективно контролировать наличие NH_3 в атмосфере.

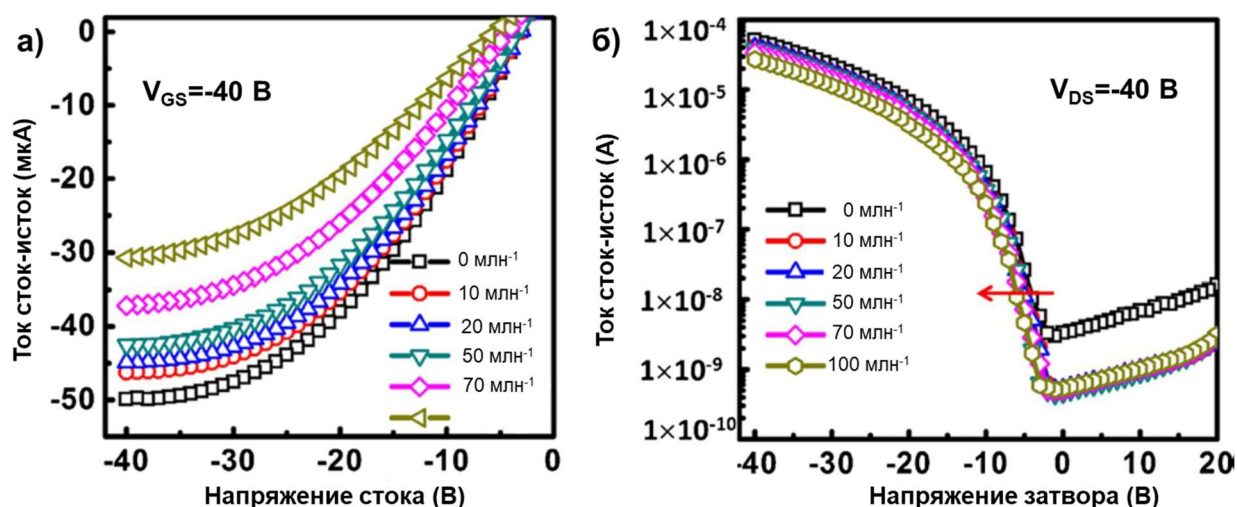


Рисунок 23 - Выходные (а) и передаточные характеристики (б) ОПТ сенсора на основе пентацена при воздействии NH_3 в диапазоне концентраций от 0 до 100 млн^{-1} [70].

В еще одной работе [71] описаны ОПТ-сенсоры на аммиак с полупроводниковым слоем на основе пентацена и четырьмя видами полимерных диэлектриков: полистирол (ПС), поли(виниловый спирт) (ПВС), поли(метилметакрилат) (ПММА) и поли(4-винилфенол) (ПВФ). ОПТ были изготовлены на стеклянных субстратах с затвором из оксида индия-олова и золотыми встречно-штыревыми контактами сток-исток, диэлектрики наносили методом вращающейся подложки из растворов (**Рисунок 24**).

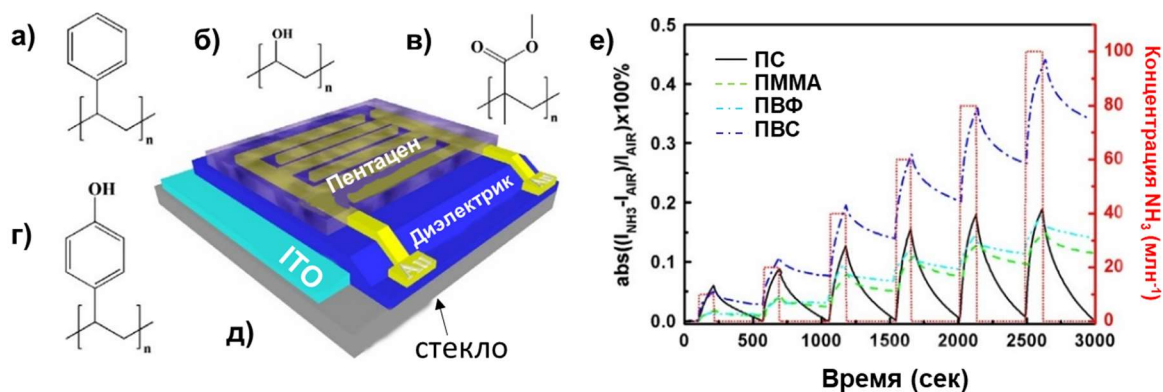


Рисунок 24 - (а, б, в и г) Молекулярные структуры ПС, ПВС, ПММА и ПВФ, соответственно. (д) Схема газового сенсора на основе ОПТ; (е) кривые отклика четырех типов устройств на подаваемые импульсы NH_3 [71].

Шесть циклов динамического отклика от времени при различных подаваемых концентрациях NH_3 (10–100 ppm) при комнатной температуре и постоянном подаваемом

напряжении на затвор и сток (-40В) для четырех устройств, показаны на **Рисунке 24е**. По оси Y отложены процентные изменения тока стока I_{DS} , которые определяются как $\Delta I = |(I_{NH_3} - I_{возд})/I_{возд}| \cdot 100\%$. Наилучшие сенсорные свойства продемонстрировал сенсор с диэлектриком на основе ПС, поскольку при практически равном с другими диэлектриками процентном падении тока, он показал наилучшую способность к восстановлению. Авторы объясняют это тем, что улучшение сенсорных свойств связано с меньшим размером «зерен» пентацена на полистироле, низкой плотностью ловушек носителей заряда на поверхности раздела диэлектрик/полупроводник и химически стабильной молекулярной структурой полистирола. Таким образом, NH_3 может легко диффундировать в транзистор и удаляться из него при выносе сенсора на чистый воздух, что приводит к пределу обнаружения в 1 млн^{-1} . Кроме того, такие результаты демонстрируют, что комбинация пентацена р-типа и надлежащих полимерных диэлектриков в ОПТ может обеспечить высокоэффективные сенсоры на аммиак, что полезно для разработки недорогих и высокочувствительных газовых сенсоров.

Газовые сенсоры на основе ОПТ потенциально могут легко удовлетворить спрос на портативные, недорогие устройства для диагностики заболеваний или мониторинга окружающей среды. По этой причине ПЗГТ в качестве активного полупроводникового слоя получил широкое практическое применение при изготовлении ОПТ с архитектурой с нижним затвором/нижними контактами, нанесенными на высоколегированные кремниевые подложки, покрытые термически выращенным оксидом, для обнаружения токсичных газов [72]. Десятикратное увеличение чувствительности к органическим хлоридам и аммиаку по сравнению с резистивными сенсорами без покрытия полностью оправдывает применение этого полупроводникового полимера в газовых сенсорах. Одновременное изменение подвижности носителей заряда и порогового напряжения при появлении в составе анализируемой атмосферы целевых газов приводит к снижению предела обнаружения до единиц млн.^{-1} долей аммиака, а также до десятков млн.^{-1} долей спирта или кетонов. При этом транзисторы на основе ПЗГТ при совместном применении с резистивными химическими датчиками могут служить основой электронного носа, работающего при комнатной температуре, для оценки концентрации газообразных аналитов в широком диапазоне ($1-10^3 \text{ млн}^{-1}$). Целевые аналиты могут включать в себя не только газы, необходимые для мониторинга окружающей среды в пищевой, косметической и микроэлектронной промышленности, но и газы-биомаркеры заболеваний, таких как уремия, цирроз, рак легких и диабет.

В литературе также описаны газовые сенсоры, изготовленные из смеси полупроводник-диэлектрик. Так, в работе [73] авторы представили сенсоры на аммиак

(NH₃) на основе ОПТ с использованием смеси ПЗГТ и ПС в качестве полупроводникового слоя. Оптимизированная композиция 1,6 мас.% ПЗГТ в матрице ПС продемонстрировала наилучшие характеристики при различных концентрациях NH₃, что сравнимо с чистым ПЗГТ (8 мас.%). Результаты показали, что процентное изменение тока насыщения составило 52% и 16% при 50 млн⁻¹ и 5 млн⁻¹ NH₃, соответственно. Кроме того, было показано, что после воздействия газообразного аммиака произошел заметный сдвиг в подвижности носителей заряда. Путем анализа морфологии пленок использованной смеси и электрических характеристик ОПТ-датчиков было обнаружено, что пленка ПЗГТ, смешанная с ПС, имеет большую поверхность взаимодействия с NH₃, что приводит к более эффективному обнаружению NH₃ даже в диапазоне низких концентраций. Кроме того, матрица ПС предотвращала прямую диффузию газа на границу раздела полупроводник/диэлектрик, что положительно сказалось на селективности ОПТ сенсора на основе смеси ПЗГТ/ПС. Чувствительность сенсора была связана с использованными растворителями и молекулярной массой полистирола. Также была измерена устойчивость ОПТ сенсоров к окружающей среде: после хранения при нормальных условиях в течение 40 дней устройство со смесью ПЗГТ/ПС продемонстрировало превосходную стабильность (Рисунок 25).

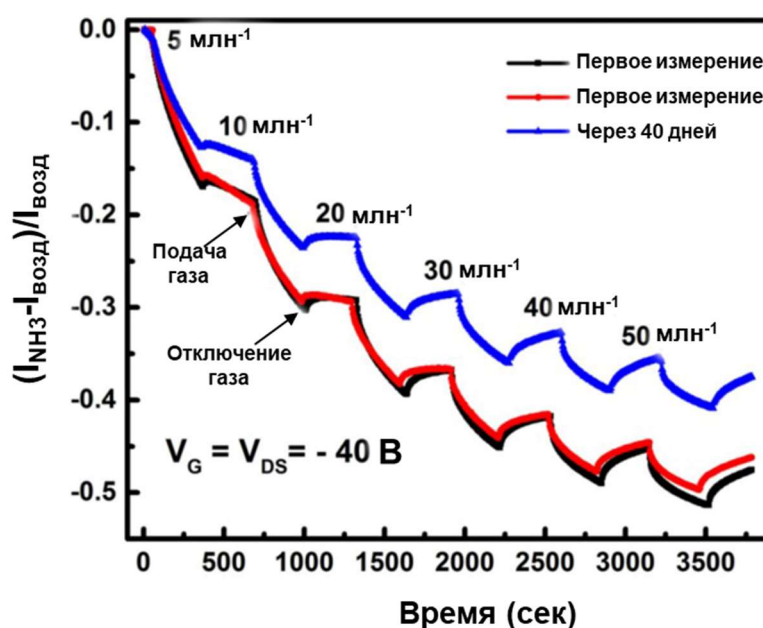


Рисунок 25 - Кривые отклика на короткие импульсы NH₃ различных концентраций при двух последовательных испытаниях сенсорного устройства сразу после изготовления и после хранения в атмосфере в течение 40 дней [73].

В работе [74] по аналогии с предыдущим описанным исследованием авторы использовали бинарную смесь 5,11-бис(3-этилсилилэтинил)антрадифенила (ТЭС-АДТ) и ПММА для детектирования NO₂. Полученная пленка на основе смеси ТЭС-АДТ и

изолирующего полимера была отожжена в парах растворителя в рифленых формах из ПДМС. Отжиг в растворителе привел к кристаллизации ТЭС-АДТ при фазовом разделении между ТЭС-АДТ и ПММА, что позволило получить высококристаллические микрополосковые пленки, в которых ТЭС-АДТ и изолирующий полимер были фазово разделены сверху вниз (**Рисунок 26а**). Авторы предполагают, что микрополосковые структуры могут иметь превосходные характеристики в качестве газовых сенсоров, поскольку они имеют дополнительные пути диффузии газа по сравнению со структурами без микрополос. Исследование морфологии и микроструктуры пленок показало, что при расслоении пленок полупроводник выходит наверх, а диэлектрик дополнительно покрывает гидроксильные группы диоксида кремния, повышая стабильность устройства. Повышение концентрации ПММА в смешанных ОПТ позволяет снизить как пороговое напряжение, так и подпороговую крутизну, одновременно снижая подвижность носителей заряда, сенсорный отклик и скорость восстановления (**Рисунок 26б**). При этом сенсорные характеристики остаются достаточными для использования таких устройств в качестве сенсоров на относительно малые количества токсичного газа NO_2 (30 млн^{-1}). Полученные результаты открывают путь к оптимизации микрополосковых датчиков газа на основе смеси ТЭС-АДТ для обеспечения стабильности отклика за счет применения технологии одноэтапного смешивания.

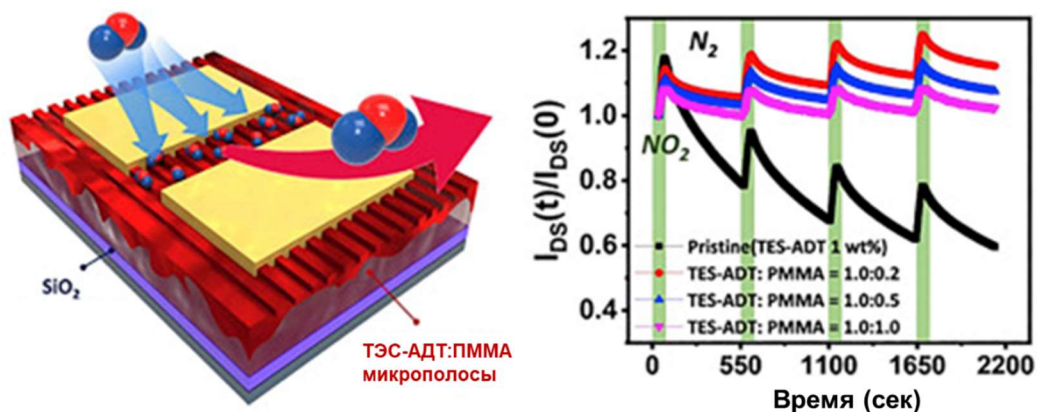


Рисунок 26 – Схематическое изображение ОПТ с активным микрополосковым слоем на основе смеси ТЭС-АДТ:ПММА (а), динамический газовый отклик на NO_2 от времени для различных комбинаций смесей ТЭС-АДТ:ПММА и чистого ТЭС-АДТ (б) [74].

Еще одним способом улучшить сенсорные свойства на основе ОПТ является добавление в состав ОПТ рецепторных слоев [75,76]. В литературе описаны примеры применения металлопорфиринов в качестве рецепторных слоев для повышения селективности сенсоров [77]. В работе [78] авторы представили газовый сенсор на оксид азота на основе ССМ ОПТ с рецепторным слоем на основе металлопорфирина железа (II).

Предел детектирования оксида азота с использованием разработанного сенсора составил 50 млрд^{-1} в атмосфере азота. Однако практическое применение таких устройств имело ряд ограничений, поскольку и сам метод изготовления – самосборка из раствора, и дальнейшие измерения сенсора требовали инертной атмосферы. Интересный подход, предполагающий использование порфиринов в качестве полупроводниковых и рецепторных слоев одновременно, был опубликован в работе [79]. Однако авторы столкнулись с ограничениями, связанными с производством тонкопленочных ОПТ, а изготовленные устройства не продемонстрировали ожидаемых выдающихся электрических характеристик.

В работе [80] изготовили ОПТ на стеклянном субстрате с нижним затвором на основе Al и верхними серебряными электродами, в качестве подзатворного диэлектрика использовали AlO_x , ССМ порфирина TCPP наносили методом погружения подложки в этанольный раствор в течение 2 ч при комнатной температуре, после чего подложку тщательно промывали этанолом, а полупроводник C12-PDI наносили вакуумным напылением (Рисунок 27). Наличие рецепторного слоя подтверждали рентгеноструктурным анализом, а также при помощи краевого угла смачивания, отметив, что нанесение ССМ порфирина делает подложку более гидрофильной, изменяя угол смачивания с 90 до 70 градусов.

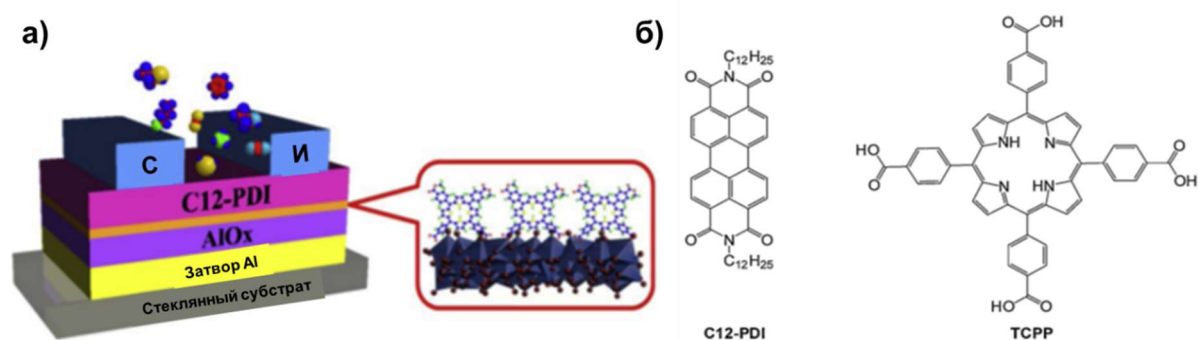


Рисунок 27 - Архитектура газового сенсора на основе ОПТ с межфазным рецепторным слоем порфирина TCPP (а). Молекулярные структуры полупроводникового материала C12-PDI и рецепторного порфирина TCPP (б) [80].

Электрические характеристики ОПТ показали четкую зависимость от наличия слоя рецептора TCPP между полупроводниковым и диэлектрическим слоями. Добавление рецепторного слоя привело к смещению порогового напряжения в сторону 0 В, что предполагает эффективную пассивацию поверхности оксида и, вероятно, даже накопление малой плотности носителей отрицательного заряда, предположительно за счет ионизации COOH до COO^- . Введение TCPP-покрытия также уменьшило подвижность носителей заряда примерно на порядок с $7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ до $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Можно предположить, что TCPP-покрытие вводит некоторые дополнительные ловушки носителей заряда на границе

раздела полупроводник/диэлектрик, которые оказываются ответственны за ухудшение подвижности. Тем не менее, изготовленные устройства с ТСРР-покрытием поверх AlO_x продемонстрировали приемлемые электрические характеристики для их применения в качестве химических сенсоров.

Сенсорные отклики разработанных устройств на различные типы аналитов представлены в виде диаграммы (**Рисунок 28**). Стоит отметить, что устройства, не содержащие рецепторного слоя ТСРР, показали пренебрежимо малую реакцию по отношению к аналитам, тогда как добавление рецепторного слоя порфирина в разы усиливает сенсорный отклик.

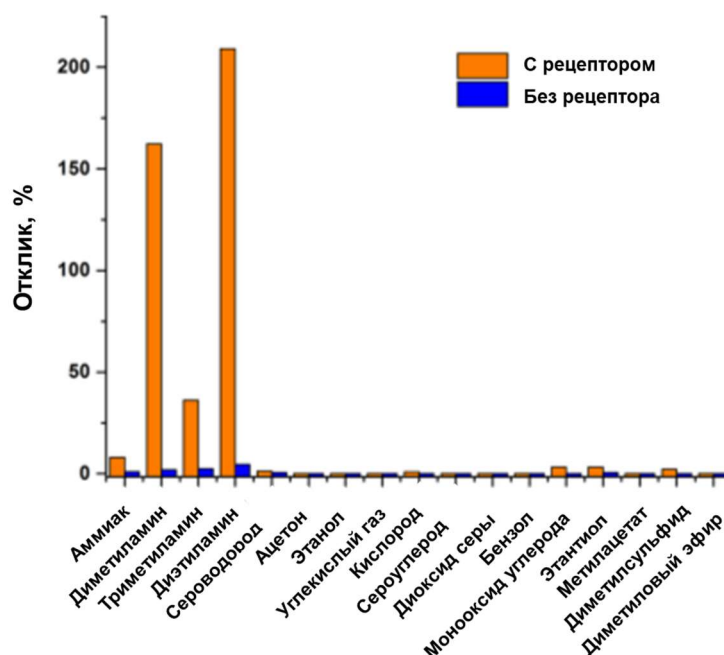


Рисунок 28 - Селективность ОПТ газовых сенсоров на основе C12-PDI с монослоем рецептора ТСРР и без него при воздействии различных аналитов с концентрацией 1 млн^{-1} [80].

Для практического применения газовых сенсоров необходимо, чтобы устройство удовлетворяло различным требованиям, таким как высокая чувствительность, компактность и низкое энергопотребление. В работе [81] рассмотрено применение наномеханических датчиков поверхностного напряжения мембранного типа (МДПН). МДПН состоят из тонких кремниевых мембран, подвешенных на четырех сенсорных мостах, в которые встроены пьезорезисторы (**Рисунок 29б**). Эта структура обеспечивает высокочувствительные электрические измерения напряжения/деформации, вызванные сорбцией молекул газа в рецепторном слое (**Рисунок 29а**).

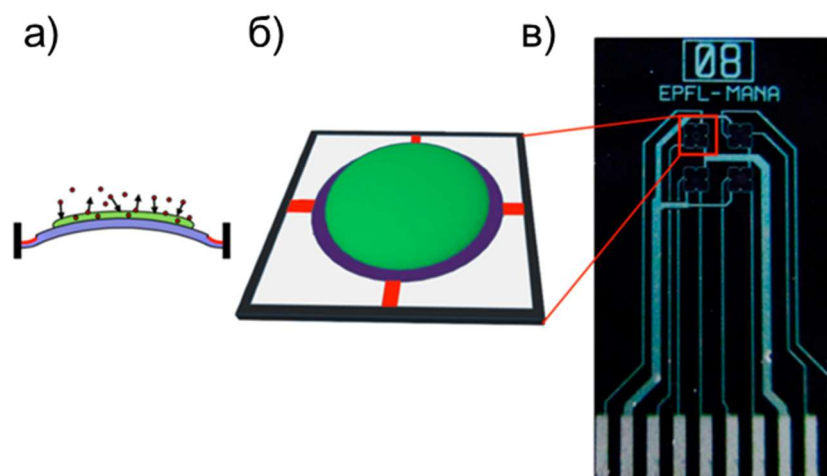


Рисунок 29 – (а) Схематическое изображение мембраны (вид сбоку). Синяя, зеленая и красная части соответствуют подложке, рецепторному слою и встроенным пьезорезисторам, соответственно. (б) Схематическое изображение сенсорного канала. (в) микроизображение МДПН чипа [81].

В исследовании использовали 4-канальный чип МДПН, каждый канал, которого был покрыт различными производными порфирина, нанесенными методом распыления (spray coating). В качестве аналитов исследовали смеси паров 12 органических растворителей с азотом в качестве газа-носителя. Поскольку порфирины и металлопорфирины могут связываться с другими молекулами посредством различных взаимодействий, включая силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи, π - π -взаимодействия и координацию с центральными ионами металлов из-за сложной химической структуры, авторы ожидали от них впечатляющих результатов.

Порфирин без металла оказался очень чувствителен к большинству кислородсодержащих молекул, а наибольшую чувствительность среди остальных растворителей проявил к толуолу. Эти две особенности авторы объясняют двумя различными взаимодействиями между порфиринами и молекулами газа. Одно из них обусловлено водородной связью с центральными NH-группами, что способствует высокой чувствительности к кислородсодержащим молекулам. Другое - ароматическое взаимодействие с периферическими пирролами порфиринов, приводящее к высокому сродству к толуолу. При включении в измерения металлопорфиринов, ряд чувствительности выстроился следующим образом: никель < без металла ~ цинк < железа.

Среди трех металлопорфиринов железосодержащий порфирин показал самую высокую интенсивность отклика ко всем измеренным газам, особенно к пропионовой кислоте. Это согласуется с литературными данными, сообщающими о более высоком связывании данного лиганда с железным порфирином, чем с производными цинка и никеля

[82]. Кроме того, порфирин железа может обнаруживать все измеряемые газы при относительно низкой концентрации (2% в парциальной концентрации паров) при относительной влажности 0%. Авторы отмечают, что железосодержащий порфирин также проявлял повышенную интенсивность отклика для газов, с которыми центральный атом железа не может образовывать координационных связей, объясняя это тем, что электронная структура центрального макроцикла полипиррола также была изменена введением железа, что приводит к повышенной интенсивности отклика на газовые частицы, для которых взаимодействие CH / π и взаимодействие π - π были доминирующими. При повышении влажности общие тенденции сенсорной чувствительности сохранились, несмотря на изменения интенсивности сигналов (Рисунок 30).

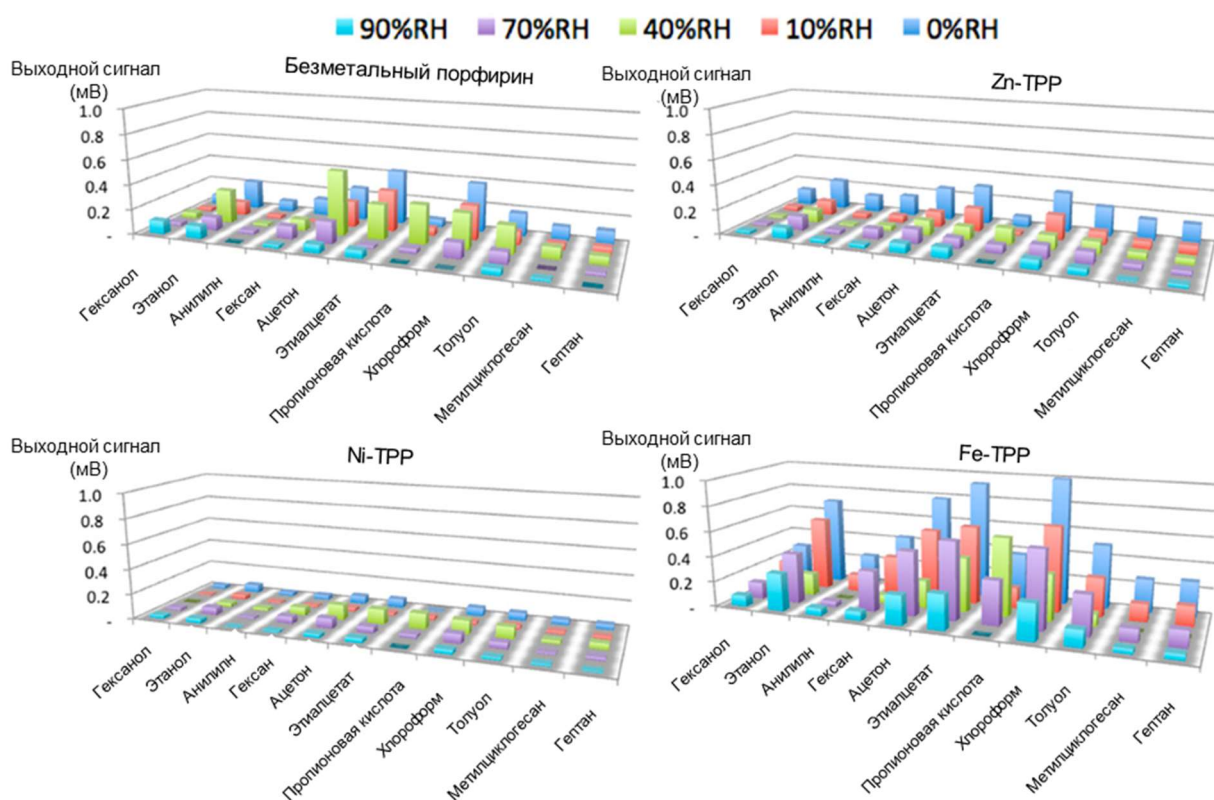


Рисунок 30 – Сенсорная чувствительность различных металлопорфиринов при 25 °C и парциальном давлении паров растворителя 10% при различной влажности [81].

Таким образом, в литературе описано довольно много различных газовых сенсоров на основе ОПТ, преимущественно на аммиак и оксиды азота, имеющих разную чувствительность, стабильность и др. сенсорные свойства. В качестве основного сенсорного параметра рассматривают величину сенсорного отклика, мало внимания уделяя его селективности. В качестве подходов, способствующих увеличению отклика, рассматривают использование нанопористых структур по аналогии с металлоксидными неорганическими газовыми сенсорами, а также нанесение полупроводникового слоя из

смеси с диэлектриком с последующим фазовым разделением. Совершенно не рассмотрена связь между электрическими и сенсорными свойствами ОПТ, а также практически нет примеров успешного применения рецепторных металлопорфириновых слоев в составе газовых ОПТ-сенсоров, способных работать при нормальных условиях, а не в инертной среде. Указанные вопросы и предлагается решить при выполнении данной диссертационной работы.

1.3. Полимерные печатные газовые сенсоры

Печатная электроника — это область, которая объединяет производство электронных устройств и графическую печать для создания высокопроизводительных гибких, недорогих, энергоэффективных, тонких и легких электронных устройств различного назначения. Высокая заинтересованность в газовых сенсорах, изготовленных при помощи печатных технологий, обусловлена тем, что использование напечатанных на полимерных подложках устройств позволяет, во-первых, значительно снизить стоимость производства, переводя их в экономически обоснованную категорию одноразовых устройств, широко востребованных, например, в биомедицинских приложениях, а во-вторых, существенно упрощает утилизацию отработавших устройств [83].

Если ранее основная часть исследований в области газовых сенсоров была посвящена оптимизации параметров считывания сигналов, которые должны обеспечивать чувствительность сенсора и воспроизводимость отклика [65, 80], то в настоящее время к сенсорным устройствам предъявляются дополнительные требования, такие как портативность, совместимость с Интернетом вещей и производственными процессами, низкое энергопотребление и низкая стоимость. Последние достижения в области функциональной печати наноструктурированных материалов могут помочь решению перечисленных проблем и предложить новые возможности для производства газовых сенсоров [84, 85]. Современные технологии печати позволяют легко регулировать архитектуру устройств, настраивать их свойства под требования заказчика, а также позволяют интегрировать множество материалов и соответствующих им функций на одной подложке при низких температурах, открывая путь для создания печатных сенсоров [86].

Включая функциональные органические материалы в состав чернил, различные методы печати можно использовать в качестве процессов аддитивного производства для изготовления электронных устройств, в том числе и газовых сенсоров. [87] Сопряженные полимеры и олигомеры имеют высокие перспективы применения в качестве полупроводниковых материалов для детектирования летучих органических соединений (ЛОС) [88]. Разработанные подходы к молекулярному дизайну основных цепей и боковых

заместителей, а также модификация концевых групп обеспечивают широкую вариативность не только их электрических свойств, но и строения и морфологии поверхности, адаптируя ее к разным типам аналитов [89]. Это позволяет рационально проектировать структуру функциональных молекул и осознанно подбирать олигомеры и полимеры для создания сенсоров на их основе [90]. Еще одним важным фактором является гибкость полимерных материалов, а также их совместимость с различными процессами печати [91].

В зависимости от архитектуры сенсора и типа используемых функциональных материалов, составы чернил, от которых зависит их реология и динамика высыхания, требуют тщательной оптимизации под различные процессы печати [92]. Так, например, для достижения стабильности струйной печати в режиме «капля по требованию» (СПКПТ), требующей образования отдельной капли округлой формы на каждый подаваемый электрический импульс, вязкость и поверхностное натяжение чернил для струйной печати должны лежать в определенном диапазоне значений, который в основном определяется типом используемой печатающей головы. Для теоретического расчета свойств чернил и моделирования их поведения при струйной печати, используют числа Рейнольдса (Re), Вебера (We) и Онезорге (Oh), которые рассчитывают по следующим формулам:

$$Re = \frac{\text{inertial forces}}{\text{viscous forces}} = \frac{\rho * u * l}{\mu} = \frac{u * l}{\nu} \quad (1)$$

$$We = \frac{\text{inertial forces}}{\text{surface forces}} = \frac{\rho * u^2 * l}{\gamma_L} \quad (2)$$

$$Oh = \frac{\text{viscous forces}}{\sqrt{\text{inertial forces} * \text{surface forces}}} = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\mu}{\sqrt{\rho * \gamma_L * l}} \quad (3)$$

Число Рейнольдса определяется отношением сил инерции к силам вязкости (уравнение (1)), где ρ - плотность жидкости, u - скорость вылета капель, l - диаметр сопла или капли, μ - динамическая вязкость, ν - кинематическая вязкость.

Число Вебера (We) применяют для сравнения сил инерции жидкости с поверхностными силами, а также для анализа процессов образования пузырьков или капель [93]: для успешного образования капли число We должно превышать 4 (уравнение (2)), где γ - поверхностное натяжение чернил.

Число Онезорге (Oh) связывает вязкие, инерционные и поверхностные силы (уравнение (3)), отражая размер капли и физические свойства жидкости [94]. Для стабильной СПКПТ печати подходят числа Oh в диапазоне от 0,1 до 1. Значения Oh больше 1 связаны со слишком высокой вязкостью, затрудняющей отделение капель, Значения Oh меньше 0,1 приводят к появлению большого количества капель-«спутников» при печати [94, 95].

Ряд авторов предпочитает использовать для описания допустимого диапазона возможности стабильной печати так называемое Z -число, равное обратному числу Онезорге $1/Oh$, [95, 96].

Трафаретная печать – это процесс, при котором чернила наносят на подложку путем продавливания через трафаретную сетку, создавая отпечаток на поверхности субстрата [97]. Она включает в себя прямой контактный перенос чернил с нанесенной по трафарету сетки на целевую подложку [98]. Предположение, что чернила вытесняются из отверстий сетки на подложку под действием направленной вниз силы, интуитивно понятно, но неверно. Определяющую роль в процессе переноса чернил на субстрат играют адгезионные силы, которые направляют чернила через трафаретную сетку к подложке. Решающее значение в изготовлении устройства методом трафаретной печати имеют используемые в процессе чернила. Для создания элементов электроники чернила должны соответствовать ряду производственных требований [99]. Во-первых, токопроводящие чернила должны подходить для печати на растяжимой целевой подложке. Это требует оптимизации реологии чернил для управления сложной динамикой жидкости во время печати, а также химического состава на границе раздела «чернила-сетка» и «чернила-подложка», соответствующего механизму печати [100]. Во-вторых, чернила должны иметь высокую проводимость и сохранять ее при растяжении до 20%, чтобы соответствовать требованиям носимых устройств. В-третьих, перенесенный рисунок должен быть устойчивым к высокому напряжению при повторном использовании, что контролируется дисперсией частиц. Наконец, ширина печати должна быть достаточно тонкой (<100 мкм) и точно контролируемой, чтобы обеспечить изготовление надежных устройств с мелкими элементами, что также зависит от реологии чернил, адгезионных свойств поверхности и параметров трафаретной печати [101].

Большинство работ по печатным газовым сенсорам описывает хеморезистивные [102] или ПТ устройства, которые реагируют на определяемый газ путем изменения проводимости либо тока в канале транзистора [103, 104, 105]. В действительности ОПТ-сенсоры обладают массой преимуществ перед резистивными датчиками, такими как широкий выбор функциональных материалов и методов изготовления устройств, включая способы переработки растворов и их печати, а также сверхвысокой чувствительностью ОПТ к составу окружающей среды, что делает их идеальными газоанализаторами [106, 107]. Чувствительность, селективность, предел обнаружения ОПТ-сенсоров тесно связаны с внутренними свойствами наноматериалов (например, электропроводностью, уровнями легирования, дефектами кристаллов и химией/морфологией поверхности) [105]. Физическая структура напечатанных наноматериалов, а именно толщина, пористость и

возможное взаимодействие с подложками и электродами, также играют важную роль в работе устройства [108, 109].

В последнее время бурно развиваются печатные технологии создания ОПТ, описаны достижения как в области создания высокоэффективных транзисторов, в том числе с короткой (менее 10 мкм) длиной канала, так и представлены различные подходы к созданию низковольтных ОПТ, которые имеют решающее значение для энергопотребления органических устройств. В частности, рабочие напряжения ОПТ были успешно снижены до нескольких вольт за счет увеличения диэлектрической емкости затвора и уменьшения плотности состояний подзоны в канале [110, 111]. Был сделан вывод, что ОПТ, напечатанные с высоким разрешением и обладающие низким рабочим напряжением, имеют большой потенциал для применения в качестве высокопроизводительных датчиков [111].

В некоторых работах рассматривается создание ОПТ только растворными методами [112, 113]. Необычный подход к созданию активного слоя на основе полупроводниковой молекулы с полидипирролопиррол-битиофеновым ядром и третбутоксигруппами, которые при термическом отжиге отщепляются с образованием -COOH-групп, чувствительного к молекулам аммиака и аминокислотным соединениям, был продемонстрирован в работе [114]. При выборе материала для активного слоя ОПТ авторы принимали во внимание ряд соображений: 1) высокие электрические характеристики дипирролопиррол-битиофеновых производных; 2) присутствие карбоксильных групп в составе молекулы, способствующее увеличению чувствительности к аминокислотным соединениям; 3) сниженная растворимость молекул, имеющих в составе карбоксильные группы. Исходя из вышеперечисленных факторов, был предложен исследуемый полупроводник, который представлял собой растворимый материал, с хорошими пленкообразующими свойствами и высокой растворимостью в органических растворителях. После осаждения слой достаточно было отжечь при 240°C, чтобы получить на его поверхности рецепторные карбоксильные группы, отвечающие за взаимодействие с аммиаком.

Что касается печатных полимерных сенсоров на основе ОПТ, то в настоящее время в литературе представлено всего несколько работ, в которых методами печати формировались отдельные активные слои, в частности, полупроводниковые. Например, в работе [115] авторы описывают датчики аммиака на основе печатных монокристаллических нановолокон ПЗГТ. Для изготовления этих волокон использовали достаточно сложную трансферную формовочную печать с жидким мостиком, представленную в более ранних работах [116]. Такие ОПТ показали высокую чувствительность к аммиаку с пределом обнаружения 8 млрд⁻¹.

В работе [117] авторы сравнивают трафаретную, струйную и дозирующую печать для изготовления гибких хеморезистивных газовых сенсоров на аммиак (NH_3) на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Устройства были изготовлены из напыленного на гибкую подложку из полиимида тонкого слоя УНТ и серебряных встречно-штыревых электродов, нанесенных тремя различными методами печати. Чтобы провести качественное сравнение, использовали одинаковую архитектуру сенсора, материалы и производственный процесс. Различные методы печати сравнивали с точки зрения морфологических особенностей слоя, газочувствительных характеристик изготовленных сенсоров, а также процессов изготовления с точки зрения используемого материала, времени и стоимости принтера. При номинальном расстоянии между контактами в 300 мкм авторам удалось уменьшить его на 25%, 13% и 5% при дозированной, трафаретной и струйной печати, соответственно. При $100 \text{ млн}^{-1} \text{ NH}_3$ максимальный сенсорный отклик печатных устройств составил 33%, 31% и 27% для дозирующих, струйных и трафаретных сенсоров.

