

УДК 544.2;547.736

ПРОСТОЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ТРАНЗИСТОРОВ ПУТЕМ МИКРОСЕГРЕГАЦИИ ФАЗ В СМЕСЯХ 2,7-ДИОКТИЛ-[1]БЕНЗОТИЕНО[3,2-*b*]БЕНЗОТИОФЕНА И ПОЛИСТИРОЛА

© 2021 г. П. А. Шапошник^{1,2}, Д. А. Анисимов¹, А. А. Труль¹,
Е. В. Агина¹, член-корреспондент РАН С. А. Пономаренко^{1,2,*}

Поступило 06.10.2020 г.

После доработки 13.11.2020 г.

Принято к публикации 17.12.2020 г.

Органические электролитические транзисторы являются перспективной платформой для создания жидкостных биосенсоров. В работе представлен простой и легко масштабируемый подход к изготовлению высокоэффективных стабильных органических электролитических транзисторов с воспроизводимыми электрическими характеристиками, основанный на микросегрегации фаз в смесях органического полупроводника 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофена и полимерного диэлектрика полистирола.

Ключевые слова: органический электролитический транзистор, органический полупроводник, 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен

DOI: 10.31857/S2686953521010076

Одними из востребованных направлений современной медицины являются разработка и создание устройств для ранней диагностики заболеваний. Основные требования к таким приборам включают в себя портативность, простоту в обращении и невысокую стоимость, что должно обеспечить возможность их применения за пределами клинических лабораторий. В последние годы опубликовано много работ, посвященных созданию биосенсоров для экспресс-диагностики биологических жидкостей [1]. Биосенсор – это аналитическое устройство для определения в водных растворах концентраций молекул-биомаркеров (т.е. индикаторов различных состояний организма), таких, например, как фактор некроза опухоли [2], С-реактивный белок [3] или лактат [4]. Наиболее перспективной платформой для создания биосенсоров является органический электролитический транзистор (ОЭТ): к настоящему моменту созданы стабильные сенсоры на основе

ОЭТ с пределом обнаружения аналита (например, прокальцитонина [5]) до 1×10^{-18} М.

Принцип работы электролитического транзистора схож с принципом работы органического тонкопленочного полевого транзистора (ОТПТ), а ключевое различие заключается в том, что электрод затвора отделен от полупроводникового слоя не диэлектриком, а слоем электролита. При подаче напряжения на электрод затвора происходит образование двойных электрических слоев (ДЭС) на границе раздела “электролит–затвор” и “электролит–полупроводник”. ДЭС выступают в качестве обкладок конденсатора с высокой емкостью, обеспеченной высокими значениями диэлектрической проницаемости электролита. Благодаря этому ОЭТ может работать при низких, по сравнению с ОТПТ, напряжениях (0.5 В и ниже), что позволяет избежать электролитической диссоциации водного раствора и разрушения биологических молекул-аналитов. Для того, чтобы обеспечить селективное детектирование определенных веществ, поверхность органического полупроводника или электрода затвора, погруженного в электролит, модифицируют слоем молекул-рецепторов, способных специфически реагировать с молекулами аналита [6]. В этом случае при появлении в растворе электролита целевой молекулы-биомаркера происходит изменение таких электрических характеристик ОЭТ, как

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393 Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: ponomarenko@ispm.ru

пороговое напряжение V_{Th} , максимальный ток в канале транзистора I_{DS} и передаточная проводимость g_m . Перечисленные параметры вычисляют, измеряя вольтамперные характеристики устройства (ВАХ), т.е. зависимость тока в канале от приложенного напряжения, применяя к полученным зависимостям уравнение Шокли:

$$I_{DS} = \mu \frac{WC_i}{L} \left((V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right), \quad (1)$$

где μ – подвижность носителей заряда, W – ширина канала транзистора, L – длина канала транзистора, C_i – емкость единицы площади диэлектрика.

