

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н. С. ЕНИКОЛОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Титова Ярослава Олеговна

**РАЗРАБОТКА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЛОЁВ НА
ОСНОВЕ РАСТВОРИМЫХ ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ СОПРЯЖЁННЫХ
ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКОЙ
ЭЛЕКТРОНИКИ**

1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., чл.-корр. РАН

Пономаренко Сергей Анатольевич

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Органические полупроводниковые материалы	12
1.1.1 Тиофенсодержащие сопряжённые малые молекулы и олигомеры	14
1.1.2 Комплекс поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой (PEDOT:PSS).....	21
1.2 Транзисторы на основе органических полупроводников.....	27
1.2.1 Органические полевые транзисторы	27
1.2.2 Органические электрохимические транзисторы	33
1.3 Растворные методы нанесения органических полупроводниковых плёнок.....	37
1.4 Разработка и изготовление жидкостных биосенсоров.....	42
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	50
2.1 Используемые материалы.....	50
2.2 Методики изготовления тонких плёнок и устройств на их основе.	52
2.2.1 Методика нанесения и модификации контактов	52
2.2.2 Методика получения полупроводниковых слоёв ОПТ методом полива.....	53
2.2.3 Методика получения полупроводниковых слоёв ОПТ методом вращающейся подложки.....	53
2.2.4 Методика получения полупроводниковых слоёв ОПТ методом дозирующего лезвия	53
2.2.5 Методика изготовления печатных слоёв на микроплоттере	54
2.2.6 Струйная печать активного слоя на основе PEDOT:PSS.....	54
2.2.7 Модификация подложки монослоем АПТС.....	54
2.2.8 Методика нанесения активного слоя ОЭХТ-биосенсоров	55
2.2.9 Методика функционализации активного слоя гексиламином	55
2.2.10 Методика нанесения биорецепторного слоя методом Ленгмюра-Шеффера	55

2.2.11	Послойная иммобилизация ОЭХТ-биосенсоров	57
2.3	Методы исследования	58
2.3.1	Исследование реологических свойств чернил	58
2.3.2	Исследования эффективности адгезии нанесенных слоёв к подложке	59
2.3.3	Измерения краевого угла смачивания.....	59
2.3.4	Дифференциальная сканирующая калориметрия	59
2.3.5	Рентгенофазовые исследования.....	59
2.3.6	Исследования морфологии тонких плёнок.....	60
2.3.7	Измерения электрических характеристик органических полевых транзисторов	60
2.3.8	Измерения электрических характеристик ОЭХТ-биосенсоров	61
3.	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	63
3.1	Получение тонких плёнок растворимых производных ВТBT и изучение их полупроводниковых характеристик	63
3.1.1	Диоктильные региоизомеры 2,7-дитиенил-ВТBT.....	64
3.1.2	Кремнийорганические тетрамеры 2,7-диалкил-ВТBT.....	76
3.2	Разработка чернил для микроплотерной печати органических полевых транзисторов	84
3.3	Разработка и изготовление жидкостных биосенсоров на основе PEDOT:PSS.....	89
3.4	Разработка чернил на основе PEDOT:PSS и подбор условий печати.....	98
3.5	Модификация поверхности подложки интерфейсным слоем	101
	ВЫВОДЫ	109
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	111
	БЛАГОДАРНОСТИ	113
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования обусловлена возрастающим интересом к новым органическим олигомерным и полимерным материалам, проявляющим полупроводниковые свойства, в связи с активной разработкой различных устройств органической электроники, обладающих такими преимуществами как гибкость, лёгкость, прозрачность и биосовместимость. Изготовление таких устройств растворными и печатными методами позволит снизить их себестоимость по сравнению с более распространёнными в настоящее время методами вакуумного напыления и перейти к их массовому производству. Одним из основных устройств органической электроники являются органические полевые транзисторы (ОПТ), позволяющие управлять током между истоком и стоком подаваемым напряжением на затвор. Для повышения скорости работы таких транзисторов требуются тонкие полупроводниковые слои с высокой подвижностью носителей заряда, а для реализации возможности их получения растворными и печатными методами необходимы новые растворимые олигомерные или полимерные органические полупроводники и чернила на их основе. Оценка их полупроводниковых характеристик в тонких плёнках, полученных различными методами, и выявление взаимосвязи между их химическим строением и физико-химическими свойствами является актуальной научной задачей.

Другим важным типом устройств органической электроники являются органические электрохимические транзисторы (ОЭХТ), работающие в водной среде при низких напряжениях, которые могут использоваться в качестве биосенсоров. Для создания селективных биосенсоров в их состав включают несколько функциональных слоёв (полупроводниковые, рецепторные), отличающихся химической структурой используемых материалов. Они могут быть плохо совместимы друг с другом ввиду их различной полярности. В связи с этим, актуальной задачей является разработка интерфейсных слоёв для ОЭХТ, позволяющих совместить различные функциональные слои и повысить стабильность таких устройств, что особенно важно для работы в средах с высокой ионной силой, близкой к параметрам биологических жидкостей.

Степень разработанности темы

Одним из активно изучаемых классов органических полупроводников, обладающих высокой подвижностью носителей зарядов, являются производные [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (ВТВТ). На момент постановки данной работы

были известны линейные 2,7-диалкилпроизводные ВТВТ, отличающиеся высокой растворимостью, кристалличностью и подвижностью носителей заряда в ОПТ [1]. При этом также описано использование смесей 2,7-диоктил-ВТВТ с различными непроводящими полимерами (полистиролом [2], ПММА [3], полилактидом [4]) для улучшения морфологии функционального слоя и его полупроводниковых свойств. Однако опубликованные в различных статьях данные по подвижности носителей зарядов в тонких плёнках таких органических полупроводников, полученных различными растворными и печатными методами, существенно различаются и зачастую оказываются завышены на порядок и более из-за различных контактных эффектов [5]. При этом получение полупроводникового слоя из чернил на основе производных ВТВТ методом микроплоттерной печати в литературе не описано.

В лаборатории функциональных материалов для органической электроники ИСПМ РАН ранее были разработаны силоксановые димеры 2,7-диалкил-ВТВТ, которые показали хорошие характеристики в монослойных ОПТ и газовых сенсорах на их основе [6-8]. При этом постоянно проводится молекулярный дизайн и синтез новых растворимых производных ВТВТ, в том числе кремнийорганических, поэтому требуется оценка их полупроводниковых характеристик в ОПТ, полученных различными растворными и печатными методами.

Комплекс поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой (PEDOT:PSS) является уникальной проводящей полимерной дисперсией, широко используемой в различных устройствах органической электроники, в том числе в ОЭХТ в качестве активного слоя [9]. Он был изобретен и промышленно производится в Германии в виде нескольких марок с различными свойствами [10]. Однако специальные марки, разработанные для струйной печати, в Российской Федерации не доступны. Кроме того, зачастую исследователям приходится дополнительно модифицировать коммерчески доступные марки PEDOT:PSS для придания им тех или иных специфических свойств, например, для повышения проводимости [11] или улучшения механических характеристик [12]. При этом на момент постановки данной работы в литературе отсутствовали сведения о разработке и применении интерфейсных слоёв, повышающих адгезию PEDOT:PSS к кремниевой подложке или для повышения совместимости слоя PEDOT:PSS со слоем неполярного органического полупроводника.

Тонкие полупроводниковые слои PEDOT:PSS широко используются в гибких органических транзисторах для биосенсорики [13]. В частности, описано их применение в комбинации со специально синтезированным сополимером EDOT, функционализированным трисахаридом сиалиллактозы, являющимся специфическим рецептором на гемагглютинин для детектирования вируса гриппа А с помощью ОЭХТ [14]. В ИСПМ РАН была предложена оригинальная биосенсорная платформа для детектирования различных вирусов, в том числе гриппа А, на основе ОПТ с электролитическим затвором (ОПТЭЗ) с использованием аптамеров и биотин-стрептавилинового взаимодействия [15]. Для этого были синтезированы биотин-содержащие производные ВТВТ и предложено их использование в многослойных структурах биосенсоров, в которых в качестве полупроводникового слоя использовался 2,7-диоктил-ВТВТ. На момент постановки данной работы аналогичных биосенсорных систем на основе ОЭХТ известно не было.

Цель работы: разработка функциональных органических полупроводниковых слоёв на основе растворимых производных [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (ВТВТ) и комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой (PEDOT:PSS) для различных устройств органической электроники: органических полевых транзисторов (ОПТ), органических электрохимических транзисторов (ОЭХТ) и биосенсоров на их основе.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Получение тонких плёнок из различных производных ВТВТ – трёх диоктильных изомеров 2,7-дитиенил-ВТВТ, двух кремнийорганических тетрамеров 2,7-диалкил-ВТВТ и 2,7-диоктил-ВТВТ различными растворными методами, изучение их морфологии и оценка их полупроводниковых свойств в ОПТ;
2. Разработка чернил на основе одного из изученных производных ВТВТ для печати активного слоя ОПТ на микроплоттере, изучение его морфологии и полупроводниковых характеристик;
3. Разработка чернил на основе PEDOT:PSS и подбор условий струйной печати активного слоя ОЭХТ с улучшенной адгезией к кремниевой подложке;
4. Изучение влияния модификации полупроводникового слоя PEDOT:PSS на эффективность нанесения рецепторного слоя биосенсоров на основе ВТВТ производных в ОЭХТ и оценка их сенсорных свойств.

Научная новизна

1. Впервые выявлено влияние различных структурных параметров новых 3, 4 и 5-октилзамещенных производных 2,7-дитиенил-[1]бензотиено[3,2-b][1] бензотиофена (ВТВТ) и кремнийорганических тетрамеров 2,7-диалкил-ВТВТ с различной длиной спейсера и концевых групп на их полупроводниковые свойства. Показано, что для даже близких по химической структуре органических полупроводников (изомеров) максимальные подвижности носителей зарядов проявляются на плёнках, полученных разными растворными методами.

2. Разработан оптимальный состав чернил на основе 2,7-диоктил-ВТВТ, полистирола и хлорбензола для печати полупроводникового слоя органического полевого транзистора на микроплоттере.

3. Впервые показано, что химическая модификация поверхности кремниевых подложек 3-аминопропилтриметоксисиланом приводит к улучшению адгезии активного слоя PEDOT:PSS и повышению стабильности работы органических электрохимических транзисторов на его основе, в том числе в средах с высокой ионной силой, близкой к параметрам биологических жидкостей.

4. Разработан новый биосенсор на основе ОЭХТ с полупроводниковым слоем PEDOT:PSS, функционализированным последовательно гексиламином, биотин-содержащим производным ВТВТ, стрептавидином и биотин-содержащим ДНК-аптамером в качестве узнающего элемента.

Теоретическая значимость работы связана с выявлением фундаментальной взаимосвязи между химическим строением изомерных октилзамещенных 2,7-дитиенил-ВТВТ и кремнийорганических тетрамеров 2,7-диалкил-ВТВТ с различной длиной спейсера и их плёнкообразующими и полупроводниковыми свойствами в органических полевых транзисторах, полученных различными растворными методами. Предложены интерфейсные слои и механизмы их взаимодействия с полупроводниковым слоем PEDOT:PSS для повышения его адгезии к кремниевой подложке и успешного нанесения на него рецепторного слоя на основе производных 2,7-диалкил-ВТВТ в органических электрохимических транзисторах и биосенсорах на их основе.

Практическая значимость работы состоит в разработке и оптимизации состава чернил для микроплоттерной печати полупроводниковых слоёв органических полевых транзисторов; разработке чернил для струйной печати полупроводниковых слоёв

PEDOT:PSS в органических электрохимических транзисторах, использовании в них интерфейсного слоя на основе 3-аминопропилтриметоксисилана для повышения адгезии слоя PEDOT:PSS к кремниевой подложке, что позволяет работать в средах с высокой ионной силой, близкой к параметрам биологических жидкостей, и интерфейсного слоя на основе гексилamina для получения биосенсоров с использованием биотинилированных производных ВТВТ и аптамеров для детектирования вируса группа А.

Методология и методы исследования. Решение поставленных в диссертации задач обеспечено за счёт реализации комплексного подхода и применения совокупности современных научных методов исследования, и заключалось в систематическом анализе взаимосвязей между химическим строением, морфологией, методами нанесения, электрическими и биосенсорными свойствами. Полупроводниковые слои изготавливали методом вращающейся подложки (МВП), методом дозирующего лезвия (МДЛ), струйной печати (СП) и методом полива (МП). Для нанесения биорецепторных слоёв использовали метод Ленгмюра-Шеффера (ЛШ). Морфологию полупроводниковых плёнок определяли методами поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Контроль модификации и функционализации поверхностей осуществляли при помощи краевого угла смачивания (КУС). Электрические характеристики полученных транзисторов измеряли на зондовой станции с помощью высокоточного источника-измерителя.

Положения, выносимые на защиту:

1. На примере трёх изомеров – 3, 4 и 5-октилзамещенных производных 2,7-дитиенил-ВТВТ – показано, что подвижность носителей заряда в органических полевых транзисторах, получаемых растворными методами, зависит как от особенностей химической структуры органического полупроводника, так и от метода изготовления полупроводникового слоя.
2. Увеличение длины спейсера в кремнийорганических тетрамерах 2,7-диалкил-ВТВТ приводит к повышению подвижности носителей зарядов в полупроводниковых слоях, полученных методом вращающейся подложки, что связано с более упорядоченной структурой органического полупроводникового материала при комнатной температуре.
3. Изменение общей концентрации и соотношения компонентов в смеси 2,7-диоктил-ВТВТ:полистирол регулирует кинетику испарения растворителя и фазовое разделение компонентов, что определяет морфологию проводящего слоя 2,7-диоктил-

VTBT и подвижность носителей зарядов в полупроводниковых слоях органических полевых транзисторов, полученных методом микроплоттерной печати.

4. Химическая модификация поверхности кремниевых подложек 3-аминопропилтриметоксисиланом приводит к улучшению адгезии нанесенного на него слоя PEDOT:PSS и повышению стабильности работы органических электрохимических транзисторов на его основе.

5. Функционализация полупроводникового слоя PEDOT:PSS гексиламином повышает его гидрофобность, что позволяет успешно наносить на него последовательные рецепторные слои на основе биотинилированного производного VTBT, стрептавидина и биотин-содержащего ДНК-аптамера в качестве узнающего элемента и тем самым создавать биосенсоры на основе органических электрохимических транзисторов.

Личный вклад соискателя. Автор принимала непосредственное участие во всех этапах работы – от постановки задач исследования, составления планов, анализа научной литературы, подготовки образцов для исследований, обработки и анализа экспериментальных данных, обсуждения результатов и подведения итогов исследований. Автор принимала активное участие в подготовке научных публикаций по результатам исследований, а также в предоставлении результатов в виде докладов на научных конференциях. Автор лично выполнила работы по нанесению полупроводниковых и рецепторных слоёв растворными методами, исследованию их оптических свойств, морфологии, измерению электрических и биосенсорных свойств полученных устройств.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается корректным выбором и применением общепризнанных методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных и сопоставимостью с опубликованными результатами других исследователей в данном направлении. Полученные результаты прошли проверку мировых ученых, выступающих рецензентами при публикации результатов в ведущих российских и зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в перечень «Scopus», «Web of Science» и «Белый список» РЦНИ.

Апробация результатов исследований. Результаты работы были представлены на 17 международных и всероссийских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов: VI-XII Международная осенняя школа-конференция по органической электронике (IFSOE-2020, 2021, 2023, 2026 Москва; IFSOE-2022, Таруса, Калужская

область; IFSOE-2024, 2025, Московская область), 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Москва), I-IV-я Всероссийская школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике (2022, Нальчик; 2023, Каспийск; 2024, Петрозаводск; 2025, Псков), XIX Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Суздаль), 17th International Conference on Organic Electronics (ICOE-2025, Коимбра, Португалия), I и II Всероссийская конференция «Печатная и гибкая электроника: оборудование, материалы и технологии» (Долгопрудный), II Всероссийская научно-техническая конференция «Сопряженные проводящие полимеры и продукты на их основе: методы синтеза и технологии применения» (СоПроП-26, 2026, Ижевск).

Публикации автора по теме диссертации. Результаты научных исследований по тематике диссертации опубликованы в 4-х научных статьях в российских и зарубежных научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных «Scopus», «Web of Science» и «Белый список» РЦНИ:

1. Эффективный подход к изготовлению многоразовых печатных органических электрохимических транзисторов на основе комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой для жидкостных сенсоров / Титова Я. О., Пойманова Е. Ю., Труль А. А., Агина Е. В., Пономаренко С. А. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72. – № 5. – С. 1130 –1138.

2. Three Isomeric Dioctyl Derivatives of 2,7-Dithienyl[1]benzo-thieno[3,2-b][1]benzothiophene: Dynthesis, Dptical, Dhermal and Demiconductor properties / Levkov L. L., Surin N. M., Borshchev O. V., Titova Ya. O., Dubinets N. O., Svidchenko E. A., Shaposhnik P. A., Trul A. A., Umarov A. Z., Anokhin D. V., Rosenthal M., Ivanov D. A., Ivanov V. V., Ponomarenko S. A. // Materials. – 2025. – Т. 18. – № 4. – С. 743.

3. Novel Organosilicon Tetramers with Dialkyl-Substituted [1]Benzothieno [3,2-b]benzothiophene Moieties for Solution-Processible Organic Electronics / Gudkova I. O., Zaborin E. A., Buzin A. I., Bakirov A. V., Titova Ya. O., Borshchev O. V., Chvalun S. N., Ponomarenko S. A. // Molecules. – 2025. – Т.30. – № 23. – С. 4639.

4. Функционализация активного слоя органических электрохимических транзисторов на основе комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой для создания биосенсоров / Титова Я. О., Пойманова Е. Ю.,

Труль А. А., Караман П. Н., Кешек А. К., Агина Е. В., Пономаренко С. А. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2025. – Т. 74. – № 11. – С. 3579–3588.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, благодарностей и списка литературы. Работа изложена на 132 страницах печатного текста, содержит 53 рисунка, 15 таблиц и 190 ссылок на литературные источники.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ в ИСПМ РАН в Лаборатории молекулярных сенсорных технологий и устройств в период с 2020 по 2025 год, а также в рамках гранта на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития № 075-15-2024-560 от 25 апреля 2024 года.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Органические полупроводниковые материалы

Органические полупроводники представляют собой класс материалов на основе углеродсодержащих малых молекул, олигомеров или полимеров, сочетающих полупроводниковые свойства с механической гибкостью, низкой плотностью и возможностью нанесения из растворов [16,17]. По своим электрическим характеристикам органические полупроводники занимают промежуточное положение между изоляторами и проводниками: ширина запрещённой зоны в них составляет, как правило от ~ 1.5 до 3.0 эВ, а подвижности носителей заряда варьируются в диапазоне от 10^{-6} до 10^1 $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ в зависимости от степени структурного упорядочения и химического строения [16, 18].

Ключевым структурным признаком, определяющим способность органических материалов проводить электрический ток, является наличие π -сопряжённой системы – чередующихся одинарных и двойных (или тройных) связей вдоль углеродного скелета молекулы [17]. В такой системе каждый атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, и его негибридизованная p_z -орбиталь перекрывается с соседними, образуя делокализованную π -электронную систему (Рисунок 1а). Это перекрытие позволяет π -электронам перемещаться вдоль всей сопряжённой цепи, что и обеспечивает полупроводниковые свойства [19].

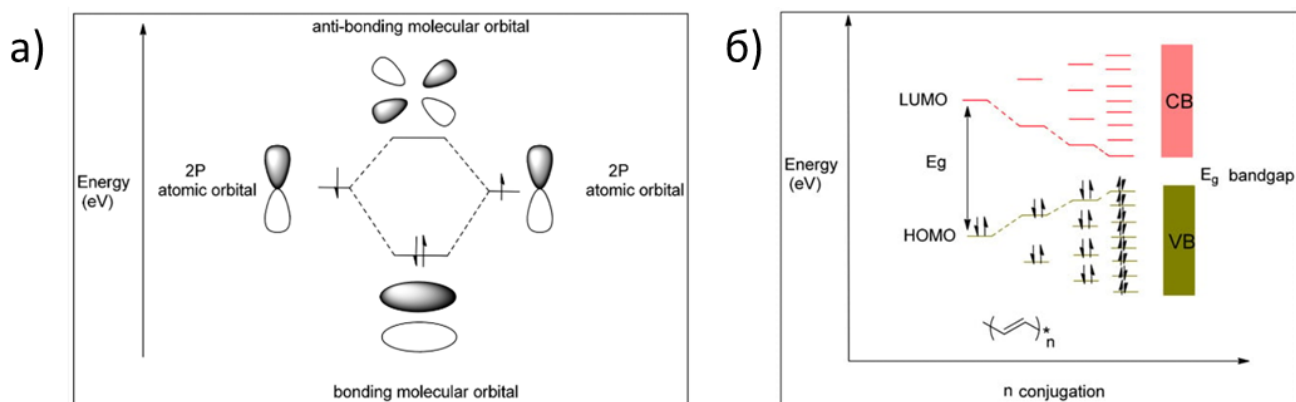


Рисунок 1 – Диаграмма молекулярных орбиталей, показывающая образование π -связывающих и π^* -разрыхляющих орбиталей (а), энергетическая диаграмма, показывающая влияние увеличения количества сопряженных π -связей на величину ширины запрещенной зоны сопряженного полимера [20]

Верхняя занятая молекулярная орбиталь, ВЗМО (Highest Occupied Molecular Orbital – НОМО) и нижняя свободная молекулярная орбиталь, НСМО (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO) в органических полупроводниках играют роль, аналогичную потолку валентной зоны и дну зоны проводимости в неорганических полупроводниках [16, 18]. Разница энергий между ВЗМО и НСМО определяет ширину запрещённой зоны и, следовательно, оптические и электрические характеристики материала. Увеличение длины сопряжённой системы приводит к сужению запрещённой зоны за счёт делокализации электронных состояний (Рисунок 1b), однако достигнуть нулевой ширины, как в металлах, невозможно из-за стабилизации электронной структуры за счёт решёточных и электрон-фоонных взаимодействий [16, 19].

В отличие от неорганических, органические полупроводники не удаётся получить с высокой степенью чистоты – в них всегда есть примеси *p*- и *n*-типа, из-за чего они ведут себя как компенсированные полупроводники. Допирование органических полупроводников может быть достигнуто путём добавления значительных концентраций допанта (порядка нескольких процентов) и переводит материал в проводящее, а не полупроводящее состояние – это меняет принципы его применения. Поэтому носители заряда в органические системы вводят преимущественно за счёт инъекции с металлических электродов. Тип проводимости (*p*- или *n*-тип) на базе одного и того же органического вещества регулируют подбором металла электрода (его уровня Ферми) и изолирующего слоя затвора транзистора [21]. Это связано с тем, что тип проводимости органического полупроводника определяется тем, какие носители заряда – дырки или электроны – легче инжектируются с электрода. Если инжекция дырок на НСМО происходит проще, материал демонстрирует проводимость *p*-типа; если предпочтительнее инжекция электронов на НСМО – проявляется проводимость *n*-типа. Поэтому преобладающий тип проводимости для конкретного материала электрода зависит от уровней ВЗМО и НСМО органического полупроводника и их положения относительно уровня Ферми электрода. При этом органические полупроводники с относительно узкой запрещённой зоной нередко способны проводить и дырки, и электроны – то есть проявляют амбиполярную проводимость. Поскольку наиболее часто используемый материал для изготовления контактов является золото, которое имеет работу выхода 4.7-5.1 эВ, и примерно в этой же области находятся значения уровня НОМО большинства стабильных на воздухе органических полупроводников, то они

проявляют проводимость р-типа. На них дальше и будет сконцентрирован литературный обзор.

1.1.1 Тиофенсодержащие сопряжённые малые молекулы и олигомеры

Тиофен и его производные – один из важнейших строительных блоков в дизайне органических полупроводников. Данный гетероцикл обладает сильными электронодонорными свойствами, способностью к эффективному π -перекрыванию с соседними молекулами и химической стабильностью, что делает его идеальной основой как для низкомолекулярных, так и для полимерных полупроводников [19, 22]. Аннелированные структуры тиофена за счёт жёсткой планарной структуры усиливают как внутримолекулярное сопряжение, так и межмолекулярное перекрывание. При этом жёсткая структура таких молекул способствует плотной и упорядоченной упаковке, что напрямую улучшает способность материала проводить заряды – электроны или дырки могут перемещаться по молекуле и между молекулами в плёнке гораздо эффективнее. В результате растёт подвижность носителей заряда (μ), а это ключевой параметр для органических полевых транзисторов (ОПТ). Так, в работе [23] L. Тап с соавторами показали, что аннелированные β -тертиофены формируют именно такую «сжатую» упаковку, что позволило получить в тонкоплёночных транзисторах подвижность до $0.89 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и высокое отношение токов во включенном и выключенном состоянии $I_{\text{on/off}}$ порядка 10^7 .

Пентацен – один из наиболее изученных полициклических ароматических углеводородов из класса аценов, состоящий из пяти аннелированных бензольных колец, который продемонстрировал высокую подвижность носителей заряда ($> 1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$). Однако пентацен достаточно быстро деградирует при одновременном воздействии кислорода, влаги и света [24, 25]. Окисление нарушает π -сопряжённую систему и кристалличность плёнки, что приводит к снижению подвижности, росту тока утечки и сдвигу порогового напряжения в транзисторах. Одним из вариантов решения данной проблемы является введение объёмных заместителей, например, три(изопропил)силилэтильных групп в положение 6 и 13, в центральное бензольное кольцо пентацена – полученное соединение сокращенно называют TIPS-пентацен. Такая функционализация физически блокирует реакционноспособный центр пентацена, снижает энергию триплета, препятствуя генерации синглетного кислорода, и понижает

НСМО, что затрудняет перенос электрона на O_2 . В итоге TIPS-пентацен является примерно в 50 раз стабильнее незамещённого пентацена в растворе при облучении видимым светом на воздухе [25].

Замещение бензольных колец на тιοфеновые понижает уровень ВЗМО до $\sim -5,4$ эВ и снижает реакционную способность центрального кольца, что кардинально повышает стабильность на воздухе. Примерами таких удачных замещений являются [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофен (ВТВТ) и динафто[2,3-b:2',3'-f]тиено[3,2-b]тиофен (DNTT).

В работе M.J. Kang с соавт. [26] была синтезирована серия алкилированных производных (C_n -DNTT) для применения в качестве органических полупроводников в ОПТ. Полученные методом вакуумного напыления устройства продемонстрировали классические характеристики для полевых транзисторов p -типа. Наилучшие показатели в условиях окружающей среды продемонстрировал образец C10-DNTT, содержащий две n -децильные группы: подвижность носителей зарядов в нем в условиях окружающей среды оказалась около $8 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, а $I_{\text{on/off}}$ порядка 10^8 . Однако его растворимость оказалось слишком низкая (~ 80 мг/л в толуоле при нагревании до 60°C), что делает его не применимым для использования в растворных технологиях.

В то же время, производные ВТВТ на сегодняшний день демонстрируют рекордные значения подвижности носителей заряда в сочетании с высокой растворимостью (до 90 г/л в хлороформе при комнатной температуре). В работе группы К. Takimiya [27] опубликован синтез производного 2,7-дифенил-ВТВТ (DPh-ВТВТ), который был использован в качестве активного слоя в ОПТ. Плёнки наносили методом вакуумного напыления, конечная архитектура устройства была с верхними контактами (ВК). В результате полученные устройства продемонстрировали дырочную подвижность носителей заряда до $2 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и отношение токов вкл/выкл 10^7 в воздушной атмосфере. Стабильность на воздухе была обусловлена низколежащим ВЗМО, что выгодно отличало DPh-ВТВТ от пентацена. Вскоре после этого диалкильные производные – 2,7-диоктил-ВТВТ (C8-ВТВТ) и аналоги – продемонстрировали сочетание высокой растворимости, за счёт введения гибких алкильных групп, и высокой подвижности, открыв путь к растворным методам нанесения полупроводниковых слоёв таких соединений [28].

Так, в работе Y. Yuan [29] описана дырочная подвижность носителей заряда, достигающая $43 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ (в среднем $25 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$) в ОПТ, полученных методом

вращающейся подложки (spin-coating; МВП) со смещением центра (off-centre spin-coating method) из плёнок на основе C8-BTBT (Рисунок 2). На сегодняшний день столь высокие значения подвижности носителей заряда расцениваются как существенно завышенные [5]. Причина заключается в том, что для расчёта единичных показателей подвижности в органических транзисторах – в условиях, когда подвижность зависит от напряжения на затворе, – традиционно используют стандартную модель полевого транзистора на базе структуры «оксид – металл – полупроводник», которая применима только при отсутствии контактных эффектов, часто проявляющихся в ОТПТ. Характерным проявлением такого эффекта служат заметные изменения крутизны передаточных характеристик, которые выражаются в отчётливом «изломе» на кривой зависимости $I_{SD}^{1/2}(V_{SG})$ [30].

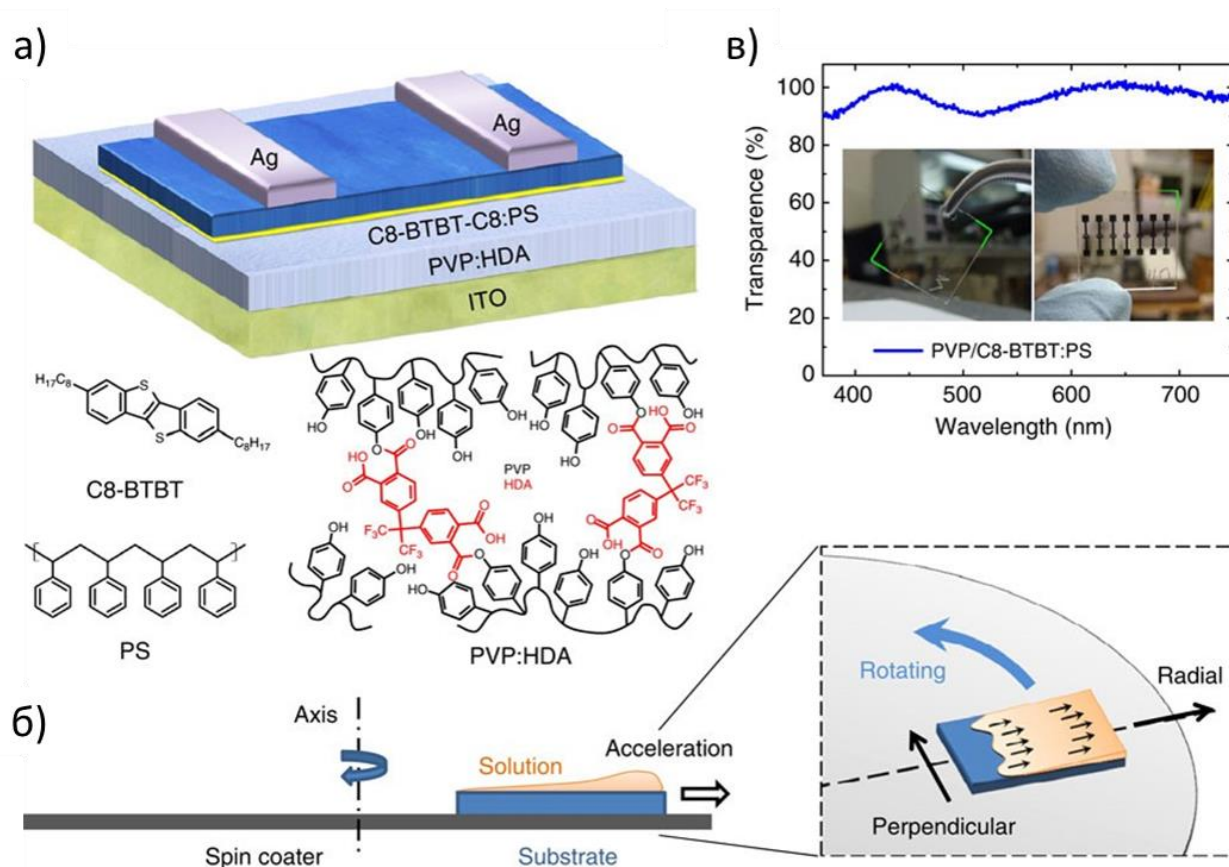


Рисунок 2 – Схематическая архитектура устройств ОТПТ с использованием смесей C8-BTBT:PS в качестве полупроводникового слоя, PVP:HDA в качестве диэлектрического слоя и ITO в качестве затворного электрода; показаны химические структуры C8-BTBT, PS, PVP и HDA (а). Схематическое изображение процесса ОСС, в котором подложки расположены вдали от оси центрифуги (б). Спектр пропускания плёнки PVP:HDA/C8-BTBT:PS. Вставка: фотографии пленки C8-BTBT:PS и соответствующего устройства ОТПТ со структурой стекло/ITO/PVP:HDA/C8-BTBT:PS (в) [29]

Производные ВТВТ (Ph-ВТВТ-10, MeOPh-ВТВТ-8) проявляют жидкокристаллические мезофазы – упорядоченный смектик E (SmE), неупорядоченный смектик A (SmA) и даже нематическую мезофазу [31,32]. Фаза SmE обеспечивает высокоупорядоченную молекулярную упаковку, позволяя формировать крупные монодоменные кристаллические плёнки из раствора при умеренных температурах (100–120 °C) с μ выше $10 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и высокой воспроизводимостью для Ph-ВТВТ-10 [31] и $\mu=3.8 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ для MeOPh-ВТВТ-8 в кристаллической фазе (Рисунок 3).

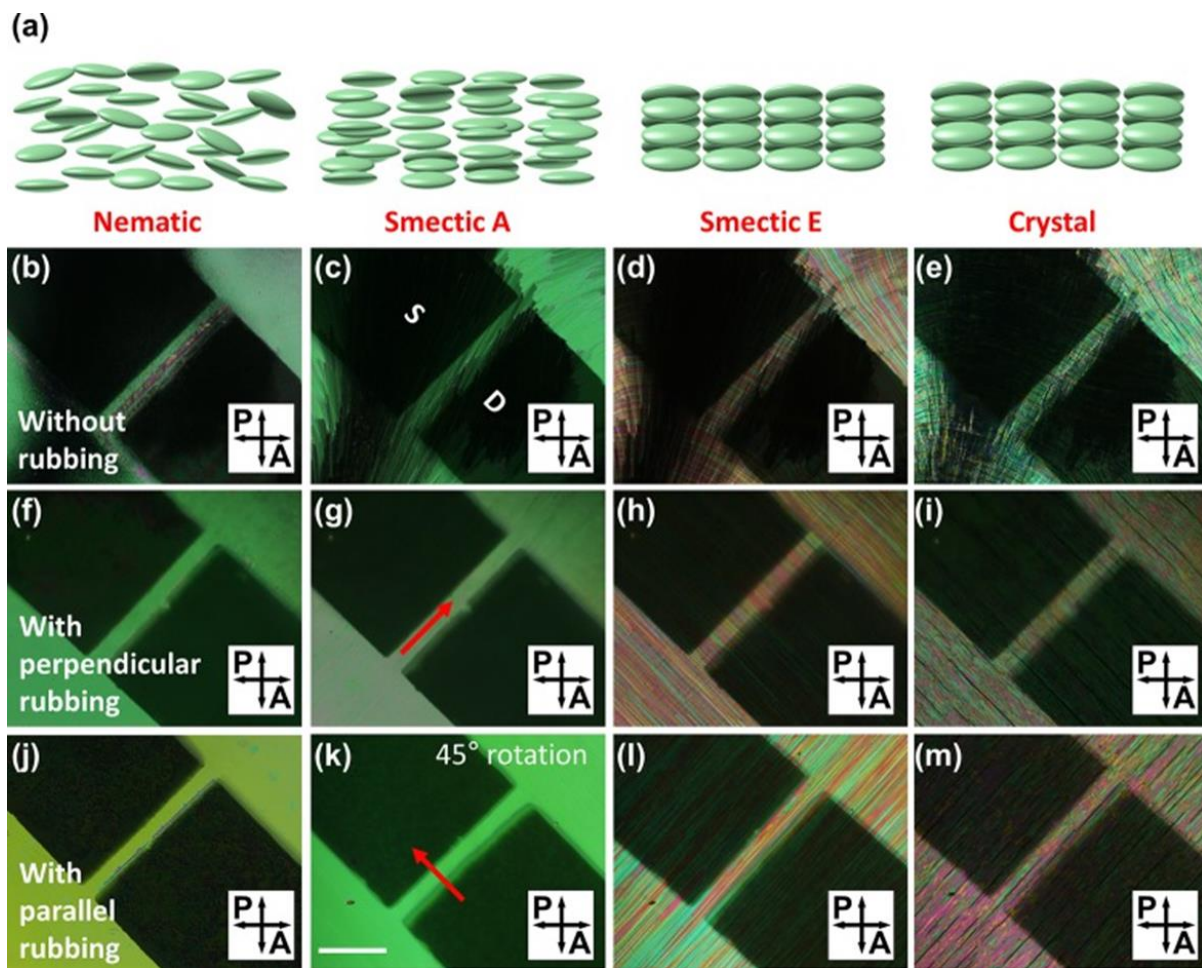


Рисунок 3 – Серия изображений, полученных методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) и структурное изображение при различных температурах и условиях натирания подложки. Изображения молекул MeOPh-ВТВТ-8 в различных фазах (а). ПОМ-изображения, различных фаз (смектическая А, смектическая Е и кристаллическая фаза) без предварительного натирания подложки (b–e). Изображения, полученные методом ПОМ, различных фаз при направлении трения, перпендикулярном направлению контактов истока/стока (f–i). Изображения, полученные методом ПОМ, различных фаз при направлении трения, параллельном направлению контактов истока/стока (j–m). Масштабная линейка: 200 мкм

Следует отметить, что незамещённый ВТВТ практически нерастворим в органических растворителях из-за сильных межмолекулярных взаимодействий жёсткого

π -сопряженного аннелированного фрагмента. При введении гибких алкильных цепей (C5–C14) растворимость соединений серии Cn-VTVT резко возрастает при $n > 4$, далее плавно увеличивается до $n = 9$, а затем уменьшается с возрастанием длины алкильной цепи [28], что способствует улучшению электрических характеристик ОПТ [33]. Именно благодаря алкильным группам C8-VTVT стал первым производным VTBT, достигшим рекордных подвижностей в плёнках, нанесённых растворными методами – МВП, струйной печатью (СП) и ориентационным сдвигом раствора (solution-shearing) [28, 30]. В случае фенил-алкильных производных Ph-VTVT-Cn растворимость также зависит от длины алкильного хвоста: она резко увеличивается при $n \leq 3$, а затем постепенно снижается при $n \geq 5$ из-за усиления когезионных взаимодействий между длинными алкильными цепями [34, 35].

В работе К. Хааса [30] сообщается об исследовании влияния состава смеси органического полупроводника C8-VTVT с инертным полимером, полистиролом (ПС), на воспроизводимость характеристик ОПТ от устройства к устройству, полученных методом дозирующего лезвия (МДЛ). Такой процесс формирования плёнок позволяет существенно сократить разброс параметров и с высокой надёжностью изготавливать ОПТ с высокой подвижностью носителей заряда – более $10 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$.¹ Введение ПС в качестве полимерной добавки способствует более качественному формированию плёнок, при этом тщательная оптимизация состава смеси – с учётом соотношения компонентов и молекулярной массы полимера – позволяет получать полупроводниковые плёнки с превосходными морфологическими характеристиками (Рисунок 4). Подобный подход получил широкое распространение в изготовлении полупроводниковых слоёв для жидкостных сенсоров – органических полевых транзисторов с электролитическим затвором (ОПТЭЗ) [36] и биосенсоров на их основе [15, 37].

Химические свойства VTBT предоставляют возможность введения алкильных, арильных, алкенильных, алкинильных, алкоксильных, карбоксильных и других заместителей [38, 39] в различные положения аннелированного ядра VTBT, а также получение симметричных и асимметричных производных [40, 41]. Моноалкилзамещенные Cn-VTVT формируют бислойную упаковку типа «голова-к-голове» (head-to-head), и из-за асимметрии молекулы (алкильный хвост на одном конце, свободный π -сопряженный фрагмент на другом) два слоя упаковываются

¹ Следует отметить, что эти данные также завышены из-за наличия контактных эффектов.

«хвост к хвосту», образуя двойной слой с периодом, примерно равным удвоенной длине молекулы [42, 43]. Это различие наглядно подтверждено рентгеноструктурным исследованием пары C8-BTBT-C8 (симметричный) и C8-BTBT (асимметричный), которые образуют упаковку «ёлочкой» с углом $\sim 60^\circ$, но ламеллярная высота у асимметричного C8-BTBT вдвое больше за счёт head-to-head удвоения [43]. Однако диалкилзамещенные C_n-BTBT-C_n более структурно устойчивы за счёт упаковки, которая определяется симметрией и двумя алкильными цепями, что уменьшает число возможных полиморфов и упрощает воспроизводимость плёнок [42, 43]. При этом в литературе прижилось обозначение C_n-BTBT как для симметричных диалкилзамещенных, так и для несимметричных моноалкилзамещенных производных C8-BTBT, что вызывает некоторую путаницу.

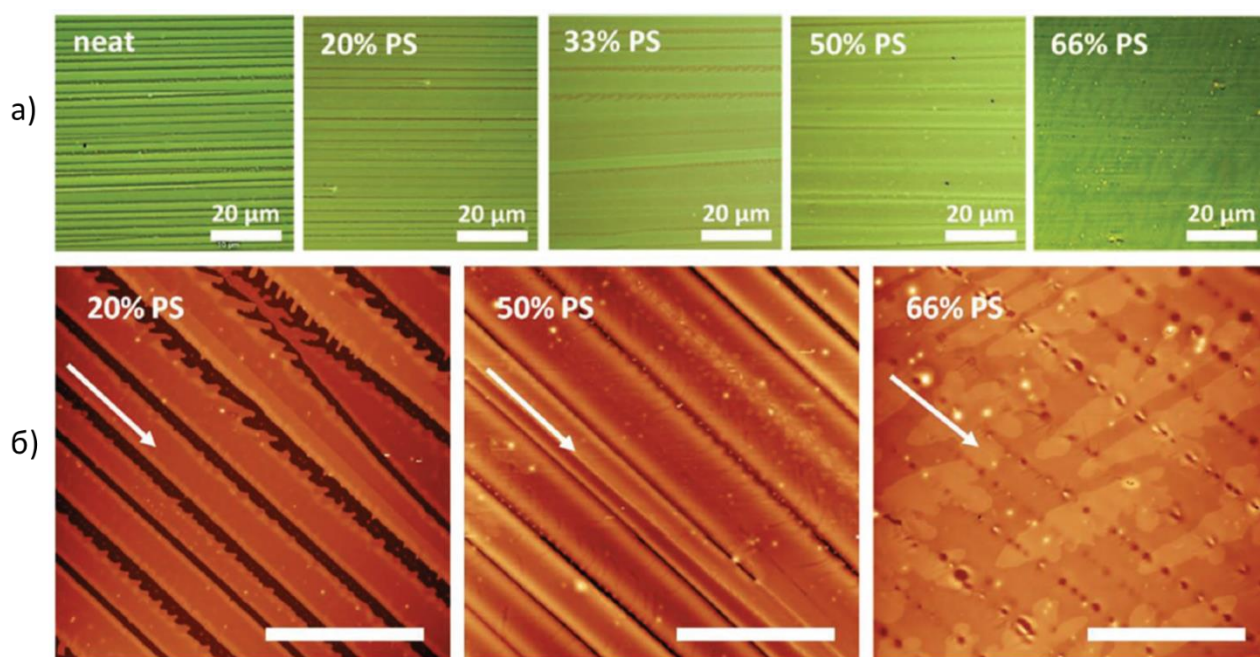


Рисунок 4 – Микрофотографии плёнок, полученных из смесей с различным соотношением компонентов (молекулярная масса = 200 кДа) (а). АСМ-изображения плёнок, полученных из трех различных фракций полистирола (молекулярная масса = 200 кДа); стрелки указывают направление движения лезвия; масштабная линейка: 20 мкм [30]

В свою очередь, функционализация производных BTBT кремнийорганическими фрагментами обеспечивает гибкость таким соединениям, сохраняя при этом полупроводниковые свойства BTBT. Ранее было показано, что димерные кремнийорганические структуры, содержащие алкильные спейсеры между тетраметилдисилоксаном и жесткими фрагментами BTBT, могут использоваться в качестве активного полупроводникового слоя в ОПТ. Монослойные ОПТ, изготовленные

с использованием метода Ленгмюра-Блоджетта (ЛБ) или Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) на основе таких димеров, продемонстрировали хорошую подвижность носителей заряда в диапазоне от 10^{-4} до 10^{-1} $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ [6-7, 44-45].