Авторы отмечают, что техника дозированной печати оказалась универсальным методом изготовления прототипов, что привело к самым большим изменениям фактических размеров печатного рисунка, и в дальнейшем дало самый высокий сенсорный отклик на NH_3 . С другой стороны, сенсоры, нанесенные методом трафаретной печати, продемонстрировали наилучшую воспроизводимость сенсорного отклика с точки зрения наименьшего стандартного отклонения и более высокой производительности, в то время как струйная печать оказалась методом, обеспечивающим наименьший расход чернил, при сравнимой воспроизводимости изготовления и производительности сенсора, чем трафаретная и дозирующая печати.

Принимая во внимание все полученные данные, авторы рекомендуют трафаретную печать как наиболее подходящий метод изготовления гибкого газового сенсора на NH_3 на основе УНТ из-за обеспечиваемой высокой воспроизводимости, возможности крупномасштабного производства и хорошего отклика сенсора.

Струйная печать является перспективным методом изготовления гибких, дешевых сенсорных устройств. Так в работе [118] представлен подход для изготовления гибкого газового сенсора на основе композитной пленки графен-поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(стиролсульфонат) (графен-ПЭДОТ:ПСС) с высокой степенью однородности на большой площади методом струйной печати. Проводящие чернила, приготовленные путем дисперсии графена в растворе ПЭДОТ:ПСС, печатали струйной печатью на прозрачной подложке с предварительно изготовленными электродами. Полученные устройства исследовали на чувствительность к аммиаку (NH_3) при комнатной температуре. Включение графена в ПЭДОТ:ПСС приводило к значительному усилению

отклика на NH_3 (**Рисунок 31а**), возможно, из-за увеличения удельной площади чувствительной поверхности, собственных сенсорных свойств графена и π - π -взаимодействия в композите графен-ПЭДОТ:ПСС. Печатный газовый сенсор демонстрировал высокие отклик и селективность к NH_3 в диапазоне относительно низких концентраций $25\text{--}1000\text{ млн}^{-1}$.

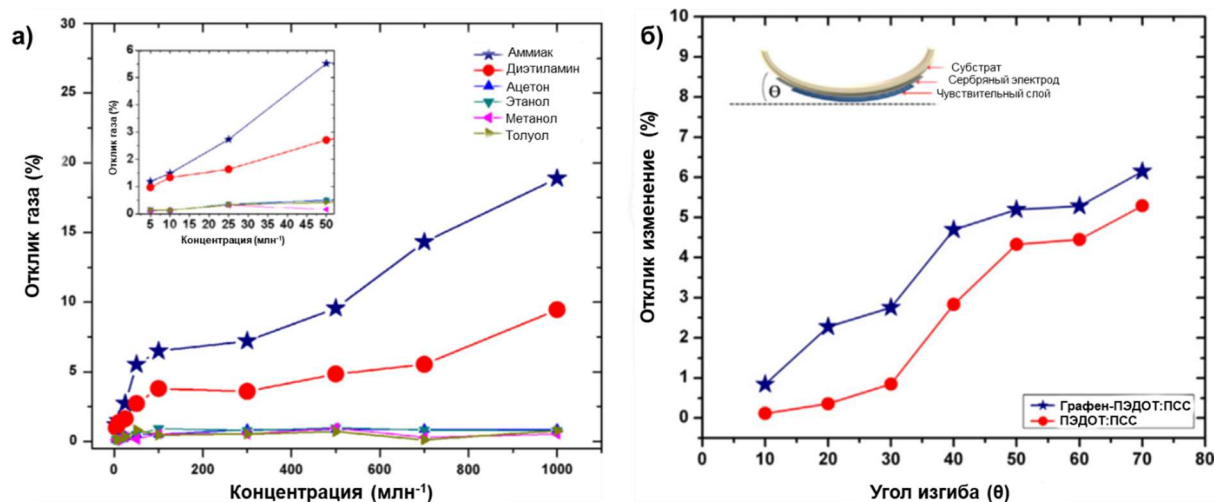


Рисунок 31 – Отклик газового сенсора на основе композита графен- ПЭДОТ:ПСС для различных концентраций летучих органических растворителей и NH_3 (а); реакция сенсорного отклика на изгиб печатного сенсора при 500 млн^{-1} NH_3 при комнатной температуре [118].

Кроме того, сенсорный отклик значительно увеличивается с увеличением угла изгиба подложки (**Рисунок 31б**). Восстановительная реакция с хемосорбированным кислородом, прямой перенос заряда и процесс набухания слоя являются одними из возможных механизмов сенсорной чувствительности гибкого печатного датчика на основе композита графен-ПЭДОТ:ПСС. Детальный анализ показывает, что доминирующий вклад, по-видимому, вносит прямой перенос заряда, в то время как хемосорбированный кислород является наименее возможным механизмом. Исходя из результатов, разработанный сенсор имеет несколько явных преимуществ по сравнению с другими сенсорами, включая низкие пределы обнаружения, возможность детектирования при комнатных температурах, высокую производительность, простоту и низкую стоимость. Кроме того, представленный сенсор может служить прототипом для разработки будущих носимых электронных изделий.

Полностью печатный газовый сенсор на определение этанола представлен в работе [119]. Электроды и активный слой на основе углеродных нанотрубок печатали в два этапа струйной печатью. Углеродные нанотрубки функционализировали карбоновой кислотой (COOH) и ПЭДОТ:ПСС. Анализ производительности показал значительное повышение чувствительности датчика на основе нанотрубок, обернутых полимером, по сравнению с

окисленными нанотрубками с коэффициентом усиления более 2,5. Кроме того, отмечается заметное улучшение отклика датчика и снижение времени восстановления после функционализации УНТ полимером по сравнению с другими методами функционализации. Сочетание влияния молекул газа на электронные свойства полимера и нанотрубок, конфигурация сетки и хорошая дисперсия нанокompозитных элементов являются основными факторами улучшения характеристик. В зависимости от свойств нанокompозитных материалов, нанотрубок и ПЭДОТ:ПСС можно настроить и улучшить характеристики газового сенсора.

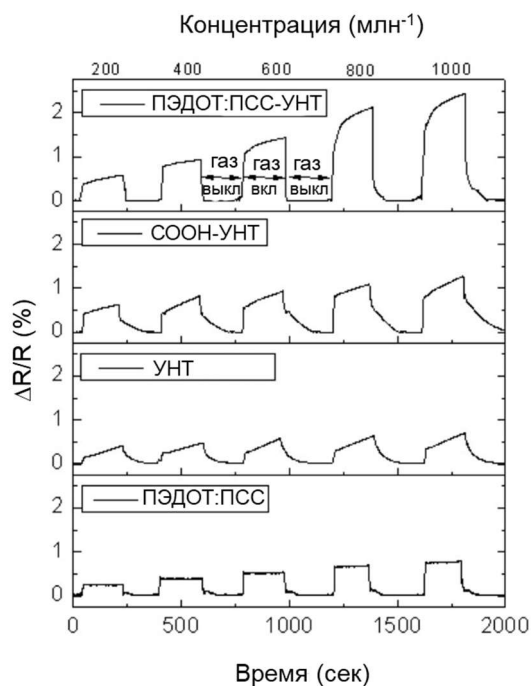


Рисунок 32 - Чувствительность печатного датчика, работающего при 5 В, с различными методами функционализации УНТ и различной концентрацией паров этанола [119].

Использование печатных технологий позволяет печатать субмикронные структуры с использованием широкого спектра материалов и подложек. В работе [120] авторы используют электрогидродинамическую струйную печать (ЭГД) для изготовления хеморезистивных сенсоров на основе полианилина (ПА). Для использования в газовых сенсорах полианилин дополнительно легировали соляной кислотой (HCl), камфорсульфоновой кислотой (КСК) и смесью этих кислот. На основе полианилина, легированного HCl, не удалось получить равномерную пленку, поскольку происходило постоянное засорение сопел в процессе печати. Однако улучшенные свойства печати наблюдались как для смеси ПА-КСК, так и для смеси ПА-КСК-HCl. Оба сенсора демонстрировали типичное хеморезистивное поведение, когда концентрация NH_3 изменялась от 5 млн^{-1} до 0,2 млн^{-1} в течение 5-минутного окна экспозиции (**Рисунок 33**).

Последующие концентрации газа вводили после того, как датчик восстанавливал свое первоначальное базовое значение сопротивления.

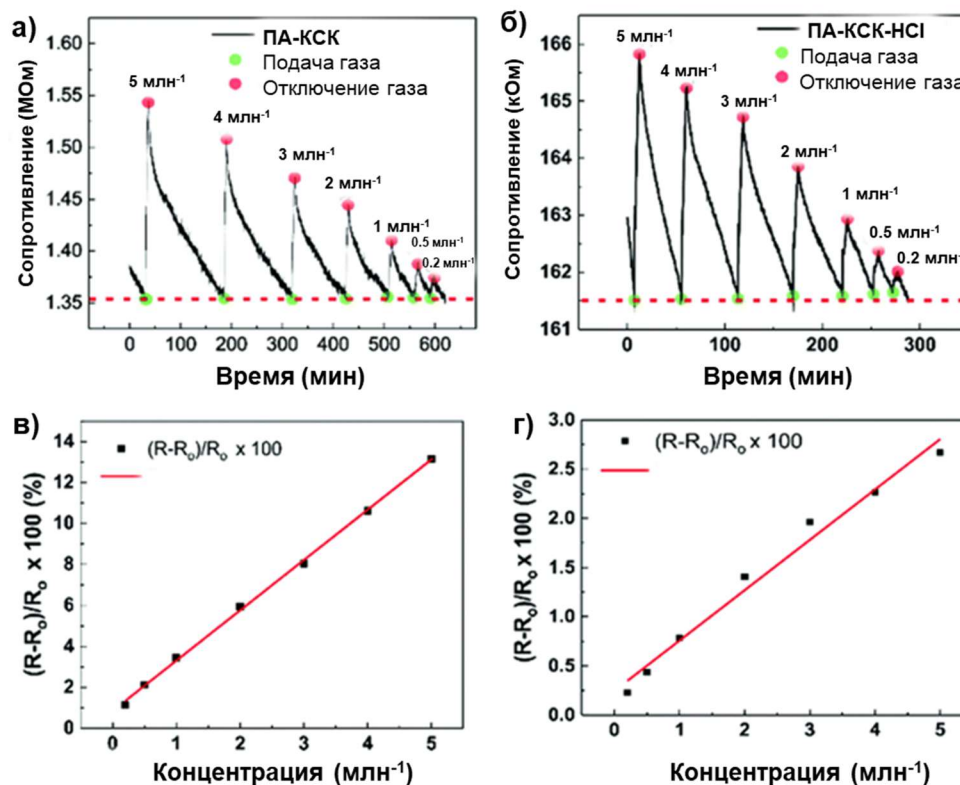


Рисунок 33 - Графики сенсорной чувствительности (а,б) и калибровки (в,г) для печатных датчиков на стеклянной подложке. (а) чувствительность сенсора ПА-КСК (базовая линия = 1,36 МОм) и соответствующий (в) калибровочный график. (б) Чувствительность сенсора ПА-КСК-НСl (базовая линия = 161,6 кОм) и (г) калибровочный график [120].

В данной работе авторы продемонстрировали, что использование оптимизированных печатных смесей из полианилина позволяет получать сенсоры с чувствительностью к NH_3 200 млрд⁻¹. Используемый метод ЭГД-печати может быть использован для создания миниатюрных устройств и для массовой печати. Полученные результаты подтверждают влияние легирующей кислоты на общую проводимость и морфологию полианилина и иллюстрируют, как эти факторы влияют на чувствительность и пригодность для печати.

В целом следует отметить, что на момент постановки задачи диссертационной работы в доступной литературе практически отсутствовали примеры полностью печатных газовых сенсоров, поскольку в описанных выше примерах в большинстве случаев только один из слоев является печатным, тогда как другие слои (контакты, диэлектрики) могли быть нанесены в лучшем случае растворными методами (не всегда легко масштабируемыми), а иногда и вакуумным напылением или литографией, поэтому задача создания полностью печатного полимерного сенсорного устройства имеет большую актуальность.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Анализ литературных данных, представленных в **Главе 1**, позволяет заключить, что каждый из функциональных слоев (полупроводниковый, диэлектрический, рецепторный, интерфейсный) в составе органических полевых транзисторов способен оказывать значительное влияние как на электрические, так и на сенсорные свойства устройства. Значительную роль в рассматриваемом влиянии играет не только химическая структура используемого материала, но и метод изготовления функционального слоя, его морфология и толщина. При этом систематические данные о взаимосвязи вышеперечисленных структурных факторов с электрическими и сенсорными свойствами органических полевых транзисторов практически отсутствуют. Также отсутствуют данные о взаимосвязи электрических и сенсорных свойств газовых ОПТ-сенсоров, что негативно влияет на разработку подходов к быстрой оценке качества тех или иных сенсорных устройств без необходимости их длительного тестирования в присутствии токсичных аналитов. Все поставленные вопросы требуют решения не только с фундаментальной, но и с прикладной точек зрения, поскольку только глубокое понимание механизмов влияния химической структуры и строения функциональных слоев ОПТ на проявляемые ими свойства может позволить быстро и эффективно создавать на основе таких ОПТ сенсорные устройства, пригодные для практического применения и имеющие заранее заданные характеристики в части чувствительности и селективности по отношению к различным целевым аналитам.

Отдельной проблемой, также требующей решения, является разработка подходов к изготовлению газовых сенсоров на основе полностью печатных устройств на гибких полимерных подложках. Необходимость в развитии данного направления обусловлена двумя факторами. Во-первых, это высокие экономические требования к стоимости газовых сенсоров, пригодных для массового применения или являющихся одноразовыми устройствами, как почти все аналитические устройства в медицинской практике. Во-вторых, это жесткие экологические требования к утилизации использованных сенсоров, особенно в случае их потенциальной биологической опасности (к ним относятся все сенсоры, анализирующие любые биологические жидкости). Устройства на кремниевых подложках не удовлетворяют ни одному из указанных факторов, а технологически сформулированные подходы к печати полимерных газовых сенсоров на сегодняшний день полностью отсутствуют, что сильно ограничивает практическое применение таких систем, например, в медицинской диагностике, где они сильно востребованы.

Обобщая существующий на момент постановки задачи объем знаний в интересующей нас области исследования с учетом остающихся нерешенными вопросов

можно сформулировать следующую цель диссертационной работы: выявление фундаментальных взаимосвязей между химическим строением, морфологией, способом нанесения функциональных (диэлектрических, полупроводниковых и рецепторных) полимерных и олигомерных слоев и сенсорными свойствами тонкопленочных органических полевых транзисторов на основе таких слоев.

Химическое строение объектов исследования, представляющих собой кремнийорганические полупроводники, полимерные диэлектрики и рецепторные металлопорфирины для создания на их основе функциональных слоев газовых ОПТ-сенсоров представлено на **Рисунке 1**. Выбор исследуемых материалов обусловлен тем, что они удовлетворяют двум основным критериям: 1. Широко используются в тонкопленочных полевых транзисторах для создания функциональных слоев соответствующего назначения; 2. Хорошо растворимы в органических растворителях, что позволяет создавать функциональные слои на их основе печатными (растворными) методами. Выбранные материалы изучали в составе многослойных органических полевых транзисторов с нижним затвором и нижними электродами на кремниевых подложках, опционально содержащих рецепторные и/или интерфейсные слои на основе полимерных диэлектриков, а также в составе печатных полимерных сенсорных устройств емкостного типа, архитектура которых приведена на **Рисунке 2**.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить влияние химического строения и морфологии тонких пленок полимерных диэлектриков, сопряженных полупроводниковых олигомеров и рецепторных металлопорфиринов на электрические и сенсорные свойства органических полевых транзисторов (ОПТ) с функциональными слоями на основе данных материалов.
2. Разработать подходы к созданию печатных полимерных сенсорных устройств (ППСУ), определить их электрические и сенсорные свойства в зависимости от использованных материалов и методов печати.
3. Сформулировать рекомендации к выбору функциональных материалов и методов изготовления ОПТ, позволяющие достигать для таких устройств заранее заданных сенсорных свойств.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Используемые соединения, материалы и растворители

Все материалы, использованные для создания полупроводниковых монослоев, а именно олигомерные кремнийорганические полупроводники и малые полупроводниковые молекулы на основе [1]бензотиено[3,2-В][1]бензотиофена и (тиено[3,2-б]тиено[20,300:4,5]тиено[2,3-d]тиофена, были синтезированы, очищены и полностью охарактеризованы в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН:

1. **D2-Und-BTBT** - 1,3-бис{11-([1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан
2. **D2-Und-BTBT-Et** - 1,3-бис{11-(7-этил[1] бензотиено[3,2-б][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
3. **D2-Und-BTBT-But** - 1,3-бис{11-(7-бутил[1] бензотиено[3,2-б][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
4. **D2-Und-BTBT-Hex** - 1,3-бис{11-(7-гексил[1] бензотиено[3,2-б][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
5. **D2-Und-BTBT-Oct** - 1,3-бис{11-(7-октил[1] бензотиено[3,2-б][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
6. **D2-Und-BTBT-Tridec** - 1,3-бис{11-(7-тридецил[1] бензотиено[3,2-б][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
7. **D2-Und-TTA** - 1,3-бис{11-(тиено-[3,2-б]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан
8. **D2-Und-TTA-Ph-Hex** – 1,3-бис{11-(7-гексилфенил(тиено-[3,2-б]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
8. **Oct-BTBT-Oct** - 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-б][1]бензотиофен
9. **Oct-TTA-Oct** - 2,6-диоктил(тиено-[3,2-б]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен

Все металлопорфирины, использованные для создания рецепторных монослоев, были синтезированы и очищены в Ивановском государственном химико-технологическом университете Киселевым А.Н.:

10. **Cu-TPP** - 5,10,15,20- тетрафенилпорфирин меди
11. **FeCl-TPP** - 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин хлорида железа(III)
12. **TiO-TPP** - 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин оксида титана (II)
13. **MnCl-DPP-F20** - 2,3,7,8,12,13,17,18-октафенил-5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил) порфирин марганца (III)

14. **Zn-TPP** - 5,10,15,20- тетрафенилпорфирин цинка
15. **Co-TPP** - 5,10,15,20- тетрафенилпорфирин кобальта (II)

В качестве полимерных диэлектриков и диэлектрических материалов для модификации поверхности использовали следующие соединения:

1. **ПММА** – полиметилметакрилат, ММ=350000 (Sigma Aldrich)
2. **ПС** - полистирол, ММ=280000 (Sigma Aldrich)
3. **СУТОР** – торговая марка, зарегистрированная в Японии, производящая фторполимер
4. **ОДМХС** – октилдиметилхлорсилан (Sigma Aldrich)

Для изготовления печатного полимерного сенсорного устройства использовали следующие проводящие материалы:

1. **PEDOT:PSS** – ПЭДОТ: ПСС, поли(3,4-этилендиокситиофен) полистирол сульфат, РН 1000 (Clevios),
2. Серебряная паста **CRSN2442** («Sun Chemical»)
3. Дисперсия серебряных наночастиц «Silverjet DGP-40LT-15C» («Sigma—Aldrich»)

Для получения олигомера на основе АПТС (о-АПТС), используемого в качестве интерфейсного слоя в печатном полимерном сенсорном устройстве, проводили синтез по схеме, описанной в работе [121], с использованием АПТС – (3-аминопропил) триметоксисилана (Acros Organics)

В качестве подложек для изготовления ОПТ использовали р-допированный кремний с термически выращенным оксидом толщиной в 200 нм (University Wafer, США или ИП Шубин, Россия), подложек для печатных устройств - гибкие подложки из полиэтиленнафталата (ПЭН) толщиной 250 мкм (DuPont Teijin Films Q51, США).

В качестве растворителей использовали толуол, о-ксилол, изопропанол, этанол и ацетон (Acros). Все растворители дополнительно перегоняли на ротационном испарителе (Büchi, Германия). Воду высокой степени очистки получали с использованием деионизатора Аквилон Д-301 (Россия), сопротивление воды составляло 18,2 МОм/см.

2.2. Методики изготовления тонких пленок различных функциональных слоев и ОПТ на их основе

2.2.1. Методика изготовления структурированных кремниевых подложек для ОПТ и их предварительная обработка

Для изготовления ОПТ на основе изучаемых полупроводниковых материалов использовали подложки из р-допированного кремния, выполнявшего роль электрода «затвор» с термически выращенным оксидом кремния толщиной 200 нм (в качестве

подзатворного диэлектрика). Предварительно перед напылением контактов с кремниевой пластины удаляли слой фоторезиста в три этапа:

1. Обрабатывали подложки ультрафиолетом в течение 30 минут для частичного разрушения слоя фоторезиста;
2. Отмывали подложки в растворе пирании (смесь концентрированной серной кислоты, H_2SO_4 и 30%-й перекиси водорода, H_2O_2 в соотношении 7:3, соответственно) в специальном держателе в течение 40 минут на лабораторной плитке при $85^\circ C$, по истечении указанного времени подложки дважды промывали в деионизованной воде;
3. В заключение подложки промывали в ультразвуковой бане при $50^\circ C$ дважды в ацетоне (5 минут) и в изопропанолe (10 минут). Остатки растворителей смывали деионизованной водой и сушили потоком инертного газа (азота).

Далее на чистые подложки напыляли золотые контакты «сток-исток» через теневую маску с 20-ю транзисторами на одной подложке (с длиной канала 30 мкм и шириной канала 1000 мкм).

При необходимости подложки дополнительно модифицировали интерфейсными слоями полимерных диэлектриков ПС, ПММА и СУТОР, наносимых из растворов при помощи МВП. Полимерные растворы диэлектриков ПС и ПММА готовили в толуоле (для раствора ПС добавляли 10% орто-ксилола для лучшего растворения) с концентрацией 10 г/л, при постоянном перемешивании магнитной мешалкой при $60^\circ C$ (не менее 3 ч), полученные растворы фильтровали через шприц-фильтр с размером пор 0,25 мкм. Раствор СУТОР получали путем смешивания полимера со специальным коммерческим растворителем от производителя СУТОР в соотношении 1:4. Перед нанесением диэлектриков поверхность подложек активировали кислородной плазмой в течение 7 минут. Растворы диэлектриков объемом 60 мкл наносили МВП в двухшаговом режиме: 1. Частота вращения подложки $W=500$ об/мин, в течение 30 сек; 2. $W=1000$ об/мин в течение 90 с.

Некоторые подложки модифицировали слоем ОДМХС из газовой фазы. Для этого подложки помещали в закрытую систему из стеклянных чашек Петри, каплю ОДМХС объемом 250 мкл размещали внутри чашки Петри так, чтобы она не касалась подложек. Модификацию проводили в течение 90 мин., а затем последовательно промывали толуолом, этанолом, деионизованной водой от следов непрореагировавшего с поверхностью ОДМХС и сушили потоком азота.

Полученные слои подвергали дальнейшей обработке: отжигу в вакуумном сушильном шкафу при $90^\circ C$ в течение 90 мин.

2.2.2. Методика изготовления полупроводниковых тонких слоев ОПТ

Для изготовления тонких слоев изучаемых полупроводников в составе ОПТ использовали растворные методы: Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) и метод вращающейся подложки (МВП):

Для изготовления Ленгмюровских слоев использовали установку Nima 712BAM (Великобритания), включающую в себя тefлоновую ванну с подвижными барьерами, оснащенную микроскопом Брюстера MicroBAM2. Все Ленгмюровские процессы происходят на границе раздела фаз «вода-воздух». Растворы органических полупроводников, полученных в диапазонах концентраций 0,33-0,5 г/л, наносили на поверхность субфазы (деионизированная вода) в объеме 230-350 мкм, раскапывая в шахматном порядке при помощи микрошприца Hamilton и выдерживали 4 минуты для полного удаления растворителя из монослоя и установления равновесия. Полученные пленки сжимали при помощи барьеров со скоростью 200 мм/мин до образования однородного плотного монослоя. Контроль степени сжатия осуществляли с помощью микроскопии Брюстера, а также путем измерения поверхностного давления с помощью весов Вильгельми.

Перенос сформированного Ленгмюровского полупроводникового монослоя производили методом ЛШ с помощью автоматического погружателя со скоростью 12 мм/мин при поддержании барьерами постоянного поверхностного давления таким образом, чтобы субстрат располагался горизонтально (параллельно поверхности ванны) (**Рисунок 34а**). Параметры переноса слоя на твердую подложку подбирали под контролем микроскопии Брюстера так, чтобы перенос осуществлялся в точке максимально сжатого слоя, близкого, но не достигающего коллапса пленки. После переноса слоя подложки хранили при комнатной температуре в эксикаторе в условиях вакуума (10 мбар) для удаления остатков воды.

Полупроводниковые МВП слои изготавливали при помощи спин-коутера WS-650Mz-8NPP-UD3 производства Laurell (США). Для этого подложку помещали в центр вращающегося держателя. На подложку наносили растворы с концентрацией, лежащей в диапазоне 1,3 – 2 г/л в объеме 200-300 мкл, после чего запускали программу с заданными параметрами вращения. За счет центробежных сил раствор растекается по подложке тонким слоем, а после полного удаления растворителя формируется тонкий слой (от одного до нескольких мономолекулярных слоев) полупроводника (**Рисунок 34б**).

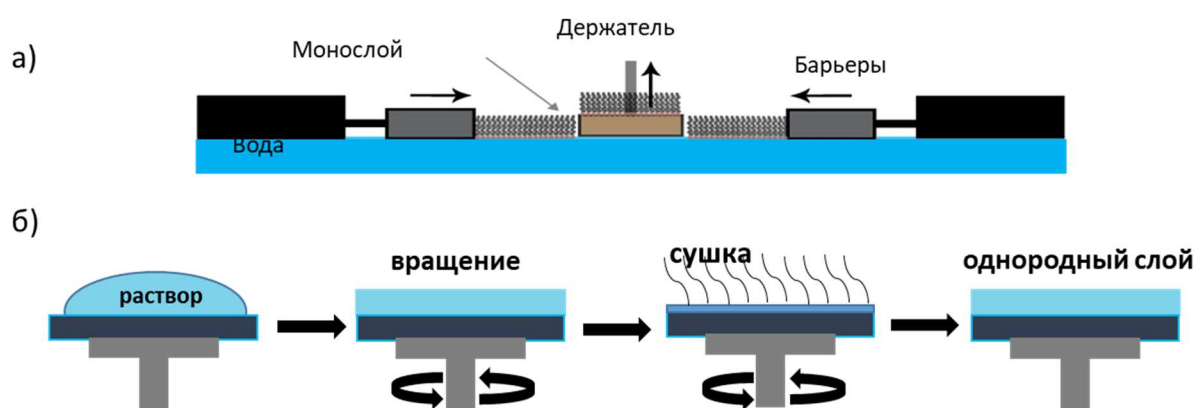


Рисунок 34- Схематическое изображение методов формирования тонких слоев, использованных в работе: метод Ленгмюра-Шеффера (а) и вращающейся подложки (б).

2.2.3. Методика нанесения рецепторных слоев поверх полупроводникового слоя в ОПТ

Для нанесения рецепторных слоев поверх полупроводниковых слоев использовали метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), аналогичный методу ЛШ, разница заключалась в ориентации подложки для ЛБ переноса: подложку располагали вертикально – перпендикулярно поверхности воды (**Рисунок 35а**).

Растворы металлопорфиринов, полученные в диапазоне концентраций 0,2-0,5 г/л, в объеме 200-300 мкл, наносили на поверхность ванны Ленгмюра аналогично методике формирования полупроводниковых слоев (**Рисунок 35в-г**). Далее выдерживали до удаления растворителя, сжимали слой барьерами под контролем микроскопии Брюстера и переносили его на подложку поверх полупроводникового слоя методом ЛШ. Для создания массива полу-селективных сенсоров на одной подложке, содержащей двадцать полевых транзисторов, рецепторные слои на основе металлопорфиринов наносили методом ЛБ путем последовательного погружения в ванну одним из ребер подложки, перенося слой с поверхности воды на подложку поверх полупроводника за счет капиллярных сил.

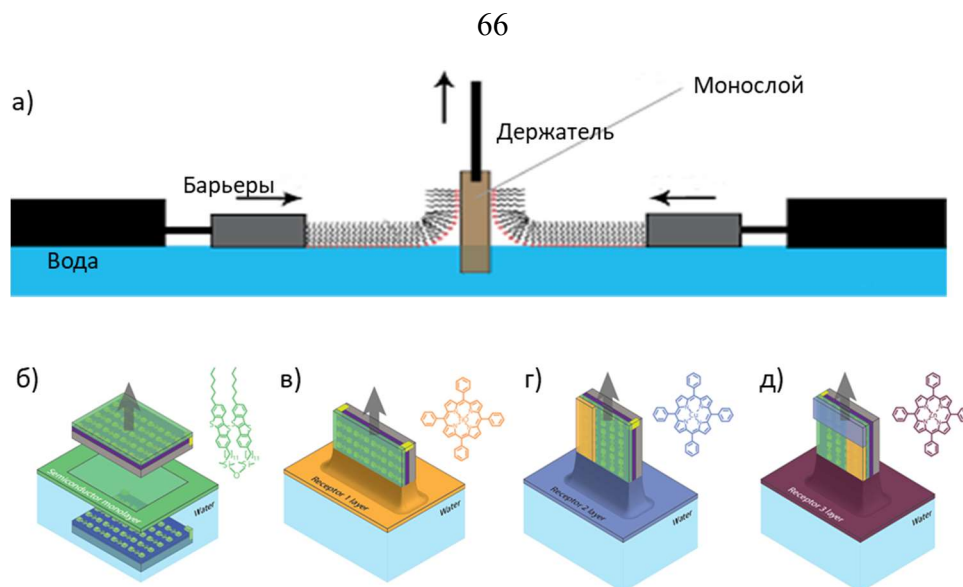


Рисунок 35 – Схематическое изображение метода Ленгмюра-Блоджетт (а), процесса последовательного переноса Ленгмюровских слоев: (а) полупроводника и (б-г) порфиринов для изготовления массива полу-селективных датчиков на одной подложке.

Отжиг полупроводникового и рецепторных слоев в парах растворителя (толуола) проводили сразу после переноса всех порфиринов. Для этого в герметичную стеклянную чашку Петри добавляли толуол ~ 1 мл, туда же помещали образцы таким образом, чтобы растворитель не контактировал с подложкой, и выдерживали в течение 60 мин.

2.3. Методики изготовления печатного полимерного сенсорного устройства

2.3.1. Методика изготовления структурированной печатной полимерной подложки

Для изготовления ППСУ последовательно оптимизировали процесс изготовления каждого печатного слоя. Перед печатью подложки очищали этанолом и деионизованной водой, а затем сушили в токе азота. Интерфейсный слой на основе АПТС формировали из газовой фазы: каплю АПТС объемом 1 мл капали в герметично закрытую стеклянную чашку Петри и модифицировали поверхность субстрата в течение 72 ч. Интерфейсный слой на основе олигомерного АПТС (о-АПТС) наносили МВП: каплю объемом 60 мкл наносили с заданными параметрами: $W=2000$ об/мин в течение 90 сек с последующим отжигом при 110°C в течение 10 мин.

Серебряные контакты печатали методами трафаретной (ТП) и струйной (СП) печати (**Рисунок 36 а, б**). Струйную печать выполняли с помощью струйного принтера PixDro LP50 с использованием пьезоэлектрической печатной головы Spectra SM-128 AA в режиме «капля по требованию» (СПКПТ). Для достижения стабильного процесса СПКПТ, то есть образования единичной капли круглой формы на каждый подаваемый импульс, физические свойства чернил для струйной печати, такие как вязкость и поверхностное натяжение,

должны находиться в определенном диапазоне значений, который в большой степени зависит от используемой печатающей головы. Использованные коммерческие серебряные чернила были полностью совместимы с данной моделью принтера и печатающей головой.

Трафаретная печать была выполнена коммерческими чернилами на основе вязкой пасты с содержанием наночастиц серебра в органическом растворителе с характеристиками, подходящими специально для трафаретной печати. Для создания конечного рисунка серебряных контактов использовали трафаретную ПЭТ сетку с плотностью 120 нитей/см² и толщиной волокна 35 мкм. Чернила наносили резиновым ракелем средней жесткости.

Подложку с напечатанными контактами подвергали температурному отжигу при 150°C в вакуумной печи в течение 2 ч для того, чтобы полностью удалить следы растворителя чернил и обеспечить хорошую спекаемость частиц серебра.

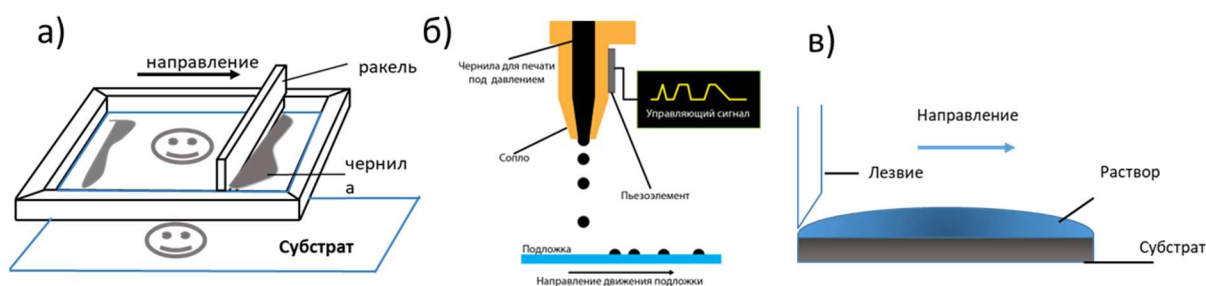


Рисунок 36 - Схематические изображения методов: трафаретной печати – ТП (а), струйной печати – СП (б) и дозирующего лезвия - МДЛ(в).

Диэлектрический полимерный слой наносили на подложки методом дозирующего лезвия (Dr. Blade, ДЛ) при помощи установки Erichsen модель 510. Наносимое вещество распределяли по краю лезвия так, чтобы между лезвием и субстратом образовался мениск. При движении лезвия наносимое вещество распределяется по подложке, образуя однородную пленку. В процессе нанесения лезвие находится на фиксированном расстоянии от подложки. Диэлектрический слой с толщиной 30—40 нм и средней шероховатостью 0.26 нм удалось получить из раствора ПС в толуоле с добавлением 10%-ного о-ксилола при скорости движения лезвия 7 мм•с⁻¹ с высотой зазора 650 мкм и температурой столика 60°C (Рисунок 36 в.)

2.3.2. Методика изготовления печатного полимерного сенсорного устройства

Для изготовления печатного полимерного сенсорного устройства (ППСУ) применяли архитектуру со следующими функциональными слоями, последовательно нанесенными на подложку аддитивными методами: нижний электрод, интерфейсный слой на основе

производного ВТВТ, диэлектрический слой, интерфейсный слой о-АПТС и верхний проницаемый электрод.

Перед печатью подложку ПЭН очищали этанолом и деионизованной водой, а затем сушили в токе азота. Серебряные электроды наносили ТП и отжигали сразу после изготовления при 140°C в течение 40 мин. Интерфейсный слой на основе производного ВТВТ (D2-Und-VTBT-Tridec) и диэлектрик наносили МДЛ. Раствор ВТВТ с концентрацией 3.5 г/л наносили поверх напечатанного серебряного электрода перед нанесением диэлектрика со скоростью движения ножа 3 мм/с и высотой ножа 530 мкм при 85°C без какого-либо дополнительного отжига. Раствор диэлектрика на основе ПС с концентрацией 100 г/л наносили со скоростью движения ножа 2 мм/с и высотой ножа 450 мкм при 60°C. Напечатанный диэлектрик сушили на столе с подогревом при 60°C в течение 10 мин, а окончательное высыхание слоя происходило при 90°C в течение часа. Диэлектрик дополнительно модифицировали интерфейсным слоем на основе о-АПТС для придания ему гидрофильных свойств (см раздел 2.3.1.). Верхний электрод на основе ПЭДОТ:ПСС наносили МДЛ со скоростью движения ножа 3 мм/с и высотой ножа 550 мкм при 85°C с последующим температурным отжигом при 110°C.

2.4. Методики измерения электрических и сенсорных свойств ОПТ и ППСУ

2.4.1. Методики измерения электрических и сенсорных свойств ОПТ

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

Значения подвижности носителей заряда и порогового напряжения были извлечены из передаточных характеристик с использованием модели постепенного канала Шокли в соответствующем диапазоне напряжений. Одна передаточная характеристика была измерена в течение ≈ 10 с с задержкой 0,3 с между подачей напряжения сток/затвор и измерением тока сток/затвор для минимизации паразитных эффектов.

Сенсорные свойства оценивали по электрическим измерениям в воздушной атмосфере с различной влажностью, содержащей малые концентрации (от 40 млрд⁻¹ до 50 млн⁻¹) исследуемых аналитов. ОПТ помещали в изготовленную сотрудниками ИСПМ

тефлоновую камеру с внутренним объемом $\approx 2,5 \text{ см}^3$. Газовые смеси с заданной влажностью и концентрацией анализатора получали путем смешения потоков сухого и влажного воздуха (в рассчитанных пропорциях) и потока анализируемого газа в необходимых соотношениях с помощью генератора газовых смесей ГГС-К (ООО «Мониторинг», Россия). В ходе испытаний через камеру прокачивали поток сухого или влажного воздуха с заданной концентрацией аммиака, диоксида азота, этантиола или сероводорода и измеряли изменения электрических характеристик ОПТ. Поток этантиола получали продувкой потока сухим воздухом через термостат (30°C), снабженный трубкой для пермеации этантиола (ООО «Мониторинг», Россия). Чистый сухой воздух создавали генератором нулевого воздуха (Химэлектроника, Россия), а часть его пропускали через склянку Дрексlera для получения влажного воздуха (полная схема используемой установки представлена на **Рисунке 37**). Влажность конечной смеси контролировали гигрометром (ЗАО «Экологические датчики и системы», Россия). Для измерения перекрестной чувствительности насыщенные пары соответствующих газов (этанол, изопропанол или ацетон) разбавляли потоком воздуха, достигая концентрации от 0,5 до 20 об. %.

