

УДК 541.64:543.27.062

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ В СОСТАВЕ АТМОСФЕРЫ¹

© 2021 г. А. А. Труль^{a,*}, Е. В. Агина^a, С. А. Пономаренко^a

^a Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70, Россия

*e-mail: trul@ispm.ru

Поступила в редакцию 05.04.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 15.05.2021 г.

Обзор посвящен сопряженным олигомерам и полимерам, используемым в качестве функциональных материалов в газовых сенсорах на основе органических полевых транзисторов. Перечислены основные типы сенсоров для портативных газоанализаторов, дана характеристика их параметров, отмечены основные преимущества и недостатки. Представлены газовые сенсоры на основе полупроводниковых полимеров, олигомеров и малых молекул. Рассмотрены методы изготовления функциональных сенсорных слоев, способы повышения их чувствительности и селективности, описаны механизмы сенсорного отклика. Сделаны выводы о наиболее перспективных направлениях дальнейшего развития полимерных газовых сенсоров.

DOI: 10.31857/S2308113921050156

ВВЕДЕНИЕ

Важность количественного анализа и непрерывного мониторинга состава различных газовых смесей повышается с каждым годом благодаря развитию персональной медицины и росту требований к безопасности окружающей среды [1]. Проблема определения сверхмалых значений концентрации многих низкомолекулярных газов актуальна, в частности, для контроля качества воздуха в жилых зонах [2, 3], выявления маркеров ряда опасных легочных заболеваний [4, 5], порчи мясных и морепродуктов на ранних стадиях и т.д. [6, 7]. Наиболее чувствительные сенсоры для анализа многокомпонентных газовых смесей основаны на хемилюминесценции и поглощении света, позволяющих обнаружить присутствие компонентов в концентрации порядка единиц миллиардных долей (ppb) [8], однако их большие размеры, дороговизна и высокие требования к квалификации пользователей не дают возможности применять такое оборудование повсеместно. Поэтому задача по разработке простых в использовании, небольших и недорогих датчиков, обладающих высокой чувствительностью, является крайне актуальной. Настоящий обзор посвящен

анализу возможностей применения сопряженных олигомеров и полимеров в качестве активных материалов для газовых сенсоров различного назначения.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СЕНСОРОВ ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Обозначенным выше требованиям к газовым сенсорам удовлетворяют датчики с электрическим преобразованием сигнала, состоящие из чувствительного слоя и преобразователя. Чувствительный слой напрямую взаимодействует с газовой смесью, что приводит к изменению его физических свойств (проводимости, массы, работы выхода, диэлектрической константы), а преобразователь переводит изменение физических характеристик в изменение относительно легко измеряемых электрических параметров (сопротивления, емкости, индуктивности) (рис. 1а). В зависимости от типа преобразователя сигнала выделяют несколько классов датчиков: на основе кварцевых резонаторов, хеморезисторы, емкостные, индуктивные и датчики на основе полевых транзисторов (рис. 1б–1е).

Принцип работы датчиков на основе кварцевых резонаторов построен на смещении резо-

¹ Работа была подготовлена для публикации в тематическом выпуске “Полимеры и окружающая среда” (Серия С).

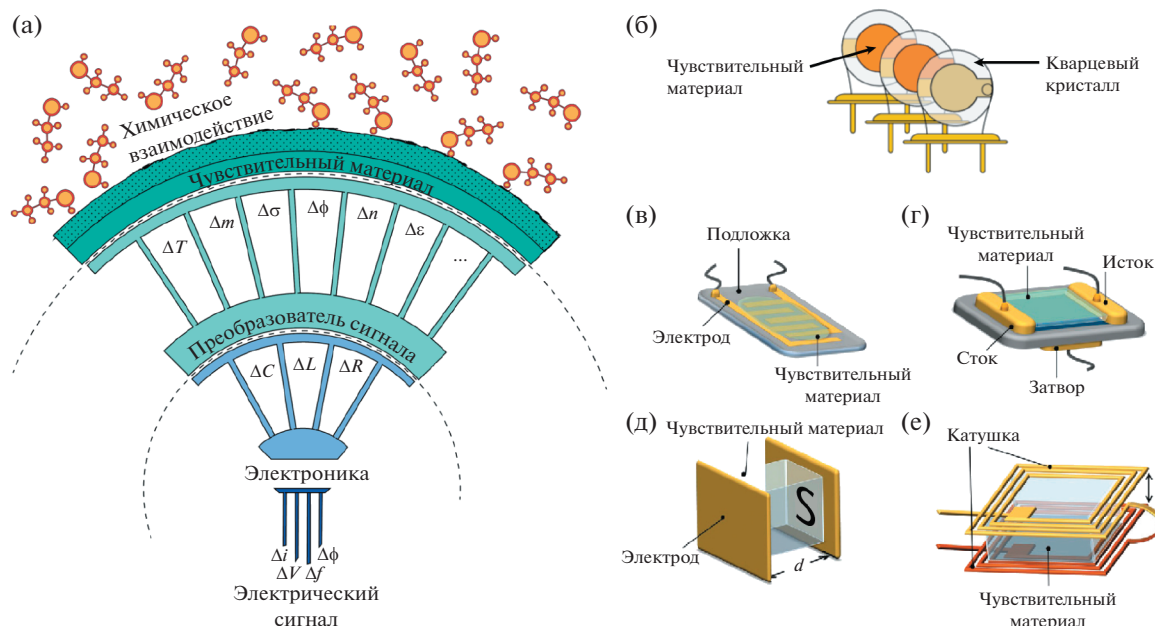


Рис. 1. Схематичное изображение принципа работы (а) и типов датчиков с электрическим преобразованием сигнала (б–е): б – датчики на кварцевых резонаторах, в – хеморезистор, г – полевой транзистор, д – емкостной, е – индуктивный [9, 10]. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии журнала.

нансной частоты кварцевого кристалла, покрытого чувствительным слоем, за счет изменения массы кристалла при взаимодействии с детектируемым соединением. Основным недостатком можно назвать низкую чувствительность: минимальные определяемые значения концентрации лежат в районе десятков миллионных долей [9–12]. Емкостные газовые сенсоры основаны на изменении емкости чувствительного слоя, помещенного между проводящими пластинами, образующими конденсатор. При использовании в таких сенсорах полимерных чувствительных слоев взаимодействие с целевыми газами может приводить к набуханию полимерной пленки и изменению площади или толщины слоя [13]. Эти датчики имеют хороший линейный отклик, в том числе в области низких значений концентрации газа, однако наилучшую чувствительность демонстрируют устройства с неорганическими чувствительными слоями [14], тогда как применение органических полимерных материалов обычно приводит к существенному увеличению рабочих концентраций сенсора [15]. Индуктивные датчики функционируют аналогично емкостным, изменяемым параметром является индуктивность. Такие датчики мало распространены, поскольку сложны в изготовлении, требующем многостадийных процессов травления [16], но их преимущество заключается в возможности подключения по беспроводной технологии.

В противоположность индуктивным, хеморезистивные датчики имеют простую configura-

цию и принцип работы: датчик состоит из одной или нескольких пар электродов, на которые нанесен чувствительный слой, изменяющий электрическое сопротивление при адсорбции или десорбции детектируемого газа. Основные недостатки хеморезисторов связаны с отсутствием селективности [17], высокой рабочей температурой ($\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$), особенно для неорганических чувствительных элементов [18], и недостаточной чувствительностью (обычно выше 1 млн^{-1}). Добавление третьего электрода в систему хеморезистора привело к созданию датчиков нового типа – на основе полевых транзисторов, что было впервые показано в 1975 году [19] и позволило преодолеть упомянутые выше недостатки. Полевые транзисторы имеют не один параметр отклика, а набор из нескольких, обеспечивающих регистрацию мультипараметрического отклика [20]. Детальное описание основных характеристик полевых транзисторов на основе органических материалов приведено в предыдущем обзоре [21]. Изменение напряжения на электроде “затвор” в полевых транзисторах позволяет модулировать отклик сенсора и существенно расширяет его рабочий диапазон [22]. В целом, полевой транзистор является гибкой настраиваемой платформой для анализа газовых смесей, а переход от неорганических соединений к органическим, в том числе полимерам и олигомерам в качестве материалов активного слоя, перспективен с точки зрения уменьшения конечной стоимости устройств за счет применения растворных технологий изго-

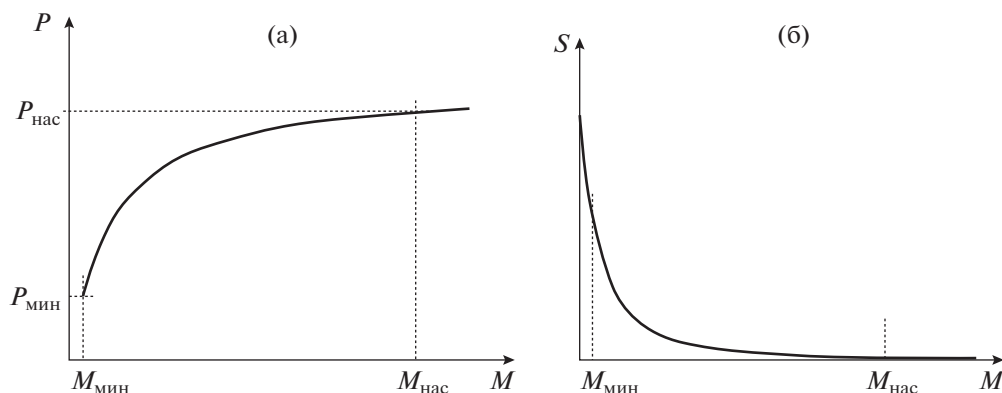


Рис. 2. Типичная кривая отклика сенсора (а) и зависимость чувствительности сенсора от концентрации определяемого соединения (б) [23].

товления, а также понижения рабочих значений температуры и, следовательно, уменьшения энергопотребления.

Любой сенсор, в том числе газовый, может быть полностью охарактеризован следующими параметрами: область функционирования, чувствительность, селективность, время отклика и восстановления, разрешение и предел детектирования (Limit of detection, LOD) [23]. Зависимость параметра отклика P от концентрации определяемого соединения M называется кривой сенсорного отклика (рис. 2а). Область корректного функционирования сенсора лежит в пределах концентраций от $M_{мин}$ до $M_{нас}$, где небольшое изменение концентрации влечет сильное изменение параметра отклика. При $M < M_{мин}$ сенсор нечувствителен к изменению концентрации определяемого газа, нижняя граница области функционирования называется пределом детектирования. При $M > M_{нас}$ сенсор переходит в область насыщения, где даже при больших изменениях концентрации детектируемого газа отклик изменяется незначительно. Наклон кривой отклика (производная параметра отклика по концентрации) определяет чувствительность сенсора в каждой точке кривой отклика (рис. 2б):

$$S = \frac{\partial P}{\partial M} \tag{1}$$

Селективность Sel характеризует чувствительность сенсора к одному соединению по отношению к другому и рассчитывается как отношение чувствительностей сенсора к этим двум соединениям. Если чувствительность к одному из соединений является преобладающей, то считается, что сенсор специфично взаимодействует с данным соединением и может быть использован для определения его концентрации в сложных смесях:

$$Sel_{i_i} = \frac{S_i}{S_i}, \quad (i \neq 1) \tag{2}$$

Время, необходимое сенсору для изменения уровня сигнала при изменении концентрации газа, называют временем отклика, а время, необходимое для возвращения отклика к нулевой отметке после понижения концентрации определяемого газа до нуля, — временем восстановления. Соотношение сигнал/шум при измерении отклика определяет разрешение сенсора (Res) и предел детектирования сенсора. Предел детектирования сенсора устанавливает минимально возможную концентрацию целевого газа, присутствие которой сенсор может почувствовать. Общепринято считать пределом детектирования концентрацию, при которой отклик сенсора в 3 раза превышает уровень шума. Разрешение сенсора (пределно возможное измеряемое изменение отклика сенсора при изменении концентрации газа) определяет минимальное изменение концентрации целевого газа, которое может быть найдено при использовании данного сенсора:

$$Res = \lim_{P \rightarrow P_{шум}} \frac{P}{S} = \frac{P_{шум}}{S}, \tag{3}$$

где $P_{шум}$ — уровень шума отклика.