Тетрамерные структуры с использованием кватротиофена в качестве полупроводникового фрагмента продемонстрировали хорошие полупроводниковые свойства в ОПТ [46], полученных растворными методами. Тетрамеры с более длинными олиготиофенами, содержащие от 5 до 7 сопряженных 2,5-тиенильных фрагментов, показали интересное фазовое поведение и внутримолекулярную агрегацию в растворах [47]. Однако на сегодняшний день подобные тетрамерные структуры малоизучены и для них не установлено влияние длины алифатического спейсера на электрические характеристики, что открывает возможности для исследования новых синтезированных тетрамерных соединений.

Фенилзамещенные производные ВТВТ обладают низкой растворимостью, и, как следствие, устройства с высокой подвижностью носителей зарядов в большинстве случаев могут быть получены только методом вакуумного напыления органического полупроводника. Введение алкильных групп в 2,7-дифенилзамещенный ВТВТ позволяет добиться небольшой растворимости (40 – 110 мг/л в толуоле при комнатной температуре) и получить из них монокристаллические пленки с высокой подвижностью носителей зарядов, до 1 – 5 $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ [48-49]. Однако такая низкая растворимость не позволяет их использовать в печатных технологиях. Одним из возможных компромиссных решений между высокой подвижностью носителей зарядов и хорошей технологичностью является использование тиофенов в качестве сопряженных заместителей ядра ВТВТ [50, 51]. В отличие от линейного расширения π -сопряжения путем аннелирования (DNТТ), где дополнительные кольца включены в конденсированный остов молекулы, в подходе с дитиенилзамещенными производными Т-ВТВТ-Т тиофеновые кольца присоединяются через одинарные связи С–С, сохраняя вращательную свободу и открывая возможности для тонкой настройки торсионных углов, растворимости и жидкокристаллического поведения [52]. Поиск оптимального сочетания положения алкильной цепи, обеспечивающего одновременно высокий порядок и высокие подвижности – открытая задача, требующая синтеза новых молекул и изучения их электрических характеристик.

В работе G. Schweicher с соавт. [53] показано, что ни одно из существующих тиеноаценовых соединений не является оптимальным одновременно по двум ключевым

параметрам – низкому энергетическому беспорядку и изотропным интегралам переноса. Симметричные Т-ВТВТ-Т молекулы – кандидаты на достижение «золотой середины», поскольку симметрия минимизирует дипольный беспорядок, а тиафеновые кольца создают дополнительные $S \cdots S$ -контакты для изотропизации транспорта. Однако для подтверждения этого требуется синтез и тестирование новых структур.

Таким образом, ВТВТ предоставляет широкие возможности для создания материалов с эффективным транспортом зарядов, то есть с высокими электрическими характеристиками. При этом достижение высокой подвижности носителей заряда напрямую связано с формированием плёнок с выраженной кристалличностью. Анализ приведённых примеров позволяет заключить, что при формировании полупроводникового слоя в органических полевых транзисторах преимущественно задействуют либо хорошо изученные материалы, либо открыты возможности для изучения новых соединений с целью создания материалов с высокими электрическими характеристиками.

1.1.2 Комплекс поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой (PEDOT:PSS)

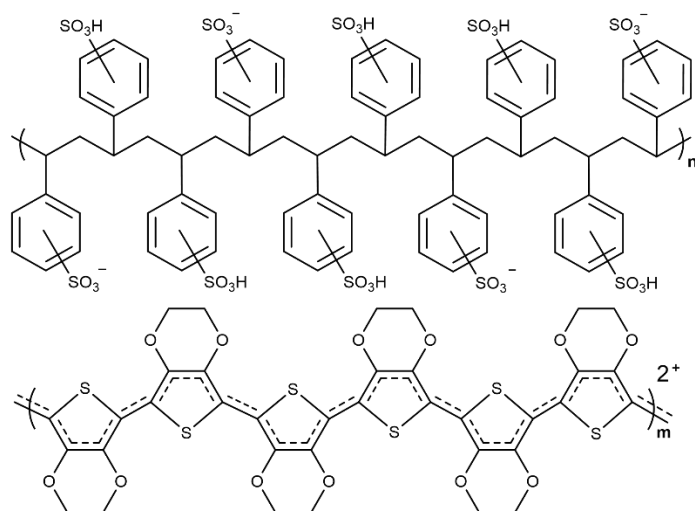


Рисунок 5 – Химическая структура PEDOT:PSS

Комплекс поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой (PEDOT:PSS) (Рисунок 5) представляет собой водную дисперсию. PEDOT был изобретён в 1988 году Фридрихом Йонасом и Герхардом Хейвангом в лабораториях Bayer AG (Лeverкузен, Германия) после семи лет исследований в области проводящих полимеров [54, 55]. Окислительная полимеризация мономера EDOT (3,4-этилендиокситиофена) с

использованием хлорида железа (III) позволила получить полимер с проводимостью до $200 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, который оказался стабилен в проводящем (допированном) состоянии на воздухе и во влажной среде [56, 57]. Однако чистый PEDOT был нерастворим и не перерабатываем – плёнки из него можно было получать только электрополимеризацией или осаждением из раствора окислителя. В 1995 году Ф. Йонас объединил PEDOT с поли(стиролсульфоокислотой) (PSS), получив водную дисперсию PEDOT:PSS – первый водорастворимый проводящий полимер промышленного значения [54]. Путем окисления EDOT персульфатами в присутствии PSS в воде, химики Bayer получили стабильную синюю дисперсию, в которой PSS выполнял двойную роль: допанта (противоаниона) и диспергатора [57]. PEDOT:PSS стал одним из немногих материалов, обеспечивающих одновременно электронную и ионную проводимость. PEDOT-фрагменты обеспечивают дырочную проводимость, а PSS – пути для ионного транспорта за счёт гидрофильности сульфонатных групп [58-60]. Дисперсия PEDOT:PSS была выпущена под торговой маркой Baytron, затем передана H.C. Starck, а сейчас производится компанией Heraeus под брендом Clevios, обладая широким ассортиментом, выпуская новые марки под конкретные приложения. Например, PEDOT:PSS Clevios F HC Solar используется для органической и гибридной фотовольтаики без необходимости какой-либо предварительной обработки [61], Clevios P VP AI 4083 – наиболее популярный в качестве дырочно-транспортного материала в органических и оптоэлектронных устройствах [62] и Clevios P Jet N V2 разработан специально для печати [63]. Однако наиболее широкое распространение получил Clevios PH 1000 [64-67], который по паспорту обладает проводимостью до $850 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ после добавления 5% диметилсульфоксида (ДМСО), рекомендованных производителем.

В работе N. Kim с соавт. [67] описано дальнейшее увеличение электропроводности PEDOT:PSS до $4380 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ за счёт обработки плёнки концентрированной H_2SO_4 (Рисунок 6), которая вызывает значительную структурную перестройку PEDOT:PSS в результате чего образуются высокоупорядоченные и плотно упакованные нанопибриллы PEDOT:PSS. При этом недавние исследования X. Qian с соавт. [68] показали сверхвысокую проводимость более $15\,000 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ путём обработки плёнок, полученных МДЛ, высококонцентрированной летучей трифторметансульфоновой кислотой ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) для обеспечения упорядоченного расположения и кристаллизации цепей PEDOT.

Анализ морфологии и структурной организации полученного материала свидетельствует о формировании сплошной волокнистой сетки с высокой степенью ориентации кристаллитов и сильным π - π взаимодействием плотно упакованных цепей PEDOT, что достигается за счёт удаления значительной части PSS (Рисунок 7, вставка с фазовым разделением). Такая структурная перестройка напрямую обуславливает рост электропроводности плёнки PEDOT:PSS. Благодаря исключительным электрическим характеристикам и рекордно высокой проводимости такой материал перспективен для применения в качестве электродов в «полностью полимерных» ёмкостных пьезоэлектрических датчиках, отличающихся повышенной чувствительностью к приложенному давлению [68].

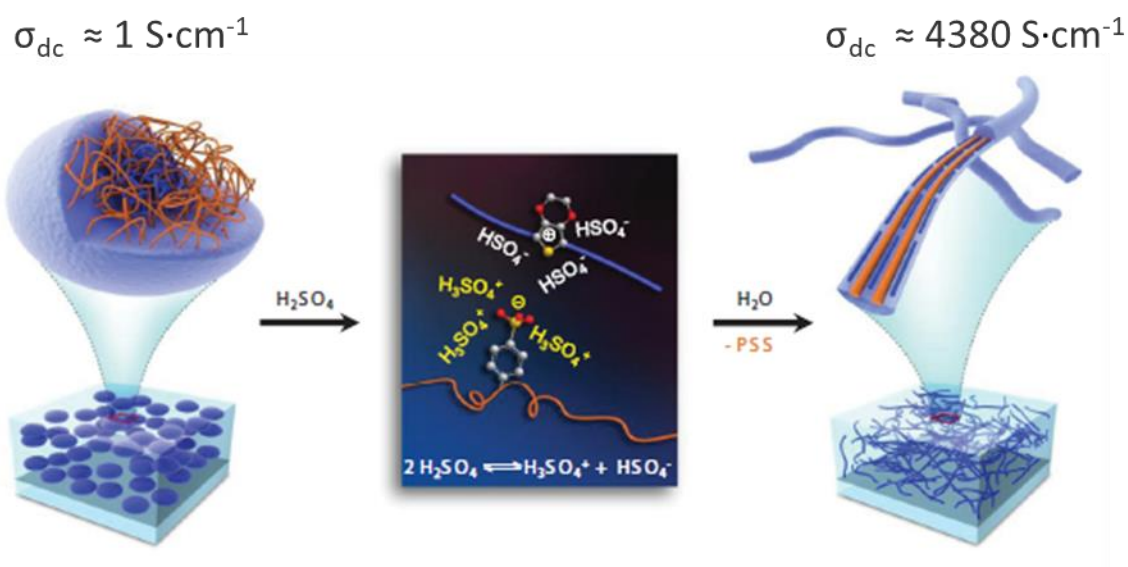


Рисунок 6 – Схема структурной перестройки PEDOT:PSS. Аморфные зёрна PEDOT:PSS (слева) преобразуются в кристаллические нановолокна PEDOT:PSS (справа) посредством механизма разделения зарядов (в центре) при обработке концентрированной H_2SO_4 [67]

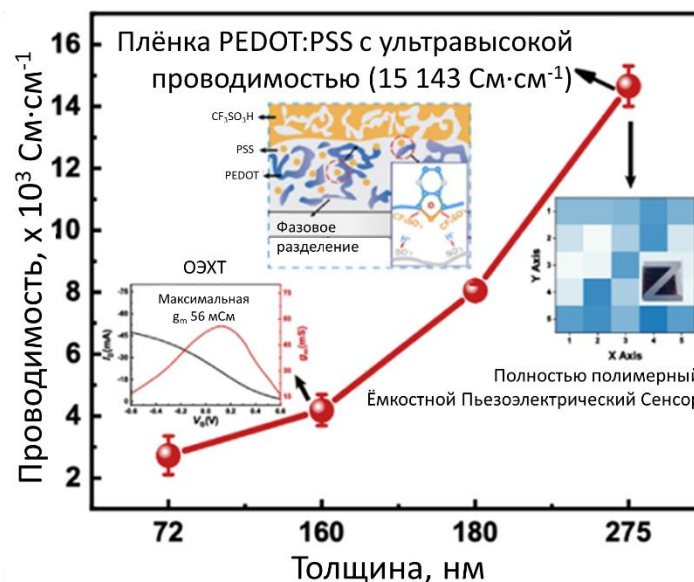


Рисунок 7 – Зависимость проводимости от толщины слоя PEDOT:PSS, обработанного трифторметансульфоновой кислотой [68]

Однако сверхвысокая проводимость более актуальна для электродов, а не для канала органических электрохимических транзисторов (ОЭХТ). Моделирование и экспериментальные данные показывают, что глубина ионной модуляции в пленке PEDOT:PSS ограничена $\sim 150\text{--}200\text{ нм}$. При толщине канала $>300\text{ нм}$ внутренние слои остаются проводящими, но не модулируются затвором. Это означает, что избыточная проводимость в этих слоях паразитирует, снижает эффективную предаточную проводимость g_m и замедляет переключение, а кристаллизация PEDOT уменьшает набухание и ионную проницаемость [69]. Также плѐнки становятся хрупкими и теряют биосовместимость и дополнительным минусом является то, что обработка сильными концентрированными кислотами несовместима с мягкими подложками и биоинтерфейсами [70].

Как было отмечено выше, добавление ДМСО в водную дисперсию PEDOT:PSS увеличивает проводимость получаемых из них плѐнок на два порядка, в то время как диметилформамид увеличивал проводимость на порядок [71]. В исходной дисперсии PEDOT:PSS имеет структуру мицелл: проводящее ядро PEDOT окружено изолирующей оболочкой PSS. ДМСО образует водородные связи между атомом кислорода ДМСО и сульфонатными группами ($-\text{SO}_3\text{H}$) PSS [72]. Они сильнее, чем внутримолекулярные водородные связи PSS–PSS, поэтому ДМСО «растворяет» PSS-оболочку, высвобождая проводящие PEDOT-зѐрна [73]. После удаления части PSS проводящие PEDOT-зѐрна сближаются, образуя непрерывные проводящие пути. Избыток PSS частично вымывается

или сегрегируется в отдельные домены [72,73]. Оптимальной концентрацией для добавки ДМСО в PEDOT:PSS является 5 об.%, поскольку при повышении концентрации проводимость падает, так как PEDOT-зёрна разделяются слишком сильно, а плёнка становится неоднородной [73].

В качестве добавок для формирования проводящих плёнок на основе PEDOT:PSS наиболее часто используемая является «сшиватель» 3-глицидоксипропил-триметоксисилан (ГОПС) [64, 74, 75]. Сшивание происходит по двум механизмам – через эпоксид-сульфонатные связи (эпоксидное кольцо реагирует с сульфонатными группами ($-\text{SO}_3^-$) PSS, образуя сульфонатные эфирные связи) и через силоксановые мостики (метоксисильные группы гидролизуются до силанолов ($\text{Si}-\text{OH}$), которые затем конденсируются с силанолами других молекул GOPS, образуя силоксановые ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) мостики – как между молекулами GOPS, так и с подложкой (стекло/ SiO_2), что приводит к улучшению адгезии) [76-78]. PEDOT:PSS можно сделать водостойким и эластичным, используя сшивающий агент ГОПС, однако сшивание приводит к снижению ионной и электрической проводимости [77], поэтому в раствор PEDOT:PSS чаще добавляют всего 1 об.% сшивателя [79, 80], если не требуется увеличения концентрации, например для улучшения сенсорных свойств [75]. Также для формирования плёнок, устойчивых к воде, может быть использован высокотемпературный отжиг [81].

В качестве сшивающего агента для PEDOT:PSS может быть использован дивинилсульфон (ДВС) [82,83]. Сшивание происходит только по одному механизму: винильные группы реагируют с сульфонатными группами PSS, образуя сульфонатные эфирные связи ($\text{R}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}'$) [82]. Однако плёнки PEDOT:DVS формируют более рыхлую сшитую сетку и при длительном контакте с водой материал «истощается» – PSS и допированный PEDOT вымываются из плёнки, что приводит к потере толщины, проводимости и, в конечном счёте, разрушению плёнки. Плёнки PEDOT:GOPS, напротив, сохраняют проводимость и целостность на протяжении минимум 15 дней [76]. В термочувствительных ОЭХТ-биосенсорах диглицидиловый эфир полиэтиленгликоля (PEGDE) используется как гибкий сшиватель в комбинации с GOPS (соотношение 8:2), где GOPS обеспечивает адгезию к подложке, а PEGDE – эластичность и кристалличность PEDOT [84].

Для струйной печати критически важна однородность чернил, поскольку размер частиц не должен превышать диаметр сопла, а агломераты, вызываемые ГОПС, могут

превышать этот порог, приводя к засорению сопел и нестабильному формированию капель [75]. Поэтому при разработке чернил на основе PEDOT:PSS для струйной печати стоит искать альтернативные варианты улучшения адгезии печатного слоя.

Для увеличения проводимости в раствор PEDOT:PSS добавляют вторичные допанты, которые повышают проводимость на несколько порядков за счёт фазовой сепарации PEDOT:PSS, конформационного перехода цепей PEDOT и усиления π - π -стекинга. Аналогично ДМСО, добавкой может служить этиленгликоль [65, 73, 85], который также может увеличивать вязкость, которую стоит учитывать в некоторых методах нанесения [73].

Для повышения смачиваемости, улучшения плёнокообразования и изменения поверхностного натяжения конечного раствора в качестве добавок могут быть использованы различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), например такие как Zonyl [86, 87], Dynol [87] и Triton X-100 [75, 75, 88, 89]. Додецилбензенсульфоновая кислота (ДБСК) может быть добавлена в электролит при измерениях вольт-амперных характеристик (ВАХ) для снижения рабочих напряжений, увеличения тока включения и повышения передаточной проводимости устройства за счёт снижения начала окисления и обеспечения более высокой плотности поляронов [90]. Также ДБСК добавляют в раствор PEDOT:PSS для регулирования поверхностного натяжения [65, 82].

Комплекс PEDOT:PSS широко используется в биоаналитике, обладая такими преимуществами как хорошая плёнокообразующая способность, физическая и химическая стабильность на воздухе, а также биосовместимость [91, 92]. На основе такого полимерного комплекса можно создавать достаточно простые био- и хемосенсорные устройства – ОЭХТ позволяющие достигать сверхвысокой чувствительности [64]. Принцип и механизм работы ОЭХТ будут описана далее в разделе 1.2.2, а стратегии функционализации PEDOT:PSS будут рассмотрены в разделе 1.4.

Рассмотренные примеры показывают, что PEDOT:PSS – это коммерчески доступный материал, который обладает сверхвысокой проводимостью для органических соединений, и может быть использован в качестве активного слоя в транзисторах. При этом его функциональные характеристики в реальных устройствах во многом определяются подбором добавок и способом обработки – вторичные допанты позволяют кратно повысить проводимость, а сшиватели обеспечивают стабильность плёнок в водной среде, что критически важно для сенсорных приложений в жидкостных сенсорах

ОЭХТ. Это открывает путь для дальнейшего развития исследований с целью разработки биосовместимых стратегий модификации и масштабируемых методов интеграции.

1.2 Транзисторы на основе органических полупроводников

1.2.1 Органические полевые транзисторы

Органический полевой транзистор (OFET – organic field-effect transistor; ОПТ) – это тонкоплёночный транзистор, в котором активный (полупроводниковый) слой состоит из π -сопряжённого органического материала, на основе малых молекул, олигомеров или полимеров. Как и в классическом МОП-транзисторе («метал-оксид-полупроводник»-транзистор, MOSFET – metal-oxide-semiconductor field-effect transistor), ОПТ содержит три электрода: затвор (gate, G), исток (source, S) и сток (drain, D), при этом полупроводниковый канал отделён от затвора слоем диэлектрика [93, 94].

Принципиальное отличие ОПТ от кремниевого МОП-транзистора состоит в режиме работы: МОП-транзистор работает в режиме инверсии, тогда как ОПТ – в режиме аккумуляции [95, 96]. В отсутствии напряжения на затворе ($V_{SG} = 0$) проводимость органического полупроводникового слоя (ОПС) крайне низка – транзистор находится в выключенном состоянии. При подаче напряжения на затвор в ОПС на границе с диэлектриком индуцируются носители заряда (дырок для р-типа, электронов для n-типа), что приводит к резкому увеличению проводимости канала – транзистор переходит во включённое состояние [93, 97]. Минимальное напряжение на затворе, при котором в канале транзистора формируется проводящий слой носителей заряда (дырок для р-типа или электронов для n-типа) и ток в канале (I_{SD}) начинает существенно возрастать называется пороговым напряжением (V_{th}). Оценка электрических характеристик органических транзисторов опирается на систематический анализ вольт-амперных характеристик (ВАХ) – выходные и передаточные кривые позволяют надёжно выделить рабочие режимы, определить V_{th} и корректно извлечь подвижность в линейном режиме и режиме насыщения благодаря математической модели приближения Шокли. Выходные характеристики показывают зависимость I_{SD} от напряжения V_{SD} при фиксированном напряжении затвора V_{SG} . Передаточные характеристики демонстрируют зависимость I_{SD} от напряжения V_{SG} при фиксированном V_{SD} . Механизм формирования канала носит ёмкостной характер: затвор и канал выполняют роль обкладок конденсатора,

разделённых диэлектриком. Ёмкость диэлектрика на единицу площади C_i определяет плотность индуцированного заряда в канале:

$$Q = C_i (V_{SG} - V_{th}) \quad (1),$$

где V_{th} – пороговое напряжение, при котором начинается формирование проводящего канала.

Основные режимы работы ОПТ – линейный режим и режим насыщения. Подача напряжения на затвор приводит к генерации носителей заряда (электронов или дырок) на границе диэлектрик/полупроводник. Рост их концентрации увеличивает I_{SD} , и транзистор переходит во включённое состояние. При малом напряжении сток–исток ($V_{SD} \ll V_{SG} - V_{th}$) плотность носителей в канале практически постоянна по длине канала (Рисунок 8, а), а ток линейно зависит от V_{SD} :

$$I_{SD,лин} = \frac{W}{L} \cdot \mu_{лин} \cdot C_i \cdot (V_{SG} - V_{th}) \cdot V_{SD} \quad (2),$$

где W и L – ширина и длина канала, μ – подвижность носителей заряда, C_i – ёмкость диэлектрика на единицу площади.

При увеличении V_{SD} до значения, равного $V_{SG} - V_{th}$, в канале вблизи стока формируется точка отсечки (pinch-off) (Рисунок 8, б) и плотность носителей падает до нуля. Дальнейшее увеличение V_{SD} не приводит к росту тока – транзистор переходит в режим насыщения (Рисунок 8, в). Ток насыщения описывается уравнением:

$$I_{SD,нас} = \frac{W}{2L} \cdot \mu_{нас} \cdot C_i (V_{SG} - V_{th})^2 \quad (3)$$

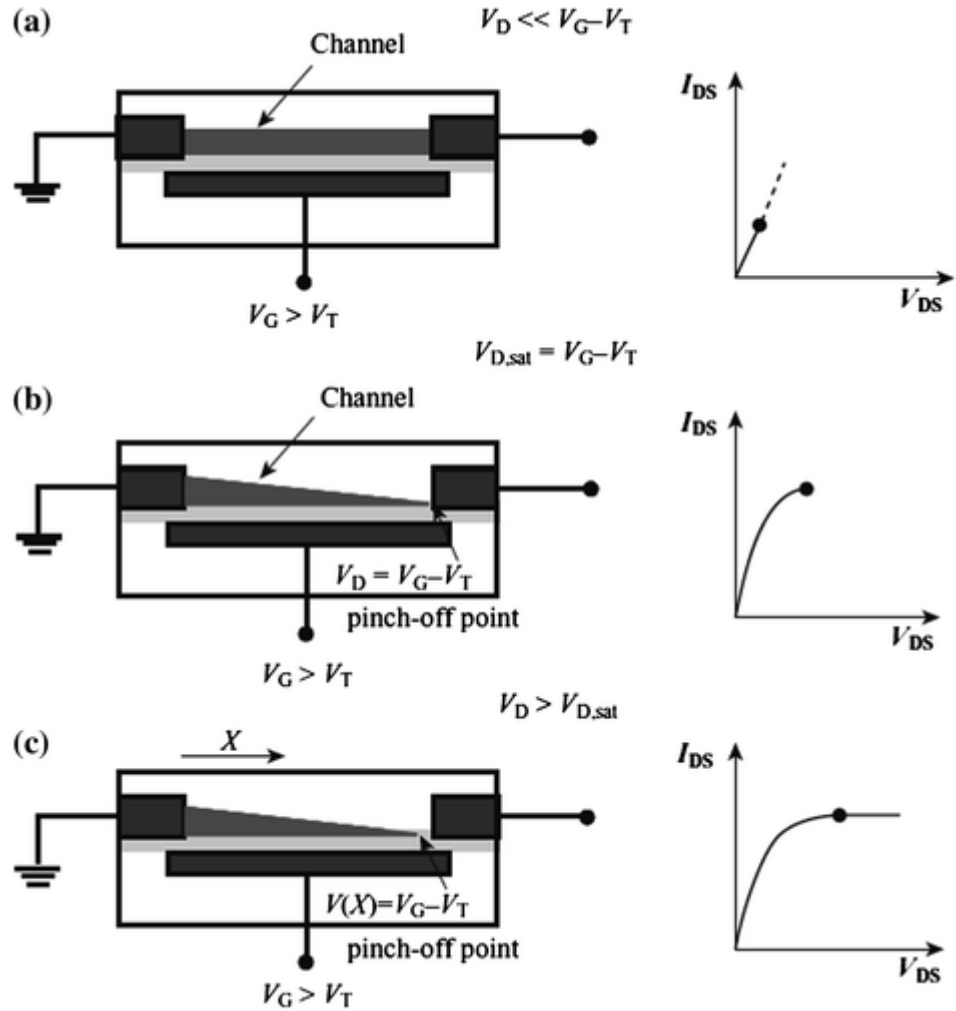


Рисунок 8 – Иллюстрации режимов работы ОПТ с соответствующими ВАХ: линейный режим (а), начало режима насыщения в точке отсечки (б) и режим насыщения (в) [98]

Подвижность носителей заряда (μ) указывает на лёгкость усредненного переноса носителей заряда между носителями на всех заполненных энергетических уровнях при приложении V_{SG} . Подвижность μ является ключевым параметром оценки работы ОПТ и часто зависит от примесей и дефектов [97]. В линейном режиме она извлекается из передаточной проводимости ($g_m = \partial I_{SD} / \partial V_{SG}$):

$$\mu_{\text{лин}} = \frac{L}{W \cdot C_i \cdot V_{SD}} \cdot \frac{\partial I_{SD, \text{лин}}}{\partial V_{SG}} \quad (4)$$

В режиме насыщения подвижность носителей заряда определяется из наклона зависимости $\sqrt{I_{SD, \text{нас}}}$ от V_{SG} :

$$\mu_{\text{нас}} = \frac{2L}{W \cdot C_i} \cdot \left(\frac{\partial \sqrt{I_{SD, \text{нас}}}}{\partial V_{SG}} \right)^2 \quad (5)$$

В работе Н. Choi [5] введён фактор надёжности (reliability factor; r), который является безразмерной поправкой и показывает, насколько реальная передаточная характеристика близка к идеальной модели Шокли (Рисунок 9). Фактор надёжности r

выражает отношение экспериментально достигнутой максимальной проводимости канала к проводимости, которую дал бы идеальный транзистор с уже посчитанной подвижностью при том же V_{SGmax} и описывается уравнением для режима насыщения:

$$r_{нас} = \frac{\left(\frac{\sqrt{|I_{SD}|^{max}} - \sqrt{|I_{SD}^0|}}{|V_{SG}|^{max}} \right)^2}{\left(\frac{W \cdot C_i}{2L} \cdot \mu_{нас} \right)} = \frac{\left(\frac{\sqrt{|I_{SD}|^{max}} - \sqrt{|I_{SD}^0|}}{|V_{SG}|^{max}} \right)^2}{\left(\frac{\partial \sqrt{|I_{SD}|}}{\partial V_{SG}} \right)^2} \quad (6),$$

где $|I_{SD}|^{max}$ – это экспериментально измеренный максимальный ток исток-сток, достигаемый при максимальном напряжении затвора $|V_{SG}|^{max}$ (Рисунок 9, красная точка); I_{SD}^0 – ток исток-сток в точке $V_{SG} = 0$.

Для линейного режима фактор надёжности рассчитывается по уравнению:

$$r_{лин} = \left(\frac{\frac{|I_{SD}|^{max} - |I_{SD}^0|}{|V_{SG}|^{max}}}{\frac{|V_{SD}| \cdot W \cdot C_i}{L} \mu_{лин}} \right) = \left(\frac{\frac{|I_{SD}|^{max} - |I_{SD}^0|}{|V_{SG}|^{max}}}{\left| \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_{SG}} \right|} \right) \quad (7)$$

Коэффициент надёжности измерений может быть использован для определения эффективной подвижности ($\mu_{эфф}$) ОПТ, которая соответствует его эквивалентным электрическим характеристикам:

$$\mu_{эфф} = r \times \mu_{оценённая} \quad (8)$$

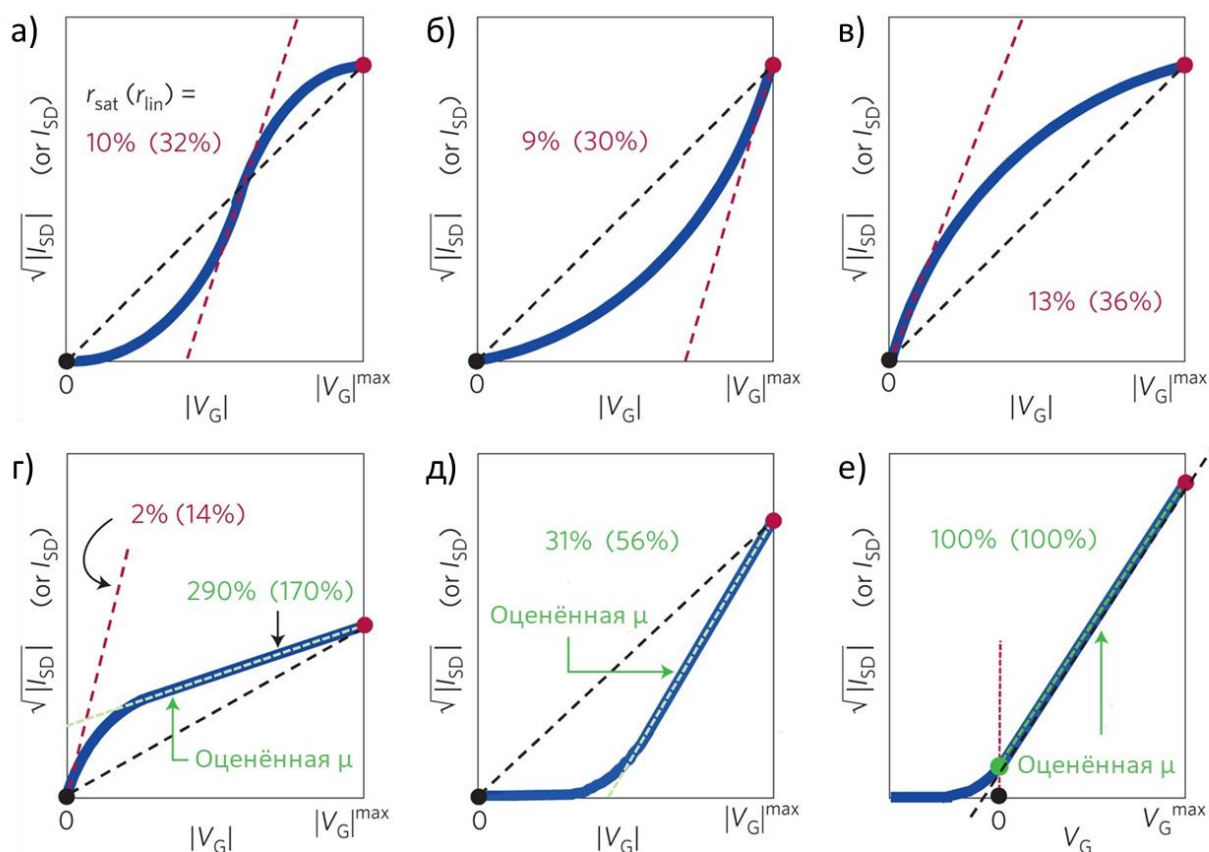


Рисунок 9 – Примеры неидеальных (а-е) и идеальной (е) передаточных кривых: S-образная кривая (а), сверхлинейная кривая (б), сублинейная кривая (в), выпуклая нелинейность в предпороговой области с остальной протяжённой линейной областью (г), линейная характеристика со значительным порогом (д) и поведение, близкое к идеальному, с линейной передаточной характеристикой и пренебрежимо малым порогом (е) [5]

Одним из ключевых параметров оценки работы транзисторов является отношение $I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл}}$, которое представляет собой отношение тока во включённом ($I_{\text{вкл}}$) и выключенном состояниях ($I_{\text{выкл}}$) тока в канале. Большая разница между токами «включено» и «выключено» обеспечивается высокой диэлектрической проницаемостью изолятора, тонким полупроводниковым слоем и слабым допированием. Соотношение $I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл}}$ напрямую зависит от подвижности носителей и толщины полупроводникового и диэлектрического слоёв. Для практических применений требуется $I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл}} \geq 10^5$ и более [94,99].

В зависимости от взаимного расположения затвора, истока/стока и полупроводникового слоя различают четыре основные планарные архитектуры ОПТ [93,95]: с нижним затвором и нижними контактами (НЗНК / BGBC – bottom-gate, bottom-contact); с нижним затвором и верхними контактами (НЗБК / BGTC – bottom-gate, top-

contact); с верхним затвором и нижними контактами (ВЗНК / TGBC – top-gate, bottom-contact) и с верхним затвором и верхними контактами (ВЗБК / TGTC – top-gate, top-contact) (Рисунок 10). В дополнение к планарным структурам применение нашли вертикальные ОПТ (VFET), в которых направление транспорта носителей перпендикулярно подложке, что позволяет сократить длину канала до нанометрового масштаба и увеличить плотность тока [100, 101].

Архитектуры НЗБК и ВЗНК относятся к ступенчатым – контакты и затвор расположены на разных сторонах полупроводникового слоя. Архитектуры НЗНК и ВЗБК – копланарные, в них контакты и затвор находятся на одной стороне [95].

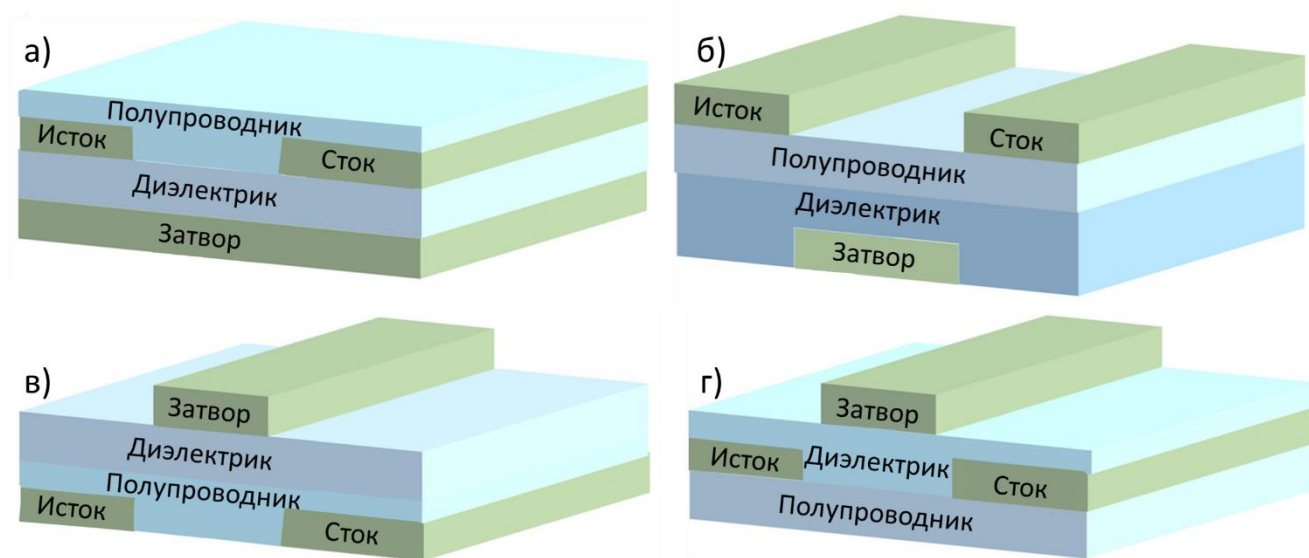


Рисунок 10 – Схематические архитектуры органических полевых транзисторов (ОПТ): нижний затвор, нижний контакт (а), нижний затвор, верхний контакт (б), верхний затвор, нижний контакт (в) и верхний затвор, верхний контакт (г) [95]

При архитектуре НЗНК (Рисунок 10, а) затвор, диэлектрик и контакты истока/стока наносятся последовательно на подложку и полупроводниковый слой наносится последним, покрывая диэлектрик и контакты. Данный подход отличается технологической простотой и отсутствием возможных повреждений ОПС при нанесении металлических контактов, а также имеет высокую воспроизводимость [95]. Недостатком данной архитектуры является высокое контактное сопротивление из-за малой эффективной площади инжекции и морфологических дефектов полупроводника вблизи металлических контактов. Данная архитектура предпочтительнее всего для оптимизации

условий и исследования новых ОПС, поскольку нижележащие слои формируются заранее.

Архитектура НЗВК (Рисунок 10, б) обеспечивает минимальное контактное сопротивление благодаря большой площади инжекции заряда на границе металл–полупроводник. Однако нанесение металлических контактов поверх органического слоя может приводить к диффузии атомов металла в полупроводник и повреждению его структуры [102]. Подвижность носителей зарядов у устройств с архитектурой НЗВК может быть на один–два порядка выше, чем НЗНК [99, 102], что делает данную архитектуру предпочтительной для демонстрации рекордных подвижностей.

ВЗНК-архитектура (Рисунок 10, в) обеспечивает независимое управление затвором и удобна для схем драйверов дисплеев. Дополнительным преимуществом является то, что диэлектрик и затвор могут выполнять роль инкапсулирующего слоя, защищающего канал транзистора от воздействия окружающей среды. Конфигурация ВЗВК (Рисунок 10, г) реже применяется из-за сложности выравнивания, но обеспечивает хорошее экранирование канала [93, 95].

1.2.2 Органические электрохимические транзисторы

Органические электрохимические транзисторы (ОЭХТ) – это тип электронных устройств, который получил широкое распространение благодаря перспективам использования в качестве платформы для биосенсоров и нейроморфных устройств [103–105]. ОЭХТ представляет собой трёхэлектродное устройство: электроды стока и истока находятся в контакте со слоем органического полупроводникового материала (активного слоя), а электрод затвора отделён от данного материала слоем электролита (Рисунок 11). Отличие ОЭХТ от устройств со схожей архитектурой, например, ОПТЭЗ или ион-селективных полевых транзисторов, заключается в том, что изменение проводимости активного слоя осуществляется путём обратимого допирования материала активного слоя ионами электролита [106]. Этот процесс происходит следующим образом: при приложении напряжения между стоком и затвором, V_{SG} (рассмотрим на примере $V_{SG} > 0$), анионы собираются вокруг электрода затвора, а катионы двигаются в противоположную сторону, в результате чего происходит инжекция катионов в активный слой ОЭХТ и их взаимодействие с материалом слоя [92]. Чаще всего для создания активного слоя ОЭХТ используют коммерчески доступный комплекс PEDOT:PSS [64], который отличается

высокой проводимостью и технологичностью процессов нанесения. ОЭХТ на основе PEDOT:PSS функционируют в «режиме истощения» – активный слой до приложения напряжения V_{SG} и инжекции катионов является проводящим, а взаимодействие с катионами приводит к снижению проводимости – «закрытию» проводящего канала транзистора [107, 108]. На зависимость тока I_{SD} от приложенного напряжения (ВАХ) оказывают влияние как состав электролита, так и поверхность активного слоя, и на этом основано использование ОЭХТ в качестве жидкостных сенсоров. В качестве параметров отклика используют изменение электрических характеристик ОЭХТ: максимального тока I_{SD} , порогового напряжения V_{th} , напряжения открытия (напряжение затвора, при котором индуцируется достаточная концентрация носителей и ток достигает заданного уровня; V_{on}) или передаточную проводимость g_m [109].