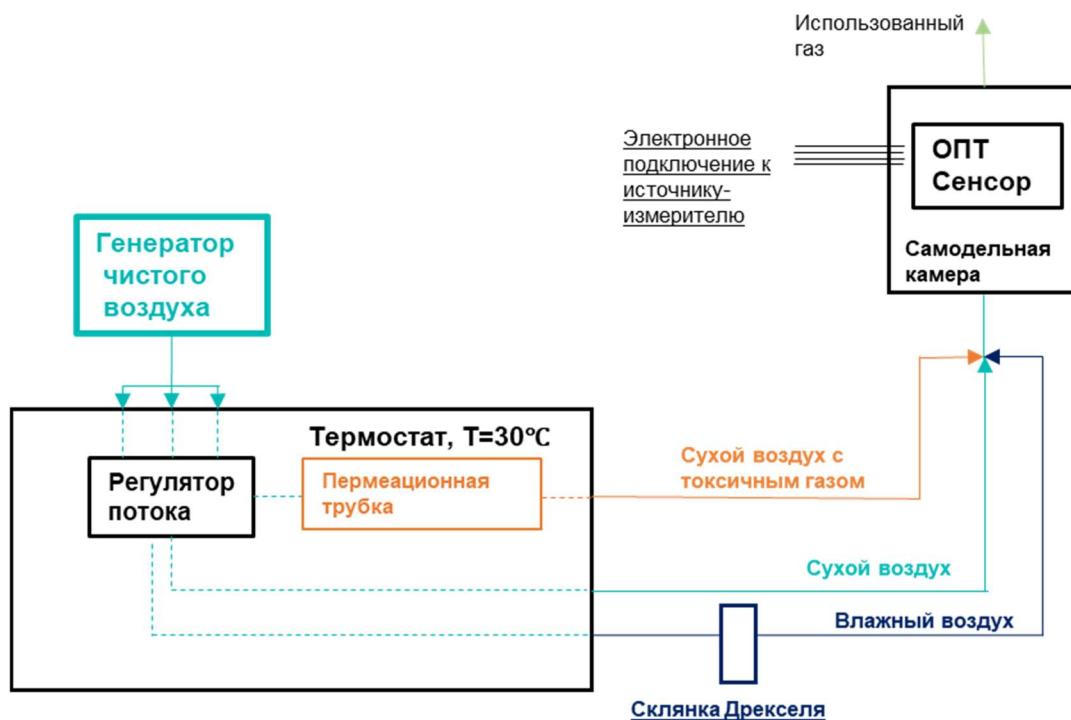


Рисунок 37 - Схема установки для приготовления газовых смесей и проверки сенсорных свойств ОПТ.

2.4.2. Методики измерения электрических и сенсорных свойств ППС

Для оценки проводимости печатных серебряных контактов измеряли вольт-амперные характеристики (ВАХ) - зависимость тока от напряжения – напечатанных структур при

помощи зондовой станции PS-100 (ООО «Принтэлтех»). Оценку емкости диэлектрических слоев проводили на цифровом измерителе иммитанса Е7-20, МНИПИ синусоидальным сигналом амплитудой 1 В и частоте от 25 Гц до 1 МГц, для исследования зависимости емкости от частоты на образец подавали дополнительное напряжение смещения до 10 В. Ток утечки в диэлектрических слоях измеряли при помощи зондовой станции.

Исследование отклика напечатанного сенсора на аммиак и пары толуола проводили при помощи специально изготовленной газовой фторопластовой ячейки и системы подачи газов на основе генератора газовых смесей см. **раздел 2.4.1**. В качестве электрической характеристики устройства, изменяющейся под действием целевого газа, был выбран модуль комплексного сопротивления цепи между нижним электродом из токопроводящих серебряных чернил и верхним электродом из проводящего полимера ПЭДОТ:ПСС.

2.5. Методика подсчета бактериальных колоний

В каждый из обозначенных периодов времени (5, 10 и 24 часа) делали отбор образца мяса в количестве 5 г, загруженного в контейнер, аналогичный контейнеру, где анализировали мясо при помощи электронного носа, и хранившегося при аналогичных условиях, затем мясо мелко нарезали, полученный фарш промывали 1,0 мл дистиллированной деионизированной воды. Извлеченный экстракт разбавляли дистиллированной деионизированной водой в 100 и 10000 раз, получая по две пробы, а затем помещали на чашки Петри с агаром в качестве питательной среды для роста бактерий. Разбавленный экстракт в объеме 100 мкл втирали в агар и помещали в климатическую камеру при влажности 40% и температуре 37 °С на 24 часа. В качестве эталонного эксперимента 100 мкл той же дистиллированной деионизированной воды также втирали в агар и помещали в климатическую камеру при тех же условиях. После этого чашки фотографировали (**Рисунок**) и подсчитывали колонии с помощью программы ImageJ. Все значения были нормализованы к относительным КОЕ на грамм

2.6. Методы исследования морфологии тонких пленок ОПТ и ППС

Морфологию тонких пленок диэлектрических, полупроводниковых, рецепторных и интерфейсных слоев изучали методами атомно-силовой (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 Fespa производства Brüker, США с силовой константой 2.8 Н/м и резонансной частотой 70-100 кГц, а также зондов ETALON HA_FM

производства 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 (производства Carl Zeiss, Германия), снабженного термоприставкой.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура данной главы состоит из четырех частей, в которых представлены основные экспериментально полученные результаты работы. Первый раздел посвящен влиянию материалов и морфологии полупроводникового слоя на электрические и сенсорные свойства ОПТ на их основе. Во втором разделе описано влияние полимерного диэлектрического слоя, в т.ч. материала диэлектрика, метода его нанесения и постобработки сформированного слоя на электрические и сенсорные свойства ОПТ. Третий раздел посвящен рецепторным слоям на основе металлопорфиринов: описана методика изготовления слоя, установлена взаимосвязь его морфологии и сенсорных свойств, обоснован выбор металлопорфиринов для создания массива полу-селективных сенсоров на одной подложке. Четвертый раздел включает разработку подхода к изготовлению печатных полимерных устройств для использования в качестве газовых сенсоров на токсичные газы на примере аммиака и толуола, с технологией последовательного нанесения аддитивных печатных слоев и описанием проблем, типичных для процессов печати, а также методик измерения электрических и сенсорных свойств ППСУ. В Заключение сформулированы рекомендации к выбору функциональных материалов и методов изготовления ОПТ, позволяющие достигать заранее заданных сенсорных свойств для описанных устройств.

3.1. Влияние материала и морфологии слоя полупроводника на свойства ОПТ

Раздел посвящен влиянию химического строения полупроводниковой молекулы (сопряженного фрагмента, силоксанового «якоря», длины концевой алифатической группы) на ее способность формировать протяженные однородные слои при нанесении различными методами, а также влиянию морфологии полупроводникового слоя на электрические и сенсорные характеристики ОПТ. Результаты данного раздела опубликованы в работах:

1. Trul A.A. Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistor / A.A. Trul, A.S. Sizov, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, O.V. Borshchev, E.V. Agina, M.A.Shcherbina, A.V.Bakirov, S.N. Chvalun, S.A. Ponomarenko // J.Mater.Chem.C. – 2018. - Vol. 6. – P. 9649-9659;

2. Sizov A.S. Highly sensitive air stable easy processable gas sensors based on Langmuir-Schaefer monolayer field-effect transistors for multiparametric H₂S and NH₃ real-time detection/ A.S. Sizov, A.A. Trul, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, O.V. Borshchev, A.A. Vasiliev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018 – Vol.10. - №50. – P. 43831–43841;

3. Skorotetcky M.S. Simple synthesis of alkyl derivatives of tetrathienoacene and their application in organic field-effect transistors / M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev, M.S. Polinskaya, E.A. Zaborin, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, E.Y. Poimanova, D.S. Anisimov, A.A. Trul, A.V. Bakirov, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // J. Mater. Chem. C. – 2021. – Vol.9. – P.10216-10221;

4. Polinskaya M.S. Influence of terminal alkyl groups on the structure, electrical and sensory properties of thin films of self-assembling organosilicon derivatives of benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene / M.S. Polinskaya, A.A. Trul, O.V. Borshchev, M.S. Skorotetcky, **V.P. Gaidarzhi (В.П. Гайдаржи)**, S.K. Toirov, D.S. Anisimov, A.V. Bakirov, S.N. Chvalun, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // J. Mater. Chem. C. – 2023. – Vol.11. – P.1937-1948.

3.1.1. Влияние химической природы сопряженного фрагмента полупроводника

Роль химического строения сопряженного фрагмента полупроводниковых молекул определяли на примере соединений с бензотиенобензотиофеновыми (ВТВТ) и тетратиеноаценовыми (ТТА) ядрами, в том числе содержащих силоксановую «якорную группу», способствующую самоорганизации материала в Ленгмюровских слоях на поверхности воды (**Рисунок 1**, полупроводники). Слои полупроводников наносили на кремниевые подложки растворными методами: вращающейся подложки (МВП) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ), а также вакуумным напылением (ВН) в качестве метода сравнения. Применение растворных методов было обусловлено их относительной простотой, масштабируемостью и высокой скоростью изготовления конечного устройства. Для каждого соединения индивидуально подбирали оптимальные условия изготовления слоя, варьируя такие параметры как концентрация раствора, предварительная модификация поверхности субстрата (обработка в парах октилдиметилхлорсилана (ОДМХС) или активация поверхности плазмой), постобработка полученного слоя (отжиг в парах растворителя), количество наносимого раствора; для МВП – режим, скорость и время вращения подложки; для ЛШ – скорость движения барьеров, давление переноса Ленгмюровского слоя на подложку. Все перечисленные параметры оказывают сильное влияние на морфологию и электрические свойства сформированного слоя, поэтому определение оптимальных условий для изготовления полупроводникового слоя с высокой степенью однородности является очень важной задачей. Также ключевую роль в процессе формирования слоя играют алифатические концевые фрагменты, обеспечивающие материалу достаточную растворимость в органических растворителях и силоксановые

якорные группы, позволяющие молекулам самоорганизоваться на поверхности воды в упорядоченный монослой.

3.1.1.1. Изготовление моно- и полислоистых пленок на основе ВТВТ и ТТА производных

Блочные (полислоистые) пленки полупроводников на основе ВТВТ и ТТА ядер получали двумя способами: растворным МВП и безрастворным ВН. Процесс вакуумного термического напыления малых молекул полупроводников подробно описан во множестве научных публикаций, поэтому использовали общепринятые для данного процесса условия. Условия формирования слоев МВП подбирали индивидуально для каждого соединения, детально МВП описан в (Разделе 2.2.2). Оптимизацию нанесения слоев проводили в несколько этапов: вначале подбирали скорость вращения подложки, затем способы модификации поверхности подложки, сравнивали конфигурации ОПТ с нижними и верхними контактами «исток-сток», а также проверяли необходимость постобработки полученного слоя (термического отжига или отжига в парах растворителя).

Рассмотрим процесс формирования слоев малых молекул **Oct-VTBT-Oct** и **Oct-TTA-Oct** при помощи МВП. Оптимальная подобранная концентрация раствора оказалась одинакова для обоих соединений и составила 6 г/л, а оптимальная скорость вращения подложки - 3000 об/мин. Было обнаружено, что предварительная активация поверхности кремниевой подложки плазмой в воздушной атмосфере позволяет получать наиболее протяженные однородные слои. На **Рисунке 38** приведены АСМ микроизображения морфологии (топология и профиль) сформированных МВП пленок, снятые в канале полевого транзистора с двумя типами архитектуры золотых контактов: верхними - напыленными после нанесения МВП слоя, и нижними, напыленными до переноса слоя. Процесс изготовления золотых контактов подробно описан в Разделе 2.2.1.

Из представленных данных видно, что вне зависимости от типа сопряженного ядра более однородные пленки толщиной 10-20 нм, практически полностью покрывающие поверхность подложки, формируются на подложках с нижними контактами, тогда как на подложках с верхними контактами образуются более толстые пленки (25-40 нм) с меньшим процентом покрытия подложки. Термический отжиг всех исследуемых МВП слоев при температуре 80°C (близкой к температуре плавления полупроводникового материала) приводил к рекристаллизации слоя, сопровождающейся сбором материала в капли (деветтингом), значительно ухудшая его морфологию вплоть до образования отдельно лежащих на подложке несвязанных между собой кристаллов, что, очевидно, негативно влияет на электрические свойства слоя вплоть до полной их потери. По-видимому,

наблюдаемый деветтинг был обусловлен сочетанием таких факторов как высокая энтальпия кристаллизации исследованных молекул и слабое взаимодействие тонкого слоя с поверхностью подложки из-за отсутствия якорных групп в их составе.

Таким образом, метод вращающейся подложки в оптимальных условиях позволяет сформировать на кремнии однородные поликристаллические слои малых молекул на основе диалкилпроизводных ТТА и ВТВТ, однако указанные слои термодинамически нестабильны и в процессе старения (ускоренным вариантом которого является термический отжиг при температурах близких к плавлению) теряют свои электрические свойства.

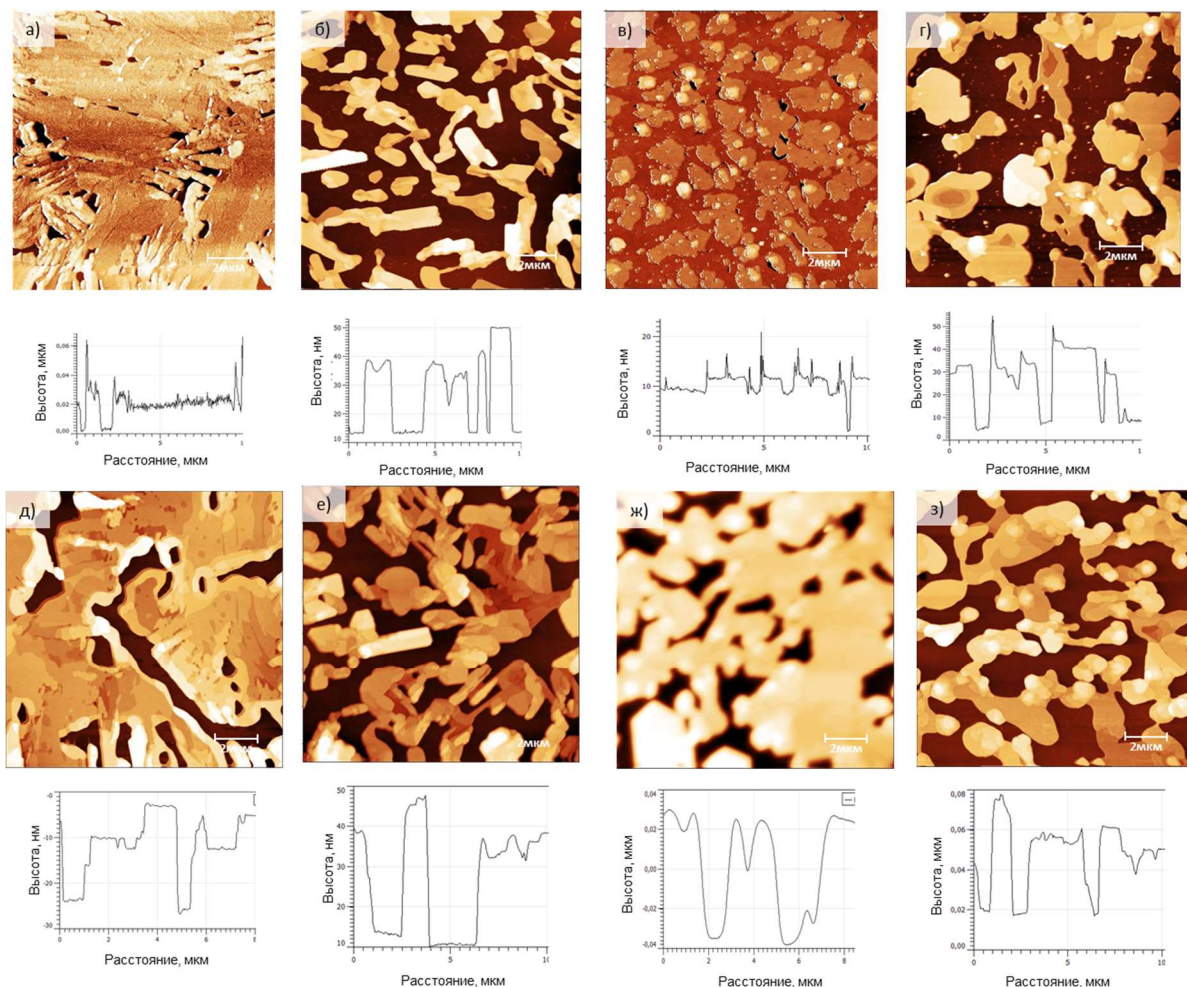


Рисунок 38 – АСМ микрофотографии МВП слоев **Oct-TTA-Oct** (а, б, д, е) и **Oct-VTVT-Oct** (в, г, ж, з) на кремнии в конфигурации с нижними (а-г) и верхними контактами (д-з); с предварительной плазменной активацией поверхности (а-з) и после 1 часа термического отжига в вакуумном сушильном шкафу (б, г, ж, з).

Что касается монослойных пленок на основе ВТВТ и ТТА-производных, то пленкообразующие свойства кремнийорганических димеров, содержащих ТТА- и ВТВТ-ядра, изучали на примере их Ленгмюровских слоев (**раздел 2.2.2**). Наличие силоксановой «якорной» группы в составе димеров придает им амфифильные свойства, позволяя

молекулам полупроводника удерживаться на поверхности воды, формируя стабильные Ленгмюровские слои, которые затем методами Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) или Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) могут быть перенесены на твердые подложки. Влияние строения сопряженного ядра в силоксановых димерах изучали на примере производных ТТА, не содержащих концевых групп либо содержащих концевую фенил-гексильную группу (**D2-Und-TTA** и **D2-Und-TTA-Ph-Hex**), а также на примере ВТВТ-производных с концевой гексильной или октильной группой (**D2-Und-VTBT-Hex**, **D2-Und-VTBT-Oct**). На **Рисунке 39** приведены типичные изотермы Ленгмюра с микрофотографиями Брюстера для изученных соединений.

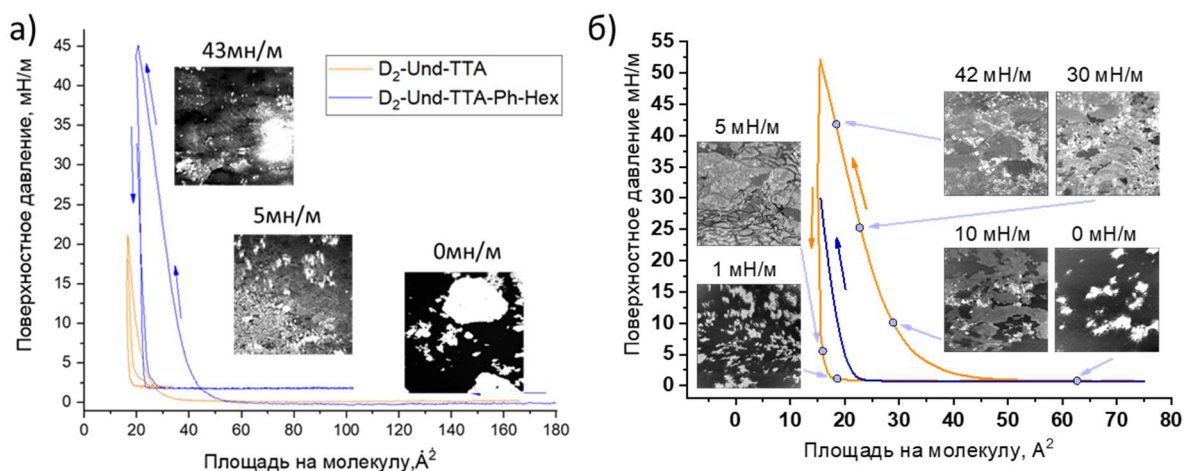


Рисунок 39 - Ленгмюровские изотермы компрессии-декомпрессии силоксановых димеров ТТА-производных с различными концевыми группами (а) и ВТВТ-производного с гексильной концевой группой (б). Изотермы проиллюстрированы микрофотографиями Брюстера, приведенными для различных поверхностных давлений.

Из приведенных данных видно, что вне зависимости от природы сопряженного ядра силоксановые димеры с концевыми группами формируют на поверхности воды устойчивые монослои Ленгмюра, которые вынужденно кристаллизуются при сжатии барьеров. Это подтверждается значительным гистерезисом изотерм компрессии-декомпрессии при первом сжатии слоя. При повторном сжатии слоя изотерма смещается в сторону меньших площадей на молекулу. Это свидетельствует о том, что произошедшая кристаллизация слоя необратима, и при разжатии барьеров кристаллический монослой не растекается по поверхности воды, а разламывается на отдельные куски, что отчетливо отражается на микрофотографиях Брюстера. Кроме того, часть молекул при сжатии слоя уходят с поверхности воды, образуя бислои, что также подтверждается микрофотографиями Брюстера, снятыми во время сжатия слоя.

Для всех исследуемых материалов провели оптимизацию условий переноса сформированных Ленгмюровских слоев на кремниевую подложку методом ЛШ, добиваясь получения наиболее однородных протяженных слоев с максимальной степенью заполнения подложки монослоем. На **Рисунке 40** д-з приведены АСМ микроизображения морфологии изготовленных ЛШ монослоев. Из представленных данных видно, что все исследованные димеры способны образовывать протяженные ЛШ слои с толщиной, близкой к монослою (3-5 нм) и близкой к 100%-й степенью заполнения поверхности слоем. Незначительный процент вышележащего бислоя, по-видимому, связан с отрывом части молекул от поверхности воды еще в процессе сжатия Ленгмюровских монослоев на ее поверхности.

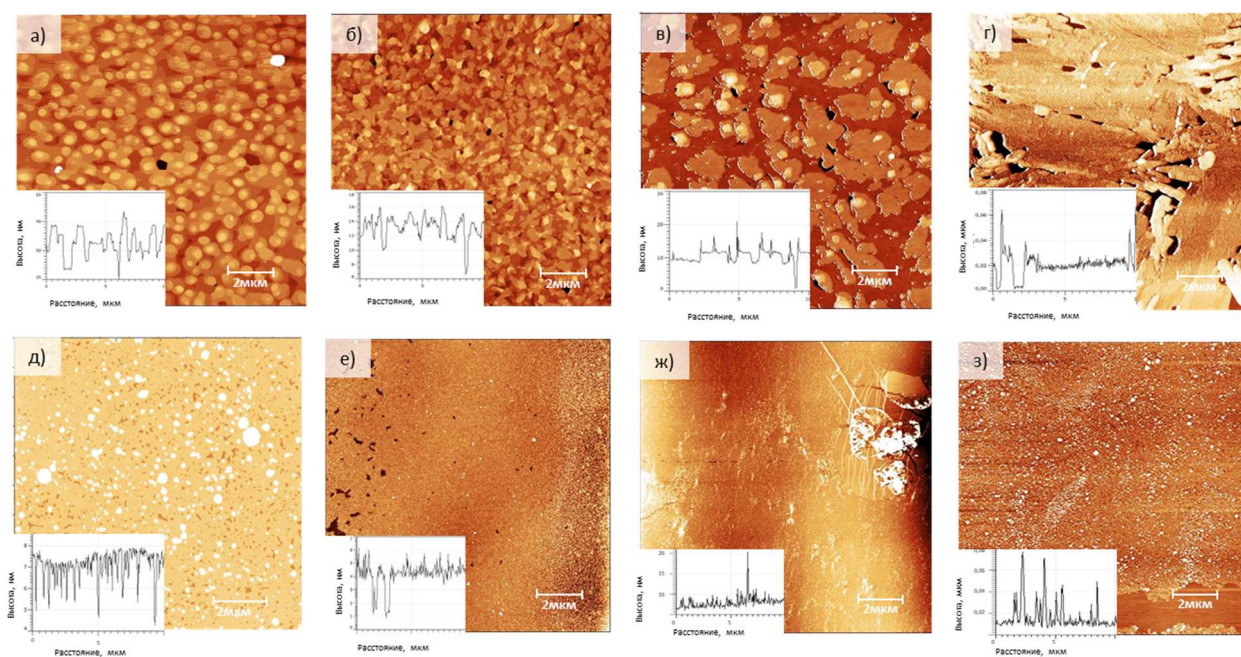


Рисунок 40 – АСМ микрофотографии тонких слоев на кремнии, сформированных методами ВН (а,б), ВП (в,г) и ЛШ (д, е, ж, з) на основе полупроводниковых молекул **Oct-BTBT-Oct** (а, в), **Oct-TTA-Oct** (б, г); **D2-Und-BTBT-Hex** (д), **D2-Und-BTBT-Oct** (е), **D2-Und-TTA-Ph-Hex** (ж), **D2-Und-TTA** (з) [122].

3.1.1.2. Электрические и сенсорные свойства ОПТ на основе тонких пленок BTBT и TTA производных, полученных различными методами

Для определения влияния химического строения сопряженного фрагмента на электрические и сенсорные свойства ОПТ сравнивали ОПТ, изготовленные на кремниевых подложках в конфигурации с нижним затвором и нижними золотыми электродами, с полупроводниковыми слоями на основе производных BTBT и TTA, в т.ч. кремнийсодержащих, нанесенных на подложку различными растворными методами и методом ВН для сравнения. Морфологии всех изготовленных в оптимальных условиях

полупроводниковых слоев по данным АСМ (топология и профиль) приведены на **Рисунке 40**. Хорошо видно, что вне зависимости от химического строения сопряженного ядра растворные методы позволяют сформировать протяженные однородные тонкие пленки (МВП) или монослои (ЛШ) с минимальным количеством дефектов. Ключевую роль в этом процессе играют алифатические концевые фрагменты, обеспечивающие материалу достаточную растворимость в органических растворителях и силоксановые якорные группы, позволяющие молекулам самоорганизоваться на поверхности воды в упорядоченный монослой.

Электрические и сенсорные свойства полученных полупроводниковых слоев суммированы в **Таблице 2** и на **Рисунке 41**. В качестве определяемого газа использовали диоксид азота как основной загрязнитель атмосферного воздуха по данным ВОЗ [123].

Таблица 2 – Электрические и сенсорные характеристики изготовленных ОПТ

Соединение	№ образца	Метод нанесения	Средние (макс.) значения подвижности зарядов, $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	Пороговое напряжение, В	И _{вкл} /И _{выкл} (Ion/Ioff)	Чувствительность, % /млн ⁻¹ (NO ₂)
Oct-BTBT-Oct	1	ВН	1.91 (2.69)	-16...-17	10 ⁸	40
	2	МВП	$3.47 \cdot 10^{-2} (4.6 \cdot 10^{-2})$	-20...-12	10 ³	-
Oct-TTA-Oct	3	ВН	$3.6 \cdot 10^{-2} (4.7 \cdot 10^{-2})$	-14...-7	10 ⁵	36
	4	МВП	$0.6 \cdot 10^{-2} (1.5 \cdot 10^{-2})$	-21...-14	10 ⁴	-
D2-Und-BTBT-Hex	5	ЛШ	$2.4 \cdot 10^{-2} (3.6 \cdot 10^{-2})$	-17...-8	10 ⁴	18
D2-Und-BTBT-Oct	6	ЛШ	$1.2 \cdot 10^{-2} (2.4 \cdot 10^{-2})$	-20...-10	10 ⁴	134
D2-Und-TTA	7	ЛШ	$2.9 \cdot 10^{-7} (1.06 \cdot 10^{-6})$	-30...-7	10 ¹	-
D2-Und-TTA-Ph-Hex	8	ЛШ	$1.3 \cdot 10^{-2} (2.3 \cdot 10^{-2})$	-20...-9	10 ⁴	-

Из представленных данных видно, что ОПТ с электрическими характеристиками, позволяющими устройствам на их основе быть потенциально примененными в качестве газовых сенсоров, могут быть изготовлены при помощи любого из рассмотренных методов и на основе любого из протестированных материалов за исключением силоксанового димера тетратиеноацена, не содержащего концевых групп (**D2-Und-TTA**), который продемонстрировал очень низкие подвижности носителей заряда и, соответственно, низкие

токи в открытом состоянии, недостаточные для достоверной регистрации сенсорного отклика по изменению тока.

Тем не менее, дальнейшее изучение сенсорных свойств показало, что ТТА-ядро не только в целом демонстрирует меньшую подвижность носителей заряда при схожих пороговых напряжениях по сравнению с ВТВТ-ядром в соединениях аналогичного строения, но и практически не проявляет сенсорных свойств по отношению к NO_2 в монослойных ЛШ устройствах по сравнению с аналогичными монослойными устройствами на основе ВТВТ производных. В то же время сенсорная чувствительность устройств на основе толстых напыленных пленок от строения ядра практически не зависела. Это, вероятно, объясняется тем, что ТТА-ядро легко допируется кислородом воздуха по сравнению с ВТВТ-ядром, образуя ловушки носителей заряда на поверхности полупроводникового слоя, которые негативно влияют на электрические свойства ОПТ, но, возможно, не препятствуют сорбции диоксида азота на полупроводниковый слой. В случае монослойных устройств появление ловушек носителей заряда на поверхности полупроводникового слоя, являющегося токонесящим, критически влияет как на электрические свойства, так и на сенсорные свойства, тогда как для толстых пленок токонесящий слой расположен в глубине пленки, на границе раздела полупроводник – диэлектрик, поэтому допирование полупроводникового материала кислородом по поверхности в меньшей степени отражается на электрических свойствах ОПТ и позволяет продолжать проявлять сенсорную чувствительность к диоксиду азота.

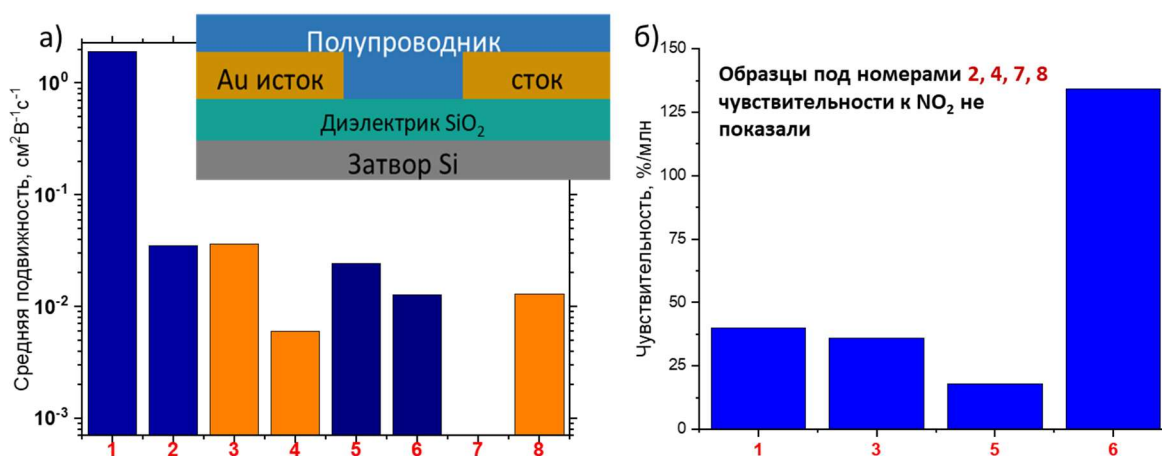


Рисунок 41 – Средние значения подвижности носителей заряда (а) и сенсорной чувствительности к диоксиду азота (б), измеренные для изготовленных ОПТ

Что касается материалов аналогичного строения с ВТВТ-ядром, то монослойные устройства на их основе обладают меньшими электрическими свойствами по сравнению с устройствами на основе толстых напыленных пленок, однако более высокой сенсорной

чувствительностью, что, по-видимому, обусловлено непосредственным влиянием определяемого газа на токонесущий слой в монослойном ОПТ и должно учитываться при выборе метода нанесения полупроводникового слоя при изготовлении ОПТ-газовых сенсоров. Следует отметить, что сенсорная чувствительность монослойных устройств с ВТВТ-ядром, как оказалось, сильно зависит от длины концевой алифатической группы: ЛШ монослои **D2-Und-VTBT-Hex** и **D2-Und-VTBT-Oct** различаются по чувствительности к NO₂ почти на порядок, поэтому было принято решение исследовать детально влияние длины концевой алифатической группы в составе силоксанового димера на электрические и сенсорные свойства ЛШ ОПТ на основе таких молекул.

В целом, полученные данные позволяют сделать выводы о том, что для изготовления газовых сенсоров, подходящих для длительных измерений в обычной атмосфере, необходимо использовать полупроводники с ВТВТ-ядром, тогда как материалы, содержащие легкодопируемое ТТА-ядро, в перспективе могут быть использованы для изготовления сенсоров содержания кислорода и/или озона в атмосфере, которые также широко востребованы в промышленности, но сенсоры на основе ВТВТ производных к кислороду нечувствительны. При этом пороговые значения чувствительности газовых ОПТ-сенсоров могут быть отрегулированы путем изменения толщины полупроводникового слоя. Для достижения сверхвысокой чувствительности газовых сенсоров на основе ОПТ необходимо преимущественно использовать монослойные устройства, что накладывает ряд ограничений на химическую структуру молекулы, а именно на ее способность самоорганизовываться в монослой, и может быть обеспечено добавлением в состав полупроводника силоксанового «якорного» фрагмента.

3.1.2. Влияние длины концевых алифатических групп полупроводника

Влияние длины концевых алифатических групп определяли на примере силоксановых димеров ВТВТ с концевыми группами варьируемой длины: от нуля (C0) до 13 (C13) атомов углерода (**Рисунок 1**, полупроводники, выделенные синим цветом). Результаты исследования представлены в работе:

Polinskaya M.S. Influence of terminal alkyl groups on the structure, electrical and sensory properties of thin films of self-assembling organosilicon derivatives of benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene / M.S. Polinskaya, A.A. Trul, O.V. Borshchev, M.S. Skorotetsky, **V.P. Gaidarzhi**, S.K. Toirov, D.S. Anisimov, A.V. Bakirov, S.N. Chvalun, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko // J. Mater. Chem. C. – 2023. – Vol.11. – P.1937-1948.

Для изготовления монослойных ОПТ использовали архитектуру устройства с нижним кремниевым электродом затвора и нижними золотыми электродами, функцию диэлектрика выполнял термически выращенный диоксид кремния толщиной 200 нм. Поверхность субстрата дополнительно модифицировали интерфейсным слоем полимерного диэлектрика ПММА толщиной 50 нм. Подготовку субстратов для нанесения полупроводникового слоя проводили в соответствии с **Разделом 2.2.1**. Монослойные полупроводники на основе силоксановых димеров ВТВТ наносили методом ЛШ, подбирая условия формирования слоя для каждого соединения индивидуально, как описано в **Разделе 2.2.2**. Следует отметить, что подобранные условия формирования Ленгмюровского слоя на воде воспроизводились во всем ряду ВТВТ-производных, за исключением соединения, не содержащего концевой группы. Оптимальная концентрация раствора для **D2-Und-BTBT** составляла 0.5 г/л, тогда как для димеров с концевыми алифатическими группами оказалась равной 0.33 г/л. На **Рисунке 42 а** представлены типичные Ленгмюровские изотермы для всего исследованного ряда соединений. Наклон полученных изотерм в области сжатого Ленгмюровского слоя оказался чуть меньшим для димеров C4, C6, C8 и C13, что говорит о том, что соединения с концевыми группами C4, C6, C8 и C13 образуют более упорядоченные кристаллические пленки по сравнению с димерами C0 и C2.

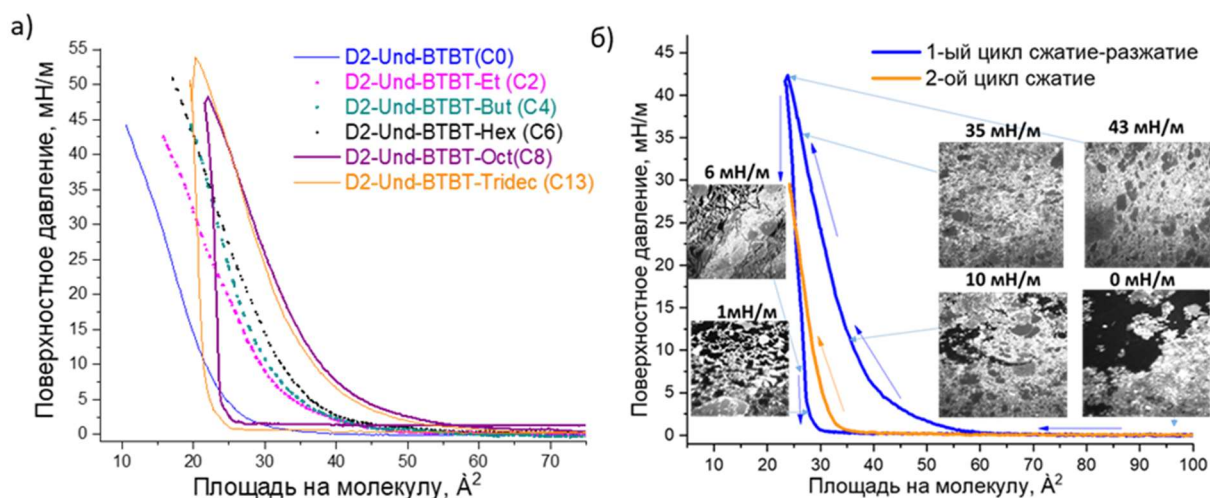


Рисунок 42 - Типичные Ленгмюровские изотермы компрессии-декомпрессии для исследованного ряда силоксановых димеров ВТВТ с различной длиной концевых групп (а) изотерма Ленгмюра в цикле «компрессия-декомпрессия-компрессия» для **D2-Und-BTBT-Oct**, проиллюстрированная микрофотографиями Брюстера, полученными в ходе прямого и обратного движения барьеров ванны Ленгмюра (б).

Для всего исследованного ряда соединений удалось сформировать протяженные однородные ЛШ-монослои на кремнии со степенью заполнения поверхности подложки, близкой к 100%. На **Рисунке 43** приведена морфология ЛШ-монослоев изученных

соединений на кремнии с интерфейсным диэлектрическим слоем на основе полиметилметакрилата (ПММА), изготовленных в оптимальных условиях, при этом наиболее однородные монослои, предположительно обладающие наилучшими электрическими характеристиками, наблюдались для димеров с концевыми группами средней длины (C4–C8). Вероятно, это связано с кристаллизацией материала в Ленгмюровском монослое: при отсутствии концевых групп и для короткой этильной группы происходит спонтанная кристаллизация на поверхности воды, определяемая сопряженным фрагментом, при этом слой не успевает достичь динамического равновесия и остается неоднородным. Для очень длинных групп, наоборот, алифатический «хвост» препятствует кристаллизации в монослое и для получения упорядоченной пленки требуется дополнительный отжиг в парах растворителя.