Передаточную проводимость g_m при постоянном V_{DS} определяют по формуле:

$$g_m = \partial I_{DS} / \partial V_{GS}. \quad (2)$$

Наблюдаемое изменение одного или нескольких перечисленных параметров (V_{Th} , I_{DS} , g_m) может служить аналитическим сигналом.

2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен (С8-ВТВТ-С8) является одним из наиболее популярных полупроводниковых материалов, используемых для создания ОППТ, так как обладает высокой термической и термоокислительной стабильностью, а устройства на его основе демонстрируют очень высокие подвижности носителей заряда (μ до $10 \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$) [7]. Кроме того, С8-ВТВТ-С8 хорошо растворим в органических растворителях, что позволяет получать пленки на его основе при помощи растворных методов. Следует отметить, что для электролитных транзисторов важны гладкость и однородность полупроводникового слоя, поэтому тенденция С8-ВТВТ-С8 к трехмерному росту кристаллов затрудняет применение данного полупроводника в составе ОЭТ. Многообещающим методом подавления трехмерной агрегации молекул может быть использование смесей органического низкомолекулярного полупроводника с полимерным диэлектриком, как это описано в работе [8] на примере TIPS-пентацена и полистирола, смесь которых была использована для изготовления ОЭТ. В результате микрофазового разделения полимерный диэлектрик оказывался на границе с подложкой, полупроводник образовывал верхний слой, контактирующий с электролитом, а изготовленный ОЭТ демонстрировал высокую стабильность в водных растворах и хорошие электрические характеристики. Следует, однако, отметить, что ОЭТ на основе TIPS-пентацена не может служить универсальной платформой для биосенсоров, поскольку функционализация TIPS-пентацена возможна только вблизи сопряженного ядра, что будет нарушать транспорт заряда в слое. В то же время преимущество С8-ВТВТ-С8 состоит в том, что его длинные

алкильные заместители можно методами клики химии легко функционализировать различными концевыми реакционноспособными фрагментами для селективного связывания с теми или иными рецепторами.

Целью данной работы было создание высокоэффективного ОЭТ на основе С8-ВТВТ-С8, демонстрирующего стабильную работу в электролите. В качестве исходного материала была выбрана смесь полупроводника С8-ВТВТ-С8 и полимерного диэлектрика полистирола, для которой была разработана и оптимизирована методика нанесения гладкого полупроводникового слоя из раствора. Подобные системы были исследованы ранее для использования в качестве ОПТ с верхними контактами (контакты сток–исток нанесены на поверхность полупроводника) [9], однако не было исследовано их применение для использования в качестве ОЭТ с нижними контактами (слой смеси полупроводник–полимер закрывает контакты). В качестве метода нанесения слоя использовали простой и хорошо масштабируемый метод дозирующего лезвия (*Doctor Blade*), который также совместим с рулонными технологиями [10].

Архитектура предложенного ОЭТ приведена на рис. 1а. В качестве подложек использовали пластины высокодопированного кремния, покрытые слоем термически выращенного оксида кремния толщиной 200 нм. Материалом контактов сток–исток служил слой термически напыленного в вакууме золота толщиной 35 нм, ширина канала транзистора $W = 30 \text{ мкм}$, длина $L = 1 \text{ мм}$. Для улучшения инжекции зарядов в полупроводник контакты сток–исток были модифицированы слоем 2,3,4,5,6-пентафтортиофенола (PFVT) согласно методике, предложенной в работе [8]. В качестве электролита использовали деионизованную воду (18 МОм см). Электрод затвора представлял собой платиновую проволоку, погруженную в электролит.