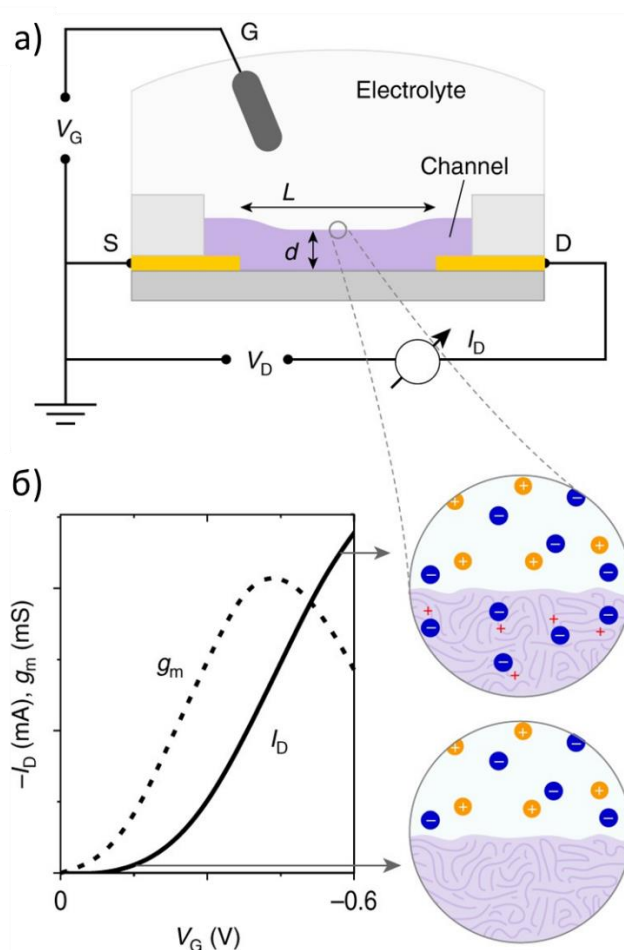


Рисунок 11 – Схематическая архитектура устройства, поперечное сечение и размеры ОЭХТ: длина канала (L) и толщина (d) (а). Типичная передаточная кривая для устройства р-типа в режиме насыщения и соответствующая кривая передаточной проводимости. Схема справа показывает состояние легирования плёнки, где состояние «включения» позволяет дрейфу/проникновению анионов и последующей стабилизации дырок на полупроводниковой основе. На схеме катионы обозначены оранжевым цветом, анионы – синим, а дырки – красным (б) [58]

Хотя органические электрохимические и полевые транзисторы похожи, в ОПТ используется обычный диэлектрик с диполями между каналом и затвором, тогда как в ОЭХТ используется электролит [95], который выполняет роль среды, обеспечивающей ионный транспорт между электродом затворна и проводящим каналом транзистора. В работе D. Ohayon [110] описано, что качестве электролита могут выступать как простые растворы солей, так и биологические жидкости (слюна [111], пот [112], гидрогели [113] или ионные жидкости, которые обладают высокой ионной проводимостью и обеспечивают более широкий электрохимический диапазон по сравнению с водными электролитами [114]. Электрод затвора может погружаться в жидкий или гелевый электролит, а также возможно его размещение в одной плоскости с каналом. Такая пространственная гибкость позволяет реализовывать различные архитектуры ОЭХТ в зависимости от требований конкретного приложения (Рисунок 12). Контакты истока и стока могут быть сформированы до нанесения активного слоя (с нижними контактами; Рисунок 12, а), либо поверх него (с верхними контактами; Рисунок 12, б). Нижние контакты преобладают в большинстве описанных в литературе устройств и обеспечивают более высокую скорость переключения. Однако верхние контакты повышают воспроизводимость характеристик, что связано с лучшим контролем границы раздела полупроводник–электрод [115]. Существенным недостатком конфигурации с верхними контактами является непосредственный контакт электрода с электролитом, способный вызвать паразитные электрохимические реакции и высокие токи утечки [92]. Описанные конфигурации предполагают размещение затвора вне плоскости канала, что удобно для лабораторных исследований. В случае копланарной архитектуры (Рисунок 12, в) затвор и канал изготовлены на одной подложке в одной плоскости. Данная архитектура упрощает работу с устройством, не требуя двух отдельных компонентов. При вертикальной архитектуре (Рисунок 12, г) электроды истока и стока расположены друг над другом и разделены изолирующим слоем, формируя вертикальный канал из смешанного ион-электронного проводника [110, 116, 117].

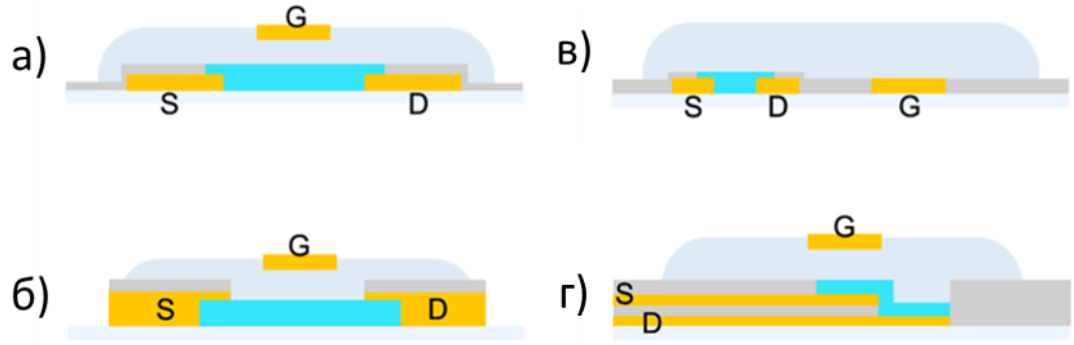


Рисунок 12 – Наиболее распространенные архитектуры ОЭХТ: с нижними контактами (а), с верхними контактами (б), копланарная (в) и вертикальная (г) [110]

Принципиальное отличие ОЭХТ от ОПТЭЗ состоит в том, что в ОЭХТ ионы проникают в весь объём активного полимерного канала, а не накапливаются лишь в двойном электрическом слое у его поверхности [58]. Это приводит к введению понятия объёмной ёмкости C^* ($\text{Ф} \cdot (\text{см}^3)^{-1}$) в модели Д. Бернарда и Г. Маллиараса [118], которая на несколько порядков превышает поверхностную ёмкость ОПТЭЗ и определяет уникально высокую передаточную проводимость ОЭХТ [110], а также приводит к особой зависимости g_m от геометрии устройства [119]. После интегрирования длины канала в уравнение применимого к току в канале по закону Ома получается выражение:

$$I_{SD} = \frac{W \cdot d}{L} \cdot \mu \cdot C^* \left(V_{th} - V_{SG} + \frac{V_{SD}}{2} \right) \cdot V_{SD} \quad (9)$$

Для режима насыщения ($V_{SD} = V_{SG} - V_{th}$) ток описывается уравнением:

$$I_{SD, \text{нас}} = \frac{W}{2L} \cdot d \cdot \mu \cdot C^* (V_{th} - V_{SG})^2 \quad (10)$$

Описанная модель позволяет сформулировать выражение для передаточной проводимости в ОЭХТ:

$$g_m = \frac{W \cdot d}{L} \cdot \mu \cdot C^* (V_{th} - V_{SG}) \quad (11),$$

где μ – подвижность дырок в канале PEDOT:PSS, C^* – ёмкость на единицу объема, W – ширина канала, L – длина канала, d – толщина канала, V_{th} – пороговое напряжение, не зависящее от геометрии.

Это уравнение наглядно демонстрирует зависимость g_m от геометрических характеристик канала (W , L , d) и подчеркивает разницу между ОЭХТ и ОПТЭЗ – g_m последнего описывается заменой $d \cdot C^*$ на C_i в уравнении (11 и не зависит от толщины канала [119].

Совокупность рассмотренных параметров даёт возможность всесторонне охарактеризовать электрические свойства органических электрохимических транзисторов независимо от их архитектуры и используемых функциональных материалов, а также проанализировать эффективность функционирования устройств и перспективы их использования на практике. Более того, значительная часть этих параметров может выступать в роли измеримого отклика в сенсорных системах на базе ОЭХТ.

1.3 Растворные методы нанесения органических полупроводниковых плёнок

Рабочие характеристики транзисторов определяются комплексом технологических параметров, значимых на этапе производства. Среди ключевых факторов – подбор полупроводникового материала и морфология формируемого слоя, обеспечивающая эффективный транспорт носителей заряда. Преобладающая часть технологий формирования полупроводниковых плёнок базируется на растворных методах, включая метод вращающейся подложки (spin coating; МВП) [120, 121], метод дозирующего лезвия (doctor Blade; МДЛ) [122], струйной печати (СП) [123] и микроплоттерной печати [124] (Рисунок 13).

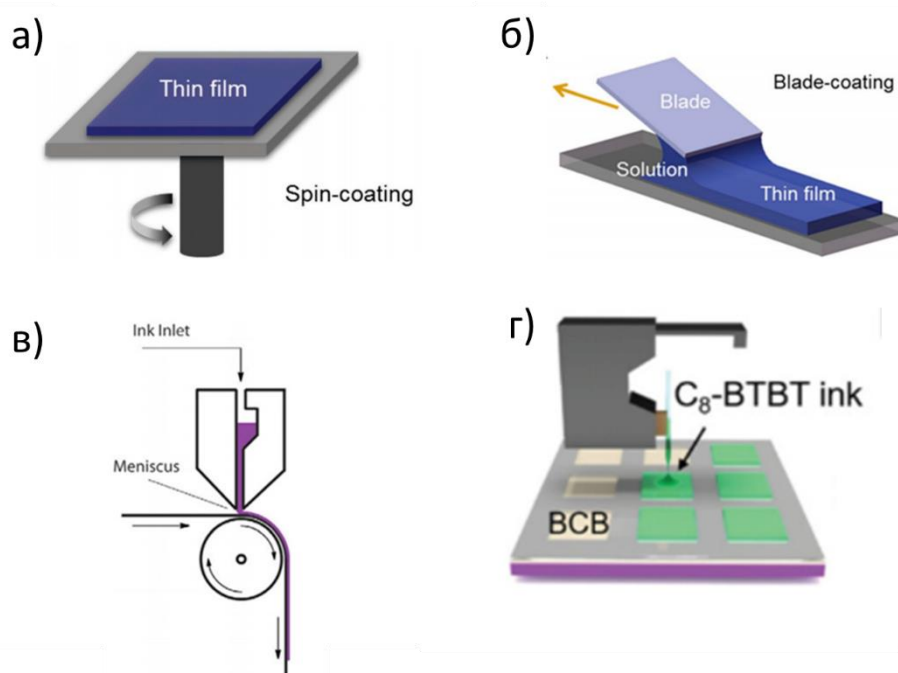


Рисунок 13 – Схема нанесения полупроводниковых плёнок методом вращающейся подложки (а), дозирующего лезвия (б), струйной печати (в) [132] и микроплоттерной печати (г) [124]

Наиболее простой метод получения плёнок является метод полива (drop-casting; МП) [125, 126], который сводится к нанесению капли раствора полупроводника на подложку. Варьировать при таком методе можно концентрацию и объём прикапываемого раствора. Также следует внимательно подходить к выбору растворителя, поскольку более высококипящие растворители будут медленнее испаряться, что может способствовать формированию более равномерного слоя. Для термостатирования или увеличения скорости испарения растворителя при некоторых подходах подложку размещают на лабораторной плитке. Испарение капель со взвешенными частицами в атмосферных условиях приводит к образованию макроскопического кольцевого узора (Рисунок 14), хорошо заметного после высыхания. Этот «эффект кофейного кольца» (coffee ring effect, CRE) был впервые систематически описан и объяснён R. Deegan [127]. В работе А. Kumar соавт. [128] обсуждаются подходы к уменьшению CRE различными методами, и приходят к выводу, что наиболее практичным подходом является использование и эмпирическое исследование различных растворителей в сочетании с микроскопической визуализацией поверхностей для поиска оптимального растворителя. А также для подавления неоднородности плёнки используют эффект Марангони [129], который заключается в конвективном переносе вещества вдоль границы раздела сред из-за градиента поверхностного натяжения. Его вызывают перепады температуры или различия в концентрации компонентов.

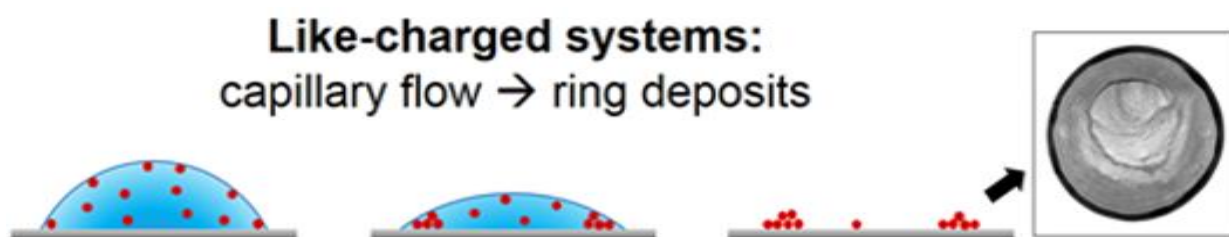


Рисунок 14 – Схематические изображения капли во время испарения и после высыхания осадка [130]

При получении МПВ слоёв плёнка формируется за счёт центробежного растекания раствора при вращении подложки [131, 132]. МВП технология позволяет получать ультратонкие однородные слои (10 – 200 нм) с высокой воспроизводимостью. Варьировать при данном методе нанесения можно скорость вращения и ускорение [133]. При некоторых подходах используют двухступенчатый режим – на первом шаге при меньшей скорости вращения центробежная сила распределяет раствор, а на втором

используется повышенная скорость для полного испарения растворителя, что и позволяет тонко настроить итоговую толщину и убрать излишки вещества [134].

В работе F. Greco с соавт. [81] плёнки PEDOT:PSS были получены методом вращающейся подложки. Установлено, что толщина плёнки уменьшалась при повышении скорости вращения в диапазоне от 1000 до 4000 об·мин⁻¹, но при дальнейшем увеличении скорости вращения, ($s > 4000$ об·мин⁻¹), толщина перестаёт уменьшаться, и среднее значение составляет $t \approx 43$ нм. При увеличении толщины плёнки до определённого предела частицы, обогащённые PEDOT, не сближаются – связи между проводящими областями остаются слабыми, а пути проводимости удлиняются, из-за чего она снижается. При достижении критической толщины формируется порог перколяции: частицы сближаются, растёт число контактов между зёрнами и появляются протяжённые проводящие пути, что повышает проводимость плёнки (Рисунок 15).

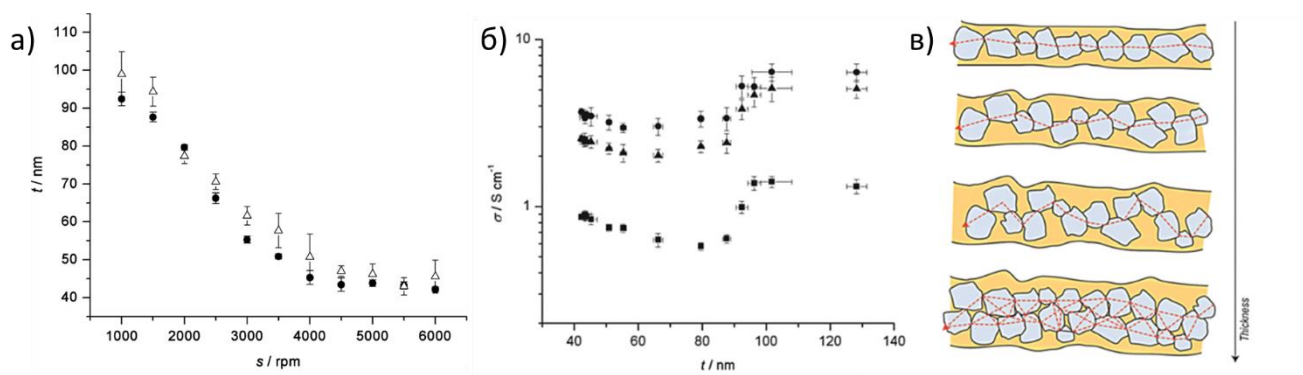


Рисунок 15 – Зависимости толщины плёнки от скорости нанесения (а) и проводимости плёнок PEDOT:PSS от их толщины (б). Схематическое представление структуры плёнки, состоящей из частиц, обогащенных PEDOT (светло-голубой цвет), окруженных матрицей PSS (желтый цвет). Изображен предполагаемый перколяционный механизм в плёнках по мере увеличения толщины (в) [81]

Метод дозирующего лезвия широко используется для создания функциональных слоёв большой площади, поскольку пригоден для непрерывной печати в рулонных (roll-to-roll) технологиях, что широко используется в промышленности [135]. Технология нанесения МДЛ заключается в прокатывании по подложке небольшого количества раствора лезвием с небольшим зазором над подложкой. МДЛ предъявляет существенно более мягкие требования к вязкости чернил, чем струйная и трафаретная печать: толщина влажного слоя задаётся геометрически зазором, а не физико-химическими аспектами формирования капли, как в струйной печати, и не условием удержания пасты в сетке, как в трафаретной печати [136]. Поэтому МДЛ совместим и с разбавленными растворами

сопряжённых полимеров и олигомеров, и с высоковязкими суспензиями. К основным параметрам нанесения слоя МДЛ относятся: скорость движения дозирующего лезвия, величина зазора между лезвием и подложкой, температура столика и объём дозируемого раствора [137]. Отдельным блоком учитывают свойства чернил (концентрация, температура кипения растворителя и предварительный подогрев раствора) [138, 139], состояние поверхности подложки (энергия поверхности, смачиваемость, предварительная плазменная обработка или модификация), схему нанесения (положение подложки относительно направления движения лезвия, точка дозирования – на подложку перед лезвием либо в зазор под ним) [140] и вспомогательные приёмы (наличие стартовой или финишной подложки).

Тонкие полупроводниковые слои олигомеров и полимеров могут быть изготовлены с использованием различных технологий печати, таких как струйная или микроплоттерная печать. Трафаретная печать является наиболее популярной и развитой технологией для печати электродов [141, 142]. Для достижения стабильного формирования капель в процессе струйной печати, то есть формирования одной капли за один импульс напряжения, физические свойства чернил для печати (прежде всего, поверхностное натяжение и вязкость) должны лежать в определенном диапазоне. Поведение жидкости в таких процессах хорошо описывается с использованием безразмерных физических констант, которые представляют собой различные соотношения между инерционными, поверхностными и вязкими силами [143]. Наиболее часто используемые константы называются числами Рейнольдса, Вебера и Онезорге и определяются следующими соотношениями:

$$Re = \frac{\text{Инерционные силы}}{\text{Вязкие силы}} = \frac{\rho \cdot u \cdot l}{\mu} = \frac{u \cdot l}{\vartheta} \quad (12)$$

$$We = \frac{\text{Инерционные силы}}{\text{Поверхностные силы}} = \frac{\rho \cdot u^2 \cdot l}{\gamma} \quad (13)$$

$$Oh = \frac{\text{Вязкие силы}}{\sqrt{\text{Инерционные силы} \cdot \text{Поверхностные силы}}} = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \cdot \gamma \cdot l}} \quad (14)$$

где ρ – плотность чернил, u – скорость капель, l – характеристическая длина, которая в случае печатных головок обычно определяется диаметром их сопел, γ , η и ϑ – поверхностное натяжение, динамическая и кинематическая вязкость, соответственно. Число Вебера определяет пороговое значение кинетической энергии капли, достаточной,

чтобы быть выпущенной из сопла. Критическое значение, при котором становится возможным формирование капли, составляет $We = 4$, а при меньших значениях формирование капель считается невозможным. Область хорошей печатаемости определяется числом Онезорге и лежит в диапазоне от 0.1 до 1.0. Большие числа возможны при больших вязкостях чернил, что не дает отдельным каплям отделиться от основного раствора. Меньшие числа Онезорге обычно свидетельствуют о том, что в процессе единичного импульса будет формироваться не единичная капля, а несколько капель подряд, что в литературе обычно называется формированием «спутников» (satellite). Для удобства отображения граничные условия обычно изображают в виде диаграммы (Рисунок 16). Несмотря на то, что в литературе чаще всего принято указывать в качестве необходимых требований к чернилам некоторый диапазон их вязкости и поверхностного натяжения, следует учитывать, что числа Рейнольдса, Вебера и Онезорге также зависят от диаметра сопел печатной головки и скорости капель, которая определяется величиной импульса напряжения, подаваемого на пьезоэлемент в процессе печати [144]. Минимальную скорость капель для полученного раствора определяют по формуле:

$$u_{min} = \sqrt{\frac{4\gamma}{\rho \cdot l}} \quad (15)$$

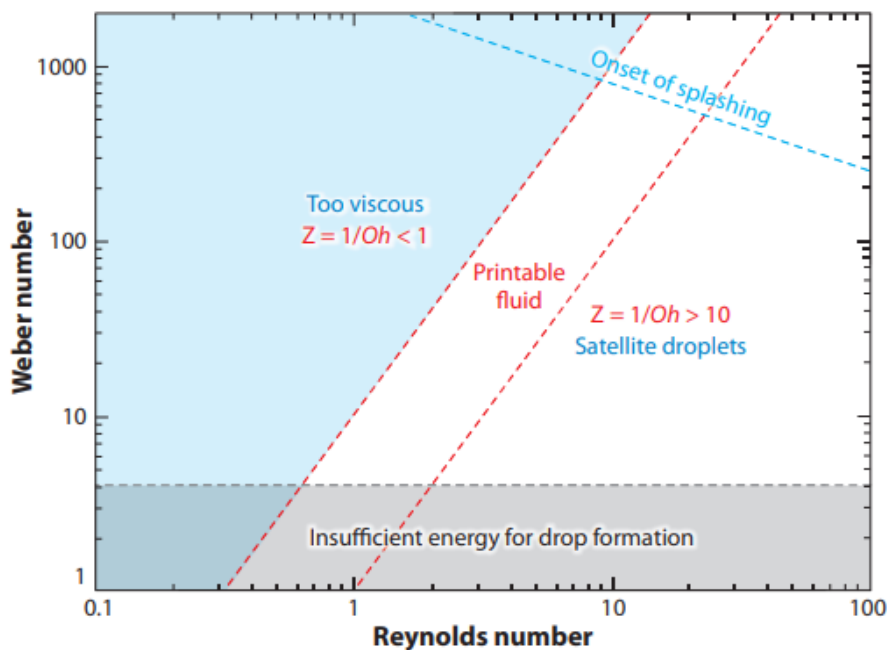


Рисунок 16 – Диапазон, который обеспечивает стабильную печать, могут быть построены в системе координат, определяемой числами Рейнольдса и Вебера, чтобы проиллюстрировать режим свойств жидкости, при котором возможна СП [143]

Микроплоттерная печать (micropipette dispensing) основана на ультразвуковом дозировании жидкости из стеклянного или кварцевого капилляра, закреплённого на пьезоэлектрическом элементе. Заполнение капилляра происходит за счёт капиллярных сил при погружении в резервуар, а перенос жидкости на подложку осуществляется при подведении её мениска к поверхности и возбуждении пьезоэлемента. Поскольку перенос не связан с формированием капли в свободном полёте, метод допускает чернила с широким диапазоном вязкости от 0 до 450 мПа·с (Sonoplot) и суспензии с частицами, недоступные для струйной печати, а предварительная доработка состава чернил под печатающую головку практически не требуется. Объём капли обычно начинается с 0.6 пл, а разрешение составляет около 5 мкм [145]. К основным параметрам относятся диаметр капилляра, амплитуда (напряжение), скорость перемещения дозатора и расстояние между капилляром и подложкой [146]. Отдельно учитывают свойства чернил (вязкость, концентрацию и размер частиц), смачиваемость подложки [147] и её предварительную обработку, число проходов при многослойном наращивании [148].

В работе S. Lee [149] использовали раствор с высокой вязкостью порядка 1000 сП. В качестве растворителя применяли 1,2,4-трихлорбензол, отличающийся высокой температурой кипения (213 °C) и низким давлением пара. Благодаря высокой температуре кипения растворителя удаётся поддерживать стабильность процесса печати и предотвращать засорение наконечника. Кроме того, медленное испарение растворителя обеспечивает более качественное фазовое разделение и самоорганизацию молекул в напечатанном растворе.

1.4 Разработка и изготовление жидкостных биосенсоров

Согласно определению Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), биосенсор — это автономное аналитическое устройство, которое использует биологический распознающий элемент (биорецептор), находящийся в непосредственном пространственном контакте с физико-химическим преобразователем (трансдюсером), для преобразования информации из биохимической в измеримый электрический, оптический или тепловой сигнал [150]. Таким образом, ключевым признаком биосенсора, отличающим его от обычного химического сенсора, является наличие биологического компонента, обеспечивающего селективное распознавание целевого аналита [151].

По типу биорецептора биосенсоры подразделяют на биокаталитические (на основе ферментов, где аналит участвует в химической реакции) и биоаффинные (на основе антител, нуклеиновых кислот, ферментов или аптамеров, где происходит обратимое связывание без химического превращения) [152,153]. Химический синтез аптамеров делает их более доступными по сравнению с антителами, а также позволяет получать аптамеры, чувствительные к высокотоксичным объектам или к объектам, к которым живые организмы не вырабатывают антитела [154].

По типу физико-химического преобразователя различают электрохимические, оптические, тепловые, пьезоэлектрические и электронные биосенсоры [152]. Подавляющее большинство современных биосенсоров относятся к электрохимическому типу, поскольку они обладают высокой чувствительностью и наименьшими размерами [153].

Традиционные электрохимические биосенсоры (амперометрические, потенциометрические, импедансометрические) обеспечивают высокую чувствительность, однако их возможности ограничены отсутствием встроенного усиления, потому что первичный электрохимический сигнал (ток или потенциал) требует внешнего усилителя [153, 155]. Транзисторы решают эту проблему, добавляя этап внутреннего усиления, на котором малое изменение потенциала на границе биорецептор-электролит преобразуется в значительное изменение выходного тока канала транзистора [153, 155, 156].

Среди транзисторных платформ для биосенсорных приложений особое место занимают ОЭХТ. В отличие от ОПТ, где ионы накапливаются лишь в двойном электрическом слое у поверхности канала транзистора, в ОЭХТ ионы проникают в весь объём канала из смешанного электрон-ионного проводника (например, PEDOT:PSS). Это обеспечивает объёмную ёмкость C^* , на несколько порядков превышающую поверхностную ёмкость ОПТ и, как следствие, высокую передаточную проводимость [155, 156, 157]. Ещё одним преимуществом ОЭХТ является их низкое рабочее напряжение (< 1 В), что критично для *in vivo* измерений и работы с живыми клетками. Кроме этого, активный слой ОЭХТ на основе PEDOT:PSS стабилен в водных средах и достаточно гибкий, что совместимо с физиологическими условиями и тканями [153, 155,157].

ОЭХТ с активным слоем на основе PEDOT:PSS способны сохранять работоспособность в физиологических растворах в течение нескольких недель, и даже

месяцев [158, 159]. Поскольку в ОЭХТ модуляция объёмная, мелкие дефекты поверхности менее критичны и требования к морфологии меньше, чем для ОПТЭЗ, для которых требуются высококачественные, плотные, бездефектных полупроводниковые слои с минимальной плотностью ловушек на границе с электролитом – любая морфологическая неоднородность приводит к захвату заряда и гистерезису [154, 159]. ОЭХТ на основе PEDOT:PSS работают в режиме обеднения. Это означает, что ток покоя максимален, и любое биохимическое событие, снижающее проводимость, регистрируется как уменьшение сигнала, таким образом присутствие аналита вызывает заметный отклик [158].

В работе F. Сескарди с соавт. [160] описана разработка полностью на основе PEDOT:PSS (all-PEDOT:PSS) ОЭХТ-сенсор для безмаркерного (label-free) детектирования мочевой кислоты в слюне человека. Устройство не требует дополнительной функционализации - в основе принципа детектирования лежит прямое электрохимическое окисление мочевой кислоты на поверхности PEDOT:PSS. Однако данный подход является узконаправленным, поскольку для обнаружения большинства аналитов требуется функционализация PEDOT:PSS в виду того, что сам по себе слой не является селективным по отношению к какому-либо аналиту.

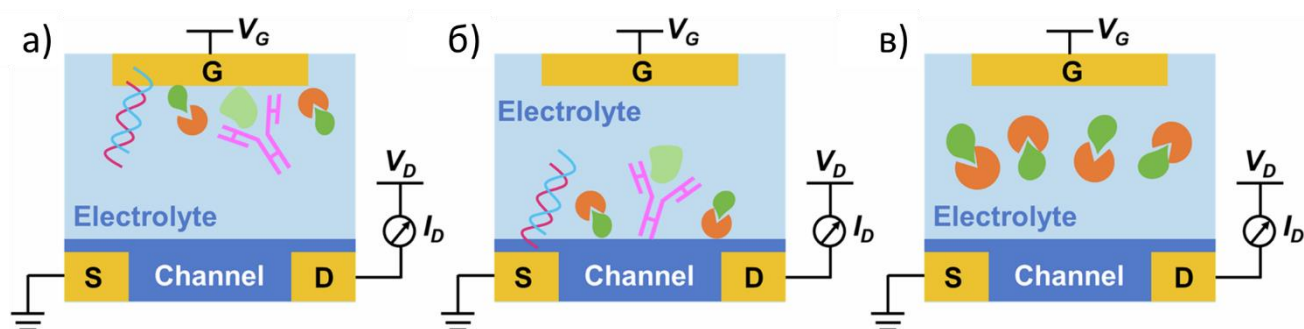


Рисунок 17 – Функционализация затвора (а), интерфейса канал-электролит (б), электролита (в) органического электрохимического транзистора [157]

Одним из важных этапов создания биосенсоров на основе ОЭХТ является модифицирование поверхности для закрепления на ней узнающих элементов. Существуют три основные стратегии биофункционализации ОЭХТ: 1) функционализация электрода затвора – данный подход используют наиболее часто; 2) функционализация поверхности активного слоя и 3) функционализация электролита (например, с помощью добавления ферментов или клеток) (Рисунок 17) [157]. Вторая из описанных выше стратегий представляет наибольший интерес, поскольку позволяет не

только создать биорецепторный слой, но и внести изменения в свойства активного слоя, что может быть важно, например, для создания биосовместимых устройств [161]. В случае PEDOT:PSS такая стратегия также предоставляет перспективное решение для устранения недостатков активного слоя, ограничивающих его применение при изготовлении биосенсоров вследствие возможного взаимодействия PEDOT:PSS с биологическими системами (узнающими элементами или аналитами), отсутствия непосредственно в составе PEDOT:PSS фрагментов для последующей функционализации слоя, существующего избытка полианионов в плёнках PEDOT:PSS [109, 162-164].

Как ранее было отмечено, аптамеры обладают высокой аффинностью и специфичностью к определённым анализам [165]. При подходе биофункционализации электрода затвора для аптасенсоров на основе ОЭХТ связывание мишени с аптамером изменяет электрохимические характеристики границы затвор–электролит, что модулирует эффективное напряжение затвора. Такой подход продемонстрирован, например, для детектирования тромбина [166] (Рисунок 18, а) с пределом обнаружения в пикомолярном диапазоне и дофамина [167] (Рисунок 18, б) с пределами обнаружения в фемтомолярном диапазоне, что недостижимо на платформе с антителами.

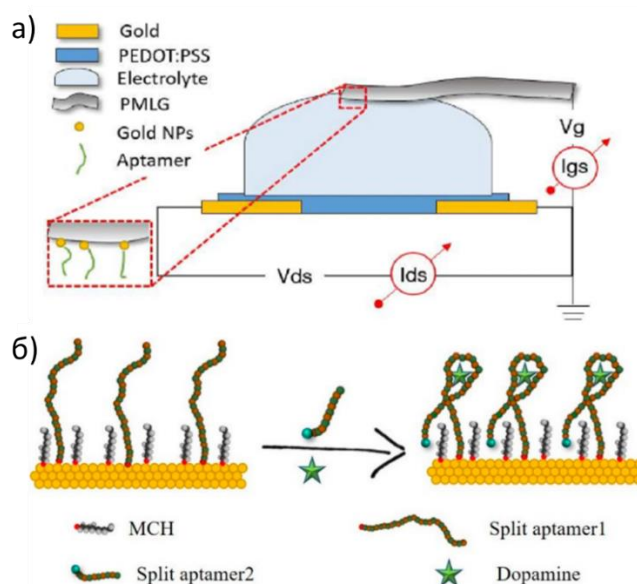


Рисунок 18 – Схема специфических электродов затвора из золотых наночастиц/полиэтилена и многослойного графена (polyethylene multi-layers graphene, AuNPs-PMLG) [166] (а). Схематическое представление аптасенсора для обнаружения дофамина, основанного на структурной сборке с использованием аптамеров. Золотой электрод модифицирован аптамером 1 без метки и заполнен блокирующими молекулами 6-меркапто-1-гексанола (МСН). В результате молекулярного распознавания происходит перенос заряда, приводящий к образованию целостной сложенной сэндвич-структуры аптамер 1/дофамин/аптамер 2 [167] (б)

Тонкие слои PEDOT:PSS обладают рядом особенностей, которые затрудняют их прямое использование для интеграции биообъектов. Из-за низкого pH (сильной кислотности), а также из-за того, что комплекс «проводящий полимер – полиэлектrolит» несёт суммарный отрицательный заряд, возникают проблемы при взаимодействии с объектами аналогичного заряда – в частности, с клетками, молекулами ДНК и РНК, а также со многими белками в физиологических условиях. В результате для эффективной иммобилизации таких биомолекул требуется проводить дополнительную обработку уже сформированных плёнок. Ограничения в выборе способов интеграции молекул во многом определяются самой природой комплекса полиэлектrolита и проводящего полимера – ключевую роль здесь играет присутствие полианиона. Этим обусловлены основные подходы к функционализации: либо введение добавок непосредственно в состав дисперсии, либо модификация поверхности сформированного активного слоя в ОЭХТ. Однако оба пути имеют свои пределы применимости. Более того, включение в структуру плёнки или нанесение на её поверхность дополнительных изолирующих компонентов способно ухудшить электрические характеристики – в частности, привести к снижению проводимости материала [168].

Взаимодействие стрептавидина с биотином даёт прочное нековалентное связывание, для которого константа диссоциации $K_D \sim 10^{-14} - 10^{-15}$ М. Стрептавидин – тетрамерный белок, состоящий из четырех идентичных субъединиц, каждая из которых имеет высокоаффинный сайт связывания со своим лигандом, биотином, за счёт чего биотин–стрептавидиновая платформа используется для ориентированной иммобилизации биорецепторов (включая аптамеры) на поверхности трансдьюсера [169]. Наиболее частый подход заключается в иммобилизации аптамера с биотиновой меткой на стрептавидин-функционализированной поверхности. Комплекса биотин–стрептавидин фиксирует аптамер в ориентированной конформации, при этом биотин прикреплён к концу олигонуклеотида и сайт связывания мишени остаётся обращённым в раствор [170, 171]. За счёт ориентированной иммобилизации биотинилирование на одном конце аптамера обеспечивает единообразную ориентацию всех зондов и сайты связывания доступны для анализа, в отличие от случайной ориентации при ковалентном химическом связывании через аминокислотные группы [170, 171]. Кроме этого, преимуществом данного подхода является его универсальность – один и тот же стрептавидин-функционализированный сенсор может использоваться для иммобилизации любого

биотинилированного зонда (аптамеров, антител, пептидов,) без перенастройки химии поверхности [172,173], что открывает подход к изготовлению биосенсоров для различных аналитов на одной подложке.

Пандемия COVID-19, эпидемии гриппа и угроза появления новых патогенов обнажили потребность в быстрых, доступных и высокочувствительных средствах вирусной диагностики [174]. Экспресс-тесты на антиген достаточно быстрые (15–30 минут), однако их чувствительность при низких вирусных нагрузках и у бессимптомных носителей нередко не превышает 44–80 %, что ведёт к ложноотрицательным результатам [175]. Таким образом, существует выраженный разрыв между скоростью и чувствительностью существующих методов – разрыв, который способны заполнить транзисторные биосенсоры. Например, ОЭХТ-иммуносенсор с антителами к спайк-белку SARS-CoV-2 на золотом затворе показал рекордно низкий предел обнаружения LOD = 10^{-17} М, время инкубации 30 мин, селективность в присутствии подобных белков и стабильность после 20 дней хранения [176].

В работе D. Gentili [177] продемонстрировано безмаркерное (label-free) и селективное детектирование интерлейкина-6 (ключевого цитокина, играющего важную роль в иммунном ответе и воспалительных процессах, IL-6) с помощью ОЭХТ, интегрированного с иммуноаффинной мембраной из регенерированной целлюлозы (Рисунок 19). Мембрана выполняет функцию предварительного концентрирования IL-6 вблизи сенсорного электрода, повышая локальную концентрацию аналита и усиливая отклик устройства в физиологически релевантном диапазоне концентраций цитокинов. Работа демонстрирует оригинальный подход к повышению чувствительности ОЭХТ-иммуносенсоров – не через химическое усиление сигнала (AuNP, ферменты), а через физическое концентрирование аналита с помощью аффинной мембраны.

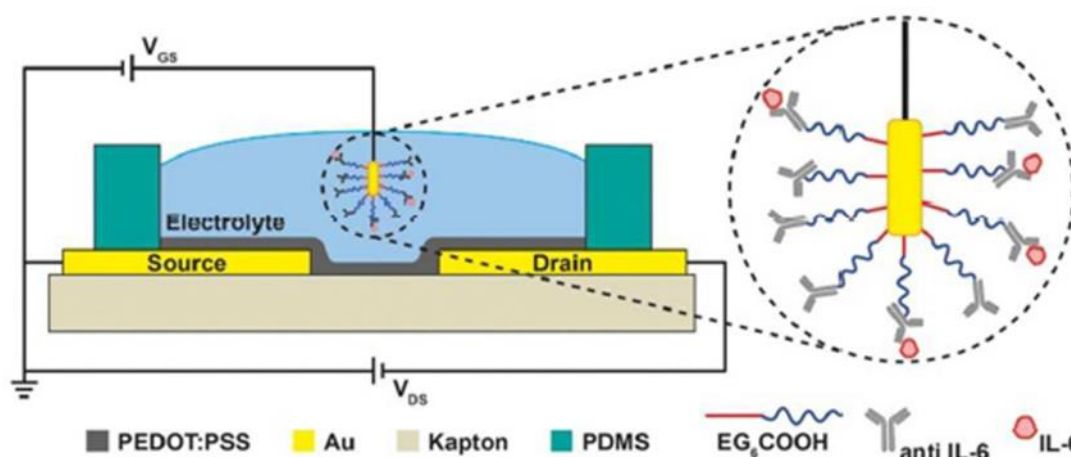


Рисунок 19 – Иммуносенсор на основе ОЕСТ в поперечном сечении [177]

В работе Е. Поймановой с соавт. [15] предложен подход к функционализации полупроводниковой поверхности С8-ВТВТ методом ЛШ, позволяющий изготавливать крупномасштабный биораспознающий слой на основе нового функционального производного специально синтезированного ВТВТ-содержащего биотинового фрагмента в качестве основы для дальнейшей биомодификации (Рисунок 20). В качестве подтверждения концепции была продемонстрирована специфическая реакция биораспознающего слоя на вирус гриппа А (штамм H7N1). В последующей работе [37] было оценено влияние толщины полупроводникового слоя на сенсорные характеристики ОПТЭЗ. Было показано, что устройство, содержащее только тонкий биотинилированный биорецепторный слой без подслоя органического полупроводника, способно детектировать вирус гриппа А, однако стабильность и воспроизводимость сигнала в таком случае оказываются недостаточными. В то же время, ОПТЭЗ с биотинилированным биорецепторным слоем, оснащённые как толстым, так и тонким активными полупроводниковыми слоями, обеспечивают высокую чувствительность.

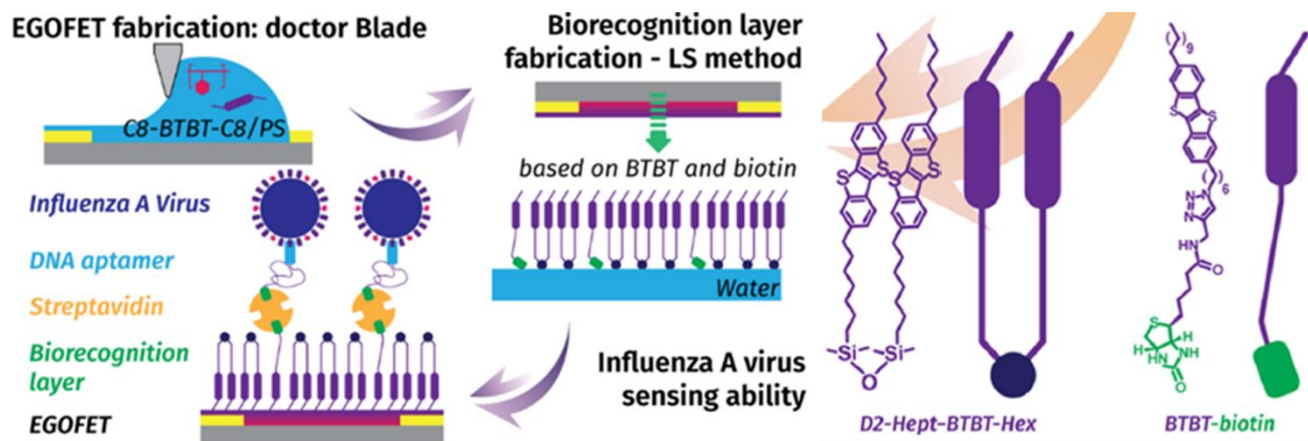


Рисунок 20 – Схема изготовления биосенсора на основе ОПТЭЗ, содержащего биорецепторный слой из силоксанового димера D2-Hept-BTBT-Hex и BTBT-биотина, структурные формулы которых и приведены справа [15]

Для блокировки неспецифической адсорбции на поверхности биорецепторного слоя используют бычий сывороточный альбумин (БСА). Поверхность сенсора (особенно в ОПТЭЗ и ОЭХТ) часто гидрофобна или заряжена, из-за чего на ней адсорбируются различные белки и молекулы из образца, которые не являются целевыми. БСА занимает эти места, адсорбируясь на свободные участки, оставляя открытыми только нужные биорецепторы (антитела, аптамеры и т. п.). В результате фоновый сигнал падает, а специфичность растёт [15, 58, 178].

Рассмотренные примеры показывают, что ОЭХТ с активным слоем на основе PEDOT:PSS перспективная платформа для создания высокочувствительных биосенсоров, способных работать в сложных биологических средах. Анализ литературы показал, перспективность биотин-стрептавидиновой платформы для обнаружения вирусов. Создание биосенсоров на базе ОЭХТ с функционализацией активного слоя является актуальной задачей.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Используемые материалы

Производные ВТВТ олигомерные полупроводниковые материалы, использованные для создания полупроводниковых слоёв ОПТ и биосенсорных слоёв ОЭХТ, были синтезированы, очищены и охарактеризованы в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН. Используются следующие обозначения:

1. С8-ВТВТ – 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен;
2. ВТВТ-Т-С8-3 (1) – 2,7-*бис*(3-октилтиофен-2-ил)[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен;
3. ВТВТ-Т-С8-4 (2) – 2,7-*бис*(4-октилтиофен-2-ил)[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен;
4. ВТВТ-Т-С8-5 (3) – 2,7-*бис*(5-октилтиофен-2-ил)[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофен;
5. D4-Und-ВТВТ-Нex – кремнийорганический силоксановый олигомер (тетрамер)
тетракис(3-(1,1,3,3-тетраметил-1-(11-(7-гексил-[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен-2-ил)ундецил)дисилоксанил)пропил}силан
6. D4-Нex-ВТВТ-Оct – кремнийорганический силоксановый олигомер (тетрамер)
тетракис(3-(1,1,3,3-тетраметил-1-(11-(7-октил-[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен-2-ил)гексил)дисилоксанил)пропил)силан
7. ВТВТ-биотин – 5-((3a*S*,4*S*,6a*R*)-2-оксогексагидро-1*H*-тиено[3,4-*d*]имидазол-4-ил)-*N*-((1-(6-(7-ундецилбензо[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен-2-ил)гексил)-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)метил)пентанамид;
8. ВТВТ-димер (D2-Hept-ВТВТ-Нex) – 1,3-*бис*(7-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотио-2-ил)гептил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан.

Для изготовления полупроводниковых слоёв ОПТ на основе смесей С8-ВТВТ или соединений 1-3 для улучшения плёнообразования в растворы был добавлен полистирол (PS) с молекулярной массой $M_w = 280\,000$ («Sigma Aldrich. Co», США).