На **Рисунке 44** приведены усредненные по 20 пикселям, расположенным на одной подложке, значения подвижности носителей заряда и сенсорной чувствительности к диоксиду азота в зависимости от длины концевой алкильной группы силоксановых димеров ВТВТ. Следует отметить, что для димеров C0, C2 и C13 ЛШ ОПТ были получены путем переноса двух полупроводниковых ЛШ монослоев, поскольку это приводило к значительному улучшению электрических характеристик устройства. При этом последующее увеличение количества переносимых слоев не приводило к дальнейшему повышению производительности ОПТ, поэтому устройства с тремя и более перенесенными ЛШ монослоями не тестировались в качестве газовых сенсоров, т.к. увеличение толщины активного слоя, как было показано ранее, приводит к снижению сенсорной чувствительности.

Из представленной на **Рисунке 44а** зависимости средних подвижностей носителей заряда от длины концевых алкильных групп хорошо видно, что значения подвижности монотонно увеличиваются с увеличением длины концевой алкильной группы от нуля до восьми атомов углерода, однако далее наблюдается ее снижение до уровня, соответствующего средним значениям для димеров с концевыми группами C2 и C4.

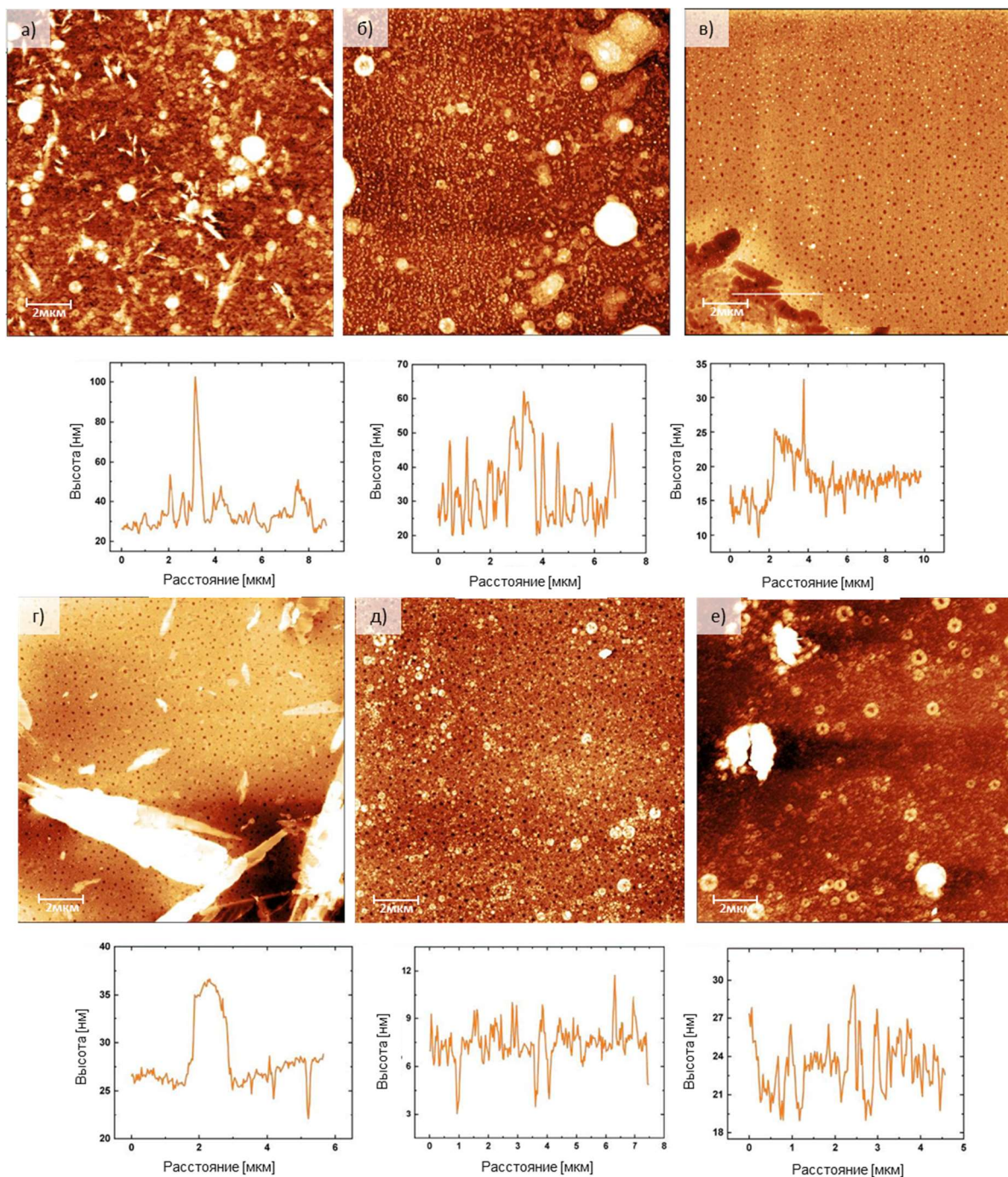


Рисунок 43 - АСМ микрофотографии (топология и профиль) ЛШ-монослоев силоксановых димеров ВТВТ с различной длиной концевых алифатических групп на кремнии с интерфейсным слоем ПММА: D2-Und-BTBT, **C0** (а), D2-Und-BTBT-Et, **C2** (б), D2-Und-BTBT-But, **C4** (в), D2-Und-BTBT-Hex, **C6** (г), D2-Und-BTBT-Oct, **C8** (д), D2-Und-BTBT-Trid, **C13** (е) [124]

Важно отметить, что ОПТ на основе димера без концевых групп (**C0**) продемонстрировали плохую воспроизводимость свойств, вероятно, связанную со спонтанной, неравновесной, сложно контролируемой кристаллизацией ленгмюровского слоя, сильно зависящей от условий нанесения исходного раствора на поверхность воды. В

том случае, когда формирование кристаллической фазы проходило успешно, электрические характеристики изготовленного ОПТ были сравнимы с наилучшими электрическими характеристиками, присущими димеру с октильной концевой группой. Однако в случае, когда кристаллизация шла не по лучшему сценарию, электрические характеристики ЛШ слоя оказывались очень низкими — самыми худшими из всех исследованных ОПТ. К сожалению, процесс образования кристаллической фазы для соединений, имеющих большую склонность к кристаллизации, сильно зависит от растекания раствора полупроводника по поверхности воды, что является плохо контролируемым процессом, поэтому в среднем четыре из пяти исследованных образцов ЛШ слоя на основе **D2-Und-VTBT** демонстрировали плохие электрические характеристики, это препятствует их практическому применению. Наилучшую воспроизводимость свойств в ряду исследованных димеров показали ОПТ на основе димеров **C6** и **C8**, тогда как димеры **C2**, **C4** и **C13** имели промежуточные характеристики.

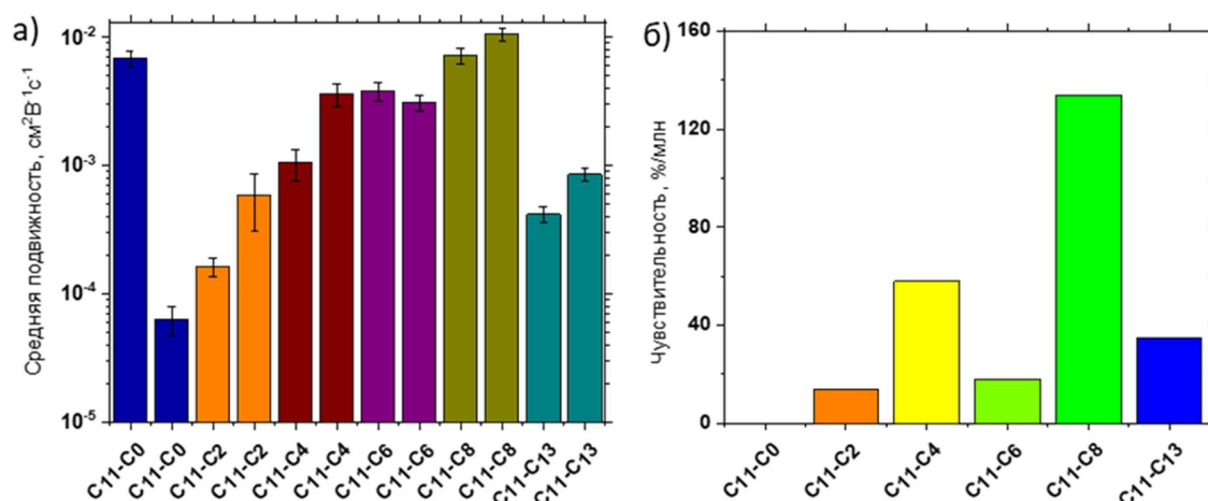


Рисунок 44 — Зависимости усредненных значений подвижности носителей заряда (а) и сенсорной чувствительности (б) от длины концевой алкильной группы силоксановых димеров VTBT [124].

Сенсорные свойства ОПТ оценивали, измеряя изменение тока в открытом состоянии при различных концентрациях диоксида азота. Выбор целевого газа был обусловлен тем, что взаимодействие молекул диоксида азота с ОПТ р-типа приводит к увеличению тока открытого состояния ОПТ, что позволяет определять сенсорные свойства даже для устройств с низкими электрическими характеристиками, как, например, в случае с димером **C0**. Анализ полученных данных (**Рисунок 44 б**) выявил тенденцию, существенно отличающуюся от тренда изменения подвижности: наилучшие характеристики ($58 \text{ \% /млн}^{-1}$ и $134 \text{ \% /млн}^{-1}$) были достигнуты для димеров **C4** и **C8**, соответственно, в ряду **C2-C6-C13**

сенсорная чувствительность монотонно возрастала от 13-18-35 % / млн⁻¹, тогда как димер **C0** сенсорных свойств не показал вне зависимости от электрических свойств измеренных ОПТ-пикселей. Отсутствие корреляции сенсорных и электрических свойств ОПТ означает, что изготовление лучшего ОПТ не означает изготовление лучшего сенсора на основе данного ОПТ, поэтому необходимо было найти легко измеряемый критерий, коррелирующий с сенсорными свойствами ОПТ.

Из представленных данных видно, что изменение длины концевой алкильной группы может приводить к различию в сенсорной чувствительности более чем на порядок, а в электрических свойствах – более чем на два порядка. Однако более тщательный анализ показал, что аналогичная разница в чувствительности может быть обнаружена для двух ОПТ на основе одного и того же материала, расположенных на одной подложке. Действительно, единичные ОПТ (пиксели) № 1 и № 5 для подложки, изготовленной на основе димера **C4**, продемонстрировали разницу в сенсорной чувствительности примерно в 80 раз, в то время как их электрические характеристики были схожими (**Рисунок 45**). Также интересно, что устройство № 15, обладающее электрическими характеристиками значительно ниже среднего значения, продемонстрировало лучшие сенсорные свойства, чем устройство № 1, чьи электрические характеристики были близки к средним значениям.

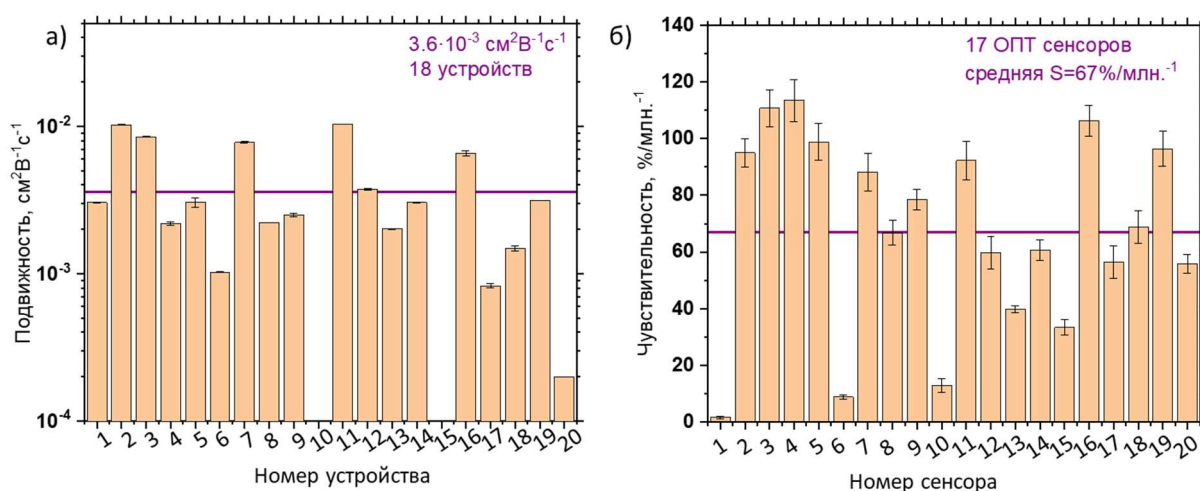


Рисунок 45 - Распределение подвижности носителей заряда (а) и сенсорной чувствительности (б) по ОПТ-пикселям на одной подложке для димера с концевой группой **C4** [124].

Для поиска причины наблюдаемого явления провели сравнение электрических и сенсорных свойств по 20 ОПТ-пикселям на одной подложке, не усредняя их, а анализируя каждый пиксель по отдельности (**Рисунок 45**). На подложке с монослоем димера **C4** были выбраны пиксели, обладающие различным сочетанием хороших и плохих электрических и сенсорных характеристик, а именно пиксели 1, 5 и 15, затем морфология

полупроводникового монослоя в канале ОПТ была проанализирована методом АСМ для выбранных пикселей (**Рисунок 46**).

Обнаружено, что морфология устройства, сочетающего хорошие электрические и сенсорные свойства, представляет равномерный слой с малой шероховатостью, который покрывает большую часть поверхности подложки (**Рисунок 46 б, д**). В то же время ОПТ с низкой чувствительностью имеет гораздо меньший процент поверхности (всего ~10%), покрытой однородным слоем с малой шероховатостью (**Рисунок 46 а, г**), а устройство со средней чувствительностью имело морфологию слоя с примерно 50% участков с низкой шероховатостью (**Рисунок 46 в, е**). Следует отметить, что представленная на АСМ микроизображениях морфология воспроизводится на большом количестве АСМ сканов, а также на больших площадях в микроскопическом масштабе, что было показано с использованием поляризационной оптической микроскопии **Рисунок 46 г-е**

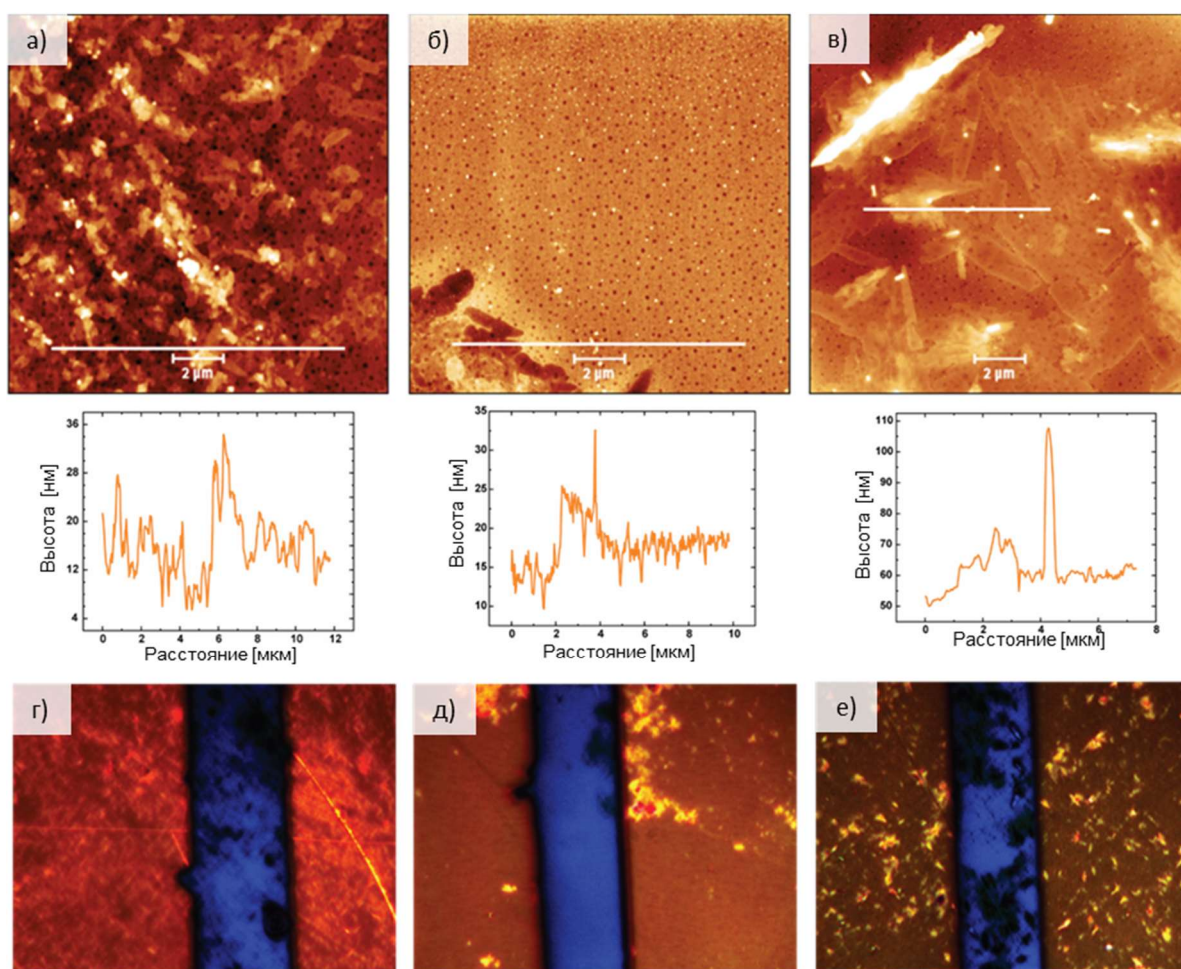


Рисунок 46 - АСМ микрофотографии (топология) с профилями поверхности (а-в) и ПОМ микрофотографии (г-е) каналов ОПТ для устройств на основе димера **С4** с хорошими электрическими и плохими сенсорными свойствами (пиксель №1, а, г), с хорошими электрическими и хорошими сенсорными свойствами (пиксель № 5, б, д) и с плохими электрическими и хорошими сенсорными свойствами (пиксель № 15, в, е) [124].

Анализ АСМ-изображений позволяет сделать вывод, что наилучшие электрические свойства характерны для слоев с наименьшей шероховатостью, не имеющих поверх монослоя протяженных кристаллических фрагментов, которые, по-видимому, служат ловушками носителей заряда, препятствуя его свободному протеканию в нижнем токонесущем слое. При этом сенсорные свойства, скорее, определяются общей протяженностью гладкой поверхности монослоя, на которую, по-видимому, преимущественно сорбируется диоксид азота. С учетом ранее предложенного механизма сенсорной чувствительности к диоксиду азота и другим полярным газам, можно предположить, что чувствительность сенсора определяется эффективностью сорбции аналита на функциональный слой, поэтому для достижения высоких сенсорных характеристик ОПТ к конкретному газу в первую очередь необходимо понимание механизма сенсорного отклика с последующей оптимизацией морфологии функционального слоя.

Полученные результаты позволяют предложить способ предсказания сенсорной чувствительности устройства на основании морфологии его полупроводникового слоя. Устройство с наибольшим процентом участков с низкой шероховатостью, скорее всего, продемонстрирует наибольшую сенсорную чувствительность к диоксиду азота. Высказанное предположение подтверждается на исследованном ряду силоксановых димеров ВТВТ: наиболее высокую сенсорную чувствительность в среднем проявляет димер с октильными концевыми группами (С8), слои которого имеют наиболее однородную морфологию с малой шероховатостью и низким числом дефектов (**Рисунок 43 д**), тогда как димер без концевых групп (С0) практически не проявляет сенсорной чувствительности, что коррелирует с наиболее «неподходящей» для детектирования диоксида азота морфологией слоя: высокая шероховатость и большой процент полислоистых поликристаллических участков в составе слоя (**Рисунок 43 а**).

3.2. Влияние полимерного диэлектрика на свойства ОПТ

Данный раздел посвящен изучению влияния интерфейсного диэлектрического слоя на электрические и сенсорные свойства ОПТ. Результаты данного раздела опубликованы в работе:

A.A. Trul, **V.P. Chekusova (В.П. Гайдаржи)**, D.S. Anisimov, O.V. Borshchev, M.S. Polinskaya, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko Operationally Stable Ultrathin Organic Field Effect Transistors Based on Siloxane Dimers of Benzothieno[3,2-b][1]Benzothiophene Suitable for Ethanethiol Detection // Adv. Electron. Mater. - 2022. Vol.8. - №5. – P.2101039.

Из литературы известно, что процессы накопления и переноса заряда в полевых транзисторах происходят на границе между диэлектриком затвора и полупроводником или очень близко к нему, поэтому свойства диэлектрика сильно влияют на электрические характеристики устройства, такие как подвижность носителей заряда, величина тока в проводящем канале транзистора, пороговое напряжение и др. Электрические характеристики ОПТ зависят от химической структуры, морфологии, диэлектрической проницаемости и емкости слоя диэлектрика, что обуславливает строгие требования, предъявляемые к диэлектрикам в ОПТ: высокая химическая стойкость, очень низкое содержание примесей, часто играющих роль «ловушек» носителей заряда, совместимость с предыдущими и последующими этапами нанесения функциональных слоев. Для определения свойств органических полупроводников чаще всего используют термически выращенный диоксид кремния, поскольку процесс легирования кремниевых пластин гладким термически выращенным SiO_2 относительно прост и дает воспроизводимые результаты, что позволяет корректно сравнивать разные полупроводники. При этом использование дополнительных диэлектрических интерфейсных слоев в устройствах органической и гибридной электроники позволяет улучшить их электрические характеристики и достичь высокой воспроизводимости откликов при использовании их в качестве газовых и жидкостных сенсоров. Модификация поверхности субстрата также играет важную роль, когда речь идет о переносе Ленгмюровских слоев с поверхности воды, поскольку дополнительный интерфейсный слой придает подложке гидрофобные свойства, облегчая перенос следующего слоя и позволяя удалить излишки воды.

Для определения влияния химического строения интерфейсного диэлектрического слоя на морфологию, электрические характеристики и сенсорные свойства полупроводникового слоя, был изготовлен ряд монослойных ОПТ с самоорганизующимся полупроводниковым ЛШ слоем на основе силоксанового димера бензотиенобензотиофена **D₂-Und-BTBT-Hex**, методика их изготовления приведена в **Разделе 2.2.3**. Выбор полупроводникового материала был обусловлен его достаточной растворимостью, хорошей термоокислительной стабильностью при нормальных условиях, а также хорошими электрическими характеристиками в составе ОПТ с высокой степенью воспроизводимости. Использование Ленгмюровских методов позволяет избежать деформации нижнего подслоя, поскольку в процессе формирования пленки, растворитель полностью удаляется из слоя.

В качестве интерфейсных диэлектриков были исследованы тонкие слои на основе октилдиметилхлорсилана (ОДМХС), полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и фторированного полимера (СУТОР) (**Рисунок 1**, диэлектрики), которые наносили на кремниевые подложки поверх диоксида кремния методом вращающейся подложки,

оптимизируя условия нанесения для каждого полимера. Выбор интерфейсных диэлектриков обусловлен широким применением данных материалов в производстве органической электроники, а использование растворных методов для нанесения диэлектрических слоев позволило контролировать важные параметры, повышающие стабильность ОПТ: шероховатость и толщину слоя. Методики нанесения интерфейсных диэлектрических слоев описаны в **Разделе 2.2.1**. Архитектура изготовленного ОПТ с добавленным диэлектрическим интерфейсным слоем представлена на **Рисунке 47**.

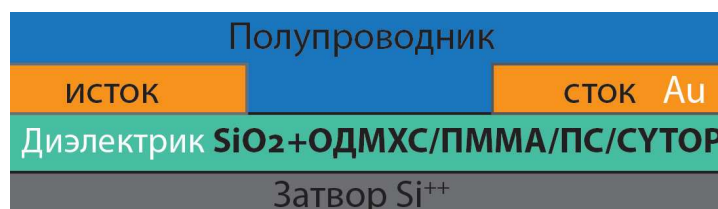


Рисунок 47 – Архитектура ОПТ с дополнительным интерфейсным диэлектрическим слоем

Были разработаны методы нанесения органических диэлектриков на кремниевые подложки, позволяющие сформировать слои с низкой шероховатостью и контролируемой толщиной. Были оптимизированы такие параметры как предварительная очистка подложек и активация их в плазме, концентрация раствора полимера, режим вращения подложки и последующего термического отжига. АСМ микрофотографии кремниевых подложек после нанесения на них полимерного диэлектрического слоя с указанием шероховатости приведены на **Рисунке 48**. Обнаружено, что наиболее гладкий слой с минимальной шероховатостью формирует ОДМХС ($RMS = 0.19$ нм), тогда как полимерные диэлектрические слои на основе ПС, ПММА и СУТОР имеют несколько более шероховатую поверхность ($RMS = 0.26...0.35$ нм), на которую, тем не менее, удалось перенести однородный ЛШ монослой, морфология которого позволяет рассчитывать на достижение хороших электрических и сенсорных свойств ОПТ. Толщину слоев полимерных диэлектриков определяли при помощи полуконтактного метода съемки методом АСМ в царапине, толщина слоев варьировалась в пределах 45-50 нм, а шероховатость – в пределах 0,19-0,35 нм.

Поверх сформированных диэлектрических слоев были перенесены полупроводниковые слои **D₂-Und-BTBT-Hex** при помощи ЛШ-метода. На **Рисунке 49** приведены АСМ микрофотографии полученных пленок, изготовленных в оптимальных условиях. Обнаружено, что на всех типах исследованных диэлектриков удалось достичь высокого покрытия подложки полупроводником $\sim 95-99\%$, что важно для хороших электрических характеристик ОПТ. Морфология полученных ЛШ-монослоев в целом

схожа, однако наиболее однородные монослои с наименьшим содержанием дефектов удалось получить на ОДМС и ПС. В то же время на диэлектриках с высокой шероховатостью ПММА и СУТОР ЛШ монослои имеют трещины и большое количество полислойных агрегатов.

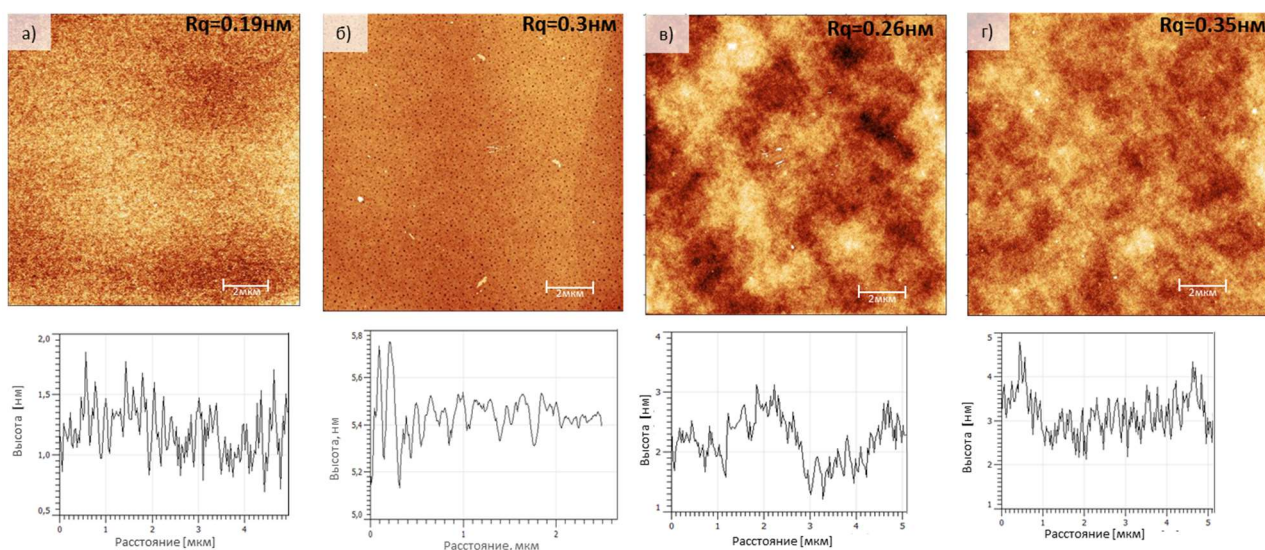


Рисунок 48 - АСМ микрофотографии (топология и профиль) диэлектрических слоев на кремниевой подложке со значениями средней шероховатости слоя для ОДМХС (а), ПММА (б), ПС (в) и СУТОР (г).

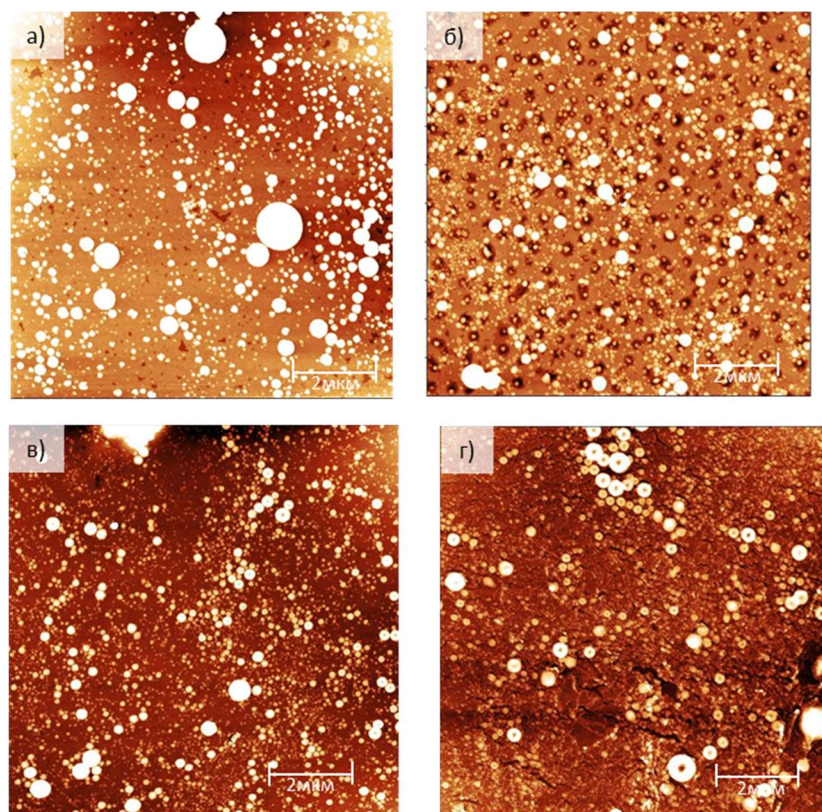


Рисунок 49 - АСМ микрофотографии полупроводникового ЛШ монослоя силоксанового димера **D2-Und-BTBT-Hex**, нанесенного поверх диэлектрика: ОДМХС (а), ПММА (б), ПС (в) и СУТОР (г)

Исследования стабильности изготовленных ОПТ с интерфейсными диэлектрическими слоями в короткий и длительный временные отрезки проводили на примере ОПТ с ПММА и ОДМХС. Установлено, что относительное изменение тока в открытом состоянии для ОПТ с интерфейсным слоем ПММА в 6–7 раз меньше по сравнению с устройствами с интерфейсным слоем ОДМХС (**Рисунок 50**). Это соответствует значительному уменьшению количества ловушек носителей заряда в устройствах, что приводит к низкому гистерезису и длительному времени работы ОПТ с интерфейсным слоем из ПММА. При применении в качестве газовых сенсоров это означает, что ОПТ-устройство будет иметь стабильную базовую линию, соответствующую значению тока стока в чистом сухом воздухе, не содержащем аналита.

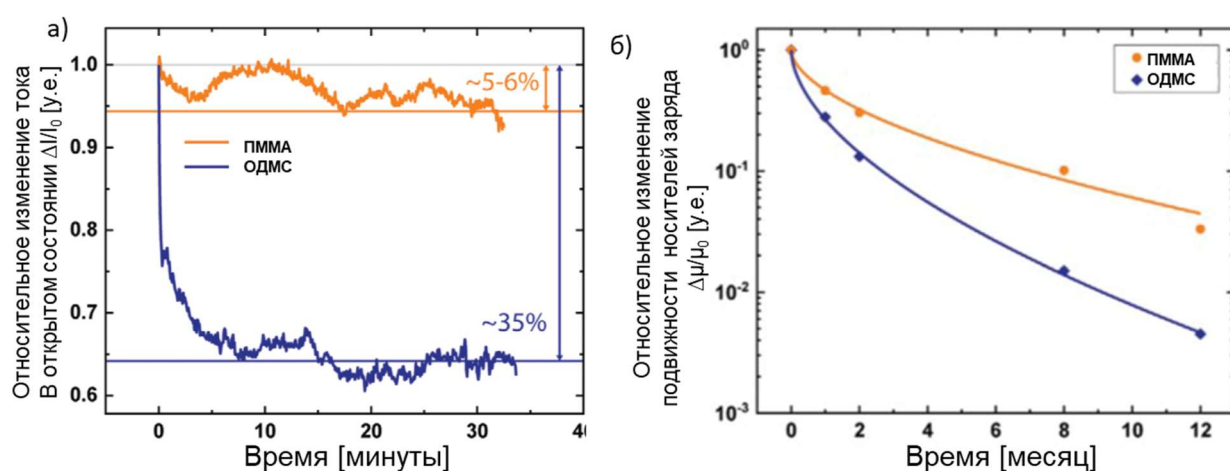


Рисунок 50 - Сравнение краткосрочной эксплуатационной (измеренной при постоянном напряжении -40 В) (а) и долгосрочной (наблюдаемой при регулярных измерениях) (б) стабильности ОПТ с интерфейсными слоями из ПММА и ОДМХС [125].

Исследование электрических и сенсорных свойств, изготовленных ОПТ (**Таблица 3, Рисунок 51**) показало, что наилучшими электрическими свойствами и большим временем жизни (более года) обладали ОПТ на ПММА, тогда как наибольшую сенсорную чувствительность и наименьшее время восстановления свойств после возвращения в атмосферу, не содержащую аналита, имели ОПТ на ОДМХС. Что касается фторированного СУТОР, то он показал наименьшие характеристики в исследованном ряду, однако следует отметить, что данный диэлектрик обладает очень гидрофобной поверхностью за счет атомов фтора в своем составе, поэтому может быть использован в качестве диэлектрического слоя при использовании фторсодержащих полупроводниковых молекул, обладающих проводимостью n-типа. Кроме того, ОПТ на СУТОР имеют минимальное пороговое напряжение, что позволяет им работать при низких рабочих напряжениях, и низкий порог детектирования.

Таблица 3 – Электрические и сенсорные (на примере диоксида азота) свойства ОПТ на основе **D2-Und-BTBT-Hex** и различных интерфейсных диэлектриков

Диэлектрик	Диэлектрическая проницаемость	Средние значения подвижности зарядов, $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	Пороговые напряжения, В	$I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл}}$ ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$)	Чувствительность, % (NO_2)	Предел детектирования (LOD), млрд^{-1}
ОДМХС	2.3	$1.2 \cdot 10^{-2}$	-17	10^4	190	80
ПММА	2.6	$8.5 \cdot 10^{-2}$	-8.5	10^5	74	90
ПС	2.0-2.6	$4.9 \cdot 10^{-2}$	-14.7	10^4	139	104
СУТОР	2.0-2.1	$5 \cdot 10^{-3}$	-3	10^5	49	43

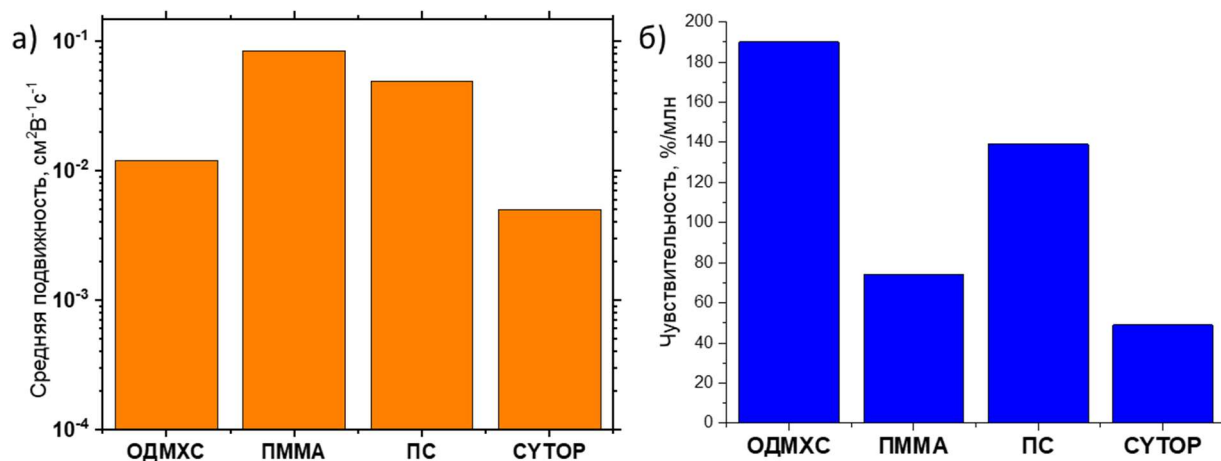


Рисунок 51 – Зависимости усредненных значений подвижности носителей заряда (а) и сенсорной чувствительности к диоксиду азота (б) от интерфейсного диэлектрика (архитектура ОПТ с интерфейсным диэлектрическим слоем приведена на вкладке к б).

Таким образом, выбор интерфейсного диэлектрика должен определяться планируемыми целями использования газового сенсора с учетом выявленных и перечисленных факторов. Максимальной чувствительностью обладают ОПТ на ОДМС, максимальным временем жизни и стабильностью электрических свойств при длительных измерениях – ОПТ на ПММА, минимальным пороговым напряжением, позволяющим работать при низких рабочих напряжениях – ОПТ на СУТОР.