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

Первые газовые сенсоры на основе полупроводниковых полимеров появились в начале 80-х годов XX века с использованием полипиррола для детектирования аммиака [24]. В дальнейшем эти работы развивались преимущественно на основе хеморезисторов, а применение полимеров вместо оксидов металлов позволило обеспечить датчикам комнатные значения рабочей температуры

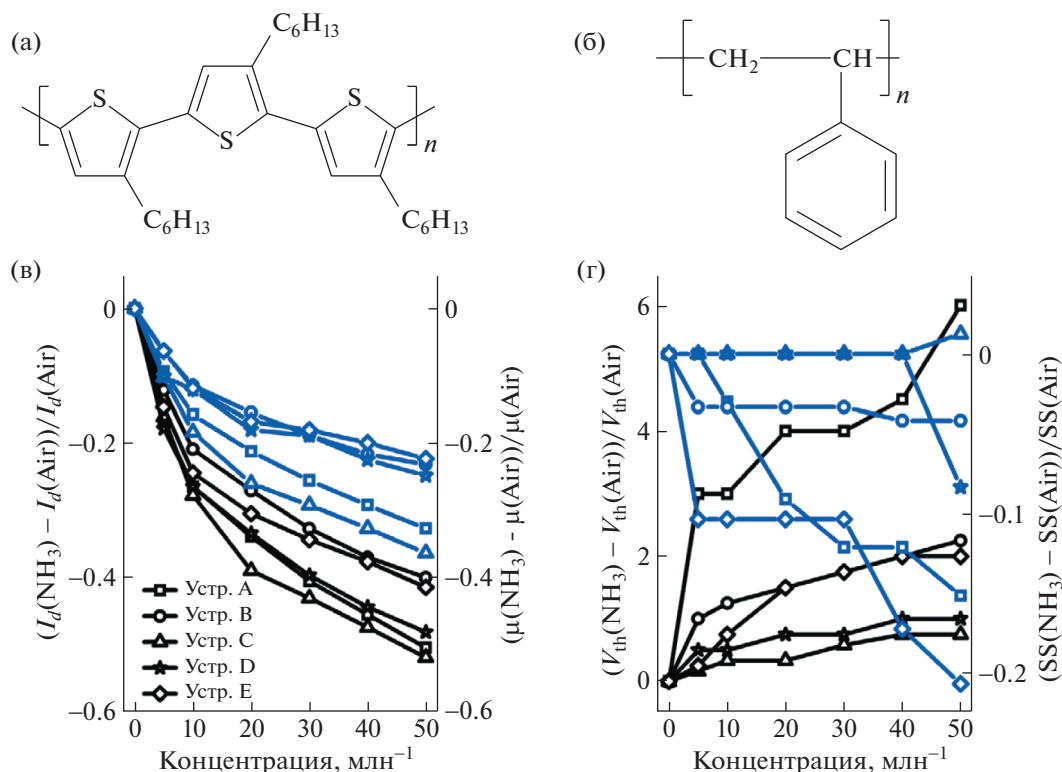


Рис. 3. Химическое строение ПГТ (а) и ПС (б), использованных в смеси в качестве полупроводникового слоя; в, г – зависимости тока стока и подвижности носителей заряда, порогового напряжения и предпорогового наклона органических полевых транзисторов от концентрации аммиака для устройств на основе ПГТ–ПС с разным соотношением между полимерами [26].

[10]. Переход к органическим полевым транзисторам вместо резистивных устройств, направленный на увеличение чувствительности сенсора к целевым газам, был продемонстрирован в работе [25] на примере таких транзисторов с активным слоем из поли-3-гексилтиофена (ПГТ), при этом чувствительность сенсора к аммиаку выросла более чем на два порядка по сравнению с резистивным сенсором на основе ПГТ. На текущий момент большое число работ посвящено высокочувствительным газовым сенсорам на основе полимерных органических полевых транзисторов, а также механизмам их сенсорного отклика [26–31]. Так, в работе [32] изучено влияние малых значений концентрации аммиака, являющегося донором электронов, на органические полевые транзисторы с полупроводниковым слоем на основе ПГТ. Обнаружено, что в присутствии аммиака подвижность носителей заряда падает, что объяснено уменьшением количества дырок при взаимодействии неподеленной электронной пары аммиака с ПГТ. Считается, что для сенсоров на основе органических полевых транзисторов, как и для неорганических хемосенсоров [33] в присутствии газов-восстановителей, подвижность носителей заряда уменьшается, тогда как газы-окислители увеличивают подвижность носителей

заряда. Важно отметить, что данное утверждение верно только для устройств *p*-типа, в то время как для устройств *n*-типа наблюдаются противоположные зависимости, поскольку носителями заряда в них выступают электроны [34].

В более поздней работе [26] описаны газовые сенсоры на основе органических полевых транзисторов из смесей ПС и ПГТ (рис. 3а, 3б), изготовленные методом вращающейся подложки из растворов с разным содержанием полимеров (в соотношении ПС : ПГТ = 0 : 1; 9 : 1; 4 : 1; 3 : 2 и 1 : 4 соответственно). Показано, что с увеличением концентрации ПГТ шероховатость формируемой пленки растет за счет увеличения латеральных размеров и высоты агрегатов ПГТ в пленке ПС.

Наилучшие электрические характеристики достигнуты при соотношении ПС : ПГТ = 4 : 1; подвижность носителей заряда и пороговое напряжение равны $0.03 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и -0.2 В соответственно. Соотношение между полимерами влияет на зависимость основных параметров органических полевых транзисторов, таких как подвижность носителей заряда, пороговое напряжение, ток стока и предпороговый наклон от концентрации аммиака в диапазоне $0\text{--}50 \text{ млн}^{-1}$: для всех устройств характерно уменьшение подвиж-

ности носителей заряда и тока стока органических полевых транзисторов, тогда как изменение предпорогового наклона и сдвиг порогового напряжения наблюдается не для всех устройств (рис. 3в, 3г).

Поскольку изменение предпорогового наклона и сдвиг порогового напряжения обычно связаны с увеличением количества ловушек носителей заряда, то предлагается следующий механизм взаимодействия органических полевых транзисторов с аммиаком. Аммиак диффундирует в полупроводник, взаимодействуя свободной электронной парой с дырками в слое ПГТ, что уменьшает концентрацию дырок, участвующих в транспорте заряда, и приводит к уменьшению подвижности носителей заряда и тока стока органических полевых транзисторов. Молекулы аммиака, достигшие границы раздела полупроводник/диэлектрик, играют роль иммобилизованных зарядов, понижающих предпороговый наклон и сдвигающих пороговое напряжение в отрицательную область. Для пленок с высоким содержанием ПГТ оба фактора оказывают влияние на измеряемые характеристики. При уменьшении концентрации ПГТ высота его агрегатов уменьшается, при этом на поверхности формируется единый слой полупроводника, что увеличивает площадь слоя, взаимодействующего с аммиаком. При этом ПС служит барьером, не позволяющим молекулам аммиака достичь границы раздела полупроводник/диэлектрик, поэтому сдвиг порогового напряжения и изменение предпорогового наклона не прослеживается. В результате, для органических полевых транзисторов с соотношением ПГТ : ПС = 1 : 4 характерна более высокая чувствительность к аммиаку. Устройства демонстрировали отклик на аммиак в концентрации 5–50 мл⁻¹ в течение 10 мин, а величина отклика слабо возрастала с увеличением концентрации, т.е. описанный сенсор работает в области насыщения, а его реальная чувствительность выше и позволяет детектировать значения концентрации менее 1 мл⁻¹. Сенсор имеет ограниченную селективность к другим полярным газам (сероводород, диоксид азота и диоксид серы), лежащую в диапазоне от 2.5 до 10.0, а его чувствительность сильно зависит от молекулярной массы изотактического ПС: ее увеличение с 1.3 до 280.0 кг/моль приводит к повышению чувствительности к аммиаку в 2 раза, а использование аморфного ПС с широким молекулярно-массовым распределением от 190 до 290 кг/моль уменьшает чувствительность в 3 раза. Вероятно, при использовании более высокомолекулярного изотактического ПС возможно образование более протяженных слоев ПГТ, чем при использовании низкомолекулярного или аморфного ПС.

Высокоэффективные сенсоры на органических полевых транзисторах на кремниевой подложке на основе поли[2,7-(3',6'-диоктилокси)-9,9'-спиробифлуорен-алт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-5',6'-диоктилокси-2',1',3'-бензотиадиа-зола)] (ПСФДТБТ) (рис. 4а), полученные методом погружения в раствор, с очень низким пределом детектирования в 1 млрд⁻¹ описаны в работе [27]. Подвижность носителей заряда и отношения токов включения и выключения для таких органических полевых транзисторов составила 10⁻³ см² В⁻¹с⁻¹ и 10⁴–10⁵ соответственно. Исследовано влияние толщины активного слоя на скорость сорбции и десорбции газа, определяющие времена отклика и восстановления. Обнаружено, что с уменьшением толщины слоя как скорость сорбции, так и десорбции возрастает, однако последняя растет быстрее. Авторы утверждают, что существует равновесная толщина, при которой скорость десорбции уже обеспечивает приемлемое время восстановления, а толщина слоя все еще велика и позволяет вместить достаточное количество молекул газа, не влияя на чувствительность органических полевых транзисторов. Для ПСФДТБТ эта толщина равна 20 нм, сенсоры продемонстрировали высокую чувствительность на сероводород в концентрации менее 1 мл⁻¹ с пределом детектирования в 1 млрд⁻¹. Следует отметить, что, судя по приведенным в дополнительных материалах к статье численным значениям отклика на 1 мл⁻¹ сероводорода и уровню разброса значений отклика на данную концентрацию, реальный предел детектирования составляет около 100–150 млрд⁻¹, а приведенный в статье отклик на 1 млрд⁻¹ (рис. 4б), скорее всего, получен для наилучшего образца. Сенсоры показали хорошую селективность: их чувствительность к другим газам, таким как аммиак, этанол, гексан, изопропанол, пары воды, толуол, ацетон и формальдегид, оказалась ниже как минимум на два порядка по сравнению с чувствительностью к сероводороду (рис. 4в). Времена отклика и восстановления сенсоров составили от 5 до 15 с и от 5 до 6 мин соответственно. К сожалению, все эксперименты в настоящей работе были проведены в инертной атмосфере азота, что делает неочевидным ответ на вопрос о возможности применения описанных сенсоров при нормальных условиях в воздушной атмосфере.