Для изготовления активного слоя ОЭХТ-биосенсоров использовали следующие материалы:

1. ГОПС – (3-глицидилоксипропил)триметоксисилан («Sigma Aldrich. Co», США);

2. ДБСК – ПАВ додецилбензолсульфоновая кислота («Sigma Aldrich. Co», США);
3. Этиленгликоль («СПЕКТР-ХИМ», Россия).

Для изготовления чернил использовали следующие материалы:

1. PEDOT:PSS – комплекс поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистирол-сульфокислотой марки PH 1000 («Heraeus Deutschland GmbH & Co», Германия)
2. Triton X-100 – α -[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]- ω -гидроксидека(оксиэтилен) (Fisher Chemical, США);
3. ДМСО – диметилсульфоксид («Sigma Aldrich. Co», США);

Для измерений ОЭХТ были использованы:

4. Раствор Рингера – многокомпонентный физиологический раствор, в состав которого входит: NaCl 8.6 г/л, KCl 0.3 г/л, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /CaCl₂ 0.25 г/л, H₂O до 1 л («Красфарма», Россия);
5. Раствор Рингера-Локка – многокомпонентный физиологический раствор, в состав которого входит: NaCl 8 г/л, KCl 0.2 г/л, CaCl₂ 0.2 г/л, NaHCO₃ 0.2 г/л, глюкоза 1 г/л, H₂O до 1 л («Мосагроген», Россия);
6. Сверхчистая деионизированная вода с сопротивлением 18 М Ω ·см была получена с помощью деионизатора Д-301 («Аквион», Россия).

Для функционализации ОЭХТ использовали:

7. АПТС – (3-аминопропил)триметоксисилан («ABCR GmbH», Германия);

Перед использованием для СП модифицированный раствор чернил на основе PEDOT:PSS фильтровали от механических примесей через фильтр PTFE («Carl Roth GmbH+Co. KG», Германия) с диаметром пор 0.45 мкм. Для увеличения проводимости в раствор добавляли рекомендованные производителем 5% ДМСО. Для снижения вязкости в PEDOT:PSS добавляли деионизованную воду в отношении 3 к 2 по объёму (PEDOT:PSS к воде) и для снижения поверхностного натяжения раствора добавляли 0.05% ПАВ Triton-X-100. После проведенной в работе оптимизации состава формула готовых чернил выглядит следующим образом: 99.95 % (40 % H₂O + 60 % (95% PEDOT:PSS PH 1000 + 5% ДМСО)) + 0.05 % Triton X-100. Полученные чернила перемешивали при помощи магнитной мешалки (6 мл перемешивали при 650 об/мин в течение 45 минут). Перед заливкой в бак установки печатной головы чернила дегазировали. Для это их наливали в круглодонную колбу до 50 мл с краном и устанавливали её на откачку давления на мембранный насос на 15 минут при 50-100 мбар.

В качестве подложек для ОПТ и ОЭХТ использовались пластины Si/SiO₂ размером 20 мм × 15 мм из допированного кремния со слоем диоксида кремния толщиной 300 нм, выращенным методом термического окисления, которые образовывали затворный электрод и подзатворный диэлектрик (диэлектрическая ёмкость затвора 11,5 нФ/см²). Для отмывки подложки в держателе выдерживаются в оптимизированном растворе с соотношением H₂SO₄(к):H₂O₂=7:3 по объему при 85 °С 40 минут. После подложки промывали водой от остатков кислоты, а затем дополнительно очищали в ацетоне и изопропанол в УЗ-ванне при нагреве 50 °С.

Для функционализации ОЭХТ использовали:

1. ГА – гексиламин («Sigma Aldrich. Co», США);
2. HCl – соляная кислота (НПП «ГАММА», Россия);
3. PBS – фосфатный буферный раствор, 10 мМ, рН = 7,4 («ЭКО-СЕРВИС», Россия);
4. Стрептавидин («EMD Millipore Corporation», США);
5. БСА – бычий сывороточный альбумин («Sigma Aldrich. Co», США);
6. Аптамер – ДНК-аптамер RHA0385 2 мкМ раствор в 10 мМ PBS (5'-biotin-ttgggggtattttgggagggcgggggtt 3') («Синтол», Россия).
7. Инактивированные вирус гриппа А штамм H7N1 (A/chicken/Rostock/45/1934) и вирус гриппа Б (B/Victoria/2/1987), вирус болезни Ньюкасла (Newcastle disease virus, NDV) и безвирусная аллантоисная жидкость были предоставлены Федеральным научным центром исследований и разработки иммунных и биологических препаратов им. Чумакова Российской академии наук (Россия).

В качестве растворителей использовали ацетон, изопропанол, хлорбензол (ХБ) и дихлорбензол (ДХБ) (ЧДА, «ЭКОС-1», Москва, Россия), орто-ксилол («Acros Organics», Бельгия). Все растворители перед использованием перегоняли на вакуумном роторном испарителе («Buchi», Швейцария).

2.2 Методики изготовления тонких плёнок и устройств на их основе.

2.2.1 Методика нанесения и модификации контактов

Золотые контакты «исток» и «сток» были изготовлены методом термического напыления на очищенные кремниевые подложки через теневые маски, и имели следующие геометрические размеры: длина канала (L) = 30 мкм и ширина канала (W) = 1000 мкм (соотношение W/L = 33).

Перед нанесением полупроводникового слоя подложки были обработаны в плазменной установке «Diener Atto» («Electronic GmbH», Германия) в течение 3 с при частоте 40 кГц и мощности 200 Вт.

Контакты перед нанесением полупроводникового слоя в ОПТ и ОЭХТ-биосенсорах модифицировали в растворе 2,3,4,5,6-пентафторбензолтиола (ПФБТ) («Sigma Aldrich. Co», США), погружая устройство на 15 минут в раствор в изопропанол с концентрацией 15 мМ, после чего подложку помещали в изопропанол на 5 минут для удаления излишков ПФБТ.

2.2.2 Методика получения полупроводниковых слоёв ОПТ методом полива

Для получения полупроводниковых слоёв методом полива подложку помещали в чашку Петри. Раствор, дозировали микропипеткой в центр канала транзистора, после нанесения чашку Петри накрывали крышкой. Формирование плёнки происходило за счёт свободного испарения растворителя. Процесс считался завершённым после визуального исчезновения мениска.

2.2.3 Методика получения полупроводниковых слоёв ОПТ методом вращающейся подложки

Плёнки, полученные МВП, были изготовлены на установке WS-650MZ-8NPP/UD3 («Laurell Technologies Corporation», США). Для этого подложку помещали внутрь барабана на вакуумный держатель, подложка раскручивалась с заданным ускорением и скоростью на требуемый временной промежуток. Все плёнки наносили в статическом режиме – раствор прикапывали на поверхность подложки до начала вращения. Нанесение МВП плёнок проводили по индивидуальным протоколам, разработанным эмпирически для каждого конкретного состава раствора.

2.2.4 Методика получения полупроводниковых слоёв ОПТ методом дозирующего лезвия

Полупроводниковые МДЛ слои были получены с использованием установки Film Applicator Coatmaster 510 («Erichsen», Германия). Для нанесения кремниевую пластину помещали на столик, между лезвием и подложкой устанавливали зазор 150 мкм, прикапывали раствор объёмом 50 мкл, и затем инициировали движение лезвия, которое

разравнивало раствор по поверхности подложки, формируя при этом равномерный слой. Скорость движения лезвия и нагрев столика варьировалась для каждого раствора.

2.2.5 Методика изготовления печатных слоёв на микроплоттере

Печатные слои были получены на микроплоттере Microplotter Proto («SonoPlot», США). Чернила наносились контактным способом с кончика микрокапилляра с диаметром 400 мкм с ультразвуковым приводом при напряжении на пьезоэлемент 1 В. Для слоёв, полученных из растворов № 1-6 скорость нанесения была 100 мм/с, для слоёв, полученных из растворов № 7-22 скорость нанесения была 0.3 мм/с.

2.2.6 Струйная печать активного слоя на основе PEDOT:PSS

В качестве метода изготовления активного слоя на основе PEDOT:PSS была выбрана струйная пьезоэлектрическая печать (СПП) на принтере «PixDro LP 50» («SUSS MicroTec», Германия) с печатной головкой с диаметром сопл 35 мкм Spectra SE 128 AA («Fujifilm Dimatix», США). Печать проводили при следующих оптимизированных в работе условиях: амплитуда импульса 90 В, длительность импульса (фронт – плато – спад) 3-7-3 мкс, запирающее давление 18 мбар, частота подачи 5500 Гц, температура головки 30 °С. Для печати активного слоя в сенсорах влажности печатался прямоугольник размером 3 x 7 или 3 x 11 мм с разрешением печати 1500 x 1500 dpi и QF = 3. После печати готовые устройства отжигали на лабораторной плитке 90 минут при 140 °С.

Для полученных чернил были выбраны следующие оптимальные параметры печати, которые позволяют работать с разработанным составом чернил (Таблица 1).

Таблица 1 – Параметры струйной печати

Пьезо Напряжение, В	Длительность импульса (фронт – плато – спад), мкс – мкс – мкс	Запирающее давление, мбар	Частота подачи, Гц	Температура чернил, °С
80-90	3 – 7 – 3	-19	5300-5500	30

2.2.7 Модификация подложки монослоем АПТС

Модификацию кремниевых подложек при помощи АПТС («ABCR GmbH», Германия) проводили из газовой фазы. Для этого подложку предварительно

обрабатывали в плазме при низком давлении с использованием установки «Diener Atto» в воздушной атмосфере с частотой 40 Гц при мощности 200 Вт в течение 1 минуты, затем подложки помещали в закрытую чашку Петри на 24 ч при комнатной температуре (23 ± 2 °C), содержащую 2 мл АПТС. После истечения заданного времени модификации подложку последовательно промывали толуолом, спиртом и водой с целью удаления с поверхности непрореагировавших молекул. Контроль модификации проводили измерением краевого угла смачивания.

2.2.8 Методика нанесения активного слоя ОЭХТ-биосенсоров

Плётки PEDOT:PSS, полученные МБП, были изготовлены на спикоутере «WS-650MZ-8NPP/UD3» («Laurell Technologies Corporation», США). Активный слой наносили при следующих условиях: режим нанесения – статический, ускорение 500 об/мин, скорость вращения 3000 об/мин, время вращения 10 с. Прикапываемый объём – 100 мкл для подложек с двадцатью устройствами и 80 мкл для подложек с пятью устройствами. Для удаления остатков растворителя проводили температурный отжиг при 130 °C в течение 1 часа.

2.2.9 Методика функционализации активного слоя гексиламином

Для модификации активного слоя PEDOT:PSS, которая включает в себя подготовку раствора модификатора и его последующее осаждение на поверхность PEDOT:PSS, была выбран хлорид гексиламмония (ГА). Его синтезировали *in situ* взаимодействием 0.1 М раствора гексиламина в воде с концентрированной соляной кислотой (38 мас. %). Модификацию проводили следующим образом: в стеклянный стакан ёмкостью 100 мл помещали кремниевую подложку с напыленными золотыми контактами и нанесённым активным слоем PEDOT:PSS, поверх которого с помощью пипетки распределяли 170 мкл 0.1 М раствора хлорида ГА и накрывали стеклянной крышкой. Через 30 минут подложку промывали избытком деионизованной воды для удаления остатков непрореагировавшего хлорида ГА. Процедуру промывки повторяли два раза, затем подложку высушивали в потоке азота, после чего наносили биорецепторный слой методом Ленгмюра-Шеффера (ЛШ).

2.2.10 Методика нанесения биорецепторного слоя методом Ленгмюра-Шеффера

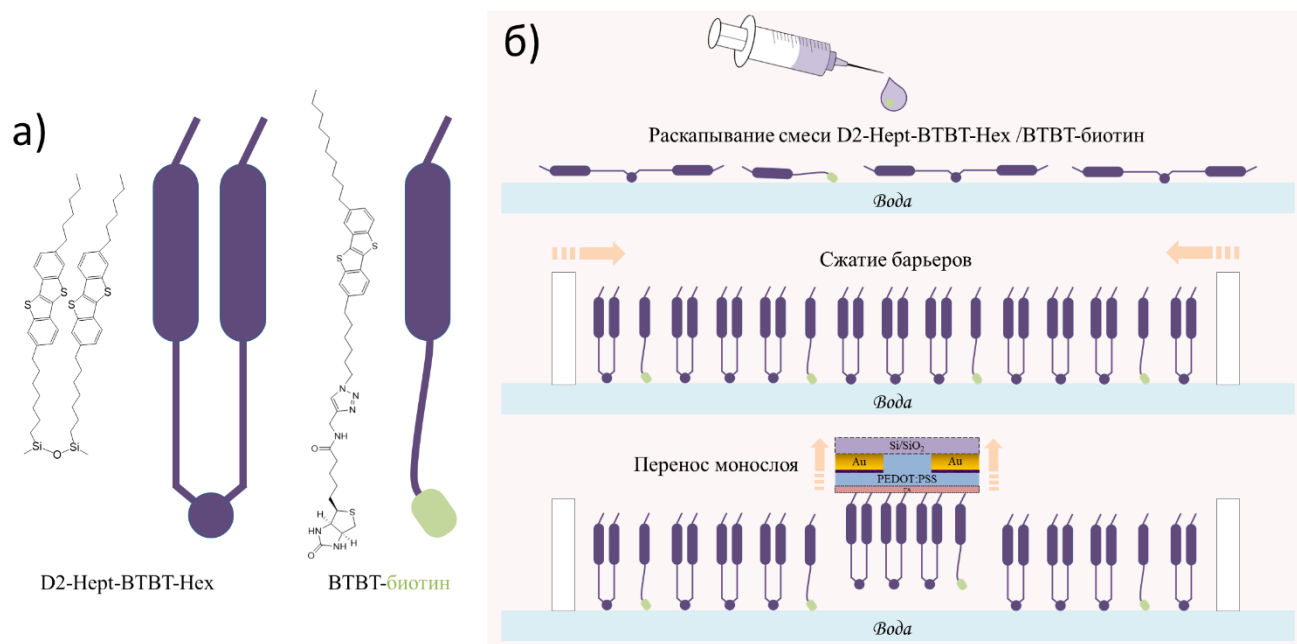


Рисунок 21 – а) Структурные формулы использованных производных ВТВТ и их обозначения на схеме нанесения, б) схема нанесения биорецепторного слоя методом Ленгмюра-Шеффера

Для изготовления ЛШ-слоёв использовали установку «Nima 712BAM» («Nima», Великобритания), включающую в себя тefлоновую ванну с подвижными тefлоновыми барьерами. Раствор смеси изготавливали из силоксанового димера D2-Hept-BTBT-Hex и биотинилированного производного ВТВТ-биотин в массовом соотношении 7:3 с суммарной концентрацией $0.33 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Для получения плёнок готовый раствор раскапывали на поверхности воды при помощи микрошприца Hamilton (Швейцария), затем подвижные барьеры сжимали со скоростью $200 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$ до образования однородного монослоя (Рисунок 21) Контроль формирования монослоя осуществляли при помощи микроскопа Брюстера «MicroBAM2» и измерением поверхностного натяжения с помощью весов Вильгельми («Coventry», Великобритания), так, чтобы перенос осуществлялся в точке максимально сжатого слоя, близкого, но не достигающего коллапса пленки. Перенос монослоя производили с помощью автоматического погружателя со скоростью 12 мм/мин при поддержании барьерами постоянного поверхностного давления таким образом, чтобы подложка располагалась горизонтально, т.е. параллельно поверхности ванны [179, 180].

2.2.11 Послойная иммобилизация ОЭХТ-биосенсоров

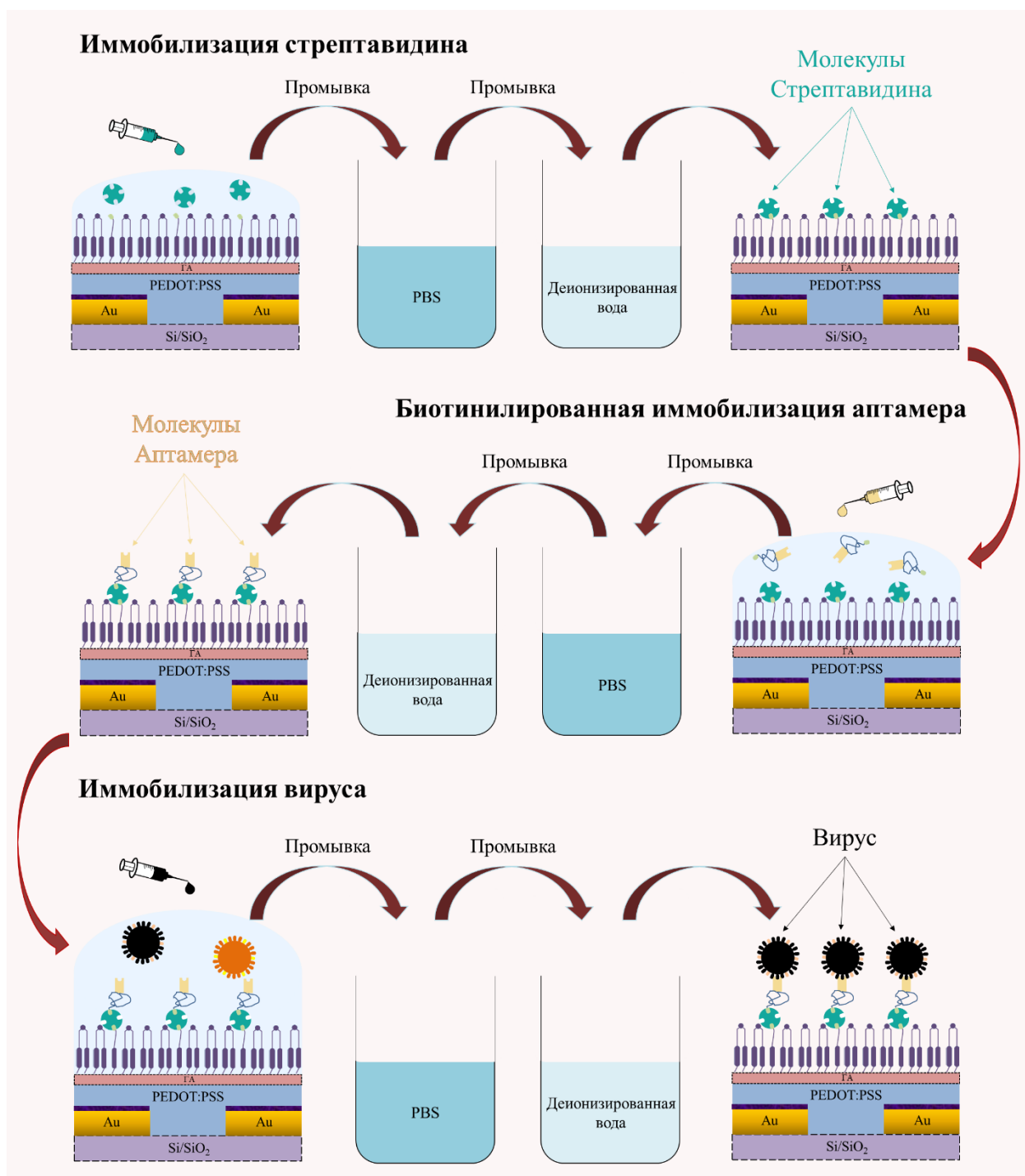


Рисунок 22 – Этапы иммобилизации слоёв на основе биотин-стрептавидинового взаимодействия на поверхности биорецепторного слоя

Для последовательного нанесения со специфическим связыванием каждого последующего слоя целевой раствор объёмом 2.5 мкл наносили поверх канала транзистора, затем образец инкубировали в чашке Петри. Далее раствор удаляли безворсовой салфеткой, а поверхность транзистора промывали раствором PBS и

деионизированной водой для полного удаления несвязанных молекул. Затем проводили измерения с каплей деионизированной воды. Послойное нанесение поверх функционализированного ГА активного слоя PEDOT:PSS проводили в следующем порядке (Рисунок 22) [15, 37, 179]:

- 1) Стрептавидин иммобилизовали с концентрацией белка 100 мкг/мл в PBS, инкубация в течение 10 минут;
- 2) Биотинилированный аптамер иммобилизовали в растворе PBS, содержащем 1 мг/мл БСА. Концентрация аптамера – 2 мкМ, время инкубации – 5 минут;
- 3) На слой аптамера наносили вирус гриппа А или контрольного анализита – вируса гриппа Б, болезни Ньюкасла или безвирусную алантоисную жидкость. Время инкубации – 10 минут. Растворы вирусов с концентрацией 3×10^9 вир.частиц/мл разбавляли в 1000 раз в PBS.

2.3 Методы исследования

2.3.1 Исследование реологических свойств чернил

Измерение вязкости проводили с помощью капилляров Уббелоде ("Schott-Gerate GmbH", Германия) на автоматическом вискозиметре для измерения вязкости разбавленных растворов с лазерной индикацией уровня «AVS 370» ("Schott-Gerate GmbH", Германия) на капилляре 531-13 с диаметром 0.84 мм и коэффициентом = 0.03 при 25 °C.

Измерение поверхностного натяжения проводили в ванне Ленгмюра методом отрыва фильтровальной бумаги. Измерения проводили при комнатной температуре (21 °C). Для измерения фильтровальную бумагу размером 22 мм × 10 мм закрепляли на крючке и тарировали прибор в воздушной и жидкостной средах. Фильтровальную бумагу опускали в кювету с исследуемым раствором до погружения на 3-5 мм, после чего выдерживали в течение 300 – 600 с для установления адсорбционного равновесия и стабилизации температуры. Затем фильтровальную бумагу поднимали до момента отрыва от мениска. Значение максимальной силы фиксировали. Для каждого раствора проводили не менее 5 независимых циклов «погружение–отрыв». Поверхностное натяжение рассчитывали, как среднее арифметическое полученных значений.

2.3.2 Исследования эффективности адгезии нанесенных слоёв к подложке

Исследования эффективности адгезии нанесенных слоев к подложке проводили методом скотч-теста. Скотч-тест проводили с помощью прозрачной клейкой ленты с шириной 19 мм (Attache, Россия). Тест проводился таким образом, что на поверхность подложки с напечатанной плёнкой наклеивалась липкая лента, затем половина ленты снималась плавным усилием, а вторая часть – рывком.

2.3.3 Измерения краевого угла смачивания

На измеряемую поверхность модифицированных или немодифицированных подложек помещали по пять капель дистиллированной воды объемом по 2 мкл. После этого значения краевого угла смачивания (КУС) каждой капли регистрировали с помощью анализатора формы капель «EasyDrop» (Kruss GmbH, Германия). Для каждого образца КУС был рассчитан как среднее арифметическое полученных значений со стандартным отклонением.

2.3.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для тетрамеров D4-Und-BTBT-Hex и D4-Hex-BTBT-Oct проводилась с использованием дифференциального сканирующего калориметра «Perkin-Elmer DSC7» («PerkinElmer Corporation», США) в потоке гелия ($30 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$). Масса образца составляла около 10 мг. Взвешивание выполнялось с помощью автоматических весов Perkin-Elmer AD-4 с точностью 10^{-5} г. Образцы нагревали со скоростью $20 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$, затем охлаждали с той же скоростью и снова нагревали.

Для соединений 1-3 кривые ДСК были получены с использованием системы «Mettler Toledo DSC30» («Mettler Toledo», Канада) при скорости нагрева $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

2.3.5 Рентгенофазовые исследования

Рентгенофазовые исследования проводили методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и широкоугольного рентгеновского рассеяния (ШУРР). Эксперименты МУРР и ШУРР проводились на линии BM26 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) в Гренобле, Франция. Двумерные картины рассеяния рентгеновских лучей регистрировались с помощью детекторов Pilatus 1 M и Pilatus 300 k («Dectris AG»,

Швейцария) во время нагрева ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ от комнатной температуры до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$) с использованием нагревательного столика Linkam DSC600 («Linkam Scientific Instruments Ltd.», Великобритания). Бегенат серебра и LaB_6 использовались для калибровки нормы вектора обратного пространства q .

Для тетрамеров **D4-Und-BTBT-Hex** и **D4-Hex-BTBT-Oct** рентгено-дифракционный анализ образцов под малыми и широкими углами проводился на станции Биомур Курчатовского синхротрона (Россия). Источником излучения служил изгибающий магнит 1.7 Тл с энергией 8 кэВ ($1.435\text{ \AA}$) с разрешением $dE/E\ 10^{-3}$ и потоком фотонов 10^9 . Размер пучка на образце составлял $0.5 \times 0.3\text{ мм}^2$, а для регистрации дифракционных картин использовался двухмерный детектор Dectris Pilatus 1 М («DECTRIS Ltd.», Швейцария). Расстояние между образцом и детектором составляло 150 мм, а фоновое рассеяние вычиталось перед последующей обработкой. В качестве калибровочных стандартов при малых и больших углах использовались бегенат серебра и NaC ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$). Диапазон вектора обратного рассеяния q составлял $0.8\text{--}33\text{ нм}^{-1}$. Для нагрева образца *in situ* использовался нагревательный столик Linkam THMS 600 («Linkam Scientific Instruments Ltd.», Великобритания) со скоростью нагрева $7\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Время экспозиции составляло 23 с; образцы помещались в рентгеновские капилляры «Hilgenberg» диаметром 2 мм и толщиной стенки 0,01 мм («Hilgenberg GmbH», Германия). Для обработки полученных картин рассеяния использовались открытые программные пакеты Fit2D 18.0 («ESRF», Франция) и ImageJ 1.52u («NIH», США) [181].

2.3.6 Исследования морфологии тонких плёнок

Морфологию напечатанных плёнок контролировали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме на приборе «Solver Next» («NT-MDT», Россия) при комнатных условиях с помощью кремниевых зондов NT-MDT HA-FM с резонансной частотой 77 кГц. Оптические микрофотографии получены на поляризационно-оптическом микроскопе Axioscop A40Pol («Carl Zeiss», Германия).

2.3.7 Измерения электрических характеристик органических полевых транзисторов

Выходные и передаточные характеристики органических полевых транзисторов измеряли на зондовой станции «Printeltech PS-100» с использованием программного

обеспечения ProbeStation («ПРИНТЭЛТЕХ», Россия) с использованием источника-измерителя Keithley 2634B («Tektronix», США) в условиях окружающей среды. Основные характеристики – подвижность носителей заряда ($\mu_{\text{нас}}$) и пороговое напряжение (V_{th}) рассчитывали соответствии с моделью Шокли [182] в насыщенном режиме в соответствии с уравнением (3).

Чтобы снизить влияние паразитных ёмкостных эффектов, устанавливали задержку («delay») между установкой напряжения сток-исток и сток-затвор и началом измерения отдельной точки в 100 мс. Для измерений ОЭХТ-биосенсоров дополнительно было оценено влияние времени задержки (100, 500 и 1000 мс) на электрические характеристики.

Поскольку в характеристиках ОПТ наблюдались явные нелинейные эффекты, эффективные подвижности носителей заряда (μ_{eff}) были дополнительно оценены по коэффициенту надежности $\Gamma_{\text{нас}}$, предложенному в статье Н. Choi с соавт. [5] (уравнения 6 и 8).

2.3.8 Измерения электрических характеристик ОЭХТ-биосенсоров

Выходные и передаточные характеристики органических полевых транзисторов измеряли на зондовой станции «Printeltech PS-100» с использованием программного обеспечения ProbeStation («ПРИНТЭЛТЕХ», Россия) с использованием источника-измерителя Keithley 2634B («Tektronix», США) в условиях окружающей среды.

Для измерения ВАХ устройств ОЭХТ на канал транзистора помещали деионизованную каплю воды объёмом 2.5 мкл. В качестве электрода «затвора» была использована платиновая проволока диаметром 0.5 мм.

Основные электрические параметры (передаточную проводимость и пороговое напряжение) рассчитывали с использованием модели Бернардса в режиме насыщения [183] (уравнение 11).

Передаточную проводимость (крутизну кривой) (g_m) рассчитывали по следующей формуле:

$$g_m = \partial \sqrt{I_{\text{DS}}} / (\partial V_{\text{GS}}) \quad (16)$$

Пороговое напряжение ввиду больших токов в закрытом состоянии рассчитывали, как пересечение с прямой $I_{\text{SD}} = I_{\text{off}}$ где I_{off} – ток в закрытом состоянии устройства.

Для оценки влияния ионной силы длительные измерения проводили в деионизованной воде, растворах хлорида калия с концентрацией 10 и 100 ммоль/л в интервале $V_{SD} = 0.6 \dots (-0.8)$ В при $V_{SG} = -0.7$ В с интервалом 120 с в течение 100 мин. При экспериментах в растворе KCl 100 ммоль/л использовали резервуар из полидиметилсилоксана (ПДМС), размещенный на поверхности подложек с пятью устройствами в центре. Задержка в 100, 500 и 1000 мс между подачей напряжения исток–затвор и измерением тока была установлена для изучения возможного влияния ёмкостных эффектов. Для определения вирусного отклика измерения проводили в интервале V_{SD} от 1.9 до -0.8 В при $V_{SG} = -0.7$ В.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Получение тонких плёнок растворимых производных ВТВТ и изучение их полупроводниковых характеристик

Данный раздел посвящён получению тонких плёнок новых производных ВТВТ различными растворными методами и анализу их полупроводниковых свойств в органических полевых транзисторах. Выбор данной молекулярной платформы обусловлен уникальным сочетанием высокой плоскостности π -системы ВТВТ, обеспечивающей эффективную двумерную упаковку. Для исследования были выбраны две серии олигомеров: три региоизомера с различным положением октильных групп в тиофеновом кольце – бис(3/4/5-октилтиофен-2-ил)-ВТВТ (соединения **1** – **3**, Рисунок 23, а-в) [184] и два силоксановых тетрамера с диалкилзамещёнными фрагментами ВТВТ – **D4-Und-VTBT-Hex** и **D4-Hex-VTBT-Oct** с различной длиной алкильного спейсера (ундецил или гексил) и концевых групп (гексил или октил) (Рисунок 23, г) [185]. Для сравнения также использовали известное соединение 2,7-диоктил-ВТВТ (**C8-VTBT**).

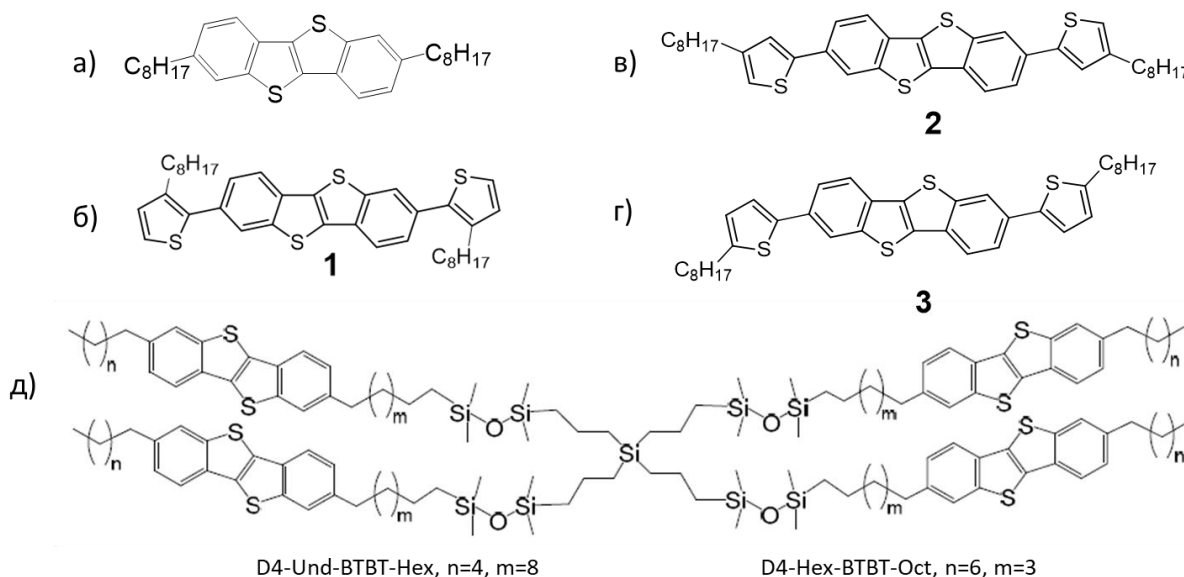


Рисунок 23 – Структурные формулы исследованных производных ВТВТ: C8-VTBT (а), соединение 1 – 2,7-бис(3-октилтиофен-2-ил)-ВТВТ (б), соединение 2 – 2,7-бис(4-октилтиофен-2-ил)-ВТВТ (в), соединение 3 – 2,7-бис(5-октилтиофен-2-ил)-ВТВТ (г) и гибкие кремнийорганические тетрамеры с диалкилзамещёнными фрагментами ВТВТ (д)

3.1.1 Диоктильные региоизомеры 2,7-дитиенил-ВТВТ

Упаковка молекул и их способность к самоорганизации оказывают существенное влияние на полупроводниковые свойства изготовленных из них тонких пленок и условия их получения – растворитель, концентрацию, температуру нанесения и последующего отжига (при необходимости). Поэтому рассмотрим сначала фазовое поведение соединений **1** - **3**, которое изучали методами ДСК и ПОМ. Кривые ДСК при первом нагреве и охлаждении приведены ниже (Рисунок 24), а данные о температуре, энтальпии и энтропии фазовых переходов первого рода из данных ДСК при первом нагреве суммированы в таблице (Таблица 2). При этом энтропию ΔS каждого фазового перехода рассчитывали из его энтальпии и абсолютной температуры по формуле:

$$\Delta H = T \Delta S \quad (17)$$

Из представленных данных видно, что соединение **1** проявляет два фазовых перехода I рода при относительно низких температурах (81 и 96 °C), с соответствующими значениями энтальпии (7.2 и 14.5 кДж·моль⁻¹) и энтропии (20.3 и 39.4 Дж·моль⁻¹·K⁻¹). По данным ПОМ второй фазовый переход представляет собой плавление кристаллической фазы в изотропную жидкость, которая кристаллизуется при охлаждении (Рисунок 25). Таким образом, первый фазовый переход должен представлять собой полиморфный фазовый переход кристалл-кристалл. При этом на ДСК кривой охлаждения из изотропного расплава до комнатной температуры виден только один эндотермический пик при 56 °C, что говорит о существенном переохлаждении от температуры плавления (на 40 °C) из-за затрудненной кристаллизации из расплава благодаря наличию октильных заместителей в положении 3 тиюфеновых колец, т.е. со стороны аннелированного ядра ВТВТ.

Для соединения **2** при первом нагреве на ДСК видны пять эндотермических пиков (при 91, 103, 158, 250 и 258 °C), соответствующих фазовым переходам I рода. При охлаждении наблюдаются два экзотермических пика при 257 и 247 °C (Рисунок 24, б). Это свидетельствует об энантиотропности только двух высокотемпературных фазовых переходов, которые характеризуются наибольшими значениями энтальпии (13.51 и 9.89 кДж·моль⁻¹) и энтропии плавления (25.8 и 18.6 Дж·моль⁻¹·K⁻¹). Поляризационная оптическая микроскопия показала, что верхний переход соответствует переходу в изотропный расплав; при охлаждении которого формируется всерная текстура,

трансформирующаяся в иную веерообразную структуру, характерную для упорядоченных жидкокристаллических мезофаз (Рисунок 25, б, в).

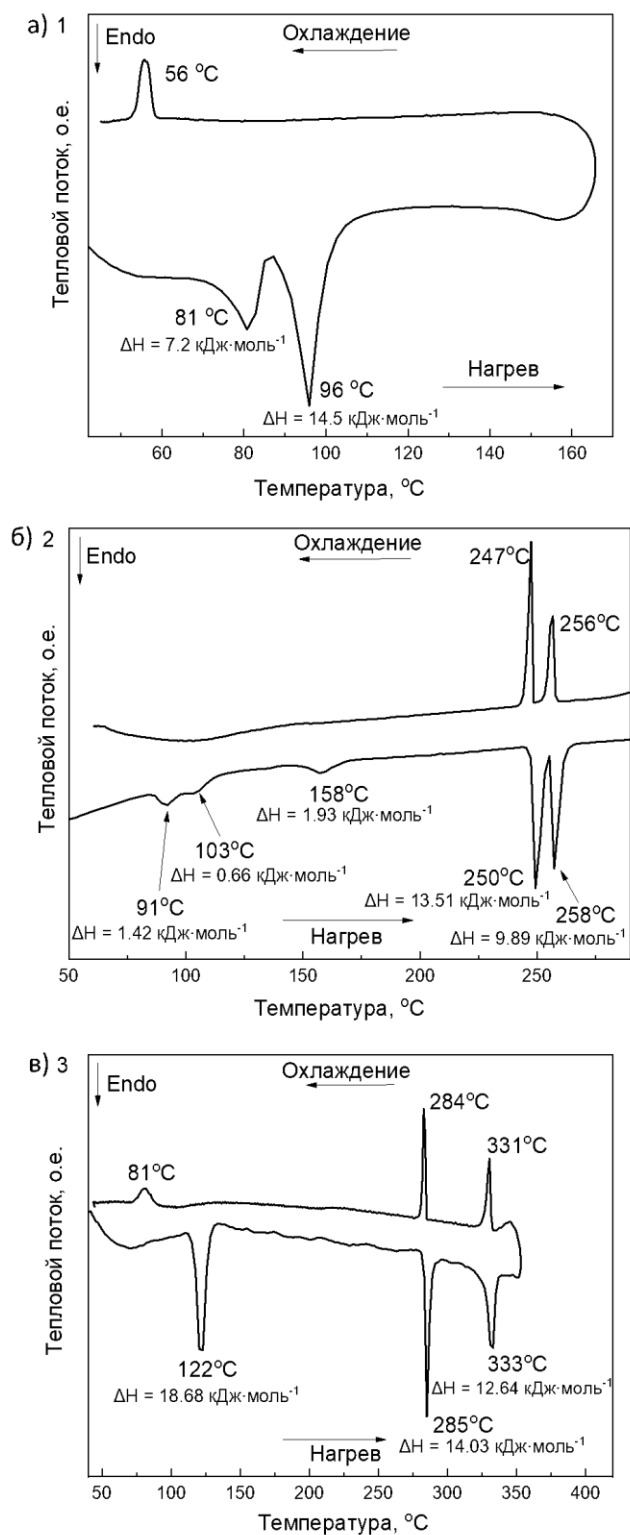


Рисунок 24 – Кривые ДСК первого нагрева и охлаждения для соединения **1** (а), соединения **2** (б), соединения **3** (в)

Таблица 2 – Параметры фазовых переходов соединений **1 - 3**, полученные из данных ДСК при первом нагреве

Соединение	T, °C	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Sigma \Delta S$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
1	81	7.2	20.3	59.7
	96	14.5	39.4	
2	91	1.42	3.9	54.6
	103	0.66	1.8	
	150	1.93	4.5	
	250	13.51	25.8	
	258	9.89	18.6	
3	122	18.68	47.3	93.3
	285	14.03	25.1	
	333	12.64	20.9	

Примечание: T – температура фазового перехода, ΔH – энтальпия фазового перехода, ΔS – энтальпия фазового перехода, $\Sigma \Delta S$ – суммарная энтропия всех фазовых переходов для данного соединения.

Соединение **3** при первом нагреве по данным ДСК проявляет три энантиотропных фазовых перехода при 122, 285 и 333 °C с энтальпией переходов 18.68, 14.03 и 12.64 кДж·моль⁻¹ и рассчитанными значениями энтропии 47.3, 25.1 и 20.96 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (Таблица 2). По данным ПОМ высокотемпературный переход соответствует переходу в изотропный расплав, при этом охлаждение из расплава даёт веерную текстуру, которая при дальнейшем охлаждении незначительно изменяется (Рисунок 25, д). Наличие веерной текстуры указывает на жидкокристаллическую природу двух верхних мезофаз, точное отнесение которых возможно только по данным рентгенофазового анализа.

Суммарная энтропия $\Sigma \Delta S$ всех фазовых переходов I рода от комнатной температуры до перехода в изотропный расплав (Таблица 2) позволяет оценить степень упорядоченности вещества в кристаллической фазе [186]. Как видно из представленных

данных, наибольшую упорядоченность при комнатной температуре проявляет соединение **3** ($\sum\Delta S = 93.3 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{K}^{-1}$), а наименьшую – соединение **2** ($\sum\Delta S = 54.6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{K}^{-1}$), при этом для соединения **1** $\sum\Delta S = 59.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{K}^{-1}$, что примерно в 1,5 раза меньше $\sum\Delta S$ для соединения **3**. Известно, что подвижность носителей зарядов в тонких пленках органических полупроводников зависит от степени их упорядоченности – обычно кристаллические материалы проявляют большую подвижность носителей зарядов, чем аморфные, а наибольшую подвижность носителей зарядов показывают монокристаллы органических полупроводников [187]. Поэтому можно ожидать, что соединение **3** покажет большую подвижность носителей зарядов, чем соединения **1** и **2**.

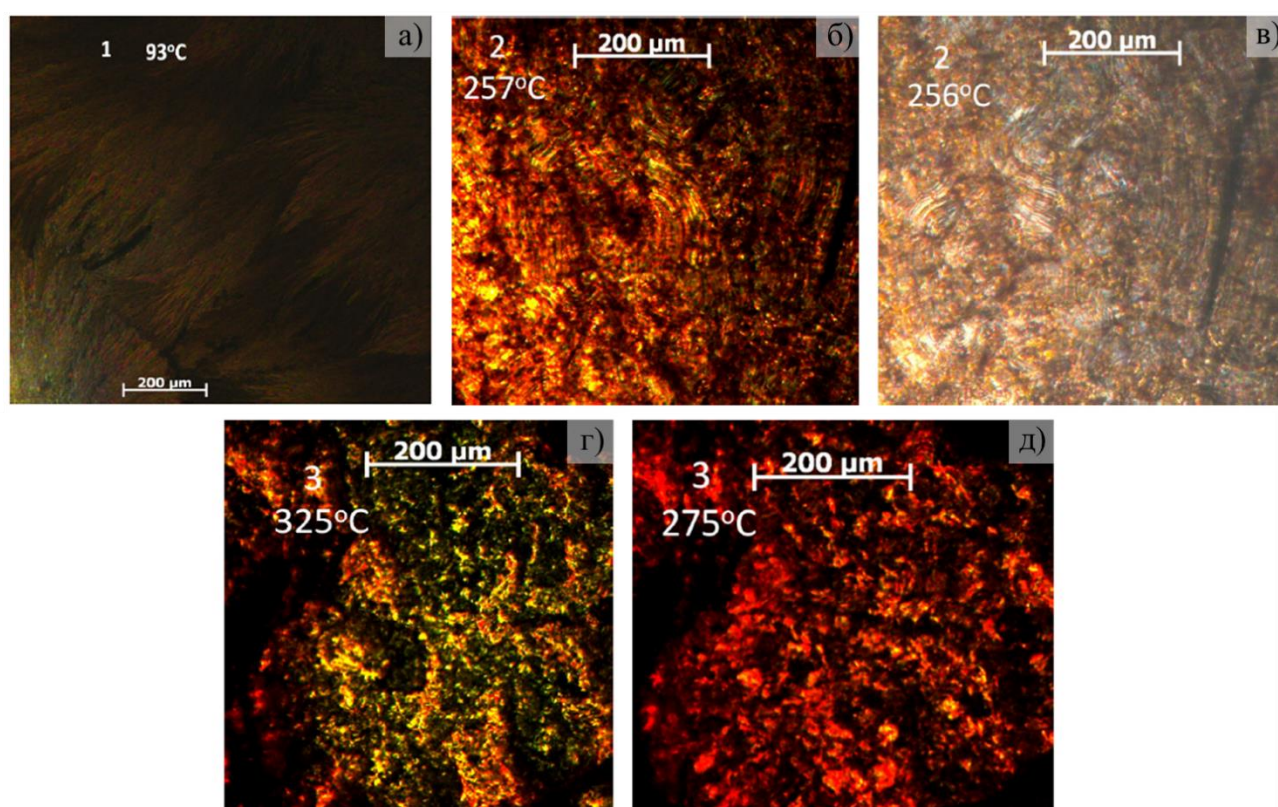


Рисунок 25 – Микрофотографии текстур образцов соединений 1-3 при различных температурах после охлаждения из изотропного расплава, полученные в скрещенных поляроидах: соединение 1 при 93 °С (а), соединение 2 при 257 °С (б) и 256 °С (в), соединение 3 при 325 °С (г) и 275 °С (д)

Сложное термическое поведение изученных производных ВТВТ обосновывает необходимость применения современных методов рентгеновского анализа для идентификации структуры обнаруженных мезофаз, наиболее мощный из которых – синхротронное рентгеновское рассеяние *in situ*. В связи с этим, структуру и фазовые переходы соединений **1–3** исследовали методом синхротронного малоуглового (МУРР) и широкоуглового (ШУРР) рентгеновского рассеяния при различных температурах.