При оптимизации методики нанесения слоя было последовательно и систематически определено влияние таких параметров, как высота ножа (зазор между ножом и подложкой), угол расположения канала транзистора в горизонтальной плоскости по отношению к направлению движения ножа, концентрация полупроводника (при фиксированной концентрации полистирола), температура наносимого раствора, а также влияние растворителя. Морфологию всех нанесенных слоев исследовали методами атомно-силовой и поляризационно-оптической микроскопии; оптимальными признавали пленки с наиболее однородной и гладкой поверхностью. Было обнаружено, что критически важными параметрами являются температура раствора, химическая природа используемого растворителя и состав смеси (со-

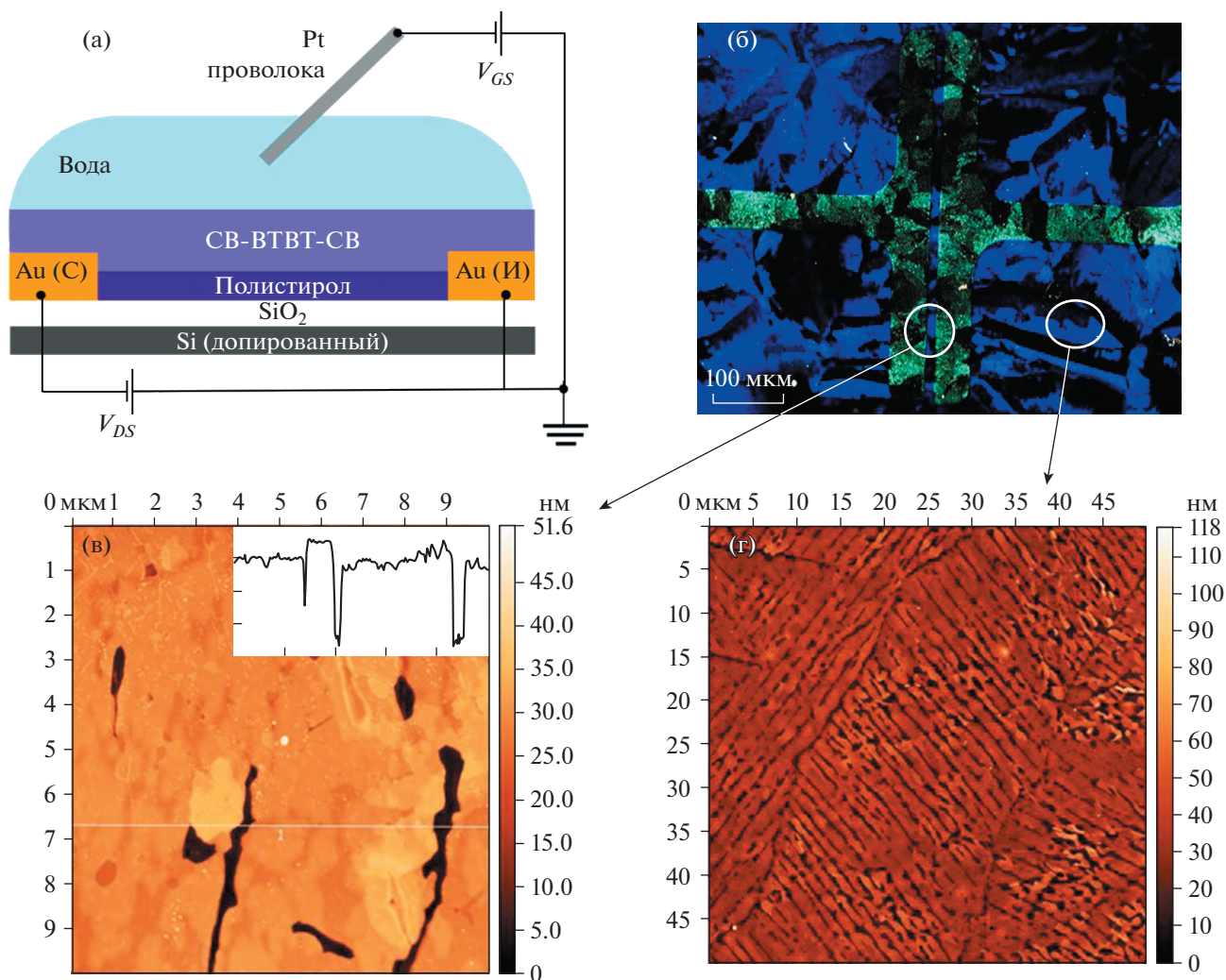


Рис. 1. (а) Архитектура ОЭТ (Au – материал контактов золото, С – сток, И – исток); (б) оптическое микроизображение транзистора в скрещенных поляридах; АСМ изображение пленки в канале (10 × 10 мкм) (в) и вне канала транзистора (50 × 50 мкм) (г).