3.3. Влияние рецепторного слоя на электрические и сенсорные свойства ОПТ

Третий раздел посвящен установлению влияния рецепторных слоев на основе металлопорфиринов на электрические и сенсорные свойства ОПТ. В Разделе описан подход, позволяющий избирательно перенести на подложку с полупроводниковым ЛШ-монослоем в составе ОПТ несколько дополнительных рецепторных слоев из различных металлосодержащих порфиринов. Добавленные рецепторные слои не ухудшают ни электрические характеристики ОПТ, ни время отклика и время восстановления газового ОПТ-сенсора, более того, позволяют настраивать отклик устройства на различные газы-аналиты. Правильный выбор металлосодержащих порфиринов также значительно повышает селективность сенсора по отношению к водяному пару, что позволяет использовать разработанное устройство даже в воздушной среде с высокой относительной влажностью до 95 %. Разработанный подход позволяет создавать массив из 5 типов полуселективных сенсоров на одной подложке, что в совокупности с алгоритмом обработки полученного набора сенсорных откликов представляет собой реализованную концепцию портативного «электронного носа». Результаты данного Раздела опубликованы в следующих работах:

1. A.A. Trul, V.P. Chekusova (**В.П. Гайдаржи**), M.S. Polinskaya, A.N. Kiselev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko NH₃ and H₂S real-time detection in the humid air by two-layer Langmuir-Schaefer OFETs // *Sensors and Actuators B Chem.* – 2020. - Vol. 321. - P. 128609.
2. D.S. Anisimov, V.P. Chekusova (**В.П. Гайдаржи**), A.A. Trul, A.A. Abramov, O.V. Borshchev, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko Fully integrated ultra-sensitive electronic nose based on organic field-effect transistors // *Scientific Reports.* – 2021. – Vol. 11. - №1. – P.10683.
3. D.S. Anisimov, A.A. Abramov, V.P. Gaidarzhi, D.S. Kaplun, E.V. Agina, S.A. Ponomarenko Food Freshness Measurements and Product Distinguishing by a Portable Electronic Nose Based on Organic Field-Effect Transistors / // *ACS Omega.* – 2023. – Vol. 8. – №. 5. – P. 4649-4654.

3.3.1. Ленгмюровские слои металлопорфиринов и методика их переноса на полупроводниковый слой ОПТ

В качестве материалов для рецепторных слоев был выбран ряд металлопорфиринов, содержащих различные координационные ионы металлов в своем составе. Данный выбор был обусловлен тем, что металлопорфирины широко используются в качестве рецепторов в различных типах сенсорных устройств [77]. В качестве метода нанесения рецепторного слоя был выбран метод Ленгмюра-Шеффера, поскольку он позволяет не использовать органический растворитель в момент переноса слоя металлопорфирина на

полупроводниковый монослой и, таким образом, перенос дополнительного слоя не должен влиять на морфологию нижележащего полупроводникового слоя, которая, как было показано в **Разделе 3.1**, определяет электрические и сенсорные свойства ОПТ.

На **Рисунке 52** показаны типичные изотермы Ленгмюра исследованных металлопорфиринов, а также микрофотографии Брюстера соответствующих ленгмюровских слоев. Изменение координационного иона металла в порфиринах приводит к значительным различиям, наблюдаемым на изотермах Ленгмюра. Для каждого металлопорфирина были подобраны условия изготовления наиболее устойчивых и однородных ленгмюровских слоев (концентрация раствора, скорость сжатия барьеров) и их последующего переноса на подложку (поверхностное давление переноса). Детальное описание методики приведено в **Разделе 2.2.3**.

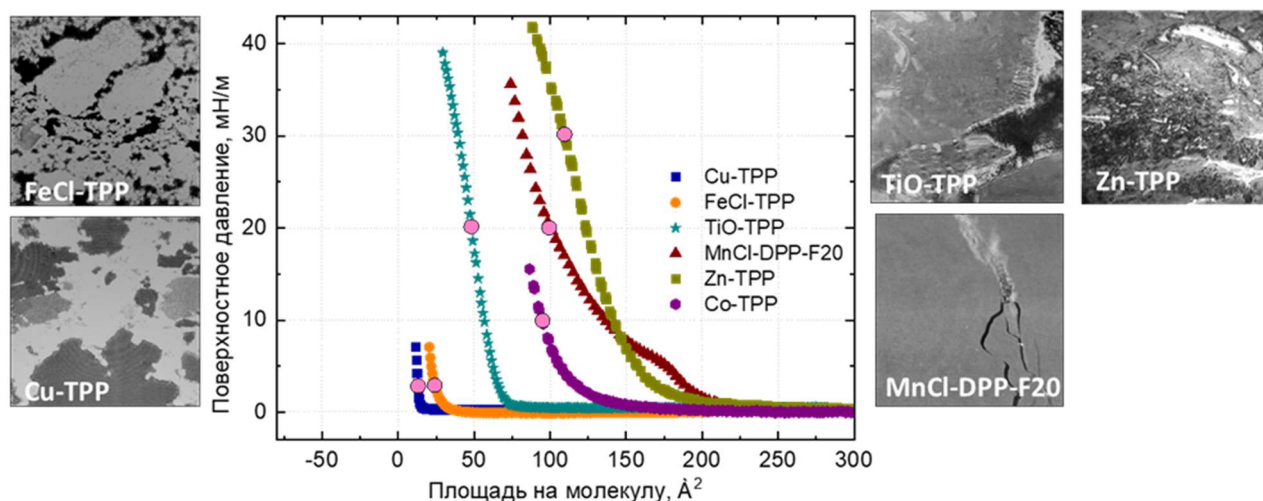


Рисунок 52 - Типичные изотермы Ленгмюра изученных металлопорфиринов и микрофотографии Брюстера соответствующих ленгмюровских слоев, снятые при поверхностных давлениях переноса слоя на твердую подложку. Розовые маркеры на изотермах соответствуют давлениям переноса слоя и представленным микрофотографиям Брюстера.

Было обнаружено, что стабильные однородные ленгмюровские слои образуют MnCl-, Zn- и TiO--содержащие порфирины (MnCl-DPP-F20, Zn-TPP и TiO-TPP, соответственно), а Co-, Cu- и Fe-содержащие порфирины (Co-TPP, Cu-TPP и FeCl-TPP) не образуют устойчивых слоев на поверхности воды, их пленки имеют морфологию «паутинки». Вероятно, это связано с высокой способностью Co-TPP, Cu-TPP и FeCl-TPP к спонтанной кристаллизации на поверхности воды сразу после нанесения слоя из-за отсутствия боковых заместителей и смещенного в сторону гидрофобности гидрофильно-гидрофобного баланса молекулы. Тем не менее пленки с невысокой степенью заполнения подложки также могут служить рецепторными слоями, взаимодействующими с газами-

аналитами, поэтому все сформированные ленгмюровские слои были перенесены на кремниевые подложки для установления их морфологии методом АСМ (**Рисунок 53**).

Анализ полученных данных показал, что морфология ЛШ-монослоев, перенесенных на кремниевые подложки, хорошо коррелирует с параметрами изотерм Ленгмюра. Так, ЛШ-монослои Cu-TPP и FeCl-TPP имеют выраженную паутинчатую морфологию и невысокую степень заполнения подложки, в то время как пленки на основе Zn-TPP и TiO-TPP имеют однородное поликристаллическое строение с высокой степенью заполнения подложки слоем. Монослой Co-TPP занимает промежуточное положение, занимая большой процент поверхности подложки и при этом сохраняя морфологию плотной «паутинки». На этом фоне особняком стоит пленка на основе MnCl-DPP-F20, имеющая абсолютно однородное аморфное строение и на несколько порядков большую толщину (как минимум, 30 мкм) в сравнении с тонкими пленками остальных металлопорфиринов, имеющих толщины от 5 до 20 нм.

Для первоначального исследования электрических и сенсорных свойств ОПТ были отобраны четыре металлопорфирина (**Cu-TPP**, **FeCl-TPP**, **TiO-TPP**, **MnCl-DPP**), обладающие наиболее различающейся морфологией слоя, от разреженной тонкой «паутинки» **Cu-TPP** до толстого аморфного слоя **MnCl-DPP**. Исследование электрических свойств вышеперечисленных ЛШ-слоев показало, что слои металлопорфиринов не могут быть использованы сами по себе в качестве полупроводниковых из-за отсутствия у них электрических свойств, а только в составе рецепторного слоя, поэтому в дальнейшем ЛШ-монослои перечисленных порфиринов были перенесены на кремниевые подложки с нижним затвором и нижними золотыми электродами поверх полупроводникового ЛШ-монослоя силоксанового димера **D2-Und-BTBT-Hex**.

Было обнаружено, что модификация полупроводникового слоя силоксанового димера BTBT-производного ЛШ-слоем TiO-TPP или FeCl-TPP приводит к значительному снижению электрических характеристик ОПТ, однако их можно восстановить до первоначального значения путем отжига в парах растворителя (толуола). К восстановлению потерянных свойств устройства приводит, скорее всего, перекристаллизация ЛШ-слоя порфирина во время отжига. Исследования электрических характеристик ОПТ, модифицированных другими порфиринами, показали, что эти устройства не теряют своих электрических свойств и могут использоваться без какой-либо дополнительной постобработки.

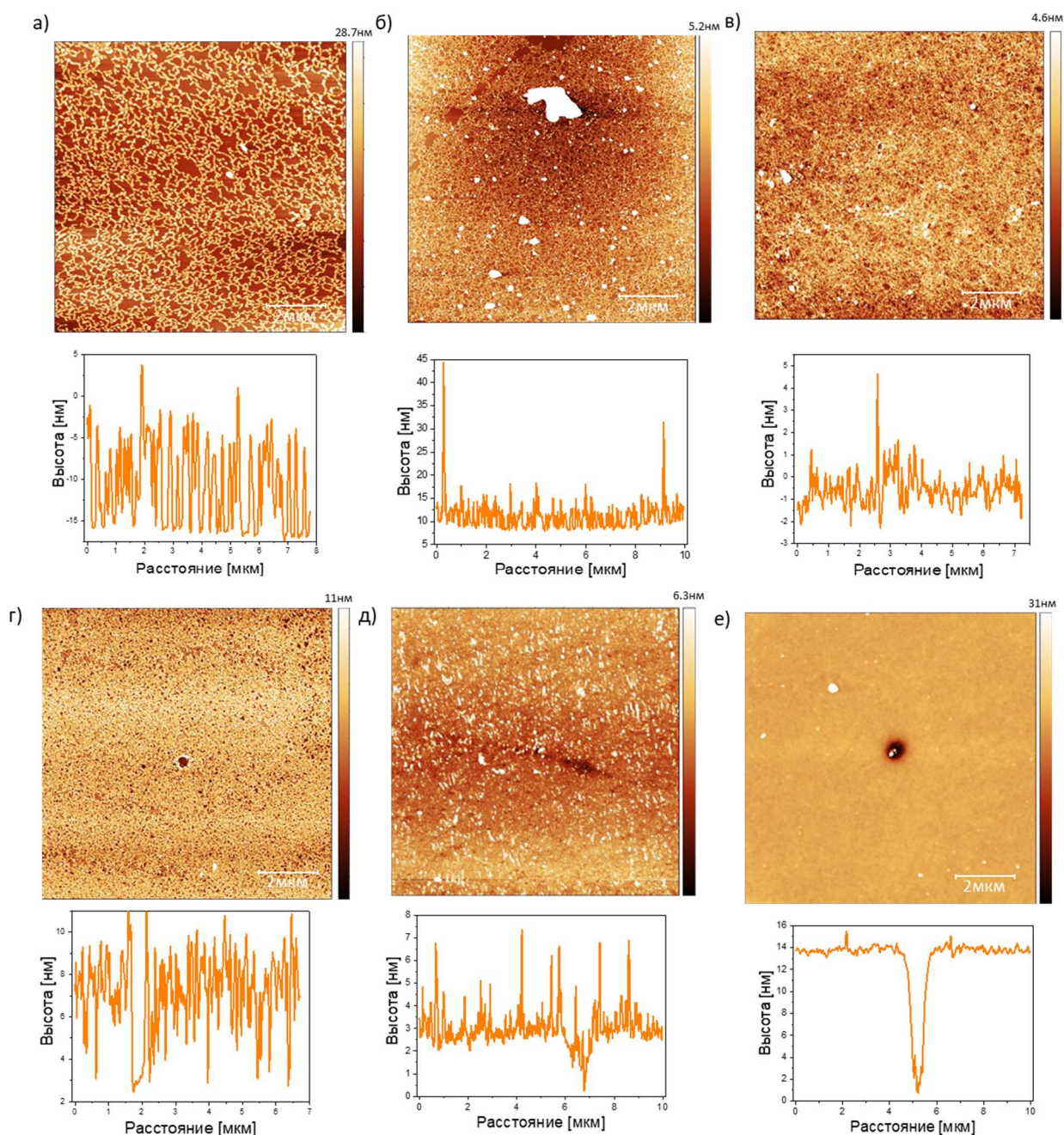


Рисунок 53 – АСМ микрофотографии ЛШ-слоев металлопорфиринов с различными координационными ионами металла на кремниевой подложке: **Cu-TPP** (а), **FeCl-TPP** (б), **Co-TPP** (в), **Zn-TPP** (г), **TiO-TPP** (д), **MnCl-DPP-F20** (е)

Таким образом, показано, что металлопорфириновые ЛШ слои могут быть перенесены поверх полупроводникового ЛШ монослоя без потери электрических и сенсорных свойств, а также стабильности ОПТ (**Рисунок 54 а**). Следует отметить, что в процессе отжига в парах растворителя изменяются не только электрические характеристики ОПТ, но и морфология порфиринового ЛШ-монослоя, что еще раз подтверждает ключевую роль морфологии в проявлении электрических свойств ОПТ (**Рисунки 54 б и 55 а-г**). Из представленных данных хорошо видно, что в процессе отжига происходит

перекристаллизация рецепторного слоя и увеличение количества доменных границ. При этом в зависимости от атома координационного металла часть порфиринов (**FeCl-TPP**, **TiO-TPP**) склонны формировать пленки, очень близкие к монослойным структурам с толщиной слоя 4,5-6 нм, а другие (**Zn-TPP**, **Cu-TPP**) пленки толщиной в несколько монослоев (до 30 нм).

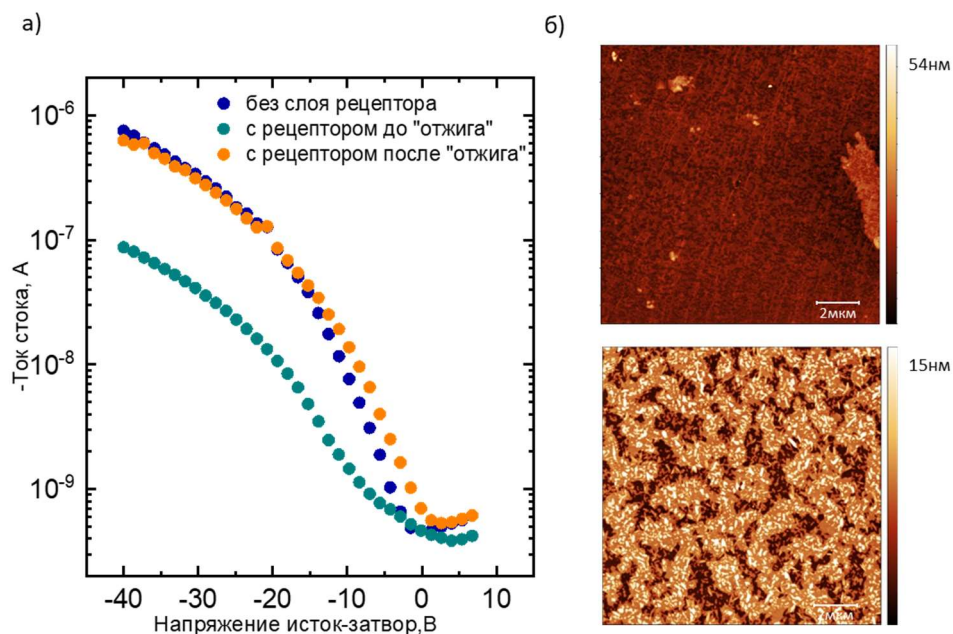


Рисунок 54 - Электрические характеристики ОПТ без рецепторного слоя и с рецепторным слоем непосредственно после переноса и с последующим отжигом в парах растворителя (а), АСМ микроизображение ЛШ-монослоя **TiO-TPP**, нанесенного поверх полупроводникового слоя **D2-Und-BTBT-Hex** до отжига (вверху) и после (внизу) (б) [126]

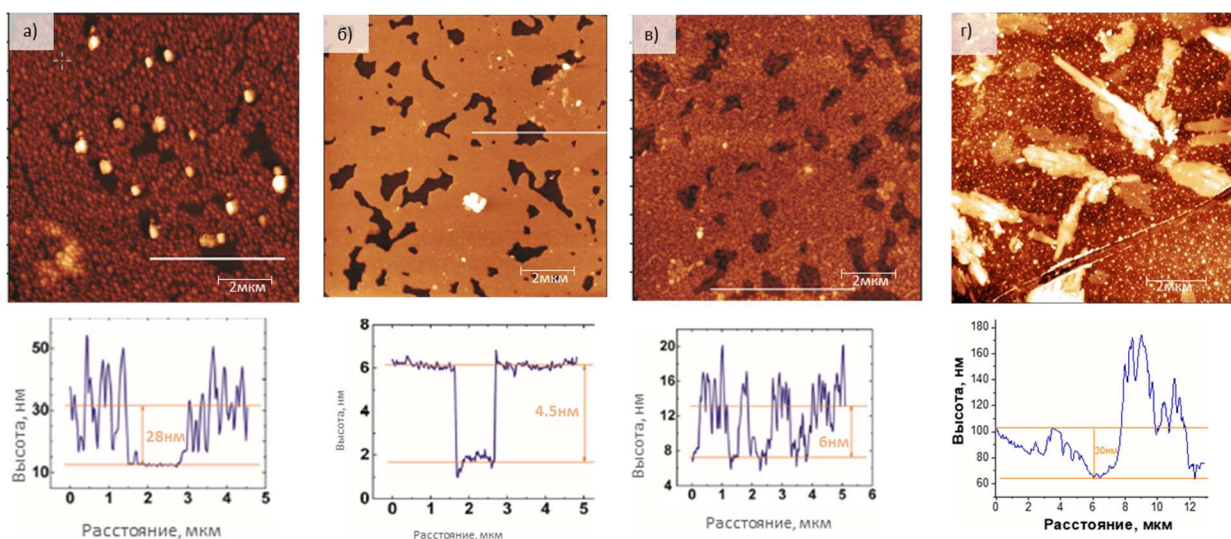


Рисунок 55 - АСМ микрофотографии ЛШ-слоев металлопорфиринов **Cu-TPP** (а), **FeCl-TPP** (б), **TiO-TPP** (в), **Zn-TPP** (г) (топология и профиль после отжига в парах толуола), нанесенных поверх полупроводникового слоя **D2-Und-BTBT-Hex**. Оранжевые линии на изображениях профиля показывают среднюю толщину слоя металлопорфирина [126]

3.3.2. Сенсорные свойства ОПТ с рецепторным слоем металлопорфиринов

Сенсорные свойства ОПТ с рецепторным слоем металлопорфиринов определяли, используя аммиак и сероводород в качестве газов-аналитов в концентрациях от 100 млрд^{-1} до 5 млн^{-1} долей в атмосфере воздуха с относительной влажностью от 0 до 60%. Как уже упоминалось, морфологию порфириновых ЛШ слоев можно разделить на две группы: тонкие (FeCl-TPP , 5 нм) однородные гладкие слои или тонкие (TiO-TPP , 6 нм) и толстые (Cu-TPP , 28 нм) поликристаллические слои с большой протяженностью доменных границ. В более ранних работах, изучая механизмы сенсорного отклика ОПТ, не содержащих рецепторного слоя, мы предположили, что при детектировании сероводорода молекулы газа сорбируются только на междоменных границах или на дефектах слоя [135]. Сравнение сенсорных свойств ОПТ с рецепторными слоями различной морфологии позволяет улучшить понимание механизма сенсорного отклика датчиков на основе ОПТ. Оценка сенсорных свойств ОПТ, модифицированных рецепторными слоями металлопорфиринов, показала, что для изготовления газовых сенсоров подходят только те металлопорфирины, которые образуют пленки с большим количеством доменных границ. Перенос наиболее однородного и гладкого толстого рецепторного слоя на основе MnCl-TPP приводил к полной потере сенсорных свойств по отношению и к аммиаку, и к сероводороду. Обнаружено также, что дополнительный рецепторный слой служит в т.ч. защитным (ламинирующим) слоем для слоя полупроводника, что позволяет измерять сенсорные свойства ОПТ в атмосфере с высокой относительной влажностью.

Было обнаружено, что в сухом воздухе все устройства продемонстрировали время отклика от 40 до 100 сек. и одинаковое время восстановления по сравнению с ЛШ ОПТ без рецепторного слоя. Значения предела детектирования (ПД, LOD) могут достигать 150 млрд^{-1} для обоих газов, если использовать TiO-TPP в качестве рецепторного слоя (**Рисунок 56**).

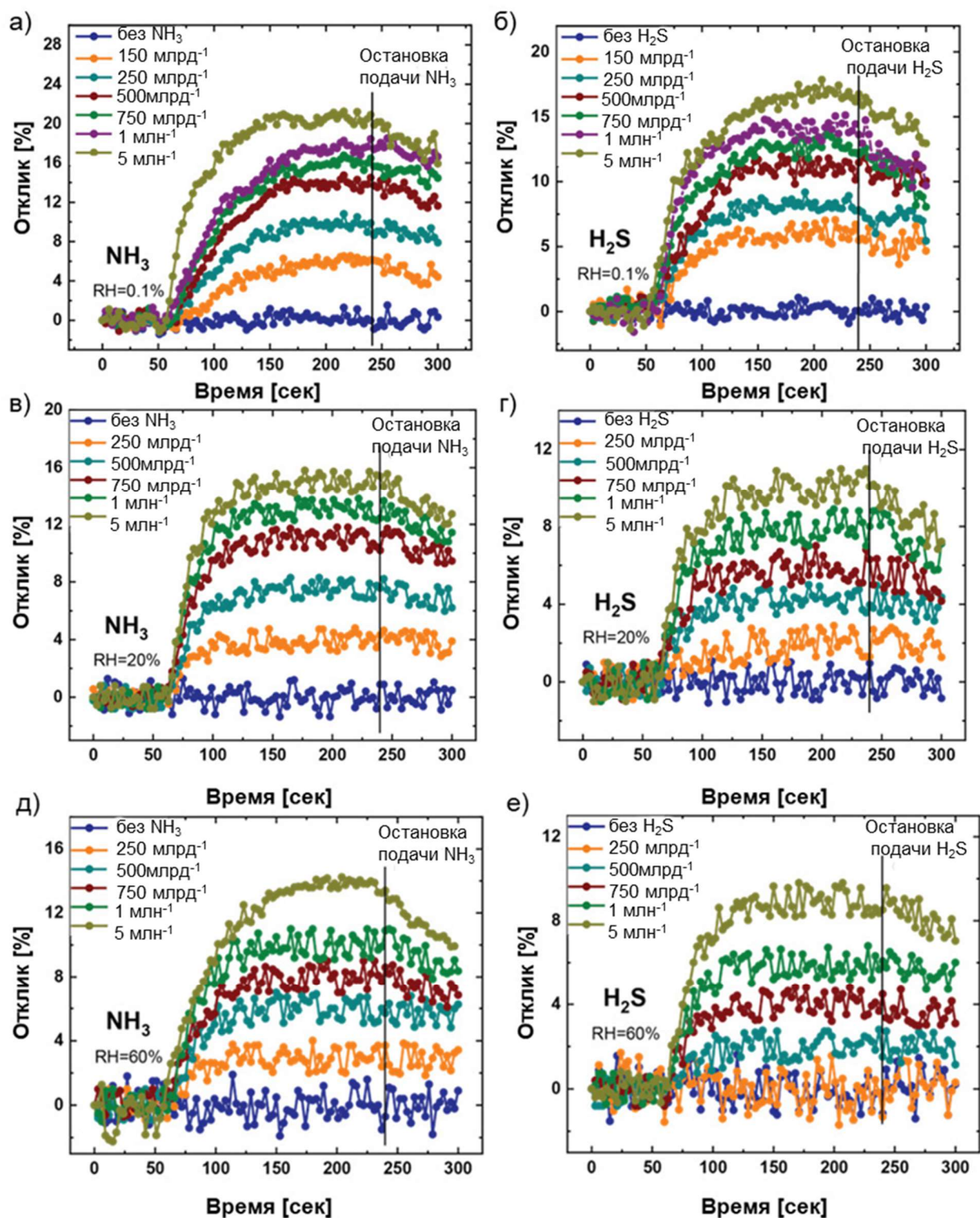


Рисунок 56 - Динамический отклик ЛШ ОПТ, модифицированных рецепторным слоем TiO-TPR на различные концентрации (а, в, д) аммиака и (б, г, е) сероводорода в воздухе с относительной влажностью 0% (а, б), 20 % (в, г), 60% (д, е). Измерения проводили при комнатной температуре [126].

Сравнивая чувствительность и значения ПД, можно сделать вывод, что ЛШ ОПТ, модифицированные тонким гладким слоем FeCl-TPR, продемонстрировали более низкую

чувствительность и более высокое значение ПД, чем остальные устройства. В то же время ЛШ ОПТ, покрытые рецепторными слоями TiO-TPP или Cu-TPP, продемонстрировали повышение чувствительности относительно ОПТ, не содержащего рецепторного слоя. Принимая во внимание, что все ионы металлов в используемых порфиринах способны взаимодействовать с аммиаком и сероводородом, но только слой FeCl-TPP имеет однородную гладкую морфологию без видимых доменных границ (**Рисунок 55**), можно предположить, что доменная структура рецепторного слоя должна иметь решающее значение для обеспечения высокой чувствительности сенсора.

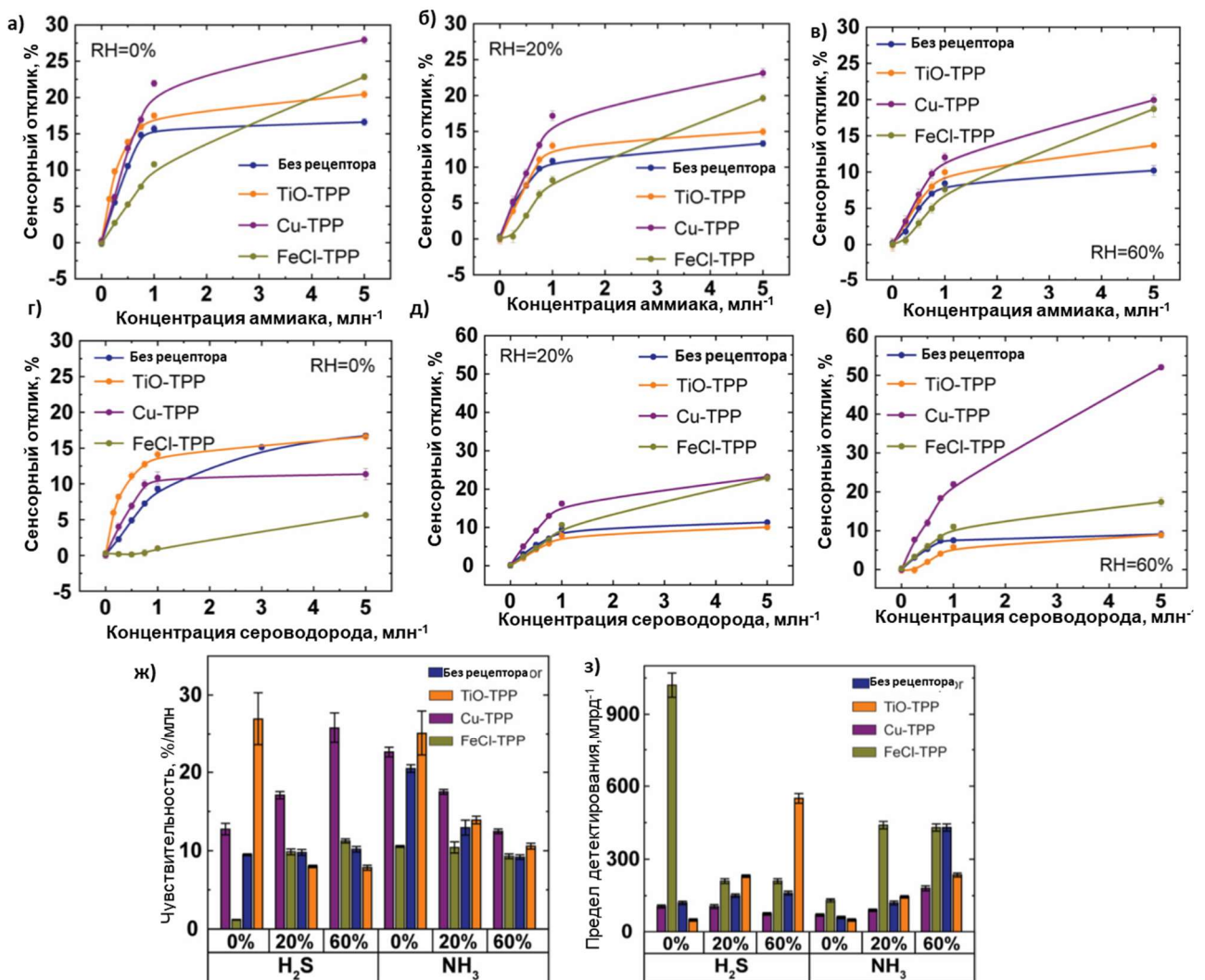


Рисунок 57 - Зависимость отклика ЛШ ОПТ с разными рецепторными слоями от концентрации аммиака (а, б, в) и сероводорода (г, д, е) в воздушной атмосфере в сухом воздухе (а, г) при относительной влажности (RH) 20 % (б, д) и 60 % (в, е).

Чувствительность (ж) и предел детектирования (ПД, LOD) (з), оцененные для ЛШ ОПТ с рецепторным слоем и без него к аммиаку и сероводороду при различной влажности воздуха [126].

Для того, чтобы определить влияние влажности на сенсорные свойства ОПТ, аналогичные вышеописанным измерения были проведены в атмосфере с умеренной (20 %) и достаточно высокой (60 %) влажностью. На **Рисунке 57** представлена зависимость сенсорного отклика ОПТ от концентрации токсичных газов в атмосфере с относительной влажностью 20 и 60 %, а также зависимость чувствительности и значений ПД от рецепторного слоя и влажности воздуха. Наилучшие значения ПД при влажности воздуха 60 % достигались для устройств с рецепторным слоем Cu-TPP и составили 70 млрд⁻¹ для H₂S и до 180 млрд⁻¹ для NH₃. Следует отметить, что время отклика оказалось примерно одинаковым для сухого и влажного воздуха, однако время восстановления к первоначальным характеристикам после помещения сенсора в атмосферу, не содержащую токсичного газа, увеличилось до 30 и 60 мин при относительной влажности 20 % и 60 %, соответственно. Таким образом, время восстановления в большей степени определяется влажностью воздуха, а не используемым рецепторным слоем или концентрацией аналита, что, вероятно, связано с конкурентной газу-аналиту сорбцией воды на рецепторный слой сенсора и необходимостью ее десорбции после выноса устройства в чистый сухой воздух.

Таким образом, сенсорные свойства (чувствительность и предел детектирования) ОПТ с рецепторным слоем в широком диапазоне влажности в большей степени определяются морфологией рецепторного слоя, а отклик устройства можно настраивать за счет правильного подбора химической структуры рецептора. Как в сухом воздухе, так и на каждом уровне влажности имеются датчики с разной перекрестной селективностью к аммиаку и сероводороду, поэтому сочетание сенсоров с разными рецепторными слоями может быть использовано для различения этих двух газов в широком диапазоне влажности. Разработанный подход открывает путь к созданию электронного носа на основе ЛШ ОПТ с рецепторными слоями.

3.3.3. Электронный нос

Анализ литературы показал, что для лучшей различающей способности отклики сенсоров, входящих в состав «электронного носа», на целевые аналиты должны быть минимально скоррелированы между собой [127]. Анализ корреляций между сенсорными откликами ОПТ с рецепторными слоями на основе различных металлопорфиринов был проведен в лаборатории молекулярных сенсорных технологий и устройств ИСПМ РАН Д.С. Анисимовым. На основании полученных результатов были выбраны металлопорфирины, подходящие для создания сенсорной части «электронного носа»: TiO-TPP, Cu-TPP и Zn-TPP.

Для создания массива полу-селективных сенсоров на одной подложке, содержащей 20 единичных ОПТ (в 4 ряда по 5 штук в ряду), подложка была частично модифицирована последовательным осаждением трех дополнительных рецепторных ЛБ слоев металлопорфиринов поверх полупроводникового слоя, как описано в **разделе 2.2.3**, тем самым разделив субстрат на 4 группы сенсоров (**Рисунок 58 а-г**): 3 группы ОПТ с разными рецепторными слоями (оранжевые (**TiO-TPP**), синие (**Cu-TPP**) и фиолетовые (**Zn-TPP**) области) и группа немодифицированных ОПТ без рецепторного слоя (зеленая область (**D2-Und-BTBT-Hex**)) (**Рисунок 59**). Все выбранные для создания рецепторных слоев металлопорфирины обладали поликристаллической однородной либо паутинообразной морфологией поверхности, обеспечивающей множество участков сорбции определяемых газов, а также малой толщиной рецепторного слоя, что в совокупности должно было обеспечить высокую сенсорную чувствительность и низкие ПД. Следует отметить, что выбор конкретных рецепторов для сенсорной части «электронного носа» не ограничивается только упомянутыми тремя металлопорфиринами, а может варьироваться в широких пределах в зависимости от газов-аналитов и других особенностей применения, поскольку разработанная методика создания мультирецепторного сенсора универсальна и может быть применена не только для широкого спектра металлопорфиринов, но и для ряда фталоцианинов и др. рецепторных молекул, способных образовывать ленгмюровские слои на поверхности воды.

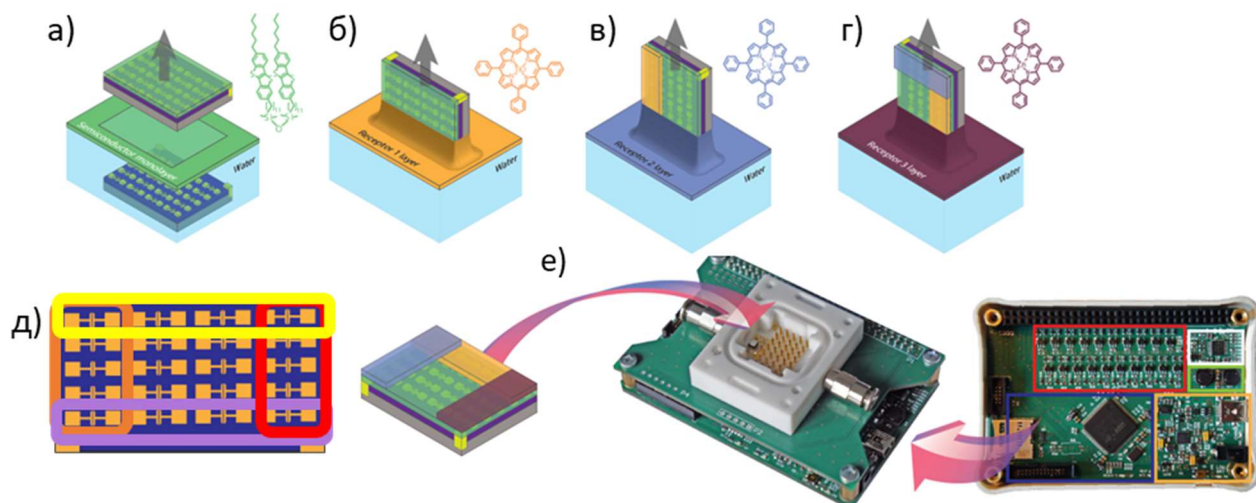


Рисунок 58 – Схематическое изображение процесса последовательного переноса Ленгмюровских слоев: (а) полупроводника и (б-г) порфиринов для изготовления массива полу-селективных датчиков на одной подложке с 20-ю ОПТ пикселями. Схематическое изображение подложки с перенесенными слоями порфиринов (д). Окончательная сборка полностью интегрированного электронного носа на основе ОПТ (е) [128].

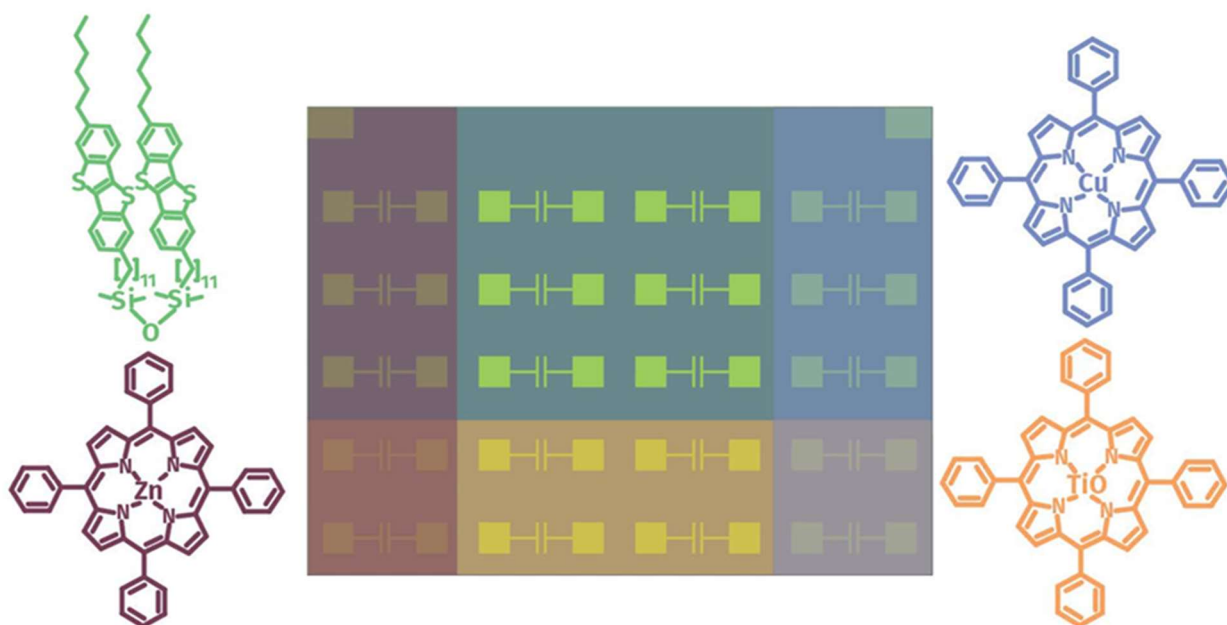


Рисунок 59 – Массив из четырех типов полуселективных сенсоров на одной подложке, содержащей 20 единичных ОПТ [128].