Результаты, полученные при нагреве образцов соединений **1-3** от комнатной температуры со скоростью 10 К/с представлены ниже (Рисунок 26).

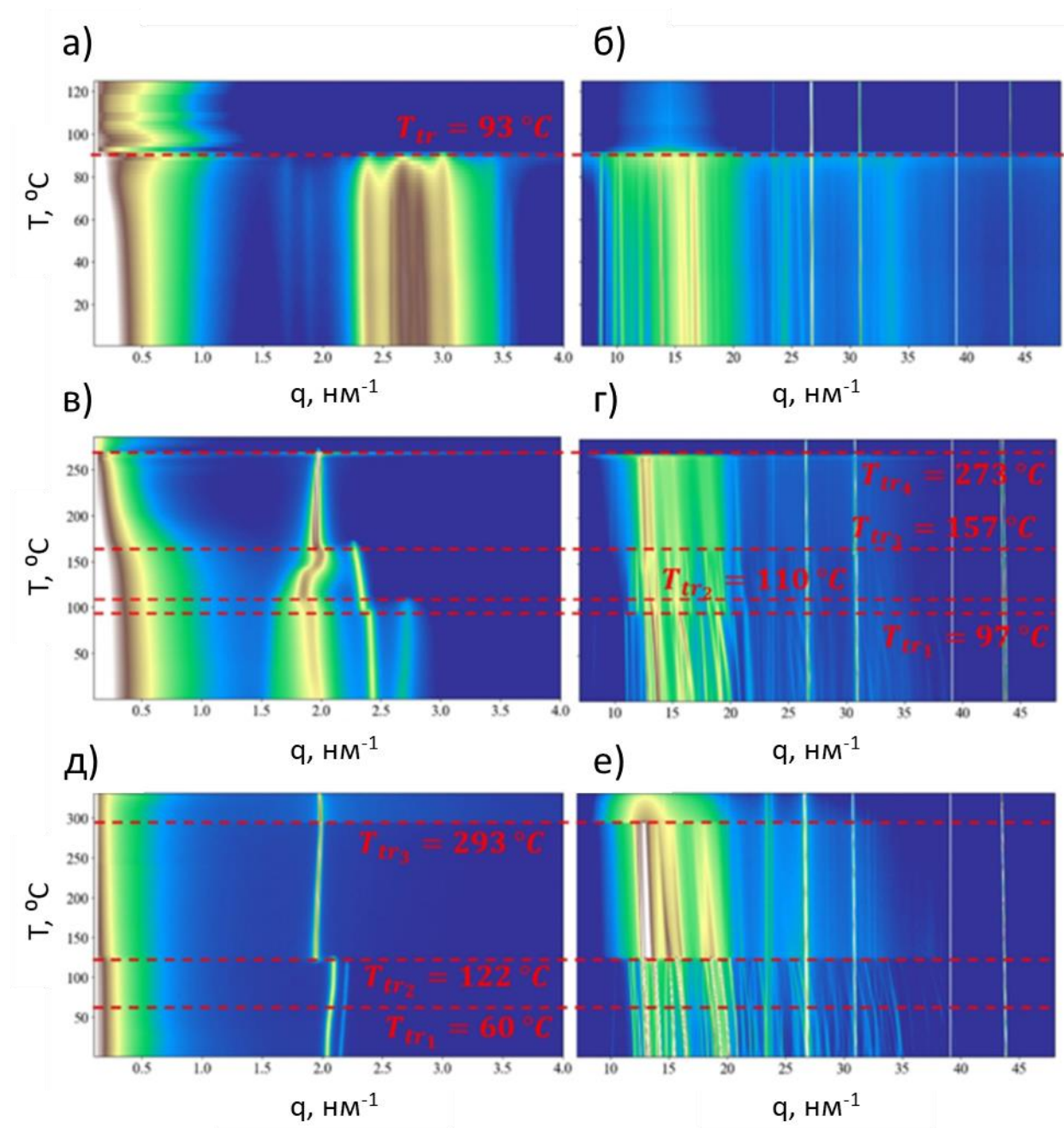


Рисунок 26 – Профили малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (левая колонка) и широкоуглового рентгеновского рассеяния (ШУРР) (правая колонка), зарегистрированные при нагреве со скоростью 10 °С/мин для исследуемых образцов: соединение **1** (а, б), соединение **2** (в, г) и соединение **3** (д, е). Красные пунктирные линии обозначают температуры, соответствующие фазовым переходам

При комнатной температуре соединение **1** в МУРР показывает несколько четких пиков ($q = 1.5\text{--}2.5 \text{ nm}^{-1}$) с межплоскостными расстояниями, близкими к длине молекулы, что указывает на кристаллическую фазу с большой элементарной ячейкой (Рисунок 26, а,

б). При 93 °С происходит переход в изотропное состояние (что согласуется с данными ДСК), без образования каких-либо промежуточных смектических мезофаз. Первый пик на кривой ДСК при 81 °С не зафиксирован в МУРР/ШУРР и, вероятно, связан с реорганизацией мелких кристаллитов.

Для соединения **2** при комнатной температуре в МУРР наблюдаются три четких рефлекса, а в области ШУРР присутствует множество пиков, характерных для кристаллической фазы или смеси кристаллических фаз (Рисунок 26, в, г). Первый переход (97–110 °С) можно отнести к типу кристалл-кристалл при ступенчатом сдвиге пика МУРР при $q = 2.4 \text{ нм}^{-1}$ и исчезновении пика при $q = 2.7 \text{ нм}^{-1}$. 3D-кристаллическая фаза сохраняется вплоть до 157 °С, а затем переходит в смектическую фазу В. SmB имеет гексагональную упаковку без вращательного порядка в двумерной решётке [188]. Данные ДСК указывает на то, что между SmB и изотропным расплавом происходит еще один фазовый переход, в результате которого может образоваться смектическая фаза А (SmA) с позиционным беспорядком в слоях. Однако из-за узкого температурного диапазона этого перехода температурное разрешение синхротронного эксперимента могло оказаться недостаточным для непосредственного наблюдения этой мезофазы.

Соединение **3** показывает двойной пик ($q = 2.0\text{--}2.2 \text{ нм}^{-1}$) характерный для кристаллической структуры (Рисунок 26, д). Переход при 60 °С (кристалл-кристалл) в области ШУРР слабо выражен на кривой ДСК (Рисунок 26, е). Второй переход при 122 °С приводит к исчезновению большинства рефлексов ШУРР и указывает на переход из кристаллической фазы в смектическую мезофазу SmB. При 293 °С все узкие рефлексы ШУРР исчезают, что говорит о переходе в SmA.

Таким образом, на основании данных синхротронного рентгеновского рассеяния *in situ* были сделаны отнесения фазовых переходов в соединениях **1-3** между кристаллическими, упорядоченной смектической мезофазой SmB и неупорядоченной смектической мезофазой SmA (Таблица 3).

Для оценки полупроводниковых свойств соединений **1-3** были изготовлены ОПТ тремя различными методиками — методом полива (МП), методом вращающейся подложки (МВП) и методом дозирующего лезвия (МДЛ) с использованием архитектуры с нижними (НК) и верхними контактами (ВК) (Таблица 4). Применение растворных методов обусловлено их относительной простотой, масштабируемостью с целью дальнейшего применения и быстротой изготовления. В качестве образца сравнения

использовали устройства с полупроводниковым слоем на основе С8-ВТВТ. Варьирование условий, в том числе концентраций и растворителей, а также температуры нанесения позволило определить наиболее подходящие условия для каждого из изученных соединений. В качестве растворителей были выбраны толуол и дихлорбензол ввиду хорошей растворимости всех изученных соединений в данных растворителях, а также их достаточно высоких температур кипения – 110 °С для толуола и 180 °С для дихлорбензола. Известно, что для получения тонких пленок органических полупроводников предпочтительно использовать высококипящие растворители, замедленное испарение которых по сравнению с низкокипящими растворителями приводит к повышению степени кристалличности в тонких пленках, что улучшает подвижность носителей зарядов в них.

Таблица 3 – Фазовые переходы соединений **1 - 3** по данным температурного синхротронного МУРР/ШУРР

Соединение	Фазовые переходы
1	K, 93 °C Iso
2	K1 97–110 °C K2 157 °C SmB, 273 °C (SmA) Iso
3	K1 60 °C K2 122 °C SmB 293 °C SmA

Примечание: K, K1, K2 – различные кристаллические фазы, SmB – упорядоченная смектическая В мезофаза, SmA – неупорядоченная смектическая А мезофаза, Iso – изотропный расплав

Морфология тонких плёнок, полученных из различных соединений, существенно различалась. Так, на оптических микрофотографиях тонких плёнок, снятых в скрещенных поляроидах, видны сферолиты кристаллической фазы соединения **1** (Рисунок 29, а), крупные кристаллы с размерами доменов порядка 100 мкм для соединений **2** и **3** (Рисунок 29, б,в) и гладкая пленка для смеси **С8-ВТВТ** с полистиролом (Рисунок 29, г). По данным атомно-силовой микроскопии поверхность тонких плёнок изученных соединений существенно различалась по шероховатости. Так, среднеквадратичное значение шероховатости RMS для соединения **1** составило 66 нм, а для остальных изученных соединений лежала в интервале 2.1 – 5.5 нм (Рисунок 28). При этом наименьшая

шероховатость поверхности 2.1 нм, сопоставимая с толщиной монослоя, была обнаружена для **C8-BTBT** (Рисунок 28, г).

Таблица 4 – Условия нанесения полупроводниковых плёнок различными методами для соединений **1-3** и **C8-BTBT**

МП/НК					
Соединение	C, г·л ⁻¹	Растворитель	Прикапываемый объём, мкл		
		ДХБ			
		ДХБ			
		ДХБ			
C8-BTBT		ДХБ			
МДЛ/НК					
Соединение	C, г·л ⁻¹	Растворитель	Прикапываемый объём, мкл	Скорость лезвия, мм·с ⁻¹	T _{столика} , °C
		ДХБ			
		ДХБ			
		ДХБ			
C8-BTBT/ PS		Толуол			
МДЛ/ВК					
Соединение	C, г·л ⁻¹	Растворитель	Прикапываемый объём, мкл	Скорость лезвия, мм·с ⁻¹	T _{столика} , °C
1/PS		Толуол			
		Толуол			
		Толуол			
C8-BTBT/ PS		Толуол			
МВП/ВК					
Соединение	C, г·л ⁻¹	Растворитель	Прикапываемый объём, мкл	Скорость вращения, об·мин ⁻¹	
1/PS		Толуол			
		Толуол			
		Толуол			
C8-BTBT/ PS		Толуол			

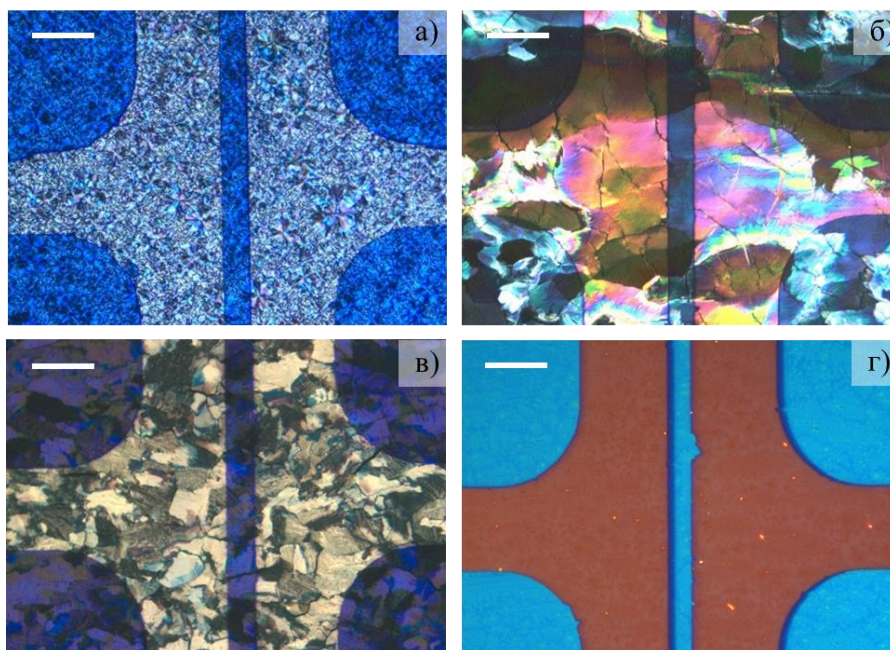


Рисунок 27 – Оптические микрофотографии тонких плёнок, снятых в скрещенных поляроидах, для образцов МВП/ВК для соединения 1 (а), соединения 2 (б), соединения 3 (в) и C8-BTBT:PS. Шкала 100 мкм

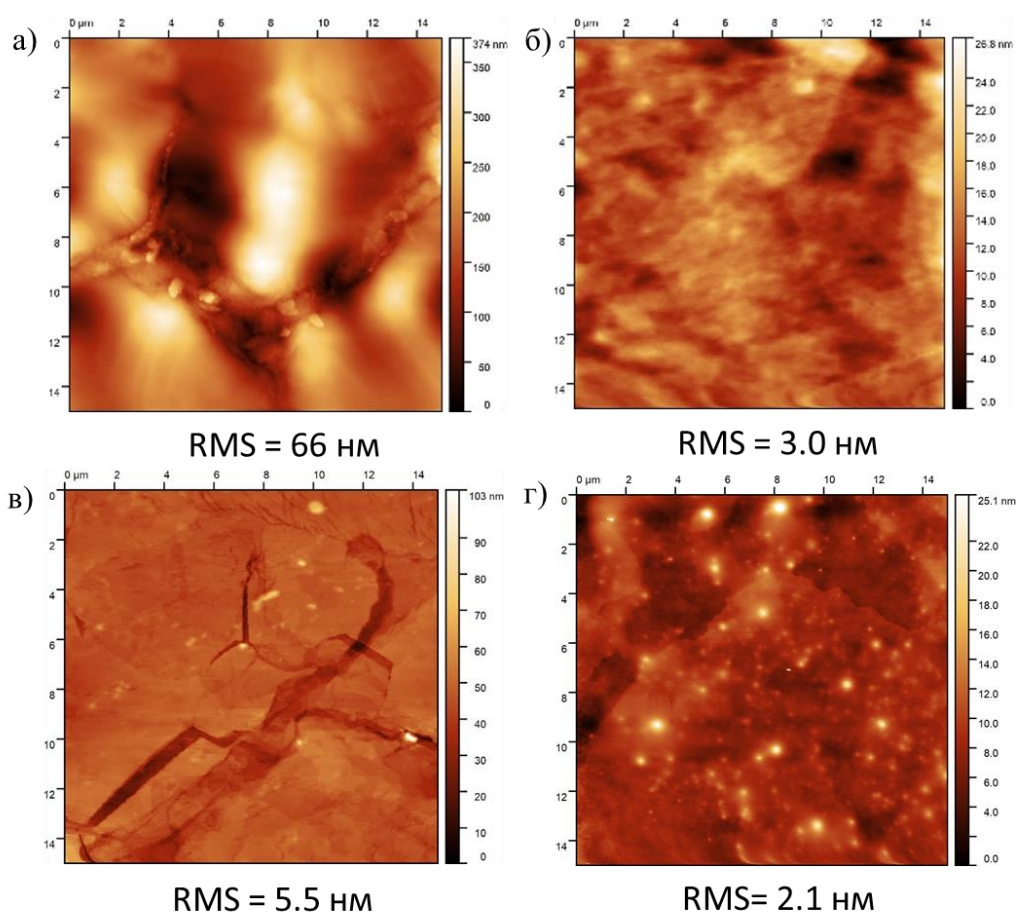


Рисунок 28 – АСМ изображения высоты поверхности для образцов МВП/ВК для соединения 1 (а), соединения 2 (б), соединения 3 (в) и C8-BTBT:PS

Таблица 5 – Характеристики лучших устройств ОПТ из соединений **1-3** и эталонного материала **С8-ВТВТ** для различных методов

Соединение	Метод	$\mu_{\text{эфф.}}, \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	, В	
	МП/НК			
	МДЛ/НК			
	МДЛ/ВК			
	МВП/ВК			9×10^6
	МП/НК			
	МДЛ/НК			
	МДЛ/ВК			
	МВП/ВК			
	МП/НК			
	МДЛ/НК			
	МДЛ/ВК			
	МВП/ВК			
С8-ВТВТ	МП/НК			
	МДЛ/НК			
	МДЛ/НК*			
	МДЛ/ВК			
	МВП/ВК			

Примечание: *измерение через 8 месяцев

Основные характеристики ОПТ, к которым относятся эффективная подвижность носителей зарядов в режиме насыщения $\mu_{\text{эфф.}}$, для пороговое напряжение V_{th} и

с
о
о
т
н
о
ш
е

координатах корень квадратного из тока, большое пороговое напряжение). Поэтому для корректного сравнения полученных данных рассчитывались значения эффективной подвижности носителей зарядов, с учетом коэффициента надежности $\Gamma_{\text{нас}}$, предложенному в статье Н. Choi с соавт. [5] из уравнений 6 и 8.

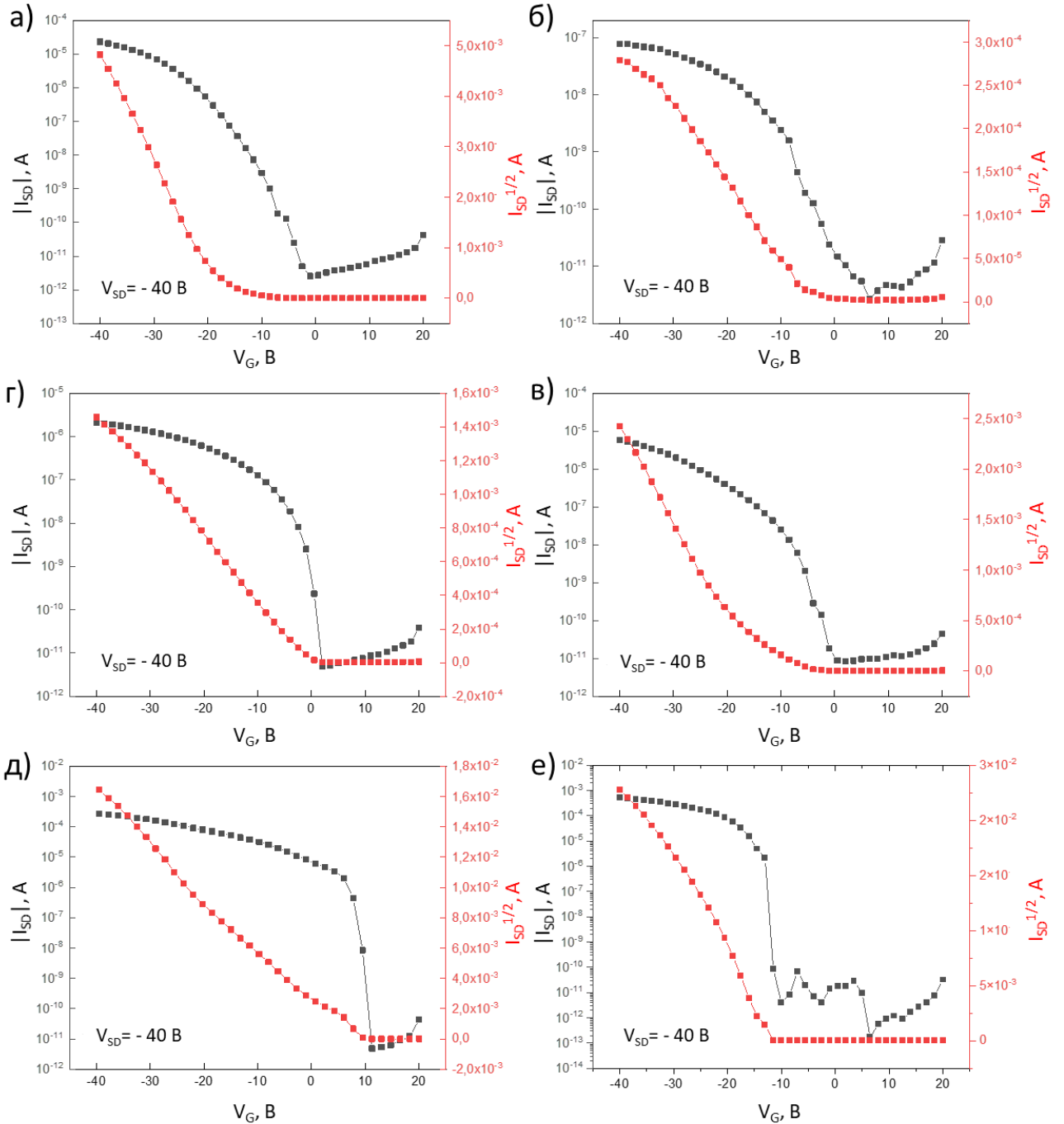


Рисунок 29 – Передаточные характеристики для лучших устройств в логарифмических координатах (чёрный) и в зависимости от квадратного корня из тока (красный) с полупроводниковым слоем на основе соединения 1 (а), соединения 2 (б) и соединения 3 МДЛ/ВК (в), МДЛ/НК (г) и МП/НК (д) и С8-ВТВТ (е)

Анализ полученных результатов показал, что для наилучшие полупроводниковые свойства для разных соединений были достигнуты при различных условиях нанесения пленок. Так, для соединения **1** наилучшая $\mu_{\text{эфф}} = 7.6 \times 10^{-2}$ и соотношение $I_{\text{вкл/выкл}}$, практически достигающее 10^7 , были измерены для транзисторов с верхними контактами, полученных методом вращающейся подложки (МВП/ВК). Для соединения **2** наилучшая $\mu_{\text{эфф}} = 2.5 \times 10^{-4}$ и $I_{\text{вкл/выкл}} = 10^4$ была измерена для транзисторов с верхними контактами, полученных методом дозирующего лезвия (МДЛ/ВК). А для соединения **3** $\mu_{\text{эфф}}$ увеличивается при переходе от пленок, полученных методом вращающейся подложки к пленкам, полученным методом дозирующего лезвия, от устройств с нижними контактами – с верхними контактами. При этом для него максимальное значение подвижности носителей зарядов $1.1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ было достигнута на пленках, полученных методом полива, для которых отношение $I_{\text{вкл/выкл}}$ превышало 10^7 . В то же время, при оптимизированных условиях для **С8-ВТВТ** (МДЛ/НК, скорость нагрева столки = $30 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорость движения лезвия 0.3 мм/с) удалось достичь значений $\mu_{\text{эфф}} = 1.7 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $I_{\text{вкл/выкл}} = 10^9$. Более того, полученные устройства продемонстрировали высокую стабильность – спустя 8 месяцев при хранении $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшилась всего в 3.5 раза и составила $0.47 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$.

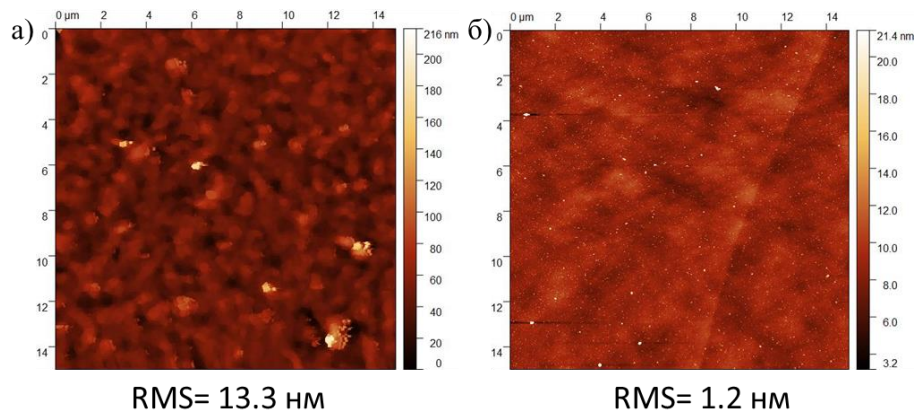


Рисунок 30 – АСМ изображения высоты поверхности для лучших образцов МВП/ВК для соединения **1** (а) и МП/НК соединения **3** (б)

Следует отметить, что полупроводниковые пленки в устройствах, показавших наилучшие характеристики, были более равномерные и имели меньшую шероховатость поверхности (Рисунок 30). Так, полупроводниковая пленка соединения **1** в лучшем образце транзистора МВП/ВК имела $\text{RMS} = 13.3 \text{ нм}$ по сравнению с $\text{RMS} = 66 \text{ нм}$ для образца с худшими характеристиками, а пленка соединения **3** в лучшем образце транзистора МП/НК имела $\text{RMS} = 1.2 \text{ нм}$ по сравнению с $\text{RMS} = 5.5 \text{ нм}$ для образца

транзистора МВП/ВК, показавшего подвижность носителей зарядов на 5 порядков меньше (Таблица 5). Такие отличия в морфологии пленок и их полупроводниковых характеристик можно объяснить разными условиями высыхания растворителя при разных условиях нанесения – быстрое в случае метода вращающейся подложки и медленное – в случае метода полива. Медленная скорость высыхания растворителя способствует лучшей кристаллизации органического полупроводника, особенно если он обладает невысокой растворимостью. Так, соединение **3** имеет растворимость 0.2 мг/мл в толуоле при 25 °С и 2 мг/мл при 100°С. Его растворимость в дихлорбензоле примерно на порядок больше. Поэтому в ряде экспериментов использовали дихлорбензол и повышенную температуру для нанесения полупроводниковых пленок на транзисторы. Но в итоге оптимальными условиями для получения тонких полупроводниковых пленок для соединения **3** с $\mu_{\text{эфф.}} = 1.7 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ оказались метод прикапывания с медленным высыханием высококипящего растворителя дихлорбензола при комнатной температуре. Следует отметить, что полученные в аналогичных условиях пленки из **С8-ВТВТ** показали

н
и
з

к Из представленных данных видно, что эффективная полевая подвижность в ОПТ увеличивается в ряду соединений $2 < 1 < 3$. Это можно объяснить тем, что соединение **3** является наиболее упорядоченным – оно имеет наибольшие температуры и энтальпии фазовых переходов из кристалла в смектическую мезофазу и изотропный расплав. Суммарная энтропия всех фазовых переходов первого рода для соединения **3** составляет $93.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$, в то время как для соединений **1** и **2** она равна 59.7 и 54.6 $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$, соответственно (Таблица 2).

в Таким образом, установлено, что в ряду трёх изученных новых региоизомерных производных ВТВТ наилучшие полупроводниковые свойства проявляет бис(5-экстилтиофен-2-ил)-ВТВТ (соединение **3**), однако они несколько уступают свойствам известного органического полупроводника **С8-ВТВТ**.

о
с

3.1.2 Кремнийорганические тетрамеры 2,7-диалкил-ВТВТ

т Перейдем к рассмотрению тонких пленок силоксановых тетрамеров с диалкилзамещенными фрагментами ВТВТ – **D4-Und-VTBT-Hex** и **D4-Hex-VTBT-Oct** с

н
о

различной длиной алкильного спейсера (ундециленовый или гексиленовый) между гибкими, но объемными тетраметилдисиловыми фрагментами и жестким фрагментом ВТВТ (Рисунок 23, д). При этом данные тетрамеры имеют также немного отличающуюся длину концевых алкильных фрагментов (гексильные или октильные). Начнем с рассмотрения их фазового поведения. Результаты ДСК для первого и второго нагрева обоих соединений приведены ниже (Рисунок 31, Таблица 6).

На кривой нагрева исходного образца **D4-Und-BTVT-Hex** (черная кривая) видны два эндотермических пика. Первый из них – широкий бимодальный, с максимумами при 73 и 80 °С, а второй узкий пик наблюдается при 134 °С. При втором нагреве (красная кривая) после охлаждения со скоростью 20 °С мин⁻¹ также наблюдаются два пика – при 77 и 127 °С. Бимодальность первого пика при этом редуцируется до широкого низкотемпературного плеча, а энтальпии обоих фазовых переходов сохраняются практически на уровне значений, полученных при первом нагреве (22-23 Дж·г⁻¹ для первого перехода и 10-11 Дж·г⁻¹ для второго перехода).

На кривой нагрева исходного образца **D4-Hex-BTVT-Oct** (зеленая кривая) видны два эндотермических пика – при 31 и 118 °С, с энтальпией 16 и 12 Дж·г⁻¹, соответственно. Однако низкотемпературная фаза после охлаждения из расплава со скоростью 20 °С мин⁻¹ не образуется. Второй нагрев **D4-Hex-BTVT-Oct** (синяя кривая) характеризуется скачком теплоёмкости в области -40 °С ($\Delta C_p = 0.29 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\text{K}^{-1}$), который можно отнести к температуре стеклования, и единственным эндотермическим пиком при 118 °С с энтальпией 12 Дж·г⁻¹.

Учитывая не очень высокие значения энтальпии фазовых переходов, можно предположить, что низкотемпературный переход соответствует переходу из упорядоченной смектической мезофазы в неупорядоченную смектическую мезофазу, как это наблюдалось для ранее изученных силоксановых димеров 2,7-диалкил-ВТВТ [44]. При этом высокотемпературные фазовые переходы в диапазоне 118 – 127 °С соответствуют полному разупорядочению структуры с изотропизацией материала.

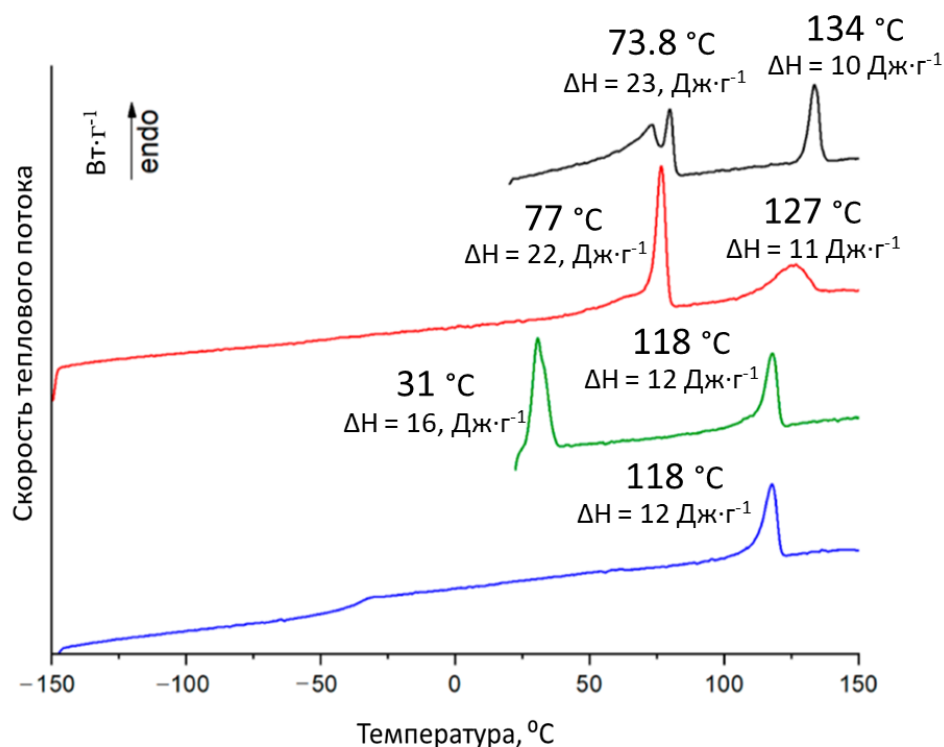


Рисунок 31 – Кривые ДСК: **D4-Und-BTBT-Hex**: первый нагрев – черная кривая, второй нагрев – красная кривая; **D4-Hex-BTBT-Oct**: первый нагрев – зеленая кривая, второй нагрев – синяя кривая

Таблица 6 – Температуры и энтальпии фазовых переходов

Соединение	Нагрев	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	$T_{и}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{и}, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$
D4-Und-BTBT-Hex	1				
D4-Hex-BTBT-Oct	1				

Для определения природы высокотемпературных мезофаз образцы **D4-Und-BTBT-Hex** и **D4-Hex-BTBT-Oct** были исследованы методом поляризационной оптической микроскопии в скрещенных поляроидах (Рисунок 32). Соединение **D4-Und-BTBT-Hex** характеризуется наличием двулучепреломления в температурном диапазоне от комнатной температуры (около 23 °C) до 120 °C, при этом наблюдались изменения

текстуры вблизи 70 °С, а дальнейший нагрев приводил к переходу в изотропный расплав. Однако для **D4-Hex-BTBT-Oct** переход в изотропный расплав наблюдался только при температуре 118 °С. Оба соединения демонстрируют образование веерной текстуры при охлаждении образцов из изотропного расплава (Рисунок 32, а, в), что типично для неупорядоченных смектических мезофаз А или С. Однако дальнейшее охлаждение **D4-Und-BTBT-Hex** ниже 70 °С характеризуется разрушением веерообразных структур, что указывает на процесс некоторого упорядочения (Рисунок 32, б), соответствующий переходу в кристалл или одну из упорядоченных смектических фаз (например, Е, G, F или К). Дальнейшее охлаждение образца **D4-Hex-BTBT-Oct** не приводит к каким-либо существенным изменениям текстуры (Рисунок 32, г).

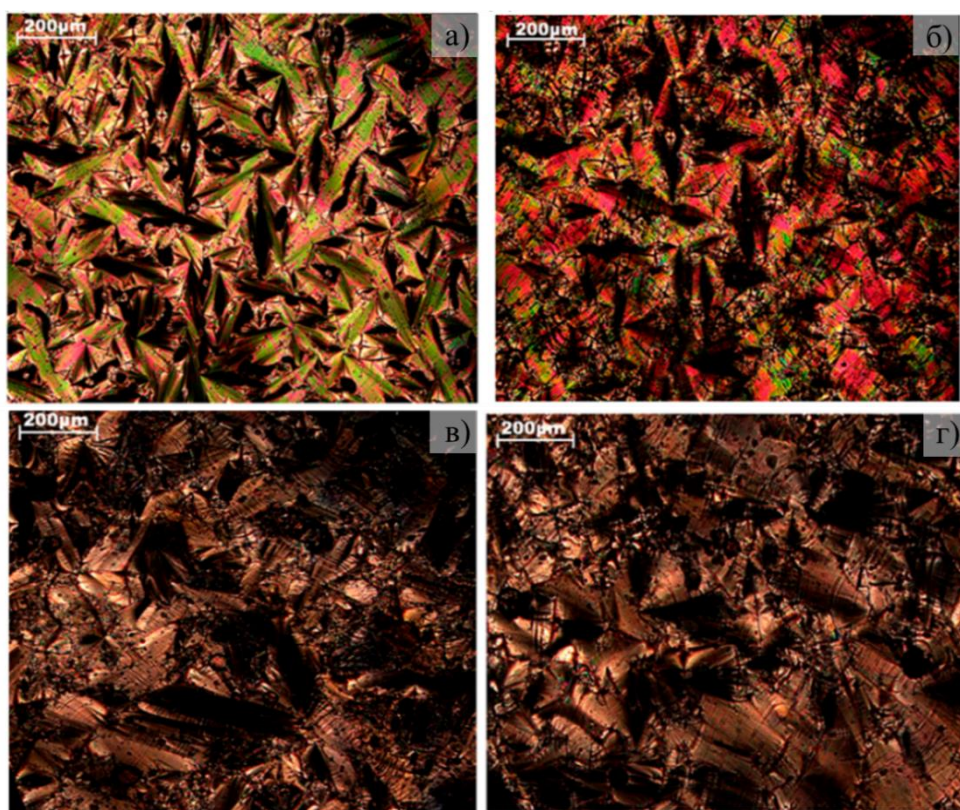


Рисунок 32 – Микрофотографии в скрещенных поляроидах во время охлаждения: **D4-Und-BTBT-Hex** при 110 °С (а), **D4-Und-BTBT-Hex** при 40 °С (б), **D4-Hex-BTBT-Oct** при 97 °С (в), **D4-Hex-BTBT-Oct** при 5 °С (г)

Для определения структуры и фазового поведения был проведен анализ методом совмещенной малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния в процессе нагрева *in situ*, результаты которого представлены ниже (Рисунок 33). Дифракционная картина образца **D4-Und-BTBT-Hex** при комнатной температуре показывает набор рефлексов, которые чётко указывают на тип упорядочения как смектик Е (SmE).

Широкоугловые рефлексы в области $q = 14\text{--}22 \text{ nm}^{-1}$ относятся к орторомбической решётке фрагментов ВТВТ и индексируются как 110, 020 и 120. Положение малоуглового пика, а также его порядки, позволяют определить период слоя, равный $30.4 \text{ \AA}$. Нагревание до 80°C приводит к исчезновению широкоугловых рефлексов и смещению малоуглового пика, соответствующего переходу в смектик А (SmA) с периодом $28.7 \text{ \AA}$. Уменьшение смектического периода с потерей упорядоченности характерно для большинства частично упорядоченных материалов. Переход в изотропный расплав наблюдается при 118°C .

Для образца **D4-Hex-VTBT-Oct**, характеризующегося коротким гексильным спейсером и более длинными концевыми октильными группами, также наблюдаются интенсивные малоугловые рефлексы с межплоскостным расстоянием $27.3 \text{ \AA}$. В то же время, в широкоугловой области очень слабо выражены рефлексы, аналогичные рефлексам для **D4-Und-VTBT-Hex**, характеризующиеся большой полушириной, что указывает на малый размер кристаллитов. При этом они исчезают при нагревании до 40°C , что соответствует плавлению двумерной кристаллической решётки фрагментов ВТВТ и переходу в смектик А. В этом случае параметр жидкокристаллической упаковки не изменяется до перехода в изотропный расплав при 117°C . Межплоскостное расстояние, соответствующее малоугловым рефлексам, составляет $30 \text{ \AA}$, что близко к вытянутой конформации молекулы **D4-Und-VTBT-Hex** и указывает на структуру упорядочения типа смектика Е.

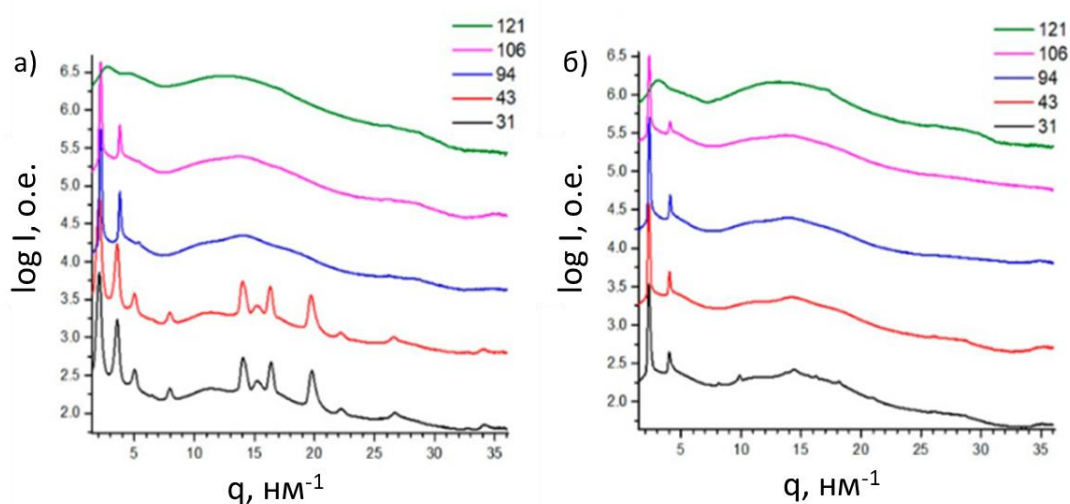


Рисунок 33 – Результаты совмещенной мало- и широкоуглового рентгеновского рассеяния при различных температурах (31, 43, 94, 106 и 121°C) для силиконовых тетрамеров: **D4-Und-VTBT-Hex** (а) и **D4-Hex-VTBT-Oct** (б). Кривые показаны в логарифмическом масштабе и смещены для наглядности.

Таким образом, на основе полученных структурных данных можно заключить, что с уменьшением длины спейсера и увеличением размера концевых групп кристаллическая упаковка значительно нарушается. Вероятно, первый фактор оказывает определяющее влияние из-за ограничения свободного вращения при упорядочивании фрагментов ВТВТ в решётке, а также наличия чётко выраженной упорядоченности по типу смектика Е для других соединений с фрагментами ВТВТ и алкильными концевыми заместителями. При этом температурная стабильность и параметр мезофазы сохраняются при изменении длины алкильных фрагментов.