отношение компонентов). Наиболее гладкие пленки получены при повышенных температурах: для растворов в толуоле при 85°C, для растворов в хлорбензоле при 105°C. Среднеквадратичная шероховатость (RMS) в канале транзистора составила 3 нм. В работе [8], где описаны стабильные ОЭТ с отличными электрическими характеристиками, значения RMS в канале транзистора составили 1.5 и 2.2 нм для лучших образцов. Для ОЭТ на основе С8-ВТВТ-С8, созданного без использования смеси с полимером, RMS составила 21 нм [11].

Для подбора оптимальных условий были приготовлены образцы из растворов С8-ВТВТ-С8 в толуоле с концентрациями 5, 10 и 15 г л⁻¹ с фиксированной концентрацией полистирола 3.6 г л⁻¹. Образец, приготовленный из раствора 5 г л⁻¹, проявлял слабый полевой эффект и высокие токи

утечки, а образец, приготовленный из раствора с концентрацией 10 г л⁻¹, показывал невысокую величину среднего соотношения токов во включенном и выключенном состоянии $I_{on}/I_{off} = 250$. В то же время образцы, полученные как из раствора толуола, так и из хлорбензола с концентрацией С8-ВТВТ, равной 15 г л⁻¹, характеризовались наиболее высокими средними значениями соотношения токов I_{on}/I_{off} и низкими пороговыми напряжениями V_T : $I_{on}/I_{off} = 900$ и $V_T = 0.02$ В для образца, полученного из раствора толуола, и $I_{on}/I_{off} = 500$ и $V_T = -0.14$ В для образца, полученного из раствора хлорбензола. Толщина пленок составила ~40 и 50 нм соответственно. В целом наилучшие характеристики продемонстрировали образцы, полученные из раствора с соотношением концентраций С8-ВТВТ-С8 и полистирола 4 : 1 в толуоле при скорости движения лезвия 1 см с⁻¹,