В работе [28] описан полимерный полупроводник на основе полидипирролопиррола-битиофена с третбутоксигруппами, способными отщепиться от молекулы при термической обработке с формированием групп –СООН (общая формула представлена на рис. 5). Выбор данного материала для активного слоя органических полевых транзисторов обусловлен тем, что производные дипирролопиррола-битиофена имеют высокие электрические характеристики, а карбоксильные

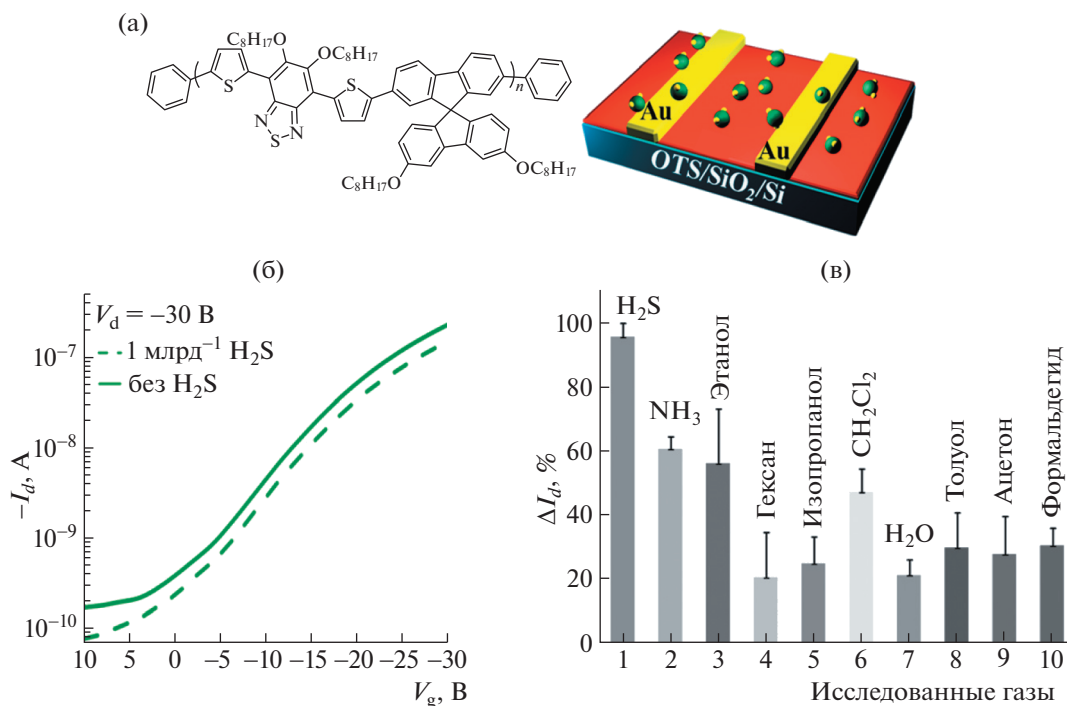


Рис. 4. а – Химическое строение полимерного полупроводника и архитектура сенсора на органическом полевом транзисторе; б – сдвиг передаточной характеристики органических полевых транзисторов при выдержке в атмосфере сероводорода с концентрацией 1 млрд^{-1} ; в – сравнение откликов органических полевых транзисторов на различные газообразные соединения. Концентрация сероводорода 1 млн^{-1} , аммиака 50 млн^{-1} , формальдегида 470 млн^{-1} , для остальных газов концентрация составляла не менее 10000 млн^{-1} [27].

группы в составе молекул должны увеличивать чувствительность к аминсодержащим соединениям, одновременно понижая растворимость. Полупроводниковые слои наносились растворными методами и отжигались при 240°C для получения на поверхности рецепторных карбоксильных групп, способных взаимодействовать с аммиаком. Сенсоры продемонстрировали мгновенный отклик на аммиак вплоть до концентрации в 10 млрд^{-1} при отсутствии селективности к аминсодержащему ряду веществ (селективность от 1.0 до 1.5), тогда как селективность к другим газообразным соединениям, таким как гексан, этилацетат и этанол, составила, как минимум, 10^3 . Главным недостатком описанного сенсора является его плохое восстановление при нормальных условиях, и необходимость отжига в вакууме для полного восстановления.

В работе [29] описано создание массивов сенсоров на гибких подложках с помощью методов, позволяющих покрывать активными слоями большие площади, например, таких как покрытие с использованием бруска (bar-coating) (рис. 6). Для того чтобы показать универсальность подхода, использованы полупроводники как *p*-типа – поли[[2,5-бис-(2-октилодецил)-2,3,5,6-тетрагидро-3,6-диоксопирроло[3,4-с]пиррол-1,4-диил]-алт-[[2,2'-(2,5-тиофен)бис-тиено(3,2-б) тиофен]-5,5'-диил]]

(DPPT-TT) (рис. 6а), так и *n*-типа – поли([*N,N'*-бис-(2-октилодецил)-нафталин-1,4,5,8-бис-(дикарбоксимид)-2,6-диил]-алт-5,5'-(2,2'-би-тиофен)) (P(NDI2OD-T2)); на основе этих полимеров сформированы слои толщиной от 1 до 10 нм. Показано, что даже в случае прозрачных тонких пленок, толщиной менее 2 нм, образуется кристаллическая иглоподобная полимерная сетка, способная эффективно осуществлять транспорт заряда, а подвижность носителей заряда для органических полевых транзисторов варьировалась от 0.14 до $1.8 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1}\text{с}^{-1}$ в зависимости от толщины слоя и выбранного полимера. Газовые сенсоры на органических полевых транзисторах, изготовленные на полиэтиленнафталате с нижним “затвором” и верхними электродами “исток” и “сток” (рис. 6в), показали чувствительность к малым значениям концентрации аммиака (менее 10 млн^{-1}) и высоким значениям концентрации этанола и этилена (1000 млн^{-1}). Устройства с самыми тонкими слоями продемонстрировали наибольшую чувствительность при наихудшем восстановлении, что, по-видимому, обусловлено сильным влиянием деградации свойств органических полевых транзисторов под действием приложенного напряжения (bias-stress). Относительно тонкие (10 нм) устройства имели хороший воспроизводимый отклик на аммиак (рис. 6г) с пределом де-

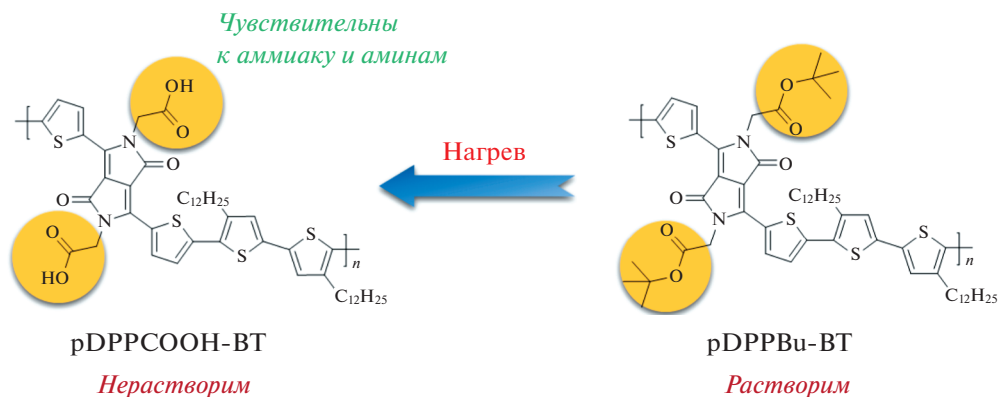


Рис. 5. Образование рецепторных карбоксильных групп из термолabileльных третбутоксигрупп для полупроводникового материала на основе полидипирролопиррола-бифтиофена [28].

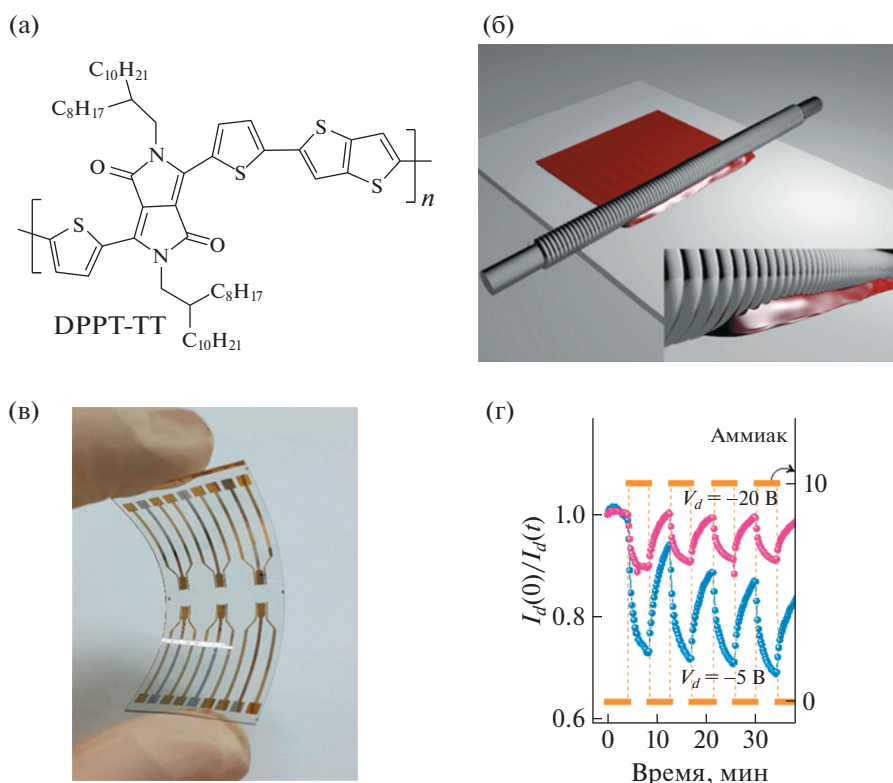


Рис. 6. а – Химическое строение полимерного полупроводника; б – схематичное изображение метода покрытия с использованием бруска (bar-coating); в – фотография гибкого газового сенсора; г – динамический отклик сенсора на 10 млн^{-1} аммиака [29].

тектирования менее 1 млн^{-1} и отличным восстановлением, что вместе с недорогим методом производства открывает возможность практического применения таких устройств.

Следует отметить, что чувствительность и предел детектирования полимерных органических полевых транзисторов могут быть сильно улучшены при использовании активных слоев с нанопорами, увеличивающими поверхность взаимодей-

ствия между полупроводником и целевыми газами [35].

Одним из основных преимуществ органической электроники является возможность создавать устройства с низкой себестоимостью при помощи недорогих печатных технологий. В последние годы печатные технологии создания органических полевых транзисторов бурно развиваются, а достижения, связанные с изготовлением

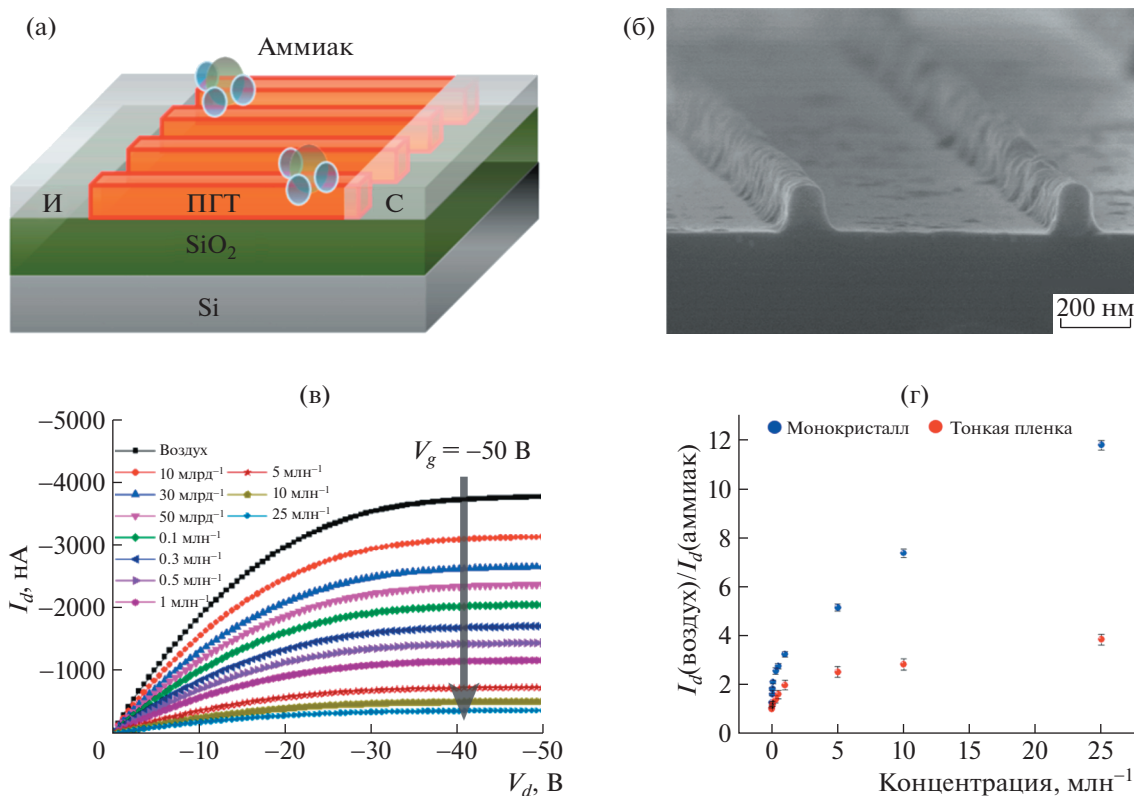


Рис. 7. Архитектура органических полевых транзисторов (а) и изображение монокристаллических нановолокон ПГТ по данным сканирующей электронной микроскопии (б). Выходные характеристики органических полевых транзисторов при различных значениях концентрации аммиака (стрелкой на графике отмечено увеличение концентрации газа) (в) и кривая сенсорного отклика органических полевых транзисторов на основе нановолокон (верхняя кривая) и тонких пленок (нижняя) (г) [30].

высокоэффективных транзисторов, в том числе с короткой длиной каналов (менее 10 мкм) и низким рабочим напряжением, подробно рассмотрены в работах [36, 37]. В заключение [37] авторы отмечают, что органические полевые транзисторы, напечатанные с высоким разрешением и обладающие низким рабочим напряжением, могут найти применение в качестве высокоэффективных сенсоров, однако на момент написания настоящего обзора публикации по печатным газовым сенсорам в литературе единичны.

Так, в работе [30] представлены сенсоры на аммиак на основе монокристаллических нановолокон ПГТ, изготовленных печатным методом формования с помощью жидкостного моста (Liquid-bridge-mediated transfer moulding printing), детально описанном в работе [38]. Архитектура устройства и СЭМ-изображения полупроводниковых кристаллов ПГТ приведены на рис. 7а, 7б. Подвижность носителей заряда в органических полевых транзисторах составила $\sim 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а их выходные характеристики сильно зависели от концентрации аммиака в диапазоне от 10 млрд⁻¹ до 25 млн⁻¹ — ток органических полевых транзи-

сторов уменьшался с ростом концентрации аммиака (рис. 7в). Соответствующие кривые отклика (рис. 7г) подтверждают высокую чувствительность органических полевых транзисторов к присутствию аммиака в воздушной атмосфере во всем исследованном диапазоне с пределом детектирования в 8 млрд⁻¹, при этом отклик является полностью обратимым, а сенсоры остаются стабильными вплоть до относительной влажности воздуха 100%; это свидетельствует о возможности многократного использования таких сенсорных устройств в реальных условиях. Авторы объясняют высокую чувствительность большой площадью поверхности нановолокон ПГТ, сравнивая свои устройства с органическими полевыми транзисторами на основе тонких пленок ПГТ, полученных методом вращающейся подложки и показавших в 3 раза худшую чувствительность к аммиаку.

В работе [31] синтезированы новые полимеры — поли[(3,6-бис-(тиофен-2-ил)-2,5-бис-(7-децилнонадецил)-2,5-дигидропирроло[3,4-с]пиррол-1,4-дионселенофенол[3,2-б]тиофен-2,5-диил)] (**29DPP-SePh**) и поли[(3,6-бис-(тиофен-2-ил)-2,5-бис-(6-(дидодецил(метил)силил)гексил)-2,5-дигидропирро-

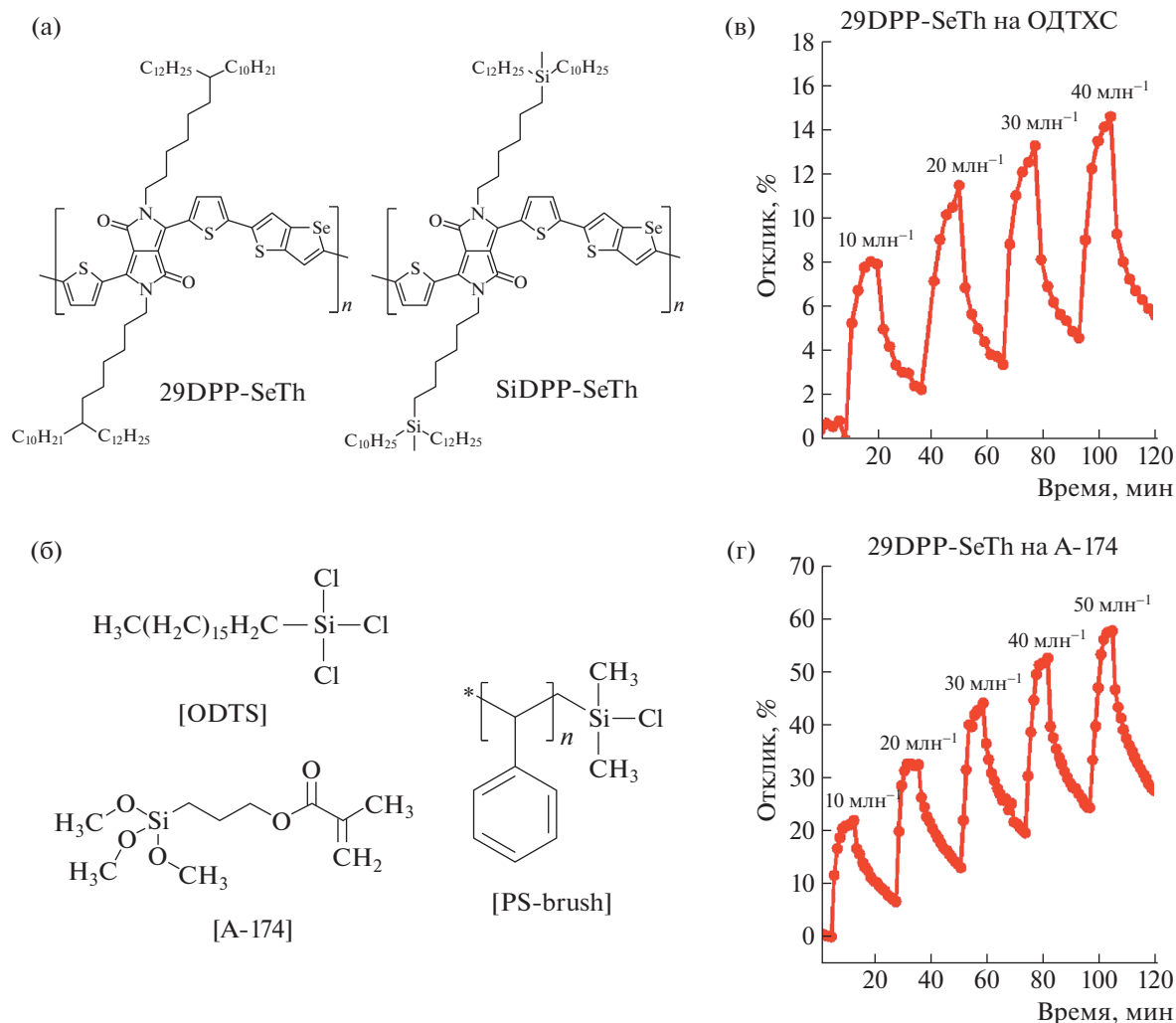


Рис. 8. Химическое строение полимерных полупроводников (а) и материалов для интерфейсных слоев (б). Кривые динамического отклика органических полевых транзисторов на основе 29DPP-SeTh, изготовленных на подложках, модифицированных ОДТХС (в) и А-174 (г) [31].

ло[3,4-с]пиррол-1,4-дион-селенофен[3,2-б]тиофен-2,5-диил) (**SiDPP-SeTh**) (рис. 8а), на их основе методами электрогидродинамической печати и вращающейся подложки были получены органические полевые транзисторы. Морфология, структура и, как следствие, электрические характеристики органических полевых транзисторов не зависели от метода нанесения слоя, а подвижность носителей заряда составила 2–3 см² В⁻¹с⁻¹ при пороговом напряжении около 0 В. Архитектуру органических полевых транзисторов оптимизировали при помощи интерфейсных слоев из 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана (**A-174**), октадецилтрихлорсилана (**ОДТХС**) (рис. 8б) или полимерных щеток на основе ПС. Кривые динамического отклика (рис. 8в, 8г) демонстрируют, что органические полевые транзисторы являются чувствительными к аммиаку в концентрации в диапазоне от 10 до 50 млн⁻¹ со временем отклика

~5 мин и 75%-м восстановлением сенсора в течение 10 мин. Увеличение отклика при модификации поверхности А-174, по-видимому, связано с присутствием метакрилатного фрагмента, увеличивающего абсорбцию газа по границе раздела полупроводник/диэлектрик, где происходит транспорт заряда. Авторы не обсуждают предел детектирования устройств, однако из величин отклика и типичного шума можно оценить, что он составляет 4 и 1 млн⁻¹ для устройств с интерфейсными слоями ОДТХС и А-174 соответственно. Такие значения предела детектирования не считаются рекордными для сенсорных устройств на основе полимерных органических полевых транзисторов, но подходят для мониторинга превышения предельной допустимой концентрации аммиака в рабочей зоне.

Ряд исследований посвящен влиянию интерфейсных и(или) диэлектрических полимерных

слоев органических полевых транзисторов на их сенсорные свойства — чувствительность, времена отклика и восстановления. Так, в работе [39] описаны органические полевые транзисторы на основе пентацена с диэлектрическими слоями на основе полистирола, поливинилфенола, поливинилового спирта и ПММА. Показано, что наиболее сильный отклик на аммиак, а также полное восстановление демонстрируют органические полевые транзисторы на основе наименее полярного диэлектрика — полистирола. Схожий эффект описан в работе [40], где исследовали сенсорные свойства органических полевых транзисторов на основе фталоцианина меди с композитным диэлектриком, один слой которого состоял из ПММА, а второй — из ПС, поливинилфенола или ПММА. Показано, что использование ПС увеличивает чувствительность к диоксиду азота, а также уменьшает времена отклика и восстановления сенсора. Рекордное быстрое действие продемонстрировало устройство с композитным диэлектриком на основе поливинилфенола—ПММА, чьи времена отклика и восстановления для ряда значений концентрации оказались на 40–50% ниже, чем при использовании полистирола, однако чувствительность к целевому аналиту также была ниже на 25–30%. Увеличение стабильности нулевого сигнала отмечено и для органических полевых транзисторов на основе смесей 5,11-*бис*-(триэтилсилилэтинил)антрадитиофена и ПММА [41]. При этом с увеличением массового содержания ПММА стабильность нулевого сигнала устройства увеличивалась, а величина отклика, как и времена отклика и восстановления, ухудшались, поэтому для реального применения таких систем требуется поиск компромисса между стабильностью и величиной отклика.

В работе [42] описан аналого-цифровой преобразователь на основе органических полевых транзисторов из поли{3,6-дифенил-2-ил-2,5-*бис*-(2-децил-тетрадецил)пирроло[3,4-*с*]пиррол-1,4-дион-альг-тиениленвинил-лен-2,5-ил}а (PDVT-10) и рецепторного слоя металлопорфирина. Такие органические полевые транзисторы были ранее опубликованы в работе [43], они обладали высокой чувствительностью к NO₂ с пределом детектирования в 8 млрд⁻¹ в атмосфере азота. Показано, что изготовленный аналого-цифровой преобразователь способен выдавать 5-битовый сигнал, каждый бит которого соответствует превышению определенной концентрации NO₂ — 25, 100, 250, 500 и 1000 млрд⁻¹. Устройство может быть использовано в качестве индикатора текущего диапазона концентрации NO₂ в атмосфере азота. Авторы подчеркивают, что разрешение сенсора (количество битов) может легко меняться путем изменения количества подаваемых на затвор “ступенек” напряжения. Еще в одной работе этой группы

[44] описаны органические полевые транзисторы на основе PDVT-10, модифицированные другим рецептором — *трис*-(кето-гидразоном), что позволило получить сенсоры с высокой чувствительностью к H₂S с пределом детектирования в 1 млрд⁻¹ и временем отклика и восстановления порядка нескольких минут (для увеличения скорости восстановления использовалось нагревание до 55°C). К сожалению, ни в одной из указанных статей не приведены данные измерений органических полевых транзисторов на основе PDVT-10 в воздушной атмосфере, что не позволяет сделать выводы о возможности применения таких сенсоров в реальных приложениях.

Таким образом, полимерные материалы в качестве функциональных (как полупроводниковых, так и диэлектрических/интерфейсных) слоев в составе органических полевых транзисторов позволяют создавать на их основе высокочувствительные, недорогие и способные работать при комнатной температуре газовые сенсоры. К сожалению, большая часть доступных в литературе данных посвящена сенсорным свойствам органических полевых транзисторов на аммиак, а данные по другим токсичным газам практически не приведены. Также в настоящий момент не представлены полностью печатные полимерные органические полевые транзисторы, которые могут быть высоко востребованы, благодаря резкому снижению стоимости устройств при использовании печатных технологий.

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ И МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

Активное развитие данной области началось в 2010 году. Авторы работы [45] представили монослойный органический полевой транзистор на основе квинкетиофенхлорсилана, изготовленный методом самоорганизации из раствора для детектирования оксида азота(II) (рис. 9б). Важность использования монослойного полупроводника связана с тем, что транспорт заряда в органических полевых транзисторах в основном происходит в первом—втором молекулярных слоях полупроводника на границе раздела полупроводник/диэлектрик, поэтому чем тоньше слой полупроводника, тем большее влияние детектируемый газ оказывает на свойства органических полевых транзисторов [46] (рис. 9а). Описанные монослойные органические полевые транзисторы продемонстрировали очень низкий отклик на оксид азота, однако для транзистора, поверхность которого была модифицирована рецепторным слоем на основе порфирина железа, был достигнут предел детектирования, равный 50 млрд⁻¹ (рис. 9в). В качестве параметра отклика использовался сдвиг порогового напряжения за опреде-

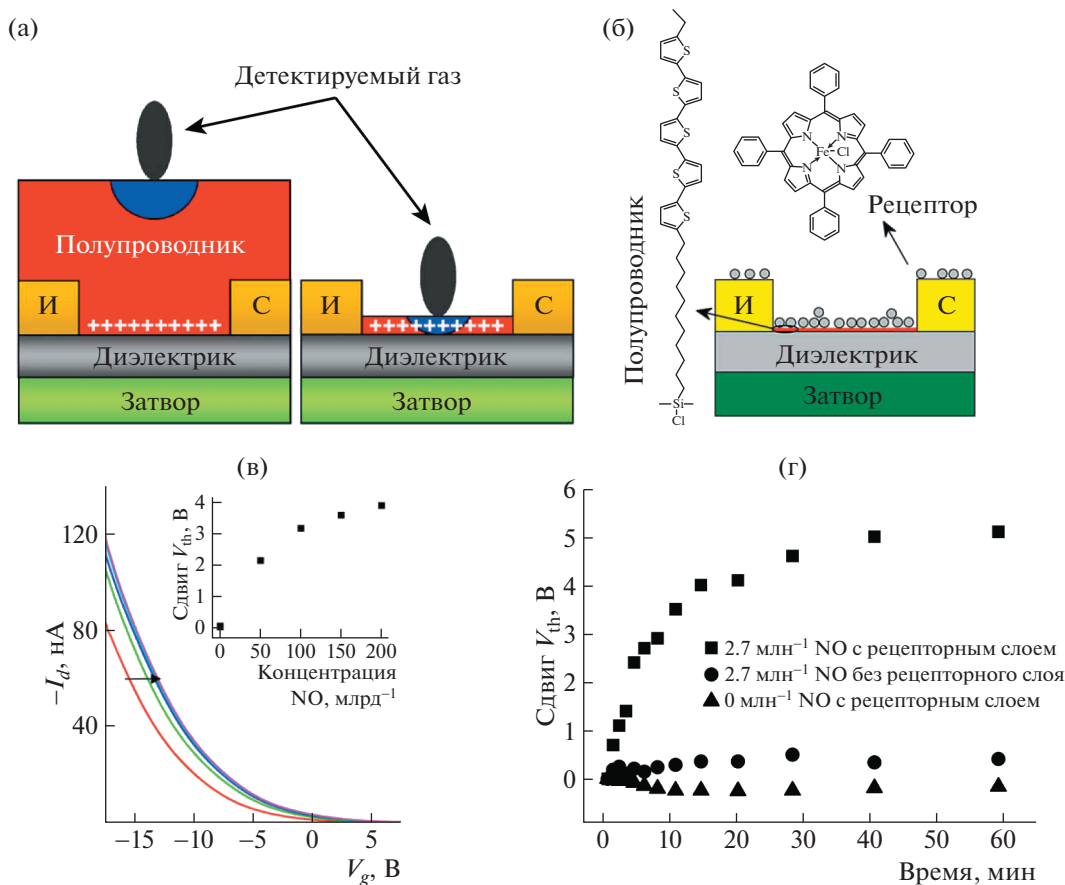


Рис. 9. Схематическая иллюстрация различий между тонкопленочным и монослойным органическим полевым транзистором с точки зрения формирования высокочувствительных сенсоров (а) и сенсора на органическом полевом транзисторе (б). Сдвиг передаточных характеристик органических полевых транзисторов при их выдержке в атмосфере оксида азота (на вставке представлена кривая отклика для данного устройства) (в), влияние рецепторного слоя на величину отклика органических полевых транзисторов (г) [45].

ленный отрезок времени, типичная кривая отклика показана на рис. 9г.

Экспериментальное подтверждение необходимости применения монослойного органического полевого транзистора для создания газового сенсора, способного детектировать сверхнизкие значения концентрации газов, приведено в работе [47], где использованы органические полевые транзисторы на основе производных квинктиофена (рис. 10а) в качестве сенсора на меламина. Органические полевые транзисторы помещали в герметичную камеру из полидиметилсилоксана (рис. 10б), а параметром отклика выступало относительное изменение тока стока. Показано, что в отличие от органических полевых транзисторов с “толстым” слоем полупроводника (50 нм), имевшего предел детектирования в 10 млн^{-1} , аналогичные монослойные устройства реагировали на 10 млрд^{-1} меламина, что является одним из лучших результатов на сегодняшний день (рис. 10в). Вид кривой динамического отклика указывает на один из недостатков сенсоров на основе органи-

ческих полевых транзисторов — плохое восстановление сенсора к первоначальному нулевому сигналу (току в отсутствии целевого газа). Неполное восстановление сенсора приводит к дрейфу нулевого сигнала, при котором рост параметра отклика при каждом следующем цикле детектирования газа начинается не от нуля, что затрудняет практическое применение, так как требует постоянной перекалибровки сенсора.

В целом, низкие пределы детектирования обусловлены использованием именно архитектуры монослойных органических полевых транзисторов, воспроизводятся для разных полупроводниковых материалов. Так, в работе [48] были исследованы органические полевые транзисторы на основе 2,9-дидецилдинафто[2,3-б:2',3'-f]тиено[3,2-в]тиофена (DNTT) (рис. 11а) с применением двухпроходной методики сдвига раствора (solution-shearing). Получены полупроводниковые монокристаллы различной толщины с подвижностью носителей заряда в диапазоне $0.3\text{--}12.0 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1}\text{с}^{-1}$ (рис. 11в). Изготовленные монослойные устрой-

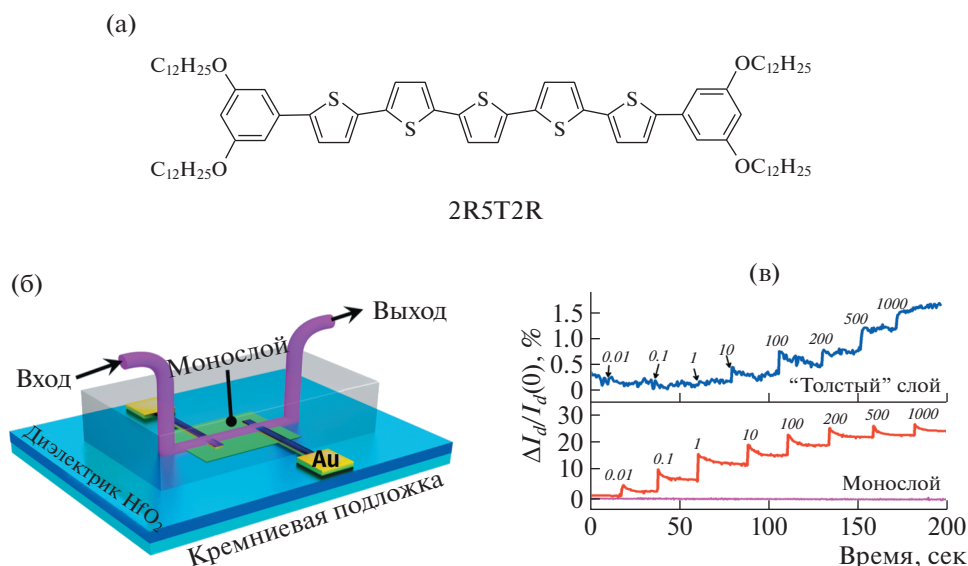


Рис. 10. Химическое строение полупроводника (а), схематичное изображение органических полевых транзисторов и эксперимента по измерению сенсорных свойств (б), динамический отклик органических полевых транзисторов с “толстым” и монослойным полупроводником (числа рядом с пиками на кривых соответствуют значению концентрации газа в млн^{-1}) (в) [47].

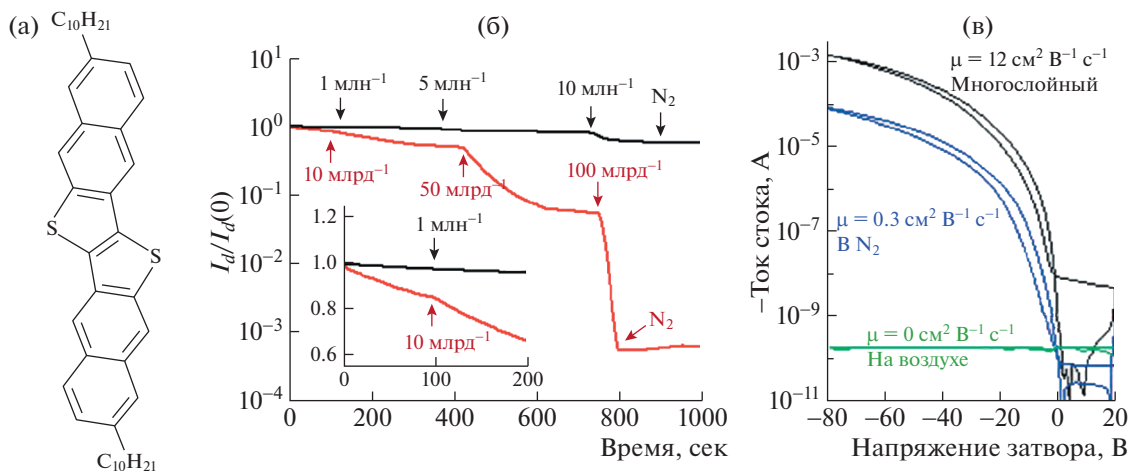


Рис. 11. Химическое строение полупроводника (а), зависимость отклика органических полевых транзисторов на основе DNТТ с “толстым” (верхняя кривая) и монослойным (нижняя) полупроводником на аммиак (б). Передаточные характеристики органических полевых транзисторов (соответствующие надписи рядом с кривыми указывают на значения подвижности носителей заряда, а также на условия, при которых кривые были получены) (в) [48].

ства имели высокую чувствительность к аммиаку с пределом детектирования в 10 млрд^{-1} , в то время как “толстые” устройства демонстрировали слабый отклик даже на 5 млн^{-1} аммиака (рис. 11б). Два существенных недостатка описанных сенсоров – это дрейф нулевого сигнала и неработоспособность в воздушной атмосфере из-за полной деградации электрических свойств органических полевых транзисторов на воздухе.

Интересный подход к дальнейшему увеличению чувствительности сенсоров на основе орга-

нических полевых транзисторов описан в работе [35], где авторы использовали пористые слои полупроводника для увеличения эффективной площади взаимодействия полупроводникового слоя с определяемыми газами. Пористый слой полупроводника формировали на пористом шаблоне на основе поливинилфенола и 4,4’-(гексафторизопропилиден)дифталевого ангидрида (ГДА) с контролируемым диаметром пор от 50 до 700 нм, используя два полупроводниковых материала – поли(дикетопирроло-пирролтиофен-тиено [3,

2,6-тиофен-тиофен) (**DPP2T-TT**) и октильное производное ВТВТ или С8-ВТВТ. Слой наносили методом вращающейся подложки или покрытия с применением мениска (*meniscus-guided coating*), схематичное изображение сенсора приведено на рис. 12а. Подвижность носителей заряда в органических полевых транзисторах составила около $0.3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, причем поры в полупроводниковом слое практически не влияли на электрические свойства (рис. 12б). Устройства продемонстрировали большую чувствительность к аммиаку с устойчивым пределом детектирования в 1 млрд^{-1} , при этом времена отклика и восстановления лежали в диапазоне 20–30 секунд (рис. 12в). Сенсор полностью восстанавливался, а дрейфа нулевого сигнала не наблюдалось. Авторы объясняют это, во-первых, увеличением площади взаимодействия полупроводникового слоя с определяемым газом за счет пористой структуры, а во-вторых, ориентацией π -орбиталей полупроводниковых молекул по направлению от стенки поры (подтверждено методами рентгеновской дифракции), что облегчает и ускоряет взаимодействие с переносом заряда между аммиаком и полупроводником (рис. 12г). Предложенный механизм работы был подтвержден на примере сенсоров с различным диаметром пор (рис. 12д). Обнаружено, что отклик линейно зависит от относительной площади пор. Также показана возможность создания сенсоров с неплохой селективностью между аммиаком и органическими растворителями методом печати на гибких подложках. Отклик сенсора слабо зависел от радиуса кривизны подложки вплоть до радиусов кривизны, равных 2 мм (рис. 12е), что открывает широкое практическое применение подобных устройств.

Помимо дрейфа нулевого сигнала сенсоры на основе органических полевых транзисторов имеют еще два существенных недостатка. Один из них, это ограниченная селективность, т.е. такой транзистор является чувствительным сразу к нескольким газам, что затрудняет их распознавание в сложных смесях. Для увеличения селективности сенсоров существуют два подхода. Первый частично представлен в работе [49] и состоит в нанесении дополнительных рецепторных слоев поверх полупроводникового слоя для модуляции отклика сенсора с последующим использованием и обработкой сигнала от большого массива таких сенсоров. Данный подход, невзирая на ограниченную селективность каждого отдельного сенсора, позволяет по совокупности откликов достоверно определить состав газовой смеси. Массив может состоять в том числе из органических полевых транзисторов с различными полупроводниковыми слоями [50, 51]. Следует отметить, что пределы детектирования таких массивов пока велики и лежат в диапазоне $10\text{--}100 \text{ млн}^{-1}$, поэтому массивы не подходят для ряда приложений без

существенного улучшения их чувствительности. Повышение чувствительности сенсоров органических полевых транзисторов к тому или иному классу газов также может быть реализовано за счет добавления в их архитектуру рецепторного слоя, например, в виде интерфейсного слоя между полупроводником и диэлектриком [52]. Второй подход удобен, когда необходимо достичь высокой селективности для ограниченного небольшого числа детектируемых соединений. Он состоит в использовании мультипараметричности органических полевых транзисторов как устройств, все параметры которых в теории могут меняться под воздействием детектируемых соединений [53].

Другим недостатком сенсоров на основе органических полевых транзисторов является сильная зависимость их электрических характеристик от влажности воздуха, обычно приводящая к существенным ограничениям на реальное применение таких сенсоров даже при их высокой чувствительности. Для устранения данного недостатка можно использовать интерфейсные слои. Так, в работе [54] показано, что для органических полевых транзисторов без интерфейсного слоя подвижность носителей заряда изменялась на 10–20% при увеличении относительной влажности от 8 до 40%, а для органических полевых транзисторов с интерфейсным слоем на основе (тридекафтор-1,1,2,2-тетрагидрооктил)триметоксисилана изменение подвижности в тех же условиях не превышало 1–2%. В ряде работ такой подход применяют для создания сенсоров измерения влажности воздуха. Так, описаны сенсоры на основе органических полевых транзисторов с полупроводниковым слоем из пентацена, показавшие высокую чувствительность к влаге воздуха с линейной зависимостью от относительной влажности [55]. К сожалению, пентацен легко окисляется на воздухе, и свойства сенсора изменяются при хранении.

Подходы к устранению типичных недостатков газовых сенсоров органических полевых транзисторов представлены в работах [56–58], где описаны монослойные транзисторы на основе силоксановых димеров [1]бензотиено[3,2-б] [1]бензотиофена, полученные методами Ленгмюра–Шеффера и вращающейся подложки. Для данного метода скорость падения тока от времени, обусловленная эффектом приложенного напряжения (*bias-stress effect*), резко и пропорционально концентрации увеличивалась при добавлении в атмосферу следового количества аммиака в диапазоне $0.4\text{--}1.0 \text{ млн}^{-1}$ (рис. 13а). При переходе обратно к чистому воздуху скорость падения тока возвращалась к первоначальной, а после снятия напряжения с электродов электрические характеристики органических полевых транзисторов восстанавливались к исходным, как максимум за

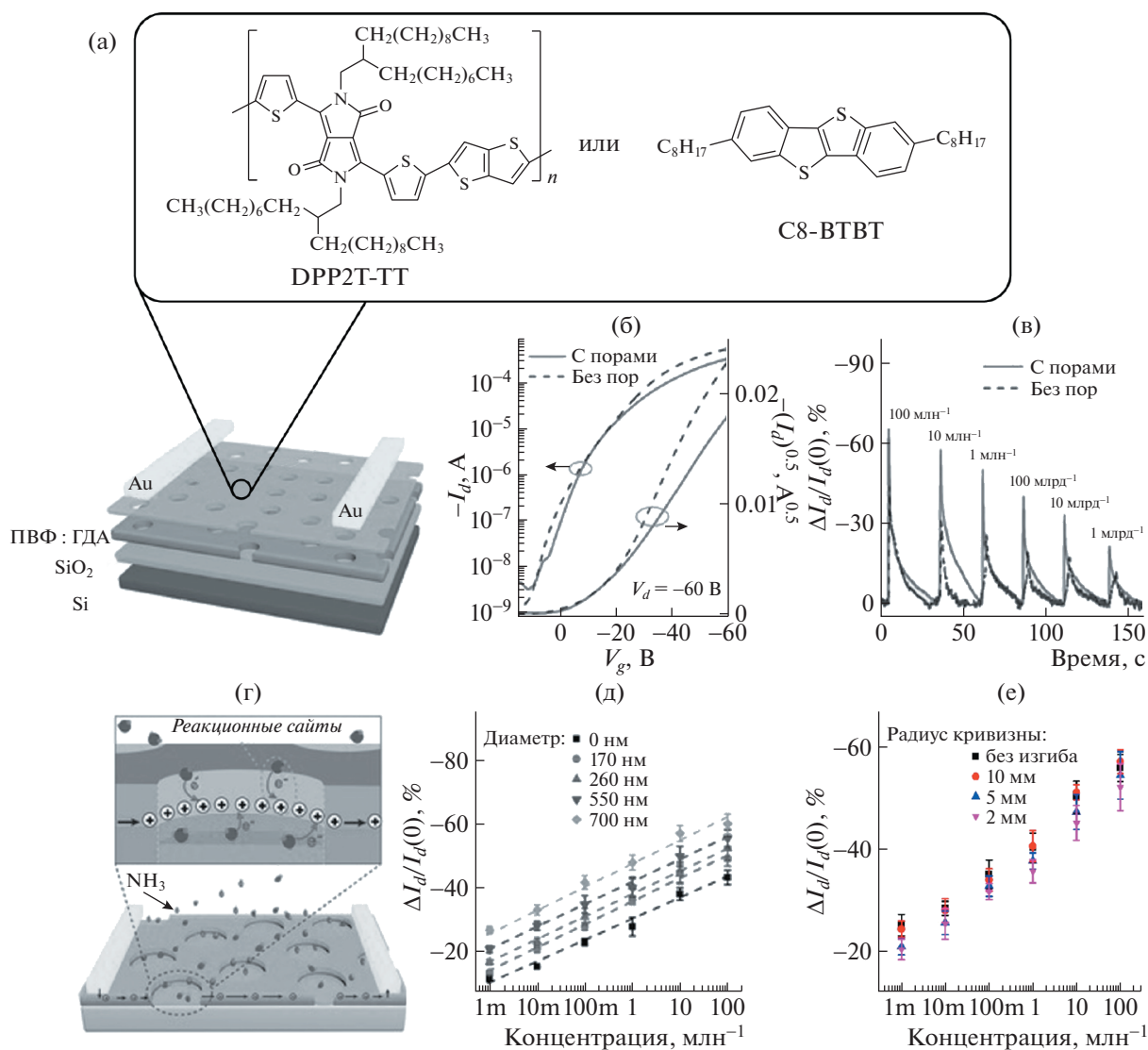


Рис. 12. Схематичное изображение органических полевых транзисторов с пористым полупроводниковым слоем (а); сравнение передаточных характеристик (б) и откликов на аммиак (в) для органических полевых транзисторов, содержащих и не содержащих пористый слой; механизм увеличения отклика для органических полевых транзисторов с пористым полупроводниковым слоем (г); зависимость отклика от диаметра пор в слое полупроводника (д) и от радиуса кривизны подложки (е) [35].

60 мин, что свидетельствовало о возможности применения таких самособирающихся монослойных органических полевых транзисторов в качестве многоразовых газовых сенсоров [56]. Использование мультипараметрического подхода [57] позволило различить аммиак и сероводород в концентрации вплоть до 10 млрд⁻¹ при помощи одного устройства благодаря тому, что в присутствии сероводорода подвижность носителей заряда в органических полевых транзисторах снижалась пропорционально его концентрации, а в присутствии аммиака – оставалась неизменной, при этом наблюдался пропорциональный

концентрации сдвиг порогового напряжения в сторону отрицательных значений (рис. 13в–13е).

Еще одно решение проблемы селективности сенсоров органических полевых транзисторов предложено в работе [58], где монослойные самособирающиеся органические полевые транзисторы покрывали рецепторными слоями на основе различных металлопорфиринов; был предложен недорогой и технологичный способ изготовления таких сенсоров, основанный на методе Ленгмюра–Шеффера. Включение рецепторного слоя поверх полупроводникового монослоя Ленгмюра–Шеффера не влияет на электрические характеристики органических полевых транзисторов, чув-

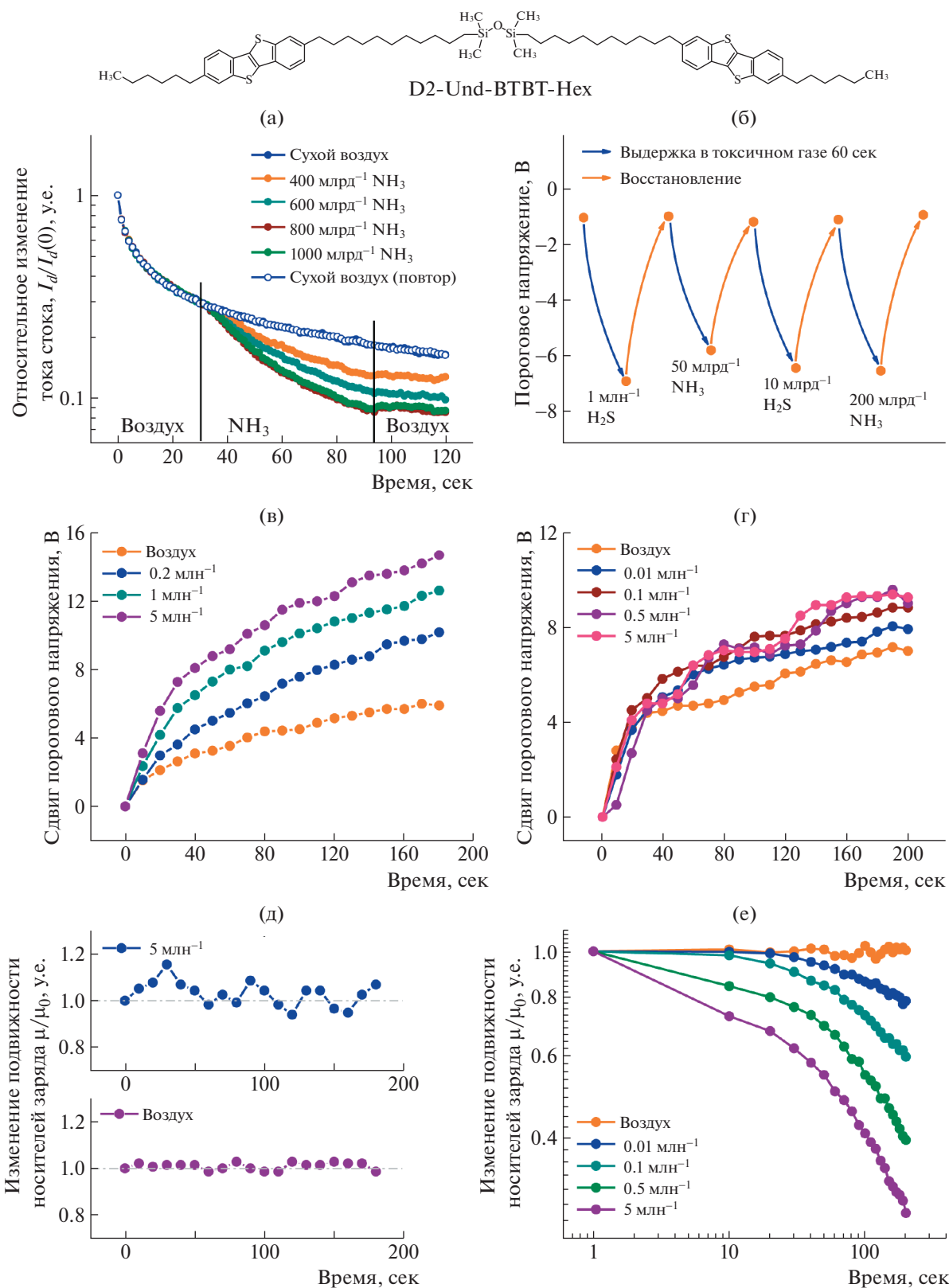
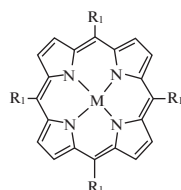
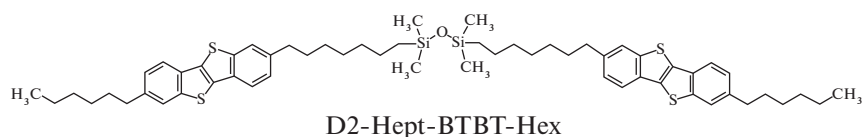


Рис. 13. Относительное изменение тока стока органических полевых транзисторов в сухом воздухе и в атмосфере аммиака (а) [56]; изменение и восстановление порогового напряжения органических полевых транзисторов, изготовленных методом Ленгмюра–Шеффера (б); сдвиг порогового напряжения (в, г) и относительное изменение подвижности носителей заряда органических полевых транзисторов (д, е) в атмосфере сухого воздуха, содержащего малое количество аммиака (в, д) и сероводорода (г, е) [57].



R1	M	Abbreviation
1. phenyl	Cu	Cu-TPP
2. phenyl	Fe ^{III} Cl	FeCl-TPP
3. phenyl	TiO	TiO-TPP

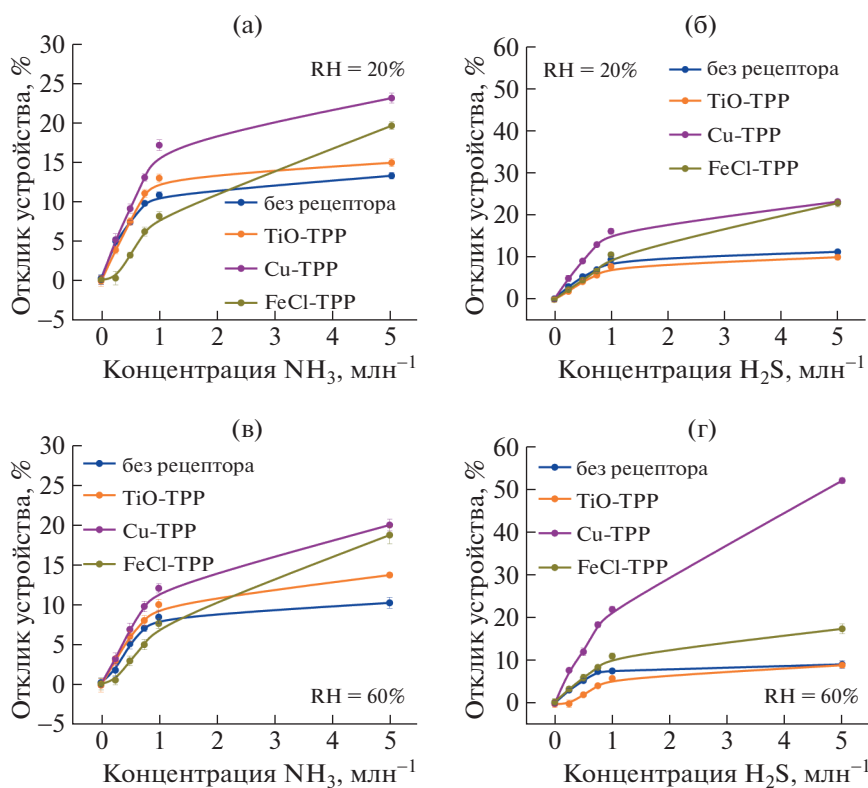


Рис. 14. Зависимость отклика органических полевых транзисторов, изготовленных методом Ленгмюра–Шеффера с разными рецепторными слоями, от концентрации аммиака (а, в) и сероводорода (б, г) в воздушной атмосфере с относительной влажностью 20 (а, б) и 60% (в, г) [58].

ствительность, времена отклика и восстановления сенсора, но позволяет настроить селективность датчика благодаря тому, что отклик на различные газы для сенсоров с разными порфиринами существенно различается (рис. 14). Полученные сенсоры длительное время воспроизводимо функционировали на воздухе с относительной влажностью до 60%, при этом сохраняя предел детектирования аммиака и сероводорода в концентрации меньше, чем 100 млрд⁻¹. Следует отметить, что чувствительность устройства по отношению к воде оказалась, как минимум, на три порядка ниже, чем по отношению к целевым газам.

Таким образом, сопряженные олигомеры и малые молекулы, особенно в составе монослой-

ных органических полевых транзисторов, являются перспективными материалами для использования в газовых сенсорах, позволяющими обеспечить не только сверхвысокую чувствительность, но и селективность сенсора, быстрый воспроизводимый отклик, в том числе в условиях нормальной атмосферы с ненулевой влажностью, а также хорошее восстановление к первоначальным характеристикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанные в обзоре полимерные и олигомерные органические полупроводники, а также смеси сопряженных малых молекул с обычными по-

лимерами успешно применяют для детектирования следового количества токсичных газов, таких как аммиак, сероводород, оксиды азота и серы. Продемонстрированы перспективные сенсорные устройства, чувствительность которых можно легко варьировать, меняя состав активного слоя, его толщину и морфологию (формируя поры различных размеров), либо добавляя разные рецепторные слои. Наиболее чувствительными газовыми сенсорами, работающими при комнатной температуре, являются органические полевые транзисторы – в литературе описаны высокочувствительные устройства на основе органических полевых транзисторов с пределом детектирования вплоть до 1 млрд^{-1} , однако полностью устранить недостатки данного типа сенсоров, а именно ограниченную селективность, дрейф нулевого сигнала и высокую чувствительность к влаге воздуха, пока не удалось. Решение проблем ограниченной селективности лежит в русле создания матрицы сенсорных устройств с различной чувствительностью к разным анализам и обработки получаемых откликов при помощи алгоритмов машинного обучения, используемых в прототипах электронного носа. Дрейф нулевого сигнала и чувствительность к влаге, присутствующей в воздухе, могут быть значительно уменьшены за счет перехода от режима непрерывного измерения тока устройства к импульсным режимам. Решению этих проблем может также помочь использование интерфейсных слоев между диэлектриком и полимерным полупроводником [59, 60]. Применение печатных технологий при решении указанных выше проблем позволит в ближайшем будущем на основе сопряженных полимеров, олигомеров или смесей малых молекул с обычными полимерами создать доступные высокочувствительные сенсоры на основные загрязнители воздуха и использовать их в комплексных системах экологического мониторинга.

Обзор подготовлен в рамках Госзадания (тема № 0071-2019-0003, раздел 1), а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00810, разделы 2, 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Surya S.G., Raval H.N., Ahmad R., Sonar P., Salama K.N., Rao V.R.* // Trends Anal. Chem. 2019. V. 111. P. 27.
2. *Ruiz I., Sprowls M., Deng Y., Kulick D., Destailats H., Forzani E.S.* // J. Breath Res. 2018. V. 12. P. 036012.
3. *Andringa A.-M., Piliago C., Katsouras I., Blom P.W.M., Leeuw D.M.D.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 773.
4. *Di Natale C., Paolesse R., Martinelli E., Capuano R.* // Anal. Chim. Acta. 2014. V. 824. P. 1.
5. *de Lacy Costello B., Amann A., Al-Kateb H., Flynn C., Filipiak W., Khalid T., Osborne D., Ratcliffe N.M.* // J. Breath Res. 2014. V. 8. P. 014001.
6. *Barandun G., Soprani M., Naficy S., Grell M., Kasimatis M., Chiu K.L., Ponzoni A., Guder F.* // ACS Sens. 2019. V. 4. P. 1662.
7. *Li Z., Suslick K.S.* // ACS Sensors. 2016. V. 1. P. 1330.
8. *Cristescu S.M., Mandon J., Harren F.J., Merilainen P., Hogman M.* // J. Breath Res. 2013. V. 7. P. 017104.
9. *Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 2517.
10. *Dai J., Ogbeide O., Macadam N., Sun Q., Yu W., Li Y., Su B.L., Hasan T., Huang X., Huang W.* // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 1756.
11. *Brunink J.A.J., Di Natale C., Bungaro F., Davide F.A.M., D'Amico A., Paolesse R., Boschi T., Faccio M., Ferri G.* // Anal. Chim. Acta. 1996. V. 325. P. 53.
12. *Dinatale C., Paolesse R., Damico A.* // Sensors Act. B. 2007. V. 121. P. 238.
13. *Altenberend U., Oprea A., Barsan N., Weimar U.* // Anal. Bioanal. Chem. 2013. V. 405. P. 6445-52.
14. *Yassine O., Shekhah O., Assen A.H., Belmabkhout Y., Salama K.N., Eddaoudi M.* // Angew Chem. Int. Ed. Engl. 2016. V. 55. P. 15879.
15. *Li X.J., Chen S.J., Feng C.Y.* // Sensors Act. B. 2007. V. 123. P. 461.
16. *Sridhar V., Takahata K.* // Sensors Act. A. 2009. V. 155. P. 58.
17. *Samotaev N.N., Podlepetsky B.I., Vasiliev A.A., Pislakov A.V., Sokolov A.V.* // Automat. Remote Control. 2013. V. 74. P. 308.
18. *Malyshev V.V., Pisyakov A.V., Krestnikov I.F., Krutov V.A., Zaitsev S.N.* // J. Anal. Chem. 2001. V. 56. P. 864.
19. *Lundström K.I., Shivaraman M.S., Svensson C.M.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 3876.
20. *Torsi L., Dodabalapur A., Sabbatini L., Zamboni P.G.* // Sensors Act. B. 2000. V. 67. P. 312.
21. *Sizov A.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A.* // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 1226.
22. *Andringa A.-M., Meijboom J.R., Smits E.C.P., Mathijssen S.G.J., Blom P.W.M., de Leeuw D.M.* // Adv. Functional Mater. 2011. V. 21. P. 100.
23. *D'Amico A., Di Natale C.* // IEEE Sensors J. 2001. V. 1. P. 183.
24. *Nylander C., Armgarth M., Lundstrom I.* // Anal. Chem. Symp. Ser. 1983. V. 17. P. 203.
25. *Cavallari M.R., Izquierdo J.E., Braga G.S., Dirani E.A., Pereira-da-Silva M.A., Rodriguez E.F., Fonseca F.J.* // Sensors (Basel). 2015. V. 15. P. 9592.
26. *Han S., Zhuang X., Shi W., Yang X., Li L., Yu J.* // Sensors Act. B. 2016. V. 225. P. 10.
27. *Lv A., Wang M., Wang Y., Bo Z., Chi L.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 3654.
28. *Yang Y., Zhang G., Luo H., Yao J., Liu Z., Zhang D.* // ACS Appl. Mater. Int. 2016. V. 8. P. 3635.
29. *Khim D., Ryu G.S., Park W.T., Kim H., Lee M., Noh Y.Y.* // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 2752.
30. *Mun S., Park Y., Lee Y.K., Sung M.M.* // Langmuir. 2017. V. 33. P. 13554.
31. *Cheon H.J., Li X., Jeong Y.J., Sung M.J., Li Z., Jeon I., Tang X., Girma H.G., Kong H., Kwon S.-K., An T.K., Kim S.H., Kim Y.-H.* // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 8410.

32. *Tiwari S., Singh A.K., Joshi L., Chakrabarti P., Takashima W., Kaneto K., Prakash R.* // *Sensors Act. B.* 2012. V. 171–172. P. 962.
33. *Franke M.E., Koplín T.J., Simon U.* // *Small.* 2006. V. 2. P. 36.
34. *Yang R.D., Park J., Colesniuc C.N., Schuller I.K., Royer J.E., Trogler W.C., Kummel A.C.* // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. P. 164703.
35. *Zhang F., Qu G., Mohammadi E., Mei J., Diao Y.* // *Adv. Functional Mater.* 2017. V. 27. P. 1701117.
36. *Cano-Raya C., Denchev Z.Z., Cruz S.F., Viana J.C.* // *Appl. Mater. Today.* 2019. V. 15. P. 416.
37. *Tang W., Huang Y., Han L., Liu R., Su Y., Guo X., Yan F.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. P. 790.
38. *Hwang J.K., Cho S., Dang J.M., Kwak E.B., Song K., Moon J., Sung M.M.* // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. P. 742–8.
39. *Huang W., Yu J., Yu X., Shi W.* // *Organic Electronics.* 2013. V. 14. P. 3453.
40. *Zhu Y., Dong J., Li G., Liu C., Xie Q., Wang L., Wang L.J., You M.* // *Mater. Lett.* 2021. V. 288. P. 129370.
41. *Kwak D.H., Choi H.H., Anthony J.E., Kim S., Chae H., Hwang J., Lee S., Park H.J., Kim B.-G., Lee W.H.* // *Organic Electronics.* 2020. V. 85. P. 105878.
42. *Yuvaraja S., Surya S.G., Vijjapu M.T., Chernikova V., Shekhah O., Eddaoudi M., Salama K.N.* // *Phys. Status Sol. (RRL) – Rapid Res. Lett.* 2020. V. 14. P. 2000086.
43. *Yuvaraja S., Surya S.G., Chernikova V., Vijjapu M.T., Shekhah O., Bhatt P.M., Chandra S., Eddaoudi M., Salama K.N.* // *ACS Appl. Mater. Int.* 2020. V. 12. P. 18748.
44. *Yuvaraja S., Bhyranalyar V.N., Bhat S.A., Surya S.G., Yelamaggad C.V., Salama K.N.* // *Mater. Horizons.* 2021. V. 8. P. 525.
45. *Andringa A.-M., Spijckman M.-J., Smits E.C.P., Mathijssen S.G.J., Hal P.A.V., Setayesh S., Willard N.P., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A., Blom P.W.M., de Leeuw D.M.* // *Organic Electronics.* 2010. V. 11. P. 895.
46. *Dinelli F., Murgia M., Levy P., Cavallini M., Biscarini F., de Leeuw D.M.* // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92. P. 116802.
47. *Chen H., Dong S., Bai M., Cheng N., Wang H., Li M., Du H., Hu S., Yang Y., Yang T., Zhang F., Gu L., Meng S., Hou S., Guo X.* // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 2113.
48. *Peng B., Huang S., Zhou Z., Chan P.K.L.* // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. P. 1700999.
49. *Sokolov A.N., Roberts M.E., Johnson O.B., Cao Y., Bao Z.* // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 2349.
50. *Wedge D.C., Das A., Dost R., Kettle J., Madec M.-B., Morrison J.J., Grell M., Kell D.B., Richardson T.H., Yeates S.* // *Sensors Act. B.* 2009. V. 143. P. 365.
51. *Wang B., Sonar P., Manzhos S., Haick H.* // *Sensors Act. B.* 2017. V. 251. P. 49.
52. *Lukashkin N.A., Sagdullina D.K., Zhidkov I.S., Kurmaev E.Z., Troshin P.A.* // *Synthetic Metals.* 2020. V. 260. P. 116295.
53. *Huang W., Sinha J., Yeh M.-L., Hardigree J.F.M., Le-Cover R., Besar K., Rule A.M., Breyse P.N., Katz H.E.* // *Adv. Funct. Mater.* 2013. V. 23. P. 4094.
54. *Mori T., Kikuzawa Y., Noda K.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2013. V. 52. P. 05DC02.
55. *Zhu Z.-T., Mason J.T., Dieckmann R., Malliaras G.G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 4643.
56. *Trul A.A., Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.V., Agina E.V., Shcherbina M.A., Bakirov A.V., Chvalun S.N., Ponomarenko S.A.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 9649.
57. *Sizov A.S., Trul A.A., Chekusova V., Borshchev O.V., Vasiliev A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A.* // *ACS Appl. Mater. Int.* 2018. V. 10. P. 43831.
58. *Trul A.A., Chekusova V.P., Polinskaya M.S., Kiselev A.N., Agina E.V., Ponomarenko S.A.* // *Sensors Act. B.* 2020. V. 321. P. 128609.
59. *Sizov A.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. P. 1220.
60. *Anisimov D.S., Chekusova V.P., Trul A.A., Abramov A.A., Borshchev O.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A.* // *Sci Rep.* 2021. V. 11. P. 10683.