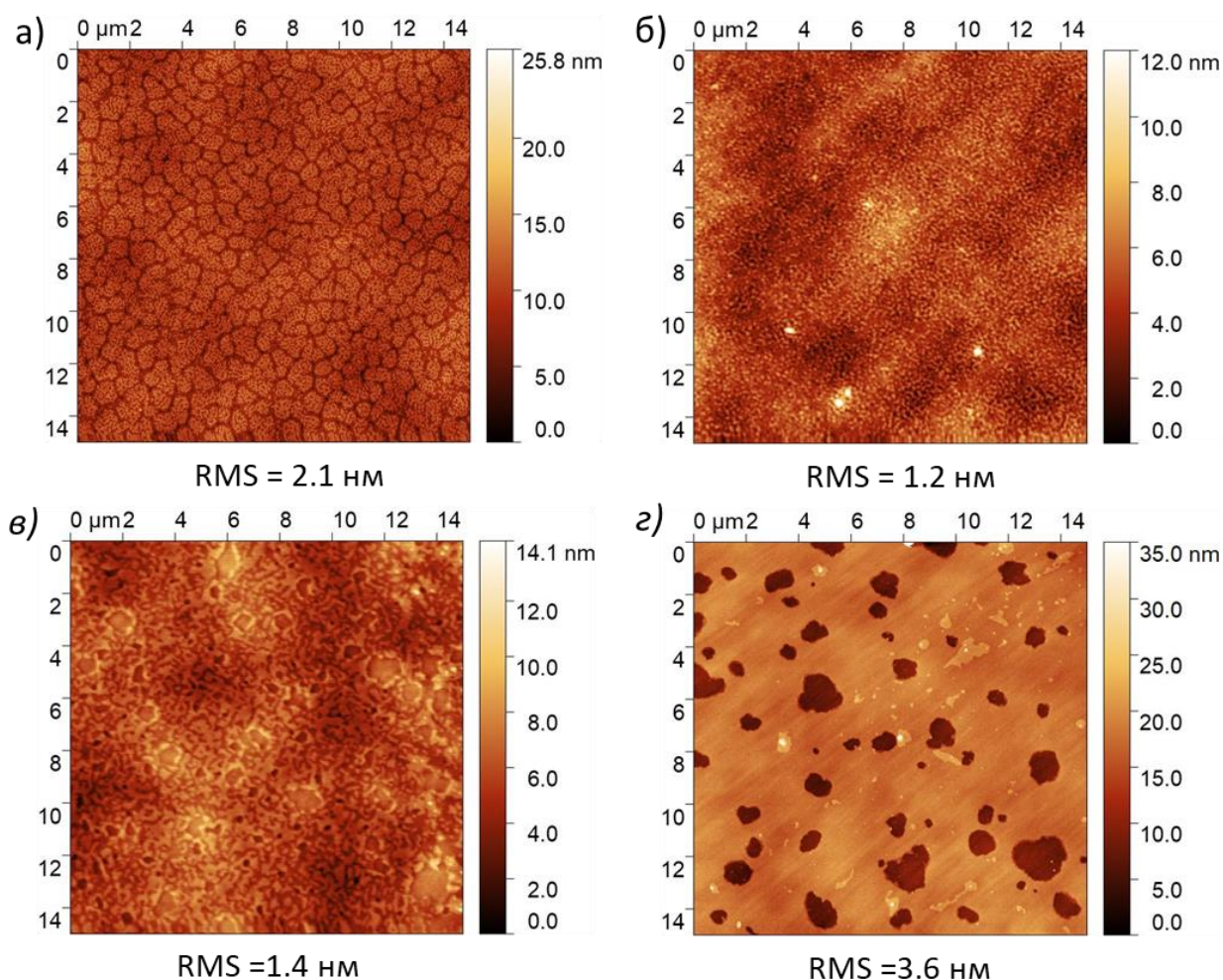


Рисунок 34 – АСМ-изображения тонких плёнок **D4-Und-BTBT-Hex**, полученных из растворов с концентрацией $1.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (а) и с концентрацией $2.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (б) и **D4-Hex-BTBT-Oct**, полученные из растворов с концентрацией $1.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (в) и с концентрацией $2.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (г)

Для изучения электрических характеристик были изготовлены ОПТ методом вращающейся подложки с варьированием концентрации от 1.0 до $2.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ в толуоле. Анализ морфологии полученных тонких плёнок (Рисунок 34) показал, что слои **D4-Und-**

BTBT-Hex имеют высокую степень заполнения поверхности подложки и ярко выраженную доменную структуру. У плёнок на основе **D4-Hex-BTBT-Oct** равномерное покрытие всей поверхности подложки, у плёнок, полученных при концентрации $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, нет выраженной доменной структуры благодаря тому, что это соединение находится в жидкокристаллической мезофазе, и имеются пустоты из-за её отслоения, что приводит к увеличению общей шероховатости. Толщина плёнок для обоих соединений варьировалась от 6 до 24 нм, что соответствует нескольким монослоям.

Тетрамер **D4-Und-BTBT-Hex**, характеризующийся большей длиной ундецильного спейсера и более короткими гексильными концевыми группами, показал хорошие электрические свойства, с максимальной подвижностью заряда до $3.5 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$, низким пороговым напряжением и $I_{\text{вкл/выкл}}$ до 10^7 . Тетрамер **D4-Hex-BTBT-Oct** с более короткими гексильными спейсерами и более длинными октильными концевыми группами продемонстрировал невысокие полупроводниковые свойства в органических полевых транзисторах (Таблица 7, Рисунок 35), что согласуется с данными ДСК и рентгеновской дифракции, указывающими на его более низкую степень упорядоченности при комнатной температуре. Также следует отметить, что изменение концентрации раствора не привело к существенному изменению электрических характеристик.

Таблица 7 – Электрические характеристики ОПТ с полупроводниковыми слоями на основе тетрамеров **D4-Und-BTBT-Hex** и **D4-Hex-BTBT-Oct**, полученных из растворов в толуоле при разных концентрациях

Органический полупроводник	C, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$	$\mu_{\text{эфф. макс}}, \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	$\mu_{\text{эфф. ср.}}, \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	$V_{\text{th}}, \text{В}$	$I_{\text{on/off}}$	Толщина, нм
D4-Und-BTBT-Hex	1.0	-2	-2		$^3-10^5$	6
	2.0	-2	-2		$^3-10^5$	6
D4-Hex-BTBT-Oct	1.0	-6	(		$^0-10^1$	6
	2.0	-6	-6		$^0-10^1$	9

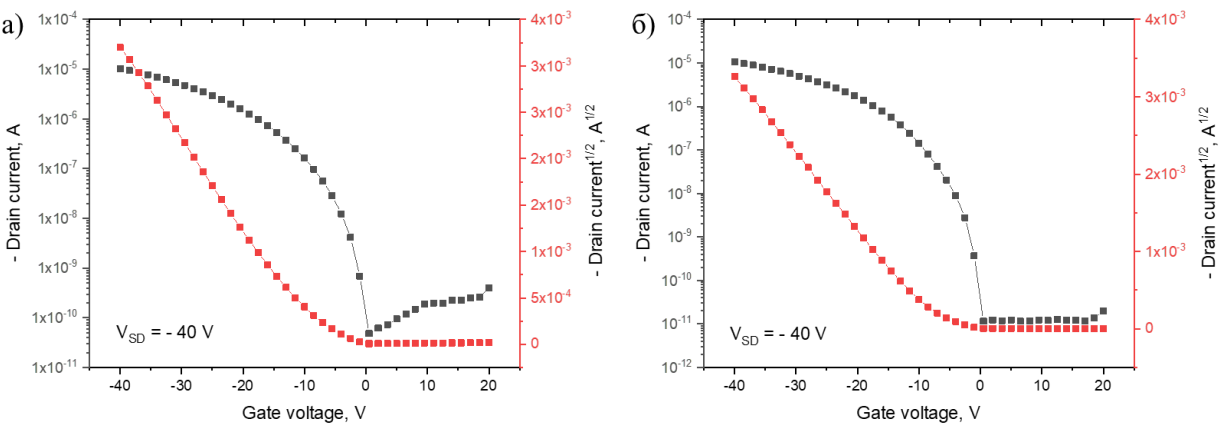


Рисунок 35 – Передаточные характеристики лучших устройств для **D4-Und-BTBT-Hex** в логарифмических координатах (чёрные кривые) и квадратный корень из тока (красные кривые) для концентраций: 1.0 г/л (а) и 2.0 г/л (б)

Таблица 8 – Электрические характеристики ОПТ с полупроводниковыми слоями на основе силоксановых димеров с различной длиной спейсера **D2-Und-BTBT-Hex** и **D2-Hex-BTBT-Hex**

Органический полупроводник	Метод нанесения	$\mu_{\text{макс}}, \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	$\mu_{\text{ср}}, \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	$V_{\text{th}}, \text{В}$	$I_{\text{on/off}}$	Ссылка
D2-Hex-BTBT-Hex	МВП	−3	−3	0	−10 ⁴	[45]
	ЛШ	−3	−4	3	−10 ⁴	[45]
D2-Und-BTBT-Hex	МВП	−2	−3	0	4−10 ⁵	[45]
	ЛШ	9	3	0	4−10 ⁷	[44]
D2-Und-BTBT-Oct	ЛШ	−2	−3		4−10 ⁵	[44]

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными по подвижности носителей зарядов в тонких пленках силоксановых димеров BTBT с различной длиной алифатического спейсера **D2-Und-BTBT-Hex** и **D2-Hex-BTBT-Hex** [45] и концевых групп **D2-Und-BTBT-Hex** и **D2-Und-BTBT-Oct** [44] (Таблица 8). Из представленных в таблице данных видно, что для тонких пленок, полученных

одинаковым методом (МВП или ЛШ), при переходе от димера с коротким гексильным спейсером **D2-Hex-VTBT-Hex** к его аналогу с длинным ундецильным спейсером **D2-Und-VTBT-Hex** как средние, так и максимальные значения подвижности носителей зарядов возрастают в 3-5 раз. При этом увеличение длины концевой группы с гексильной до октильной при переходе от димера **D2-Und-VTBT-Hex** к димеру **D2-Und-VTBT-Oct** приводит к повышению подвижности носителей зарядов еще на 15-50%. Следует также отметить повышение значений подвижности носителей зарядов при переходе от монослоям, полученным методом ЛШ, к полислоям, полученным методом МВП, в 3-5 раз.

Таким образом, удлинение как алифатического спейсера, так и концевых алкильных групп приводит к улучшению полупроводниковых характеристик силоксановых димеров, однако влияние длины спейсера выражено сильнее. В случае же изученных тетрамеров, один из которых, **D4-Und-VTBT-Hex**, содержал более длинные ундециленовые спейсеры, но более короткие концевые группы, а другой, **D4-Hex-VTBT-Oct**, наоборот – более короткие гексильные спейсеры, но более длинные октильные концевые группы, влияние этих факторов противоположно. Исходя из полученных и обсужденных выше данных по фазовому поведению и полупроводниковым характеристикам этих тетрамеров, следует, что длина спейсера оказывает определяющее значение на полупроводниковые свойства данного класса соединений.

3.2 Разработка чернил для микроплотерной печати органических полевых транзисторов

Анализ рассмотренных в предыдущем разделе результатов показывает, что обе изученные серии новых органических полупроводников, как региоизомеры диоктильных производных 2,7-дитиенил-VTBT, так и силоксановые тетрамеры 2,7-диалкил-VTBT по своим полупроводниковым характеристикам не смогли превзойти известный органический полупроводник 2,7-диоктил-VTBT. Поэтому для следующего, практического этапа работы, связанного с разработкой чернил для микроплотерной печати слоя органического полупроводника, был выбран 2,7-диоктил-VTBT.

Для достижения поставленной задачи были проведены подробные исследования влияния концентрации раствора и условий печати на полупроводниковые свойства плёнок на основе смесей C8-VTBT:PS в различных соотношениях: от 10:1 до 1:4. При этом варьировали как суммарную концентрацию при сохранении соотношения 1:4, так и

концентрацию С8-ВТВТ при постоянной концентрации полистирола 7.5 мг/мл. Исследования были проведены в различных растворителях: толуоле и более высококипящем хлорбензоле. Слои были напечатаны на каждую пару контактов для растворов № 1-6 и непрерывно на весь столбец для растворов № 7-22 (Таблица 9).

Таблица 9 – Соотношение С8-ВТВТ к PS в смеси и концентрация, полученных растворов

№ р-ра	ХБ	1	2	3	4	5, 7	8	6, 9	10	11	12	13	14
	Толуол					15	16	17	18	19	20	21	22
С8-ВТВТ:PS		1:0	10:1	4:1			3:1	2:1	4:3	1:1	2:3	1:3	1:4
С, г·л ⁻¹		5	5:0.5	5:1.25	14.8:3.7	30:7.5	22.5:7.5	15:7.5	10:7.5	7.5:7.5	5:7.5	2.5:7.5	1.875:7.5

По данным ПОМ (Рисунок 36), без добавления PS печатный слой имеет плохую адгезию и при печати заполняется не вся площадь канала (Рисунок 36, а). При этом добавление полистирола приводит к печати по всей площади канала (Рисунок 36, б-е). Замена толуола на хлорбензол (Рисунок 37) приводит к образованию более тонкой и равномерной плёнки.

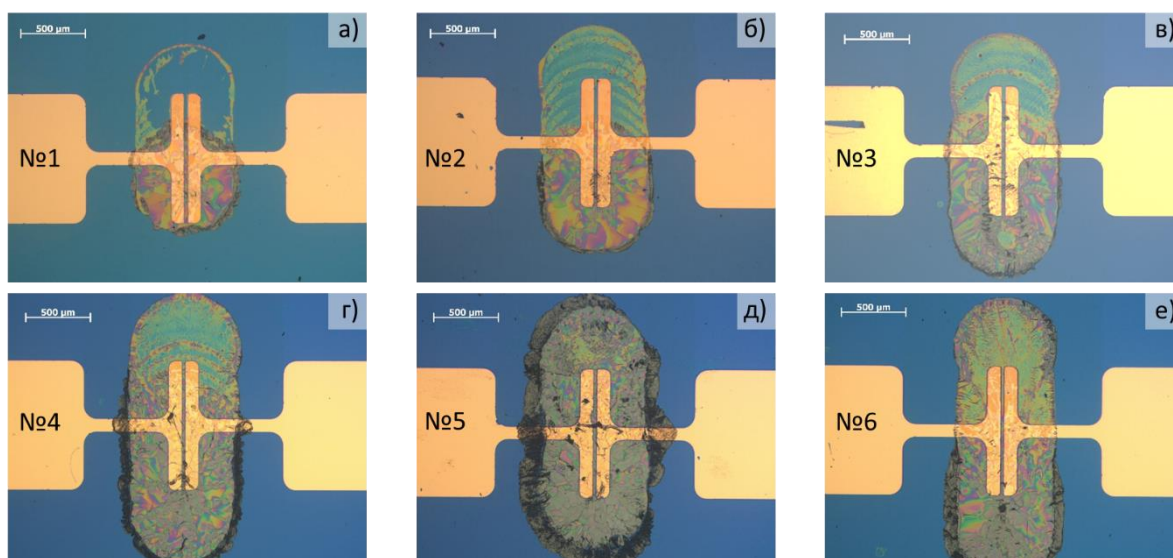


Рисунок 36 – Оптические микрофотографии печатных ОПТ с плёнками С8-ВТВТ:PS для растворов № 1-6 (Таблица 9). Шкала 500 мкм.

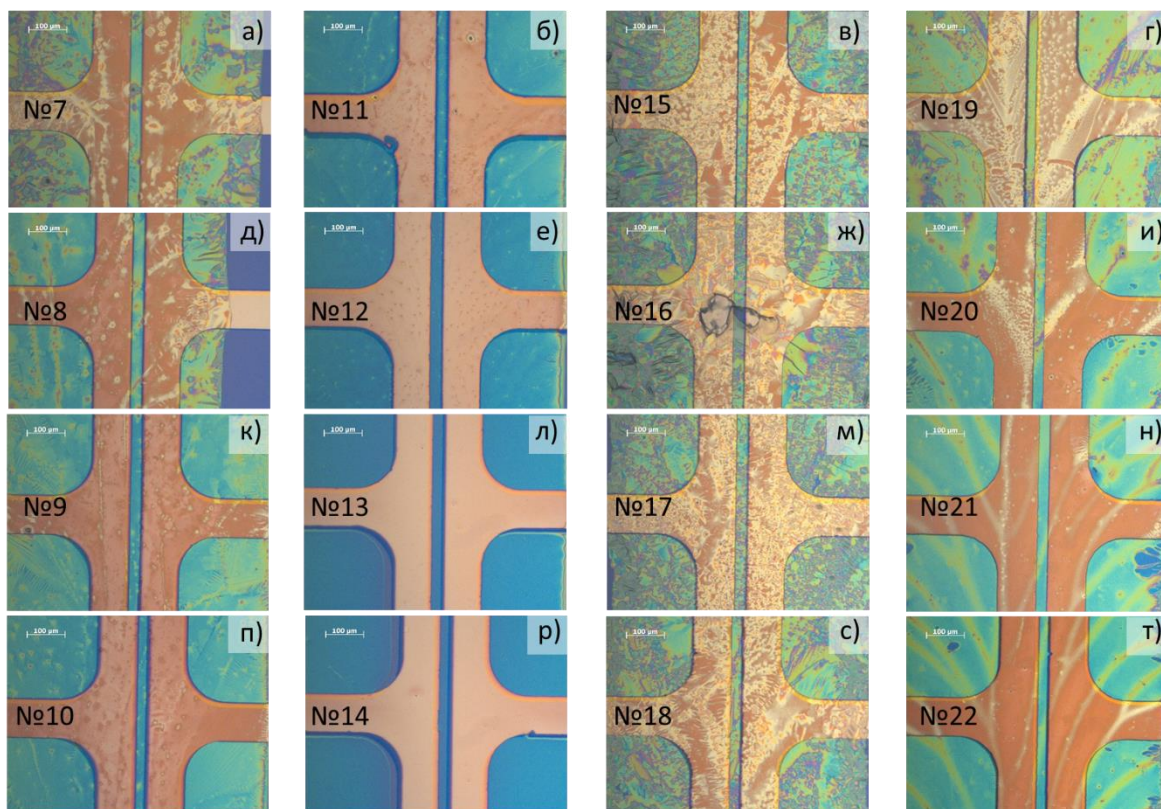


Рисунок 37 – Микрофотографии печатных слоёв C8-BTBT:PS, полученных из растворов № 7-19 (Таблица 9). Шкала 100 мкм

Исследование электрических характеристик (Таблица 10, Таблица 11) показало, что для образцов с полупроводниковыми слоями, полученными из растворов с концентрацией C8-BTBT равной $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, наилучший результат продемонстрировали устройства с наибольшей концентрацией PS, а именно $7.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (Рисунок 38, а). Все образцы, изготовленные в растворах из толуола, продемонстрировали характеристики хуже, чем их аналоги в ХБ (Рисунок 38, б). При варьировании соотношений C8-BTBT:PS с постоянной концентрацией PS равной $7.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ наблюдается рост подвижности до достижения соотношения 1 к 1 с общей концентрацией $15 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (раствор №11). При дальнейшем снижении концентрации C8-BTBT в растворе подвижность уменьшается (Рисунок 38, в). Передаточные характеристики ОПТ с полупроводниковым слоем, напечатанным из раствора № 11, представлены ниже (Рисунок 38, г) которые выглядят типично для транзисторов p -типа. Из передаточной кривой видно, что отсутствует гистерезис, но наблюдаются небольшие контактные эффекты. Максимальная эффективная подвижность носителей заряда составила $3.9 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ (Таблица 10).

Таблица 10 – Электрические характеристики ОПТ с полупроводниковыми слоями на основе смесей C8-BTBT:PS, полученных из растворов в ХБ (№ 1-14) при разных концентрациях

№ p-ра	C, мг/мл	$\mu_{\text{эфф. макс.}}$ $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	$\mu_{\text{эфф. ср.}}$ $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	V_{th} , В	$I_{\text{on/off}}$
		-4	-4		$3 \cdot 10^4$
		-4	-4		$3 \cdot 10^4$
		-4	-4		$3 \cdot 10^4$
		-3	-3		
		-3	-3		10^4
		-3	-3		10^5
		-4	-4		10^5
		-3	-3		10^8
		-3	-3		10^8
		-2	-3		10^8
		-2	-2		10^8
		-2	-3		
		-4	-4		10^8
		-3	-3		10^8

Таблица 11 – Электрические характеристики ОПТ с полупроводниковыми слоями на основе смесей C8-BTBT:PS, полученных из растворов в толуоле (№ 15-22) при разных концентрациях

№ p-ра	C, мг/мл	$\mu_{\text{эфф. макс.}}$ $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	$\mu_{\text{эфф. ср.}}$ $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$	V_{th} , В	$I_{\text{on/off}}$
		-4	-4		$3 \cdot 10^5$
		-4	-4		$3 \cdot 10^5$
		-4	-4		$3 \cdot 10^5$
		-4	-4		-10^6
		-4	-4		-10^5
		-3	-4		-10^7
		-4	-4		-10^5
		-4	-4		-10^5

Таким образом наилучшие полупроводниковые свойства для микроплоттерной печати в ряду смесей C8-BTBT:PS у плёнок, полученных из растворов в хлорбензоле с объёмным соотношением 1:1, с общей концентрацией $15 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Максимальная эффективная подвижность составила $3.9 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$.

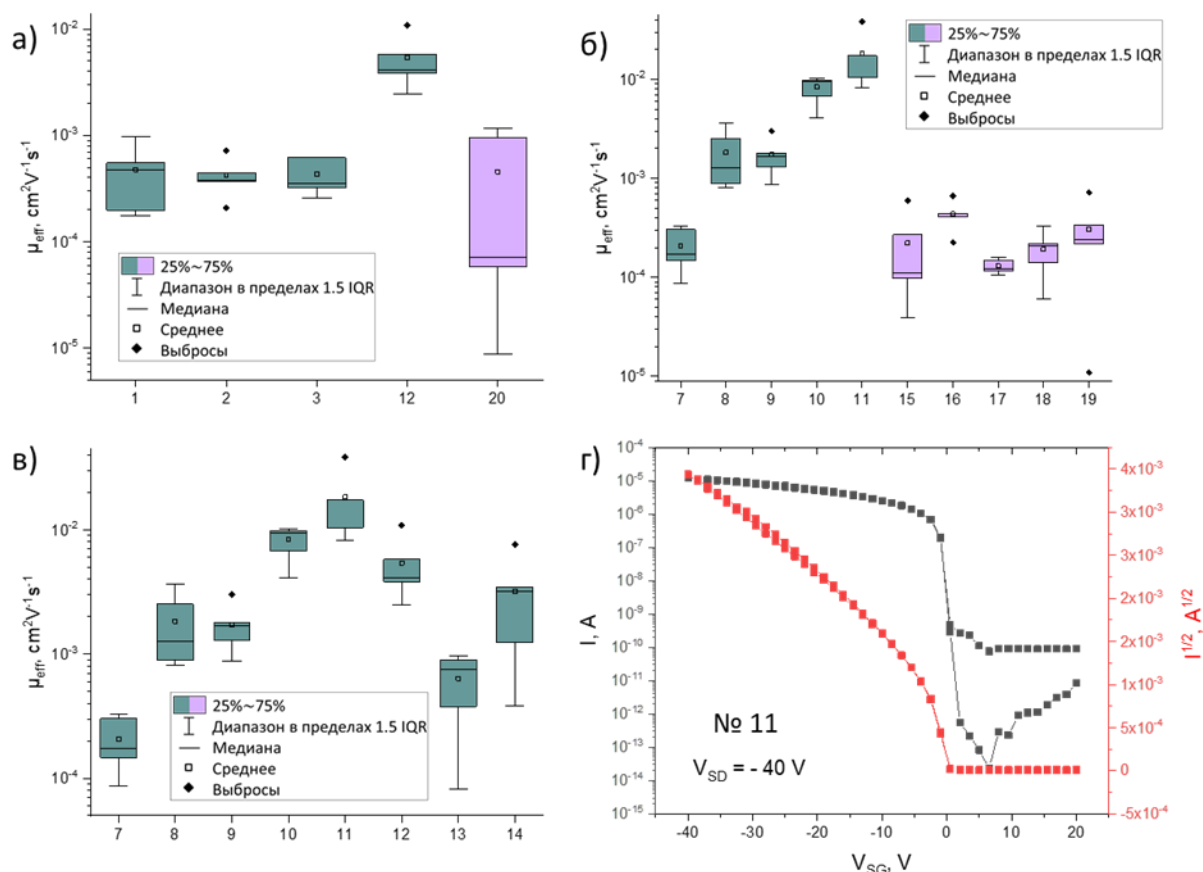


Рисунок 38 – Диаграмма «ящик с усами» распределения μ_{eff} для образцов с концентрацией C8-BTBT 5 мг/мл (а), с концентрацией PS 7.5 мг/мл, с различным соотношением C8-BTBT:PS в толуоле (сиреневая заливка) и ХБ (бирюзовая заливка) (в). Трансферные характеристики для лучшего образца с полупроводниковым слоем на основе раствора №11 с соотношением C8-BTBT:PS 1 к 1 с общей концентрацией 15 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ (г)

3.3 Разработка и изготовление жидкостных биосенсоров на основе PEDOT:PSS

Наиболее часто встречающийся подход к созданию биосенсоров на основе PEDOT:PSS включает добавление в состав раствора модификатора до формирования активного слоя. Однако данный подход не позволяет интегрировать некоторые биомолекулы, которые плохо встраиваются в объём полимерной матрицы из-за несовместимости с водной дисперсией, стерических ограничений или неравномерного распределения. При поверхностной обработке можно тонко настроить интерфейс, не трогая основную проводящую матрицу, а также размещать на разных участках одного устройства разные рецепторы. В данной работе предложен подход функционализации полярной поверхности PEDOT:PSS неполярными гексильными группами для последующей функционализации биорецепторным слоем после высыхания плёнки [109].

Для предотвращения расслоения и изменения морфологии полученной плёнки PEDOT:PSS при послойной функционализации (Рисунок 22) и измерениях в жидкостной среде в состав раствора добавляли 1 об. % сшивателя ГОПС. Также для уменьшения шероховатости поверхности проводящей плёнки в раствор PEDOT:PSS дополнительно добавляли 0,25 об. % ПАВ додецилбензолсульфоновой кислоты (DBSA), а для увеличения проводимости – 5 об. % этиленгликоля [189].

В ОЭХТ-сенсорах при биораспознавании ионы проникают в объём канала, изменяя его проводимость, приводя к более заметному сдвигу характеристик (например, передаточной проводимости g_m), в отличие от сенсоров на основе органических полевых транзисторов с электролитическим затвором (ОПТЭЗ), у которых ионы из электролита не проникают в объём полупроводника, а формируют двойной электрический слой на границе электролит-полупроводник. Для проверки работоспособности биорецепторного слоя в ОЭХТ-биосенсорах с использованием смеси на основе силоксанового димера ВТВТ (D2-Hept-ВТВТ-Hex) (Рисунок 21, а) и специально разработанного биотинилированного производного 2-гексенил-7-ундецил-ВТВТ (ВТВТ-биотин) (Рисунок 21, а) была адаптирована методика, ранее продемонстрировавшая свою эффективность в производстве ОПТЭЗ-биосенсоров [15]. Биотинилированный слой обеспечивает сайты связывания для белка стрептавидина, а силоксановый димер ВТВТ способствует формированию однородной плёнки на поверхности воды при нанесении методом Ленгмюра-Шеффера и разрежение биотиновых центров связывания ВТВТ-биотин в нём. Биотин-стрептавидиновое взаимодействие (Рисунок 22) создаёт платформу для дальнейшего биораспознавания с использованием различных аптамеров и вирусов (Рисунок 39).

Для правильной самоорганизации биорецепторного слоя на поверхности активного слоя PEDOT:PSS, а именно для ориентации гидрофильной части молекул ВТВТ-биотина биотинилированной стороной в сторону электролита, необходимо было повысить гидрофобность поверхности слоя PEDOT:PSS. С этой целью была проведена его модификация гексиламмонием (ГА, Рисунок 40), которую подтверждали измерением краевого угла смачивания (КУС). После функционализации КУС PEDOT:PSS изменился с $36 \pm 4^\circ$ до $71 \pm 3^\circ$, что подтвердило успешность модификации. На модифицированную ГА поверхность PEDOT:PSS наносили смесь силоксанового димера D2-Hept-ВТВТ-Hex и биотинилированного производного ВТВТ-биотина в массовом соотношении 7:3

методом Ленгмюра-Шеффера. Успешное нанесение подтверждали данными АСМ и ПОМ, микрофотографии поверхности приведены ниже (Рисунок 41, в, г) которые продемонстрировали характерную для такого ЛШ слоя морфологию [15] – шероховатость увеличилась (от 1.8 нм до 5.0 нм), и на поверхности появились заметные агломераты округлой формы (Рисунок 41, а, б), а также увеличение КУС до $81 \pm 4^\circ$.

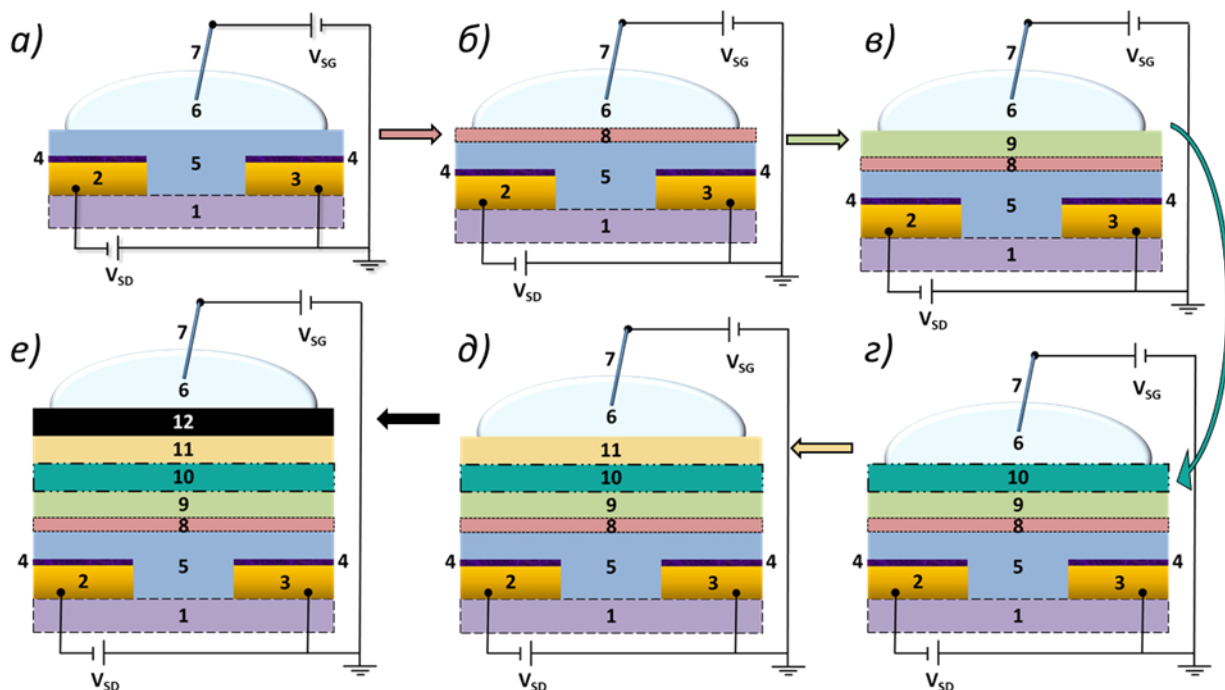


Рисунок 39 – Архитектура ОЭХТ устройств без функционализации (а), с модификацией ГА (б), с функционализацией биорецепторным слоем (в), с функционализацией стрептавидином (г), с функционализацией аптамером (д), с иммобилизованным вирусом (е). Обозначения: (1) Si/SiO₂ подложка, (2) сток (Au), (3) исток (Au), (4) ПФБТ, (5) активный слой (PEDOT:PSS), (6) электролит, (7) затвор (Pt проволока), (8) ГА, (9) биорецепторный слой (D2-Hept-BTBT-Heх/BTBT-биотин), (10) стрептавидиновый слой, (11) слой аптамера (G7 или RBD-IC), (12) вирус (вирус гриппа А или Б, вирус болезни Ньюкасла, безвирусная алантоисная жидкость)

Для подтверждения целесообразности проведенной модификации PEDOT:PSS гексиламмонием был проведен контрольный опыт, который заключался в том, что на поверхность PEDOT:PSS без предварительной модификации методом ЛШ переносили биорецепторный слой. Результат переноса представлен на поляризационно-оптической микрофотографии (Рисунок 42, б) с обозначением областей поверхности. Следует отметить, что покрытие немодифицированной поверхности PEDOT:PSS ЛШ слоем носит неравномерный характер, видны крупные разрывы, а также отсутствие ЛШ-слоя непосредственно на канале транзистора вследствие недостаточной гидрофобности PEDOT:PSS и низкой степени переноса ленгмюровского слоя с поверхности воды на

поверхность ОЭХТ. Это подтверждает необходимость предварительной модификации поверхности PEDOT:PSS гексиламмонием.

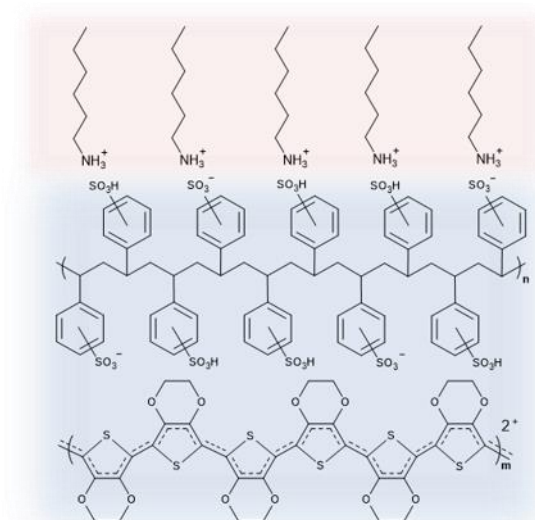


Рисунок 40 – Химическая структура слоя PEDOT:PSS, модифицированного ГА

Выходные характеристики устройств с рецепторным слоем (Рисунок 39, в) приведены ниже (Рисунок 43, а) и отвечают рабочим характеристикам для ОЭХТ на основе PEDOT:PSS. Поскольку биорецепторный слой обладает полупроводниковыми свойствами то стоит учитывать, что он может влиять на смену механизма работы готового устройства, ограничивая проникание ионов в активный слой. Однако, следует отметить, что рабочий диапазон напряжений сток/исток – $V_{SD} = 1,9 \text{ В} \dots - 0,8 \text{ В}$ – для полученных устройств с рецепторным слоем (Рисунок 43, б), что соответствует рабочим напряжениям для ОЭХТ на основе PEDOT:PSS, а не ОПТЭЗ, для которых этот диапазон лежит в других пределах и составляет $V_{SD} = 0.2 \text{ В} \dots - 0.5 \text{ В}$ для биорецепторного слоя на основе ВТВТ. Таким образом, можно сделать вывод о том, что биорецепторный слой не оказывает влияния на электрические характеристики ОЭХТ на основе PEDOT:PSS, а только обеспечивает размещение узнающих якорных групп биотина на поверхности сенсора.

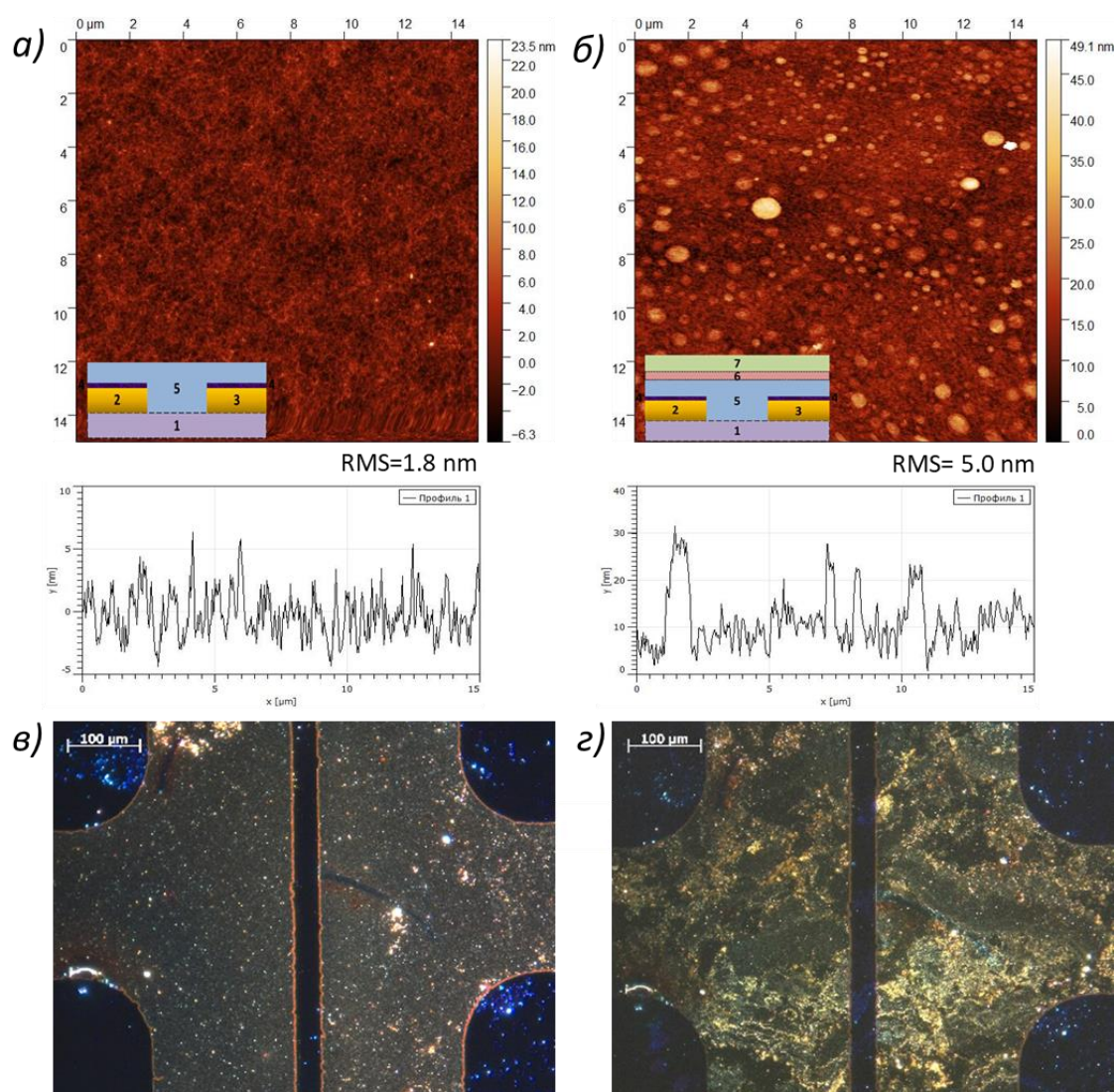


Рисунок 41 – АСМ-изображения поверхности PEDOT:PSS (а) и биорецепторного слоя на основе D2-Hept-VTBT-Hex и VTBT-биотина (б). Микрофотографии поверхности ОЭХТ покрытыми PEDOT:PSS (в) и биорецепторным слоем на PEDOT:PSS после модификации ГА (г); шкала 100 мкм. На вставках приведена архитектура соответствующих ОЭХТ устройств: Si/SiO₂ подложка (1), сток (Au, 2), исток (Au, 3), активный слой (PEDOT:PSS, 5), ГА (6), биорецепторный слой (VTBT-димер/VTBT-биотин, 7)

Для проверки работоспособности созданной основы для ОЭХТ биосенсора провели серию экспериментов, подтверждающих, что причиной изменения электрических характеристик ОЭХТ является иммобилизация функциональных слоев (на примере слоя стрептавидина), а не деградация устройства в результате последовательных измерений ВАХ транзистора. Показано, что для трёх последовательных измерений с каплями воды смещение вольтамперных кривых практически полностью отсутствует (Рисунок 43, б, кривые 1-3). После этого поверхность над каналом транзистора модифицировали стрептавидином (Рисунок 39, г), для связывания его с биотином на поверхности

биорецепторного слоя. При этом наблюдалось смещение передаточной кривой 4 относительно предыдущих трех измерений 1-3, что демонстрирует отклик, вызванный протеканием реакции биотин-стрептавидинового взаимодействия на поверхности устройства.

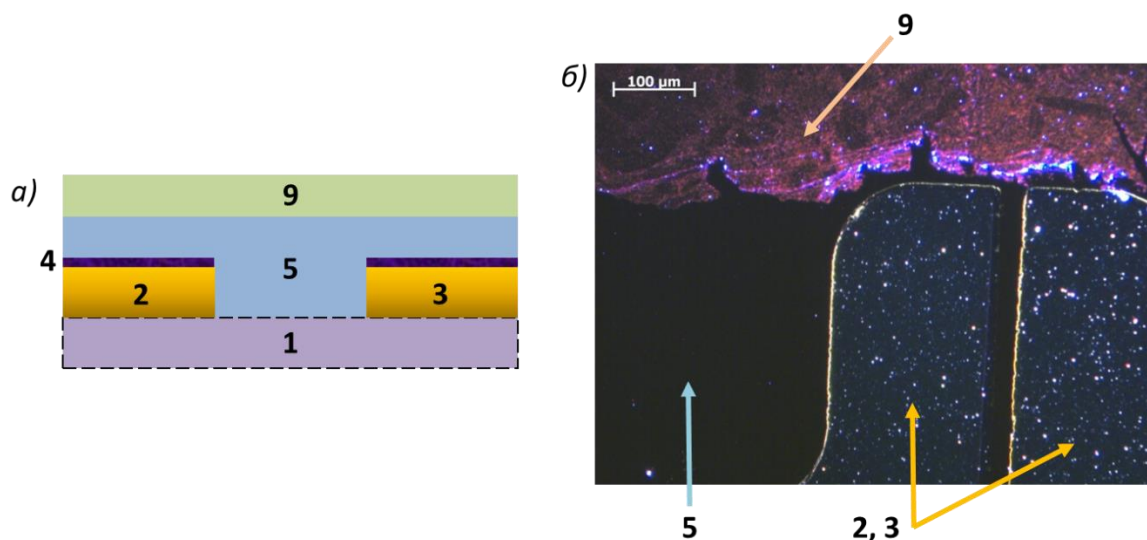


Рисунок 42 – Архитектура устройства (а) и ПОМ-изображение поверхности ОЭХТ (б) с золотыми электродами (2, 3) и полупроводниковым слоем PEDOT:PSS (5), а также ЛШ биорецепторным слоем на основе D2-Непт-ВТВТ-Нех/ВТВТ-биотина (9), нанесенным на PEDOT:PSS без предварительной модификации

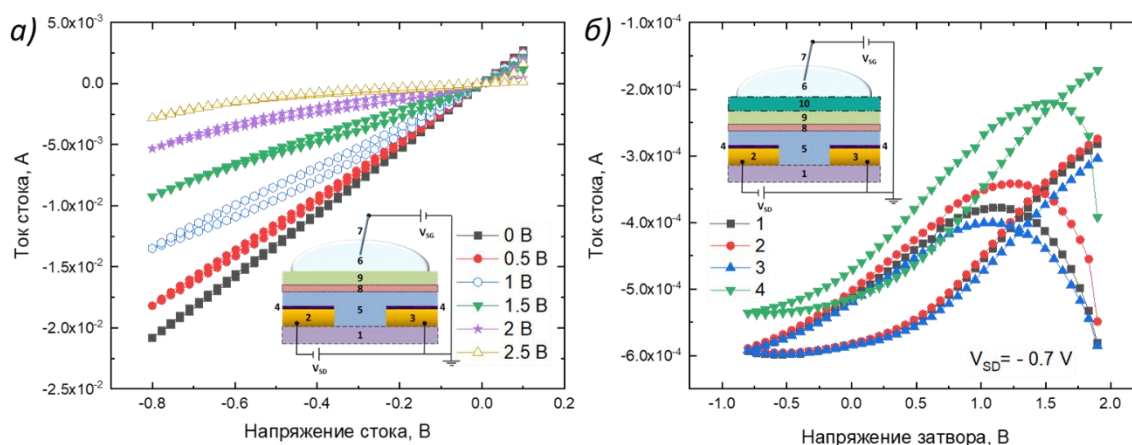


Рисунок 43 – Выходные характеристики ОЭХТ с биорецепторным слоем (напряжение на затворе $V_{SG} = 0$ (1); 0.5 (2); 1 (3); 1.5 (4); 2 (5); 2.5 В (6)) (а). Передаточные характеристики ОЭХТ на основе PEDOT:PSS с биорецепторным слоем. Измерения проведены для биотинилированного слоя последовательно с первой (1), второй (2) и третьей (3) каплей воды, а также с четвёртой (4) каплей воды после модификации рецепторного слоя стрептавидином (б)

Для оценки влияния ионной силы электролита на стабильность работы ОЭХТ с нанесённым биорецепторным слоем были проведены циклические измерения передаточных ВАХ при V_{SD} от 0.6 В до -0.8 В при $V_{SG} = -0.7$ В в трёх различных растворах: деионизованной воде и растворах хлорида калия с концентрацией 10 мМ и 100 мМ. Обнаружено, что в растворах хлорида калия устройства не деградируют на протяжении длительного времени (Рисунок 44). Данный вывод сделан на основании стабильного значения V_{th}/V_{th0} на протяжении 100 мин циклических измерений. Это является хорошей характеристикой изготовленных ОЭХТ с биорецепторным слоем и подтверждает возможность их применения для длительных сенсорных измерений в растворах с высокой ионной силой, что важно для биосенсорных измерений в реальных устройствах.

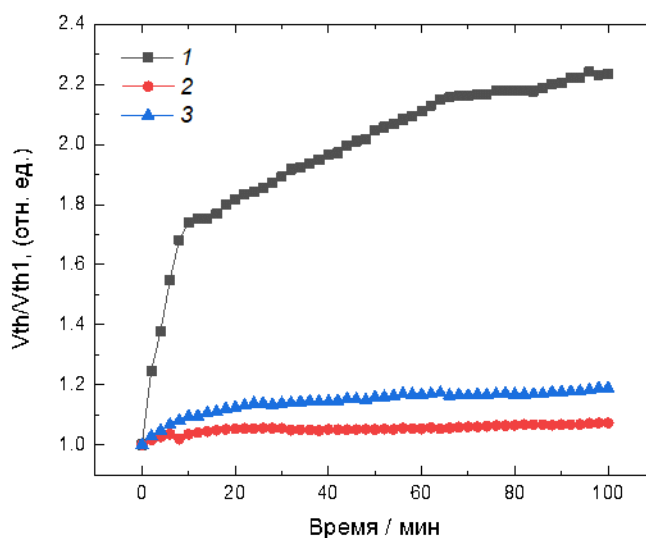


Рисунок 44 – Изменение нормированного порогового напряжения в течение 100 минут при измерениях в воде (1), 10 мМ (2) и 100 мМ (3) растворе KCl

Принцип действия ОЭХТ основан на обратимой инжекции ионов электролита из раствора в объем полупроводника, что является достаточно медленным процессом по сравнению с процессом образования двойных электрических слоев, на котором основано действие органического полевого транзистора с электролитическим затвором. Поэтому было оценено влияние времени измерения отдельной ВАХ на электрические параметры ОЭХТ. Время измерения ВАХ определяется, в первую очередь, временным интервалом между подачей напряжения сток-исток и сток-затвор и началом измерения отдельной точки (далее данный параметр обозначен как «delay»). Были проведены измерения со значением параметра «delay» 100, 500 и 1000 мс (Таблица 12). Показано, что в изученных

пределах параметр измерения «delay» не оказывает заметного влияния на параметры измеренных электрических характеристик, что свидетельствует о том, что измерения сенсорного отклика, проведенные в данной работе, не подвержены влиянию особенностей механизма работы ОЭХТ.

Таблица 12 – Электрические характеристики ОЭХТ, полученные при различных значениях интервала между подачей напряжения сток-исток и сток-затвор и началом измерения отдельной точки («delay»)

«delay», мс	100	500	1000
I_{on} , мА	2.9 ± 0.6	2.9 ± 0.2	3.1 ± 0.3
I_{off} , мА	2.4 ± 0.5	2.0 ± 0.1	2.1 ± 0.4
g_m , $\times 10^3$ А ^{1/2} /В	$- 5.3 \pm 0.7$	$- 7.0 \pm 1.3$	$- 8.0 \pm 1.4$
V_{th} , В	0.2 ± 0.08	0.4 ± 0.08	0.5 ± 0.2

Примечание: I_{on} – ток включения (максимальный ток в канале ОЭХТ), I_{off} – ток в закрытом состоянии, g_m – передаточная проводимость в прямом направлении, V_{th} – пороговое напряжение.

Для подтверждения работы биосенсора на основе ОЭХТ было реализовано пошаговое биотин-стрептавидиновое взаимодействие на поверхности устройств (Рисунок 45). Для этого поверхность канала транзистора последовательно функционализировали стрептавидином, затем биотинилированным ДНК-аптамером (G7) и далее инаktivированным вирусом гриппа А (Vir А). Использовали растворы биотинилированного ДНК-аптамера в PBS, содержащем БСА, для устранения возможного неспецифического взаимодействия с поверхностью ОЭХТ. В качестве контрольных экспериментов использовали взаимодействие неспецифического аптамера к S белку SARS-CoV-2 (RBD-IC) с вирусом гриппа А, а также взаимодействие с неспецифическими к аптамеру G7 вирусом болезни Ньюкасла (NDV), вирусом гриппа В (Vir В) в концентрации 3×10^6 вир.частиц/мл или безвирусной алантоисной жидкостью (AL). После каждого этапа устройство промывали PBS и деионизованной водой для удаления несвязанных молекул. В качестве наилучшего параметра отклика выбран относительный параметр А, учитывающий изменение g_m ОЭХТ при иммобилизации аптамера и инаktivированного вируса или безвирусной жидкости (Рисунок 45, вставка):

$$A = |g_m \text{Vir} / (g_m \text{Vir} - g_m \text{Ap})| \quad (18),$$

где $g_m\text{Vir}$ – передаточная проводимость устройства после инкубирования вирусов или алантоисной жидкости на поверхности канала, $g_m\text{Ap}$ – передаточная проводимость устройства после инкубирования аптамера на поверхности канала.

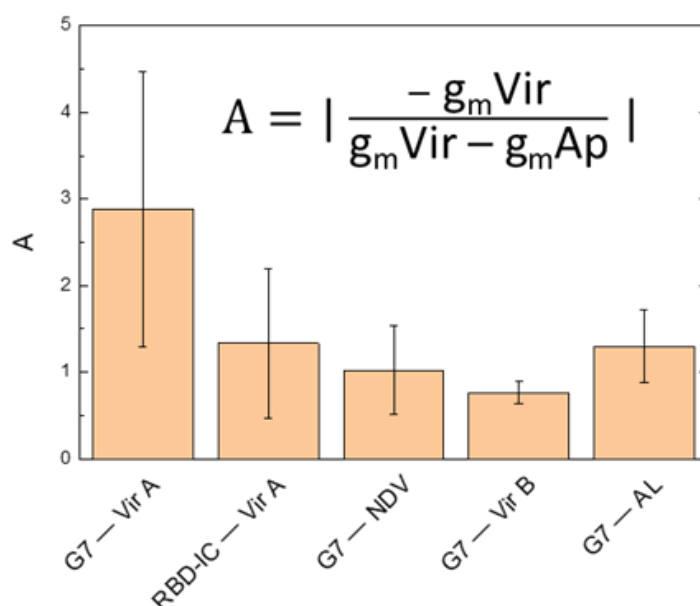


Рисунок 45 – Отклик устройств на основе ОЭХТ с различными поверхностями при специфическом и неспецифическом взаимодействиях

Наличие заметного отклика при специфичной последовательности слоёв «аптамер G7 – инактивированный специфический вирус гриппа А» свидетельствует об узнающей способности разработанного биосенсорного слоя. Отсутствие отклика при неспецифичной последовательности слоёв «аптамер RBD-IC – инактивированный вирус гриппа А» свидетельствует о том, что аптамер G7 демонстрирует специфичность к целевому аналиту на поверхности ОЭХТ биосенсора. Отсутствие отклика в случае неспецифического взаимодействия аптамера G7 с контрольными неспецифическими инактивированными вирусами гриппа Б, болезни Ньюкасла или алантоисной жидкостью свидетельствует о специфичности отклика разработанного биосенсора на основе ОЭХТ.

Таким образом, продемонстрирована эффективность функционализации биорецепторным слоем активного слоя ОЭХТ на основе PEDOT:PSS, путём его модификации гексиламмонием, который обеспечивает равномерный перенос ленгмюровской пленки биорецепторного слоя. Показано, что биорецепторный слой не оказывает влияния на механизм работы ОЭХТ. Продemonстрирована специфичность созданного биосенсора на основе PEDOT:PSS с помощью биотин-стрептавидинового взаимодействия биорецепторной поверхности со стрептавидином, ДНК-аптамером в

качестве узнающего элемента, инаktivированным вирусом гриппа А с концентрацией 3×10^6 вир.частиц/мл, в качестве аналита, и контрольными инаktivированными вирусами гриппа Б, болезни Ньюкасла или алантоисной жидкостью.

3.4 Разработка чернил на основе PEDOT:PSS и подбор условий печати

Данный раздел посвящён разработке состава чернил на основе PEDOT:PSS для струйной печати ОЭХТ. Для увеличения адгезии слоёв PEDOT:PSS предложен подход модификации поверхности самособирающимися монослоями (CCM).

Для струйной печати критически важны не только функциональные свойства чернил, но и их стабильность в процессе хранения и использования, а также они должны не засыхать в сопле, чего можно добиться тщательной разработкой состава чернил. Добавление сшивателя, например ГОПС, в водный раствор PEDOT:PSS приводит к постепенному нарастанию вязкости, образованию коллоидных агрегатов и преждевременному гелеобразованию, что негативно влияет на воспроизводимость размера капель и засоряет сопла. При изготовлении ОЭХТ важно, чтобы напечатанные слои не отслаивались при взаимодействии с анализируемыми жидкостями, поэтому вопрос об адгезии напечатанных слоёв к подложке является весьма актуальным. Для предотвращения отслаивания слоёв PEDOT:PSS можно использовать отжиг при высокой температуре (более 170 °C). Однако даже такой высокотемпературный отжиг не гарантирует 100% адгезии, особенно в случае проведения неоднократных измерений. Поэтому в данной работе была поставлена задача разработки подхода модификации поверхности CCM для увеличения адгезии слоёв PEDOT:PSS.

В качестве метода изготовления активных слоёв была выбрана струйная пьезоэлектрическая печать (СПП). Для достижения стабильного формирования капель в процессе СПП, то есть для формирования одной капли за один импульс напряжения, основные физико-химические свойства используемых чернил для печати, такие как поверхностное натяжение и вязкость, должны лежать в определенном диапазоне (Рисунок 46).

Несмотря на то, что чаще всего принято указывать в качестве необходимых требований к чернилам некоторый диапазон их вязкости и поверхностного натяжения, следует учитывать, что числа Re , We и Oh также зависят от диаметра сопел печатной головки и скорости капель, которая определяется величиной импульса напряжения, подаваемого на пьезоэлемент в процессе печати. В зависимости от этих параметров, даже,

казалось бы, идеальный с точки зрения физических свойств раствор может не печататься с помощью конкретной печатной головки. В связи с вышеописанным, задача оптимизации чернил включает оптимизацию как физических свойств чернил, так и подбор параметров печати для попадания в область, идеальную для печати.

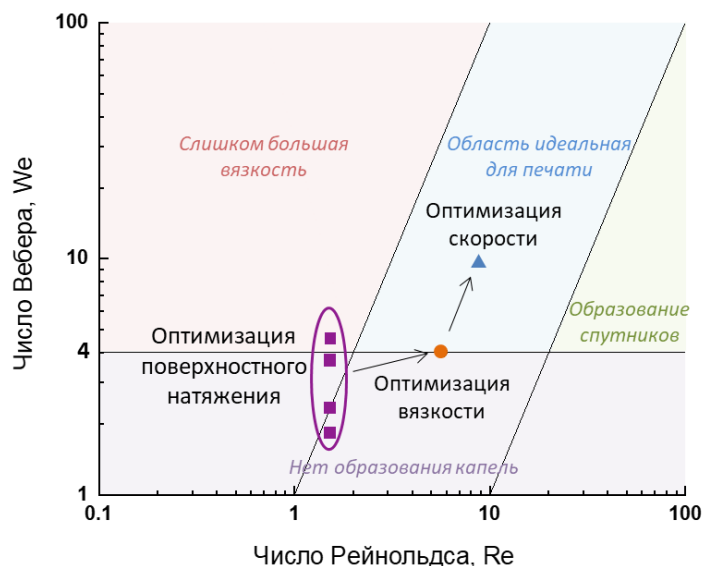


Рисунок 46 – Схематическое изображение различных областей, определяющих режим печати, с нанесёнными пурпурными точками, соответствующими различным составам чернил на основе PEDOT:PSS для выбранного раствора с физическими характеристиками, лежащими в оптимальной области вязкости, круглая оранжевая точка – подобранный состав чернил с вязкостью 12 мПа*с и поверхностным натяжением 33 мН/м при минимальной скорости вылета капле 1,95 м/с. Треугольная синяя точка в области, идеальной для печати, соответствует положению оптимизированного раствора со скоростью вылета капле 3 м/с в области, идеальной для печати

Выбранный коммерчески доступный раствор PEDOT:PSS изначально требовал оптимизации как поверхностного натяжения, так и вязкости. Для этого сначала была изучена зависимость реологических свойств от добавления в состав полярного растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) (Таблица 13), который улучшает электрические характеристики, затем от концентрации добавки – неионогенного ПАВ Triton X-100. Выбор данного ПАВ был обусловлен тем, что неионогенные ПАВ не оказывают раздражающего действия на кожу и слизистые оболочки, а также обладают низкой пенообразующей способностью. В результате было показано, что оптимальная концентрация добавки Triton X-100 составляет 0,05 об. %, поскольку дальнейшее повышение концентрации ПАВ на поверхностное натяжение не влияет. При этом для

получения оптимальной вязкости полученные чернила также требуют дополнительного добавления 40 об.% воды.

Таблица 13 – Зависимость вязкости и поверхностного натяжения от состава чернил

Состав чернил	Поверхностное натяжение, мН/м	Вязкость, мПа*с
PEDOT:PSS	72 ± 0.5	45
PEDOT:PSS + 5% ДМСО	57 ± 0.5	45
PEDOT:PSS + 5% ДМСО+ 0.01% TritonX-100	36 ± 0.2	45
PEDOT:PSS + 5% ДМСО+ 0.05% TritonX-100	29 ± 0.3	45
PEDOT:PSS + 5% ДМСО+ 0.1% TritonX-100	29 ± 0.1	45
PEDOT:PSS + 5% ДМСО+ 0.05% TritonX-100 + 40% воды	33 ± 0.5	12 ± 0.03

Значение минимальной скорости падения капле составило 1.95 м/с, при этом рассчитанные для него числа Re и We не попадали в область диаграммы, оптимальную для печати. Оптимизация подаваемых импульсов напряжения при помощи ПО принтера, позволила достичь скорости падения капле равной 3 м/с, в результате чего удалось попасть в центр области, идеальной для печати (Рисунок 46).

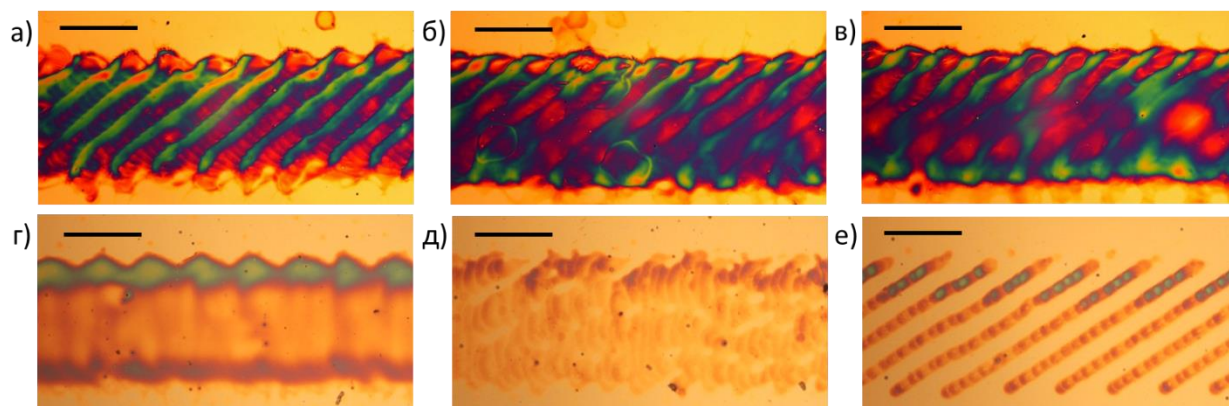


Рисунок 47 – Микрофотографии образов, напечатанных с различными скоростями с QF=3 (а) 100 мм/с, (б) 150 мм/с и в-е) 200 мм/с и с использованием различных факторов качества г) QF=5, д) QF=10, е) QF=15. Шкала 300 мкм

Дополнительным параметром, который имеют существенное влияние на формирование однородного слоя, является скорость печати. Чем больше скорость, тем однороднее слой. Также есть внутренний безразмерный параметр PixDro LP-50 принтера QF (quality factor) – фактор качества. Варьируя данные параметры, можно добиться

большей однородности печатного слоя (Рисунок 47). Чем меньше QF – тем более однородный слой. Однако, если есть запрос напечатать тонкие линии шириной в одну каплю, то максимальный QF, равный 15, позволяет этого добиться. Установлено, что оптимальные условия – скорость печати 200 мм/с при QF = 3.

Таким образом, был разработан оптимальный состав чернил и подобраны условия для струйной печати полупроводникового слоя на основе PEDOT:PSS.

3.5 Модификация поверхности подложки интерфейсным слоем

Для выявления влияния ССМ и высокотемпературного отжига на адгезию были исследованы образцы с и без модификации с температурным отжигом 100 °С или 170 °С. В качестве модификатора использовали (3-аминопропил)триметоксисилан (АПТС). Выбор АПТС был обусловлен тем, что его алкоксилгруппы способны реагировать и химически связываться с активированной поверхностью подложки, содержащей гидроксильные группы, в то время как аминогруппа в составе молекулы АПТС может взаимодействовать с сульфогруппами PEDOT:PSS, что должно приводить к хемисорбции активного слоя и за счёт этого – к улучшению его адгезии (Рисунок 48, в).

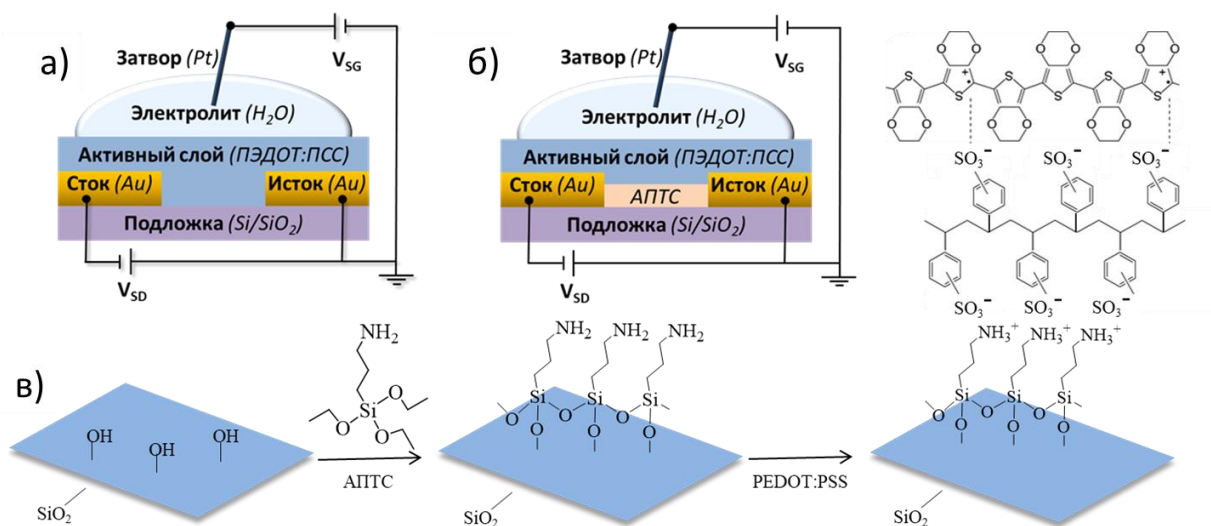


Рисунок 48 – Архитектура ОЭХТ (а) без модификации подложки и с модификацией АПТС (б). Схема взаимодействия поверхности диоксида кремния с молекулой АПТС при модификации и дальнейшее взаимодействие модифицированной поверхности с молекулами PEDOT:PSS (в)

Модификацию поверхности проводили из газовой фазы, с предварительной обработкой в плазме с целью активации поверхности, сопровождающейся образованием Si-OH групп, которые и взаимодействуют с АПТС. Краевой угол смачивания (КУС) при этом снижался с $41 \pm 3^\circ$ до $0 \pm 3^\circ$ (Таблица 14). Для установки зависимости КУС от

времени модификации были получены образцы с модификацией в течение 1, 5, 10, 15 и 20 минут (Рисунок 49). Вероятно, из-за островкового роста монослоя АПТС [190] в процессе модификации разброс отклонений получился очень большим, поэтому было решено увеличить время модификации. Полное покрытие поверхности достигается минимум за 24 часа, а дальнейшая модификация приводит к небольшому снижению угла после 72 часов модификации. Экспериментальные данные суммированы ниже (Таблица 14). Стоит отметить, что указанные КУС не менялись (в пределах ошибки эксперимента) в течение как минимум одного месяца. Поскольку полная модификация происходит за 24 часа, то именно это время было использовано для модификации подложек перед печатью. Изменение КУС влияет на растекаемость капель, и как следствие – на морфологию напечатанных слоёв PEDOT:PSS.

Таблица 14 – Зависимость краевого угла смачивания кремниевой подложки от времени модификации

Время модификации	Угол смачивания, °
0 (до модификации)	41 ± 3
0 (обработка плазмой)	3 ± 3
1 минута	13^{+23}_{-13}
5 минут	15^{+25}_{-15}
10 минут	29 ± 8
15 минут	28 ± 4
20 минут	29 ± 6
24 часа	74 ± 3
72 часа	65 ± 3

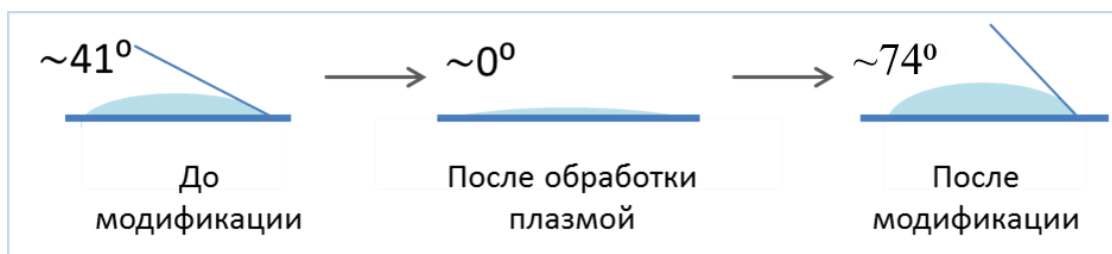


Рисунок 49 – Изменения КУС поверхности кремниевой подложки после обработки плазмой и последующей модификации APTS в течение 72 часов

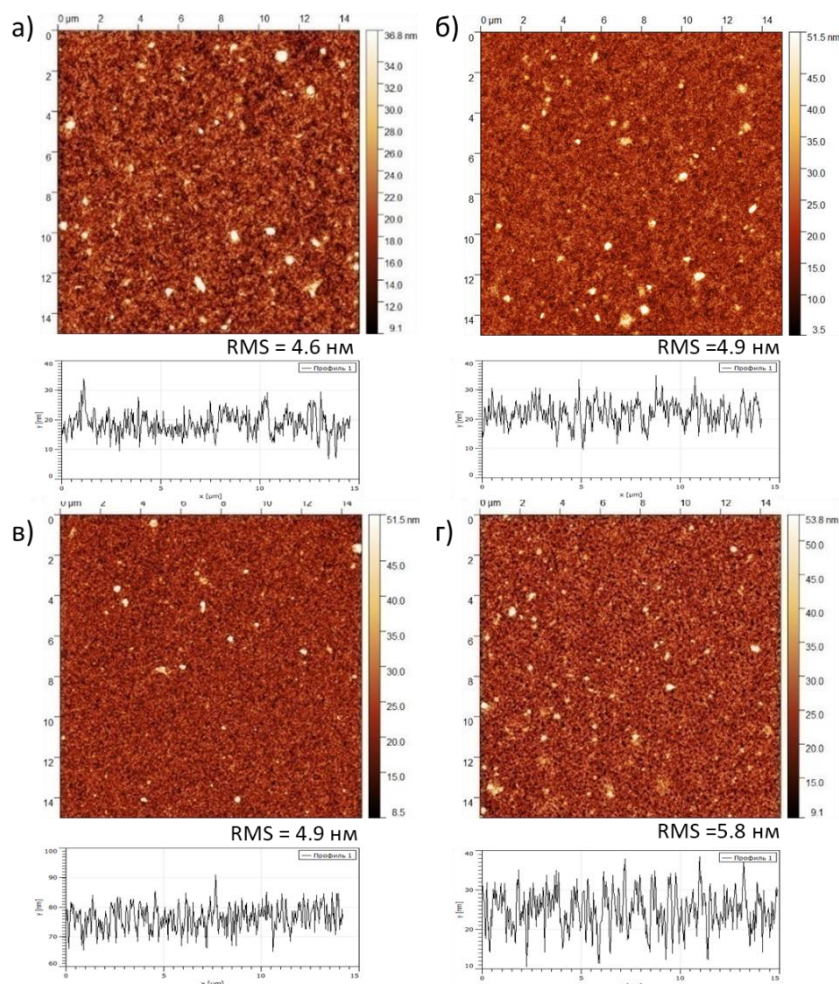


Рисунок 50 – АСМ-изображения топологии и соответствующих профилей поверхности печатных слоёв PEDOT:PSS на подложках без модификации (а, в) и с модификацией АПТС (б, г) с температурой отжига 100 °С (а, б) и 170 °С (в, г)

Сравнение морфологии слоёв PEDOT:PSS, напечатанных на кремниевых подложках как без модификации с температурой отжига 100 °С и 170 °С, так и с модификацией АПТС и температурой отжига 100 °С и 170 °С показало, что морфология PEDOT:PSS, напечатанного на модифицированной подложке, не отличается от морфологии PEDOT:PSS, напечатанного на подложке без модификации, и не зависит от температуры отжига (Рисунок 50). Однако шероховатость поверхности незначительно увеличивается как при повышении температуры отжига, так и при переходе к модифицированным подложкам. При промывке деионизированной водой на подложках с модификацией и без неё, отожжённых при 100 °С, наблюдалась полная деляминация

плёнки с её поверхности, в то время как на остальных плёнках изменений не было выявлено (Рисунок 51, Таблица 15). Для последних был проведен скотч-тест. Из представленных данных хорошо видно (Таблица 15), что PEDOT:PSS, напечатанный на модифицированную подложку после высокотемпературного отжига, имеет лучшую адгезию к поверхности подложки из всех образцов, однако для проведения измерений в жидких средах могут быть использованы образцы с высокотемпературным отжигом как с модификацией, так и без нее.

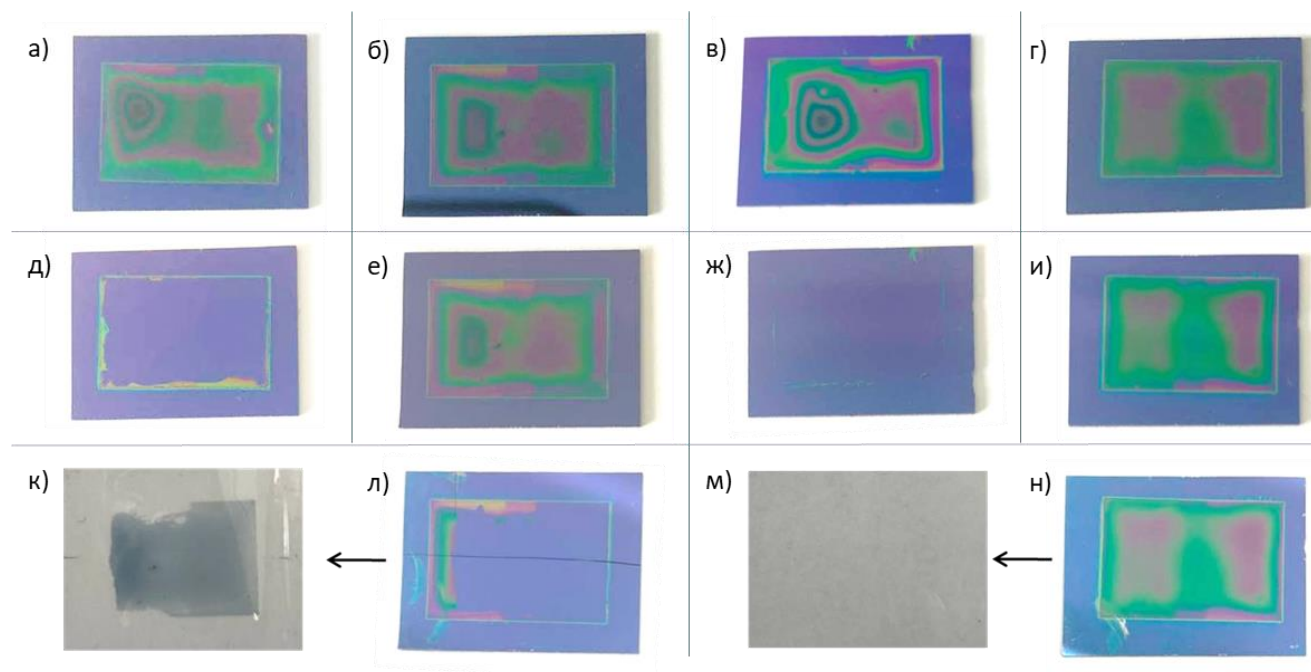


Рисунок 51 – Фотографии кремниевых подложек с напечатанным слоем PEDOT:PSS без модификации (а, в, д, ж) и с модификацией АПТС (б, г, е, и, л, н) с температурой отжига 100 °С (а, б, д, е, л) и 170 °С (в, г, ж, и, н) после промывки водой (д – и) и после скотч-теста (л, н), фотографии клейкой ленты после скотч-теста (к, м). Размер подложек 20 на 15 мм

Таблица 15 – Оценка поверхности площади S , сохранившейся плёнки внутри канала ОЭХТ (в % от первоначальной), после проведенных испытаний

Модификация	S, %			
	-		АПТС	
Температура отжига подложки, °С	100	170	100	170
После промывки водой	15%	100%	3%	99%
После скотч-теста после промывки водой	-	24%	-	99%
После измерений	-	49%	-	100%

После скотч-теста после измерений	-	4%	-	100%
-----------------------------------	---	----	---	------

Примечание: «-» изменения отсутствуют.

При промывке деионизированной водой на подложке с и без модификации, отожженных при 100 °С, наблюдалась полная деламинация пленки с её поверхности (Рисунок 51, д, ж), в то время как на остальных плёнках изменений не было выявлено (Рисунок 51, е, и), для последних в дальнейшем был проведён скотч-тест (Рисунок 51, к-н). PEDOT:PSS, напечатанный с модификацией поверхности подложки АПТС и с высокотемпературным отжигом, имеет лучшую адгезию, однако для проведения измерений в жидких средах могут быть использованы варианты печати. После измерений вольт-амперных характеристик (ВАХ) на готовых устройствах ОЭХТ было обнаружено, что печатный слой на модифицированной АПТС подложке остаётся неповреждённым, в отличие от подложки без модификации с высокотемпературным отжигом 170 °С (Рисунок 52).

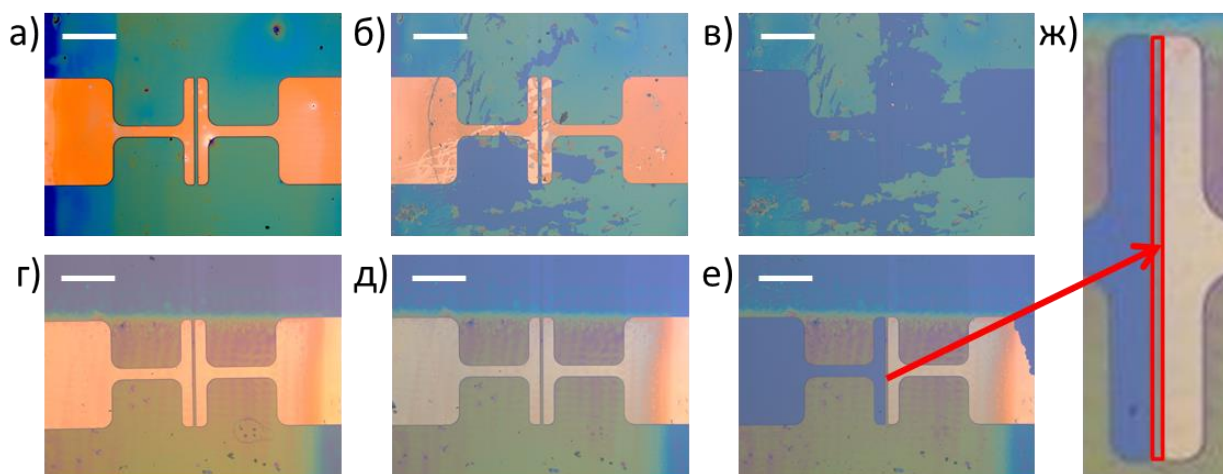


Рисунок 52 – Микрофотографии поверхности образцов с золотыми электродами и плёнкой на основе PEDOT:PSS, напечатанной методом струйной печати на подложках без модификации (а-в) и с модификацией АПТС (г-ж) с отжигом с при 170 °С: сразу после отжига (а, г), после измерений ВАХ (б, д), после скотч-теста, проведённого после измерений (в, е), увеличенное изображение области канала, в которой контролировали ОЭХТ пленку (ж). Шкала 500 мкм

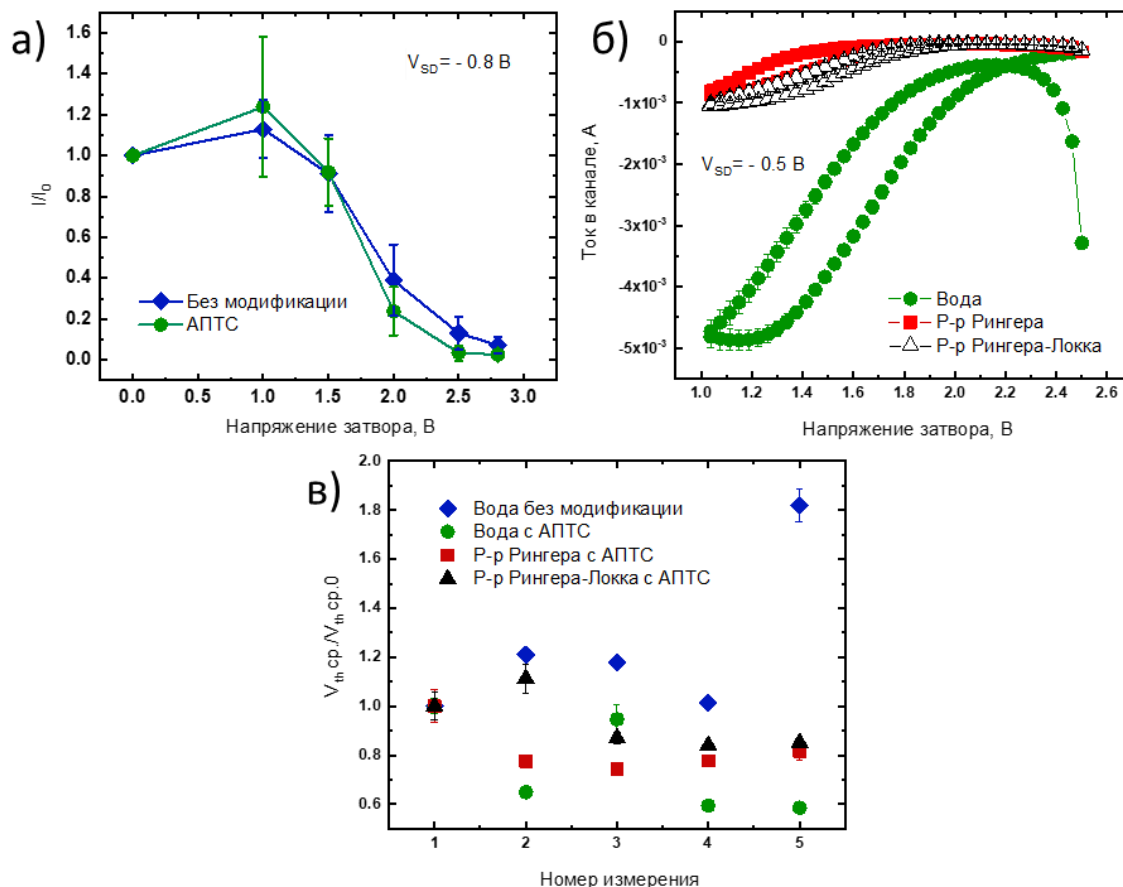


Рисунок 53 – Приведённые средние передаточные характеристики устройств с активным слоем на основе PEDOT:PSS (а). Типичные передаточные характеристики ОЭХТ устройств с модификацией поверхности, измеренные различными электролитами (б). Зависимость нормированного порогового напряжения от цикла измерений.

Сравнение работы устройств, изготовленных с использованием модификации и без неё, проводили на основе приведённых передаточных характеристик (Рисунок 53, а). Для этого измеряли серию выходных характеристик в интервале $V_{SD} = 0.2 \dots -0.8$ В и $V_{SG} = 0 \dots 2.8$ В. Положительное напряжение является типичным для таких устройств, поскольку они функционируют в так называемом режиме «истощения», при котором транзистор открыт при 0 В на затворе и постепенно закрывается при подаче всё большего положительного напряжения за счёт диффузии ионов из жидкости в активный слой. Далее для фиксированного напряжения стока ($V_{SD} = -0.8$ В) строили зависимость относительного изменения тока стока от напряжения на затворе (V_{SG}), что, по сути, является сравнением передаточных кривых, однако использование такого подхода даёт возможность простого усреднения по нескольким устройствам. Для проверки качества активного слоя ОЭХТ с и без модификации АПТС, измерения проводили согласно

следующему протоколу: сначала проводили контрольные измерения работоспособности устройства в архитектуре полевого транзистора с нижним затвором и нижними контактами, а затем в архитектуре транзистора с электролитическим затвором измеряли выходные характеристики ($V_{SD}=0.1 \dots -0.8$ В, $V_{SG}=0$). Далее проводили четыре последовательных измерения: первое измерение требуется для того, чтобы выйти на рабочий режим измерений передаточных характеристик в интервале V_{SG} от 2.5 В до 1.0 В при $V_{SD} = -0.5$ В; три измерения передаточных характеристик в интервале V_{SG} от 2.5 В до 0.5 В при $V_{SD} = -0.5$ В; три измерения передаточных характеристик в интервале V_{SG} от 2.5 В до 0 В при $V_{SD} = -0.5$ В, затем для проверки устройства промеряли выходные характеристики в интервале V_{SD} от 0.1 В до -0.8 В при $V_{SG} = 0$. После каждого измерения в растворах Рингера и Рингера-Локка устройство промывали деионизованной водой не менее пяти раз. Следует отметить, что модификация АПТС слабо влияет на электрические свойства активных слоёв (Рисунок 53, а).

Одной из трудностей, с которыми сталкиваются при использовании ОЭХТ, является недостаточная стабильность работы устройства в электролите, поскольку измерения могут проходить в растворах с высокой ионной силой, что может приводить к деламинации слоя PEDOT:PSS. Характерные передаточные характеристики (Рисунок 53, б) были использованы для оценки стабильности устройств. Для этого строили зависимость нормированного порогового напряжения ($V_{th\text{ ср.}}/V_{th\text{ ср.0}}$) от номера измерения, где $V_{th\text{ ср.}}$ – усредненное пороговое напряжение, $V_{th\text{ ср.0}}$ – усредненное пороговое напряжение при первом измерении (Рисунок 53, в). Следует отметить, что устройство без модификации деградирует после четырех последовательных циклов измерений даже в воде, что проявляется в виде роста порогового напряжения на 80% (рис. 13, в). Устройство на модифицированной подложке демонстрирует стабильную работу в растворах Рингера и Рингера-Локка в течение пяти последовательных отдельных циклов измерений (Рисунок 53, в). Также результаты проведенных после измерений ВАХ скотч-тестов (Таблица 15) показывают, что для устройств с модифицированной подложкой (отожженных при $T_0 = 170$ °С) площадь поверхности с сохранившимся слоем PEDOT:PSS, в двадцать пять раз больше, чем для немодифицированных (отожженных при $T_0 = 170$ °С) устройств. При этом в канале транзистора плёнка остается полностью неизменной, что объясняет более стабильную работу модифицированного устройства в электролитах.

Таким образом, было установлено, что модификация кремниевой подложки монослоем АПТС перед печатью чернилами с последующим отжигом при 170 °С позволяет изготовить стабильные печатные ОЭХТ с активным слоем на основе PEDOT:PSS. Полученные устройства продемонстрировали стабильную работу в физиологических растворах с большой ионной силой без потери качества полупроводникового слоя, полученного при помощи метода струйной печати.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны функциональные органические полупроводниковые слои и подходы к их получению на основе растворимых производных [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (BTBT) и комплекса поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистирол-сульфокислотой (PEDOT:PSS) для различных устройств органической электроники: органических полевых транзисторов, органических электрохимических транзисторов и биосенсоров на их основе.

2. Установлено, что в серии из трёх изомеров – 3, 4 и 5-октилзамещенных производных 2,7-дитиенил-BTBT – наилучшие полупроводниковые свойства проявляет линейный олигомер с 2,7-бис(5-октилтиофен-2-иль)ными группами, для которого подвижность носителей заряда достигает $1.1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ при получении полупроводникового слоя методом полива, что сопоставимо со значением $1.7 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, достигнутом для полупроводникового слоя 2,7-диоктил-BTBT, полученного методом дозирующего лезвия.

3. Сравнение полупроводниковых слоёв, полученных методом вращающейся подложки из кремнийорганических тетрамеров 2,7-диалкил-BTBT с различной длиной спейсера и концевых групп показало, что наибольшую подвижностью заряда $3.5 \times 10^{-2} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ проявляет тетрамер D4-Und-BTBT-Нex с длинным ундецильным спейсером, что связано с его более упорядоченной структурой при комнатной температуре.

4. Разработан оптимальный состав чернил для печати на микроплоттере органического полупроводникового слоя, состоящий из смеси 2,7-диоктил-BTBT : полистирол с массовым соотношением 1:1, с общей концентрацией 15 мг/мл в хлорбензоле, позволяющий достичь подвижности носителей зарядов $4 \times 10^{-2} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$.

5. Разработаны чернила для струйной печати на основе PEDOT:PSS для получения однородного активного слоя ОЭХТ. Впервые предложено использование 3-аминопропилтриэтоксисилана для модификации кремниевых подложек с целью улучшения адгезии PEDOT:PSS как активного слоя ОЭХТ, которые продемонстрировали стабильную работу в физиологических растворах с высокой ионной силой.

6. Впервые на основе активного слоя PEDOT:PSS, модифицированного гексиламином, и биотинилированного производного BTBT разработаны ОЭХТ биосенсоры, специфичность которых продемонстрирована с помощью биотин-

стрептавидинового взаимодействия, ДНК-аптамера в качестве узнающего элемента и инактивированного вируса гриппа А в качестве аналита.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АПТС – (3-аминопропил)триметоксисилан

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВАХ – вольт-амперные характеристики

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

ВК – верхние контакты

ГОПС – (3-глицидилоксипропил)триметоксисилан

ДБСК – додецилбензолсульфовая кислота

ДВС – дивинилсульфон

ДМСО – диметилсульфоксид

ДХБ - дихлорбензол

ЛШ – метод Ленгмюра-Шеффера

МВП – метод вращающейся подложки

МДЛ – метод дозирующего лезвия

МП – метод полива

МПП – микроплоттерная печать

НК – нижние контакты

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ОПТ – органические полевые транзисторы

ОПТЭЗ – органических полевых транзисторов с электролитическим затвором

ОТПТ – органические тонкоплёночные транзисторы

ОЭХТ – органические электрохимические транзисторы

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПОМ – поляризационно-оптическая микроскопия

ПЭН – полиэтиленнафталат

ХБ – хлорбензол

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

ВТВТ-биотин – 5-((3aS,4S,6aR)-2-оксогексагидро-1H-тиено[3,4-d]имидазол-4-ил)-N-((1-(6-(7-ундецилбензо[1]бензотиено[3,2-b]бензотиофен-2-ил)гексил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метил)пентанамид;

ВТВТ-димер (D2-Hept-ВТВТ-Нex) – 1,3-*бис*(7-(7-гексил[1]бензотиено[3,2-*b*][1] бензотио-2-ил)гептил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан.

ВТВТ-Т-С8-3 – 2,7-*бис*(3-октилтиофен-2-ил)[1]бензотиено[3,2-*b*][1] бензотиофен;

ВТВТ-Т-С8-4 – 2,7-*бис*(4-октилтиофен-2-ил)[1]бензотиено[3,2-*b*][1] бензотиофен;

ВТВТ-Т-С8-5 – 2,7-*бис*(5-октилтиофен-2-ил)[1]бензотиено[3,2-*b*][1] бензотиофен;

С8-ВТВТ – 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен;

D4-Нex-ВТВТ-Oct – кремнийорганический силоксановый олигомер (тетрамер)
тетракис(3-(1,1,3,3-тетраметил-1-(11-(7-октил-[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен-2-ил)гексил)дисилоксанил)пропил)силан

D4-Und-ВТВТ-Нex – кремнийорганический силоксановый олигомер (тетрамер)
тетракис(3-(1,1,3,3-тетраметил-1-(11-(7-гексил-[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен-2-ил)ундецил)дисилоксанил)пропил}силан

PEDOT:PSS – комплекс поли(3,4-этилендиокситиофена) с полистирол-сульфокислотой

PS – полистирол

Triton X-100 – α -[4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил]- ω -гидроксидека(оксиэтилен)

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность:

Научному руководителю С.А. Пономаренко (ИСПМ РАН) за переданные знания, помощь и время;

Заведующей лаборатории Е.В. Агиной (ИСПМ РАН) за поддержку, конкретику и понимание;

А.А. Трулю (ИСПМ РАН) за обучение на первых порах работы, обсуждение и интерпретацию полученных результатов, а также ценные советы;

Е.Ю. Поймановой (ИСПМ РАН) за идейное сопровождение, поддержку и изготовление Ленгмюровских слоёв;

В.П. Гайдаржи за открытие тонкостей методологических процессов и добрососедство;

П.А. Шапошник (ИСПМ РАН) за плодотворные дискуссии;

А.А. Абрамову (ИСПМ РАН) за помощь с оборудованием;

О.В. Борщеву, Л.Л. Левкову, Е.А. Сорокиной, И.О. Гудковой и Е.А. Заборину (ИСПМ РАН) за синтез производных ВТВТ;

Е.Г. Завьяловой и А.К. Кешек (МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставленные ДНК аптамеры и исследуемые аналиты;

А.И. Бузину и И.О. Кучкиной (ИСПМ РАН) за проведение анализа полученных соединений методом ДСК и ТГА;

А.И. Бузину (ИСПМ РАН) за детальные исследования полученных соединений методом ДСК;

Д.И. Иванову (МГУ им. Ломоносова) за проведение рентгеноструктурного анализа;

И.С. Власову (МФТИ) за введение в азы микроплоттерной печати;

Всему коллективу отдела органической электроники за консультации, помощь на всех этапах работы и дружескую атмосферу.

Особая благодарность Моей семье за привитые стремления и поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ebata H. et al. Highly soluble [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene (BTBT) derivatives or

- high-performance, solution-processed organic field-effect transistors //Journal of the American Chemical Society. – 2007. – T. 129. – №. 51. – C. 15732-15733.
2. Yuan Y. et al. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method //Nature Communications. – 2014. – T. 5. – №. 1. – C. 3005.
 3. Shen T. et al. Wettability control of interfaces for high-performance organic thin-film transistors by soluble insulating polymer films //ACS Omega. – 2020. – T. 5. – №. 19. – C. 10891.
 4. Huang J., Du J., Cevher Z., Ren Y., Wu X., & Chu Y. Printable and flexible phototransistors based on blend of organic semiconductor and biopolymer //Advanced Functional Materials. – 2017. – T. 27. – №. 9. – C. 1604163.
 5. Choi H. H., Cho K., Frisbie C. D., Sirringhaus H., & Podzorov V. Critical assessment of charge mobility extraction in FETs //Nature Materials. – 2018. – T. 17. – №. 1. – C. 2-7.
 6. Borshchev O. V. et al. Synthesis of organosilicon derivatives of [1] benzothieno [3, 2-b][1]-benzothiophene for efficient monolayer Langmuir–Blodgett organic field effect transistors //Chemical Communications. – 2017. – T. 53. – №. 5. – C. 885-888.
 7. Trul A. A. et al. Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistors //Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – T. 6. – №. 36. – C. 9649-9659.
 8. Sizov A. S. et al. Highly sensitive air-stable easily processable gas sensors based on Langmuir–Schaefer monolayer organic field-effect transistors for multiparametric H₂S and NH₃ real-time detection //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – T. 10. – №. 50. – C. 43831-43841.
 9. D. Khodagholy, J. Rivnay, M. Sessolo, M. Gurfinkel, P. Leleux, L. H. Jimison, E. Stavrinidou, T. Herve, S. Sanaur, R. M. Owens, G. G. Malliaras, Nat. Commun. 2013, 4, 2133
 10. W. Lövenich. PEDOT-properties and applications //Polymer Science Series C. – 2014. – T. 56. – №. 1. – C. 135-143.
 11. Mengistie D. A., Ibrahim M. A., Wang P. C., & Chu C. W. Highly conductive PEDOT: PSS treated with formic acid for ITO-free polymer solar cells //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – T. 6. – №. 4. – C. 2292-2299.
 12. Q. Li, M. Deng, S. Zhang, D. Zhao, Q. Jiang, C. Guo, Q. Zhou, W. Liu. Synergistic enhancement of thermoelectric and mechanical performances of ionic liquid LiTFSI

- modulated PEDOT flexible films //Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – T. 7. – №. 15. – C. 4374-4381.
13. Song J. et al. Flexible organic transistors for biosensing: devices and applications //Advanced Materials. – 2024. – T. 36. – №. 20. – C. 2300034.
 14. W. Hai T. Goda, H. Takeuchi, S. Yamaoka, Y. Horiguchi, A. Matsumoto, Y. Miyahara. Human influenza virus detection using sialyllactose-functionalized organic electrochemical transistors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – T. 260. – C. 635-641.
 15. Poimanova E. Yu., Shaposhnik P. A., Anisimov D. S., Zavyalova E. G., Trul A. A., Skorotetcky M. S., Borshchev O.V., Vinnitskiy D.Z., Polinskaya M.S., Krylov V.B., Nifantiev N.E., Agina E.V., Ponomarenko, S. A. Biorecognition Layer Based on Biotin-Containing [1] Benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophene Derivative for Biosensing by Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistors //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – T. 14. – №. 14. – C. 16462-16476.
 16. Coropceanu V. et al. Charge transport in organic semiconductors //Chemical Reviews. – 2007. – T. 107. – №. 4. – C. 926-952.
 17. Borges-González J., Kousseff C. J., Nielsen C. B. Organic semiconductors for biological sensing //Journal of Materials Chemistry C. – 2019. – T. 7. – №. 5. – C. 1111-1130.
 18. Al-Azzawi A. G. S. et al. A mini review on the development of conjugated polymers: steps towards the commercialization of organic solar cells //Polymers. – 2022. – T. 15. – №. 1. – C. 164.
 19. Guo X., Baumgarten M., Müllen K. Designing π -conjugated polymers for organic electronics //Progress in Polymer Science. – 2013. – T. 38. – №. 12. – C. 1832-1908.
 20. Al-Azzawi A. G. S. et al. A mini review on the development of conjugated polymers: steps towards the commercialization of organic solar cells //Polymers. – 2022. – T. 15. – №. 1. – C. 164.
 21. Chua L. L. et al. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors //Nature. – 2005. – T. 434. – №. 7030. – C. 194-199.
 22. Takimiya K. et al. Thienoacene-based organic semiconductors //Advanced Materials. – 2011. – T. 23. – №. 38. – C. 4347-4370.
 23. Tan L. et al. A Densely and Uniformly Packed Organic Semiconductor Based on Annelated β -Trithiophenes for High-Performance Thin Film Transistors //Advanced Functional Materials. – 2009. – T. 19. – №. 2. – C. 272-276.

24. De Angelis F. et al. Direct mass spectrometry investigation on pentacene thin film oxidation upon exposure to air //Chemical Physics Letters. – 2009. – T. 468. – №. 4-6. – C. 193-196.
25. Maliakal A. et al. Photochemical stability of pentacene and a substituted pentacene in solution and in thin films //Chemistry of Materials. – 2004. – T. 16. – №. 24. – C. 4980-4986.
26. Kang M. J. et al. Alkylated dinaphtho [2, 3-b: 2', 3'-f] thieno [3, 2-b] thiophenes (Cn-DNTTs): organic semiconductors for high-performance thin-film transistors //Advanced Materials. – 2011. – T. 23. – №. 10. – C. 1222-1225.
27. Takimiya K. et al. 2,7-Diphenyl[1]benzothieno [3,2-b] benzothiophene, a new organic semiconductor for air-stable organic field-effect transistors with mobilities up to 2.0 cm²V⁻¹s⁻¹ //Journal of the American Chemical Society. – 2006. – T. 128. – №. 39. – C. 12604-12605.
28. Ebata H. et al. 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.
29. Yuan Y. et al. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method //Nature Communications. – 2014. – T. 5. – №. 1. – C. 3005.
30. Haase K. et al. High-mobility, solution-processed organic field-effect transistors from C8-BTBT: polystyrene blends //Advanced Electronic Materials. – 2018. – T. 4. – №. 8. – C. 1800076.
31. Iino H., Usui T., Hanna J. Liquid crystals for organic thin-film transistors //Nature Communications. – 2015. – T. 6. – №. 1. – C. 6828.
32. Han M. J. et al. Highly oriented liquid crystal semiconductor for organic field-effect transistors //ACS Central Science. – 2018. – T. 4. – №. 11. – C. 1495.
33. Izawa T., Miyazaki E., Takimiya K. Molecular ordering of high-performance soluble molecular semiconductors and re-evaluation of their field-effect transistor characteristics //Advanced Materials. – 2008. – T. 20. – №. 18. – C. 3388-3392.
34. Inoue S. et al. Effects of substituted alkyl chain length on solution-processable layered organic semiconductor crystals //Chemistry of Materials. – 2015. – T. 27. – №. 11. – C. 3809-3812.
35. Iino H., Usui T., Hanna J. Liquid crystals for organic thin-film transistors //Nature Communications. – 2015. – T. 6. – №. 1. – C. 6828.

36. Shaposhnik P. A. et al. A simple approach to fabrication of highly efficient electrolyte-gated organic transistors by phase microsegregation of 2, 7-dioctyl [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene and polystyrene mixtures //Doklady Physical Chemistry. – Moscow : Pleiades Publishing, 2021. – T. 496. – №. 2. – C. 20-24.
37. Poimanova E. Y. et al. Quantitative detection of the influenza a virus by an EGOFET-based portable device //Chemosensors. – 2023. – T. 11. – №. 8. – C. 464.
38. Zhang D., Zhou L. Comprehensive Study on the Mobility Anisotropy of Benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophenes: Toward Isotropic Charge-Transport Properties //The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. – T. 127. – №. 27. – C. 13327-13337.
39. Mori T. et al. Consecutive thiophene-annulation approach to π -extended thienoacene-based organic semiconductors with [1] benzothieno[3, 2-b][1]benzothiophene (BTBT) substructure //Journal of the American Chemical Society. – 2013. – T. 135. – №. 37. – C. 13900-13913.
40. Wawrzinek R. et al. Mobility Evaluation of [1] Benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophene Derivatives: Limitation and Impact on Charge Transport //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – T. 11. – №. 3. – C. 3271-3279.
41. Monobe H. et al. Charge transport property of asymmetric Alkyl-BTBT LC semiconductor possessing a fluorophenyl group //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2017. – T. 647. – №. 1. – C. 119-126.
42. Minemawari H. et al. Enhanced layered-herringbone packing due to long alkyl chain substitution in solution-processable organic semiconductors //Chemistry of Materials. – 2017. – T. 29. – №. 3. – C. 1245-1254.
43. Gbabode G. et al. X-ray structural investigation of nonsymmetrically and symmetrically alkylated [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene derivatives in bulk and thin films //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – T. 6. – №. 16. – C. 13413-13421.
44. Polinskaya M. S. et al. The influence of terminal alkyl groups on the structure, and electrical and sensing properties of thin films of self-assembling organosilicon derivatives of benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophene //Journal of Materials Chemistry C. – 2023. – T. 11. – №. 5. – C. 1937-1948.
45. Trul A. A. et al. Operationally Stable Ultrathin Organic Field Effect Transistors Based on Siloxane Dimers of Benzothieno [3, 2-b][1] Benzothiophene Suitable for Ethanethiol Detection //Advanced Electronic Materials. – 2022. – T. 8. – №. 5. – C. 2101039.

46. Ponomarenko S. A. et al. Star-shaped oligothiophenes for solution-processible organic electronics: flexible aliphatic spacers approach //Chemistry of Materials. – 2006. – T. 18. – №. 17. – C. 4101-4108.
47. Polinskaya M. S. et al. Synthesis and Aggregation Behavior of Novel Linear and Branched Oligothiophene-Containing Organosilicon Multipods //European Journal of Organic Chemistry. – 2022. – T. 2022. – №. 15. – C. e202101495.
48. Fedorenko R. S. et al. Luminescent High-Mobility 2D Organic Semiconductor Single Crystals //Advanced Electronic Materials. – 2022. – T. 8. – №. 7. – C. 2101281.
49. Borshchev O. V. et al. Impact of alkyl chain length on the thermal, optical and semiconductor properties of the symmetric 4-alkylphenyl derivatives of [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene //Journal of Materials Chemistry C. – 2025. – T. 13. – №. 34. – C. 17728-17737.
50. Park W. et al. [1] Benzothieno [3, 2-b][1] benzothiophene-based liquid crystalline organic semiconductor for solution-processed organic thin film transistors //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2022. – T. 114. – C. 161-170.
51. Yun S. et al. Side chain engineering of [1] benzothieno [3, 2-b] benzothiophene (BTBT)-based semiconductors for organic field-effect transistors //Synthetic Metals. – 2022. – T. 285. – C. 117022.
52. He K. et al. 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..
53. Schweicher G. et al. Chasing the “killer” phonon mode for the rational design of low-disorder, high-mobility molecular semiconductors //Advanced Materials. – 2019. – T. 31. – №. 43. – C. 1902407.
54. Elschner, A.; Kirchmeyer, S.; Lövenich, W.; Merker, U.; Reuter, K. PEDOT-Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer; CRC Press: New York, NY, USA, 2011.
55. Jonas, F.; Heywang, G. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) — a new conductive polymer. Bayer AG, 1988. European patent DE3813589 A1
56. Sun K. et al. Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2015. – T. 26. – №. 7. – C. 4438-4462.

57. Avila Ramirez A. E. et al. PEDOT: PSS – a key material for bioelectronics //Advanced Science. – 2026. – T. 13. – №. 11. – C. e13480.
58. Inal S., Malliaras G. G., Rivnay J. Benchmarking organic mixed conductors for transistors //Nature Communications. – 2017. – T. 8. – №. 1. – C. 1767.
59. Gupta J. et al. Recent advancements in sustainable organic electrochemical transistors (OECTs) through green electrochemistry for improved healthcare and environmental monitoring //Discover Electrochemistry. – 2026. – T. 3. – №. 1. – C. 24.
60. D'Angelo P. et al. PEDOT: PSS morphostructure and ion-to-electron transduction and amplification mechanisms in organic electrochemical transistors //Materials. – 2018. – T. 12. – №. 1. – C. 9.
61. Saha A. et al. Effect of film morphology on electrical conductivity of PEDOT: PSS //Nanomaterials. – 2023. – T. 14. – №. 1. – C. 95.
62. Zhang S. et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate films with low conductivity and low acidity through a treatment of their solutions with probe ultrasonication and their application as hole transport layer in polymer solar cells and perovskite solar cells //Organic Electronics. – 2016. – T. 32. – C. 149-156.
63. Tarabella G. et al. Aerosol jet printing of PEDOT: PSS for large area flexible electronics //Flexible and Printed Electronics. – 2020. – T. 5. – №. 1. – C. 014005.
64. Kim S. M. et al. Influence of PEDOT: PSS crystallinity and composition on electrochemical transistor performance and long-term stability //Nature Communications. – 2018. – T. 9. – №. 1. – C. 3858.
65. Fan J. et al. Tuning PEDOT:PSS conductivity to obtain complementary organic electrochemical transistor //Organic Electronics. – 2019. – T. 66. – C. 148-155.
66. Coppedè N. et al. Ion selective textile organic electrochemical transistor for wearable sweat monitoring //Organic Electronics. – 2020. – T. 78. – C. 105579.
67. Kim N. et al. Highly conductive PEDOT: PSS nanofibrils induced by solution-processed crystallization //Advanced Materials. – 2014. – T. 26. – №. 14. – C. 2268-2272.
68. Qian X. et al. Metal-like conductivity in acid-treated PEDOT: PSS films: surpassing 15,000 S/Cm //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2025. – T. 17. – №. 11. – C. 17164-17178.
69. Lamba V. K. et al. Multiphysics modelling and interface optimization of PEDOT: PSS OECTs for stable and sensitive biosensing //Advanced Modeling and Simulation in Engineering Sciences. – 2026. – T. 13. – №. 1. – C. 14.

70. ElMahmoudy M. et al. Tailoring the electrochemical and mechanical properties of PEDOT: PSS films for bioelectronics //Macromolecular Materials and Engineering. – 2017. – T. 302. – №. 5. – C. 1600497.
71. Kim J. Y. et al. Enhancement of electrical conductivity of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate) by a change of solvents //Synthetic Metals. – 2002. – T. 126. – №. 2-3. – C. 311-316.
72. Aizamddin M. F. et al. Poly-3,4-ethylenedioxythiophene/polystyrene sulfonate/dimethyl sulfoxide-based conductive fabrics for wearable electronics: elucidating the electrical conductivity and durability properties through controlled doping and washing tests //Journal of Polymer Materials. – 2024. – T. 41. – №. 4. – C. 239-261.
73. Mahato S. et al. Near 5% DMSO is the best: A structural investigation of PEDOT: PSS thin films with strong emphasis on surface and interface for hybrid solar cell //Applied Surface Science. – 2020. – T. 499. – C. 143967.
74. Bonafè F. et al. AC amplification gain in organic electrochemical transistors for impedance-based single cell sensors //Nature Communications. – 2022. – T. 13. – №. 1. – C. 5423.
75. Wang Y. F. et al. Fully printed PEDOT:PSS-based temperature sensor with high humidity stability for wireless healthcare monitoring //Scientific Reports. – 2020. – T. 10. – №. 1. – C. 2467.
76. Sordini L. et al. Effect of electrical stimulation conditions on neural stem cells differentiation on cross-linked PEDOT:PSS films //Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. – 2021. – T. 9. – C. 591838.
77. Håkansson A. et al. Effect of (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GOPS) on the electrical properties of PEDOT: PSS films //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2017. – T. 55. – №. 10. – C. 814-820.
78. Chen A. X. et al. Effect of additives on the surface morphology, energetics, and contact resistance of PEDOT:PSS //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – T. 15. – №. 31. – C. 38143-38153.
79. Kawamura R., Michinobu T. PEDOT:PSS versus polyaniline: a comparative study of conducting polymers for organic electrochemical transistors //Polymers. – 2023. – T. 15. – №. 24. – C. 4657.

80. Tan E. et al. A highly sensitive molecular structural probe applied to in situ biosensing of metabolites using PEDOT:PSS //Biotechnology and Bioengineering. – 2020. – T. 117. – №. 1. – C. 291-299.
81. Greco F. et al. Ultra-thin conductive free-standing PEDOT/PSS nanofilms //Soft Matter. – 2011. – T. 7. – №. 22. – C. 10642-10650.
82. Mantione D. et al. Low-temperature cross-linking of PEDOT: PSS films using divinylsulfone //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – T. 9. – №. 21. – C. 18254-18262.
83. del Agua I. et al. DVS-crosslinked PEDOT:PSS free-standing and textile electrodes toward wearable health monitoring //Advanced Materials Technologies. – 2018. – T. 3. – №. 10. – C. 1700322.
84. Yamamoto S. et al. Organic electrochemical transistors based on blend films with thermoresponsive polymer //Small. – 2025. – T. 21. – №. 25. – C. 2501927.
85. Huseynova G. et al. Rising advancements in the application of PEDOT:PSS as a prosperous transparent and flexible electrode material for solution-processed organic electronics //Journal of Information Display. – 2020. – T. 21. – №. 2. – C. 71-91.
86. Savva A. et al. Synergistic effects of buffer layer processing additives for enhanced hole carrier selectivity in inverted organic photovoltaics //Organic Electronics. – 2013. – T. 14. – №. 11. – C. 3123-3130.
87. Savva A. et al. Photovoltaic analysis of the effects of PEDOT:PSS-additives hole selective contacts on the efficiency and lifetime performance of inverted organic solar cells //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2015. – T. 132. – C. 507-514.
88. Hu L. et al. Research progress on polymer solar cells based on PEDOT:PSS electrodes //Polymers. – 2020. – T. 12. – №. 1. – C. 145.
89. Shin D. et al. Electronic structure of nonionic surfactant-modified PEDOT:PSS and its application in perovskite solar cells with reduced interface recombination //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2019. – T. 11. – №. 18. – C. 17028-17034.
90. Nightingale J. et al. Small molecule additive for low-power accumulation mode organic electrochemical transistors //Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – T. 8. – №. 26. – C. 8846-8855.

91. Liao J. et al. Functional sensing interfaces of PEDOT: PSS organic electrochemical transistors for chemical and biological sensors: a mini review //Sensors. – 2019. – T. 19. – №. 2. – C. 218.
92. Rivnay J. et al. Organic electrochemical transistors //Nature Reviews Materials. – 2018. – T. 3. – №. 2. – C. 17086.
93. Torsi L. et al. Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review //Chemical Society Reviews. – 2013. – T. 42. – №. 22. – C. 8612-8628.
94. Niu Y. et al. Expanding the potential of biosensors: a review on organic field effect transistor (OFET) and organic electrochemical transistor (OECT) biosensors //Materials Futures. – 2023. – T. 2. – №. 4. – C. 042401.
95. Horowitz G. Organic field-effect transistors //Advanced Materials. – 1998. – T. 10. – №. 5. – C. 365-377.
96. Zhang X. et al. Flexible organic field-effect transistors-based biosensors: progress and perspectives: Flexible organic field-effect transistors-based biosensors: progress and perspectives //Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2023. – T. 415. – №. 9. – C. 1607-1625.
97. Zaumseil J., Sirringhaus H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors //Chemical Reviews. – 2007. – T. 107. – №. 4. – C. 1296-1323.
98. Zhang W., Yu G. Organic semiconductors for field-effect transistors //Organic Optoelectronic Materials. – Cham : Springer International Publishing, 2015. – C. 51-164.
99. Kumar B., Kaushik B. K., Negi Y. S. Organic thin film transistors: structures, models, materials, fabrication, and applications: a review //Polymer Reviews. – 2014. – T. 54. – №. 1. – C. 33-111.
100. Tanaka S. et al. Vertical-and lateral-type organic FET using pentacene evaporated films //Electrical Engineering in Japan. – 2004. – T. 149. – №. 2. – C. 43-48.
101. Vissenberg M., Matters M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors //Physical Review B. – 1998. – T. 57. – №. 20. – C. 12964.
102. Kumar B. et al. Modeling and structural analysis of organic field effect transistor //2012 International Conference on Communication Systems and Network Technologies. – IEEE, 2012. – C. 794-799.

103. Sophocleous M. et al. Organic electrochemical transistors as an emerging platform for bio-sensing applications: a review //IEEE Sensors Journal. – 2020. – Т. 21. – №. 4. – С. 3977-4006.
104. Huang W. et al. Vertical organic electrochemical transistors for complementary circuits //Nature. – 2023. – Т. 613. – №. 7944. – С. 496-502..
105. Friedlein J. T., McLeod R. R., Rivnay J. Device physics of organic electrochemical transistors //Organic Electronics. – 2018. – Т. 63. – С. 398-414..
106. Zeglio E., Inganäs O. Active materials for organic electrochemical transistors //Advanced Materials. – 2018. – Т. 30. – №. 44. – С. 1800941..
107. Yang C. Y. et al. Low-power/high-gain flexible complementary circuits based on printed organic electrochemical transistors //Advanced Electronic Materials. – 2022. – Т. 8. – №. 3. – С. 2100907.
108. Tao Y. et al. Textile-based dual-mode organic electrochemical transistors for lactate biosensing //Materials Science and Engineering: B. – 2023. – Т. 290. – С. 116356..
109. Титова Я. О. и др. Функционализация активного слоя органических электрохимических транзисторов на основе комплекса поли (3, 4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой для создания биосенсоров //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2025. – Т. 74. – №. 11. – С. 3579-3588.
110. Ohayon D., Druet V., Inal S. A guide for the characterization of organic electrochemical transistors and channel materials //Chemical Society Reviews. – 2023. – Т. 52. – №. 3. – С. 1001-1023.
111. Pappa A. M. et al. Organic transistor arrays integrated with finger-powered microfluidics for multianalyte saliva testing //Advanced Healthcare Materials. – 2016. – Т. 5. – №. 17. – С. 2295-2302.
112. Currano L. J. et al. Wearable sensor system for detection of lactate in sweat //Scientific reports. – 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 15890.
113. Braendlein M. et al. Lactate detection in tumor cell cultures using organic transistor circuits //Adv. Mater. – 2017. – Т. 29. – №. 13. – С. 1605744.
114. Lee H. et al. Ultrathin organic electrochemical transistor with nonvolatile and thin gel electrolyte for long-term electrophysiological monitoring //Advanced Functional Materials. – 2019. – Т. 29. – №. 48. – С. 1906982.

115. Paudel P. R. et al. Top-contact organic electrochemical transistors //AIP Advances. – 2022. – T. 12. – №. 4.
116. Donahue M. J. et al. High-performance vertical organic electrochemical transistors //Advanced Materials. – 2018. – T. 30. – №. 5. – C. 1705031.
117. Rashid R. B. et al. Ambipolar inverters based on cofacial vertical organic electrochemical transistor pairs for biosignal amplification //Science advances. – 2021. – T. 7. – №. 37. – C. eabh1055.
118. Bernardis D. A., Malliaras G. G. Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors //Advanced Functional Materials. – 2007. – T. 17. – №. 17. – C. 3538-3544.
119. Rivnay J. et al. High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness //Science Advances. – 2015. – T. 1. – №. 4. – C. e1400251.
120. Kim S. et al. Molecular basis of maintaining an oxidizing environment under anaerobiosis by soluble fumarate reductase //Nature Communications. – 2018. – T. 9. – №. 1. – C. 4867.
121. Fan J. et al. Tuning PEDOT: PSS conductivity to obtain complementary organic electrochemical transistor //Organic Electronics. – 2019. – T. 66. – C. 148-155.
122. Jang Y., Jo J., Kim D. S. Control of doctor-blade coated poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) electrodes shape on prepatterned substrates via microflow control in a drying droplet //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2011. – T. 49. – №. 22. – C. 1590-1596.
- 123 Cho S., Lee D., Kwon S. 20th Int. Conf. Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosensors XXXIII (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXXIII). – 2019. – C. 2519.
124. Fang X. et al. Patterning liquid crystalline organic semiconductors via inkjet printing for high-performance transistor arrays and circuits //Advanced Functional Materials. – 2021. – T. 31. – №. 21. – C. 2100237.
125. Kim J. et al. Simply controlling the surface structure of graphene oxide films using multiple drop-casting //Diamond and Related Materials. – 2023. – T. 139. – C. 110327.
126. Farag A. A. M., Yahia I. S. Structural, absorption and optical dispersion characteristics of rhodamine B thin films prepared by drop casting technique //Optics Communications. – 2010. – T. 283. – №. 21. – C. 4310-4317.
127. Deegan R. D. et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops //Nature. – 1997. – T. 389. – №. 6653. – C. 827-829.

128. Kumar A. K. S. et al. A mini-review: How reliable is the drop casting technique? //Electrochemistry Communications. – 2020. – T. 121. – C. 106867.
129. Scriven L. E., Sternling C. V. The marangoni effects //Nature. – 1960. – T. 187. – №. 4733. – C. 186-188.
130. Anyfantakis M. et al. Modulation of the coffee-ring effect in particle/surfactant mixtures: the importance of particle–interface interactions //Langmuir. – 2015. – T. 31. – №. 14. – C. 4113-4120.
131. Sahu N., Parija B., Panigrahi S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review //Indian Journal of Physics. – 2009. – T. 83. – №. 4. – C. 493-502.
132. Zhi C., Dai L. (ed.). Flexible energy conversion and storage devices. – John Wiley & Sons, 2018.
133. Hall D. B., Underhill P., Torkelson J. M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films //Polymer Engineering & Science. – 1998. – T. 38. – №. 12. – C. 2039-2045.
134. Allaf R. M. Influence of spin coating parameters on the fabrication of free standing porous and nonporous poly (ϵ -caprolactone) based films //Scientific Reports. – 2025. – T. 15. – №. 1. – C. 25119.
135. Patil G. C. Doctor blade: a promising technique for thin film coating //Simple chemical methods for thin film deposition: synthesis and applications. – Singapore : Springer Nature Singapore, 2023. – C. 509-530.
136. Kirk B. P. et al. Printing and coating techniques for scalable organic photovoltaic fabrication //Materials. – 2024. – T. 17. – №. 11. – C. 2511.
137. Siegrist S. et al. Understanding coating thickness and uniformity of blade-coated SnO₂ electron transport layer for scalable perovskite solar cells //Solar RRL. – 2023. – T. 7. – №. 14. – C. 2300273.
138. Harillo-Baños A. et al. High-throughput screening of blade-coated polymer: polymer solar cells: solvent determines achievable performance //ChemSusChem. – 2022. – T. 15. – №. 4. – C. e202101888.
139. Ramos-Hernández R. et al. Solvent effect on small-molecule thin film formation deposited using the doctor blade technique //Coatings. – 2023. – T. 13. – №. 2. – C. 425.
140. Fong P. W. K., Li G. The challenge of ambient air–processed organometallic halide perovskite: technology transfer from spin coating to meniscus blade coating of perovskite thin films //Frontiers in Materials. – 2021. – T. 8. – C. 635224.

141. Munteanu F. D. et al. Detection of antibiotics and evaluation of antibacterial activity with screen-printed electrodes //Sensors. – 2018. – Т. 18. – №. 3. – С. 901.
142. Zhou L. et al. Screen-printed poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) grids as ITO-free anodes for flexible organic light-emitting diodes //Advanced Functional Materials. – 2018. – Т. 28. – №. 11. – С. 1705955.
143. Derby B. Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution //Annual Review of Materials Research. – 2010. – Т. 40. – №. 1. – С. 395-414.
144. Титова Я. О. и др. Эффективный подход к изготовлению многоразовых печатных органических электрохимических транзисторов на основе комплекса поли (3, 4-этилендиокситиофена) с полистиролсульфокислотой для жидкостных сенсоров //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т. 72. – №. 5. – С. 1130-1138.
145. Simonenko N. P. et al. Printing technologies as an emerging approach in gas sensors: Survey of literature //Sensors. – 2022. – Т. 22. – №. 9. – С. 3473.
146. Jin Lee S. et al. Centro-apical self-organization of organic semiconductors in a line-printed organic semiconductor: Polymer blend for one-step printing fabrication of organic field-effect transistors //Scientific Reports. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 14010.
147. Brilian A. I. et al. A simple route of printing explosive crystalized micro-patterns by using direct ink writing //Micromachines. – 2021. – Т. 12. – №. 2. – С. 105.
148. Brulon C. et al. Optimization of plotter printing for sub-terahertz metallic metasurfaces fabrication on ultra-thin substrate //Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2022. – Т. 32. – №. 5. – С. 055002.
149. Jin Lee S. et al. Centro-apical self-organization of organic semiconductors in a line-printed organic semiconductor: Polymer blend for one-step printing fabrication of organic field-effect transistors //Scientific reports. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 14010.
150. Rodriguez-Mozaz S. et al. Biosensors for environmental applications: Future development trends //Pure and Applied Chemistry. – 2004. – Т. 76. – №. 4. – С. 723-752.
151. Naresh V., Lee N. A review on biosensors and recent development of nanostructured materials-enabled biosensors //Sensors. – 2021. – Т. 21. – №. 4. – С. 1109.
152. Nagata M., Sode K. In-vivo continuous monitoring with biosensors based on engineered biological recognition elements: Opportunities and challenges //Frontiers in Sensors. – 2025. – Т. 6. – С. 1579359.

153. Bai L. et al. Biological applications of organic electrochemical transistors: electrochemical biosensors and electrophysiology recording //Frontiers in Chemistry. – 2019. – Т. 7. – С. 313.
154. Кулешов Б. С. и др. Мультисенсоры на основе органических полевых транзисторов с электролитическим затвором с аптамерами в качестве узнающих элементов: современное состояние исследований //Успехи химии. – 2024. – Т. 93. – №. 4. – С. RCR5116.
155. Wang Z. et al. Functional organic electrochemical transistor-based biosensors for biomedical applications //Chemosensors. – 2024. – Т. 12. – №. 11. – С. 236.
156. Salvigni L. et al. Decoding non-faradaic signal transduction in organic electrochemical transistor based biosensors //Nature Communications. – 2026. – Т. 17. – С. 9489
157. Lu Z. et al. Biomolecule sensors based on organic electrochemical transistors //Flexible Electronics. – 2025. – Т. 9. – №. 1. – С. 9.
158. Niu Y. et al. Expanding the potential of biosensors: a review on organic field effect transistor (OFET) and organic electrochemical transistor (OECT) biosensors //Materials Futures. – 2023. – Т. 2. – №. 4. – С. 042401.
159. Wang J. et al. Advances in organic transistor-based biosensors //Advanced Materials Technologies. – 2020. – Т. 5. – №. 7. – С. 2000218.
160. Ceccardi F. et al. A point-of-care, label-free OECT sensor for uric acid detection: validation in human saliva //Electrochimica Acta. – 2025. – Т. 519. – С. 145834.
161. Fenoy G. E. et al. Interface engineering of “clickable” organic electrochemical transistors toward biosensing devices //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Т. 15. – №. 8. – С. 10885-10896.
162. Fenoy G. E. et al. “Clickable” organic electrochemical transistors //JACS Au. – 2022. – Т. 2. – №. 12. – С. 2778-2790.
163. Donahue M. J. et al. Tailoring PEDOT properties for applications in bioelectronics //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2020. – Т. 140. – С. 100546..
164. Huang L. et al. Biocompatible chitin hydrogel incorporated with PEDOT nanoparticles for peripheral nerve repair //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – Т. 13. – №. 14. – С. 16106-16117.;
165. Sun H., Zu Y. Aptamers and their applications in nanomedicine //Small. – 2015. – Т. 11. – №. 20. – С. 2352-2364.

166. Peruzzi C. et al. Interfacing aptamers, nanoparticles and graphene in a hierarchical structure for highly selective detection of biomolecules in OECT devices //Scientific Reports. – 2021. – T. 11. – №. 1. – C. 9380.
167. Liang Y. et al. Label-free split aptamer sensor for femtomolar detection of dopamine by means of flexible organic electrochemical transistors //Materials. – 2020. – T. 13. – №. 11. – C. 2577.
168. Fenoy G. E. et al. Functionalization strategies of PEDOT and PEDOT:PSS films for organic bioelectronics applications //Chemosensors. – 2021. – T. 9. – №. 8. – C. 212.
169. Lowe B. M. et al. Field-effect sensors—from pH sensing to biosensing: sensitivity enhancement using streptavidin–biotin as a model system //Analyst. – 2017. – T. 142. – №. 22. – C. 4173-4200.
170. Hanson E. K., Whelan R. J. Combining the benefits of biotin–streptavidin aptamer immobilization with the versatility of Ni-NTA regeneration strategies for SPR //Sensors. – 2024. – T. 24. – №. 9. – C. 2805.
171. Белинская Д. А. и др. Особенности иммобилизации фосфорорганических соединений через стрептавидин-биотиновую систему для экспериментов по селекции аптамеров //Токсикологический вестник. – 2020. – №. 4 (163). – C. 12-20.
172. Dundas C. M., Demonte D., Park S. Streptavidin–biotin technology: improvements and innovations in chemical and biological applications //Applied Microbiology and Biotechnology. – 2013. – T. 97. – №. 21. – C. 9343-9353.
173. Skerra A., Schmidt T. G. M. Applications of a peptide ligand for streptavidin: the Strep-tag //Biomolecular Engineering. – 1999. – T. 16. – №. 1-4. – C. 79-86.
174. El-Sherif D. M. et al. New approach in SARS-CoV-2 surveillance using biosensor technology: a review //Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – T. 29. – №. 2. – C. 1677-1695.
175. Schwob J. M. et al. Antigen rapid tests, nasopharyngeal PCR and saliva PCR to detect SARS-CoV-2: a prospective comparative clinical trial //PLoS ONE. – 2023. – T. 18. – №. 2. – C. e0282150.
176. Colucci R. et al. Organic electrochemical transistor-based immunosensors for SARS-CoV-2 detection //ACS Applied Electronic Materials. – 2024. – T. 6. – №. 4. – C. 2739-2748.
177. Gentili D. et al. Integration of organic electrochemical transistors and immuno-affinity membranes for label-free detection of interleukin-6 in the physiological concentration range

- through antibody–antigen recognition //Journal of Materials Chemistry B. – 2018. – Т. 6. – №. 33. – С. 5400-5406.
178. Magliulo M. et al. Electrolyte-gated organic field-effect transistor sensors based on supported biotinylated phospholipid bilayer //Adv. Mater. – 2013. – Т. 25. – №. 14. – С. 2090-2094.
179. Шапошник, П. А. Разработка новых функциональных олигомерных и полимерных материалов на основе производных бензотиенобензотиофена для органических полевых транзисторов с электролитическим затвором: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.7 – высокомолекулярные соединения / П. А. Шапошник; Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. – Москва, 2023. – 146 с. – Текст: непосредственный.
180. Гайдаржи, В. П. Взаимосвязь химического строения и морфологии функциональных слоев тонкопленочных органических полевых транзисторов с их сенсорными свойствами: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.7 – высокомолекулярные соединения / В. П. Гайдаржи; Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН. – Москва, 2023. – 144 с. Текст: непосредственный
181. Чуйко, И. А. Синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.7 — высокомолекулярные соединения / И. А. Чуйко; Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН. — Москва, 2025. — 140 с. — Текст: непосредственный.
182. Horowitz B.G. / Organic Field–Effect Transistors // Adv. Mater. – 1998. – V. 10, № 5. – P. 365–377.
183. Rivnay J. et al. High-performance transistors for bioelectronics through tuning of channel thickness //Science advances. – 2015. – Т. 1. – №. 4. – С. e1400251.
184. Levkov L. L. et al. Three Isomeric Dioctyl Derivatives of 2, 7-Dithienyl [1] benzo-thieno [3, 2-b][1] benzothiophene: Synthesis, Optical, Thermal, and Semiconductor Properties //Materials. – 2025. – Т. 18. – №. 4. – С. 743.
185. Gudkova I. O. et al. Novel Organosilicon Tetramers with Dialkyl-Substituted [1] Benzothieno [3, 2-b] benzothiophene Moieties for Solution-Processible Organic Electronics //Molecules. – 2025. – Т. 30. – №. 23. – С. 4639.

186. Ponomarenko S., Kirchmeyer S. Synthesis and thermal behaviour of α , α' -didecyloligothiophenes //Journal of Materials Chemistry. – 2003. – T. 13. – №. 2. – C. 197-202.
187. Coropceanu V. et al. Charge transport in organic semiconductors //Chemical Reviews. – 2007. – T. 107. – №. 4. – C. 926-952.
188. Pisula W. et al. Liquid crystalline ordering and charge transport in semiconducting materials //Macromolecular Rapid Communications. – 2009. – T. 30. – №. 14. – C. 1179-1202.
189. Bidinger S. L. et al. Highly stable PEDOT: PSS electrochemical transistors //Applied Physics Letters. – 2022. – T. 120. – №. 7.
190. Howarter J. A., Youngblood J. P. Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane //Langmuir. – 2006. – T. 22. – №. 26. – C. 11142-11147.