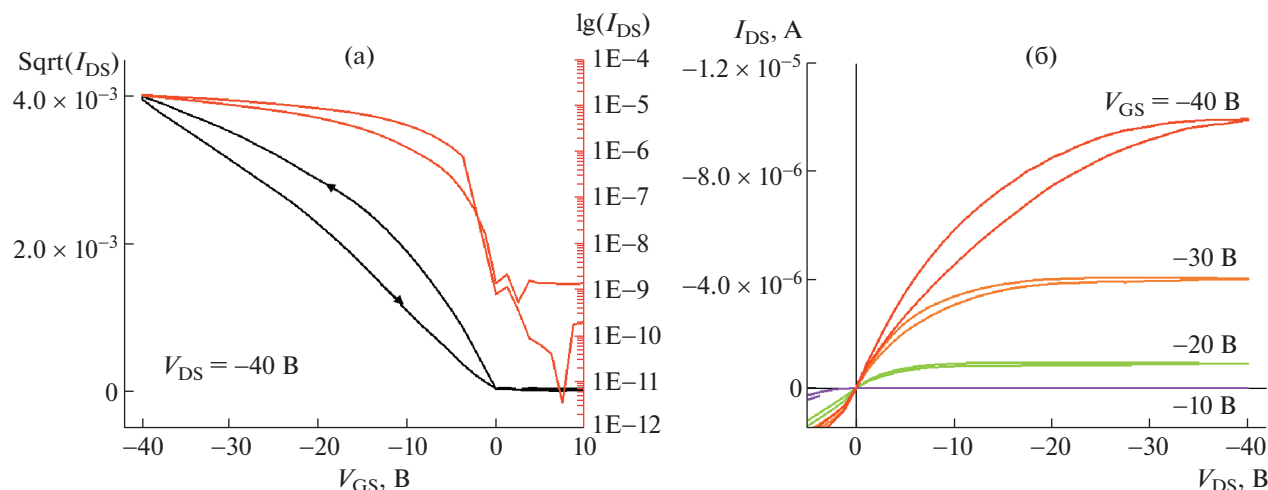


Рис. 2. Передаточные (а) и выходные (б) характеристики транзистора, измеренные в конфигурации ОТПТ.

высоте ножа 650 мкм и температуре раствора и подложки 85°C. Все дальнейшие измерения и расчеты относятся к образцам, полученным при вышеперечисленных условиях.

На оптическом микроизображении, полученном в скрещенных поляроидах (рис. 1б), можно наблюдать крупные кристаллические домены с линейными размерами порядка 200 мкм. На изображениях АСМ (рис. 1в,г) видно, что С8-ВТВТ-С8 образует лентоподобные кристаллы, растущие в разных направлениях. Полученные данные подтверждают, что при нанесении смеси полупроводника и полимерного диэлектрика методом дозирующего лезвия происходит фазовая сегрегация, при которой полупроводник выделяется в отдельный верхний слой, имеющий кристаллическую структуру.

Электрические свойства полученных транзисторов были изучены как в конфигурации ОТПТ с нижним затвором, в качестве которого выступал высокочистотный кремний, так и в конфигурации ОЭТ с электролитным затвором и платиновой проволокой. Типичные выходные и передаточные вольтамперные характеристики, измеренные в конфигурации ОТПТ, приведены на рис. 2а,б. Скорость сканирования в режиме ОПТ составляла 1 В с⁻¹. Линейность выходных характеристик в области низких напряжений указывает на малое контактное сопротивление. На передаточных характеристиках виден значительный гистерезис, что может быть связано с наличием ловушек носителей заряда на границе раздела фаз полистирол–С8-ВТВТ-С8. Электрические характеристики рассчитывали по выборке из 25 устройств: V_T варьировалось от -8 до 14 В, I_{on}/I_{off} от 3×10^4 до 1.5×10^8 . Средняя подвижность носителей заряда μ в насыщенном режиме составила 0.02 ± 0.01 см² (В с)⁻¹.

Характерные ВАХ, измеренные в конфигурации ОЭТ, приведены на рис. 3а,б. Благодаря низким значениям V_T (от -0.07 до 0.13 В) работа транзисторов была возможна в интервале напряжений от 0.2 до -0.5 В, при этом I_{on}/I_{off} варьировалось от 3×10^2 до 3×10^3 . Согласно [8], для органического транзистора с электролитным затвором высоким показателем I_{on}/I_{off} считается 1×10^3 . Все полученные устройства демонстрировали низкий гистерезис ВАХ (рис. 3), что говорит о низкой плотности зарядовых ловушек на границе раздела фаз полупроводник–электролит и стабильной работе устройства в электролите. Скорость сканирования в режиме ОЭТ составляла 5×10^{-2} В с⁻¹.

Ключевым параметром, характеризующим ОТПТ, является подвижность носителей заряда μ , рассчитываемая из уравнения Шокли (1). Для электролитных транзисторов расчет подвижности осложняется тем, что емкость конденсатора, образованного двумя ДЭС, пропорциональна ионной силе электролита, и, как правило, неизвестна. Поэтому в различных публикациях для сравнения ОЭТ используют не μ , а передаточную проводимость $g_m = \partial I_{DS} / \partial V_{GS}$. Величина g_m зависит от соотношения W/L , которое может изменяться в широких пределах (согласно различным источникам от 0.1 [12] до 2000 [11] в зависимости от механизма работы ОЭТ), поэтому более универсальной характеристикой является удельная передаточная проводимость $g_{mS} = g_m / \left(\frac{W}{L}\right) \times V_{DS}$; согласно (1), $g_{mS} = \mu C_{eff}$. Величина g_{mS} не зависит от соотношения W/L и V_{DS} , благодаря чему можно сравнивать показатели работы устройств, приведенные в разных публикациях.