Сформированный массив ОПТ-сенсоров был интегрирован в специально сконструированную в лаборатории сенсорную ячейку, позволяющую одновременно снимать массив откликов всех пяти типов полу-селективных сенсоров (**Рисунок 58 е**). В совокупности с разработанным в лаборатории молекулярных сенсорных технологий и устройств алгоритмом обработки полученного массива данных изготовленное устройство представляет собой реализованную концепцию портативного «электронного носа». Была продемонстрирована возможность его применения для различения и определения концентраций по меньшей мере четырех опасных газов: (NH_3 , H_2S , EtSH , NO_2) в сверхнизких концентрациях от 100 млрд^{-1} долей при относительной влажности воздуха до 95% (**Рисунок 60 а**), а также для различения ряда белковых продуктов питания (свинины, курицы, рыбы и молока) и выявления их порчи на ранних стадиях на примере курицы (**Рисунок 60 б**).

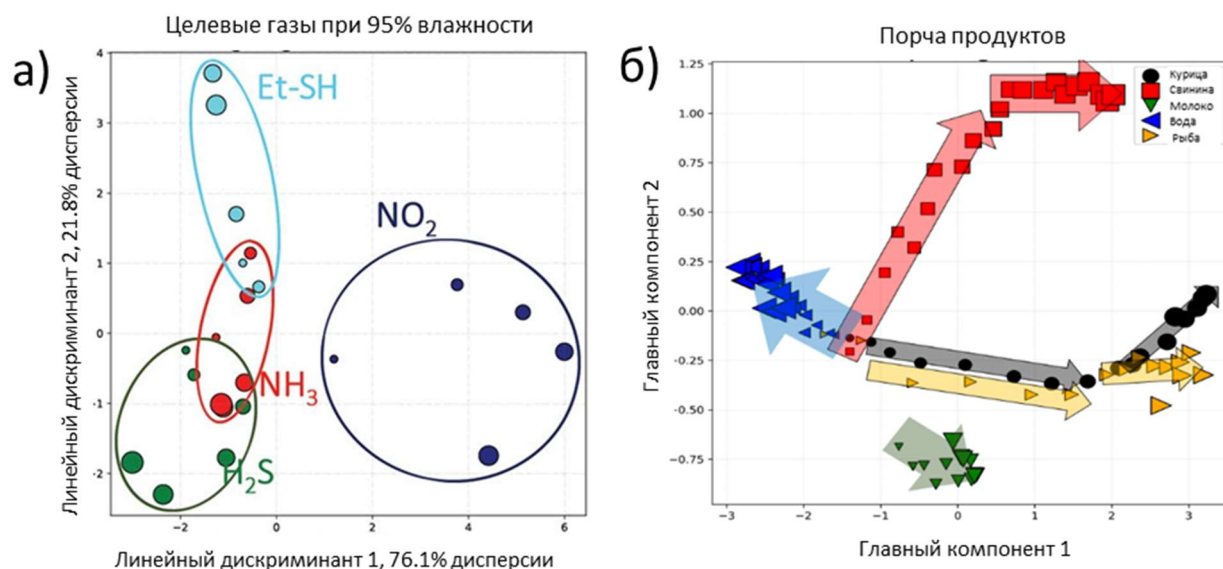


Рисунок 60 – Диаграммы различения токсичных газов (а) и порчи белковых продуктов (б), рассчитанные с использованием метода линейных дискриминант (LDA), где точками обозначены концентрации определяемых газов от 100 млрд^{-1} до $1,5 \text{ млн}^{-1}$ долей, а размер точки коррелирует с увеличением концентрации (а) или главных компонент (PCA), где стрелками обозначены измерения с течением времени, а размер точки коррелирует с увеличением временного интервала от начала измерений (б) [128].

На **Рисунке 60 а** приведена диаграмма различения токсичных газов, рассчитанная с использованием метода линейных дискриминант (LDA) для серии измерений, проведенных в атмосфере воздуха при относительной влажности 95%. Видно, что примененный метод анализа позволяет хорошо различить этилмеркаптан, сероводород и диоксид азота, в то время как отклик на аммиак в зависимости от его концентрации может перекрываться с откликом либо на сероводород, либо на этилмеркаптан. Тем не менее, можно утверждать, что представленный электронный нос с надлежащим алгоритмом распознавания образов подходит для обнаружения и различения диоксида азота, аммиака и тиолов при относительной влажности 95% хотя и с некоторыми затруднениями.

Для демонстрации возможностей практического применения разработанного «электронного носа» в бытовых целях были проведены измерения, связанные с определением ранней порчи белковых пищевых продуктов. Для исследования процесса порчи продукта его кусок помещали в герметичный контейнер, а «электронный нос» соединяли с контейнером через короткие трубки из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и мембранный микронасос для создания потока воздуха. Эксперименты проводили при комнатной температуре, чтобы ускорить процесс порчи. Каждый эксперимент заключался в том, что в контейнер помещали 50 г свежего пищевого продукта (например, курицы) и

выдерживали контейнер при комнатной температуре (+25 °C) в течение 25 ч, снимая отклик массива сенсоров каждые 30 минут. В расчет принимали только отклики, измеренные после стабилизации уровня относительной влажности в контейнере, поскольку ОПТ сенсоры чувствительны к ее изменению. После стабилизации влажности дальнейшие изменения отклика массива сенсоров могут быть связаны только с выделением газов, связанным с порчей продукта.

Для визуализации измерений на двумерной диаграмме использовали метод главных компонент; на **Рисунке 60 б** приведена диаграмма различия порчи курицы, свинины, молока и рыбы, а также сигнал воды в качестве эталонного. На диаграмме стрелками обозначены изменения отклика с течением времени, а размер символа внутри соответствующей стрелки коррелирует с увеличением временного интервала от начала измерений. Из представленных данных можно увидеть, что порча разных продуктов развивается в разных направлениях, т.е. выделение тех или иных газов зависит от типа продукта, что позволяет дифференцировать их профили порчи с помощью измерений, проведенных при помощи «электронного носа» на основе массива ОПТ-сенсоров с обработкой откликов при помощи метода главных компонент.

После окончания измерений контейнер отсоединяли от электронного носа и с помощью микронасоса продували измерительную ячейку чистым сухим воздухом. Это приводило к восстановлению откликов сенсорного массива до их первоначальных значений, что подтверждает возможность многократного использования устройства.

Для подтверждения достоверности проведенных измерений проводили перекрестную проверку результатов, полученных в эксперименте с электронным носом, путем качественного определения свежести образца курицы с использованием стандартного бактериологического метода. Колониеобразующие единицы (КОЕ) на грамм подсчитывали четырежды через 0, 5, 10 и 24 ч хранения, готовя образцы как это описано в **Разделе 2.5**. В каждый из обозначенных периодов времени делали отбор образца мяса в количестве 5 г от куска весом в 50 г, загруженного в аналогичный вышеописанному контейнер и хранившегося при аналогичных условиях. Фотографии чашек Петри с колониями бактерий, выросших на образцах через указанные промежутки времени, приведены на **Рисунке 61 а-г**. Подсчет колоний проводили с помощью программы ImageJ, полученные значения были нормализованы к относительным КОЕ на грамм.

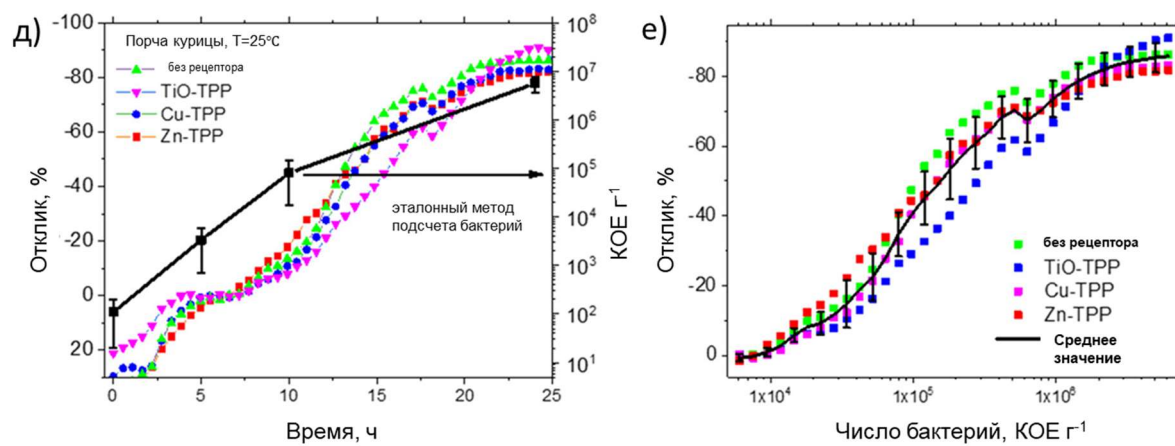
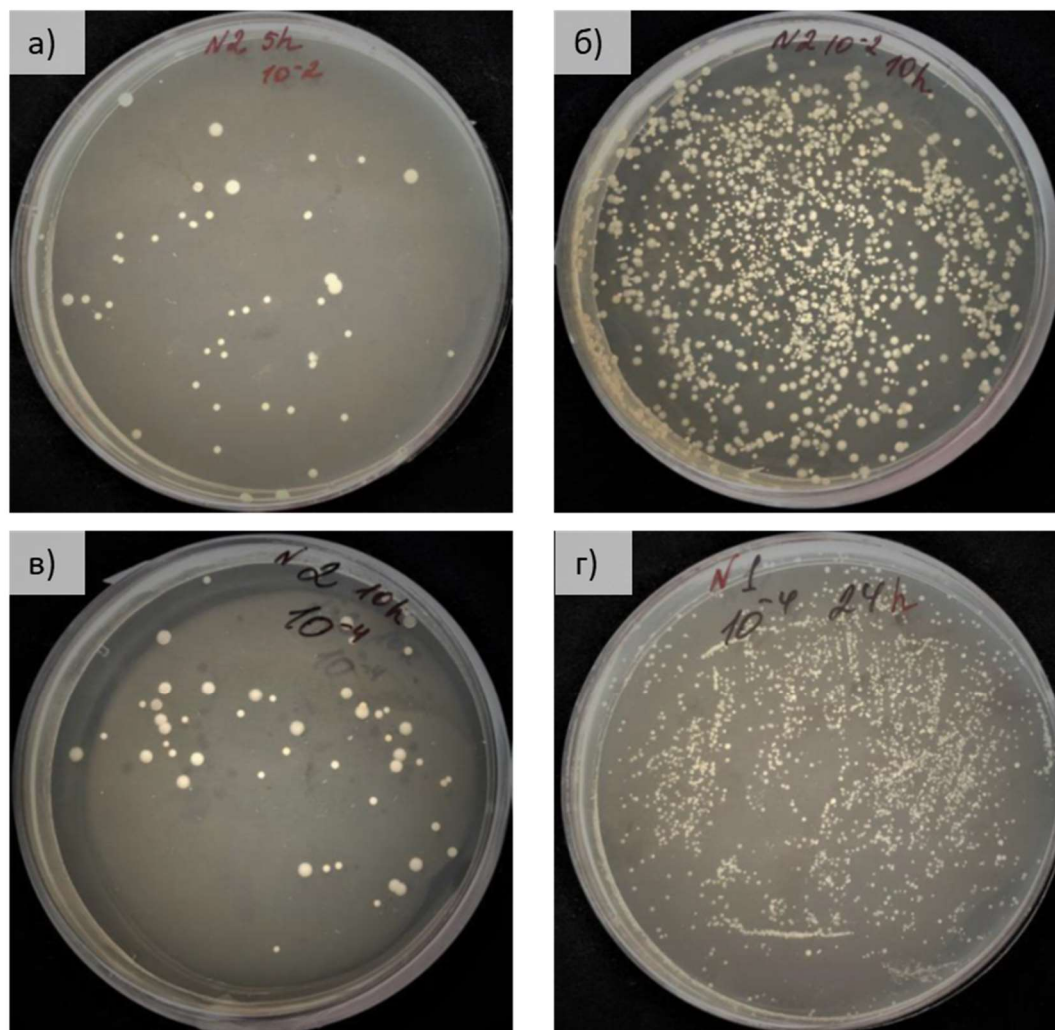


Рисунок 61 - Чашки Петри с агаром и экстрактами куриного филе (а-г), разбавленными до концентрации 10^{-2} (а, б) и 10^{-4} (в, г), отобранными через 5(а), 10(б, в) и 24 (г) часа хранения при 25°C ; зависимость сенсорного отклика (четыре сенсорные группы с разными рецепторными слоями) от времени (д) и степени (е) порчи курицы, определенной методом подсчета колониеобразующих единиц (КОЕ) (показаны черной линией и связаны с правой осью на графике д) [129].

Анализ полученных данных показал, что, начиная со значений ниже 10 КОЕ г^{-1} , подтверждающих исходную свежесть курицы, относительное число КОЕ достигало 10^4 КОЕ г^{-1} на 5-й час хранения, увеличиваясь до 10^7 КОЕ г^{-1} на 24-й час. Критический порог концентрации бактерий, после которого потребление продуктов питания не считается безопасным, оценивается как $10^7\text{--}10^9 \text{ КОЕ г}^{-1}$ для большинства видов продуктов питания [130]. На **Рисунке 61д и 62** приведены зависимости сенсорного отклика «электронного носа» и относительного числа КОЕ от времени хранения курицы, соответственно. Представленные данные подтверждают, что устройство может обнаруживать порчу куриного мяса при уровне количества бактерий $4 \times 10^4 \text{ КОЕ г}^{-1}$, что на 3–5 порядков превышает пороговые значения его безопасного употребления в пищу.

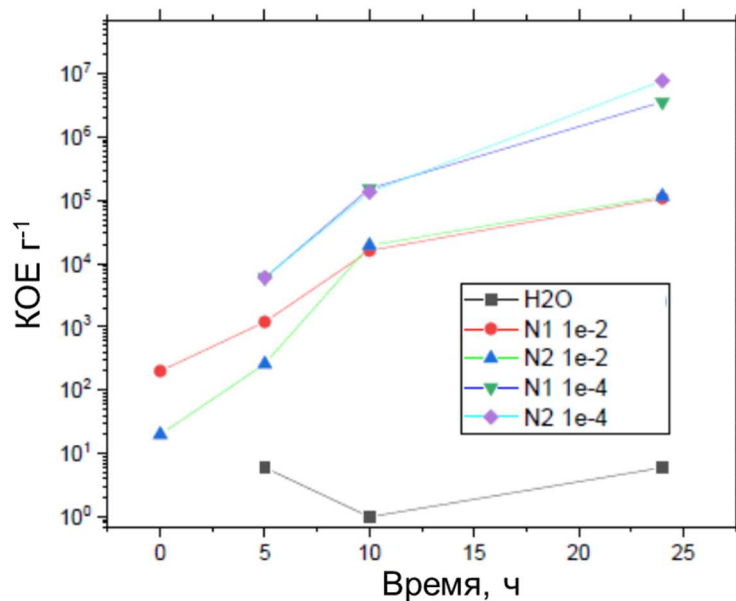


Рисунок 62 - Измерения КОЕ для 4 образцов, полученных из одного куска 50 г курица в разных разведениях: 10^{-2} и 10^{-4} [129].

Таким образом, изготовленный «электронный нос» может быть использован в практических целях для обнаружения ранней порчи мяса задолго до того, как его употребление станет небезопасным. «Электронный нос» позволит заранее предупредить пользователя о необходимости переработать портящееся мясо и избежать образования ненужных пищевых отходов.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что благодаря компактному строению и высокой энергоэффективности устройства наряду со стабильностью, технологичностью изготовления, большим временем жизни и возможностью многократного использования входящих в его состав газовых сенсоров, представленный электронный нос имеет высокие шансы быть внедренным для практического использования.

3.4. Разработка подходов к печати полимерных сенсорных устройств

Четвертый раздел диссертации посвящен разработке печатных полимерных устройств (ППУ) для использования в качестве основы дешевых одноразовых газовых сенсоров, широко востребованных в ряде областей, например, в медицинской диагностике. Основная задача раздела заключалась в применении успешного опыта, полученного при создании газовых ОПТ-сенсоров на кремниевых подложках, к печатным технологиям и созданию с их помощью сенсорных устройств на полимерных подложках. Результаты данного раздела опубликованы в работе:

В.П. Чекусова, А.А. Труль, Е.В. Агина, С.А. Пономаренко «Универсальный подход к изготовлению структурированного полимерного субстрата для создания печатного полимерного газового сенсора на основе полевого транзистора» // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. - № 6. - С. 1290-1299.

3.4.1. Разработка и изготовление структурированного полимерного субстрата

Для решения поставленной задачи в первую очередь требовалось разработать универсальный подход к изготовлению структурированного полимерного субстрата исключительно печатными методами, без использования фотолитографии и напыления, для создания на его основе печатного полимерного полевого транзистора (ПППТ), подходящего для использования в качестве газового/жидкостного сенсора. В основе печатного ПППТ лежит архитектура описанных в предыдущих разделах данной работы газовых ОПТ-сенсоров на кремниевых подложках с последовательно нанесенными на подложку при помощи аддитивных методов функциональными слоями: самоорганизующимся интерфейсным слоем, нижним затвором, диэлектрическим слоем и проводящими контактами (**Рисунок 63**). Выбор такой архитектуры обусловлен необходимостью прямого контакта анализируемой среды (газа либо жидкости) с активным слоем полупроводника при использовании ПППТ в качестве сенсорного элемента.



Рисунок 63 - Схематическое изображение выбранной архитектуры структурированного полимерного субстрата [131].

В качестве аддитивных методов нанесения функциональных слоев использовали трафаретную печать, метод дозирующего лезвия и струйную 2D печать, подробно описанные в **Разделе 2.3.1**. С их помощью был изготовлен ряд устройств с заданной архитектурой. В качестве подложек были выбраны проводящие стеклянные субстраты с ИТО (Indium Tin Oxide conductive glass – проводящее стекло с оксидом индия и олова), непроводящее стекло и полиэтиленнафталат (ПЭН) толщиной 150 мкм. Полимерная и стеклянная подложки в отличие от стекла с ИТО и кремниевой пластиной не могут служить электродом затвора, поэтому первая стадия изготовления ПППТ заключается в нанесении на полимерную или стеклянную непроводящую подложки проводящего затвора на основе серебряных наночернил и обеспечения адгезии напечатанного затвора к подложке.

Для обеспечения достаточной адгезии серебряных наночернил к стеклянной подложке ее поверхность модифицировали, формируя на ней интерфейсный самоорганизующийся слой на основе АПТС из газовой фазы или на основе олигомерного о-АПТС методом вращающейся подложки по методике, описанной в [121]. Было обнаружено, что как нанесенные из газовой фазы, так и полученные методом вращающейся подложки интерфейсные слои обеспечивают достаточную адгезию серебряных чернил к стеклянной подложке, однако при последующей печати диэлектрического слоя содержащийся в растворе толуол частично растворяет слой на основе о-АПТС, что затрудняет его использование в качестве интерфейсного (**Рисунок 64 а, б**). В то же время интерфейсный слой на основе АПТС имеет достаточную степень сшивки, чтобы сохранять свою морфологию при печати, поэтому в дальнейшем использовали именно его (**Рисунок 64 в**).

В качестве проводящих чернил использовали серебряные наночернила, описанные в **разделе 2.1**. Их выбор был обусловлен хорошей печатаемостью на полимерных подложках, позволяющей создавать гибкие и/или растяжимые электроды, как это описано в работе [62]. Серебряные электроды сток-исток и затвор печатали двумя способами: трафаретной (ТП) и струйной (СП) печатью. Электроды на основе серебряной пасты печатали через трафаретную сетку, находящуюся в контакте с подложкой и ракелем, отвечающим за распределение чернил и заполнение сетки. Пасту продавливали через шаблон, заданный сеткой, на подложку при помощи ракеля. Жидкие серебряные чернила печатали методом СП на струйном 2D принтере, подробное описание методик печати приведено в **Разделе 2.3**). Микроизображения поверхности напечатанных контактов по данным АСМ и поляризационно-оптической микроскопии приведена на **Рисунке 65**

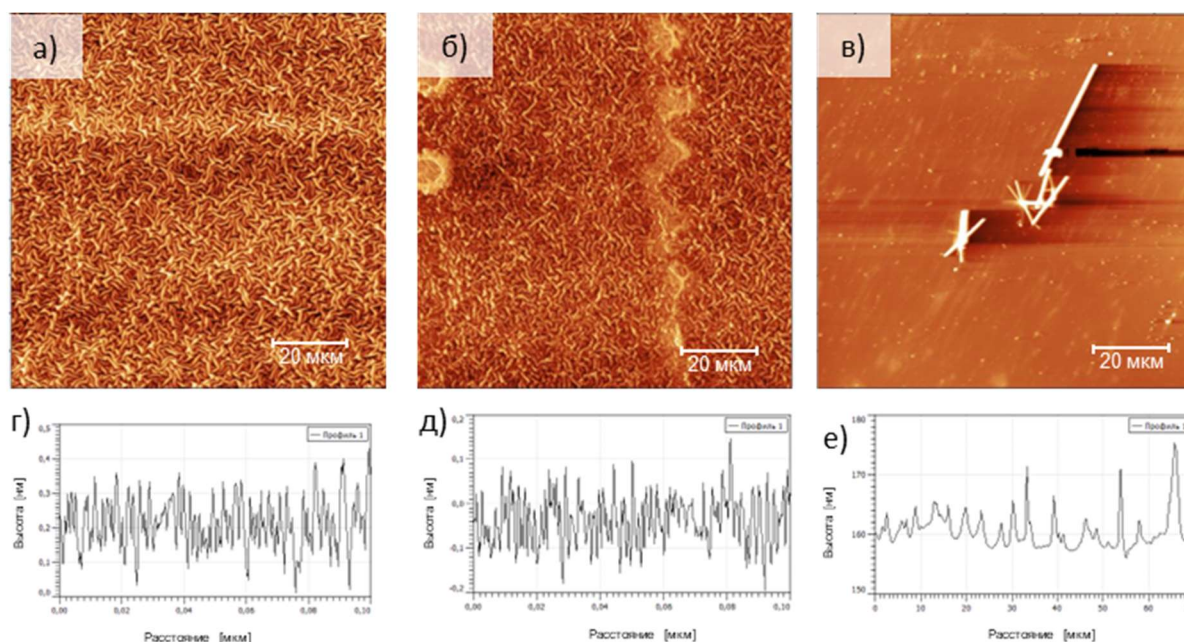


Рисунок 64 -- АСМ микрофотографии (топология и профиль) интерфейсного самоорганизующегося слоя на основе о-АПТС на стеклянной подложке, нанесенного МВП до (а, г) и после взаимодействия с толуолом (б, д); АПТС на стеклянной подложке, нанесенного из газовой фазы (в, е) [131].

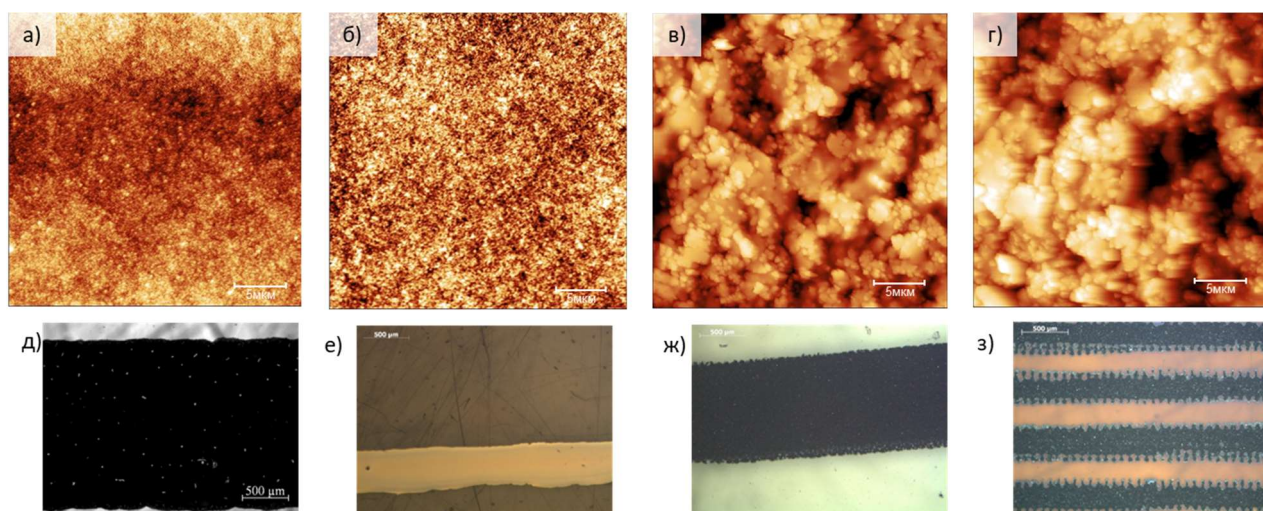


Рисунок 65 – АСМ (а-г) и ПОМ (д-з) микрофотографии (топология) поверхности напечатанных серебряных контактов, нанесенных различными методами: СП (а, б) и ТП (в, г) на стекле (а, в) и на ПЭН (б, г).

Следует отметить, что напечатанные электроды требовали термического отжига в вакуумной печи при температуре 150°C в течение 90 минут для обеспечения хорошей спекаемости наночастиц серебра. Отметим, что отжиг при более низких температурах или в отсутствии вакуума не обеспечивает достаточной стабильности проводящего слоя. Это приводит к порче контактов при последующем аддитивном нанесении слоя диэлектрика:

диэлектрик смешивается с частицами серебра, что приводит к закороченным электродам при подаче напряжения.

Проводящие свойства напечатанных слоев серебра измеряли, чтобы достоверно определить, что изготовленные контакты являются омическими. Для оценки достигнутой проводимости электродов измеряли вольт-амперные характеристики (ВАХ) напечатанных структур **Раздел 2.4.2**. Все образцы продемонстрировали классические резистивные ВАХ (**Рисунок 66 а**), а их полные и поверхностные (sheet resistance – удельная величина, которую обычно используют для сравнения проводимости тонких пленок) сопротивления приведены в **Таблице 4**.

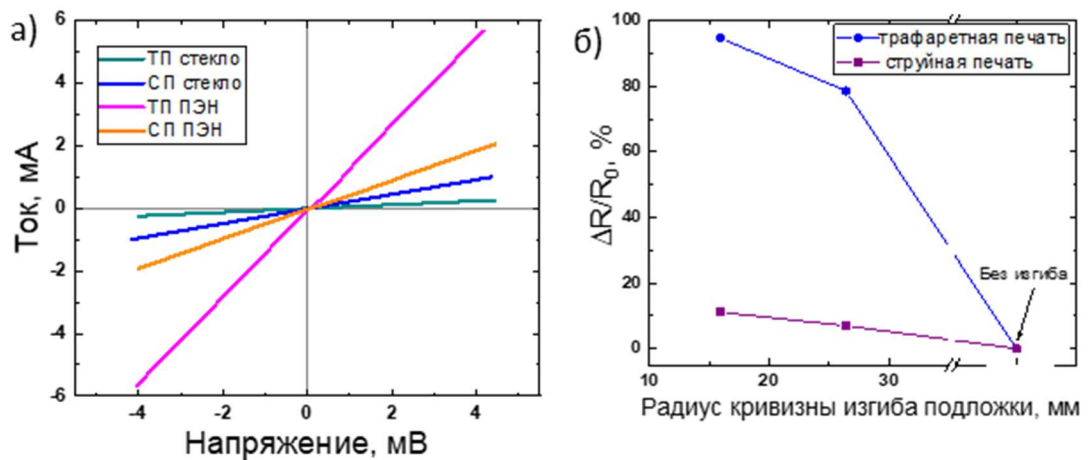


Рисунок 66 - ВАХ проводящих серебряных слоев, напечатанных на стекле и ПЭН методами СП и ТП (а). Зависимость относительного изменения поверхностного сопротивления от величины изгиба ПЭН подложки (б) [131].

Из приведенных данных видно, что все напечатанные структуры демонстрируют достаточно низкие сопротивления (R), причем большей проводимостью обладают структуры на полимерных подложках: поверхностные сопротивления (R_s) электродов, напечатанных ТП на ПЭН в 7 раз меньше, чем на стекле, а напечатанных СП на ПЭН в 3 раза меньше, чем на стекле. При этом поверхностная проводимость электродов, полученных на ПЭН, в отличие от электродов, напечатанных на стекле, практически не зависит от метода печати. Отметим, что структуры, сформированные методом струйной печати, демонстрируют лучшую стабильность на изгиб, показывая на порядок меньшее увеличение сопротивления при уменьшении радиуса кривизны до 16 мм **Рисунок 66б**. Такое поведение, вероятно, можно объяснить более мелкозернистой морфологией структур, нанесенных методом СП, по отношению к структурам, нанесенным методом ТП, что приводит как к их лучшей проводимости на стекле, так и к большей стабильности на изгиб на ПЭН.

Таблица 4 – Полные и поверхностные сопротивления напечатанных проводящих структур [131].

Образец	R, Ом	R _s , Ом/□
СП, стекло	4.3	1.5
СП, ПЭН	2.1	0.5
ТП, стекло	16.7	4.6
ТП, ПЭН	0.7	0.7

Диэлектрический полимерный слой наносили на подложки методом дозирующего лезвия как способом, совместимым с рулонными технологиями печати, его детальное описание приведено в **Разделе 2.3.1.**). Для изготовления слоя подбирали оптимальные условия нанесения диэлектрика, последовательно изменяя скорость движения лезвия, высоту зазора между лезвием и субстратом, температуру нагрева стола. Состав чернил (тип полимера, растворитель и концентрацию полимера в растворе) также оптимизировали с учетом перспективы его дальнейшего использования в струйной печати.

Оптимизацию технологии печати диэлектрического слоя проводили на проводящих стеклянных подложках с ИТО затвором. Использование таких подложек не требует дополнительного нанесения нижнего серебряного электрода затвора, что ускоряет процесс оптимизации. В качестве полимерного диэлектрика был выбран полистирол (ПС). Выбор данного полимера обусловлен тем, что ПС является часто применяемым в органической электронике диэлектриком, который, как было показано в **Разделе 3.2**, хорошо подходит для использования в составе газовых сенсоров благодаря своей гидрофобности, что обеспечивает устойчивость сенсора к парам воды, и наименьшей среди других используемых диэлектриков полярности, что снижает коэффициент взаимодействия с полярными газами-аналитами и обеспечивает быстрые отклик и восстановление. Кроме того, ПС подходит для использования в растворных технологиях, совместимых с рулонными технологиями печати (roll-to-roll), в отличие от многих самоорганизующихся диэлектриков. Изготовление раствора оптимизировали таким образом, чтобы в дальнейшем иметь возможность использовать полученные чернила в том числе для СП. Наиболее близким к ПС по химической структуре растворителем является толуол, однако он относительно легко летуч даже при комнатной температуре, поэтому его использование в чистом виде для струйной печати может привести к быстрому и необратимому засорению сопел печатающей головы. Для предотвращения такого исхода и снижения летучести

чернил к растворителю добавляли высококипящий 1,2-диметилбензол (о-ксилол) в количестве 10%.

В проведенных нами экспериментах измеренное поверхностное натяжение толуола при 20°C составило 28,5 мН/м, при этом было обнаружено, что добавление 10 масс. % о-ксилола не вносит значительного вклада в изменение поверхностного натяжения растворителя, и его измеренное значение подходит к параметрам используемой печатной головы (Spectra SM-128 AA). Для достижения нужного значения кинетической вязкости чернил, обусловленной требованиями к числу Онезорге (детальное описание требований см. в **Разделе 1.3**), изменяли концентрацию раствора полимера, измеряя вязкость методом капиллярной вискозиметрии. В результате определили, что оптимальная для струйной печати концентрация ПС составляет 60 мг/мл.

Изготовленные растворы диэлектрика наносили методом ДЛ, варьируя скорость движения лезвия (5, 7, 10 мм/с) и температуру нагрева стола (30, 60, 85°C). Качество полученных диэлектрических слоев оценивали по морфологии их поверхности, определенной при помощи поляризационно-оптической и атомно-силовой микроскопии, а также интерферометрии. Анализ изменений морфологии для образцов, полученных из растворов ПС в чистом толуоле и в смесях с о-ксилолом показал, что внутри одного ряда (при одинаковых скоростях нанесения слоя и температуре стола) морфология диэлектрического слоя отличалась незначительно, поэтому дальнейшую оптимизацию проводили на наиболее перспективных для струйной печати растворах ПС в толуоле с добавлением 10% о-ксилола. Равномерный и однородный диэлектрический слой с толщиной 30-40 нм и средней шероховатостью 0,26 нм удалось получить из раствора ПС в толуоле с добавлением 10% о-ксилола при скорости движения лезвия 7 мм/с с высотой зазора 650 мкм и температурой столика 60°C (**Рисунок 67**). Следует отметить, что несмотря на близкие значения средней шероховатости для поверхностей ПЭН и стекла, слои ПС на ПЭН характеризуются большим значением волнистости, что может приводить к сильно отличающимся диэлектрическим свойствам.

Для измерения электрических характеристик диэлектрического слоя (емкости, рабочего напряжения и тока утечки) поверх него печатали проводящие контакты, как это было описано выше (**Рисунок 68**). Электрические характеристики измеряли в соответствии с методом, описанным в **Разделе 2.4.2**. Исследовали несколько типов образцов: на стекле с преднанесенными контактами из оксида титана-олова (ИТО) с верхним электродом напечатанным СП или ТП; на стекле или ПЭН с верхним и нижним электродами, напечатанными СП или ТП. Electrodes, напечатанные ТП, при нанесении на слой ПС закорачивались, по-видимому, из-за частичного растворения слоя ПС растворителем

серебряных наночернил, поэтому в дальнейшем работали только с напечатанными СП электродами.

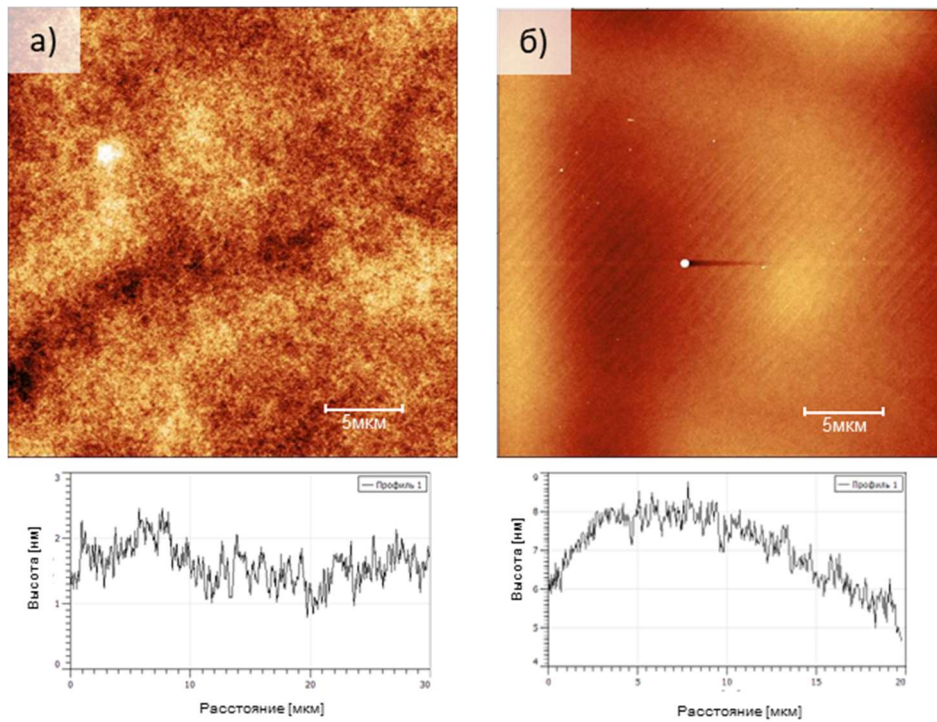


Рисунок 67- Изображения напечатанных слоев ПС диэлектрика: АСМ микрофотографии (топология и профиль) поверхности ПС на стекле (а) и на ПЭН (б) [131].

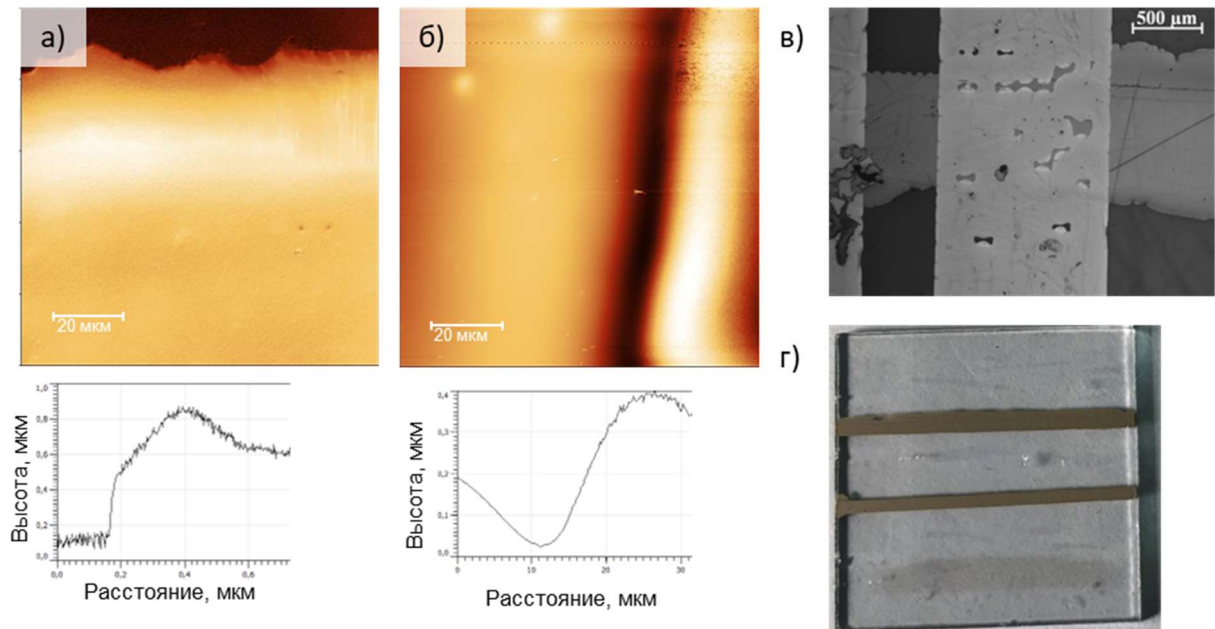


Рисунок 68 – АСМ микрофотографии границы серебряного электрода и слоя ПС для струйной печати на ПЭН (а) и на стекле (б); ПОМ микроизображение готового устройства на ПЭН с серебряными электродами, нанесенными СП (в); фотография готового устройства на стекле с ИТО с серебряными электродами, нанесенными ТП (г).

На **Рисунке 69** приведены типичные измеренные электрические характеристики напечатанных образцов: зависимости удельной емкости от частоты и напряжения, а также плотности тока утечки от приложенного напряжения. Удельная емкость на низких частотах является основной характеристикой напечатанного образца, поскольку определяет плотность носителей заряда в канале транзистора. Рабочий диапазон определяется как максимальное напряжение, при котором емкость диэлектрика сохраняется при подаче напряжения, а также плотностью тока утечки. Приемлемым током утечки является значение, не превышающее 10^{-8} А, что при типичной площади контактов транзистора, равной $0,01 \text{ см}^2$ дает критическое значение плотности тока утечки, равное 10^{-6} Асм^{-2} .

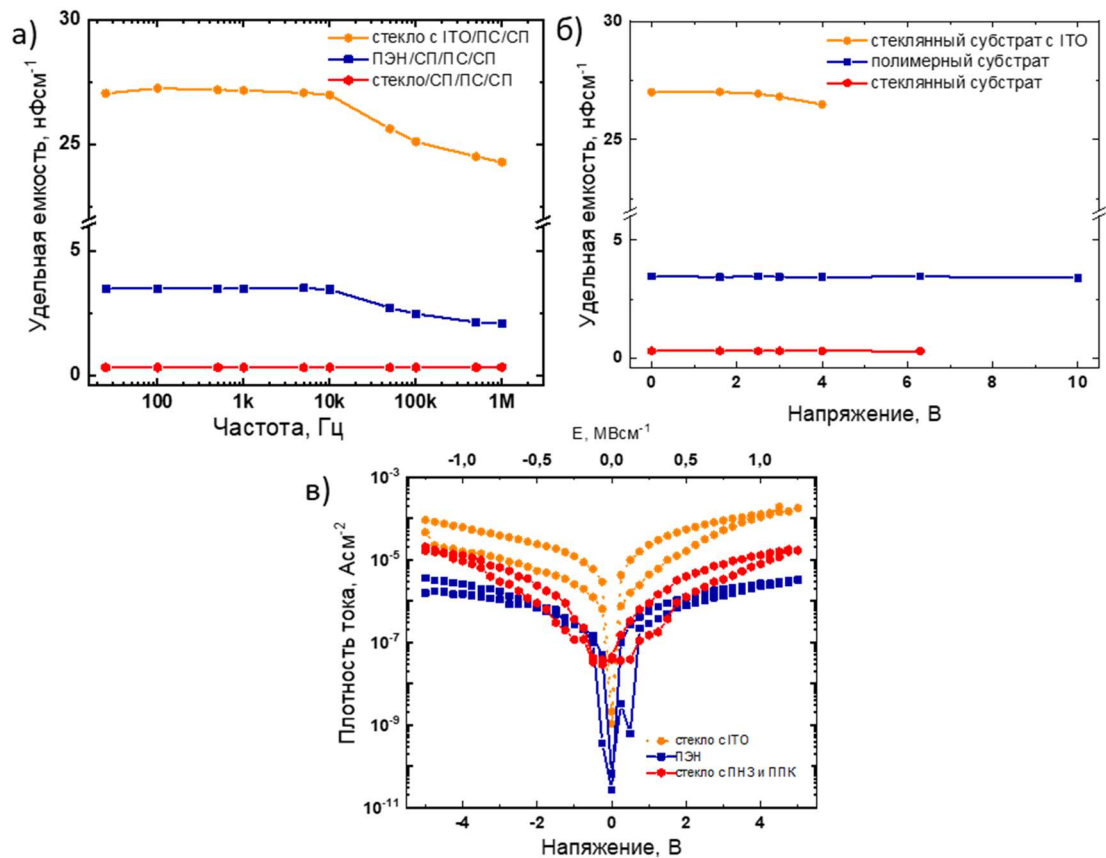


Рисунок 69 - Типичные зависимости удельной емкости от частоты (а) и напряжения (б), плотности тока утечки от напряжения (в) [131].

Из представленных зависимостей видно, что наибольшая удельная емкость в 27 нФ см⁻² была достигнута на стекле с ITO и совпадает с литературными данными. Однако рабочий диапазон напряжений у такого слоя составляет всего 0.5 В. Наименьшую емкость демонстрирует образец на стекле с электродами, напечатанными СП. Образец на ПЭН демонстрирует на порядок большую емкость по сравнению с образцом на стекле и на порядок меньшую по сравнению с образцом на стекле с ITO. При этом его рабочий диапазон напряжений самый большой из всех исследованных слоев и составляет около 5 В, что

позволило использовать напечатанные образцы в качестве подложек для последующего нанесения полупроводникового активного слоя и испытания их в качестве газовых сенсоров.

3.4.2. Разработка и изготовление печатных полимерных сенсорных устройств

К сожалению, получить работающие полимерные ОПТ на основе напечатанных структурированных субстратов не удалось из-за деформации и частичного растворения напечатанных слоев в ходе последующей печати органического полупроводника, что приводило к соединению верхнего и нижнего электродов накоротко (**Рисунок 70**). Однако анализ литературы показал, что на основе напечатанных образцов можно изготовить емкостные газовые сенсоры, поскольку электрические характеристики диэлектрического слоя и проводящих контактов удовлетворяли предъявляемым к ним требованиям.

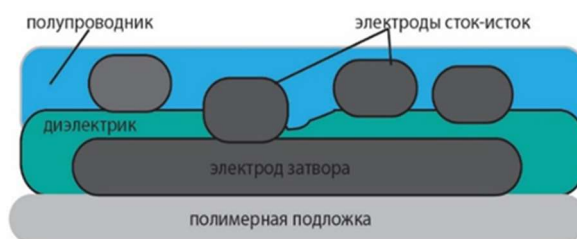


Рисунок 70 - Схематическое изображение прямого контакта электродов сток-исток и электрода затвора

Для изготовления печатного полимерного сенсорного устройства (ППСУ) была выбрана архитектура с функциональными слоями, последовательно нанесенными на подложку аддитивными методами: нижний электрод, интерфейсный слой на основе ВТВТ, диэлектрик ПС, интерфейсный слой о-АПТС и верхний проницаемый электрод на основе водной суспензии комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфоновой кислотой (ПЭДОТ:ПСС) (**Рисунок 71**). Все слои наносили последовательно методом трафаретной печати на полимерную подложку из ПЭН, как описано в **Разделе 2.3.2**. Основным недостатком трафаретной печати является относительно высокий расход используемых материалов (трафаретная сетка, чернила и чистящие растворы) и более низкое разрешение по сравнению с технологиями струйной печати [132]. Однако трафаретная печать позволяет легко создавать относительно толстые шаблоны (несколько сотен микрон) за более короткое время [133].



Рисунок 71 – Схематическое изображение выбранной архитектуры ППСУ с нижним и верхним проводящими электродами на основе серебра и ПЭДОТ: ПСС, соответственно.

Перед печатью подложку ПЭН очищали этанолом и дистиллированной деионизованной водой, а затем сушили в токе азота. Напечатанные серебряные электроды отжигали сразу после изготовления при 140°C в течение 40 мин, а затем дополнительно отжигали в вакуумном сушильном шкафу, чтобы обеспечить хорошую спекаемость частиц серебра, что необходимо для достижения хорошей проводимости. Интерфейсный слой на основе ВТВТ, а также слой ПС диэлектрика наносили методом дозирующего лезвия, Интерфейсный слой на основе ВТВТ с концентрацией 3.5 г/л наносили поверх напечатанного серебряного электрода перед нанесением диэлектрика со скоростью движения ножа 3 мм/с и высотой ножа 530 мкм при 85°C без какого-либо дополнительного отжига. Диэлектрический слой наносили по методике, описанной в **Разделе 2.3.2**. Напечатанный диэлектрик сушили на столе с подогревом при 60°C в течение 10 мин, а окончательное высыхание слоя происходило при 90°C в течение часа. Для обеспечения достаточных гидрофильных свойств поверхности диэлектрика и, как следствие, хорошей растекаемости и гомогенного покрытия вышележащим слоем на основе ПЭДОТ:ПСС, диэлектрик дополнительно модифицировали интерфейсным слоем олигомера 3-аминопропилтриэтоксисилана (о-АПТС). Выбор ПЭДОТ:ПСС в качестве верхнего электрода обусловлен тем, что данный полимер обладает хорошей проводимостью, сопоставимой с проводимостью металлов, но при этом способен обеспечить хорошую проницаемость детектируемого газа. [134]

Нижние проводящие серебряные электроды имели встречно-штыревую структуру с различным расстоянием между «пальцами» электродов. Такую архитектуру устройства выбрали для того, чтобы изготовить два поочередно измеряемых сенсорных устройства на одной подложке. Путем многократной печати тестовых шаблонов с различным пространственно-распределенным интервалом электродов и измерения их электрических характеристик для определения наиболее надежного интервала и отсутствия проводимости между двумя электродами, был определен конечный шаблон печатного устройства

(Рисунок 72). Контактные площадки электродов закрывали при помощи полиимидного скотча для обеспечения свободного доступа к электроду после нанесения всех последующих печатных слоев сенсора.

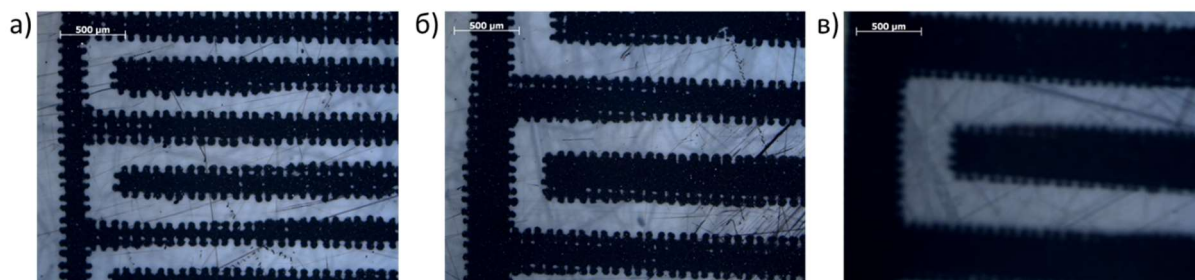


Рисунок 72 – ПОМ фотографии встречно-штыревых контактов (а-в) с разным размером шаблона. Шаблон (в) признан оптимальным.

Интерфейсный слой на основе ВТВТ (толщина слоя ~ 5 нм) и диэлектрик (толщина слоя ~ 5 мкм) наносили на всю поверхность субстрата согласно ранее подобранным условиям печати таким образом, чтобы слой полностью закрывал электрод (см. раздел 2.3.1). Верхний электрод на основе ПЭДОТ:ПСС наносили методом дозирующего лезвия во избежание дополнительного механического воздействия на слой диэлектрика. Верхний электрод представляет собой сплошной прямоугольник, его располагали на субстрате таким образом, чтобы он перекрывал нижние серебряные печатные электроды (**Рисунок 73**). Однородность печати оценивали при помощи поляризационно-оптической микроскопии. Оценка электрических свойств таких устройств показала, что их емкость находится в диапазоне от 30 до 50 пФ, что полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сенсорам емкостного типа.

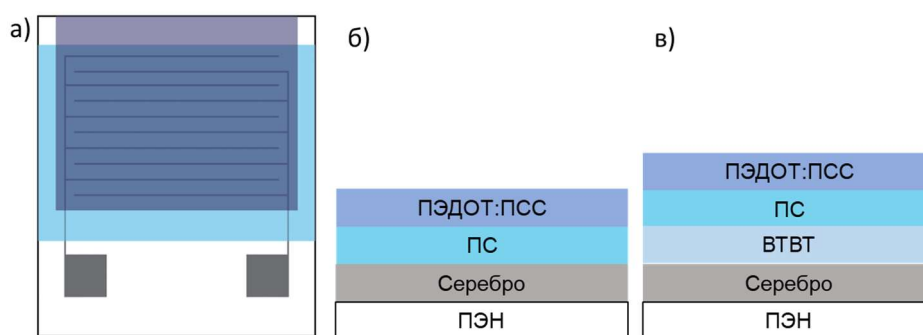


Рисунок 73 – Схематическое изображение готового печатного емкостного сенсора: вид сверху (а), профиль сенсора без интерфейсного слоя ВТВТ (б) и с ВТВТ (в)

3.4.3. Сенсорные свойства печатного полимерного сенсорного устройства

Исследование отклика напечатанного сенсора на аммиак и пары толуола проводили при помощи специально изготовленной газовой ячейки и системы подачи газов на основе

генератора газовых смесей. Сенсорная ячейка состояла из фторопластового цилиндрического основания и фторопластовой крышки с фиттингами для соединения трубок газовой системы. На торцевую часть основания помещали исследуемый образец и прижимали упругими латунными контактами по контактным площадкам. Упругие контакты были припаяны к латунным винтам, вкрученным в основание и выведенным с внешней стороны для подключения измерителя (**Рисунок 74**). Для обеспечения герметичности ячейки размеры крышки были подобраны таким образом, чтобы она достаточно плотно прилегала к основанию ячейки.

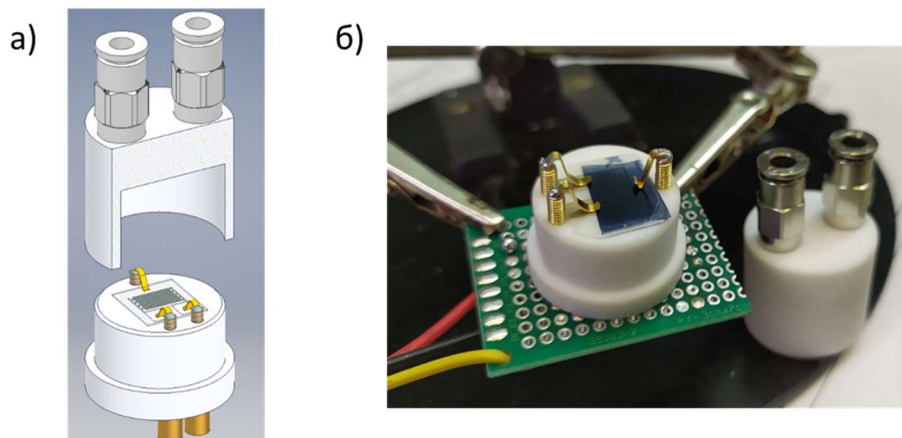


Рисунок 74 – Схематическое изображение (а) и фотография (б) спроектированной фторопластовой газовой ячейки.

В качестве электрической характеристики устройства, изменяющейся под действием целевого газа, был выбран модуль комплексного сопротивления цепи между нижним электродом из токопроводящих серебряных чернил и верхним электродом из проводящего полимера ПЭДОТ:ПСС. Тестовые газовые смеси различных концентраций подавались в ячейку при помощи автоматизированной газовой системы согласно заранее заданной циклограмме испытаний. Заданные концентрации целевого газа достигались путем разбавления чистыми сухим или влажным воздушными потоками при помощи генератора чистого воздуха (ГЧВ), потоковых расходомеров и системы подачи влаги с измерителем влажности.

На **Рисунке 75** приведены два цикла измерения динамического отклика емкостного сенсора на аммиак от времени, а также соответствующая кривая зависимости отклика от концентрации. Измерения проводили в атмосфере сухого и влажного воздуха в диапазоне от 0 - 24.5 млн.⁻¹ при этом времена отклика и полного восстановления составили ≈ 10 мин, а предел детектирования в сухом воздухе порядка 1.5 млн.⁻¹. Из кривых динамического отклика **Рисунок 75а** видно, что сенсор демонстрирует практически полное восстановление до исходного состояния после взаимодействия с газом во всем исследованном диапазоне

концентраций аналита. Особенно важным, на наш взгляд, является факт восстановления первоначальных электрических характеристик после воздействия на порядок более высоких концентраций аммиака (24 млн^{-1}), чем удавалось определить при помощи газовых сенсоров на основе ОПТ. С учетом того, что такие ОПТ-сенсоры демонстрировали сверхвысокую чувствительность к аммиаку в диапазоне $0.1 - 1.5 \text{ млн}^{-1}$ [135], но при этом наблюдалось насыщение отклика сенсоров аммиаком в концентрациях, превышающих 5 млн^{-1} , то дополнение ОПТ-сенсоров емкостными датчиками позволяет существенно расширить диапазон измеряемых концентраций аммиака: от концентраций, сравнимых с ПДК жилых зон, до концентраций, требующих немедленной эвакуации людей.

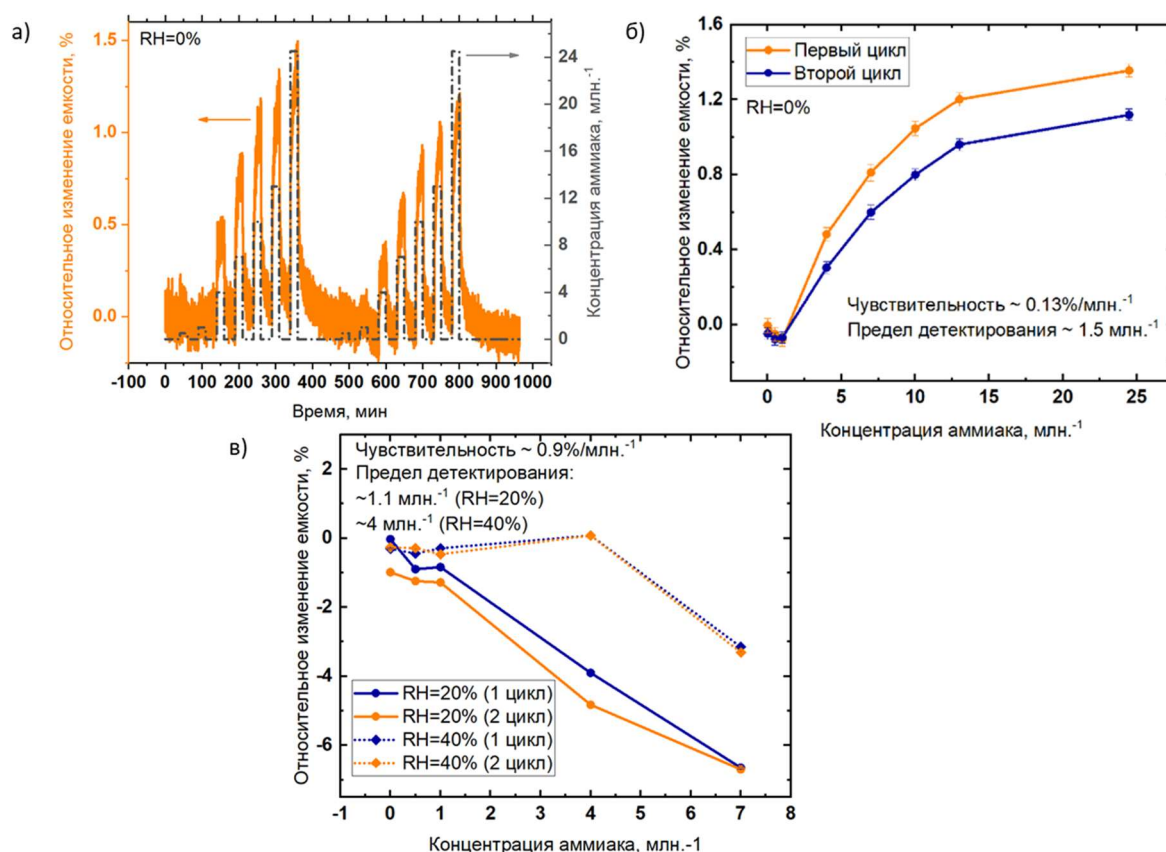


Рисунок 75 – Динамический отклик емкостного сенсора на аммиак (а), концентрационная зависимость отклика сенсора в сухом (б) и влажном (в) воздухе, соответственно.

Также следует отметить, что при переходе ко второму циклу подачи определяемого газа наблюдалось снижение чувствительности сенсора, механизм которого требует дополнительных исследований. Анализ концентрационных зависимостей в сухом и влажном воздухе показал, что чувствительность сенсора возрастает с увеличением влажности от 0.13 до $0.9 \text{ } \%/ \text{млн.}^{-1}$, при этом в измеренном диапазоне влажности от 20 до 40% изменения чувствительности не наблюдалось. Отметим также, что с увеличением влажности воздуха растет и предел детектирования сенсора, который составляет $1.1\text{-}1.5$

млн.⁻¹ в воздухе с относительной влажностью 0-20% и превышает 4 млн.⁻¹ в воздухе с относительной влажностью 40%.

На **Рисунке 76** приведены измерения динамического отклика емкостного сенсора на пары толуола в диапазоне 0 - 3 об.%, а также соответствующая кривая зависимости отклика от концентрации. Как и для аммиака, время отклика составило 10 минут, при этом время восстановления к исходным характеристикам увеличилось до 30 минут. Чувствительность и предел детектирования устройства составили 15 %/об.% и 0.1 об.%, соответственно. Рабочим диапазоном функционирования сенсора следует признать диапазон от 0.1 - 1.0 об.% ввиду того, что дальнейшее увеличение концентрации толуола приводит к необратимой деградации устройства.

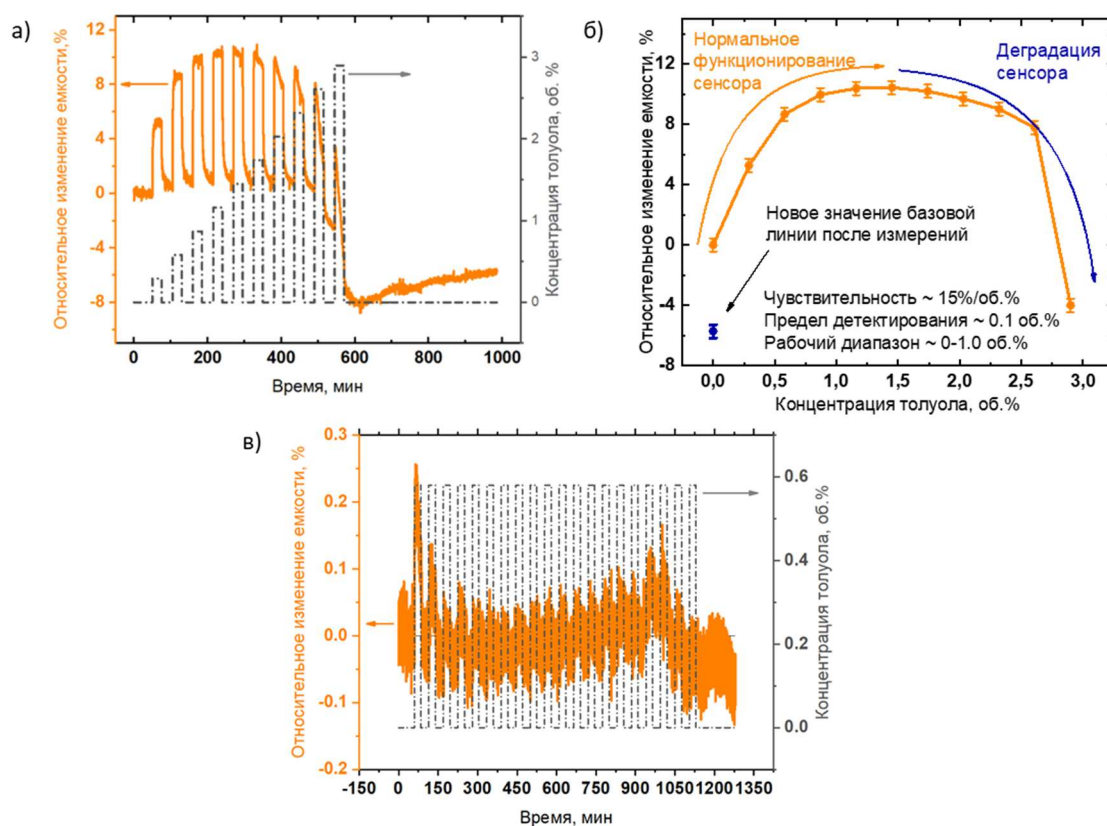


Рисунок 76 – Динамический отклик емкостного сенсора на пары толуола с интерфейсным слоем ВТВТ (а), концентрационная зависимость отклика сенсора в сухом воздухе (б), Динамический отклик емкостного сенсора на пары толуола без интерфейсного слоя ВТВТ (в)

Исследование отклика на пары толуола позволило показать важную роль интерфейсного слоя на основе силоксанового димера ВТВТ. Так, образцы без дополнительного интерфейсного слоя демонстрируют существенно меньшую величину относительного изменения емкости устройства, при этом данный отклик быстро уменьшается и становится неотличим от шума сигнала базовой линии. Это видно из данных,

представленных на **Рисунке 76в**, на котором приведен типичный отклик сенсора без интерфейсного слоя на основе ВТВТ на 20 импульсов паров толуола в концентрации 0.6 об.% (для сравнения – отклик сенсора с интерфейсным слоем составляет 8%). Это может быть объяснено тем, что при диффузии толуола в слой полистирола в присутствии интерфейсного слоя на основе ВТВТ возможно взаимодействие между молекулами ВТВТ и толуола схожее с комплексом с переносом заряда, но более слабое ввиду слабых акцепторных свойств толуола. Это объясняет низкую чувствительность к толуолу по сравнению с аммиаком и отсутствие чувствительности без слоя ВТВТ, однако требует дальнейших исследований и подтверждений предложенного механизма.

Суммируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что нами был разработан подход к созданию полностью печатного полимерного устройства для использования его в качестве одноразового емкостного газового сенсора. Разработаны методики и подобраны оптимальные условия для последовательной трафаретной печати аддитивных полимерных слоев печатного полимерного устройства (конденсатора). Использование представленных емкостных датчиков в совокупности с газовыми сенсорами на основе органических полимерных транзисторов позволяет существенно расширить диапазон измеряемых концентраций аммиака: от концентраций, сравнимых с ПДК жилых зон, до концентраций, требующих немедленной эвакуации населения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рекомендации по выбору функциональных материалов и методов изготовления ОПТ-сенсоров для достижения заданных сенсорных свойств

Одним из основных результатов, полученных в ходе выполнения данной диссертационной работы, является появление понимания основных моментов, обуславливающих выбор тех или иных функциональных материалов и подходов к изготовлению различных активных слоев ОПТ на основе выбранных материалов для достижения изготовленными ОПТ-сенсорами заданных сенсорных свойств по отношению к различным целевым анализам, планируемым условиям применения разрабатываемых сенсоров и предъявляемым требованиям к их технологичности, стоимости и другим экономическим параметрам.

Рассмотрим последовательно каждый из активных функциональных слоев газового ОПТ-сенсора. Ключевым из них является полупроводниковый слой, обеспечивающий транспорт заряда, изменения в котором при взаимодействии ОПТ с целевым анализом обуславливают появление сенсорного отклика. В результате проведенных исследований было показано, что для изготовления газовых сенсоров, подходящих для длительных измерений в обычной воздушной атмосфере, необходимо использовать полупроводники с термически и термоокислительно устойчивым сопряженным ядром (например, бензотиенобензотиофеновым). В то же время материалы, содержащие легкодопируемое кислородом воздуха тетратиеноаценовое ядро, в перспективе могут быть использованы для изготовления сенсоров содержания кислорода в атмосфере, которые также широко востребованы в современных условиях на производстве. Пороговые значения чувствительности ОПТ-сенсоров могут быть отрегулированы путем изменения толщины полупроводникового слоя. Для достижения сверхвысокой чувствительности газовых сенсоров на основе ОПТ необходимо преимущественно использовать монослойные устройства, обеспечивающие непосредственный контакт целевого газа с токонесущим слоем ОПТ, что накладывает ряд ограничений на химическую структуру молекулы, а именно на ее способность самоорганизовываться в монослой. Способность полупроводниковой молекулы к самоорганизации может быть обеспечена многими способами, одним из наиболее эффективных является добавление в состав полупроводника силоксанового «якорного» фрагмента, обеспечивающего самоорганизацию в ленгмюровских слоях на поверхности воды. Перенос таких слоев на твердые подложки представляет собой недорогой технологичный процесс, поскольку совместим с рулонными технологиями, не требует дорогостоящего оборудования и в процессе переноса не

происходит контакта нижележащих слоев ОПТ с органическим растворителем, что существенно расширяет диапазон материалов, подходящих для создания нижележащих слоев.

Наблюдаемое в эксперименте отсутствие корреляции сенсорных и электрических свойств ОПТ означает, что изготовление лучшего ОПТ не означает изготовление лучшего сенсора на основе данного ОПТ, поэтому необходим другой легко измеряемый критерий, коррелирующий с сенсорными свойствами ОПТ. Таким критерием оказалась морфология полупроводникового и/или рецепторного слоя. Было обнаружено, что наилучшие электрические свойства характерны для слоев с наименьшей шероховатостью, не имеющих поверх монослоя протяженных кристаллических фрагментов, которые, по-видимому, служат ловушками носителей заряда, препятствуя его свободному протеканию в нижнем токонесущем слое. При этом сенсорные свойства, скорее, определяются общей протяженностью гладкой поверхности монослоя, на которую, по-видимому, преимущественно сорбируется диоксид азота.

Кроме того, было показано, что для изготовления газовых ОПТ-сенсоров в качестве материалов для рецепторных слоев подходят только металлопорфирины, образующие тонкие пленки с большим количеством доменных границ. Однородные и гладкие рецепторные слои обладают существенно более низкой чувствительностью по отношению к полярным газам вне зависимости от своей толщины. С учетом ранее предложенного механизма сенсорной чувствительности к диоксиду азота и другим полярным газам, можно предположить, что чувствительность сенсора определяется эффективностью сорбции аналита на функциональный (полупроводниковый или рецепторный) слой, поэтому для достижения высоких сенсорных характеристик ОПТ к конкретному газу в первую очередь необходимо понимание механизма сенсорного отклика (т.е. механизма взаимодействия газа с активным слоем ОПТ) с последующей оптимизацией морфологии данного слоя.

В целом, в качестве материалов для рецепторных слоев подходит широкий спектр металлопорфиринов, содержащих различные координационные ионы металлов в своем составе. В качестве метода нанесения рецепторного слоя актуален выбор метода Ленгмюра-Шеффера, поскольку он позволяет не использовать органический растворитель в момент переноса слоя металлопорфирина на полупроводниковый монослой и, таким образом, не влияет на морфологию полупроводникового слоя, которая определяет сенсорные свойства ОПТ. В случае ухудшения электрических свойств ОПТ в результате переноса рецепторного слоя поверх полупроводникового, их можно восстановить до первоначального значения путем отжига в парах растворителя (толуола). Отдельно следует отметить, что дополнительный рецепторный слой играет роль в т.ч. защитного (ламинирующего) слоя для

слоя полупроводника, что позволяет ОПТ проявлять хорошие сенсорные свойства в атмосфере с высокой относительной влажностью (вплоть до 95%). Кроме того, дополнительный рецепторный слой в составе ОПТ способен изменять чувствительность газового ОПТ-сенсора по отношению к одному и тому же газу, что позволяет создать массив из различных полу-селективных сенсоров на одной подложке, представляющий собой, по сути, «электронный нос». При этом выбор рецепторов для сенсорной части электронного носа должен происходить по принципу минимальных корреляций между откликами сенсоров, входящих в состав «электронного носа», на целевые газы-аналиты.

Что касается интерфейсного диэлектрика, то его выбор должен определяться планируемыми целями использования газового сенсора. Поскольку свойства диэлектрика сильно влияют на электрические характеристики устройства, такие как подвижность носителей заряда, величина тока в проводящем канале транзистора, пороговое напряжение и др., а электрические характеристики ОПТ зависят от химической структуры, морфологии, диэлектрической проницаемости и емкости слоя диэлектрика, это обуславливает строгие требования, предъявляемые к диэлектрикам в ОПТ: высокая химическая стойкость, очень низкое содержание примесей, часто играющих роль «ловушек» носителей заряда, совместимость с предыдущими и последующими этапами нанесения функциональных слоев. В качестве интерфейсных диэлектриков могут быть использованы тонкие слои на основе октилдиметилхлорсилана (ОДМХС), полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и фторированного полимера (СУТОР), нанесенные на кремниевые подложки поверх диоксида кремния любым из удобных растворных методов (МВП, МДЛ). Было показано, что максимальной чувствительностью обладают ОПТ на ОДМС, максимальным временем жизни и стабильностью электрических свойств при длительных измерениях – ОПТ на ПММА, минимальным пороговым напряжением, позволяющим работать при низких рабочих напряжениях – ОПТ на СУТОР.

В случае необходимости применения недорогих и/или одноразовых сенсоров перспективным является подход, связанный с использованием полностью печатных полимерных сенсорных устройств, в частности, использование полимерных газовых сенсоров емкостного типа. Функциональные слои в таких сенсорах могут быть нанесены при помощи струйной или трафаретной печати, а также метода дозирующего лезвия. В качестве проводящих слоев можно использовать слои на основе серебряных наночернил или водной суспензии комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфоновой кислотой (ПЭДОТ:ПСС). При этом серебряные наночернила могут обеспечить высокую устойчивость напечатанных электродов к изгибанию подложки, а слои на основе ПЭДОТ:ПСС – достаточную проницаемость для сорбции анализируемых газов

на токонесущий слой устройства. Следует отметить, что структуры, сформированные методом струйной печати, демонстрируют лучшую стабильность на изгиб, показывая на порядок меньшее увеличение сопротивления при уменьшении радиуса кривизны по сравнению со структурами, сформированными методом трафаретной печати. Для обеспечения требуемого гидрофильно-гидрофобного баланса промежуточных функциональных слоев и, как следствие, хорошей растекаемости и гомогенного покрытия вышележащим слоем, нижележащий слой может быть модифицирован дополнительным интерфейсным слоем на основе олигомера 3-аминопропилтриэтоксисилана (о-АПТС), который может быть легко нанесен при помощи МВП или струйной печати.

Использование печатных полимерных емкостных датчиков в совокупности с газовыми сенсорами на основе ОПТ позволяет существенно расширить диапазон измеряемых концентраций аммиака: от концентраций, сравнимых с ПДК жилых зон, до концентраций, требующих немедленной эвакуации населения, что представляет несомненный практический интерес.

ВЫВОДЫ

1. Впервые систематически исследовано влияние химического строения, морфологии и способа нанесения тонких пленок сопряженных полупроводниковых олигомеров, полимерных диэлектриков и рецепторных металлопорфиринов на сенсорные свойства органических полевых транзисторов с функциональными слоями на основе этих материалов, что позволило разработать подходы к выбору функциональных материалов и методов изготовления ОПТ-сенсоров для достижения заданных сенсорных свойств.
2. Вне зависимости от химического строения сопряженного ядра и длины концевых алифатических фрагментов растворные методы в оптимальных условиях позволяют сформировать протяженные однородные тонкие пленки (МВП) или монослои (ЛШ), при этом наилучшие электрические и сенсорные свойства проявляют материалы на основе бензотиено-бензотиофенового ядра с октильными концевыми группами. Наибольшую сенсорную чувствительность показывают монослойные устройства, при этом ключевую роль в достижении высоких сенсорных характеристик для ОПТ играет морфология полупроводника, для оптимизации которой критически необходимо понимание механизма сенсорного отклика.
3. Выбор диэлектрика для газового сенсора на основе ОПТ должен определяться целями и условиями его использования: максимальной чувствительностью и минимальным временем восстановления обладают ОПТ на ОДМХС, максимальным временем жизни и стабильностью электрических свойств при длительных измерениях – ОПТ на ПММА, минимальными порогом обнаружения и пороговым напряжением, позволяющим работать при низких рабочих напряжениях – ОПТ на СУТОР.
4. Разработана методика нанесения рецепторного слоя поверх полупроводникового ЛШ монослоя без потери электрических и сенсорных свойств ОПТ. Для изготовления газовых сенсоров подходят только металлопорфирины, образующие тонкие пленки с большим количеством доменных границ. Дополнительный рецепторный слой в ОПТ изменяет чувствительность газового сенсора по отношению к одному и тому же газу, что позволило предложить подход к контролируемому изменению селективности сенсоров на основе ОПТ и обеспечило возможность создания массива из различных полу-селективных сенсоров на одной подложке.
5. Разработаны подходы к созданию печатных полимерных сенсорных устройств. Показано, что разработанные методики для последовательной печати аддитивных полимерных слоев позволяют изготавливать полностью печатные полимерные устройства, способные работать как емкостные газовые сенсоры на аммиак и толуол.
6. Сформулирован перечень рекомендаций к выбору функциональных материалов и методов изготовления ОПТ-сенсоров, позволяющих достигать для таких устройств заранее заданных сенсорных свойств.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- BTBT - [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен
- BCB - бисбензоциклобутен
- C12-PDI - н,н'- додецил перилен диимид
- C13-BTBT - 2-тридецил[1]бензотиено[3,2-b][1]-бензотиофен
- C13-BTBT-C13 - 2,7-бис-тридецил[1]бензотиено[3,2-b][1]-бензотиофен
- C8-BTBT-C8 - 2,7-октил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен
- Cl-Si-Und-5T-Et - хлор[11-(5'''-этил-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-квинкетиофен-5-ил)ундецил]диметилсилан
- Cu-TPP - 5,10,15,20- тетрафенилпорфирин меди
- CuPc - фталоцианин меди
- Co-TPP - 5,10,15,20- тетрафенилпорфирин кобальта (II)
- CYTOP – торговая марка, зарегистрированная в Японии, производящая фторполимер
- D2-Und-BTBT - 1,3-бис{11-([1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан
- D2-Und-BTBT-But - 1,3-бис{11-(7-бутил[1] бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
- D2-Und-BTBT-Et - 1,3-бис{11-(7-этил[1] бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
- D2-Und-BTBT-Hex - 1,3-бис{11-(7-гексил[1] бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
- D2-Und-BTBT-Oct - 1,3-бис{11-(7-октил[1] бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
- D2-Und-BTBT-Tridec - 1,3-бис{11-(7-тридецил[1] бензотиено[3,2-b][1]бензотиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
- D2-Und-TTA - 1,3-бис{11-(тиено-[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиен-2-ил)ундецил}-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан
- D2-Und-TTA-Ph-Hex - 1,3-бис{11-(7-гексилфенил(тиено-[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиен-2-ил)ундецил)-1,1,3,3- тетраметилдисилоксан
- DBP-TTA - 2,6-динафталин-2-тиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен
- DBS-TTA - 2,6-бензотиазолил-2-тиено[3,2-b]тиено[2'3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен
- DFP-TTA - 2,6-перфторфенил- тиено[3,2-b]тиено[2'3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен
- DPP2T-TT - поли(дикетопирролопиррол-тиофен-тиено[3,2,b]тиофен-тиофен)
- DPP-TTA - 2,6-бисбифенила-4-тиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен

DP-TTA - 2,6-дифенилтиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен

DPP2T-TT - поли(дикетопирролопиррол-тиофен-тиено[3,2,b]тиофен-тиофен

FeCl-TPP - 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин хлорида железа(III)

HfO₂ - диоксид гафния

ITO – оксид индия-олова

LDA – метод линейного дискриминантного анализа

LOD – предел детектирования

MnCl-DPP-F20 - 2,3,7,8,12,13,17,18-октафенил-5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил) порфирин марганца(III)

O(Si-Und-4T-Hex)₂ - 1,3-бис[11-(5'''-гексил-2,2':5',2'':5'',2'''-кватротиофен-5-ил)-ундецил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан

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

Oct-TTA-Oct - 2,6-диоктилтиено-[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофен

PCA – метод главных компонент

P3HT - поли (3-гексилтиофен)

R2R – «roll-to-roll» - технологии, совместимые с рулонными

SVA – отжиг в парах растворителя

TCPP - 4,4',4'',4'''-(порфирин-5,10,15,20-тетраил)тетракис(бензойная кислота)

TFB-BCB - поли(9,9- диалкилфлуорен -alt-три-ариламин + бисбензоциклобутен

TiO-TPP - 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин оксида титана (II)

Zn-TPP - 5,10,15,20- тетрафенилпорфирин цинка

2R5T2R - жидкокристаллическое пентатиофеновое ядро

p-6P - пара-гексафенилен

АСМ – атомно-силовая микроскопия

АПТС – 3-аминопропил-3-метоксисилан

ВАХ – вольт-амперные характеристики

ВН – вакуумное напыление

ВЗМО – верхняя замещенная молекулярная орбиталь

ВШЭ – встречно-штыревые электроды

ГМДС – гексаметилдисилазан

ГФДПА - 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевый ангидрид

ДЛ – метод дозирующего лезвия

ДХБ – дихлорбензол

КСК - камфорсульфоновая кислота

КОЕ - колониеобразующие единицы

ЛБ – метод Ленгмюра-Блоджетт
 ЛШ – метод Ленгмюра-Шеффера
 МВП – метод вращающейся подложки
 МДЛ – метод дозирующего лезвия
 МДПН - датчик поверхностного напряжения мембранного типа
 МПТС – (3-меркаптопропил)триметоксисилан
 МС – метод сдвига
 о-АПТС – олигомеризованный 3-аминопропил-3метоксисилан
 ОДМХС – октилдиметилхлорсилан
 ОМ – оптический микроскоп
 ОПТ – органический полевой транзистор
 ОТХС – октадецилтрихлорсилан
 ПА - полианилин
 ПАВ – поверхностно-активное вещество
 ПВС - поли(виниловый спирт)
 ПВФ - поли(4-винилфенол)
 ПВФ:ГФДПА - поли(4-винилфенол) : 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевый ангидрид
 ПД- предел детектирования
 ПДК – предел допустимой концентрации
 ПДМС - полидиметилсилоксан
 ПММА – полиметилметакрилат
 ПОМ – поляризационно-оптическая микроскопия
 ППСУ - печатное полимерное сенсорное устройство
 ПППТ - печатный полимерный полевой транзистор
 ПС – полистирол
 ПТ – полевой транзистор
 ПТФЭ – Политетрафторэтилен
 ПЭДОТ: ПСС, поли(3,4-этилендиокситиофен)
 ПЭН – полиэтиленнафталат
 ПЭТ – полиэтилентерефталат
 СП – струйная печать
 СПКПТ – струйная печать в режиме «капля по требованию»
 ССМ – самособирающиеся монослои
 ССС – самособирающиеся слои
 ТП – трафаретная печать

ТПТ – тонкопленочный полевой транзистор

ТТА - тиено[3,2-b]тиено[2',3'':4,5]тиено[2,3-d]тиофен

ТЭС-АДТ - 5,11-бис(3-этилсилилэтинил)антрадитиофен

УНТ- углеродные нанотрубки

ФТХС – фенилтрихлорсилан

ХБ – хлорбензол

ЭВА – этиленвинилацетат

ЭГД – электрогидродинамическая струйная печать

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang C., Chen P., Hu W. Organic field-effect transistor-based gas sensors // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – T. 44. – №. 8. – С. 2087-2107.
- 2 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 and Actuators B: Chemical*. – 2019. -V. 281. – P. 150-156
- 3 Andringa A.-M., Spijkman M.-J., Smits E. C. P., Mathijssen S. G. J., Hal P. A. v., Setayesh S., Willard N. P., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Blom P. W. M., de Leeuw D. M. Gas Sensing with Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors // *Org Electron*. – 2010. – V. 11, № 5. – P. 895-898.
- 4 Marciniec B. Hydrosilylation: a comprehensive review on recent advances. Springer, 2009 – 408 c.
- 5 Jones, R.A.L., Richards, R.W. *Polymers at Surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press, 1999. – 377 c.
- 6 Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., Heeger A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch) X // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1977. - № 16. – P. 578.
- 7 Liu Y., Guo Y., Liu Y. High-mobility organic light-emitting semiconductors and its optoelectronic devices // *Small Structures*. – 2021. – T. 2. – №. 1. – C. 2000083.
- 8 Mishra A., Bäuerle P. Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 51. – №. 9. – C. 2020-2067.
- 9 Guo Y., Yu G., Liu Y. Functional organic field-effect transistors // *Advanced Materials*. – 2010. – T. 22. – №. 40. – C. 4427-4447.
- 10 Raju P., Li Q. Semiconductor materials and devices for gas sensors // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2022. – T. 169. – №. 5. – C. 057518.
- 11 Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Radlik W., Ponomarenko S., Kirchmeyer S., Weber W. High-mobility organic thin-film transistors based on α , α' -didecyloligothiophenes // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – T. 93. – №. 5. – C. 2977-2981.
- 12 Ebata H. Izawa T., Miyazaki E., Takimiya K., Ikeda M., Kuwabara H., Yui T. Highly soluble [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene (BTBT) derivatives for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – T. 129. – №. 51. – C. 15732-15733.

-
- 13 Wang C. Dong H., HuW., Liu Yu., Zhu D. Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics //Chemical reviews. – 2012. – T. 112. – №. 4. – C. 2208-2267.
- 14 Mei J. Diao Yi., Appleton A. L., Fang L., Bao Zh. Integrated materials design of organic semiconductors for field-effect transistors //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – T. 135. – №. 18. – C. 6724-6746.
- 15 Fratini S., Mayou D., Ciuchi S. The transient localization scenario for charge transport in crystalline organic materials //Advanced Functional Materials. – 2016. – T. 26. – №. 14. – C. 2292-2315.
- 16 Banks P. A. Maul J., Mancini M. T., Whalley A. C., Erba A., Ruggiero M. T. Thermoelasticity in organic semiconductors determined with terahertz spectroscopy and quantum quasi-harmonic simulations //Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – T. 8. – №. 31. – C. 10917-10925.
- 17 Ruiz R Papadimitratos A., Mayer A.C., Malliaras G.G. Thickness dependence of mobility in pentacene thin-film transistors //Advanced Materials. – 2005. – T. 17. – №. 14. – C. 1795-1798.
- 18 Pham H. D. Hu H., Wong F.-L., Lee C.-S., Chen W.-C., Feron K, Manzhos S., Wang H., Motta N., Lam Y. M., Sonar P. Acene-based organic semiconductors for organic light-emitting diodes and perovskite solar cells //Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – T. 6. – №. 33. – C. 9017-9029.
- 19 Wang C. Abbas M., Wantz G., Kawabata K., Takimiya K. Heavy-atom effects” in the parent [1] benzochalcogenopheno [3, 2-b][1] benzochalcogenophene system //Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – T. 8. – №. 43. – C. 15119-15127.
- 20 Takimiya K. Shinamura S., Osaka I, Miyazaki E. Thienoacene-based organic semiconductors //Advanced Materials. – 2011. – T. 23. – №. 38. – C. 4347-4370.
- 21 Minemawari H., Yamada T., Matsui H., Tsutsumi J. Y., Haas S., Chiba R., Kumai R., Hasegawa T. Inkjet printing of single-crystal films //Nature. – 2011. – T. 475. – №. 7356. – C. 364-367.
- 22 Lee J. H. Kim S., Kim H., Lee J. Solvent-dependent performance of solution-processed small-molecule organic field-effect transistors //Organic Electronics. – 2018. – T. 52. – C. 184-189.
- 23 Tisovský P Gáplovský A., Gmucová K., Novota M., Pavúk M., Weis M. Synthesis and characterization of new [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene derivatives with alkyl-thiophene core for application in organic field-effect transistors //Organic Electronics. – 2019. – T. 68. – C. 121-128.

-
- 24 Xie P. Liu T., Sun J., Yang J. Structures, properties, and device applications for [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene derivatives //Advanced Functional Materials. – 2022. – T. 32. – №. 21. – C. 2200843.
- 25 He K. Li W., Tian H., Zhang J., Yan D., Geng Ya., Wang F. Asymmetric conjugated molecules based on [1] benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophene for high-mobility organic thin-film transistors: Influence of alkyl chain length //ACS applied materials & interfaces. – 2017. – T. 9. – №. 40. – C. 35427-35436.
- 26 Inoue S. Nikaido K., Higashino T., Arai Sh., Tanaka M., Kumai R., Tsuzuki S., Horiuchi S., Sugiyama H., Segawa Ya., Takaba K., Maki-Yonekura S., Yonekura K., Hasegawa T.. Emerging disordered layered-herringbone phase in organic semiconductors unveiled by electron crystallography //Chemistry of Materials. – 2021. – T. 34. – №. 1. – C. 72-83.
- 27 Tamayo A. Hofer S., Salzillo T., Ruzié C., Schweicher G., Resel R., Mas-Torrent M. Mobility anisotropy in the herringbone structure of asymmetric Ph-BTBT-10 in solution sheared thin film transistors //Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – T. 9. – №. 22. – C. 7186-7193.
- 28 Prakoso S. P. Ke Y.-J., Huang D.-C., Wang C.-L., Yu-Tai Tao Y.-T. Molecularly aligned films of [1] benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophene derivatives by solution shearing: Effect of alkyl substitution on morphology and charge transporting property //Journal of the Chinese Chemical Society. – 2022. – T. 69. – №. 3. – C. 440-449.
- 29 Ebata H., Izawa T., Miyazaki E., Takimiya K., Ikeda M., Kuwabara H., Yui T. Highly soluble [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) derivatives for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – T. 129. – C. 15732–15733
- 30 Borshchev O. V. Skorotetsky M.S., Trukhanov V.A., Fedorenko R. S., Surin N. M., Svidchenko E. A., Sosorev A. Yu., Kazantsev M. S., Paraschuk D. Yu., Ponomarenko S. A. Synthesis, characterization and organic field-effect transistors applications of novel tetrathienoacene derivatives // Dyes and Pigments. – 2021. – T. 185. – C. 108911.
- 31 Litvinov V. P. The latest achievements in thienothiophene chemistry //Russian chemical reviews. – 2005. – T. 74. – №. 3. – C. 217.
- 32 Liu Y. Wang Y., Wu W., Liu Y., Xi H., Wang L., Qiu W., Lu K., Du C., Yu G. Synthesis, characterization, and field-effect transistor performance of thieno [3, 2-b] thieno [2', 3': 4, 5] thieno [2, 3-d] thiophene derivatives //Advanced Functional Materials. – 2009. – T. 19. – №. 5. – C. 772-778.
- 33 Youn J. Huang P.-Y., Huang Y.-W., Chen M.-C., Lin Y.-J., Huang H., Ortiz R. P., Stern C., Chung M.-C., Feng C.-Y., Chen L.-H., Facchetti A., Marks T. J. Versatile α , ω -Disubstituted

Tetrathienoacene Semiconductors for High Performance Organic Thin-Film Transistors // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – T. 22. – №. 1. – C. 48-60.

34 Borshchev O. V., Sizov A. S., Agina E. V., Bessonov A. A., Ponomarenko S. A. Synthesis of organosilicon derivatives of [1]Benzothieno[3,2-b][1]-Benzothiophene for efficient monolayer Langmuir-Blodgett organic field effect transistors // *Chem. Comm.* – 2017. – Vol. 53. – № 5. – P. 885-888

35 Sizov A. S., Agina E. V., Gholamrezaie F., Bruevich V. V., Borshchev O. V., Paraschuk D. Yu., de Leeuw D. M., Ponomarenko S. A. Oligothiophene-based monolayer field-effect transistors prepared by Langmuir-Blodgett technique // *Applied Physics Letters*. – 2013. – T. 103. – C. 043310

36 Borshchev O. V., Ponomarenko S. A. Self-Assembled Organic Semiconductors for Monolayer Field-Effect Transistors // *Polymer Science Series C*. – 2014. – V. 56, № 1. – P. 32-46

37 Flesch H. G. Mathijssen S. G. J., Gholamrezaie F., Moser A., Neuhold A., Novák J., Ponomarenko S. A., Shen Q., Teichert C., Hlawacek G., Puschnig P., Ambrosch-Draxl C., Resel R., Leeuw D. M.. Microstructure and phase behavior of a quinquethiophene-based self-assembled monolayer as a function of temperature // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – T. 115. – №. 46. – C. 22925-22930.

38 Smits E. C. P. Mathijssen S. G. J., van Hal P. A., Setayesh S., Geuns T. C. T., Mutsaers K. A. H. A., Cantatore E., Wondergem H. J., Werzer O., Resel R., Kemerink M., Kirchmeyer S., Muzafarov A. M., Ponomarenko S. A., Boer B., Blom P. W. M., Leeuw D. M. Bottom-up organic integrated circuits // *Nature*. – 2008. – T. 455. – №. 7215. – C. 956-959.

39 Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Ponomarenko S., Kirchmeyer S., Weber W. Relationship between molecular structure and electrical performance of oligothiophene organic thin film transistors // *Adv.Mater.* - 2003. - V.15. - P. 917-922.

40 Agina E. V. Usov I. A., Borshchev O. V., Wang J., Mourran A., Shcherbina M. A., Bakirov A. V., Grigorian S., Möller M., Chvalun S. N., Ponomarenko S. A. Formation of self-assembled organosilicon-functionalized quinquethiophene monolayers by fast processing techniques // *Langmuir*. – 2012. – T. 28. – №. 46. – C. 16186-16195.

41 Mathijssen S. G. J. Smits E. C. P., Hal P. A., Wondergem H. J., Ponomarenko S. A., Moser A., Resel R., Bobbert P. A., Kemerink M., Janssen R.A. J., Leeuw D. M. Monolayer coverage and channel length set the mobility in self-assembled monolayer field-effect transistors // *Nature nanotechnology*. – 2009. – T. 4. – №. 10. – C. 674-680.

42 Sizov A. S., Anisimov D. S., Agina E. V. Borshchev O. V., Bakirov A. V., Shcherbina M. A., Grigorian S., Bruevich V. V., Chvalun S. N., Paraschuk D. Yu., Ponomarenko S. A. Easily

- processable highly ordered Langmuir-Blodgett films of quaterthiophene disiloxane dimer for monolayer organic field-effect transistors // *Langmuir*. – 2014. – Vol. 30. – №50. – P. 15327–15334
- 43 Tiwari S. P. Knauer K. A., Dindar A., Kippelen B. Performance comparison of pentacene organic field-effect transistors with SiO₂ modified with octyltrichlorosilane or octadecyltrichlorosilane // *Organic Electronics*. – 2012. – T. 13. – №. 1. – C. 18-22.
- 44 Xu W., Wang H., Ye L., Xu J. The role of solution-processed high- κ gate dielectrics in electrical performance of oxide thin-film transistors // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – T. 2. – №. 27. – C. 5389-5396.
- 45 Sirringhaus H. Device physics of solution-processed organic field-effect transistors // *Advanced Materials*. – 2005. – T. 17. – №. 20. – C. 2411-2425.
- 46 Veres J., Ogier S.D., Leeming S.W., Cupertino D.C., Mohialdin Khaffaf. S. Low-k insulators as the choice of dielectrics in organic field-effect transistors // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – T. 13. – №. 3. – C. 199-204.
- 47 Chua L. L. Ho P. K. H., Sirringhaus H., Friend R.H. Observation of field-effect transistor behavior at self-organized interfaces // *Advanced Materials*. – 2004. – T. 16. – №. 18. – C. 1609-1615.
- 48 Park Y. D. Lim J.A., Lee H.S., Cho K. Interface engineering in organic transistors // *Materials today*. – 2007. – T. 10. – №. 3. – C. 46-54.
- 49 Shankar K., Jackson T. N. Morphology and electrical transport in pentacene films on silylated oxide surfaces // *Journal of materials research*. – 2004. – T. 19. – №. 7. – C. 2003-2007.
- 50 Lee H. S. Kim D. H., Cho J. H., Park Y. D., Kim J. S., Cho K. Enhancement of Interconnectivity in the Channels of Pentacene Thin-Film Transistors and Its Effect on Field-Effect Mobility // *Advanced Functional Materials*. – 2006. – T. 16. – №. 14. – C. 1859-1864.
- 51 Aswal D. K., Lenfant S., Guerin D., Yakhmi J.V., Vuillaume D. Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics // *Analytica chimica acta*. – 2006. – T. 568. – №. 1-2. – C. 84-108.
- 52 Kim D., Park H. Y. D., Jang Y., Yang H., Kim Y. H., Han J. I., Moon D. G., Park S., Chang T., Chang C., Joo M., Ryu C. Y., Cho K. Enhancement of field-effect mobility due to surface-mediated molecular ordering in regioregular polythiophene thin film transistors // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – T. 15. – №. 1. – C. 77-82.
- 53 Dinelli F., Murgia M., Levy P., Cavallini M., Biscarini F., Leeuw D.M. Spatially correlated charge transport in organic thin film transistors // *Physical Review Letters*. – 2004. – T. 92. – №. 11. – C. 116802.

- 54 Zhu Y., Dong J., Li G., Liu C., Xie Q., Wang L., Wang L. J., You M. Bilayer polymer dielectric systems for high response NO₂ gas sensors // *Materials Letters*. – 2021. – T. 288. – C. 129370.
- 55 Wang Q., Chueh C. C., Zhao T., Cheng J., Eslamian M., Choy W. C. H., Jen A. K. Y. Effects of self-assembled monolayer modification of nickel oxide nanoparticles layer on the performance and application of inverted perovskite solar cells // *ChemSusChem*. – 2017. – T. 10. – №. 19. – C. 3794-3803.
- 56 Raman V., Selvaraj A. R., Kim S. W., Prabakar K., Kim H.K. Self-Encapsulated Cu Grid for Highly Transparent Conductive Electrode for Transparent Heater and Electrochemical Supercapacitor Applications // *Advanced Electronic Materials*. – 2022. – T. 8. – №. 12. – C. 2200504.
- 57 Chae W. H., Patil J. J., Grossman J. C. Conformal encapsulation of silver nanowire transparent electrodes by nanosized reduced graphene oxide leading to improved all-round stability // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – T. 14. – №. 30. – C. 34997-35009.
- 58 Samuel B., Zhao H., Law K. Y. Study of wetting and adhesion interactions between water and various polymer and superhydrophobic surfaces // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – T. 115. – №. 30. – C. 14852-14861.
- 59 Nijkoops A., Ciocca M., Krik S., Douaki A., Gurusekaran A., Vasquez S., Petrelli M., Angeli M. A. C., Petti L., Lugli P. Flexible and Printed Chemiresistive Ammonia Gas Sensors based on Carbon Nanotube and Conjugated Polymers: a Comparison of Response and Recovery Performance // *IEEE Sensors Letters*. – 2023.
- 60 Chae W. H., Patil J. J., Grossman J. C. Conformal encapsulation of silver nanowire transparent electrodes by nanosized reduced graphene oxide leading to improved all-round stability // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2022. – T. 14. – №. 30. – C. 34997-35009.
- 61 Leandro L., Malureanu R., Rozlosnik N., Lavrinenko A. View Author Information Ultrathin, ultrasmooth gold layer on dielectrics without the use of additional metallic adhesion layers // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – T. 7. – №. 10. – C. 5797-5802.
- 62 Agina E. V., Sizov A. S., Yablokov M. Yu., Borshchev O.V., Bessonov A. A., Kirikova M. N., Bailey M. J. A., Ponomarenko S. A. Polymer surface engineering for efficient printing of highly conductive metal nanoparticle inks // *ACS applied materials & interfaces*. – 2015. – T. 7. – №. 22. – C. 11755-11764.
- 63 Chen H., Dong S., Bai M., Cheng N., Wang H., Li M., Du H., Hu S., Yang Y., Yang T., Zhang F., Gu L., Meng S., Hou S., Guo X. Solution-Processable, Low-Voltage, and High-Performance

-
- Monolayer Field-Effect Transistors with Aqueous Stability and High Sensitivity //Advanced Materials. – 2015. – T. 27. – №. 12. – C. 2113-2120.
- 64 Adhikari B., Majumdar S. Polymers in sensor applications //Progress in polymer science. – 2004. – T. 29. – №. 7. – C. 699-766.
- 65 Mizsei J. How can sensitive and selective semiconductor gas sensors be made? //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1995. – T. 23. – №. 2-3. – C. 173-176.
- 66 Yamazoe N., Shimanoe K. New perspectives of gas sensor technology //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – T. 138. – №. 1. – C. 100-107.
- 67 Lapointe F., Ding J., Lefebvre J. Carbon Nanotube Transistors as Gas Sensors: Response differentiation using polymer gate dielectrics //ACS Applied Polymer Materials. – 2019. – T. 1. – №. 12. – C. 3269-3278.
- 68 Han S., Huang W., Shi W., Yu J. Performance improvement of organic field-effect transistor ammonia gas sensor using ZnO/PMMA hybrid as dielectric layer //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – T. 203. – C. 9-16.
- 69 Zhang F., Qu G., Mohammadi E., Mei J., Diao Y. Solution-processed nanoporous organic semiconductor thin films: toward health and environmental monitoring of volatile markers //Advanced Functional Materials. – 2017. – T. 27. – №. 23. – C. 1701117.
- 70 Yu J., Yu X., Zhang L., Zeng H. Ammonia gas sensor based on pentacene organic field-effect transistor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – T. 173. – C. 133-138.
- 71 Huang W., Yu J., Yu X., Shi W. Polymer dielectric layer functionality in organic field-effect transistor based ammonia gas sensor //Organic Electronics. – 2013. – T. 14. – №. 12. – C. 3453-3459.
- 72 Cavallari M. R., Izquierdo J. E. E., Braga G. S., Dirani E. A. T., Pereira-da-Silva M. A., Rodríguez E. F. G., Fonseca F. J. Enhanced sensitivity of gas sensor based on poly (3-hexylthiophene) thin-film transistors for disease diagnosis and environment monitoring //sensors. – 2015. – T. 15. – №. 4. – C. 9592-9609.
- 73 Han S., Zhuang X., Shi W., Yang X., Li L., Yu J. Poly (3-hexylthiophene)/polystyrene (P3HT/PS) blends based organic field-effect transistor ammonia gas sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – T. 225. – C. 10-15.
- 74 Kwak D. H., Choi H. H., Anthony J. E., Kim S., Chae H., Hwang J., Lee S., Park H. J., Kim B. G., Lee W. H. Optimization of gate-Bias stability and gas-Sensing properties of triethylsilylethynyl anthradithiophene micro-Strip field-EFFECT transistors by incorporating insulating polymer //Organic Electronics. – 2020. – T. 85. – C. 105878.

-
- 75 Potje-Kamloth K. Semiconductor junction gas sensors //Chemical reviews. – 2008. – T. 108. – №. 2. – C. 367-399.
- 76 Yamazoe N., Shimanoe K. Receptor function and response of semiconductor gas sensor //Journal of Sensors. – 2009. – T. 2009.
- 77 Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. Porphyrinoids for chemical sensor applications //Chemical reviews. – 2017. – T. 117. – №. 4. – C. 2517-2583.
- 78 Andringa A. M., Spijkman M. J., Smits E. C. P., Mathijssen S. G. J., Hal P. A., Setayesh S., Willard N. P., Borshchev O. V., Ponomarenko S. A., Blom P. W. M., Leeuw D M. Gas sensing with self-assembled monolayer field-effect transistors //Organic Electronics. – 2010. – T. 11. – №. 5. – C. 895-898.
- 79 Checcoli P., Conte G., Salvatori S., Paolesse R., Bolognesi A., Berliocchi M., Brunetti F., D'Amico A., Di Carlo A., Lugli P. Tetra-phenyl porphyrin based thin film transistors //Synthetic metals. – 2003. – T. 138. – №. 1-2. – C. 261-266.
- 80 Lukashkin N. A., Sagdullina D. K., Zhidkov I. S., Kurmaev E. Z., Troshin P. A. Amine-selective gas sensor based on organic field-effect transistor with the porphyrin monolayer receptor //Synthetic Metals. – 2020. – T. 260. – C. 116295.
- 81 Ngo H. T., Minami K., Imamura G., Shiba K., Yoshikawa G. Effects of center metals in porphines on nanomechanical gas sensing //Sensors. – 2018. – T. 18. – №. 5. – C. 1640.
- 82 Liao, M.-S.; Scheiner, S. Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn // The Journal of chemical physics. – 2002. – T. 117. – №. 1. – C. 205-219
- 83 Cui Z. Printed electronics: materials, technologies and applications. – John Wiley & Sons, 2016.
- 84 Wang L., Chen S., Li W., Wang K., Lou Z., Shen G. Grain-boundary-induced drastic sensing performance enhancement of polycrystalline-microwire printed gas sensors //Advanced Materials. – 2019. – T. 31. – №. 4. – C. 1804583.
- 85 Ma Z., Chen P., Cheng W., Yan K., Pan L., Shi Y., Yu G. Highly sensitive, printable nanostructured conductive polymer wireless sensor for food spoilage detection //Nano letters. – 2018. – T. 18. – №. 7. – C. 4570-4575.
- 86 Kamyshny A., Magdassi S. Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics //Chemical Society Reviews. – 2019. – T. 48. – №. 6. – C. 1712-1740.
- 87 Nathan A., Ahnood A., Cole M. T., Lee S., Suzuki Y., Hiralal P., Bonaccorso F., Hasan T., Garcia-Gancedo L., Dyadyusha A., Haque S., Andrew P., Hofmann S., Moultrie J., Chu D., Flewitt A. J., Ferrari A. C., Kelly M. J., Robertson J., Amaratunga G. A. J., Milne W. I. Flexible electronics:

-
- the next ubiquitous platform // *Proceedings of the IEEE*. – 2012. – T. 100. – №. Special Centennial Issue. – C. 1486-1517.
- 88 Xue M., Li F., Chen D., Yang Z., Wang X., Ji J. High-oriented polypyrrole nanotubes for next-generation gas sensor // *Advanced Materials*. – 2016. – T. 28. – №. 37. – C. 8265-8270.
- 89 Yoon H. Current trends in sensors based on conducting polymer nanomaterials // *Nanomaterials*. – 2013. – T. 3. – №. 3. – C. 524-549.
- 90 Buitrago E., Fagas G., Badia M. F. B., Georgiev Y. M., Berthomé M., Ionescu A. M. Junctionless silicon nanowire transistors for the tunable operation of a highly sensitive, low power sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – T. 183. – C. 1-10.
- 91 Weng B., Shepherd R. L., Crowley K., Killard A. J., Wallace G. G. Printing conducting polymers // *Analyst*. – 2010. – T. 135. – №. 11. – C. 2779-2789.
- 92 Hu G., Kang J., Ng L., W. T., Zhu X., Howe R. C. T., Jones C.G., Hersam M. C., Hasan T. Functional inks and printing of two-dimensional materials // *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, P. 3265–3300.
- 93 Graebel W. *Advanced Fluid Mechanics*. // Academic Press, 2007
- 94 Hutchings I. M., Martin G. D., Hoath S. D. *Fundamentals of Inkjet Printing*. – 2015.
- 95 Derby B. Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution // *Annual Review of Materials Research*. – 2010. – T. 40. – C. 395-414.
- 96 Jang D., Kim D., Moon J. Influence of fluid physical properties on ink-jet printability // *Langmuir*. – 2009. – T. 25. – №. 5. – C. 2629-2635.
- 97 Ahmed M. U., Hossain M. M., Safavieh M., Wong Y. L., Rahman I. A., Zourob M., Tamiya E. Toward the development of smart and low cost point-of-care biosensors based on screen printed electrodes // *Critical reviews in biotechnology*. – 2016. – T. 36. – №. 3. – C. 495-505.
- 98 Philip B., Jewell E., Greenwood P., Weirman C. Material and process optimization screen printing carbon graphite pastes for mass production of heating elements // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2016. – T. 22. – C. 185-191.
- 99 Liang J., Tong K., Pei Q. A water-based silver-nanowire screen-print ink for the fabrication of stretchable conductors and wearable thin-film transistors // *Advanced Materials*. – 2016. – T. 28. – №. 28. – C. 5986-5996.
- 100 Huang Q., Zhu Y. Printing conductive nanomaterials for flexible and stretchable electronics: A review of materials, processes, and applications // *Advanced Materials Technologies*. – 2019. – T. 4. – №. 5. – C. 1800546.

- 101 Teichler A., Perelaer J., Schubert U. S. Inkjet printing of organic electronics—comparison of deposition techniques and state-of-the-art developments //Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – T. 1. – №. 10. – C. 1910-1925.
- 102 Campbell M. G., Liu S. F., Swager T. M., Dinca M. Chemiresistive Sensor Arrays from Conductive 2D Metal–Organic Frameworks //J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 13780–13783.
- 103 Alreshaid A. T., Hester J. G., Su W., Fang Y., Tentzeris M. M. Ink-Jet printed wireless liquid and gas sensors for IoT, smartag and smart city applications //Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – T. 165. – №. 10. – C. B407.
- 104 Song R., Zhou X., Wang Z., Zhu L., Lu J., Xue D., Wang Z., Huang L., Chi L. High selective gas sensors based on surface modified polymer transistor //Organic Electronics. – 2021. – T. 91. – C. 106083.
- 105 Zhu L., Wang Z., Lu J., Zhou X., Zeng Z., Huang L., Chi L. Influence of SAM quality on the organic semiconductor thin film gas sensors //Chemical Research in Chinese Universities. – 2022. – T. 38. – №. 2. – C. 510-515.
- 106 Ruiz I., Sprowls M., Deng Y., Kulick D., Destailats H., Forzani E. S. Assessing metabolic rate and indoor air quality with passive environmental sensors //Journal of breath research. – 2018. – T. 12. – №. 3. – C. 036012.
- 107 Yuvaraja S., Bhyranalya V. N., Bhat S.A., Surya S.G., Yelamaggad C. V., Salama K. N. A highly selective electron affinity facilitated H₂S sensor. – 2021.
- 108 Yang Y., Li S., Yang W., Yuan W., Xu J., Jiang Y. In situ polymerisation deposition of porous conducting polymer on reduced graphene oxide for gas sensor //ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 13807–13814.
- 109 Zhang J., Boyd A., Tselev A., Paranjape M., Barbara P. Mechanism of NO₂ detection in carbon nanotube field effect transistor chemical sensors //Appl. Phys. Lett., 2006, 88, 123112.
- 110 Cano-Raya C., Denchev Z. Z., Cruz S. F., Viana J. C. Chemistry of solid metal-based inks and pastes for printed electronics—A review //Applied Materials Today. – 2019. – T. 15. – C. 416-430.
- 111 Tang W., Huang Y., Han L., Liu R., Su Y., Guo X., Yan F. Recent progress in printable organic field effect transistors //Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – T. 7. – №. 4. – C. 790-808.
- 112 Tate D., Danesh J. E., Tischler V., Faraji S., Majewski L. A., Turner M. L., Persaud K. C. Fully solution processed low voltage OFET platform for vapour sensing applications //2017 ISOCs/IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN). – IEEE, 2017. – C. 1-3.

-
- 113 Shin E. S., Go J. Y., Ryu G.S., Liu A., Noh Y. Y. Highly reliable organic field-effect transistors with molecular additives for a high-performance printed gas sensor //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – T. 13. – №. 3. – C. 4278-4283.
- 114 Yang Y., Zhang G., Luo H., Yao J., Liu Z., Zhang D. Highly sensitive thin-film field-effect transistor sensor for ammonia with the DPP-bithiophene conjugated polymer entailing thermally cleavable tert-butoxy groups in the side chains //ACS applied materials & interfaces. – 2016. – T. 8. – №. 6. – C. 3635-3643.
- 115 Mun S., Park Y., Lee Y. E. K., Sung M. M. Highly sensitive ammonia gas sensor based on single-crystal poly (3-hexylthiophene)(P3HT) organic field effect transistor //Langmuir. – 2017. – T. 33. – №. 47. – C. 13554-13560.
- 116 Hwang J. K., Cho S., Dang J. M., Kwak E. B., Song K., Moon J., Sung M. M. Direct nanoprinting by liquid-bridge-mediated nanotransfer moulding //Nature nanotechnology. – 2010. – T. 5. – №. 10. – C. 742-748.
- 117 Vasquez S. C., Angeli M. A. C, Petrelli M., Ahmad M., Shkodra B., Salonikidou B., Sporea R., Rivadeneyra A., Lugli P., Petti L. Comparison of printing techniques for the fabrication of flexible carbon nanotube-based ammonia chemiresistive gas sensors // Flexible and Printed Electronics. – 2023.
- 118 Seekaew Y., Lokavee S., Phokharatkul D., Wisitsoraat A., Kerdcharoen T., Wongchoosuk C. Low-cost and flexible printed graphene–PEDOT: PSS gas sensor for ammonia detection //Organic Electronics. – 2014. – T. 15. – №. 11. – C. 2971-2981.
- 119 Alshammari A. S., Alenezi M. R., Lai K. T., Silva S. R. P. Inkjet printing of polymer functionalized CNT gas sensor with enhanced sensing properties //Materials Letters. – 2017. – T. 189. – C. 299-302.
- 120 Mkhize N., Murugappan K., Castell M. R., Bhaskaran H. Electrohydrodynamic jet printed conducting polymer for enhanced chemiresistive gas sensors //Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – T. 9. – №. 13. – C. 4591-4596.
- 121 Kirikova M. N., Agina E. V., Bessonov A. A., Sizov A. S., Borshchev O.V., Trul A. A., Muzafarov A. M., Ponomarenko S.A. Direct-write printing of reactive oligomeric alkoxysilanes as an affordable and highly efficient route for promoting local adhesion of silver inks on polymer substrates //Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – T. 4. – №. 11. – C. 2211-2218.
- 122 Skorotetsky M.S., Borshchev O.V., Polinskaya M.S., Zaborin E.A., Chekusova V.P. (Гайдаржи В.П.), Poimanova E.Y., Anisimov D.S., Trul A.A., Bakirov A.V., Agina E.V.,

- Ponomarenko S.A. Simple synthesis of alkyl derivatives of tetrathienoacene and their application in organic field-effect transistors // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – Vol.9. – P.10216-10221;
- 123 Mustafić H., Jabre P., Caussin C., Murad M. H., Escolano S., Tafflet M., Périer M. C., Marijon E., Vernerey D., Empana J.P., Jouven X. Main air pollutants and myocardial infarction: a systematic review and meta-analysis // *Jama.* – 2012. – T. 307. – №. 7. – С. 713-721.
- 124 Polinskaya M.S., Trul A.A., Borshchev O.V., Skorotetsky M.S., Gaidarzhi V.P., Toirov S.K., Anisimov D.S., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Agina E.V., Ponomarenko S.A. Influence of terminal alkyl groups on the structure, electrical and sensory properties of thin films of self-assembling organosilicon derivatives of benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene // *J. Mater. Chem. C.* – 2023. – Vol.11. – P.1937-1948.
- 125 Trul A.A., Chekusova V.P. (Гайдаржи В.П.), Anisimov D.S., Borshchev O.V., Polinskaya M.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A. Operationally Stable Ultrathin Organic Field Effect Transistors Based on Siloxane Dimers of Benzothieno[3,2-b][1]Benzothiophene Suitable for Ethanethiol Detection // *Adv. Electron. Mater.* - 2022. Vol.8. - №5. – P.2101039.
- 126 Trul A.A., Chekusova V.P. (Гайдаржи В.П.), Polinskaya M.S., Kiselev A.N., Agina E.V., Ponomarenko S.A. NH₃ and H₂S real-time detection in the humid air by two-layer Langmuir-Schaefer OFETs // *Sensors and Actuators B Chem.* – 2020. - Vol. 321. - P. 128609.
- 127 Wusiman M., Taghipour F., Methods and mechanisms of gas sensor selectivity // *Critical Rev. in Solid State and Mater. Sci.* – 2022. – T. 47. – №. 3. – С. 416-435.
- 128 Anisimov D.S., Chekusova V.P. (Гайдаржи В.П.), 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 // *Scientific Reports.* – 2021. – Vol. 11. - №1. – P.10683.
- 129 Anisimov D.S., Abramov A.A., Gaidarzhi V.P., Kaplun D.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A. Food Freshness Measurements and Product Distinguishing by a Portable Electronic Nose Based on Organic Field-Effect Transistors // *ACS Omega.* – 2023. – Vol. 8. – №. 5. – P. 4649-4654.
- 130 Kim H. J., Kim D., Song S. O., Goh Y. G., Jang A. Microbiological status and guideline for raw chicken distributed in Korea // *Korean Journal of Poultry Science.* – 2016. – T. 43. – №. 4. – С. 235-242.
- 131 Чекусова В.П., Труль А.А., Агина Е.В., Пономаренко С.А. «Универсальный подход к изготовлению структурированного полимерного субстрата для создания печатного полимерного газового сенсора на основе полевого транзистора» // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2022. - № 6. - С. 1290-1299.

-
- 132 Teichler A., Perelaer J., Schubert U. S. Inkjet printing of organic electronics—comparison of deposition techniques and state-of-the-art developments //Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – Т. 1. – №. 10. – С. 1910-1925.
- 133 Yafia M., Shukla S., Najjaran H. Fabrication of digital microfluidic devices on flexible paper-based and rigid substrates via screen printing //Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2015. – Т. 25. – №. 5. – С. 057001.
- 134 Zhao D., Katsouras I., Li M., Asadi K., Tsurumi J., Glasser G., Takeya J., Blom P. W. M., Leeuw D. M. Polarization fatigue of organic ferroelectric capacitors //Scientific reports. – 2014. – Т. 4. – №. 1. – С. 5075.
- 135 Труль А. А. Тиофенсодержащие полупроводниковые олигомеры и полимеры как перспективные материалы для детектирования токсичных газов с помощью органических полевых транзисторов // Дисс. к.х.н. - Москва, ИСПМ РАН. – 2020. – 150 с.