Наиболее высокое значение g_{mS} на момент написания данной статьи приведено в работе [11],

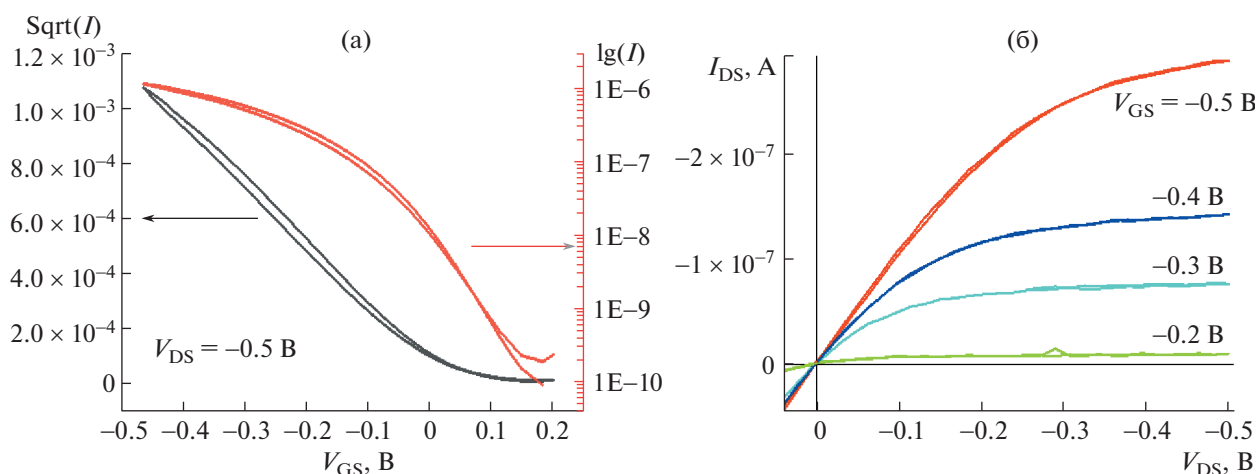


Рис. 3. Передаточные (а) и выходные (б) характеристики транзистора, измеренные в конфигурации ОЭТ.

где также описан ОЭТ на основе С8-ВТВТ-С8. Оно достигает 0.66 мкСм В^{-1} для лучшего образца и 0.11 мкСм В^{-1} как среднее для выборки из 10 образцов при измерении в линейном режиме, согласно данным, приведенным в дополнительных материалах к работе [11]. В нашей работе для выборки из 15 образцов среднее значение линейной g_{mS} составило 0.2 мкСм В^{-1} , а для лучшего образца — 0.44 мкСм В^{-1} . Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности и воспроизводимости измеренных электрических характеристик ОЭТ на основе микросегрегированных смесей С8-ВТВТ-С8 и полистирола.

Изготовленные ОЭТ в среднем обладают параметрами электрических характеристик, значения которых превышают ранее опубликованные для данных материалов, а предложенный подход представляет собой простой и масштабируемый способ получения высокоэффективных стабильно работающих ОЭТ с высокой воспроизводимостью электрических свойств. В перспективе введение функциональных групп в структуру полупроводникового слоя реакционноспособные центры для закрепления на нем биорецепторного слоя. Разработанный подход может быть применен для производства биосенсоров на основе ОЭТ при помощи печатных методов, что позволит значительно снизить себестоимость таких устройств.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа в части ОТПТ выполнена в рамках Госзадания (тема № 0071-2019-0003), а в части ОЭТ — при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30028).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Picca R.A., Manoli K., Macchia E., Sarcina L., Di Franco C., Cioffi N., Blasi D., Österbacka R., Torricelli F., Scamarcio G., Torsi L. // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 30.1904513. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904513>
2. Berto M., Diacci C., D'Agata R., Pinti M., Bianchini E., Di Lauro M., Casalini S., Cossarizza A., Berggren M., Simon D., Spoto G., Biscarini F., Bortolotti C.A. // *Adv. Biosyst.* 2018. V. 2. № 2. 1700072. <https://doi.org/10.1002/adbi.201700072>
3. Palazzo G., De Tullio D., Magliulo M., Mallardi A., Intranuovo F., Mulla M.Y., Favia P., Vikholm-Lundin I., Torsi L. // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. № 5. P. 911–916. <https://doi.org/10.1002/adma.201403541>
4. Pappa A.M., Ohayon D., Giovannitti A., Maria I.P., Savva A., Uguz I., Rivnay J., McCulloch I., Owens R.M., Inal S. // *Sci. Adv.* 2018. V. 4. № 6. eaat0911. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0911>
5. Seshadri P., Manoli K., Schneiderhan-Marra N., Anthes U., Wierchowicz P., Bonrad K., Di Franco C., Torsi L. // *Biosens. Bioelectron.* 2018. V. 104. P. 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.12.041>
6. Shaposhnik P.A., Zapunidi S.A., Shestakov M.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 12. 1483–1506. <https://doi.org/10.1070/RCR4973>
7. Minemawari H., Yamada T., Matsui H., Tsutsumi J., Haas S., Chiba R., Kumai R., Hasegawa T. // *Nature.* 2011. V. 475. № 7356. P. 364–367. <https://doi.org/10.1038/nature10313>
8. Zhang Q., Leonardi F., Casalini S., Temiño I., Mas-Torrent M. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. 39623. <https://doi.org/10.1038/srep39623>
9. Haase K., Teixeira da Rocha C., Hauenstein C., Zheng Y., Hamsch M., Mannsfeld S.C.B. // *Adv. Electron. Mater.* 2018. V. 4. № 8. 1800076. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800076>

10. *Søndergaard R.R., Hösel M., Krebs F.C.* // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2013. V. 51. № 1. P. 16–34. <https://doi.org/10.1002/polb.23192>
11. *Di Lauro M., Berto M., Giordani M., Benaglia S., Schweicher G., Vuillaume D., Bortolotti C.A., Geerts Y.H., Biscarini F.* // *Adv. Electron. Mater.* 2017. V. 3. № 9. 1700159. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700159>
12. *Rivnay J., Leleux P., Sessolo M., Khodagholy D., Hervé T., Flocchi M., Malliaras G.G.* // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. № 48. P. 7010–7014. <https://doi.org/10.1002/adma.201303080>

A SIMPLE APPROACH FOR CREATION OF HIGHLY EFFICIENT ELECTROLYTE-GATED ORGANIC TRANSISTORS BY PHASE MICROSEGREGATION OF 2,7-DIOCTYL[1]BENZOTHIENO-[3,2-*b*]BENZOTHIOPHENE AND POLYSTYRENE MIXTURES

**P. A. Shaposhnik^{a,b}, D. A. Anisimov^a, A. A. Trul^a,
E. V. Agina^a, and Corresponding Member of the RAS S. A. Ponomarenko^{a,b,#}**

^a *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences, 117393 Moscow, Russian Federation*

^b *Lomonosov Moscow State University, Chemical Faculty, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: ponomarenko@ispm.ru*

Electrolyte-gated organic transistors (EGOT) are promising platform for biosensors. This article presents a simple and easily scalable approach to manufacture highly efficient stable EGOT with reproducible electrical characteristics, based on phase microsegregation in mixtures of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene organic semiconductor and polystyrene dielectric.

Keywords: electrolyte-gated organic transistors, organic semiconductor, 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene