

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ  
ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

Кузнецова Лидия Ильинична

РАЗРАБОТКА ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ МАЛОТОКСИЧНЫХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.4.4 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Трошин Павел Анатольевич

Черноголовка – 2023

## Оглавление

Список наиболее часто использованных в работе сокращений и обозначений.....	4
Введение.....	7
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	15
1.1 Органические полевые транзисторы .....	16
1.1.1 Архитектура и принцип работы органических полевых транзисторов .....	16
1.1.2 Основные характеристики органических полевых транзисторов .....	18
1.2 Хемосенсоры на основе органических полевых транзисторов.....	21
1.3 Органические полупроводники .....	25
1.3.1 Низкомолекулярные полупроводники .....	26
1.3.2 Полимерные полупроводники .....	30
1.3.3 Перспективы использования биосовместимых/биоразлагаемых материалов на основе природных красителей в качестве полупроводников .....	34
1.4 Заключение .....	41
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	44
2.1 Инструментальные методы исследования материалов .....	44
2.2 Оценка биосовместимости дибензо[ <i>f</i> , <i>f'</i> ]индиго.....	47
2.3 Методы изготовления и характеристики органических полевых транзисторов.....	47
2.4 Методика характеристики газовых сенсоров на основе органических полевых транзисторов .....	51
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	53
3.1 Природа гистерезиса в вольтамперных характеристиках органических полевых транзисторов с использованием оксида алюминия, полученного анодным окислением, в качестве диэлектрика .....	53
3.2 Влияние алкильных заместителей и условий термического отжига пленок производных перилендиимидов на характеристики органических полевых транзисторов .....	60
3.2.1 Исследование термических свойств перилендиимидов .....	61
3.2.2 Влияние термического отжига тонких пленок перилендиимидов на электрические характеристики органических полевых транзисторов.....	63
3.2.3 Влияние термического отжига на морфологию и кристаллическую структуру тонких пленок перилендиимидов .....	65
3.2.4 Корреляции между энтальпией фазовых переход перилендиимидов и электрическими характеристиками органических полевых транзисторов.....	68

3.3	Влияние темплатного эффекта диэлектрика на кристаллическую структуру и электрические характеристики органического полупроводника индиго .....	70
3.4	Влияние химической функционализации органического полупроводника на электрические характеристики органических полевых транзисторов.....	78
3.4.1	Исследование оптических и электрохимических свойств производных индиго в растворе и в тонких пленках .....	79
3.4.2	Влияние заместителей в производных индиго на электрические характеристики и характер транспорта в органических полевых транзисторах .....	83
3.4.3	Исследование морфологии тонких пленок производных индиго .....	87
3.4.4	Влияние полиморфизма производных индиго в кристаллах и в тонких пленках на электрические характеристики транзисторов.....	89
3.4.5	Исследование стабильности полевых транзисторов n-типа на основе галогензамещенных производных индиго.....	95
3.5	Разработка функциональных производных индиго с расширенной $\pi$ -электронной системой .....	99
3.5.1	Исследование электрических характеристик производных индиго в органических полевых транзисторах .....	104
3.5.2	Детальное исследование дибензо[f,f']индиго как перспективного материала для «зеленой электроники» .....	106
3.5.3	Газовые хемосенсоры на основе дибензо[f'f]индиго.....	111
	Заключение.....	115
	Список литературы.....	117
	Приложения .....	137

## Список наиболее часто использованных в работе сокращений и обозначений

- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- ВАХ – вольтамперная кривая
- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
- ОПТ – органический полевой транзистор
- Парилен С– поли-*p*-ксилилен
- ПДИ – перилендиимид
- РФЭС (XPS) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- СКЭ – стандартный каломельный электрод
- $C_{ox}$  – удельная емкость диэлектрика на единицу площади
- СЭМ – сканирующая (растровая) электронная микроскопия
- ТОПЗ (SCLC) – измерения подвижности носителей заряда методом тока, ограниченного пространственным зарядом
- ЦВА – циклическая вольтамерометрия
- $\beta$  – угол наклона молекул в стопке
- $\Delta H$  – энтальпия фазового перехода
- AlO<sub>x</sub> – оксид алюминия
- BCB – полимерное производное бензоциклобутена
- BG-BC – транзистор с конфигурацией «затвор снизу, сток-исток снизу»
- BG-TC – транзистор с конфигурацией «затвор снизу, сток-исток сверху»
- $c$  – концентрация газообразного аналита
- C<sub>60</sub> – [60]фуллерен
- Cytop – сополимер перфтордиоксолана
- D(C) – сток
- DBI – дибензо[*f*<sup>2</sup>*f*]индиго
- DFT – функционал электронной плотности
- $d_m$  – межмолекулярное расстояние
- DNTT – динафтотиенотиофен
- $d_\pi$  – расстояние между плоскостями молекул в стопках
- $E$  – величина приложенного электрического поля
- EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

$E_F$  – уровень Ферми металла  
 $E_g$  – энергия запрещенной зоны  
 $Fc$  – ферроцен  
 GIWAXS – широкоугольная рентгеновская дифракция в геометрии со скользящим пучком  
 $I_{DS}$  – ток между стоком и истоком  
 $I_{DS, lin}$  – ток между стоком и истоком в линейном режиме  
 $I_{DS, sat}$  – ток между стоком и истоком в режиме насыщения  
 $I_{GS}$  – ток между затвором и истоком  
 $I_{ONN}/I_{OFF}$  – соотношение токов во включенном и выключенном состояниях  
 IUPAC – международный союз теоретической и прикладной химии  
 KPFM – сканирующая кельвин-зондовая микроскопия  
 $L$  – длина канала транзистора  
 $LoD$  – предел обнаружения  
 $PF$  – парафин  
 PMMA – полиметилметакрилат  
 $PS$  – полистирол  
 $PVA$  – поливиниловый спирт  
 $R$  – отклик газового сенсора  
 RFID – радиочастотная идентификация  
 $RT$  – комнатная температура  
 $S$  – чувствительность газового сенсора  
 $S(I)$  – исток  
 SAM – самоорганизующийся монослой  
 $SC$  – монокристалл  
 $TC$  – тетраконтан  
 $TDPA$  – n-тетрадецилфосфоновая кислота  
 $TF$  – тонкая пленка  
 $TFT$  – тонкопленочный полевой транзистор  
 $TG-BC$  – транзистор с конфигурацией «затвор сверху, сток-исток снизу»  
 $t_{reset}$  – время восстановления газового сенсора  
 $t_{set}$  – время отклика газового сенсора  
 $TTC$  – тетратетраконтан  
 $V_{DS}$  – напряжение между стоком и истоком

$V_{GS}$  – напряжение между затвором и истоком

$V_{Th}$  – пороговое напряжение

$W$  – ширина канала транзистора

$X$  – параметр полевого транзистора ( $I_{ON}$ ,  $\mu$ ,  $V_{Th}$  и др.), полученного при воздействии газообразного аналита

$X_0$  – параметр эталонного газа при нулевой концентрации аналита

$\Delta X$  – разница между величиной параметра  $X$  и параметра  $X_0$  эталонного газа

$\mu_e$  – подвижность электронов

$\mu_h$  – подвижности дырок

$\mu_{lin}$  – подвижность транзистора в линейном режиме

$\mu_{sat}$  – подвижность в режиме насыщения

$v$  – скорость носителей заряда

## Введение

### Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

В связи с быстрым ростом объемов потребления электроники все весомее становятся экологические аспекты производства, потому ведется активный поиск новых материалов с улучшенными свойствами. Развитие органической электроники привело к заметному улучшению характеристик органических полевых транзисторов (ОПТ), солнечных батарей, светодиодов и т. д. [1]. Важнейшее свойство многих органических материалов – биосовместимость, что позволяет создавать на их основе «электронную кожу», имплантаты, биосенсоры и новое поколение медицинских инструментов [2]. На сегодняшний день большинство потенциальных биоразлагаемых/биосовместимых полупроводников представляют собой пигменты и красители, которые естественным образом получены из животных, растений и минералов [3]. Благодаря химической функционализации натуральных красителей можно заметно улучшить их полупроводниковые свойства. Одними из перспективных потенциально биосовместимых полупроводников на основе синтетических и природных красителей являются производные перилендиимидов (ПДИ) и производные индиго. Эти материалы активно исследуются в последние годы во всем мире.

Так, из литературных данных известно, что длина алкильного заместителя ПДИ сильно влияет на электронные подвижности в ОПТ [4–6]. С одной стороны, самосборка полупроводниковых молекул определяется алкильными заместителями, присоединенными к сопряженной основной цепи. С другой стороны, известно, что термическая обработка может значительно улучшить электрические характеристики материалов, в том числе и благодаря изменению кристаллической структуры полупроводника [4; 5; 7; 8]. Несмотря на наличие отдельных публикаций по этой теме, в литературе нет четкого понимания того, как отжиг полупроводниковых пленок ПДИ с разной длиной алкильного заместителя влияет на эффективность их работы в ОПТ.

С момента обнаружения полупроводниковых свойств индиго [9], было получено несколько функциональных производных этой молекулы с целью создания новых материалов с улучшенными характеристиками. В серии независимых работ на данный момент описано семь галогензамещенных производных индиго [10], два соединения с ароматическими заместителями [11] и два соединения с алкоксизаместителями [12]. В целом исследовано около десятка производных индиго как перспективных материалов для органической электроники. Однако исследования проведены разными группами и условия

экспериментов не унифицированы, что затрудняет сравнение полученных результатов. Никаких надежных взаимосвязей между структурой функциональных производных индиго и их характеристиками в транзисторах пока не установлено из-за отсутствия систематических исследований.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что необходимы исследования, направленные на разработку малотоксичных и экологически безопасных органических полупроводниковых материалов для молекулярной электроники. Особую важность приобретает выявление закономерностей между молекулярным строением полупроводниковых материалов, их супрамолекулярным упорядочением в пленках, электрическими характеристиками и атмосферной стабильностью в ОПТ. Кроме того, изучение потенциала использования ОПТ в качестве основы для газовых хемосенсоров является важной и актуальной задачей.

### **Цели и задачи работы**

Целью диссертационной работы является поиск и исследование малотоксичных органических полупроводниковых материалов для биосовместимой электроники, а также изучение влияния супрамолекулярного упорядочения молекул в тонких пленках на характеристики их работы в органических полевых транзисторах. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Систематическое исследование влияния особенностей молекулярного строения (длина и разветвленность алкильных заместителей) и термического отжига тонких пленок различных перилендиимидов на характеристики органических полевых транзисторов, изготовленных на их основе.
2. Изучение супрамолекулярного упорядочения молекул индиго и его производных в кристаллах и тонких пленках вблизи межслоевой границы с диэлектрическими материалами различной природы; поиск взаимосвязей между структурой пленок и их электрическими характеристиками.
3. Исследование оптоэлектронных, физико-химических и электрических свойств обширной группы производных индиго, содержащих электроноакцепторные заместители или расширенную сопряженную  $\pi$ -электронную систему; установление корреляций между особенностями молекулярного строения производных индиго и характеристиками ОПТ на их основе.



4. Исследование эксплуатационной стабильности на воздухе полевых транзисторов на основе различных производных индиго и установление взаимосвязей «структура материала – стабильность устройства».
5. Оценка перспектив создания газовых сенсоров на основе органических полевых транзисторов с лучшими из изученными полупроводниковых материалов.

### **Научная новизна**

На примере серии замещенных перилендиимидов (ПДИ) с разной длиной алкильных цепей экспериментально установлено, что оптимальные температуры отжига тонких пленок расположены вблизи фазовых переходов ПДИ. Обнаружена корреляция между максимальными подвижностями носителей зарядов в ОПТ и величиной энтальпии, соответствующей фазовому переходу.

Впервые показана возможность использования органического диэлектрика как темплата, определяющего супрамолекулярную организацию молекул индиго в прилежащих слоях полупроводникового материала в ОПТ и приводящего к формированию новой полиморфной формы этого материала.

Химическая функционализация молекулы индиго, направленная на понижение энергии низшей свободной молекулярной орбитали соединения, позволила получить новые полупроводниковые материалы (5,5',6,6'-тетрафториндиго, 6,6'-бис(трифторметил)индиго), которые обеспечивают стабильную работу ОПТ на воздухе в течение более чем 2-х месяцев.

Впервые выявлены взаимосвязи между молекулярным строением серии производных индиго, кристаллической структурой их тонких пленок и их электрическими характеристиками в ОПТ. Химическая функционализация молекулы индиго, заключающаяся в расширении его  $\pi$ -электронной системы, позволила разработать принципиально новый материал, дибензо[*ff*]индиго, который ввиду своих хороших зарядово-транспортных свойств, эксплуатационной стабильности и низкой токсичности имеет большие перспективы практического использования в биосовместимой органической электронике.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Найденные корреляции между электрическими характеристиками ОПТ на основе перилендиимидов и энтальпиями их фазовых переходов позволяют вести

высокопроизводительный скрининг полупроводниковых материалов с помощью простых измерений термических свойств.

Показана возможность использования органического диэлектрика как темплата, определяющего супрамолекулярную организацию молекул в прилежащих слоях полупроводникового материала. Найдены взаимосвязи между молекулярным строением производных индиго, их электронными и физико-химическими свойствами, а также электрическими характеристиками полевых транзисторов, изготовленных на их основе. Показано, что основным параметром является угол наклона молекул индигоидов в формируемых ими колончатых структурах. При малых углах наклона достигается эффективное перекрывание  $\pi$ -орбиталей соседних молекул, что обеспечивает эффективный транспорт носителей зарядов в канале транзисторов.

Разработан новый электролитный состав для анодного окисления алюминия на основе аминокислоты изолейцина, обеспечивающий высокую чистоту получаемого диэлектрика, минимальный гистерезис в вольтамперных характеристиках и близкое к нулю пороговое напряжение транзисторов.

Разработанные ОПТ на основе дибензоиндиго продемонстрировали высокую подвижность носителей зарядов (р-типа,  $0,34 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ), что соизмеримо с характеристиками лучших органических полупроводников р-типа: пентацена и динафтотиенотиофена. Относительно легкий синтез дибензоиндиго, низкая токсичность и высокая атмосферная и фотохимическая стабильность ОПТ на его основе свидетельствуют о перспективах использования этого материала для создания стабильных биосовместимых устройств органической электроники.

### **Методология и методы исследования**

Фазовые превращения полупроводниковых материалов были исследованы с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Кристаллическая структура материалов была исследована с помощью рентгеноструктурного анализа. Фазовый состав и упорядочение молекул в тонких пленках были изучены с использованием широкоугольного рентгеновского рассеяния в скользящем пучке (GIWAXS).

Для контроля чистоты слоя диэлектрика (оксида алюминия, полученного анодным окислением) были использованы методы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей кельвин-зондовой микроскопии (KPFM).

Морфология оксидных и полупроводниковых пленок была исследована с использованием атомной силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Электронные свойства полупроводниковых материалов в растворе и тонких пленках были исследованы с помощью оптической спектроскопии поглощения в видимой и ближней ИК области. Электрохимические свойства соединений изучены с использованием метода циклической вольтамперометрии.

#### **Положения, выносимые на защиту**

- Термический отжиг и длина алкильной цепи в структурах перилендиимидов являются ключевыми параметрами для получения полупроводниковых пленок с оптимальной морфологией и кристаллической структурой для достижения наилучших характеристик ОПТ;
- Использование алифатических диэлектриков обеспечивает темплатный эффект и в значительной степени влияет на структуру и свойства формируемых поверх полупроводниковых пленок. В частности, показано образование новой полиморфной формы индиго в тонких слоях на границе между полупроводником и алифатическим диэлектриком;
- Супрамолекулярное упорядочение незамещенного индиго и ряда его производных в приграничном слое с диэлектриком оказывает определяющее влияние на электрические характеристики ОПТ. Уменьшение угла наклона молекул  $\beta$ -производных индиго приводит к резкому увеличению подвижностей носителей заряда в ОПТ;
- Химическая природа заместителей и их положение в ядре индиго оказывают значительное влияние на электрические характеристики ОПТ. В частности, введение сильных электроноакцепторных заместителей (четыре атома фтора или две трифторметильные группы) значительно повышает стабильность работы ОПТ на воздухе;
- Дибензоиндиго, производное индиго с расширенной  $\pi$ -электронной системой, является перспективным биосовместимым полупроводниковым материалом р-типа для ОПТ;
- ОПТ на основе дибензоиндиго могут быть использованы как чувствительные газовые сенсоры для обнаружения аммиака.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием обширного комплекса современных физико-химических и биологических методов исследования. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях: 4-ая международная осенняя школа по органической электронике (IFSOE-2018), Москва, Россия, 2018; 13-ая международная конференция по органической электронике (ICOE-2017), Санкт-Петербург, Россия, 2017; конкурс научных работ им. С. М. Батурина (г. Черноголовка, 2015 г.); объединенная конференция по энергетике MRS-EMRS, Лиль, Франция, 2014; XII международная конференция по наноструктурированным материалам (NANO 2014); международная осенняя школа по органической электронике (IFSOE-2014), Москва, 2014; международная конференция по когерентной и нелинейной оптике / применению и технологии лазеров (ICONO/LAT-2013), Москва, 2013; XI международная конференция по химии и физикохимии олигомеров: «Олигомеры 2013», Ярославль, 2013 г.

### **Публикации**

По материалам работы опубликовано 7 статей в международных научных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, и тезисы 7 докладов на конференциях.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в анализе литературных данных, в планировании и проведении экспериментов, в систематизации, обсуждении и оформлении полученных результатов. Автор исследовала оптические свойства полупроводников в тонких пленках, термические свойства перилендиимидов методом ДСК, морфологию пленок с помощью АСМ, выполнила весь объем работ по изготовлению и характеристике транзисторов и хемосенсоров.

Синтез, характеристика и получение монокристаллов производных индиго были выполнены И. В. Климович и А. В. Жиленковым (ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Синтез производных перилендиимидов был выполнен А. В. Мумятовым (ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Эксперименты по широкоуголовому рентгеновскому рассеянию в скользящем пучке и анализ полученных данных были проведены к.ф.-м.н. Д. В. Анохиным и А. А. Пирязевым (МГУ им. М. В. Ломоносова). Рентгеноструктурный анализ монокристаллов производных индиго был проведен д.х.н. С. И. Трояновым и д.х.н. К. А. Лысенко (МГУ им. М. В. Ломоносова). Электрохимические исследования осуществлены к.х.н. Д. В. Новиковым и

к.х.н. Л. А. Фроловой (ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Электронные микрофотографии получены к.ф.-м.н. Н. Н. Дремовой (АЦКП ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Исследование поверхности диэлектриков с помощью кельвин-зондовой микроскопии проведено к.х.н. С. Ю. Лучкиным (Сколтех); данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получены к.ф.-м.н. И. С. Жидковым (УрФУ им. Б. Н. Ельцина) и д.ф.-м.н. Э. З. Курмаевым (ИФМ УрО РАН). Исследование токсичности дибензоиндиго было проведено к.б.н. Е. С. Ершовой, В. А. Сергеевой, к.б.н. В. Ю. Табаковой и д.б.н. С. В. Костюк (Медико-генетический научный центр имени академика Н. П. Бочкова).

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 150 страницах. Состоит из трех основных глав: литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов. Текст диссертации проиллюстрирован 60 рисунками, 16 таблицами. В списке использованной литературы содержится 213 ссылок. Диссертация начинается со **введения**, где обосновывается актуальность выбранной темы исследования, а также формулируются цели и задачи работы. **В первой главе** представлен обзор литературы по теме диссертационного исследования: дано описание архитектуры и принципов работы органических полевых транзисторов, обозначены их основные характеристики, показаны перспективы использования органических полевых транзисторов в биосовместимой электронике, а также в качестве основы газовых сенсоров. В заключении сделаны выводы из обзора литературы, обоснованы цель и задачи диссертационного исследования. **Во второй главе** описаны физико-химические методы исследования полупроводниковых и диэлектрических материалов, их кристаллов или тонких пленок. Даны методики оценки биосовместимости. Представлены методики изготовления устройств, описаны методы и оборудование, использованные для исследования электрических и сенсорных характеристик ОПТ. **В третьей главе**, состоящей из 5 разделов, изложены основные результаты работы. **Заключение** содержит основные выводы по диссертационной работе.

### **Благодарности**

Автор благодарит:

- научного руководителя к.х.н. П. А. Трошина (ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН) за предоставление интересной темы исследования, за ценные советы и поддержку при выполнении диссертационной работы;

- И. В. Климович (ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН), которая осуществила основную синтетическую работу и получила абсолютно новые производные индиго, исследованные в данной работе;
- коллектив лаборатории ФМЭМ.

## ГЛАВА 1. Обзор литературы

За последние десятилетия были достигнуты значительные успехи в области органической электроники. Были разработаны новые органические полупроводниковые молекулы, а также значительно улучшены технологии изготовления устройств. Органические полупроводники существенно превзошли аморфный кремний по своим электрическим характеристикам и лишь на порядок уступают лучшим кристаллическим неорганическим полупроводникам (рисунок 1). Эти результаты указывают на значительный потенциал их использования в современной электронной промышленности.

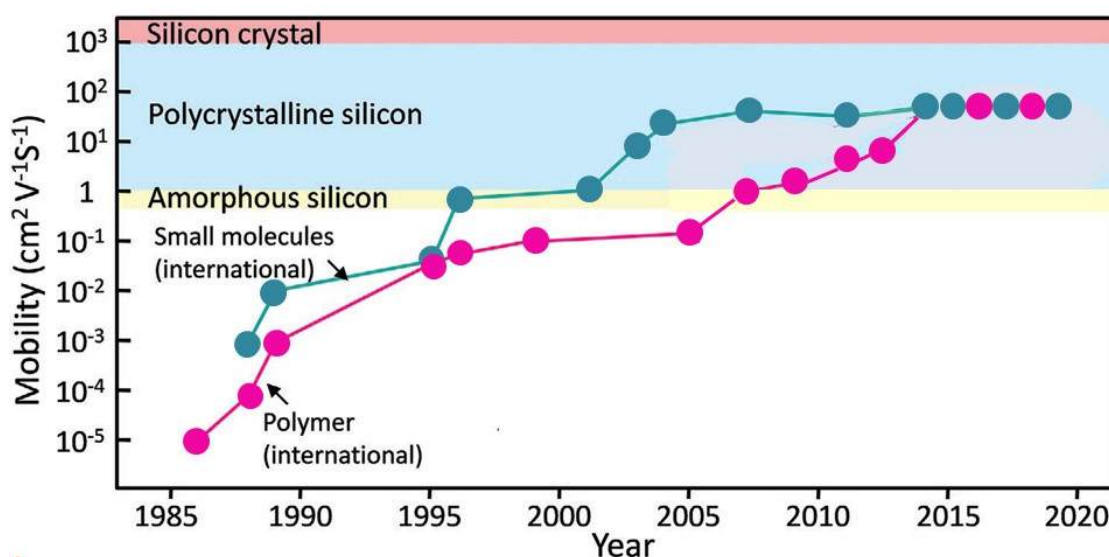


Рисунок 1 – Рост подвижности носителей зарядов в ОПТ на основе малых молекул и полимеров по годам [13]

Большой прогресс был достигнут в разработке органических солнечных элементов, полевых транзисторов (ОПТ) и светодиодов. Предполагается, что ОПТ могут стать основой для создания высокотехнологичной продукции массового применения: RFID-меток (метки радиочастотной идентификации), различных сенсоров, матричных анализаторов, фотоприемников и устройств для медицинской диагностики. Активно развивается так называемая носимая электроника для измерения показателей функциональной активности тела человека [14]. Недавно был разработан гибкий сенсор на основе светоизлучающих диодов, органических солнечных элементов и органических фотодетекторов для непрерывного мониторинга состояния пациента [15]. Разработан датчик для высокоточного

мониторинга пульса, позволяющий определять артериальное давление, концентрацию кислорода в крови и даже расположение тромба в любой части тела, включая мозг [16].

## **1.1 Органические полевые транзисторы**

Принцип работы тонкопленочного транзистора (TFT), используемого в логических схемах, дисплеях или устройствах памяти, был впервые предложен Лилиенфельдом в 1930 году [17], но не использовался на практике до 1960 года, пока П. Веймером не была предложена концепция тонкопленочного транзистора на стеклянных подложках [18]. С развитием химии органических металлов и полупроводниковых материалов в конце 70-х годов прошлого века, тонкопленочный полевой транзистор стал использоваться как платформа для характеристики этих материалов. Первый работающий органический полевой транзистор (ОПТ) был сделан в 1983 г на полиацетилене с крайне низкими подвижностями [19]. Значительно больший интерес к исследованию ОПТ возник несколькими годами позже, когда группа японских ученых сконструировала транзистор на политиофене [20]. С тех пор произошел большой скачок в разработке высокоэффективных органических полупроводниковых материалов для ОПТ.

### **1.1.1 Архитектура и принцип работы органических полевых транзисторов**

Транзистор представляет собой трехэлектродное устройство. Количество подвижных зарядов в полупроводниковом слое модулируется напряжением, приложенным к электроду (затвору), отделенному от полупроводника диэлектрическим слоем. Как показано на рисунке 2, электрический ток ( $I$ ) протекает между электродами истока и стока при приложенной разности потенциалов ( $V$ ) между электродами истока и затвора. Перемещение основных носителей заряда от истока к стоку происходит по узкой области полупроводника вблизи его границы с диэлектриком [21]. Эта область носит название канала полевого транзистора. Для транзисторов с каналом p-типа основными носителями зарядов являются дырки, а для транзисторов с каналом n-типа – электроны. Такие устройства называются униполярными. Если же через канал могут проходить оба типа носителей заряда, то такой транзистор называется амбиполярным.



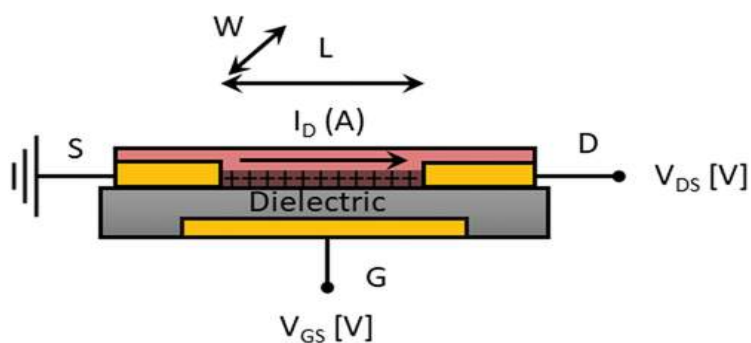


Рисунок 2 – Схема органического полевого транзистора. Ток  $I_{DS}$  идет от истока (S) к стоку (D) по каналу с длиной  $L$  и шириной  $W$  при приложенных напряжениях  $V_{DS}$  между стоком и истоком и  $V_{GS}$  между затвором и истоком [22]

Наиболее типичные конфигурации ОПТ показаны на рисунке 3. В англоязычной литературе эта конфигурация называется «Top-Contact, Bottom-Gate», поскольку электроды сток и исток “source and drain” расположены сверху, а затвор “gate” – снизу. Благодаря хорошему контакту между органическим слоем и верхними электродами стоком и истоком, характеристики транзисторов в этой конфигурации обычно лучше, чем в устройствах с другим расположением электродов относительно подложки [23].



Рисунок 3 – Типичные конфигурации ОПТ: затвор снизу, сток-исток сверху (BG - TC) (а), затвор снизу, сток-исток снизу (BG - BC) (б), затвор сверху, сток-исток снизу (TG - BC) (в)

По сути, полевой транзистор работает как конденсатор – одна пластина является проводящим каналом между двумя омическими контактами – истоком и стоком. Плотность носителей заряда в канале модулируется напряжением, подаваемым на вторую пластину конденсатора – электрод затвора (рисунок 4).

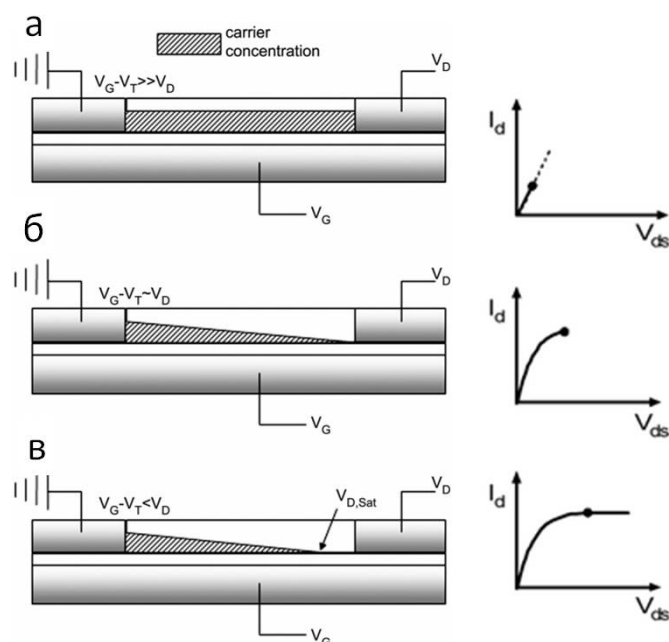


Рисунок 4 – Принцип работы органического полевого транзистора. Профиль концентрации носителей заряда в ОПТ в линейном режиме (а), «отсечка» происходит, когда  $V_{DS} \sim V_{GS} - V_{TH}$  (б), профиль концентрации носителей заряда ОПТ в режиме насыщения (в) [24; 25]

Основной характеристикой работы транзистора является подвижность носителей заряда. Подвижность определяет количественно среднюю дрейфовую скорость носителей зарядов на единицу напряженности электрического поля [26]. Таким образом, для оптимизации работы транзистора в первую очередь необходимо добиться повышения подвижности. Подвижность может быть определена как отношение между скоростью носителей заряда ( $v$ ) и величиной приложенного электрического поля ( $E$ ):

$$\mu = v/E, \quad (1)$$

где  $\mu$  - подвижность носителей заряда, которая измеряется в единицах  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 1.1.2 Основные характеристики органических полевых транзисторов

Работу полевого транзистора принято описывать набором его вольтамперных характеристик: выходных и проходных. Выходная характеристика представляет собой зависимость тока между стоком и истоком  $I_{DS}$  от напряжения между этими электродами  $V_{DS}$  при некотором заданном напряжении на затворе  $V_{GS}$  (рисунок 5а). Проходная характеристика представляет собой зависимость тока между стоком и истоком  $I_{DS}$  от напряжения  $V_{GS}$ , подаваемого на затвор, при фиксированном напряжении  $V_{DS}$  (рисунок 5б).

Выходные характеристики  $I_{DS}(V_{DS})$  являются линейными функциями при малых напряжениях  $V_{DS}$  и выходят на насыщение при больших (рисунок 5а). В первом случае говорят, что транзистор работает в линейном режиме, во втором – в режиме насыщения (рисунок 5б).

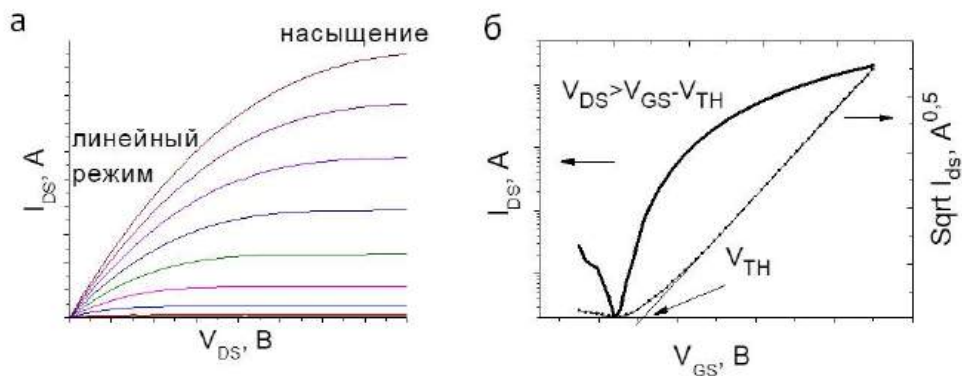


Рисунок 5 – Вольтамперные характеристики органического полевого транзистора с каналом *n*-типа: выходные характеристики (а) проходные характеристики (б) для режима насыщения ( $V_{DS} > V_{GS} - V_{Th}$ ) с указанием порогового напряжения  $V_{Th}$

Проходные характеристики  $I_{DS}(V_{GS})$  представляют собой функции, очень слабо зависящие от напряжения  $V_{GS}$  меньше некоторого порогового напряжения  $V_{Th}$ , далее при большем напряжении растет квадратично (рисунок 5б). Напряжение  $V_{Th}$  называется пороговым напряжением или напряжением включения: при меньшем напряжении говорят, что транзистор находится в закрытом состоянии, а при большем – в открытом. Более формально пороговое напряжение определяется по пересечению прямой, проходящей через линейный участок зависимости  $I_{DS}^{1/2}$  от  $V_{GS}$ , с осью абсцисс (рисунок 5б). В закрытом состоянии через транзистор течёт очень малый ток. Минимальное значение этого тока обозначают как  $I_{OFF}$ . По мере повышения напряжения  $V_{GS}$  ток через транзистор не может возрасти до бесконечности: при некотором напряжении  $V_{GS}$  канал транзистора насыщается или происходит пробой диэлектрика. Таким образом, при заданном напряжении  $V_{DS}$  существует некоторое максимально возможное значение тока транзистора во включенном состоянии  $I_{ON}$ . Отношение токов  $I_{ON}/I_{OFF}$  является важной характеристикой транзистора. При этом надо понимать, что она не является однозначно определяемой величиной и, в частности, зависит от напряжения  $V_{DS}$ .

С точки зрения приложений, пожалуй, самой важной характеристикой транзистора является величина тока, которая может протекать через него во включенном состоянии при фиксированных приложенных напряжениях: чем она больше, тем лучше. В простейшей модели полевого транзистора величина этого тока даётся следующими уравнениями:

$$I_{DS, \text{lin}} = WL^{-1}\mu_{\text{lin}}C_{\text{ox}}(V_{\text{GS}} - V_{\text{TH}})V_{\text{DS}} \quad (2)$$

$$I_{DS, \text{sat}} = 0,5WL^{-1}\mu_{\text{sat}}C_{\text{ox}}(V_{\text{GS}} - V_{\text{TH}})^2, \quad (3)$$

где  $C_{\text{ox}}$  – удельная емкость диэлектрика на единицу площади;  $L$  – длина канала;  $W$  – ширина канала,  $\mu_{\text{lin}}$  и  $\mu_{\text{sat}}$  – подвижности в линейном режиме и в режиме насыщения, которые в идеале должны совпадать. Первое уравнение применимо к линейному режиму работы транзистора ( $V_{\text{DS}} \ll V_{\text{GS}}$ ), второе – к режиму насыщения ( $V_{\text{DS}} > V_{\text{GS}} - V_{\text{Th}}$ ).

Отметим сразу границы применимости формул 2–3. Во-первых, толщина диэлектрика должна быть как минимум в 10 раз меньше, чем длина канала. Во-вторых, строго говоря, эти уравнения верны только для подвижности, не зависящей от напряжения. Это следует учитывать при анализе литературных данных, особенно когда имеется сильное отклонение от линейности для зависимости  $I_{\text{SD}}^{1/2}$  от  $V_{\text{GS}}$  [27].

Из формул 2–3 видно, что величина тока, протекающего через транзистор, напрямую зависит от подвижности основных носителей заряда  $\mu$  (формула 1), а эффективность работы транзистора может быть улучшена до некоторой степени изменением его геометрических параметров: уменьшением длины канала  $L$  и толщины диэлектрика (посредством влияния на удельную ёмкость диэлектрика  $C_{\text{ox}}$ ).

Из литературы известно, что основная плотность носителей зарядов в работающих полевых транзисторах переносится на границе раздела между полупроводниковым слоем и диэлектриком, что было убедительно показано в нескольких работах [28; 29]. Как видно из рисунка 6, подвижность носителей зарядов вначале быстро растёт при увеличении толщины пленки полупроводника, однако при достижении 5-6 мономолекулярных слоев уже перестает меняться, что свидетельствует о формировании полноценного канала, способного к эффективному транспорту носителей зарядов. Заметим, что для пентацена пленка в 5-6 мономолекулярных слоев имеет толщину менее 10 нм.

Установленные закономерности свидетельствуют о том, что электрические характеристики полевого транзистора будут наиболее сильно зависеть от свойств межслоевой границы полупроводник/диэлектрик.

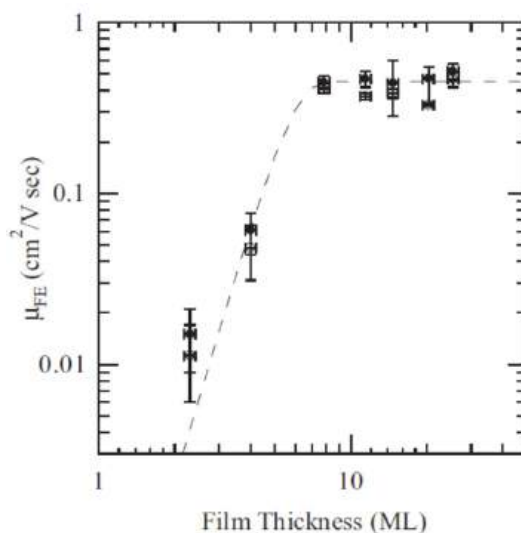


Рисунок 6 – Зависимость подвижности носителей зарядов от толщины полупроводникового слоя, выраженной в виде числа мономолекулярных слоев [28]

## 1.2 Хемосенсоры на основе органических полевых транзисторов

В течение последних нескольких лет органические полевые транзисторы привлекают все большее внимание как перспективные высокочувствительные и недорогие хемосенсоры [30; 31]. Сильная и контролируемая химическая чувствительность органических полупроводников делают их важными материалами для химических сенсоров. Как видно из рисунка 7, с каждым годом интерес в научном сообществе к сенсорам на основе органических полупроводников растет [32]. Такие сенсоры могут быть особенно востребованы в области медицины, контроля качества пищевых продуктов, мониторинга загрязнения воздуха как на промышленных предприятиях, так и в жилом секторе и т. д.

Большое внимание в литературе уделяется созданию хемочувствительных транзисторов, способных изменять свои электрические характеристики (ток между стоком и истоком, подвижность носителей заряда или пороговое напряжение) при взаимодействии с активными веществами, присутствующими в газовой или жидкой средах (рисунок 8) [31]. В случае, когда органический полупроводник расположен между парой электродов и его собственное удельное сопротивление модулируется химическим воздействием (анализируемым веществом), устройство называется хеморезистором.

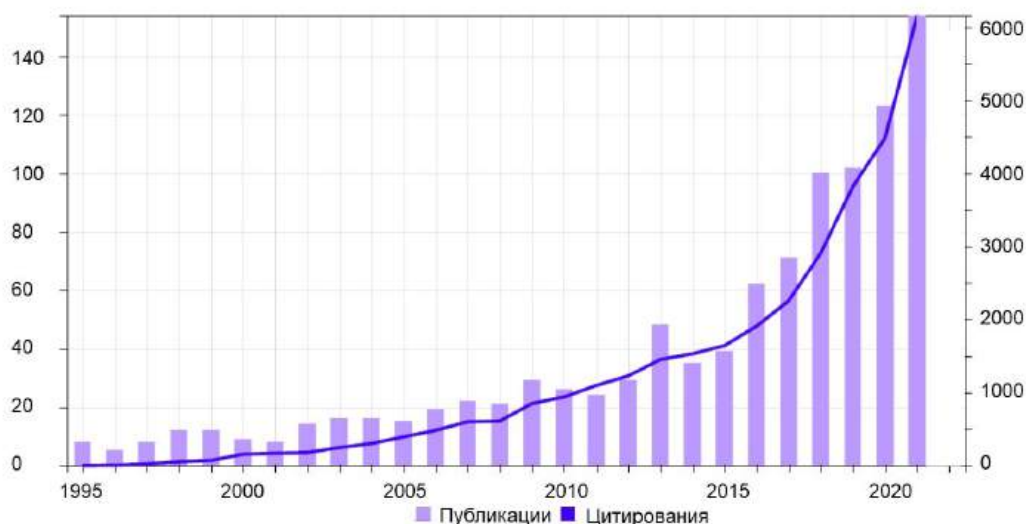


Рисунок 7 – Рост ежегодного числа публикаций (слева) и цитирований (справа) публикаций по газовым сенсорам на основе органических полупроводников по Web of science

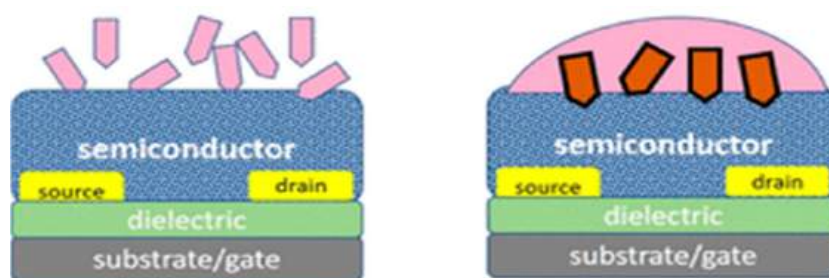


Рисунок 8 – Газовый (слева) и жидкостной (справа) хемосенсоры на основе ОПТ [31]

Рассмотрим основные характеристики газового сенсора. Характеристики газового сенсора характеризуются откликом  $R$ , под которым можно подразумевать изменение одного или нескольких параметров полевого транзистора (например,  $I_{ON}$ ,  $\mu$ ,  $V_{Th}$ ) при определенном приложенном напряжении ( $V$ ):

$$R = \frac{\Delta X}{X_0}, \quad (4)$$

в котором  $\Delta X$  – это разница между величиной параметра, полученного при воздействии определенной концентрации ( $c$ ) газообразного аналита и эталонного газа (например, атмосферного воздуха или инертного газа) при  $c = 0$  ppm. С другой стороны, чувствительность ( $S$ ) определяется как:

$$S = \frac{dR}{dc} \quad (5)$$

Чувствительность обычно аппроксимируется из графика линейной зависимости  $R$  от  $c$  в пределах определенного интервала концентраций. Кроме того, пересечение этой зависимости с осью концентраций (нулевой отклик) обозначает предел обнаружения (от англ. limit of detection, LoD). Наконец, поскольку сенсор реагирует не мгновенно, есть еще два временных параметра. Время отклика ( $t_{set}$ ) – это интервал, необходимый для изменения  $\Delta X$  от 10% до 90% номинальной величины при воздействии аналита, а время восстановления – это время, за которое величина параметра  $X$  возвращается к  $X_0$  ( $t_{reset}$ ).

Пределы обнаружения аналитов в сенсорах на основе ОПТ составляют обычно единицы или доли ppm, а иногда опускаются ниже 1 ppb [33–35], а времена отклика часто составляют несколько секунд. Повышение чувствительности хемосенсоров часто достигается за счет уменьшения толщины слоя полупроводника до нескольких монослоев или даже одного монослоя, так как характеристики во многом определяются скоростью диффузии аналита [35].

В отдельных случаях достигается высокая селективность детектирования аналитов в газовой среде, например, аминов (рисунок 9) [36; 37].

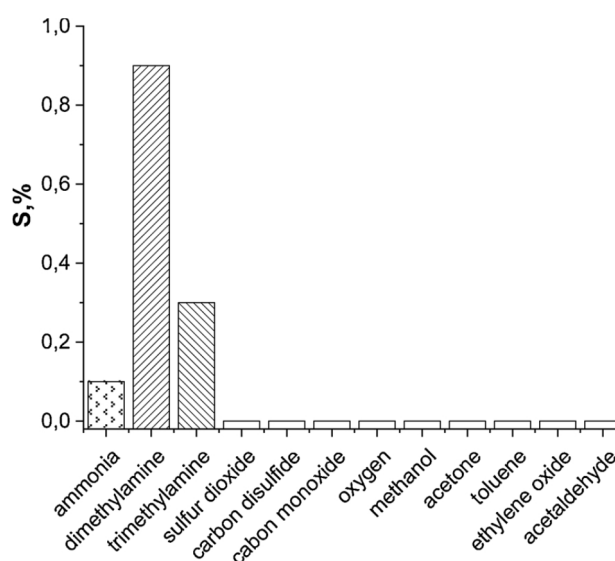


Рисунок 9 – Профиль селективности хемочувствительного транзистора к 12 различным аналитам (при концентрации 1 ppm) [36; 37]

Большой прогресс в разработке биосенсоров был сделан благодаря созданию полевых транзисторов, в которых роль затвора и/или диэлектрика выполняет вода или раствор электролита. В недавних работах была показана возможность детектирования единичной молекулы иммуноглобулина за счет интеграции в транзистор специального самоорганизующегося монослоя (SAM) [38; 39]. Такие разработки имеют огромный

потенциал для создания неинвазивных дешевых тест-полосок для диагностики различных заболеваний.

В литературе описана также конструкция хемочувствительного полевого транзистора, в котором рецепторные молекулы заключены между слоями полупроводника и диэлектрика (рисунок 10). Подобные сенсоры были способны детектировать биотин на уровне 3 ppt (~ 15 пикомоль/л) с учетом того, что молекулы аналита должны были диффундировать сквозь слой полупроводника для формирования аналитического сигнала [40].

Основная плотность носителей заряда в работающем ОПТ протекает в полупроводниковом слое на границе с диэлектриком. Поэтому такая структура, в которой специфический рецепторный слой находится на границе между полупроводниковым слоем и диэлектриком, создает основы для создания высокоэффективных хемосенсоров. Изменение электрических свойств (зарядовое состояние, диэлектрическая проницаемость) этой границы в результате взаимодействия рецепторного компонента с аналитом должно кардинальным образом влиять на характеристики полевых транзисторов, обеспечивая интенсивный отклик устройства. В ряде работ было показано, что модификация поверхности диэлектрика в газовом хемосенсоре с помощью рецепторных слоев позволяет детектировать молекулы аналита с высокой селективностью (рисунок 10) [41; 42].

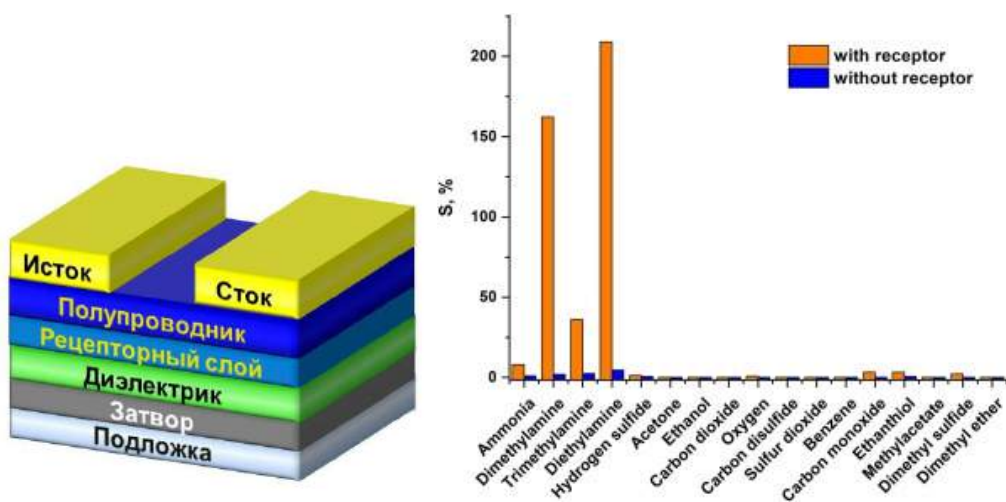


Рисунок 10 – Общая схема функциональных устройств, содержащих слой рецепторных молекул на границе раздела между слоями полупроводника и диэлектрика (слева); профиль селективности газового сенсора на основе ОПТ к различным анализатам при использовании и в отсутствии рецепторного слоя (справа) [42]

Конечным результатом этих исследований в перспективе должно стать создание высокоэффективных функциональных устройств, называемых в мировой литературе



«электронный нос», и способных к распознаванию сложных смесей аналитов в газовых средах [34]. Прототип электронного носа на основе ОПТ с использованием рецепторных слоев был недавно создан российскими учеными [43].

### 1.3 Органические полупроводники

Принцип работы электронных устройств на органических материалах основан на понятии высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО). Наличие или отсутствие на таких молекулярных орбиталях электронов обуславливается энергетической щелью, которую также называют запрещенной зоной. Ширина такой запрещенной зоны, для органических полупроводников лежит в диапазоне от 1 до 4 эВ.

На рисунке 11 схематично представлен транспорт носителей заряда p- и n-типа в зависимости от расположения граничных орбиталей полупроводника и уровней Ферми металла ( $E_F$ ). Инжекция носителей заряда из металлического электрода в полупроводник требует согласования его уровня  $E_F$  с уровнем ВЗМО полупроводника в случае дырок (полупроводник p-типа) и с уровнем НСМО полупроводника при инжекции электронов (полупроводник n-типа).

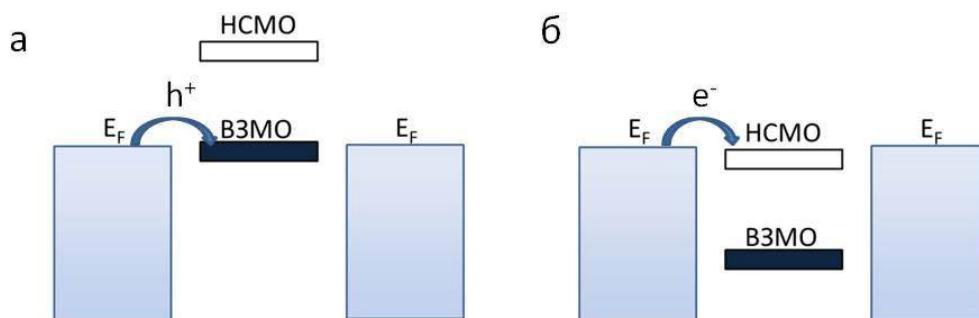


Рисунок 11 – Диаграмма энергетических уровней (НСМО и ВЗМО) органических полупроводников p-типа (а) и n-типа (б) и энергия Ферми  $E_F$  материала истока и стока

Металлы с низкой работой выхода (или высокой энергией Ферми) Al, Ca и Ba предпочтительны для инжекции электронов; однако их тонкие пленки склонны к быстрому окислению. Вместо них в качестве электродов стока-истока часто используется более стабильный металл - золото, хотя работа выхода Au составляет 5,1 эВ, что не является благоприятным для инжекции электронов, а скорее подходит для инжекции дырок в ОПТ с

каналом р-типа. Использование инертных золотых электродов является причиной высокого контактного сопротивления и низкой подвижности электронов в ОПТ с каналом n-типа [44].

Для конструирования электронных устройств крайне необходимы полупроводники с обоими типами носителей заряда, т.к. большинство электронных схем являются комплементарными. Помимо хороших зарядово-транспортных свойств полупроводников, важнейшим требованием является стабильность работы ОПТ на воздухе. Однако число органических полупроводников n-типа со стабильной работой на воздухе весьма ограничено и в целом они уступают по своим характеристикам полупроводникам р-типа. Общая стратегия молекулярного дизайна для полупроводников n-типа включает введение сильных электроноакцепторных групп, таких как имидная, циано- и атомы галогенов, что связано с необходимостью понижения значения уровня НСМО полупроводника менее - 4 эВ [44]. Таким образом, разработка органических полупроводников n-типа со стабильной работой на воздухе является актуальной задачей.

### 1.3.1 Низкомолекулярные полупроводники

Долгое время эталонными низкомолекулярными органическими полупроводниками считались пентацен **M1**, фуллерен **M2** и рубрен **M3**. На сегодняшний день разработан целый ряд полупроводниковых молекул р- и n-типа, обладающих хорошими зарядово-транспортными свойствами (рисунок 12). В таблице 1 приведены характеристики, тип (тонкопленочный транзистор или устройство на основе монокристалла) и структура исследуемых устройств. Устройства на монокристаллах рубрена демонстрируют самые высокие подвижности р-типа при комнатной температуре, достигающие  $18 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [45]. На монокристаллах пентацена получены подвижности носителей заряда порядка  $35 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  (ТОПЗ) [46].

Одним из значительных достижений была разработка химически стабильного и растворимого в органических растворителях 6,13-бис(триизопропилсилилэтинил)пентацена **M4**, подвижность дырок в пленках которого к настоящему времени уже достигает  $13 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [27]. Важным вкладом можно считать разработку перфторированного пентацена **M7** [47], который уже является полупроводником n-типа. Таким образом, пентацен является ярким примером того, как с помощью химической функционализации можно разработать полупроводниковый

материал с желаемыми свойствами. Однако серьезным недостатком пентацена и его производных является нестабильность работы устройств на воздухе.

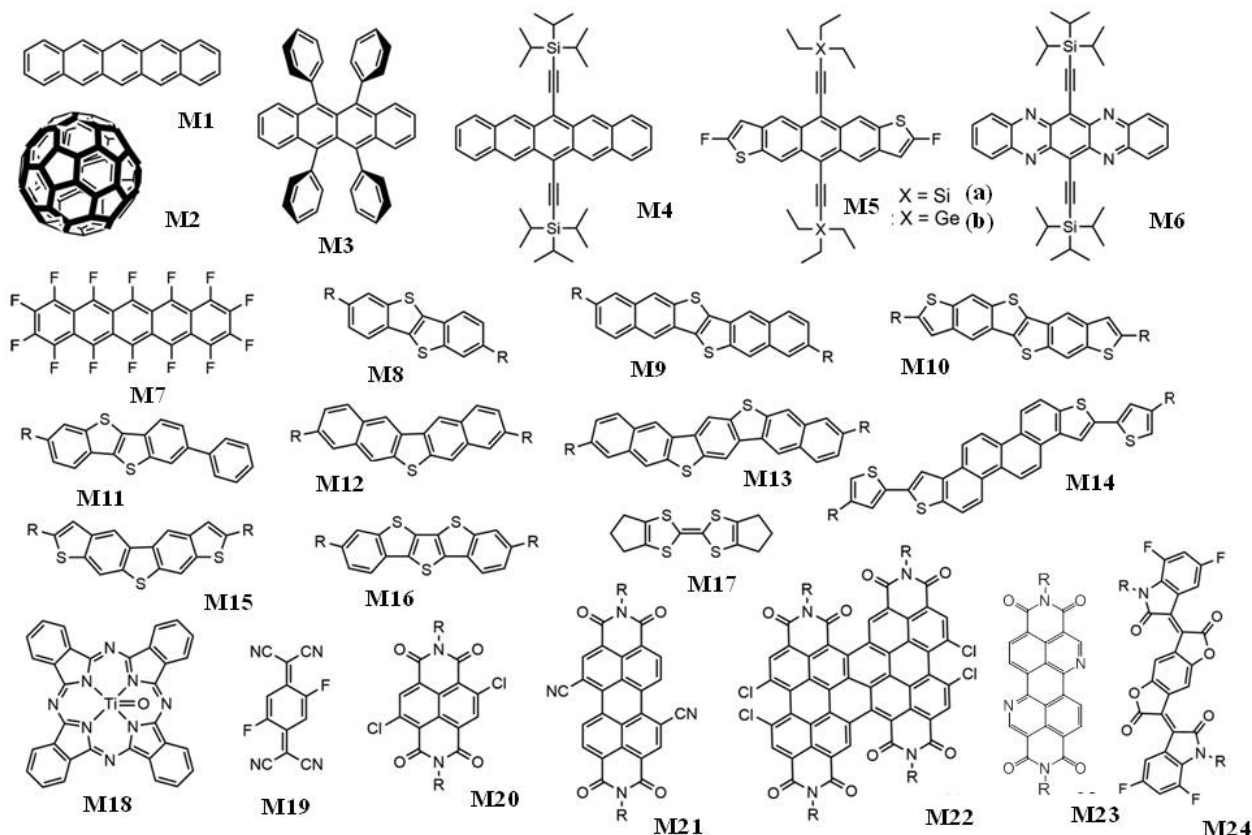


Рисунок 12 – Низкомолекулярные полупроводники с высокими подвижностями носителей заряда, где  $R$  – это  $H$ , алкил, алкилфенил или фторированный алкил [22]

Стабильная работа транзисторов  $p$ -типа требует использования полупроводниковых материалов, образующих нереакционноспособные катион-радикалы, инертные по отношению к кислороду и влаге воздуха. В настоящее время известно много материалов  $p$ -типа со стабильной работой на воздухе. Одними из лучших являются диалкилпроизводные бензотиенобензотиофена (BTBT) **M8**, динафтотиенофена (DNFT) **M9**, дибензотиофенотиенофена (DBTTT) **M10**. На этих сравнительно простых молекулах (производных BTBT и DNFT) можно достигать подвижностей носителей заряда более  $30 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , меняя лишь длину алифатических углеводородных цепей [48]. В недавней работе сообщается о достижении подвижности около  $43 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  с использованием сходных материалов [49]. Алкилирование динафтобензодитиофена (DNBDT) **M13** также приводит к увеличению подвижности зарядов от  $0,05 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  до  $10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  в тонких пленках и до  $16 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  в монокристаллах [50]. На рисунке 12 представлены некоторые лучшие полупроводники  $p$ -типа со стабильной работой на воздухе из семейства гетероаценов **M8-**

**M16** с воспроизводимыми подвижностями носителей заряда более  $10 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [22; 51]. Было синтезировано и исследовано в качестве полупроводников довольно большое количество тетратиафульваленов (ТТФ). Например, на соединении **M17** достигнуты подвижности около  $10 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [52]. Монокристаллы фталоцианина титана (TiOPc) **M18** демонстрируют подвижности носителей заряда около  $30 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [53].

*Таблица 1 – Характеристики низкомолекулярных полупроводников p-типа*

Соединение	$\mu_n^{\text{max}}$ (RT)	$\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	Тип устройств	Структура устройств	Диэлектрик	Ссылка
<b>M1</b>	6,0		TF	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /полимер	[54]
<b>M1</b>	35,0		SC	ТОПЗ	-	[46]
<b>M3</b>	18,0		SC	BG-BC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[45]
<b>M4</b>	7,6		TF**	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /BCB	[55]
<b>M4</b>	13,3		SC	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /BCB	[55]
<b>M5a</b>	6,0		SC	BG-BC	SiO <sub>2</sub>	[56]
<b>M5b</b>	5,4		TF**	BG-BC	SiO <sub>2</sub>	[57; 58]
<b>M8</b>	31,3		SC	TG-TC	SiO <sub>2</sub>	[59]
<b>M9</b>	7,6		TF*	BG-TC	SiO <sub>2</sub>	[60]
<b>M9</b>	10,7		TF**	-	-	[61]
<b>M10</b>	6,3		TF*	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[62]
<b>M10</b>	31,9		SC	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[62]
<b>M11</b>	13,9		TF**(ЖК)	BG-BC	SiO <sub>2</sub>	[63]
<b>M12</b>	8,1		SC	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[64]
<b>M13</b>	16,0		SC**	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[50]
<b>M14</b>	10,0		SC**	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[65]
<b>M15</b>	10,1		SC	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[66]
<b>M16</b>	18,9		SC	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[67]
<b>M17</b>	11,2		SC	TG-BC	Парилен С	[52]
<b>M18</b>	26,8		SC	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[53]

Аббревиатуры: SC – монокристалл, TF- тонкая пленка, ТОПЗ (SCLC) – ток, ограниченный пространственным зарядом, ЖК – жидкокристаллический, Парилен С – поли-п-ксилилен

\* пленка наносилась методом вакуумного напыления

\*\* пленка наносилась из раствора

Классическим полупроводником n-типа является фуллерен C<sub>60</sub> (**M2**) с подвижностью электронов, превышающей 10 см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> [68]. Соединения **M6** и **M19–M24**, содержащие электроноакцепторные группы, являются одними из лучших полупроводников n-типа (рисунок 12, таблица 2).

Таблица 2 – Характеристики низкомолекулярных полупроводников n-типа

Соединение	$\mu_e^{\max}$ см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> (RT)	Тип устройств	Структура устройств	Диэлектрик	Ссылка
<b>M2</b>	11,0	SC	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /BCB	[68]
<b>M6</b>	27,8	TF**	BG-TC	AlO <sub>x</sub> /SAM	[69]
<b>M7</b>	0,2	TF	BG-TC	SiO <sub>2</sub>	[47]
<b>M19</b>	7,0	SC	vacuum-gap FET***	-	[70]
<b>M20</b>	8,6*	SC	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[71]
<b>M21</b>	3,0*	SC	BG-BC	SiO <sub>2</sub> / PMMA	[72]
<b>M22</b>	4,6	SC	BG-TC	SiO <sub>2</sub>	[73]
<b>M23</b>	0,49	TF	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[74]
<b>M23</b>	3,0*	SC**	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[74]
<b>M24</b>	12,6	SC	BG-TC	Cytop	[75]

Аббревиатуры: Cytop –сополимер перфтордиоксолана, PMMA - полиметилметакрилат

\* измерения проводились на воздухе

\*\* пленка наносилась из раствора

\*\*\* полевой транзистор с вакуумным затвором

Однако число известных полупроводниковых материалов, обеспечивающих стабильную работу транзисторов n-типа на воздухе, невелико. Среди них перфторированный фталоцианин меди, а также производные перилендиимидов и нафталиндиимидов: дихлорнафталиндиимиды **M20** [71] и дицианоперилендиимиды **M21** [72] с перфторалкильными заместителями, перилендиимиды и нафталиндиимиды с перфторалкильными заместителями [76]. Фторирование алкильных цепей способствует их более плотной упаковке [76] и образованию барьера для молекул воды и кислорода, что повышает стабильность работы ОПТ на воздухе. Также недавно вышла работа, в которой была синтезирована группа производных перилендиимидов, в которых два атома углерода

в ядре молекулы заместили на электроноакцепторные атомы азота (**M23**). Были получены транзисторы с высокой термической и атмосферной стабильностью с подвижностями, достигающими  $3 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  в случае использования алкилфенильных заместителей (рисунок 12, таблица 2) [74].

### 1.3.2 Полимерные полупроводники

Большинство полимерных полупроводников хорошо растворимы в органических растворителях и могут выдерживать значительные механические деформации, потому обладают большим потенциалом для использования в гибких и растяжимых электронных устройствах большой площади, таких как интегральные схемы, датчики и светоизлучающие дисплеи. В течение многих лет исследования были сосредоточены на полимерах с относительно простой структурой повторяющихся звеньев, например, политиофенах, таких как поли-3-гексилтиофен (РЗНТ). В последнее время активно разрабатываются полимеры с более сложной структурой основной цепи, в частности, так называемые донорно-акцепторные (D-A) сополимеры, содержащие чередующиеся электроннодонорные и электронодефицитные звенья в основной цепи. Существует широкий спектр этих полимеров, включающих структурные блоки на основе индаценодитиофена (IDT), дикетопирролопиррола (DPP), нафталиндиимида (НДИ, NDI), цикlopентадитиофена (CDT), бензотиадиазола (BT), тиофена (Т), изоиндиго (IIГ) и др. [77]. В настоящее время подвижности носителей зарядов в пленках донорно-акцепторных полимеров р-типа достигают около  $20 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , тогда как для полимеров n-типа эта величина еще не превышает  $10 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ .

На рисунке 13 представлены некоторые из лучших полимеров р-типа, а в таблице 3 даны характеристики ОПТ на их основе. Синтез сополимера CDT и BT (**P2**) стал одним из первых успешных примеров разработки полимеров на основе CDT с высокой подвижностью. Хигером и его коллегами показано, что подвижность носителей заряда в пленках **P4** мало зависит от молекулярной массы полимера, но очень чувствительна к ориентации молекул на подложке. Подвижности в ориентированных пленках полимера **P4** достигали  $36 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ .

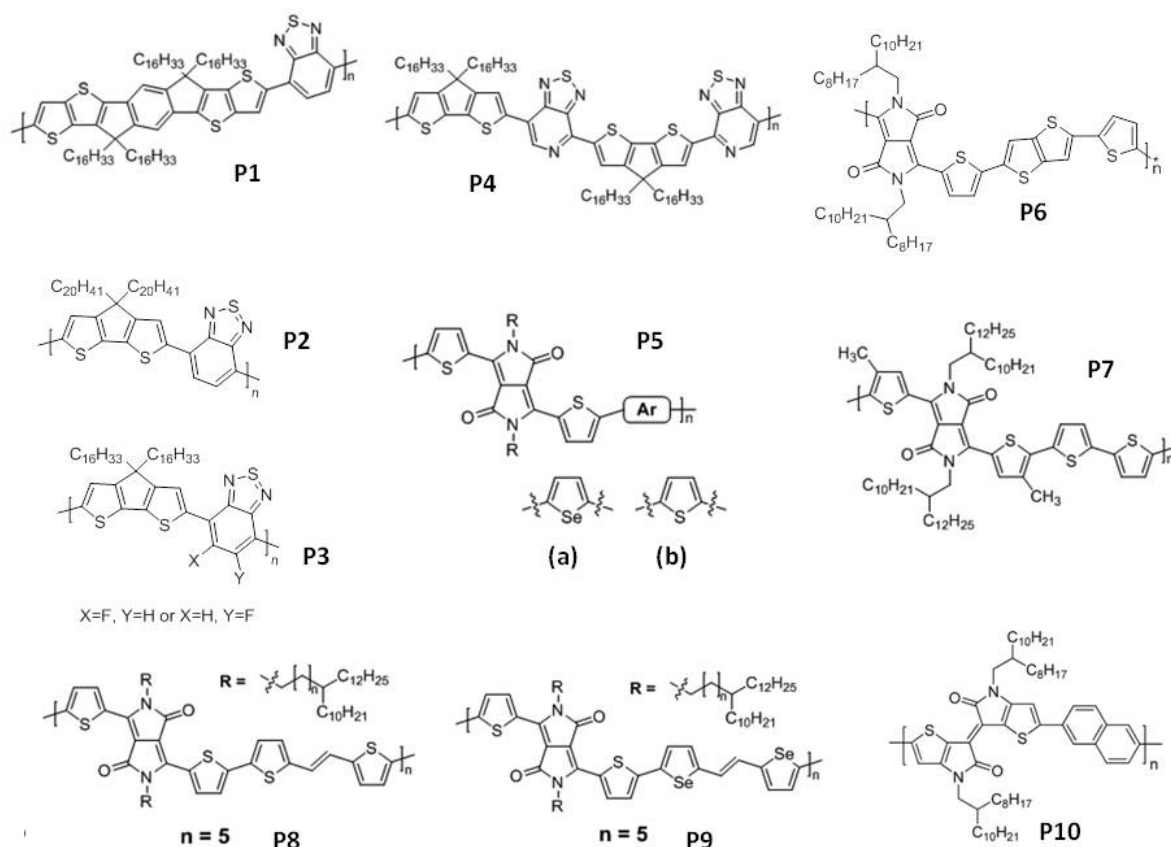


Рисунок 13 – Некоторые полимеры *p*-типа, обеспечивающие высокие подвижности носителей заряда

Электрондефицитный дикетопирролопиррол, обладающий высокой планарностью, является одним из наиболее перспективных акцепторных блоков для создания высокоэффективных донорно-акцепторных полимеров. К настоящему времени разработаны различные высокоэффективные полимеры на основе DPP (**P5-P9**) с подвижностями носителей заряда свыше  $10 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ . Полимер на основе тиеноизоиндиго и нафталина **P10** (PTIG-Nr) показал высокую подвижность  $14,4 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  благодаря планарности молекулы, оптимальным энергетическими уровням для инжекции дырок и идеальной морфологии пленки.

Формирование полимерной монокристаллической нанопроволоки (SC NW) является хорошим способом получения полимеров с высокоорганизованной молекулярной ориентацией. На монокристаллических полимерных нанопроволоках удастся получить более высокие подвижности. Например, сообщается о средней подвижности  $72,9 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  (максимальной  $92,6 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ ), полученной на полимере **P4**.

Таблица 3 – Характеристики полимеров p-типа

Полимер	$\mu_h^{\max}$ см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> (RT)	Тип устройств	Структура устройств	Диэлектрик	Ссылка
<b>P1</b>	8,7	TF	TG-BC	Cytop	[78]
<b>P2</b>	11,4	TF	BG-BC	SiO <sub>2</sub>	[79]
<b>P3</b>	17,8	TF	BG-BC	SiO <sub>2</sub>	[80]
<b>P4</b>	36,3	TF	BG-BC	SiO <sub>2</sub>	[81]
<b>P4</b>	92,6	SC NW	BG-TC	SiO <sub>2</sub>	[82]
<b>P5a</b>	12,3	TF	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[83]
<b>P5b</b>	8,3	TF	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[83]
<b>P6</b>	10,5	TF	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[84]
<b>P6</b>	14,8	SC NW	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[85]
<b>P7</b>	11,2	TF	BG-BC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[86]
<b>P8</b>	11,0	TF	BG-TC	PVA/SAM	[87]
<b>P9</b>	17,8	TF	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[88]
<b>P9</b>	24,0	SC NW	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[89]
<b>P10</b>	14,4	TF	TG-BC	P(VDF-TrFE)	[90]

Аббревиатуры: Сутор –сополимер перфтордиоксолана, PVA - поливиниловый спирт, P(VDF-TrFE)- поли (винилиденфторид-трифторэтилен)

На рисунке 14 представлены некоторые из лучших полимеров с амбиполярным характером транспорта носителей заряда и проводимостью n-типа, а в таблице 4 приведены характеристики ОПТ на их основе. Среди различных электронодефицитных блоков нафталидиимид (НДИ) является наиболее часто используемым для получения высокоэффективных донорно-акцепторных полимеров n-типа благодаря довольно низкому уровню НСМО (**P11-P13**). Сополимер на основе фторированного BDOPV **P15a**, благодаря пониженному уровню НСМО и большей планарности молекулы, продемонстрировал самые высокие подвижности n-типа среди полимерных полупроводников (14,9 см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>).



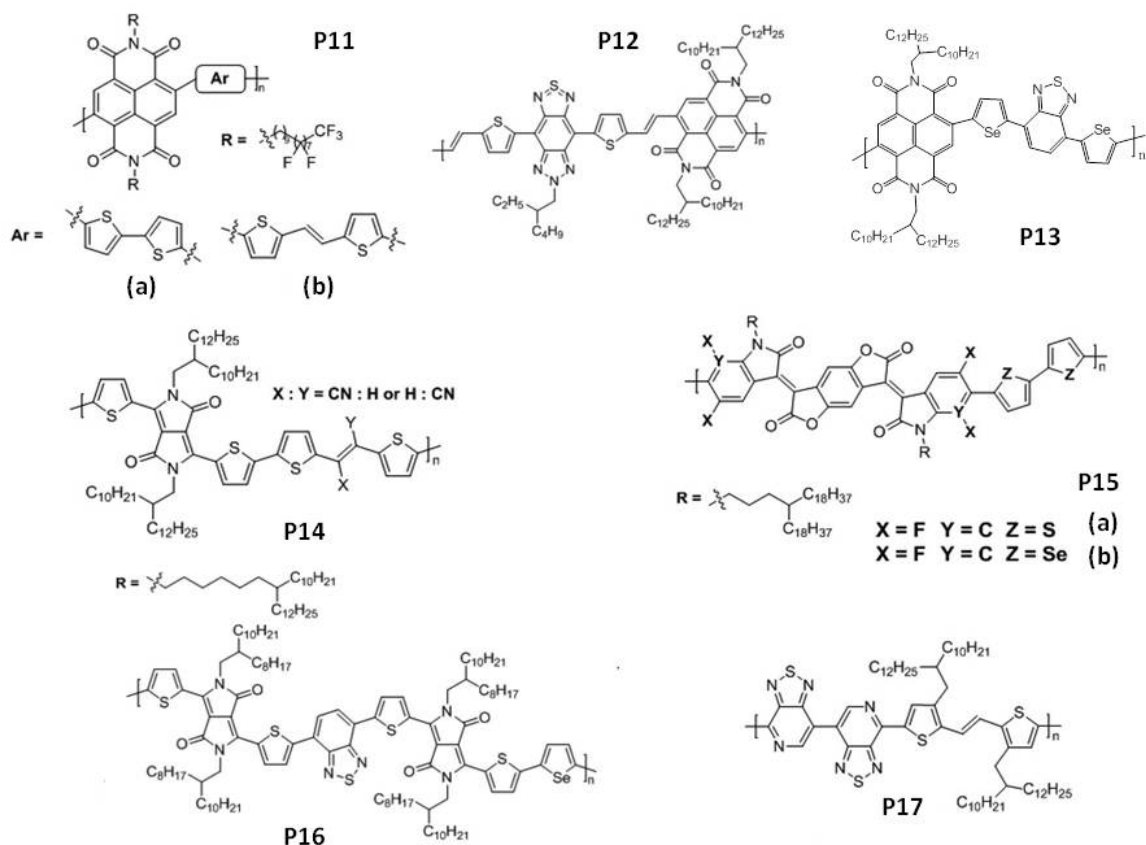


Рисунок 14 – Некоторые полимеры *n*-типа и амбиполярные полимеры

На сегодняшний день эффективным подходом к получению полимеров с хорошо сбалансированным амбиполярным транспортом является понижение уровня энергии НСМО донорно-акцепторных полимеров на основе DPP или PG (**P16**). Среди новых акцепторных блоков заслуживает внимания бис-пиридилтиадиазол (BPT). Сополимер **P17** на основе BPT и дитиенилэтилена (TVT) продемонстрировал сбалансированный амбиполярный транспорт (рисунок 15, таблица 4).

Несмотря на имеющиеся публикации, в которых сообщается о поистине рекордных подвижностях, эти значения могут быть сильно завышены. Это связано с тем, что параметры, используемые для оценки электрических свойств органических полевых транзисторов, такие как подвижность и пороговое напряжение, обычно извлекаются из измеренных вольтамперных характеристик и интерпретируются с использованием классической модели полевого транзистора на основе оксида металла и полупроводника [22]. Однако часто поведение устройств отклоняется от этой идеализированной модели (гистерезис ВАХ, отклонение зависимости корня квадратного из тока  $I_{ds}$  от напряжения  $V_{GS}$  от линейной зависимости), что приводит к завышению подвижностей на порядок и более [91]. Другой причиной завышения величины подвижности является инжекция и

захват неосновных носителей заряда, что особенно заметно в ОПТ на основе донорно-акцепторных полимеров. Согласно работе Окачи, подвижность порой бывает завышена почти в 100 раз [92].

По сравнению с полимерами, низкомолекулярные полупроводники обладают такими преимуществами, как относительная простота синтеза, очистки и характеристики.

*Таблица 4 – Характеристики ОПТ на основе полимеров n-типа и амбиполярных полимеров*

Полимер	$\mu_e^{\max}$ $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ (RT)	$\mu_h^{\max}$ $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ (RT)	Структура устройств	Диэлектрик	Ссылка
<b>P11a</b>	6,5	-	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[93]
<b>P11b</b>	5,6	-	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[93]
<b>P12</b>	7,4	-	BG-TC	SiO <sub>2</sub> /SAM	[94]
<b>P13</b>	8,5	-	TG-BC	PMMA	[95]
<b>P14</b>	7,0	-	TG-BC	PMMA	[96]
<b>P15a</b>	14,9	-	TG-BC	Cytop	[97]
<b>P15b</b>	6,1	-	TG-BC	Cytop	[97]
<b>P16</b>	7,7	8,9	TG-BC	PMMA	[98]
<b>P17</b>	8,5	6,9	TG-BC	PMMA	[99]

### **1.3.3 Перспективы использования биосовместимых/биоразлагаемых материалов на основе природных красителей в качестве полупроводников**

В настоящее время концепция «зеленой» электроники становится все более привлекательной как для исследовательского сообщества, так и для промышленности [100]. Известно, что обычная электроника производит много «электронных» отходов, которые трудно переработать стандартными методами из-за наличия множества ядовитых компонентов, таких как тяжелые металлы и токсичные элементы, включая селен, кадмий, сурьму, мышьяк, ртуть и др. [101]. Напротив, органическая электроника открывает уникальные возможности для разработки электронных продуктов, которые могут быть полностью безопасными для потребителей и вообще не оказывать отрицательного

воздействия на окружающую среду на всех этапах производства, использования и переработки в течение жизненного цикла. Для достижения этой цели необходимы исследования, направленные на разработку малотоксичных и экологичных органических полупроводниковых материалов. Ранее было показано [3], что многие такие материалы могут быть выбраны из числа одобренных пищевых добавок и косметических компонентов, в частности красителей.

«Зеленая электроника» – это междисциплинарная область исследований, в которой встречающиеся в природе соединения используются для разработки на их основе экологически чистых, биоразлагаемых или биосовместимых органических материалов. Термин «биосовместимость» определяется неоднозначно [3; 102]. В узком смысле, определенном IUPAC, это способность материала или объекта быть в контакте с живой системой, не производя неблагоприятного эффекта. Строго говоря, такое определение применимо только для конечных устройств, ограниченных конкретными применениями, и требует строгих клинических испытаний. В более широком смысле биосовместимые материалы включают в себя также и биоразлагаемые материалы. Материалы, одобренные Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA) могут быть использованы, в том числе для съедобной электроники [103].

На сегодняшний день большинство потенциально биосовместимых полупроводников представляют собой пигменты и красители, которые естественным образом получены из животных, растений и минералов [103; 104]. Необходимым условием для проявления полупроводниковых свойств является наличие сопряженной  $\pi$ -системы. Таким образом, существует большое разнообразие природных красителей, которые можно рассматривать в качестве потенциальных органических полупроводников. Это такие красители, как полиены (например, каротины), хиноны, антрахиноны, индолы, пираны и олигопирролы, а также птеридины, изохинолины и феноксазин. Большинство из них содержат несколько ароматических колец и функциональных групп, таких как гидроксильные, аминные, иминные или атомы галогенов [3]. Исследователи сосредоточили свое внимание на этих природных красителях и их производных, чтобы обеспечить биоразлагаемость<sup>1</sup> и биосовместимость разрабатываемых органических полупроводников.

---

<sup>1</sup> Термин «биоразложение», согласно IUPAC, определяется как «разложение, вызванное ферментативным процессом в результате действия клеток». Согласно европейскому стандарту EN 13432, «биоразложение» определяется как «химическое разложение на не менее чем 90% материала на CO<sub>2</sub>, воду и минералы за шесть месяцев под воздействием биологических факторов». «Биоразложение» материалов для медицинского применения можно определить как «химический распад материала, под воздействием физиологической среды (например, воды, ионов, белков, клеток, бактерий) на более мелкие составляющие или продукты с низким молекулярным весом, которые затем обрабатываются, рассасываются или выводятся организмом» [105].

Наиболее репрезентативные примеры полупроводников на основе природных красителей и их производных представлены на рисунке 15, а в таблице 5 приведены их электрические характеристики, уровни граничных орбиталей (ВЗМО, НСМО), ширина запрещенной зоны, определенная с помощью циклической вольтамперометрии ( $E_g^{\text{Эл.}}$ ) или оптическими измерениями ( $E_g^{\text{Опт}}$ ), подвижности дырок ( $\mu_h$ ) и электронов ( $\mu_e$ ), а также информация об используемых в транзисторе диэлектриках.

Меланин, высокомолекулярный пигмент, содержащийся в коже, волосах и т.д., был одним из первых природных соединений, который активно исследовался в качестве материала для зеленой электроники. Однако выяснилось, что меланин обладает низкой подвижностью зарядов и вряд ли может быть использован в качестве полупроводника. Тем не менее, меланин может быть использован в сенсорах влажности воздуха и в качестве компонентов проводящего электрода [100].

Применимость биоразлагаемых материалов в органической электронике, в частности, в органических тонкопленочных транзисторах, была широко исследована Иримиа-Владу с сотрудниками [9; 106–108]. Природные вещества, такие как хлорофилл, гемин, феназин, молекулы терпеноидов и индиго (**II**) обладают полупроводниковыми свойствами p- и n-типа. Недавно были разработаны фотодетектор и светостимулированный синаптический транзистор, использующие высокую фоточувствительность хлорофилла [109]. Синтетические материалы, такие как индантрен желтый G, бриллиантовый оранжевый RF, эпиндолидион (**VI**), перилендиимид (**IX**) [9; 108] и нафталиндиимид описаны как биосовместимые. Эти синтетические органические полупроводники имеют более высокие подвижности носителей зарядов, чем природные органические полупроводники ( $\sim 10^{-4} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ). При этом эти синтетические материалы малотоксичны. Так эпиндолидион, структурный изомер индиго (**VI**) продемонстрировал дырочные подвижности в ОПТ порядка  $1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [110].

Перилендиимид (Red Dye 190) широко применяется в косметике: губных помадах, лаках для ногтей и красках для волос [114, 115]. В ОПТ на основе этого материала (**VIII**) получены электронные подвижности  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [113]. Введение алкильных заместителей в структуру перилендиимидов позволяет значительно улучшить их электрические характеристики в ОПТ [4–6]. Также в некоторых работах [4; 5; 7; 8] показано, что термическая обработка может значительно улучшить электрические характеристики производных перилендиимидов. ОПТ на основе ПДИ в оптимальных условиях демонстрируют подвижности носителей заряда (n-типа) более  $1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [114]. Более того, некоторые производные перилендиимидов используются в качестве активных компонентов

для газовых сенсоров и мономолекулярной электроники [52, 145], а также применяются в органических солнечных батареях [108].

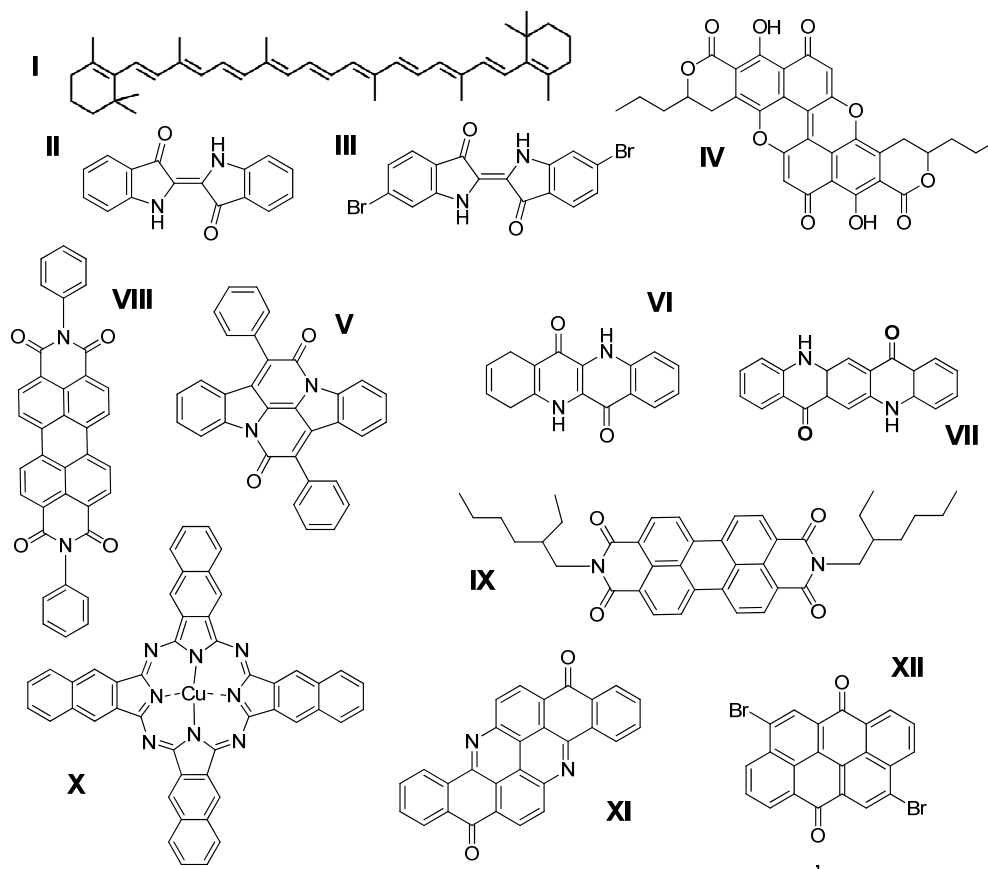


Рисунок 15 – Биосовместимые и биоразлагаемые полупроводники на основе природных (I, II, III, IV) и синтетических (V-XII) пищевых красителей

Позже были исследованы полупроводниковые свойства таких материалов, как акридоны, антрахиноны, каротиноиды и индигоиды. Каротиноиды представляют собой линейные  $\pi$ -сопряженные молекулы, часто отвечающие за ярко-желтый, красный и оранжевый цвета растений, фруктов и овощей (в частности, моркови). Пищевой краситель E160a,  $\beta$ -каротин I, демонстрирует низкую подвижность носителей заряда около  $4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [116]. Индатрен желтый G (желтый 1) XI и индантрен бриллиантовый оранжевый RF (оранжевый 3) XII, используемые в качестве красителей для кожур колбас в пищевой промышленности, являются двумя примерами хороших полупроводников n-типа, полученных из природного соединения антрахинона, присутствующего в некоторых растениях, овощах и травах [117]. Эти биоразлагаемые материалы демонстрируют подвижности электронов  $1,2 \cdot 10^{-2}$  и  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , соответственно [116].

Полученный из грибов пигмент ксиллиндеин (Xylindein) **IV**, секретируемый *Chlorociboria aeruginosa*, совсем недавно был исследован как полупроводник для оптоэлектроники. Этот материал обладает высокой фотостабильностью, демонстрирует высокую подвижность электронов  $0,4 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  согласно измерениям тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). Ксиллиндеин, по-видимому, является многообещающим материалом для биосовместимой электроники, но в устройствах органической электроники пока исследован не был [118].

Функционализированные фталоцианины представляют собой еще одну группу органических полупроводников [119]. В частности, фталоцианин меди **X**, использующийся как синий пигмент в косметике, присутствующий в различных зубных пастах, показал свойства дырочного полупроводника [120].

Индигоиды и хинакридоны являются наиболее многообещающими амбиполярными полупроводниками. Хинакридон **VII** – это один из недорогих синтетических пигментов, который также был исследован в качестве активного материала для солнечных элементов [102]. Хинакридон является одобренным красителем для пищевых и некоторых косметических продуктов, характеризуется превосходной атмосферной стабильностью, а ОПТ на его основе показывают подвижности дырок около  $0,1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [116; 121]. Широко известный пигмент индиго **II**, извлекаемый из цветущих растений *Indigofera tinctoria*, наряду с его производными (например, сибалакромом **V** [116]), демонстрирует в органических полевых транзисторах амбиполярное поведение со сбалансированными подвижностями электронов  $\mu_e$  и дырок  $\mu_h$  порядка  $10^{-2} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [122]. Тирский пурпур, 6,6'-диброминдиго **III**, еще один пигмент природного происхождения, получают из моллюсков *Muricidae*. Этот материал демонстрирует эффективный амбиполярный транспорт со сбалансированной полевой подвижностью носителей заряда около  $0,3\text{--}0,4 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , таким образом, конкурируя с синтетическими органическими полупроводниками [123].

Наряду с хорошими электрическими свойствами, тонкие пленки индиго демонстрируют сильные полосы поглощения в области 450–730 нм. Следовательно, производные индиго могут быть интересны для использования в оптоэлектрических приложениях, например, в качестве компонентов органических солнечных батарей. Большим преимуществом индиго и его производных также являются высокая термическая и фотохимическая стабильность, малая ширина запрещенной зоны 1,7–1,8 эВ и высокая планарность молекул. Индигоиды представляют собой семейство органических соединений, которые обладают очень низкой острой токсичностью и широко используются в качестве текстильных и пищевых красителей, а также пигментов для контактных линз

[121,122]. Были исследованы возможности применения этих производных в качестве фотоинициаторов для полимеризации [126], электрохимического легирования нанопористого анодного оксида алюминия [127], в фотодиодах [128] в качестве электроактивных материалов для натрий-ионных [129] и проточных аккумуляторов, в качестве сенсорных материалов для детектирования озона [127,128] и ионов фтора [132]. В последнее время разными исследовательскими группами было синтезировано около десятка новых производных индиго [101,12,130], которые обсуждаются ниже более подробно (рисунок 16).

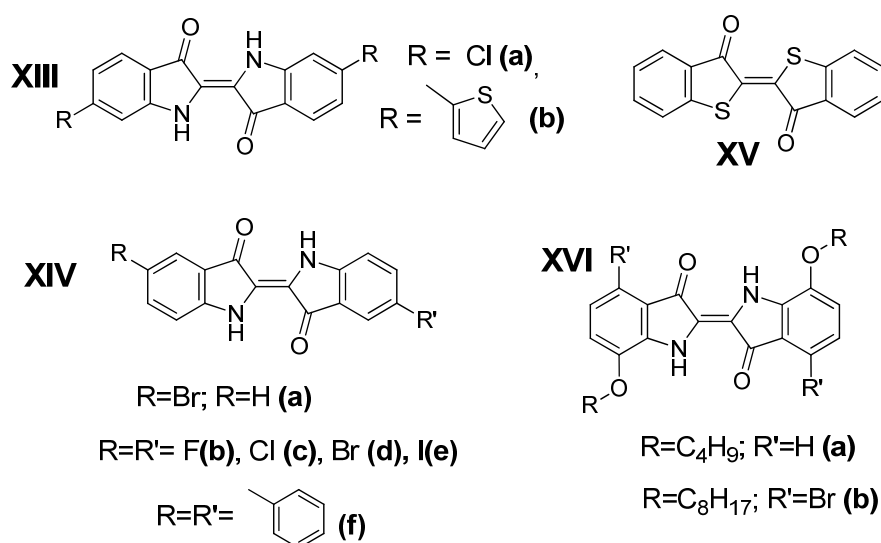


Рисунок 16 – Производные индиго, исследованные в качестве полупроводниковых материалов в ОПТ различными исследовательскими группами

В нескольких работах сообщалось о применении галогензамещенных индиго **XIIIa**, **XIVa-e** в качестве полупроводников для ОПТ [13,115,114,131]. На основе 5,5'-дийодиндиго **XIVe** были получены сбалансированные подвижности p- и n- типа, позволившие создать комплементарные инверторы [137] и органические фотоприемники [138].

Увеличение  $\pi$ -сопряженной системы – эффективный подход к повышению подвижностей носителей заряда [135,134,136]. Теоретические расчеты показали, что электрические характеристики индиго потенциально могут быть значительно улучшены за счет расширения ароматического ядра молекулы [140]. Однако очень мало индигоидов с расширенной  $\pi$ -электроной системой известно на данный момент. К примеру, производные сибалакрота **V** были исследованы в ОПТ и показали худшие электрические характеристики по сравнению с исходным индиго [116]. Транзисторы на основе 5,5'-дифенилиндиги **XIVf**

и 6,6'-дитиенилиндиго **XIIIb** демонстрируют хорошо сбалансированные амбиполярные характеристики в ОПТ [14,137].

*Таблица 5 – Характеристики полупроводниковых материалов на основе природных и синтетических красителей, а также производных индиго*

П/п	ВЗМО, эВ	НСМО эВ	$E_g^{\text{Эл}}$ эВ	$E_g^{\text{Опт}}$ эВ	$\mu_e^{\text{max}}$ $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ (RT)	$\mu_h^{\text{max}}$ $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ (RT)	Диэлектрик	Ссылка
<b>I</b>	-5,8	-3,5	-	2,3	-	$4 \cdot 10^{-4}$	AlO <sub>x</sub> /TTC	[116]
<b>II</b>	-5,5	-3,8	1,7	1,7	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	AlO <sub>x</sub> /TTC	[122]
<b>III</b>	-5,8	-4,0	1,8	1,9	$4 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	AlO <sub>x</sub> /TTC	[123]
<b>IV*</b>	-	-	-	-	$4 \cdot 10^{-1}$	-	-	[118]
<b>V</b>	-5,6	-3,5	2,1	2,0	$9 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	AlO <sub>x</sub> /TTC	[116]
<b>VI</b>	-5,6	-2,9	2,7	-	-	1	AlO <sub>x</sub> /TTC	[110]
<b>VII</b>	-5,5	-2,9	2,6	2,0	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	AlO <sub>x</sub> /TTC	[116; 121]
<b>VIII</b>	-	-	-	-	$1 \cdot 10^{-5}$	-	PMMA	[113]
<b>IX</b>	-	-	-	-	$2 \cdot 10^{-2}$	-	AlO <sub>x</sub> /гуанин/ аденин	[9; 108]
<b>X</b>	-4,8	-3,0	-	2,9	-	$2 \cdot 10^{-1}$	-	[120; 143]
<b>XI</b>	-6,3	-3,6	2,7	2,3	$4 \cdot 10^{-2}$	-	AlO <sub>x</sub> /TTC	[116]
<b>XII</b>	-6,2	-3,8	2,4	2,1	$9 \cdot 10^{-3}$	-	AlO <sub>x</sub> /TTC	[116]
<b>XIIIa</b>	-5,4	-3,6	1,8	-	$8 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	AlO <sub>x</sub> /TTC	[10]
<b>XIIIb</b>	-5,6	-3,9	1,7	-	$8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	AlO <sub>x</sub> /TTC	[144]
<b>XIVa</b>	-5,4	-3,8	1,6	-	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	AlO <sub>x</sub> /TTC	[10]
<b>XIVb</b>	-5,8	-3,9	1,8	-	$2 \cdot 10^{-3}$	-	SiO <sub>2</sub> /TTC	[135]
<b>XIVc</b>	-5,8	-4,0	1,8	-	$2 \cdot 10^{-2}$	-	SiO <sub>2</sub> /TTC	[135]
<b>XIVd</b>	-5,7	-3,9	1,8	-	$4 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	SiO <sub>2</sub> /TTC	[134]
<b>XIVe</b>	-5,6	-3,9	1,6	-	$8 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	SiO <sub>2</sub> /TTC	[136]
<b>XIVf</b>	-5,6	-3,9	1,6	-	$9 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$	SiO <sub>2</sub> /TTC	[134]
<b>XV</b>	-	-	1,9	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	AlO <sub>x</sub> /TTC	[122]



П/п	ВЗМО, эВ	НСМО эВ	$E_g^{\text{Эл}}$ эВ	$E_g^{\text{Опт}}$ эВ	$\mu_e^{\text{max}}$ $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ (RT)	$\mu_h^{\text{max}}$ $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ (RT)	Диэлектрик	Ссылка
<b>XVIa</b>	-5,4	-3,7	1,7	-	$2 \cdot 10^{-5}$	-	SiO <sub>2</sub> /PS	[145]
<b>XVIb</b>	-5,5	-3,8	1,7	-	$2 \cdot 10^{-5}$	-	SiO <sub>2</sub> /PS	[145]

Аббревиатуры: ТТС -тетратетраконтан (C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>); PS –полистирол.

Примечание: Все полупроводники (кроме **IV**) были исследованы в ОПТ со структурой затвор снизу, сток-исток снизу.

\*Измерения подвижности для **IV** проведены с помощью ТОПЗ (SCLC).

Для всех соединений, описанных выше, изготовление устройств требует вакуумного напыления, в то время как для недорогой технологии печати нужны материалы, пригодные для нанесения из раствора. К сожалению, в настоящее время известен крайне ограниченный набор растворимых материалов на основе индиго. Бисалкоксизамещенные производные **XVI** показали плохие характеристики в ОПТ [12]. Хотя бисалкилоксифенильные производные индиго способны образовывать жидкокристаллическую фазу, подвижность носителей заряда для этих соединений не измерялась [146].

Стоит отметить, что биоразложение индиго и таких производных, как индигокармин (индиго-5,5'-дисульфоновая кислота), тирский пурпур (6,6'-диброминдиго) или красителей на основе антрахинона было обширно изучено в связи с их широким применением в текстильной промышленности. Несмотря на то, что эти красители воспринимаются как «материалы природного происхождения», индиго и индигокарминовые красители токсичны для микробов, растений и животных, поэтому их попадание в сточные воды наносит ущерб окружающей среде. Антрахиноновые красители устойчивы к деградации из-за сопряженной ароматической структуры. В недавних работах были рассмотрены способы ускоренной деградации индигоидов и антрахиноновых красителей с помощью микробных монокультур [147; 148]. Однако биоразложение других органических полупроводников, таких как эпиндолидионы и хинакридоны, пока не описано. Благодаря химической функционализации природных красителей можно заметно улучшить их полупроводниковые свойства. Но необходимо учесть, что их производные не являются априори безопасными и требуют дальнейших исследований на предмет своей токсичности.

## 1.4 Заключение

Производные диимида перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты, также называемые как перилендиимиды (ПДИ), представляют собой известную группу

полупроводниковых материалов с хорошими зарядово-транспортными свойствами и низкой токсичностью. Электрические характеристики органических полевых транзисторов сильно зависят от супрамолекулярного упорядочения молекул полупроводника в тонких пленках. Однако самосборка полупроводниковых молекул регулируется алкильными заместителями, присоединенными к сопряженному остову, и условиями обработки пленок после нанесения. На сегодняшний день в литературе отсутствует понимание того, какие заместители в ядре ПДИ обеспечивают наилучшие зарядово-транспортные свойства материалов, и как термический отжиг пленок ПДИ влияет на характеристики ОПТ, изготовленных на их основе.

Индиго и его функционализированные производные обладают оптимальными биологическими (низкая токсичность, биоразлагаемость), оптоэлектронными и физико-химическими свойствами для использования в качестве биосовместимых полупроводниковых материалов в органических полевых транзисторах. На данный момент различными группами синтезировано и исследовано около десяти структурно различных производных индиго. Однако в разных работах использовались разные диэлектрики в ОПТ и различные конструкции устройств, что не позволяет провести однозначное сравнение характеристик транзисторов на основе полученных соединений. Никаких надежных взаимосвязей между структурой производных индиго и параметрами их работы в транзисторах не было установлено из-за отсутствия систематических исследований.

Полупроводниковые материалы n-типа, обеспечивающие стабильную работу ОПТ на воздухе, должны иметь энергию НСМО ниже -4 эВ. Эффективным подходом для понижения уровня НСМО является функционализация молекул электроноакцепторными заместителями: -F, -Cl, CN, CF<sub>3</sub> и др. Увеличение протяженности сопряженной  $\pi$ -системы молекул является эффективным подходом к усилению межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, повышению подвижностей носителей заряда.

Основной целью диссертационной работы является поиск и исследование малотоксичных органических полупроводниковых материалов для биосовместимой электроники, а также изучение влияния супрамолекулярного упорядочения молекул в тонких пленках на характеристики их работы в органических полевых транзисторах. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Систематическое исследование влияния особенностей молекулярного строения (длина и разветвленность алкильных заместителей) и термического отжига тонких пленок различных перилендиимидов на характеристики органических полевых транзисторов, изготовленных на их основе.

2. Изучение супрамолекулярного упорядочения молекул индиго и его производных в кристаллах и тонких пленках вблизи межслоевой границы с диэлектрическими материалами различной природы; поиск взаимосвязей между структурой пленок и их электрическими характеристиками.
3. Исследование оптоэлектронных, физико-химических и электрических свойств обширной группы производных индиго, содержащих электроноакцепторные заместители или расширенную сопряженную  $\pi$ -электронную систему; установление корреляций между особенностями молекулярного строения производных индиго и характеристиками ОПТ на их основе.
4. Исследование эксплуатационной стабильности на воздухе полевых транзисторов на основе различных производных индиго и установление взаимосвязей «структура материала – стабильность устройства».
5. Оценка перспектив создания газовых сенсоров на основе органических полевых транзисторов с лучшими из изученными полупроводниковых материалов.

## ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Инструментальные методы исследования материалов

#### Дифференциальная сканирующая калориметрия

Термический анализ образцов был проведен с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора Perkin Elmer DSC 8500 в потоке азота 20 мл/мин. Образцы весом ~10 мг в алюминиевых тиглях с крышкой нагревались и охлаждались со скоростью 20 град./мин, измерение проводилось в два цикла. Для определения параметров пиков было использовано стандартное программное обеспечение Perkin Elmer.

#### Циклическая вольтамперометрия

Пленки исследуемых образцов (150 нм) напыляли на дисковый электрод из стеклоглерода ( $d = 5$  мм) с помощью термического испарения в вакууме. В качестве рабочего электролита использовали 0,1 М раствор  $(C_2H_5)_4NPF_6$  в ацетонитриле, вспомогательный электрод – Pt, электрод сравнения –  $Ag/Ag^+$ . Запись циклических вольтамперограмм проводили на потенциостате Elins P-30SM со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с при 25°C. В качестве внутреннего стандарта для регистрации ЦВА использовали ферроцен (Fc).

#### Оптическая спектроскопия

Электронные спектры поглощения растворов и тонких пленок веществ были зарегистрированы с использованием двухканального оптоволоконного спектрометра Avantes BV (AvaSpec-2048-2). Спектры для растворов снимались в горячем 1,2-дихлорбензоле (50 °C). Спектры тонких пленок были сняты на спектрометре внутри перчаточного бокса MBraun.

#### Атомно-силовая микроскопия

Топологию поверхности пленок исследовали с помощью микроскопа NTEGRA PRIMA (NT MDT, Россия) в полуконтактном режиме с использованием кантилеверов NSG01 (резонансная частота 87-230 Гц, радиус закругления зонда 10 нм). Были получены сканы  $5 \times 5$  и  $2,5 \times 2,5$  мкм с разрешением  $512 \times 512$  пикселей.

### Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ

Исследование морфологии пленок проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss LEO SUPRA 25 (Германия).

Химический состав пленок был исследован помощью метода рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Анализ осуществляли на рентгеноспектральной установке INCA x-sight при ускоряющем напряжении, интегрированной с микроскопом Zeiss SUPRA 25.

### Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Химический состав поверхности образцов оксида алюминия был охарактеризован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS) на приборе PHI 5000 VersaProbe (ULVAC-Physical Electronics, США) с монохроматическим рентгеновским источником излучения Al K $\alpha$  (1486,6 эВ) с энергетическим разрешением 0,5 эВ.

### Сканирующая кельвин-зондовая микроскопия

Исследование тонких пленок оксида алюминия с помощью сканирующей кельвин-зондовой микроскопии (СКЗМ, SKPM) выполнялось в стандартном двухпроходном режиме амплитудной модуляции на приборе Cypher EX AFM (Asylum Research, Калифорния) в атмосфере аргона в перчаточном боксе MBraun с O<sub>2</sub> <0,1 ppm и H<sub>2</sub>O <1 ppm. Использовался кантилевер Rocky Mountain (25PT300B) с платиновым покрытием (радиус закругления зонда < 20 нм). Образец был заземлен.

### Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ индигоидов **4** и **18, 19** проведен с использованием дифрактометра SMART APEX II CCD ( $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71073$  Å, графитовый монохроматор, метод  $\omega$ -сканирования).

Рентгеноструктурный анализ индигоидов **1, 5, 7, 17** проведен с использованием синхротронного рентгеновского излучения на станции BL14.2 накопителя BESSY (Берлин, Германия) с использованием детектора MAR225 ( $\lambda = 0,82657$  Å). Данные по интенсивности были интегрированы программой SAINT и скорректированы с помощью метода множественного сканирования (полуэмпирического из эквивалентов), реализованного в SADABS.

### Широкоугловое рентгеновское рассеяние в геометрии со скользящим пучком

Материалы напылялись в вакууме на кремниевые подложки, покрытые различными диэлектриками; толщина пленок индиго варьировалась от 70 до 500 нм, толщина пленок производных индиго и перелиндиимидов составляла 100 нм.

Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей под скользящим углом (GIWAXS) проводились на линии BM26 в Европейском центре синхротронного излучения на XeuSS SAXS/WAXS (Xenocs, Гренобль, Франция). Мощность падающего рентгеновского пучка составляла 15 кэВ. Двухмерные дифрактограммы регистрировали с углом падения 0,2 с помощью детектора Rayonix HS170 CCD (размер пучка 132 x 132 мкм).

Температурные зависимости в диапазоне от 0 до 275 °C для пленок перелиндиимидов регистрировались на линии ID10 источника синхротронного излучения (Гренобль, Франция) с энергией пучка 10 кэВ с помощью детектора Pilatus 300k с расстоянием от образца до детектора ~ 24 см. Угол падения 0,16°. Нагревательный столик Linkam использовался для всех высокотемпературных экспериментов.

Расчет геометрических параметров кристаллических структур материалов в тонких пленках был проведен следующим образом (рисунок 17).

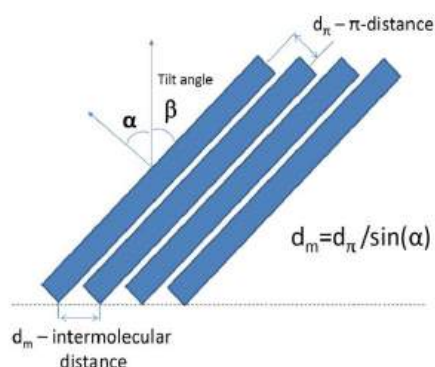


Рисунок 17 – Геометрический смысл параметров  $d_\pi$ ,  $d_m$ ,  $\alpha$  и  $\beta$

Из положения наиболее интенсивного пика на дифрактограммах определялось расстояние  $d_\pi$  между плоскостями молекул в стопках. Из азимутального положения этого пика определяли угол  $\alpha$ . Из него рассчитывали угол наклона  $\beta = 90^\circ - \alpha$ . Межмолекулярное расстояние  $d_m$  определяли как  $d_\pi / \sin(\alpha)$ . Это простое соотношение  $d_m$  и  $d_\pi$  справедливо только в том случае, если сдвиг молекул в направлении короткой молекулярной оси является незначительным.

## 2.2 Оценка биосовместимости дибензо[f,f]индиго

Тонкие пленки дибензо[f,f]индиго выращивались внутри чашек Петри термическим испарением в вакууме (100-150 нм). Использовались пластиковые чашки Петри диаметром 35 мм (одноразовые для клеточных исследований). Посевную суспензию клеток НЕК-293Т / 17-SF (PanEco, Россия) в количестве  $1,0-2,0 \cdot 10^5$  на чашку добавляли в 2,5 мл среды Hybris-1-293 для контрольных и исследуемых культур: (1) - контроль: нижняя поверхность чашки без покрытия дибензо[f,f]индиго; (2) - поверхность чашки, покрытая дибензо[f,f]индиго (100 нм); (3) – поверхность чашки с покрытием дибензо[f,f]индиго (150 нм). Культивирование проводили 96 часов без перемешивания в CO<sub>2</sub>-инкубаторе (37 °C, 5% CO<sub>2</sub>, влажность  $92 \pm 5\%$ , ShellLab, Sheldon, USA).

### *Проточная цитометрия (FCA)*

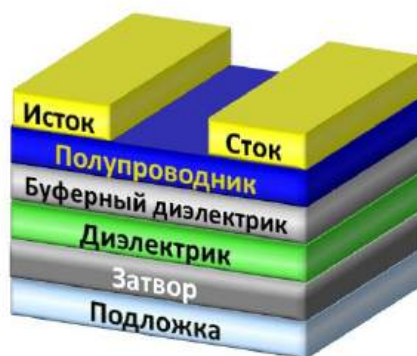
Было проведено окрашивание НЕК-293Т / 17-SF различными моноклональными антителами, специфичными к конкретному белку, и содержащими присоединенную молекулу флуоресцентного красителя. Клетки анализировали с использованием CyFlow Space (Partec, Германия); каждый эксперимент повторяли не менее трех раз. Субпопуляции клеток выделяли в соответствии с рекомендациями программного обеспечения CyFlow.

### *Количественная оценка уровней мРНК*

Профили экспрессии были получены с помощью qRT-PCR с SYBRgreen PCR MasterMix (Applied Biosystems). Уровни мРНК были проанализированы с помощью StepOne Plus (Applied Biosystems); техническая ошибка была примерно 2%.

## 2.3 Методы изготовления и характеристики органических полевых транзисторов

Все органические полевые транзисторы изготовлены в конфигурации затвор – снизу, электроды стока/истока – сверху (рисунок 18).



*Рисунок 18 – Схема органического полевого транзистора*

Вольтамперные характеристики органических полевых транзисторов измеряли в перчаточном боксе с инертной атмосферой ( $O_2$ ,  $H_2O < 1$  ppm) с помощью двухканального источника-измерителя Keithley 2612A (погрешность измерений по току 1 пА, погрешность измерений по напряжению 50 мкВ). Подвижности носителей зарядов в органических полевых транзисторах рассчитывали по стандартной методике из проходных характеристик в области насыщения. Эксперименты по изучению атмосферной стабильности работы транзисторов проводились на воздухе при температуре 25–27 °С, относительной влажности 30–35% и обычном лабораторном люминесцентном освещении (или в темноте).

#### *Изготовление органического полевого транзистора на стеклянной подложке*

В качестве подложки использовали стеклянные предметные стекла размером 15x15 мм. Перед напылением электродов подложки обрабатывались в течение 10 мин в машине плазменной очистки (13,56 МГц). Алюминиевые электроды (затвор, 100 нм) были нанесены термическим испарением металла в вакууме ( $10^{-5}$  мбар). Тонкий и компактный диэлектрический слой оксида алюминия толщиной около 13-17 нм формировали с помощью электрохимического окисления алюминия в растворе лимонной кислоты (0,3 г / 50 мл дист. воды) в амперостатическом режиме при 100 мкА в течение 2 мин, а затем в потенциостатическом режиме при 25 В или 10 В в течение 4 мин. В некоторых обозначенных в тексте случаях напряжение анодирования было другим: 12 или 6 В. Далее образцы промывали дистиллированной водой и высушивались в сушильном шкафу при температуре 60 °С и обычном давлении или под динамическим вакуумом при комнатной температуре.

*Тетраконтан* TC (Aldrich) растворяли в горячем толуоле (90 °С) с концентрацией 0,8 мг/мл. Полученный горячий раствор наносили с помощью спикоутера на  $AlO_x$  на



воздухе при частоте вращения подложки 1500 об/мин. Полученные пленки отжигали 20 мин при 90 °С внутри перчаточного бокса с азотом.

*Раствор производного бензоциклобутена* BCB получали из коммерческого раствора смолы CYCLOTENE 4024 разбавлением мезитиленом в объемных соотношениях 1:100. Полученный раствор наносили с помощью спинкоутера на  $\text{AlO}_x$  при 1500 об/мин. Полученные покрытия были отожжены при 280 °С (не менее 4 часов) в перчаточном боксе с азотом.

Самоорганизующийся монослой *тетрадецилфосфоновой кислоты*  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{PO}(\text{OH})_2$  (TDPA) был получен путем погружения подложек  $\text{Al}/\text{AlO}_x$  в раствор TDPA в изопропанол с концентрацией 1,5 мг/мл на 18 часов. Далее подложки промывались изопропанолом и высушивались.

*Поливиниловый спирт* PVA растворяли в дистиллированной воде с концентрацией 50 мг/мл. Этот раствор наносили с помощью спинкоутера при частоте вращения подложки 3000 об/мин. Образцы прогревали в течение ночи на плитке при 58 °С в перчаточном боксе с инертной атмосферой.

*Парафин* PF растворяли в толуоле с концентрацией 4 мг/мл. Раствор наносили на подложки с помощью спинкоутера при частоте вращения 3000 об/мин.

Органический *полупроводниковый материал* (толщиной ~100 нм) наносили резистивным термическим напылением в вакууме  $\sim 10^{-6}$  мбар со скоростью 1 Å/с. Далее поверх органического полупроводникового материала напыляли серебряные или золотые электроды исток и сток (100 или 60 нм, соответственно) через теньевую маску, формируя структуры с длиной  $L=50$  мкм и шириной канала  $W=2000$  мкм. Каждая подложка содержала 4 независимых устройства.

#### *Изготовление органического полевого транзистора на биоразлагаемом пластике*

Для уменьшения шероховатости поверхности пластика (гибкий алифатический полиэстер, BioPBSTM, Mitsubishi Chemical) на него был нанесен раствор шеллака (5 мг/мл изопропанола) с помощью спинкоутера при частоте вращения 1000 об/мин. Пленку шеллака просушивали при 60 °С в течение 30 минут, после чего была проведена плазменная обработка в течение 100 сек (13,56 МГц). Напыление алюминиевого затвора описано выше. Анодирование электродов, выращенных на пластиковой подложке, проводилось в растворе лимонной кислоты (Acros Organics) (3 г на 50 мл дистиллированной воды) в амперостатическом режиме в течение 2 мин при 100 мкА и затем в потенциостатическом режиме при 25 В в течение 4 мин. Остальные этапы изготовления устройства описаны выше.

### *Изготовление органического полевого транзистора на бумаге*

На кусок глянцевой бумаги был нанесен раствор шеллака (10 мг/мл изопропанола) с помощью спинкоутера (скорость вращения 1500 об/мин) для уменьшения шероховатости поверхности. Алюминиевые электроды (затвор) толщиной 100 нм наносились термическим испарением металла в вакууме ( $10^{-5}$  мбар) в перчаточном боксе с азотом через теневую маску. Для выращивания тонкой пленки диэлектрика  $\text{AlO}_x$  электроды помещались в машину плазменной очистки (13,56 МГц) на 30 мин. Затем на диэлектрик наносили раствор шеллака в 2-пропаноле (10 мг/мл) с помощью спинкоутера при частоте вращения 900 об./мин. Органическое покрытие сушили при 60 °С в течение 30 мин. Полупроводниковые пленки и электроды исток-сток формировали как описано выше.

### *Измерение диэлектрической емкости диэлектриков*

В таблицах 6 и 7 ниже представлены удельные емкости для электрохимически выращенных при разных напряжениях пленок чистого оксида алюминия, а также гибридных пленок оксида алюминия покрытого различными буферными диэлектриками. Емкости диэлектриков измеряли на частоте 100 кГц.

Удельная емкость гибридного оксида, состоящего из оксида алюминия покрытого шеллаком, составила 63 нФ/см<sup>2</sup>. Оксид алюминия выращивался с помощью обработки алюминиевых электродов в течение 30 мин в машине плазменной очистки (13,56 МГц).

*Таблица 6 – Экспериментальные значения удельных емкостей диэлектриков*

Диэлектрик/буферный диэлектрик	Потенциал анодизации, В	Удельная емкость, нФ/см <sup>2</sup>
$\text{AlO}_x$	10	360
$\text{AlO}_x/\text{TC}$	10	260
$\text{AlO}_x/\text{BCB (1:100)}$	10	55-75
$\text{AlO}_x/\text{PVA}$	10	20
$\text{AlO}_x/\text{PF}$	10	350
$\text{AlO}_x$	12	330
$\text{AlO}_x$	25	179
$\text{AlO}_x/\text{TC}$	25	176
$\text{AlO}_x/\text{TDPA}$	25	170
$\text{AlO}_x/\text{BCB (1:100)}$	25	100

Диэлектрик/буферный диэлектрик	Потенциал анодизации, В	Удельная емкость, нФ/см <sup>2</sup>
AlO <sub>x</sub> /BCB(1:500)	25	50
AlO <sub>x</sub>	55	98
AlO <sub>x</sub>	100	59
AlO <sub>x</sub> /shellac	-	63

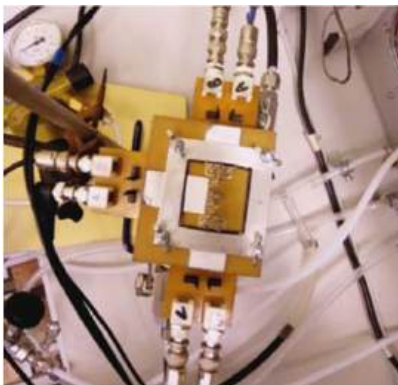
*Таблица 7 – Экспериментальные значения удельных емкостей диэлектриков, выращенных в различных условиях (разные электролиты)*

Электролит, используемый для выращивания AlO <sub>x</sub>	Потенциал анодизации, В	Удельная емкость, нФ/см <sup>2</sup>
5000 мг лимонной кислоты в 100 мл H <sub>2</sub> O (CA1)	10	370
10 мг лимонной кислоты в 100 мл H <sub>2</sub> O (CA2)	10	365
3,2 мг лимонной кислоты в 100 мл H <sub>2</sub> O (CA3)	6	440
800 мг изолейцина и 80 мг изолейцината калия в 100 мл H <sub>2</sub> O (Ile/K-Ile)	10	238

## 2.4 Методика характеристики газовых сенсоров на основе органических полевых транзисторов

Устройства представляли собой ОПТ, изготовленные как описано выше. Толщина полупроводникового слоя дибензо[*ff*]индиго составляла 30 нм. Рецепторный слой трис(пентафторфенил)борана наносился на диэлектрик из раствора с концентрацией 2 г/мл 1,4-диоксана. Для формирования верхних электродов стока и истока было использовано золото.

Для исследования устройств была использована газодинамическая установка ГДУ16 (ООО «Мониторинг»). Хемосенсор помещали в специально разработанную газовую ячейку (рисунок 19) и подвергали воздействию целевого газа (аналита). Источником целевого газа был баллон с поверочной смесью аммиак/азот с концентрацией аммиака 100 ppm. В качестве газа-разбавителя, с помощью которого проводили продувку ячейки с устройством от аммиака, использовали азот (ГОСТ 9293-74). Характеристики органических полевых транзисторов и их изменение во времени (пороговое напряжение, величины токов и т.п.) регистрировались с использованием двухканального источника-измерителя Advantest R6245.



*Рисунок 19 – Газовая ячейка для изучения сенсорных характеристик ОПТ*

В ходе эксперимента непрерывно измеряли ток  $I_{DS}$  при постоянных приложенных напряжениях  $V_{DS}$  и  $V_{GS}$ , которые выбирались из анализа предварительно измеренных проходных характеристик транзисторов (в режиме насыщения).

## ГЛАВА 3. Обсуждение результатов

### 3.1 Природа гистерезиса в вольтамперных характеристиках органических полевых транзисторов с использованием оксида алюминия, полученного анодным окислением, в качестве диэлектрика

Низкая стабильность и плохая воспроизводимость характеристик органических полевых транзисторов представляет собой одно из серьезных препятствий для практического внедрения органической электроники [149]. В частности, в вольтамперных характеристиках (ВАХ) ОПТ часто появляется гистерезис, что негативным образом сказывается на электрических характеристиках отдельных устройств и логических схем. Возможные причины такого гистерезиса интенсивно изучались и обсуждались в течение последнего десятилетия [150–154].

Появление гистерезиса в ОПТ может быть вызвано различными факторами: захватом носителей заряда на границах зерен в полупроводниковых пленках или на границе раздела полупроводник/диэлектрик, сложным электрохимическим поведением материалов, наличием подвижных ионов в диэлектрике или даже полупроводником слое и т. д. [150–154]. Такая разнообразная природа эффектов гистерезиса в ОПТ объясняет почему в настоящее время все еще нет глубокого понимания этого явления. Следовательно, чтобы пролить свет на природу гистерезиса и выявить возможные пути устранения этого нежелательного эффекта в ОПТ, необходимы дополнительные исследования.

Мы рассмотрим причины гистерезиса вольтамперных характеристик ОПТ при использовании в качестве диэлектрика оксида алюминия ( $\text{AlO}_x$ ), полученного электрохимически анодным окислением металла [155]. Этот материал имеет относительно высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon \approx 9$ ) и может быть легко выращен на металлизированных пластиковых пленках с использованием хорошо контролируемого низкотемпературного электрохимического процесса [156]. Хорошая совместимость оксида алюминия с технологиями гибкой электроники является одной из причин, почему он так интенсивно используется во многих исследовательских и промышленных лабораториях по всему миру [157]. Как правило, тонкий слой оксида алюминия пассивируется с помощью самоорганизующегося монослоя (SAM) длинноцепочечной алкилфосфоновой кислоты, в результате чего образуется гибридный диэлектрик, обеспечивающий работу ОПТ в низковольтном режиме [158]. Инженерия границы между слоями диэлектрика и

органического полупроводника является ключевой задачей при дизайне устройств органической электроники.

Алюминиевые электроды (затвор) были изготовлены термическим испарением металла на стеклянные подложки. Тонкий и компактный диэлектрический слой  $\text{AlO}_x$  (13 нм) был выращен анодным окислением алюминия сначала в гальваностатическом, а затем в потенциостатическом режиме (при 10 В). Слой  $\text{AlO}_x$  пассивировали путем осаждения самоорганизующегося монослоя *n*-тетрадецилфосфоновой кислоты (TDPA). Полупроводниковый слой (100 нм) выращивали термическим испарением фуллерена  $\text{C}_{60}$  в вакууме. Завершающим этапом формирования транзистора было напыление серебряных электродов через теньевую маску (80 нм).

С помощью анодного окисления металлов получают оксидные покрытия самого высокого качества по сравнению с другими методами, такими как золь-гель метод, методы магнетронного, ионно-лучевого или электронно-лучевого распыления. Однако на структуру и характеристики получаемой оксидной пленки сильно влияют химическая природа и свойства электролита. Из литературы известно, что компактные покрытия из оксида алюминия (так называемые оксидные пленки барьерного типа) могут быть получены с использованием практически нейтральных растворов электролитов на основе, например, системы борная кислота / борат натрия с  $\text{pH} \sim 5,7$  или некоторых органических кислот (например, лимонная, малеиновая или гликолевая кислоты), которые не растворяют образующийся оксид [159]. Примечательно, что в литературе использовалась исключительно лимонная кислота или ее комбинация с цитратом натрия для получения диэлектрических пленок  $\text{AlO}_x$  при изготовлении ОПТ, в то время как другими составами электролитов пренебрегали, по-видимому, по историческим причинам [156; 160; 161].

В данной работе мы исследовали несколько электролитных систем, представленных в таблице 8.

*Таблица 8 – Состав электролитов, исследованных в данной работе*

Сокращенное название	Состав электролита
<b>CA1</b>	5000 мг лимонной кислоты в 100 мл $\text{H}_2\text{O}$
<b>CA2</b>	10 мг лимонной кислоты в 100 мл $\text{H}_2\text{O}$
<b>CA3</b>	3,2 мг лимонной кислоты в 100 мл $\text{H}_2\text{O}$
<b>Ие/К-Ие</b>	800 мг изолейцина и 80 мг изолейцината калия <sup>2</sup> 100 мл $\text{H}_2\text{O}$

<sup>2</sup> Предоставлен А. В. Жиленковым, ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН (лаб. ФМЭМ)

Диэлектрические пленки  $\text{AlO}_x$ , полученные с использованием различных растворов электролитов, сравнивались друг с другом. При этом все остальные этапы сборки транзисторов, а именно осаждение монослоя TDPA, напыление полупроводникового слоя и верхних электродов, проходили в абсолютно одинаковых условиях (сравниваемые образцы изотавлиались в одной и той же партии). Изготовленные ОПТ продемонстрировали различный по величине гистерезис (рисунок 20) вольтамперных характеристик, который сильно зависел от состава используемого электролита. Наблюдались очень сильные различия в электрических характеристиках устройств, изготовленных с использованием разных электролитов (рисунке 20), причем они были воспроизводимы на разных партиях устройств и не зависели от тщательности промывки пленок  $\text{AlO}_x$  дистиллированной водой перед осаждением пассивирующего слоя TDPA.

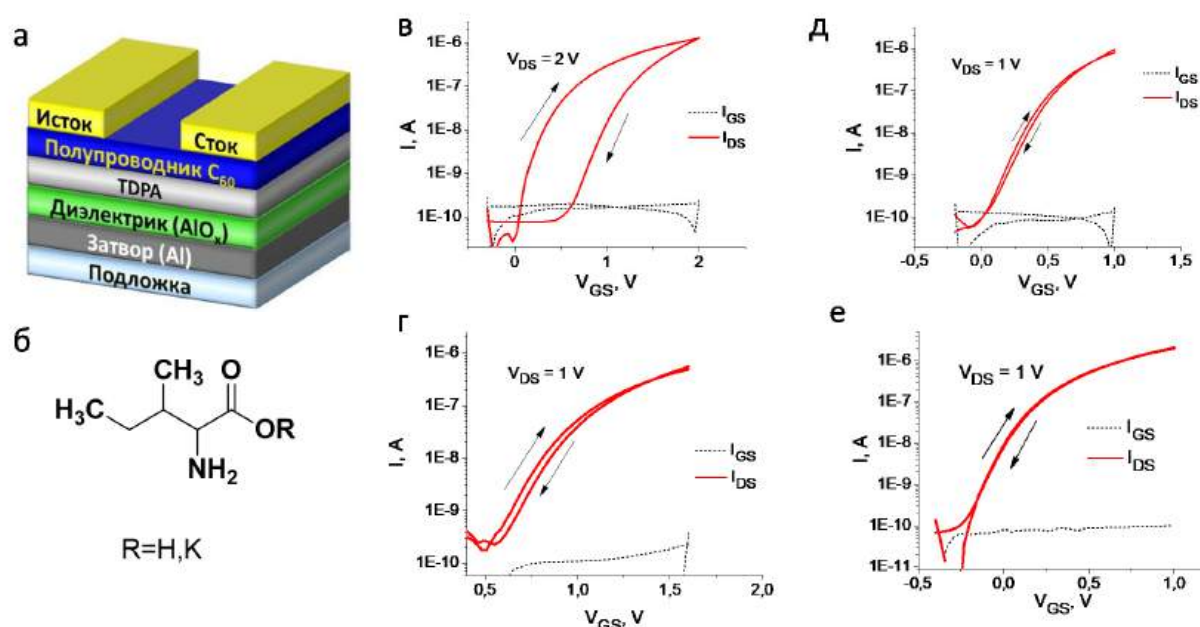


Рисунок 20 – Схема ОПТ (а); формулы изолейцина и изолейцината калия (б); проходные характеристики органически полевых транзисторов с диэлектрическим слоем на основе оксида алюминия, выращенного электрохимически с использованием различных электролитов: CA1 (в), CA2 (г) CA3 (д) и Ile/K-Ile (е)

Анализ проходных характеристик ОПТ, представленных на рисунке 20, ясно показывает, что высоконцентрированные растворы лимонной кислоты (CA1) непригодны для изготовления высококачественных ОПТ из-за сильно выраженного гистерезиса. Этот или аналогичные составы электролитов интенсивно использовались несколькими исследовательскими группами в ранних работах [159; 162]. По-видимому,

столь высокая концентрация электролита позволяет не добиваться тщательной очистки стекла перед осаждением алюминия [163]. Снижение концентрации лимонной кислоты в электролите (**СА3**) приводит к значительному улучшению характеристик устройств при незначительно малом гистерезисе (рисунок 20). Следует подчеркнуть, что для устройств, с оксидом алюминия  $AlO_x$ , выращенных с использованием системы **Пе/К-Пе**, был обнаружен совсем незначительный гистерезис или его полное отсутствие, что указывает на высокий практический потенциал использования этого электролита (рисунок 20).

Наблюдаемый гистерезис можно количественно оценить, учитывая разницу в пороговых напряжениях ( $\Delta V_{Th} = V_{Th}^f - V_{Th}^r$ ), полученных из ВАХ, записанных для прямой ( $V_{Th}^f$ ) и обратной ( $V_{Th}^r$ ) разверток по напряжению. В качестве альтернативы, мы также можем сравнить подвижности для режима насыщения  $\mu_{sat}$ , рассчитанные на основе характеристик для прямой ( $\mu^f$ ) и обратной ( $\mu^r$ ) развертки по напряжению. В этом случае различие между этими двумя подвижностями, нормированными на максимальное значение ( $\Delta\mu = (\mu^f - \mu^r)/\mu^f$ ), можно считать хорошим показателем величины гистерезиса и качества ОПТ в целом.

В таблице 9 представлены характеристики транзисторов в зависимости от типа электролита, используемого для выращивания диэлектрических пленок из оксида алюминия. Можно заметить, что эффекты гистерезиса подавляются при переходе от **СА1** к **СА2**, а затем к **СА3**, что коррелирует со снижением концентрации лимонной кислоты.

Таблица 9 – Электрические характеристики ОПТ с гибридным диэлектриком  $AlO_x/TDPA$

Электролит	$I_{ON}/I_{OFF}$	Пороговое напряжение		Подвижность в режиме насыщения	
		$V_{Th}^f/V_{Th}^r$ , В	$\Delta V_{Th}$ , В	$\mu^f/\mu^r$ , $cm^2V^{-1}s^{-1}$	$\Delta\mu$ *
<b>СА1</b>	$1 \cdot 10^4$	0,20/0,94	0,74	0,06/0,19	2,17
<b>СА2</b>	$3 \cdot 10^3$	0,71/0,78	0,07	0,09/0,12	0,33
<b>СА3</b>	$1 \cdot 10^4$	0,32/0,34	0,02	0,22/0,19	0,14
<b>Пе/К-Пе</b>	$1 \cdot 10^4$	-0,02/-0,02	0,00	0,39/0,39	0,00

\*  $\Delta\mu = (\mu^f - \mu^r)/\mu^f$



Наилучшие характеристики были получены для диэлектрических пленок  $\text{AlO}_x$ , выращенных с минимальной концентрацией лимонной кислоты (**СА3**) или даже без ее использования (**Пе/К-Пе**). Также следует отметить, что применение нового электролита **Пе/К-Пе** обеспечивает более высокую подвижность носителей зарядов в ОПТ.

Полученные результаты показывают, что нежелательный гистерезисный эффект в вольтамперных характеристиках ОПТ действительно вызван использованием лимонной кислоты в качестве компонента электролита для электрохимического получения  $\text{AlO}_x$ . Можно предположить, что электролиты, содержащие высокие концентрации лимонной кислоты (например, **СА1**), являются слишком кислыми и, следовательно, пленки  $\text{AlO}_x$  получают с неоптимальной морфологией. Однако исследование тонких пленок  $\text{AlO}_x$  методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) не выявило каких-либо существенных различий в нано- и микроструктуре образцов, приготовленных с использованием различных электролитов (рисунок 21). Следовательно, наблюдаемое различие в характеристиках ОПТ вряд ли можно объяснить изменением морфологии оксидного диэлектрика.

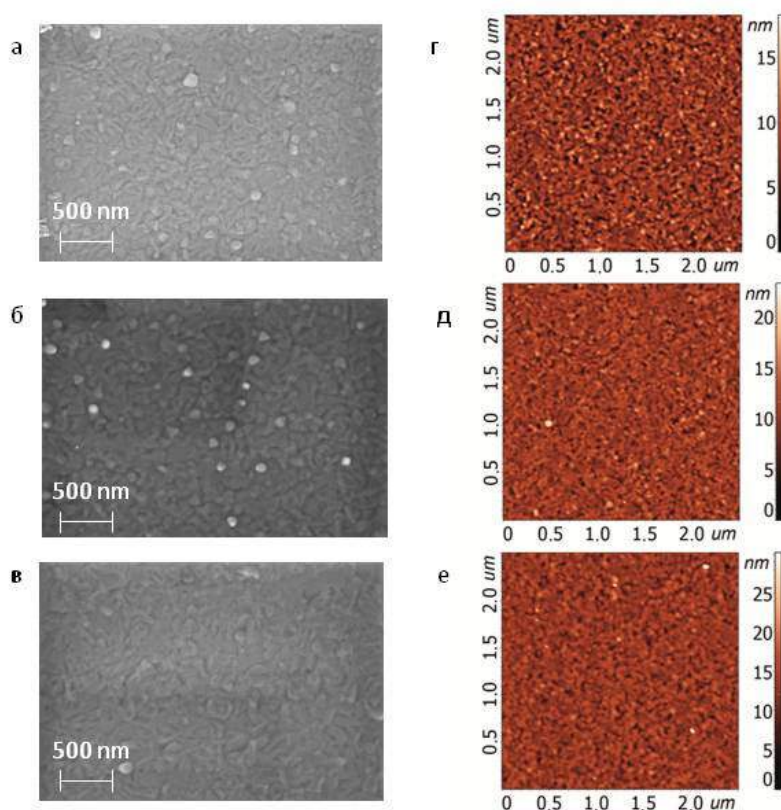


Рисунок 21 – СЭМ (а, б, в) и АСМ (г, д, е) изображения топографии поверхности пленок  $\text{AlO}_x$ , выращенных с использованием **СА1** (а, г), **СА3** (б, д) и **Пе/К-Пе** (в, е) в качестве электролитов

Из литературы известно, что компоненты электролита могут включаться в структуру электрохимически выращенных пленок оксида алюминия [164]. Мы предположили, что подобное включение лимонной кислоты (или продуктов ее разложения) в пленки  $\text{AlO}_x$  вызывает гистерезис в ВАХ ОПТ. Это предположение подтверждается данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXS), показывающими наличие следовых количеств углерода (5,98 атомных %) в пленках  $\text{AlO}_x$ , выращенных с использованием электролита **СА1**, что подтверждает загрязнение оксида лимонной кислотой. Для других образцов, выращенных с использованием систем **СА2**, **СА3** и **Пе/К-Пе**, примеси углерода не было обнаружено в пределах обнаруживающей способности этого аналитического метода (который не очень чувствителен по отношению к легким элементам, таким как углерод).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – это высокочувствительный метод исследования поверхности пленок. С помощью рентгеновских фотоэлектронных спектров  $\text{C1s}$  можно определить присутствие лимонной кислоты, поскольку они показывают очень характерные и хорошо разрешенные полосы от трех типов атомов углерода, присутствующих в молекуле:  $\text{C1}$  ( $\text{C-COOH}$ ),  $\text{C2}$  ( $\text{C-OH}$ ) и  $\text{C3}$  ( $\text{O} = \text{C-OH}$ ) (рисунок 22) [165]. Как правило, измерения спектров  $\text{C1s}$  методом РФЭС несколько усложняются наличием сигнала от поверхностных примесей углеводородов в диапазоне энергий 284,6–285,0 эВ. Однако в случае образца  $\text{AlO}_x$ , полученного из **СА1**, в дополнение к этому сигналу, который совпадает по энергии с сигналом типа  $\text{C1}$  лимонной кислоты, также отчетливо видны два других сигнала, принадлежащих атомам углерода  $\text{C2}$  и  $\text{C3}$ . Наименьшее отношение  $\text{C/O}$  наблюдалось в спектре образца  $\text{AlO}_x$ , полученного из **СА3**, вероятно, из-за самой низкой концентрации лимонной кислоты в электролите. Следует подчеркнуть, что в спектре образца, полученного с использованием электролита **Пе/К-Пе**, не наблюдалось никаких видимых примесей.

Таким образом, с помощью РФЭС было однозначно показано, что лимонная кислота из электролита адсорбируется на поверхности или даже включается в структуру электрохимически выращенных пленок  $\text{AlO}_x$ . Этот эффект можно частично подавить, уменьшив концентрацию лимонной кислоты в растворе электролита. Высококачественные и химически чистые пленки  $\text{AlO}_x$  можно выращивать с использованием альтернативного электролита на основе системы **Пе/К-Пе**.

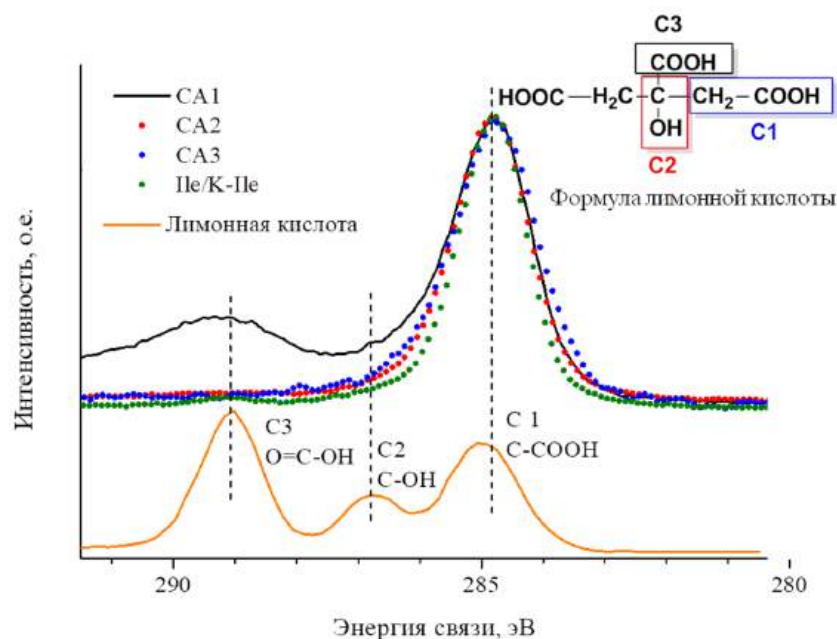


Рисунок 22 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры  $C1s$ -электронов с пленок оксида алюминия и эталонного образца лимонной кислоты для сравнения

Сканирующая кельвин-зондовая микроскопия (SKPM) показала значительные различия в поверхностном потенциале пленок оксида алюминия, выращенных при использовании разных электролитов (рисунок 23а). Так, для пленки диэлектрика, выращенной в системе **Пe/К-Пe**, средний поверхностный потенциал, равный 0,95 В, оказался максимальным среди исследуемых пленок диэлектриков. Средние поверхностные потенциалы пленок оксида алюминия, выращенных в электролитах **CA2** и **CA1**, составили 0,91 и 0,82 В соответственно. Эти результаты ясно показывают, что средний поверхностный потенциал пленок уменьшается с увеличением концентрации лимонной кислоты в растворе электролита. Просматривается корреляция поверхностного потенциала пленок с количеством молекул электролита, интегрированных в структуру диэлектрика  $AlO_x$  (или адсорбированных на поверхности) и гистерезисом в вольтамперных характеристиках ОПТ.

Отметим также, что экспериментально полученное пороговое напряжение в ОПТ ( $V_{Th}^f$ ) показывает очень хорошую линейную корреляцию со средним поверхностным потенциалом пленок  $AlO_x$  (рисунок 23б). Эта зависимость говорит о том, что включение органических молекул из электролита в диэлектрическую структуру оксида алюминия влияет как на величину гистерезиса в вольтамперных характеристиках ОПТ, так и на само значение порогового напряжения ( $V_{Th}^f$ ). Корреляция между работой выхода материала диэлектрического слоя и пороговым напряжением ОПТ наблюдалась и ранее [166].

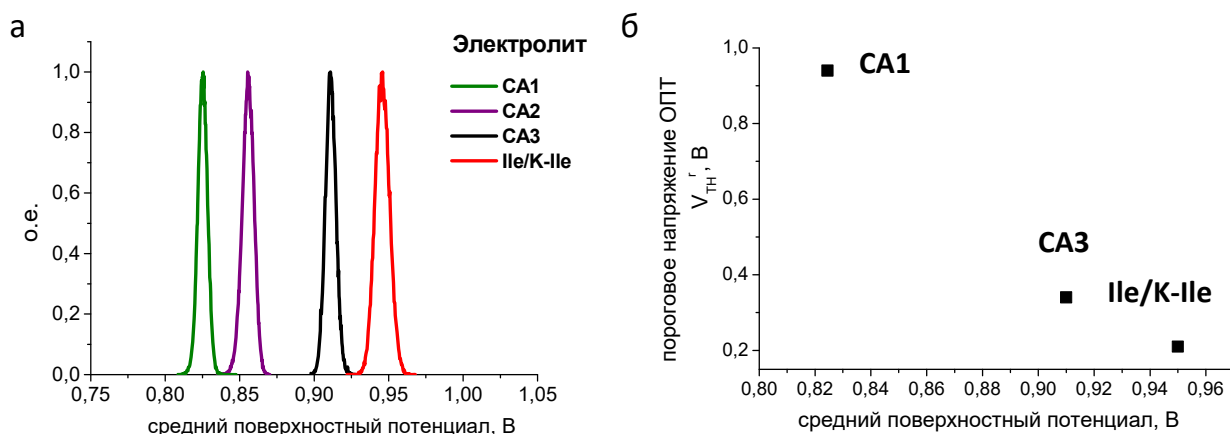


Рисунок 23 – Распределение поверхностного потенциала пленок  $AlO_x$ , выращенных с использованием различных электролитов (а); линейная зависимость порогового напряжения ОПТ ( $V_{th}^r$ ) от поверхностного потенциала пленок  $AlO_x$  (б)

Таким образом, разработан эффективный метод формирования высококачественных диэлектрических пленок  $AlO_x$  для органических полевых транзисторов. Показано, что пленки оксида алюминия, полученные анодным окислением металла, могут содержать примесные частицы, сорбирующиеся из электролита. Наличие таких частиц в слое диэлектрика влияет на характеристики органических полевых транзисторов, в частности, приводит к появлению гистерезиса в вольтамперных характеристиках и смещению порогового напряжения. Использование нового электролитного состава на основе аминокислоты изолейцина позволило практически полностью подавить гистерезис и избежать нежелательного смещения порогового напряжения транзисторов. Разработанный метод будет крайне полезен в дальнейших исследованиях, направленных на создание безгистерезисных ОПТ для гибкой электроники, газовых хемосенсоров и т.д.

### 3.2 Влияние алкильных заместителей и условий термического отжига пленок производных перилендиимидов на характеристики органических полевых транзисторов

Нами было проведено систематическое исследование термических свойств группы дизамещенных перилендиимидов<sup>3</sup> (рисунок 24) с линейными алкильными заместителями от  $C_4$  до  $C_{12}$ , их супрамолекулярного упорядочения в тонких пленках, отожжённых при

<sup>3</sup> Синтез производных ПДИ был осуществлен А.В. Мумятовым в ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН (лаб. ФМЭМ)

разных температурах, а также зависимости их электрических характеристик в ОПТ от температуры отжига и энтальпии фазовых переходов [163; 167].

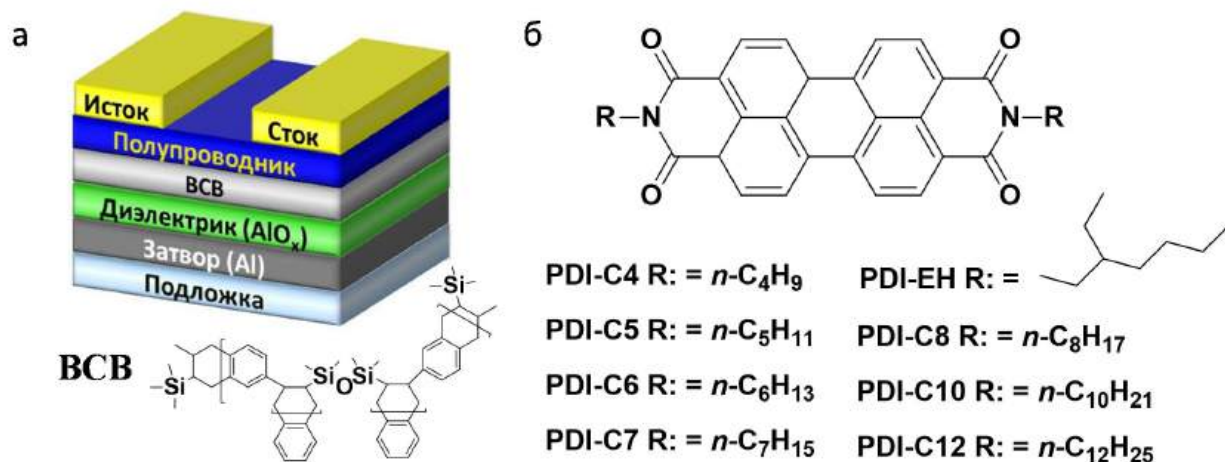


Рисунок 24 – Схема органического полевого транзистора (а); структурные формулы замещенных перилендиимидов (б)

### 3.2.1 Исследование термических свойств перилендиимидов

Исследование термических свойств группы производных перилендиимидов проводилось с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в диапазоне температур от 25 до 300°С. Исследование методом ДСК показало, что у всех ПДИ наблюдаются характерные кривые с различным числом фазовых переходов (рисунок 25). Температуры фазовых переходов для соединений PDI-C7, PDI-C8, PDI-C12, представленные в таблице 8, полностью соответствуют известным из литературы значениям [168; 169].

Фактически, для всех соединений наблюдаются обратимые фазовые переходы, т. е. пики присутствуют как при нагреве, так и при охлаждении. Следует отметить, что разница между пиками, соответствующими одному и тому же фазовому переходу при нагреве и охлаждении образца, зависит от молекулярной структуры материала. Для соединений с короткими или длинными алкильными заместителями (PDI-C5, PDI-EH, PDI-C10, PDI-C12) наблюдался незначительный термический гистерезис, в то время как для соединений со средней длиной алкильного заместителя C6-C8 термический гистерезис достаточно большой. Это связано с тем, что такие соединения как, например, PDI-C6 имеют высокочастичную структуру, их переход к новому полиморфу происходит со значительными термическими эффектами. Для высокотемпературной кристаллической

модификации конформация отличается из-за частичного разупорядочения алкильных заместителей. Очевидно, что термостабильность этой фазы сильно зависит от объемной доли алкильной периферии. Во время отжига при температурах выше первого фазового перехода возможны значительные молекулярные перегруппировки, приводящие к упорядочению кристаллической фазы и росту кристаллических доменов.

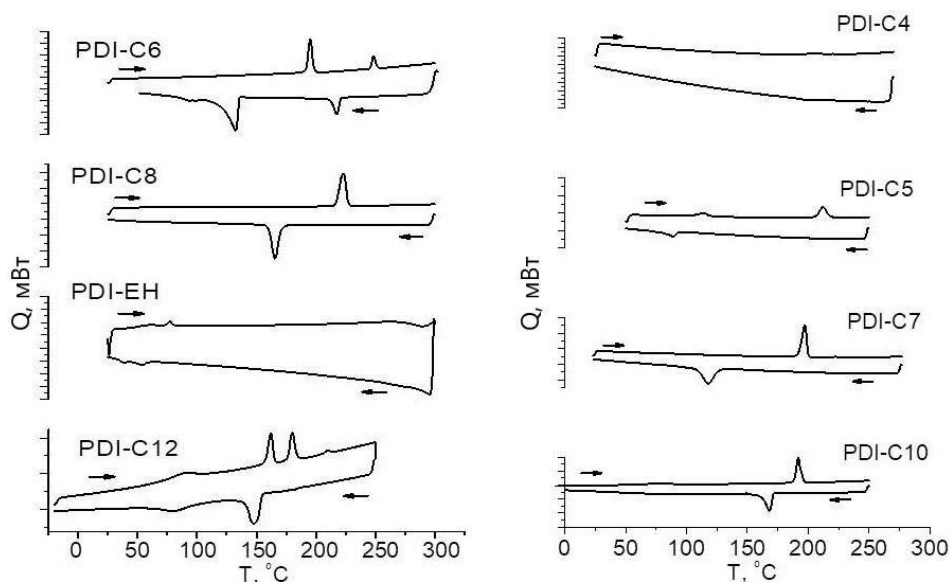


Рисунок 25 – Термограммы ДСК при нагреве и охлаждении для производных перилендиимидов

Таблица 10 – Термические характеристики перилендиимидов, определенных из кривых ДСК

Длина алкильной цепи ПДИ	нагрев		охлаждение		$\Delta T_{\text{фп}}$
	$T_{\text{фп}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T_{\text{фп}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	
C4	-	-	205, 215	-	-
C5	114	5,98	107	6,90	6
	215	16,17	-	-	-
C6	196	<b>32,64</b>	132	30,11	<b>103</b>
	250	11,00	218	8,06	32
C7	214	<b>43,73</b>	129	43,13	<b>86</b>
	241	-	-	-	-
C8	224	<b>44,21</b>	167	48,22	<b>57</b>
	69	3,59	54	4,24	15

Длина алкильной цепи ПДИ Et-Hex	нагрев		охлаждение		$\Delta T_{\text{фп}}$
	$T_{\text{фп}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T_{\text{фп}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	
	289	3,35	-	-	
C10	76	-	70	-	6
	193	43,30	166	45,26	26
C12	91	10,54	76	13,66	15
	163	21,88	143	41,30	20
	180	18,90	170	-	-
	211	1,62	180		

### 3.2.2 Влияние термического отжига тонких пленок перилендиимидов на электрические характеристики органических полевых транзисторов

Электрические характеристики ПДИ были исследованы в ОПТ в стандартной геометрии с использованием производного бензоциклобутена (BCB) в качестве термостойкого пассивирующего диэлектрического покрытия (рисунок 24а) [170; 171]. Полупроводниковые пленки наносились термическим испарением ПДИ в высоком вакууме. Осажденные пленки отжигались при 80, 130, 220, 250 °C в течение 30 мин, после чего наносились электроды истока и стока испарением серебра в вакууме. Значения полевых подвижностей носителей заряда, оцененные в режиме насыщения, для непрогретых и отожженных полупроводниковых пленок представлены в таблице А.1 (приложение А).

Из рисунка 26в видно, что электрические характеристики полевых транзисторов слабо зависят от длины алкильных цепей, присоединенных к имидным атомам азота. Подвижность носителей заряда несколько увеличивается при переходе от соединений с короткими алкильными цепями (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) к перилендиимидам, содержащим более длинные алкильные заместители (C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>). Следует также отметить, что PDI-EH, содержащий разветвленные 2-этилгексильные заместители, показал худшие характеристики в сравнении с изомерным PDI-C8 с октильным заместителем нормального строения. Вероятно, разветвленный углеводородный радикал вызывает сильное разупорядочение в пленке ПДИ, что приводит к затрудненному транспорту зарядов и неудовлетворительным полупроводниковым свойствам.

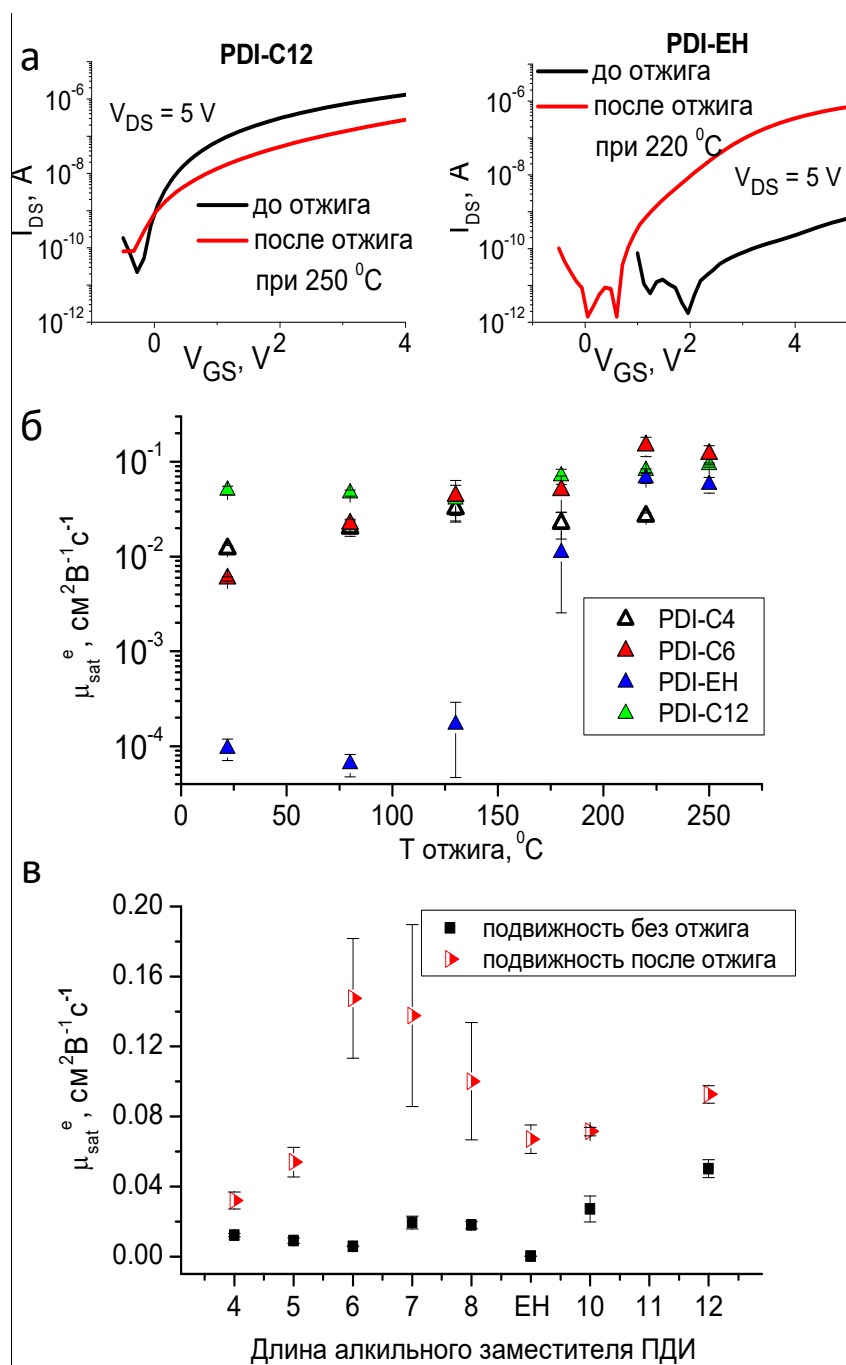


Рисунок 26 – Изменение проходных характеристик ОПТ на основе PDI-C12 и PDI-EH при термическом отжиге (а); температурные зависимости подвижности ОПТ для выбранных соединений ПДИ (б); влияние термического отжига на электрические характеристики ПДИ с различными заместителями (в)

Термическая обработка тонких пленок перилендиимидов оказала совершенно различное влияние на характеристики ОПТ. Например, тонкие пленки PDI-C12 были очень устойчивы к отжигу и демонстрировали подвижности носителей заряда в диапазоне от  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  до  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  в зависимости от температуры отжига (рисунок 26а-б и таблица А.1). Для некоторых других перилендиимидов характеристики в транзисторах



были значительно улучшены. В частности, подвижности носителей зарядов для пленок PDI-C6, оттоженных при 220 °С, была увеличена в 25 раз. Наиболее значительное улучшение наблюдалось для PDI-EH, подвижности электронов в пленках которого увеличились после отжига при 220 °С более чем в 700 раз (рисунок 26б).

Интересно отметить, что PDI-C12 демонстрировал самую высокую подвижность до отжига, в то время как PDI-EH показывал самую низкую. Однако термический отжиг тонких пленок этих перилендиимидов привел к сопоставимым электрическим характеристикам в транзисторах этих двух материалов, что видно из данных, представленных на рисунке 26б и в таблице А.1 (приложение А).

Влияние термического отжига тонких пленок ПДИ на электрические характеристики ОПТ проиллюстрировано на рисунке 26в (см. проходные характеристики отдельных ПДИ на рисунке А.1). Примечательно, что соединения с самыми короткими (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>) и самыми длинными (C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>) алкильными заместителями ведут себя сходным образом и на их свойства не оказывает заметного влияния термический отжиг. Напротив, характеристики ОПТ для ПДИ с линейными алкильными цепями средней длины (от C<sub>6</sub> до C<sub>8</sub>) были значительно улучшены после отжига при 220-250 °С. Полученные результаты однозначно указывают на то, что как длина алкильного заместителя, так и термический отжиг оказывают значительное влияние на электрические характеристики перилендиимидов в ОПТ.

### **3.2.3 Влияние термического отжига на морфологию и кристаллическую структуру тонких пленок перилендиимидов**

Как известно, термический отжиг может оказывать сильное влияние на размер зерен полупроводника и, соответственно, сильно влиять на зарядово-транспортные свойства материала. Мы исследовали изменение морфологии пленки ПДИ с увеличением температуры с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рисунке 27 представлены результаты для PDI-C6: неотожженные пленки состоят из множества неупорядоченных мелких зерен, которые плохо связаны друг с другом, в то время как применение термической обработки привело к значительному увеличению размера зерен даже при 130 °С и образованию больших хорошо ориентированных террас при 220 °С. Предполагается, что такая конечная структура пленки будет оптимальной для эффективной

работы ОПТ из-за резко уменьшенного числа границ между зернами, ограничивающих латеральный транспорт носителей заряда.

Термическая обработка также может оказывать сильное влияние на кристалличность пленки и ориентацию доменов по отношению к подложке. Действительно, изображения, полученные с помощью широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей в скользящем пучке (GIWAXS)<sup>4</sup> (рисунок 28), показывают, что отжиг приводит к существенному улучшению структуры пленки PDI-C6, что может быть видно из сужения пиков и увеличения их интенсивности.

Структурные изменения пленок при отжиге изучались методом GIWAXS с непрерывной разверткой по температуре. Анализ положения пиков показал, что первый фазовый переход для пленки PDI-C6 при примерно 150 °C сопровождается увеличением параметра  $a$  с 17,9 до 19,4 Å. Такое поведение объясняется переходом образца в фазу с частично разупорядоченными алкильными заместителями и соответствующим изменением молекулярной конформации и угла наклона ядра молекулы ПДИ по отношению к нормали. Аналогичный фазовый переход от высокоупорядоченной кристаллической фазы к локально неупорядоченной фазе при термическом отжиге был обнаружен для диоктил- и дидецилзамещенных кватертиофенов [172]. Эти результаты соответствуют данным, полученным с помощью ДСК.

Анализ кристаллической структуры периледиимидов с помощью GIWAXS показал триклинную сингонию элементарной ячейки и молекулярную упаковку, сходную с известной для PDI-C8 [173]. Проекция  $ab$  и  $ac$  элементарной ячейки для PDI-C8 представлены на рисунке А.2 (приложение А). Увеличение длины алкильной цепи от PDI-C4 до PDI-C12 приводит к увеличению параметра  $a$  (таблица А.2). Начиная с PDI-C4, зависимость параметра  $a$  от длины цепи (числа атомов углерода) линейная, что указывает, что конформация молекул в кристаллической решетке одинакова для всех периледиимидов. На рисунке А.3 (приложение А) показано изменение угла наклона планарной сопряженной части молекулы ПДИ по отношению к нормали в зависимости от длины алкильного заместителя. Угол наклона рассчитывался по азимутальному положению пиков из дифрактограмм GIWAXS для пленок периледиимидов по схеме, описанной выше в разделе 2.1. Можно увидеть небольшое увеличение угла наклона при переходе от более коротких к более длинным алкильным цепям. Учитывая тот факт, что углы наклона сопоставимы для всех периледиимидов, можно сделать вывод, что на их электрические

---

<sup>4</sup> дифракционные измерения для полученных нами образцов выполнены к.ф.-м.н. Д. В. Анохиным и коллегами в МГУ им. М. В. Ломоносова

свойства в основном влияет термический отжиг, а не ориентация молекул относительно подложки.

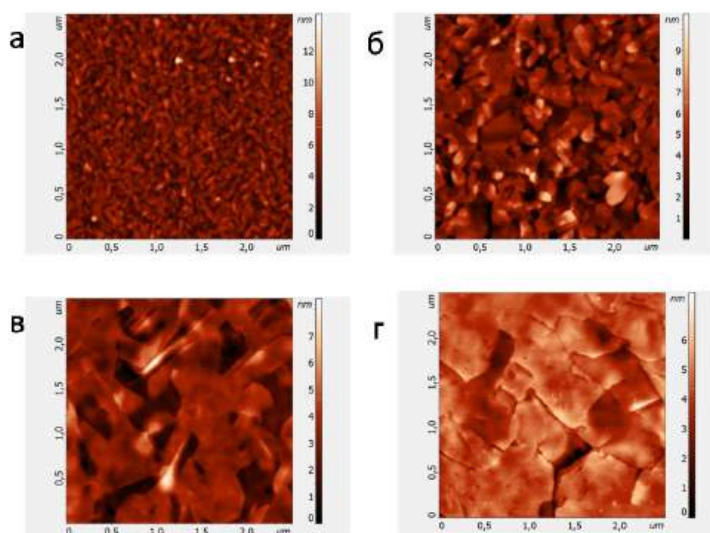


Рисунок 27 – Топография поверхности пленок перилендиимида PDI-C6 на BCB без прогрева (а) и с прогревом: 130 °C (б); 180 °C (в); 220 °C (г). Изображения получены с помощью АСМ. Размер изображений: 2,5 мкм×2,5 мкм

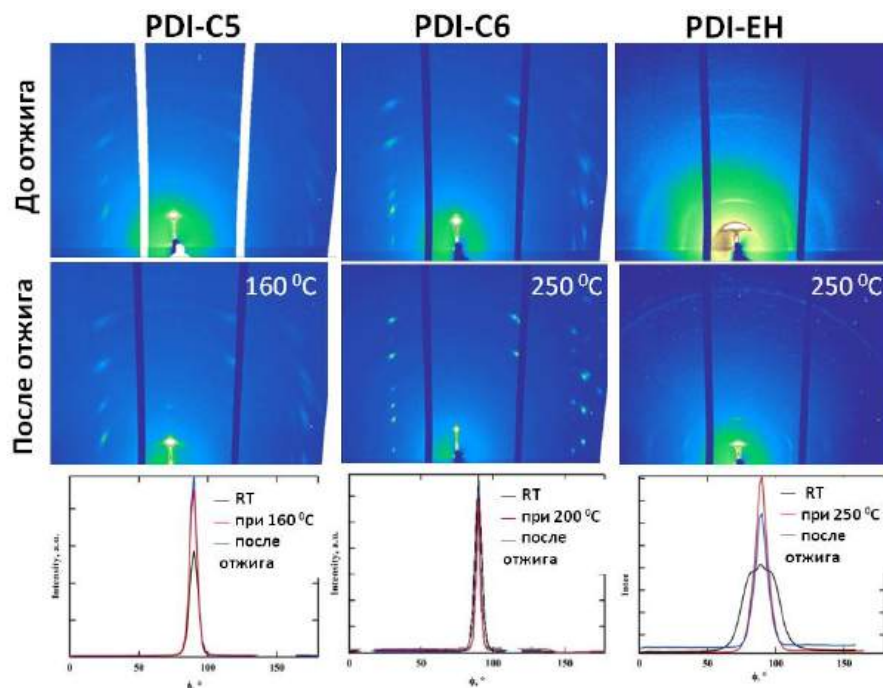


Рисунок 28 – Двухмерные дифрактограммы GIWAXS для тонких пленок PDI-C5, PDI-C6 и PDI-EH до (сверху) и после (центральный ряд) термического отжига, а также соответствующие им двухмерные проекции дифрактограмм (нижний ряд)

### 3.2.4 Корреляции между энтальпией фазовых переход перилендиимидов и электрическими характеристиками органических полевых транзисторов

Из полученных результатов видно, что и термический отжиг, и длина алкильных цепей перилендиимидов влияют на морфологию и кристаллическую структуру пленок полупроводникового материала, что крайне важно для их применения в ОПТ. Тем не менее, экспериментальное установление оптимальных температур отжига для каждого материала требует больших усилий и затрат времени. Поэтому важно найти какой-то рациональный способ определения наиболее подходящих режимов отжига без проведения обширного эмпирического скрининга.

Для решения обозначенной задачи мы сравнили оптимальные температуры отжига перилендиимидов с температурами фазовых переходов этих материалов, определенных из кривых ДСК в режиме нагрева (рисунок 29а). Действительно, оптимальные температуры отжига, благоприятствующие эффективной работе материала в устройстве, как правило, локализуются вблизи интервалов фазовых переходов: единственных ( $C_4$ ,  $C_7$  и  $C_8$ ) или первых ( $C_5$  и  $C_{10}$ ) и реже вторых ( $C_6$  и  $C_{12}$ ). Только PDI-EH выпадает из этой зависимости: оптимальный режим отжига лежит значительно выше фазового перехода. Вероятно, наблюдаемое поведение связано с тем, что изменение его сильно разупорядоченной структуры кинетически затруднено и требует значительного времени и энергии (тепла) для протекания. Таким образом, при оптимизации характеристик ОПТ для нового полупроводникового материала рекомендуется вначале исследовать его термические свойства (ДСК), определить интервалы фазовых переходов, а затем изучить влияние отжига пленок при этих температурах на работу ОПТ.

Другой важной особенностью, выявленной в этих экспериментах, является довольно хорошая корреляция максимальной подвижности носителей зарядов в ОПТ, полученной для отожженных пленок ПДИ, и энтальпий ( $\Delta H$ ) соответствующих фазовых переходов (ближайших к температуре отжига, рисунок. 29б). Действительно, перилендиимиды с короткими ( $C_4$ ,  $C_5$ ), длинными ( $C_{10}$ ) и разветвленными (EH) алкильными боковыми цепями показали наименьшие значения  $\Delta H$  и наименьшую подвижность носителей заряда. Напротив, для перилендиимидов с боковыми цепями средней длины ( $C_6$ ,  $C_7$  и  $C_8$ ) были выявлены самые большие энтальпии фазовых переходов и самые высокие подвижности в ОПТ. Только для PDI-C12 такая корреляция не наблюдается, поскольку его  $\Delta H$  значительно выше, в то время как подвижность  $\mu$  значительно ниже по сравнению, например, с PDI-C6. Это расхождение может быть связано с наличием двух разных полиморфов в пленках PDI-

C12, что приводит к дополнительному разупорядочению и ухудшает транспорт носителей заряда.

Найденная корреляция между энтальпиями фазового перехода полупроводниковых материалов и их электрическими характеристиками в ОПТ не удивительна. С одной стороны, значение  $\Delta H$  можно рассматривать как общий выигрыш энергии от межмолекулярных взаимодействий молекул полупроводника в кристаллах. С другой стороны, транспорт носителей заряда в тонких пленках органических полупроводников в основном зависит от эффективности электронных взаимодействий между соседними молекулами в стопке [174].

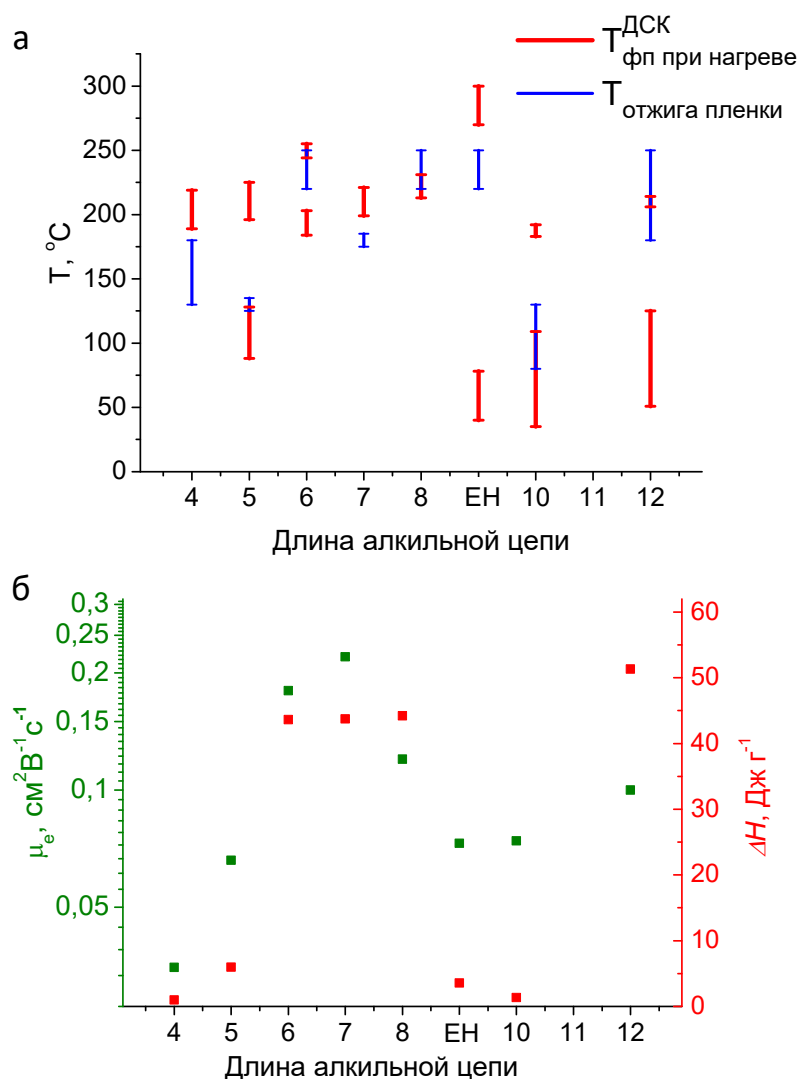


Рисунок 29 – Сравнение оптимальных температур отжига тонких пленок, обеспечивающих наилучшие характеристики ОПТ, с температурами фазовых переходов ПДИ (а); корреляция между наибольшими подвижностями носителей заряда в ОПТ на основе ПДИ и изменением энтальпий их фазовых переходов (б)

Таким образом, проведено систематическое исследование влияния термического отжига тонких пленок восьми различных перилендиимидов на характеристики их работы в органических полевых транзисторах. Для всех соединений определены температуры фазовых переходов с помощью ДСК анализа. Установлены корреляции между фазовым поведением замещенных перилендиимидов и длиной алкильных цепей, входящих в их состав. Выявленные взаимосвязи между фазовыми переходами, термическим отжигом пленок и параметрами работы в органических полевых транзисторах объяснены с привлечением данных о морфологии пленок перилендиимидов (АСМ) и их кристаллическом строении (GIWAXS). Найденные закономерности могут быть полезными при разработке новых полупроводниковых материалов и высокоэффективных устройств органической электроники на их основе.

### **3.3 Влияние темплатного эффекта диэлектрика на кристаллическую структуру и электрические характеристики органического полупроводника индиго**

Выполненные ранее исследования показали, что индиго, краситель известный с древнейших времен, проявляет свойства амбиполярного полупроводникового материала с хорошо сбалансированными подвижностями носителей заряда [175]. Структурная формула индиго представлена на рисунке 30. Показано, что характеристики транзисторов на основе индиго сильно зависят от типа используемого диэлектрика. Наилучшие электрические характеристики были получены на алифатических углеводородных диэлектриках: тетратетракантане ( $C_{44}H_{90}$ ) и полиэтилене. Низкая подвижность в транзисторах n-типа была продемонстрирована при использовании ВСВ в качестве диэлектрика [176]. В той же работе установлено, что индиго не проявляет полупроводниковых свойств на таких диэлектриках, как поливиниловый спирт, шеллак, меламин, аденин, гуанин, а также на чистом оксиде алюминия [175]. После этих первых работ еще два галогенсодержащих производных индиго были детально исследованы в качестве материалов полупроводникового слоя в ОПТ и диодах [177–180]. Тем не менее, экспериментального объяснения столь сильного влияния диэлектрической подложки на характеристики ОПТ на основе индиго дано не было.

В данной работе с использованием широкоугольного рентгеновского рассеяния в скользящем пучке<sup>5</sup> показано, что алифатические углеводородные цепи играют роль

---

<sup>5</sup> дифракционные измерения для полученных нами образцов выполнены к.ф.-м.н. Д. В. Анохиным и коллегами в МГУ им. М. В. Ломоносова

темплата, который индуцирует формирование новой кристаллической структуры индиго, благодаря чему улучшаются характеристики ОПТ [181].

Первоначально было изучено влияние диэлектрика на характеристики ОПТ на основе индиго (рисунки 30, 31, 32). В качестве буферных диэлектрических слоев между слоями оксида алюминия и полупроводниковыми пленками индиго в ОПТ были использованы поливиниловый спирт (PVA), полимерное производное бензоциклобутена (BCB), тетраконтан ( $C_{40}H_{82}$ , TC) и парафин (смесь углеводородов нормального строения  $C_{18}$ - $C_{40}$ , PF) (рисунок 30). Использование серебрянных электродов для стока и истока позволило изготовить транзисторы n-типа (рисунок 31), в то время как амбиполярные устройства были изготовлены с использованием золотых электродов (рисунок 32).

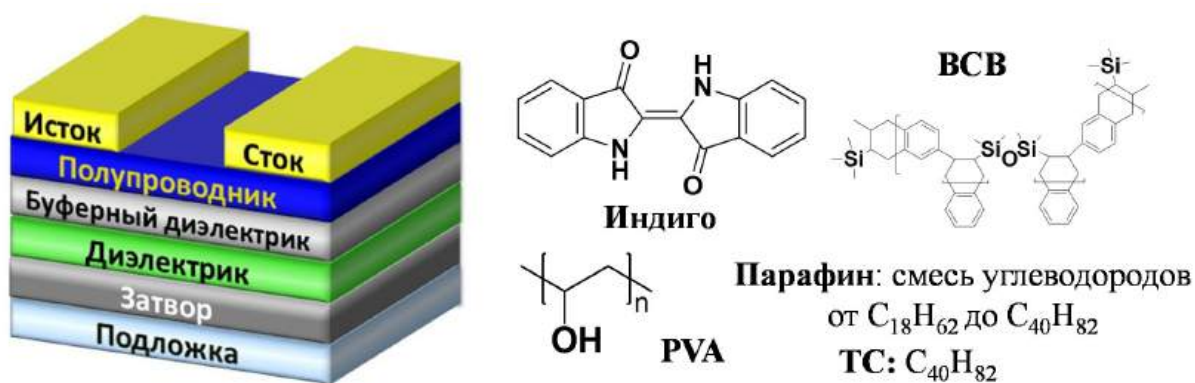


Рисунок 30 – Схема ОПТ, а также структурные формулы индиго и буферных диэлектриков

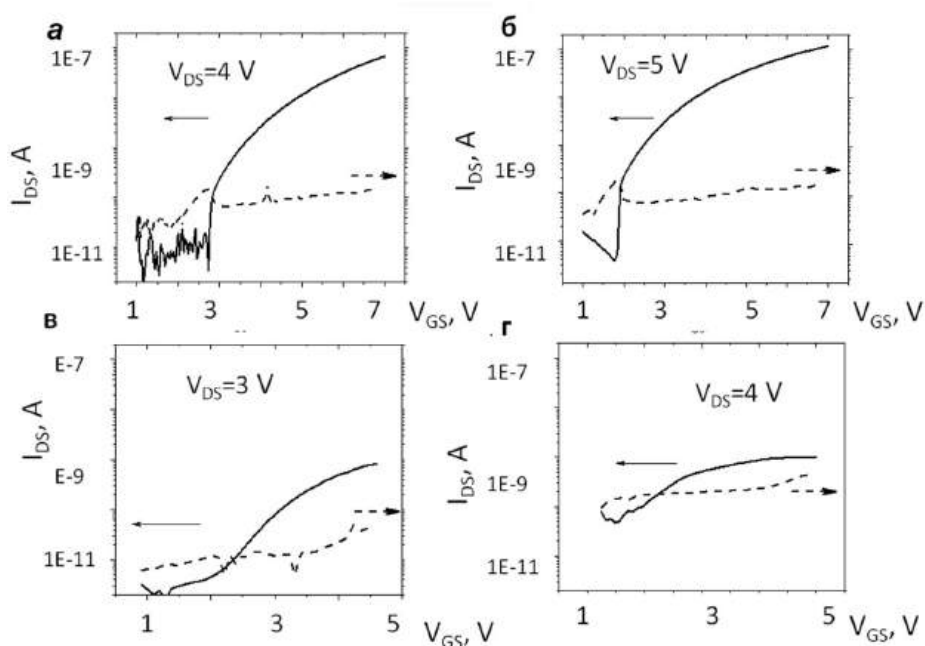


Рисунок 31 – Проходные характеристики полевых транзисторов n-типа с буферным диэлектриком на основе TC (а) и PF (б), BCB(в), PVA (г)

В целях сравнения, проходные характеристики ОПТ n-типа с использованием четырех различных органических диэлектриков даны на графиках с одинаковым масштабом шкалы (рисунок 31). Видно, что устройства с буферным диэлектрическим слоем на основе линейных алифатических углеводородов (ТС и PF) значительно превосходят по своим характеристикам ОПТ с диэлектрическими слоями на основе PVA и BCB. Аналогичные результаты были получены и для амбиполярных ОПТ с золотыми верхними электродами (рисунок 32, таблица 11).

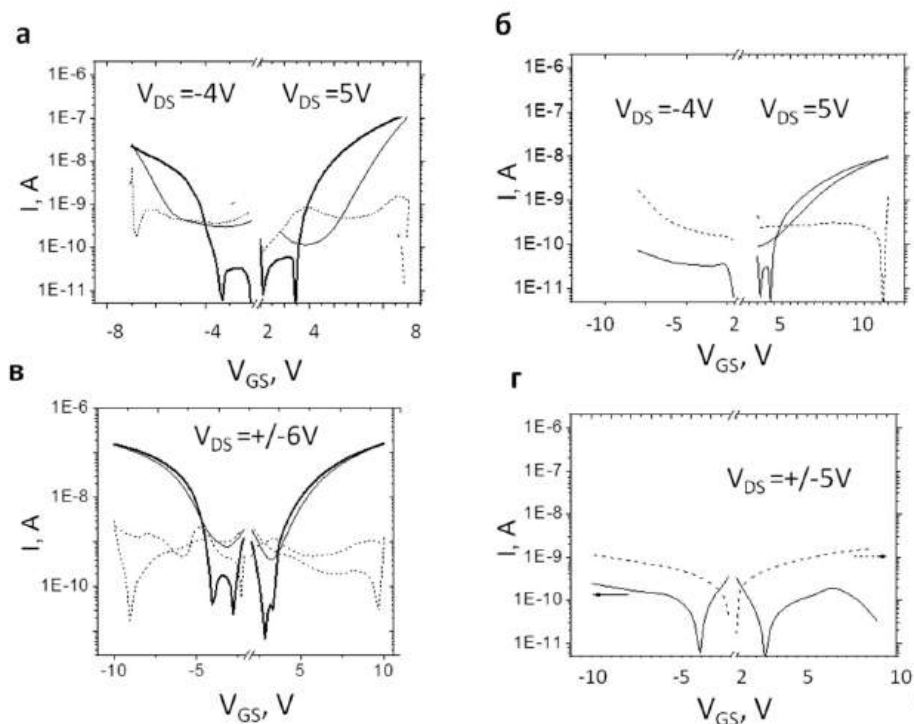


Рисунок 32 – Проходные характеристики амбиполярных полевых транзисторов с буферным диэлектриком на основе ТС (а) и PF (б), BCB(в), PVA (г)

Есть несколько возможных причин наблюдаемого сильного влияния диэлектрического материала на характеристики транзисторов. Одна из них - высокая шероховатость использованных диэлектрических покрытий. Известно, что более гладкие диэлектрические слои, как правило, дают лучшие характеристики в ОПТ [182]. С этой целью была исследована морфология полученных диэлектрических пленок. На изображениях, полученных с помощью АСМ (рисунок Б.1, приложение Б), видно, что покрытия на основе поливинилового спирта и BCB более гладкие по сравнению с пленками на основе парафина и тетраоктана. В то же время, все пленки показали шероховатость порядка 10 нм, что не может объяснить наблюдаемые различия в электрических характеристиках устройств.



Таблица 11 – Характеристики ОПТ на основе индиго, выращенных на различных диэлектриках

Диэлектрик	Материал верхних электродов	Тип носителя заряда	$V_{TH}$ , В	$I_{ON}/I_{OFF}$	$\mu$ , $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
PF	Ag	n	2,5	$2 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	Au	n	4,4	$3 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	Au	p	-3,4	$1 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^{-4}$
TC	Ag	n	3,0	$10^4$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	Au	n	3,1	$3 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^{-3}$
	Au	p	-6,0	$2 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
BCB	Ag	n	1,5	$1 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	Au	n	2,9	$3 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	Au	p	-	-	-
PVA	Ag	n	2	10	$<10^{-4}$
	Au	p	-	-	-

Символ «-» означает, что транзисторных характеристик в устройствах обнаружено не было

Одним из факторов, влияющих на характеристики ОПТ, является морфология полупроводниковых пленок, которая может зависеть от типа используемого диэлектрического покрытия [183]. Изображения, полученных с помощью АСМ, показали, что диэлектрические материалы оказывают значительное влияние на топографию выращенных поверх пленок индиго (рисунок 33).

Похожие результаты были получены при исследовании пленок индиго с помощью СЭМ. Из рисунка 34 видно, что индиго образует шероховатую пленку с характерными «хлопьями» на поливинилом спирте, что может объяснить низкие характеристики этой системы в ОПТ. В то же время, можно было бы ожидать, что наиболее упорядоченные пленки индиго, сформированные на BCB, должны продемонстрировать лучшие зарядово-транспортные свойства по сравнению с пленками, выращенными на тетраконтане и парафине, у которых наблюдаются случайным образом распределенные «хлопья». Однако наблюдаемые характеристики ОПТ (таблица 11) не соответствуют этим ожиданиям. Таким образом, наилучшие характеристики для систем тетраконтан/индиго и парафин/индиго вряд ли можно объяснить только морфологией полупроводниковых пленок.

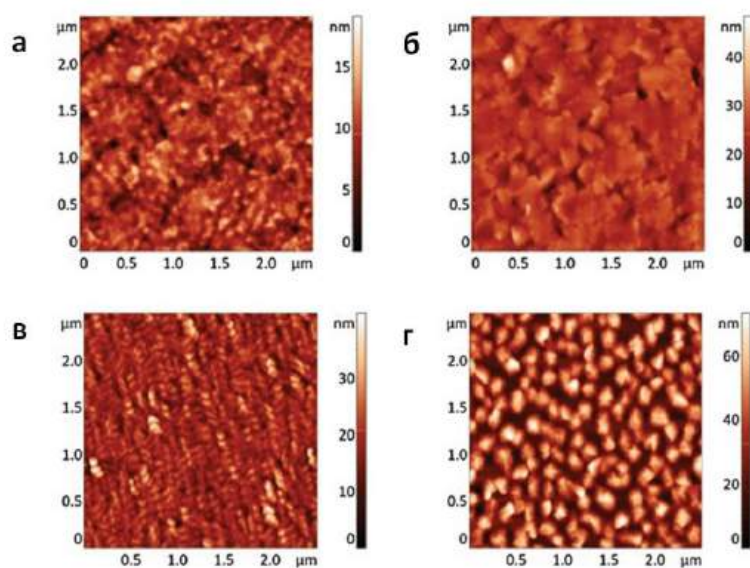


Рисунок 33 – Топографические изображения (АСМ) тонких пленок индиго, нанесенные на тетракалтан (а), парафин (б), ВСВ (в) и поливиниловый спирт (г)

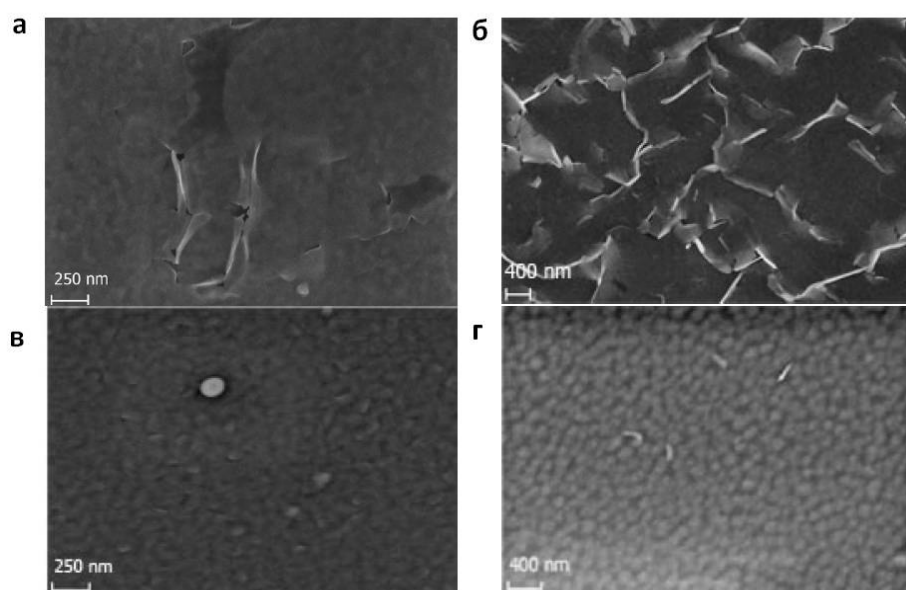


Рисунок 34 – Микрофотографии тонких пленок индиго (СЕМ), нанесенных на тетракалтан (а), парафин (б), ВСВ (в) и поливиниловый спирт (г)

Чтобы глубже понять причины различий в электрических свойствах пленок индиго, выращенных на разных диэлектриках, было предпринято систематическое исследование этих систем с использованием широкоугольного рентгеновского рассеяния в скользящем

пучке (GIWAXS)<sup>6</sup>. Были изучены пленки индиго различной толщины (70 нм – 2500 нм), нанесенные на кремниевые подложки, покрытые различными диэлектриками.

Показано, что тонкие пленки индиго, выращенные на парафине, демонстрируют набор рефлексов, отличный от наблюдаемого для пленок, выращенных на BCB и PVA (рисунок 35). Пленки, выращенные на BCB, обладают высокой кристалличностью. На их двухмерных дифрактограммах видно одноосноориентированную текстуру с интенсивным пиком с межплоскостным расстоянием  $d = 8,27 \text{ \AA}$ , которое соответствует рефлексу 100 структуры  $P2_1/c$  [184] с осью  $a$  ориентированной перпендикулярно подложке. Аналогичные рефлексы наблюдаются и для пленки индиго, выращенной на PVA (рисунок 35 д и е).

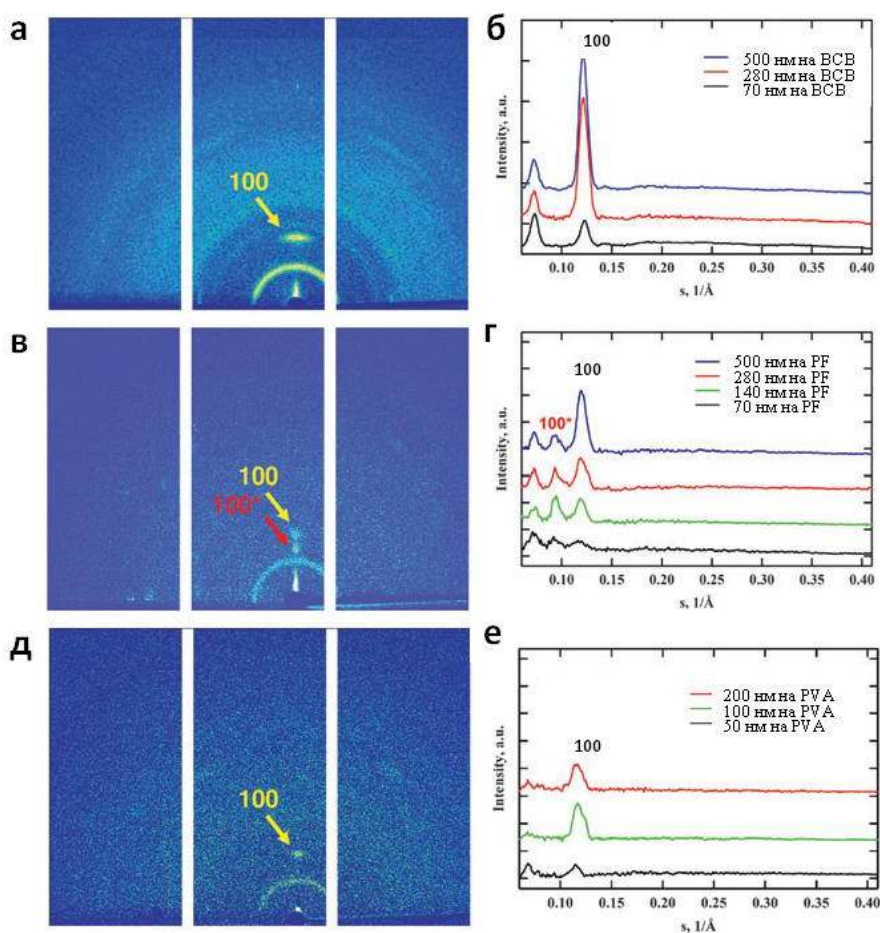


Рисунок 35 – Дифрактограммы (GIWAXS) пленок индиго, выращенные на BCB (70нм) (а), парафине (70нм) (в), поливиниловом спирте (50нм) (д); изменение двухмерных профилей с увеличением толщины пленок индиго, нанесенных на BCB (б), парафин (г), поливиниловый спирт (е)

<sup>6</sup> дифракционные измерения для полученных нами образцов выполнены Д. В. Анохиным и коллегами в МГУ им. М. В. Ломоносова

Напротив, пленки индиго, выращенные на парафине, демонстрируют два меридиональных пика с межплоскостными расстояниями  $d=8,27 \text{ \AA}$  (100) и  $d=10,78 \text{ \AA}$  (100\*) (рисунок 35 в, г). Кроме того, относительная интенсивность нового пика с  $d=10,78 \text{ \AA}$  уменьшается с увеличением толщины нанесенных пленок индиго. Наблюдаемое поведение меридионального рефлекса свидетельствует о формировании на межслоевой границе с диэлектриком новой кристаллической модификации индиго с увеличенным параметром  $a$ .

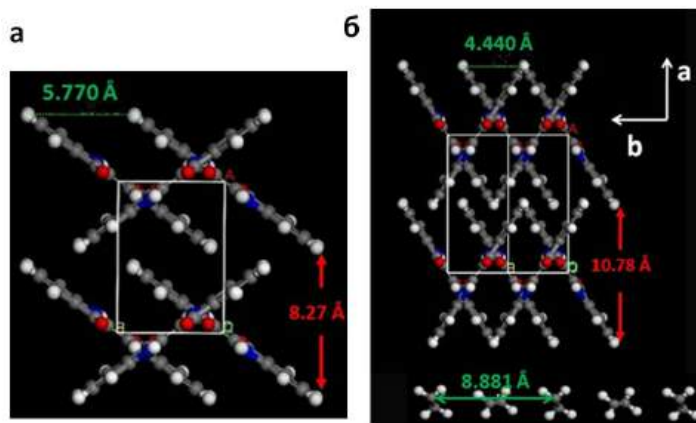


Рисунок 36 – Проекция элементарной ячейки в плоскости  $a$ - $b$  для классической моноклинной структуры индиго (а) и искаженной структуры индиго, формирующейся на поверхности парафина (б)

Подчеркнем, что меридиональный пик 100\* наблюдался воспроизводимо для всех пленок индиго, выращенных на PF и TC. Для пленок индиго, выращенных на BCB и PVA (рисунок 35 в, д) меридионального пика 100\* на дифрактограммах GIWAXS обнаружено не было. Таким образом, новая кристаллическая модификация индиго формируется только на алифатических диэлектриках PF и TC. Эти результаты полностью коррелируют с электрическими характеристиками ОПТ на основе индиго, изготовленными с использованием PF, TC, BCB и PVA в качестве диэлектриков. Выявленная корреляция убедительно свидетельствует о том, что улучшение полупроводниковых свойств индиго, нанесенного на алифатические диэлектрики, связано с образованием новой кристаллической модификации.

Для объяснения улучшения зарядово-транспортных характеристик в ОПТ для новой кристаллической модификации индиго было проведено простое геометрическое моделирование. На рисунке 36 показано, что межплоскостное расстояние  $d=10,78 \text{ \AA}$  возникает из-за искажения моноклинной ячейки индиго вдоль кристаллографической оси  $a$ . В то же время, межплоскостное расстояние  $d$  вдоль оси  $b$  должно быть уменьшено с 5,77

до  $4,45 \pm 0,01$  Å с учетом изменения углов наклона молекул. Эта величина идеально соответствует расстоянию между соседними линейными алифатическими цепями  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , известному, к примеру, из исследований орторомбической фазы полиэтилена [185]. Таким образом, упорядоченные алифатические углеводородные цепи играют роль темплата, который промотирует кристаллизацию молекул индиго в новой искаженной моноклинной структуре с  $d^a = 10,78$  Å (100\*) и  $d^b = 4,45$  Å (110\*). Кроме того, молекулы индиго в новой структуре в меньшей степени наклонены по отношению к плоскости диэлектрической подложки (угол наклона уменьшен с  $54^\circ$  до  $40^\circ$ ), что благоприятствует латеральному транспорту носителей заряда в канале ОПТ. Уменьшенный угол наклона и межмолекулярное расстояние (расстояние  $d^b$  вдоль оси b) усиливает электронные взаимодействия между соседними молекулами индиго в стопке, тем самым облегчая транспорт заряда. По всей видимости, обнаруженные структурные и вытекающие из них электронные эффекты обеспечивают улучшенные характеристики ОПТ, наблюдаемые для новой кристаллической модификации индиго.

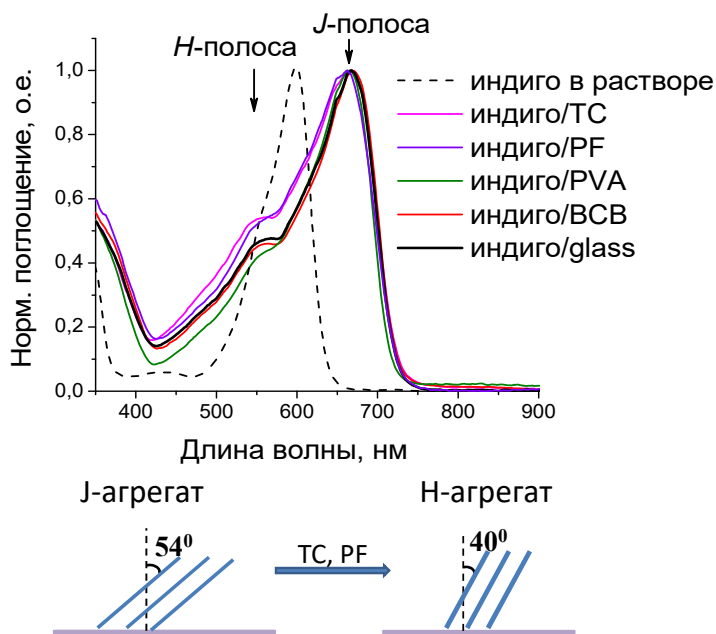


Рисунок 37 – Сравнение нормализованных спектров пленок индиго, выращенных на разных диэлектрических подложках и спектра индиго в растворе (сверху); схематическое изображение упаковки молекул индиго относительно подложки при формировании J- и H-агрегатов (снизу).

Еще одной важной особенностью, обнаруженной новой кристаллической модификации индиго является меньший сдвиг молекул по отношению друг к другу в  $\pi$ - $\pi$  стопке. Стопки плоских молекул с большим смещением соседних молекул называются J-

агрегатами [186]. У индиго наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения при переходе из раствора в твердое состояние, что типично для J-агрегатов. Тем не менее, новая модификация индиго характеризуется гораздо меньшим смещением молекул относительно друг друга в стопке, что более характерно для H-агрегатов. Для H-агрегатов характерны гипсохромные сдвиги полос поглощения при переходе из раствора в твердое состояние [186]. Сравнение спектров поглощения пленок индиго выявили ярко выраженный вклад H-полосы для пленок, нанесенных на алифатические диэлектрики (PF и TC, рисунок 37), что также соответствует формированию новой кристаллической модификации индиго и хорошо согласуется с данными GIWAXS и характеристиками в ОПТ. Существование двух полиморфов индиго было подтверждено в более поздней работе [187].

Таким образом, в этой части работы было установлено, что углеводородные диэлектрики могут служить теплатами, изменяющими кристаллическую структуру, оптические и электронные свойства прилежащих слоев полупроводника. Эти результаты открывают новые возможности для супрамолекулярной инженерии границы полупроводник/диэлектрик.

### **3.4 Влияние химической функционализации органического полупроводника на электрические характеристики органических полевых транзисторов**

В этой части работы был исследован потенциал химической функционализации индиго как подхода к созданию новых органических полупроводниковых материалов с улучшенными свойствами [174; 188]. Были синтезированы<sup>7</sup> и исследованы двенадцать производных индиго (рисунок 38) с целью выявления фундаментальных взаимосвязей между молекулярными структурами соединений, их кристаллической упаковкой, морфологией пленок, оптическими, электрохимическими и электрическими свойствами, а также эксплуатационной стабильностью транзисторов на их основе в условиях окружающей среды.

Мы модифицировали структуру производных индиго электроноакцепторными группами, такими как атомы галогена, CN и CF<sub>3</sub>, так как ожидалось, что введение электронодефицитных заместителей снизит уровни энергии НСМО этих молекул по сравнению с исходным индиго. Кроме того, такая модификация должна привести к

---

<sup>7</sup> Синтез был осуществлен И.В. Климович в ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН (лаб. ФМЭМ)

улучшенной стабильности их анионов, что необходимо для стабильной работы ОПТ n-типа в условиях окружающей среды.

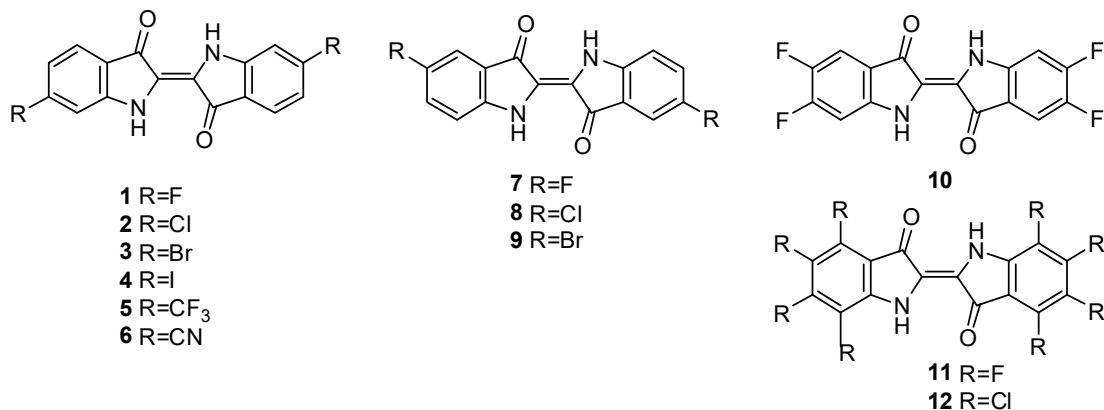


Рисунок 38 – Молекулярные формулы исследованных производных индиго

#### 3.4.1 Исследование оптических и электрохимических свойств производных индиго в растворе и в тонких пленках

Для производных индиго **1-12** были сняты спектры поглощения в 1,2-дихлорбензоле при нагревании и в тонких пленках (рисунок 39). Известно, что индигойды обладают высокой чувствительностью к электронной природе вводимых заместителей и их положением в ядре индиго [189]. Действительно, все соединения продемонстрировали характерные спектры поглощения. В полном соответствии с литературными данными [189], 6,6'-дигалогензамещенные индигойды показали гипсохромный сдвиг по сравнению с исходным индиго, а величина этого сдвига растет с увеличением электроотрицательности галогенных заместителей: **1** (F) >> **2** (Cl) ~ **3** (Br) > **4** (I).

Сильные электронодефицитные негалогенные заместители, такие как CF<sub>3</sub> и CN, приводят к небольшому (**5**) или значительному (**6**) батохромному сдвигу аналогично 6,6'-динитроиндиго, о котором сообщалось ранее [189]. В то же время, введение галогенных заместителей в положениях **5** и **5'** ядра индиго обеспечивает слабый батохромный сдвиг, величина которого также увеличивается с ростом электроотрицательности атомов галогенов **9** (Br) < **8** (Cl) < **7** (F).

Случай тетрафториндиго **10** довольно специфичен, поскольку он содержит заместители фтора в положениях **5** и **5'**, а также в **6** и **6'**, которые вызывают противоположные электронные эффекты. Это приводит к тому, что полоса поглощения



соединения **10** с максимумом при 586 нм занимает промежуточное положение между максимумами полос дифторидов **1** (525 нм) и **7** (618 нм) соответственно.

Наблюдаемые батохромные и гипсохромные сдвиги полос поглощения индигоидов **1-12** по сравнению с исходным индиго в растворе становятся еще более выраженными при переходе к тонким пленкам (рисунок 39, таблица 12). Предполагается, что причиной гипсохромных сдвигов полос поглощения может быть образование Н-агрегатов [186], что способствует эффективному переносу заряда в полупроводниковых пленках. Напротив, батохромный сдвиг полос в спектрах соединений **11** и **12** при переходе от раствора к тонким пленкам указывает на образование J-агрегатов в тонких пленках [186], что затрудняет транспорт заряда.

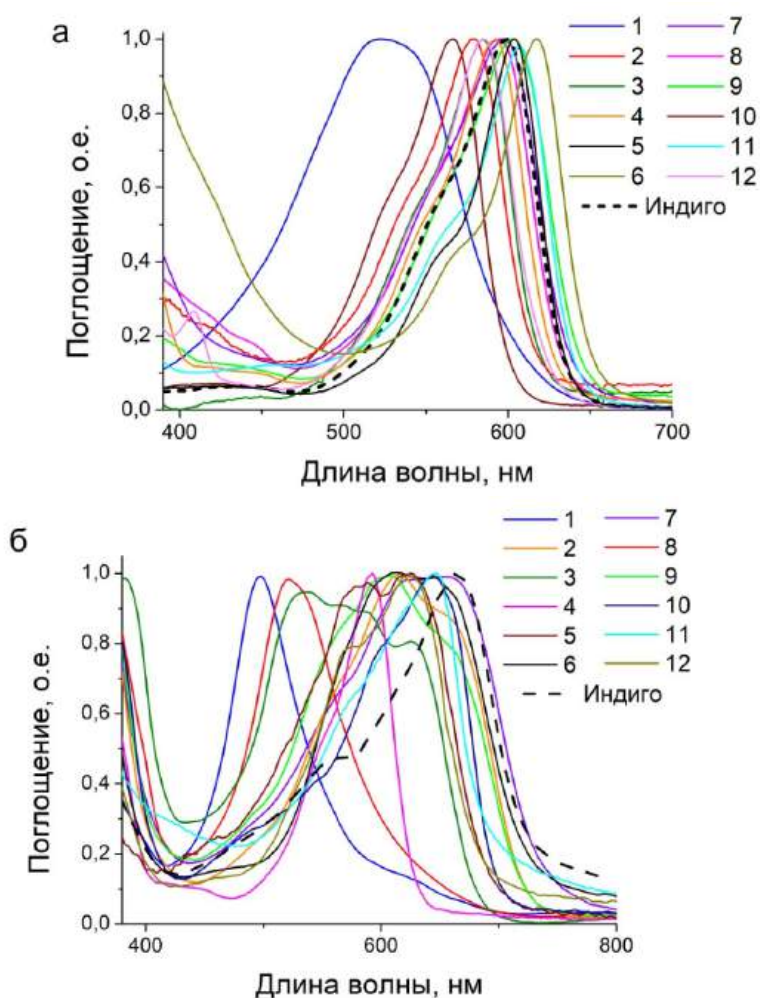


Рисунок 39 – Спектры поглощения производных индиго в горячем 1,2 дихлорбензоле (а) и в пленках (б)

Были исследованы также электрохимические свойства соединений **1-12** с использованием метода циклической вольтамперометрии. Пленки были нанесены термическим испарением на дисковые электроды из стеклогуглерода. Стандартный подход,



описанный в литературе [190], также использовался для оценки энергий ВЗМО и НСМО индигоидов на основе их электрохимических характеристики с использованием энергии Ферми - 5,1 эВ для пары  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . Как видно из таблицы 12, рисунка 40, рисунков В.1, В.2 (приложение В), введение двух атомов хлора или брома в ядро индиго влияет в основном на энергии ВЗМО полученных соединений, в то время как их уровни НСМО остаются неизменными по сравнению с исходным индиго ( $\sim 3,9$  эВ). Это можно объяснить тем, что НСМО в индиго локализована в основном на карбонильных группах и, следовательно, не должна быть чувствительна к замещению в бензольных кольцах.

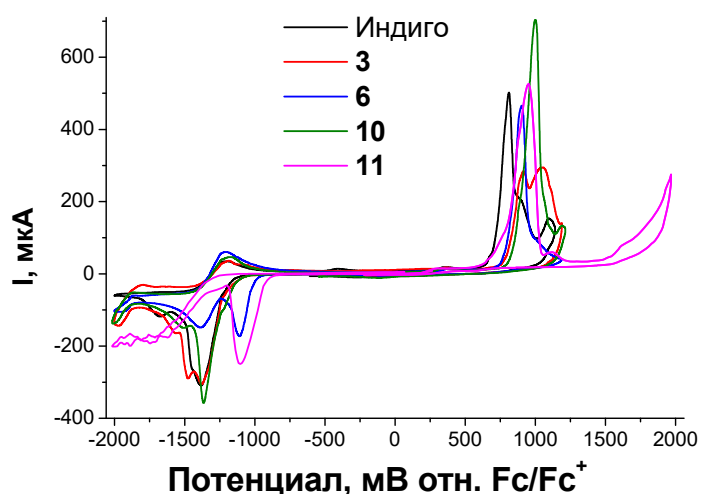


Рисунок 40 – Циклические вольтамперограммы исходного индиго и некоторых его производных

Несколько удивительно, что 6,6'-дифториндиго **1** проявляет те же электрохимические свойства, что и 6,6'-дихлориндиго (**2**) или 6,6'-диброминдиго (**3**) (рисунок 40, рисунок В.1). Однако замещение фтором в положениях 5 и 5' вызывает иные электронные эффекты: энергия ВЗМО соединения **7** остается равной энергии незамещенного индиго, а энергия НСМО снижается до -3,97 эВ (примерно на 100 мэВ) (рисунок В.2, таблица 12). Для тетрафториндиго также наблюдается снижение НСМО до -3,97 эВ (примерно на 100 мэВ) (рисунок 40, таблица 12). Введение же восьми атомов фтора или хлора еще сильнее снижает уровни НСМО по сравнению с исходным индиго до -4,19 и -4,08 (примерно на 300 и 200 мэВ, соответственно) (рисунок 40, рисунок В.3, таблица 12), что должно улучшать стабильность соответствующих анионных частиц на воздухе.

Повышенные потенциалы восстановления, коррелирующие с понижением энергии НСМО, наблюдаются также для индигоидов, содержащих сильные электроноакцепторные группы, такие как  $\text{CF}_3$  и  $\text{CN}$  (рисунок 40). Из таблицы 12 видно, что энергии НСМО

соединений **5** и **6** ниже на 200 мВ по сравнению с исходным индиго. Данное поведение очень похоже на 6,6'-динитроиндиго, который также обладает двумя электроноакцепторными нитрогруппами [186; 189; 191]. Можно сделать вывод о том, что поляризация молекулы, вызванная электронодефицитными заместителями, изменяет локализацию НСМО. Аналогичное объяснение было дано в литературе [189; 191].

Таблица 12 – Оптические и электрохимические свойства индиго и его производных

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ раств., нм	$\lambda_{\text{max}}$ пленка, нм	$E_g$ пленка, эВ	$E^{\text{ox}}_{\text{ons. В}} \text{отн. Fc/Fc}^+$	ВЗМО, эВ	$E^{\text{red}}_{\text{ons. В}} \text{отн. Fc/Fc}^+$	НСМО, эВ	$E_g^{\text{эл}}$ эВ
<b>1</b>	525	498	2,06	0,78	-5,88	-1,20	-3,90	1,98
<b>2</b>	579	529	1,94	0,78	-5,88	-1,20	-3,90	1,98
<b>3</b>	583	526	1,93	0,78	-5,88	-1,20	-3,90	1,98
<b>4</b>	307, 359, 593	311, 375, 539	1,77	0,72	-5,82	-1,45	-3,88	1,74
<b>5</b>	604	587, 626	1,76	0,75	-5,85	-1,00	<b>-4,10</b>	1,75
<b>6</b>	617	612, 650	1,67	0,80	-5,90	-0,96	<b>-4,14</b>	1,76
<b>7</b>	618	625, 657	1,64	0,67	-5,77	-1,13	-3,97	1,80
<b>8</b>	614	614, 657	1,70	0,73	-5,83	-1,19	-3,91	1,92
<b>9</b>	603	605, 653	1,70	0,73	-5,83	-1,20	-3,90	1,93
<b>10</b>	586	643	1,75	0,82	-5,92	-1,13	-3,97	1,95
<b>11</b>	304, 584	330, 645	1,76	0,75	-5,85	-0,91	<b>-4,19</b>	1,77
<b>12</b>	311, 607	311, 621	1,80	-	-	-1,02	<b>-4,08</b>	1,80
<b>Индиго</b>	600	665	1,71	0,67	-5,77	-1,20	-3,90	1,87

Обобщая полученные результаты, можно уверенно утверждать, что с помощью химического дизайна можно эффективно влиять на энергию НСМО молекул индигоидов, например, при использовании сильных электронодефицитных заместителей, таких как CN, CF<sub>3</sub> или NO<sub>2</sub>, или при введении восьми атомов фтора или хлора в структуру молекулы. В то же время, введение двух или четырех атомов фтора приводит к относительно небольшому понижению энергии НСМО соответствующих индигоидов.

### 3.4.2 Влияние заместителей в производных индиго на электрические характеристики и характер транспорта в органических полевых транзисторах

Производные индиго **1-12** были исследованы как полупроводниковые материалы в органических полевых транзисторах. Оксид алюминия, полученный анодным окислением алюминия в потенциостатическом режиме при 10 В, был использован в качестве диэлектрика. В качестве буферных диэлектриков использовались алифатический тетраконтан (ТС) или смолоподобный сшитый полимер производного бензоциклобутена (ВСВ). Для формирования полупроводниковых пленок использовалось термическое испарение в вакууме. Все полупроводники напылялись в одинаковых условиях, что позволяет сопоставлять характеристик устройств. Последним этапом сборки ОПТ было напыление верхних электродов стока и истока. При использовании серебряных электродов были получены в основном транзисторы n-типа (таблица В.1, приложение В). Использование золотых электродов позволило изготовить транзисторы как n-типа, так и р-типа (таблица 13).

Для дицианоиндиго **6** не было обнаружено полупроводниковых свойств в ОПТ ни на одном из использованных диэлектриков. Причины такого поведения связаны с кристаллической структурой тонких пленок этого индигоида и детально рассмотрены ниже. Октафториндиго **11** и октахлориндиго **12** тоже не проявляли полупроводниковых свойств в ОПТ ни на одном из использованных диэлектриков, хотя для октафториндиго **11** в сочетании с немодифицированным  $\text{AlO}_x$  была обнаружена очень низкая подвижность электронов.

Нужно отметить, что химическая функционализация индиго обеспечивает возможность управления электрическими характеристиками полевых транзисторов, изготовленных с использованием индигоидов в качестве полупроводниковых материалов (таблица 13). В целом, транзисторы на основе 6,6'-дизамещенных индигоидов **1-3** значительно превосходят по эффективности работы их 5,5'-дизамещенные аналоги **7-9**. Например, 5,5'-дихлориндиго **8** показал подвижность электронов примерно в 10 раз ниже по сравнению с 6,6'-дихлориндиго **2**. Эта разница стала еще больше, приближаясь к двум-трем порядкам, для соединений, содержащих в качестве заместителей два атома фтора или два атома брома. Примечательно, что только соединение **8** продемонстрировало амбиполярный характер проводимости в ОПТ среди трех исследованных 5,5'-дизамещенных производных индиго.

Таблица 13 – Характеристики полевых транзисторов с полупроводниковыми слоями на основе соединений 1-12.

Соединение	Тип носителей	Диэлектрик	Пороговое напряжение $V_{TH}$ , В	$I_{ON}/I_{OFF}$	$\mu$ , $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	$\mu_e/\mu_h$ (TC)
1	n	BCB	4,0	$2 \cdot 10^3$	$(2,0-2,4) \cdot 10^{-3}$	n/a
	n	TC	3,7	$5 \cdot 10^3$	$(0,9-1,0) \cdot 10^{-2}$	~22
	p	TC	-6,6	$1 \cdot 10^2$	$(3,6-4,5) \cdot 10^{-4}$	
2	n	BCB	1,8	$9 \cdot 10^3$	$(5,0-6,0) \cdot 10^{-3}$	n/a
	n	TC	3,1	$2 \cdot 10^4$	$(1,1-1,3) \cdot 10^{-2}$	~10
	p	TC	-6,0	$1 \cdot 10^2$	$(0,9-1,3) \cdot 10^{-3}$	
3	n	BCB	3,2	$1 \cdot 10^2$	$(5,0-6,2) \cdot 10^{-4}$	~4
	n	TC	2,6	$1 \cdot 10^4$	$(7,0-9,0) \cdot 10^{-3}$	
	p	TC	-3,0	$1 \cdot 10^3$	$(1,8-2,1) \cdot 10^{-3}$	
4	n	BCB	15	10	$1,1 \cdot 10^{-4}$	n/a
	n	TC	7	$9 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	~1
	p	TC	-7	10	$4,7 \cdot 10^{-3}$	
	n	AlO <sub>x</sub>	-	-	-	n/a
	p	AlO <sub>x</sub>	-	-	-	
5	n	BCB	-	-	-	n/a
	n	TC	1,0	$8 \cdot 10^2$	$(2,3-2,8) \cdot 10^{-3}$	$\infty$
	p	TC	-	-	-	
6	n	BCB	-	-	-	n/a
	n	TC	-	-	-	n/a
	p	TC	-	-	-	
7	n	BCB	-	-	-	n/a
	n	TC	4,0	$4 \cdot 10^2$	$(1,7-2,1) \cdot 10^{-4}$	$\infty$
	p	TC	-	-	-	
8	n	BCB	4,1	$2 \cdot 10^2$	$(1,3-2,5) \cdot 10^{-4}$	n/a
	n	TC	2,3	$2 \cdot 10^3$	$(0,9-1,2) \cdot 10^{-3}$	~7
	p	TC	-4,3	$5 \cdot 10^2$	$(1,0-1,8) \cdot 10^{-4}$	
9	n	BCB	3,7	100	$(4,3-7,7) \cdot 10^{-5}$	n/a

Соединение	Тип носителей	Диэлектрик	Пороговое напряжение $V_{TH}$ , В	$I_{ON}/I_{OFF}$	$\mu$ , $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	$\mu_e/\mu_h$ (ТС)
	n	ТС	3,2	50	$(2,0-4,1) \cdot 10^{-5}$	$\infty$
	p	ТС	-	-	-	
10	n	BCB	0,4	$1 \cdot 10^3$	$(1,6-2,2) \cdot 10^{-3}$	n/a
	n	ТС	0,7	$3 \cdot 10^3$	$(4,7-5,9) \cdot 10^{-3}$	$\infty$
	p	ТС	-	-	-	
11	n	BCB	-	-	-	n/a
	n	ТС	-	-	-	
	p	ТС	-	-	-	
	n	AlO <sub>x</sub>	10	10	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$\infty$
	p	AlO <sub>x</sub>	-	-	-	
12	n	BCB	-	-	-	n/a
	n	ТС	-	-	-	n/a
	p	ТС	-	-	-	
	n	AlO <sub>x</sub>	-	-	-	n/a
	p	AlO <sub>x</sub>	-	-	-	
индиго	n	BCB	3,8	$3 \cdot 10^2$	$(0,8-1,5) \cdot 10^{-4}$	n/a
	n	ТС	4,9	$4 \cdot 10^3$	$(1,0-1,3) \cdot 10^{-3}$	$\sim 4$
	p	ТС	-5,0	$2 \cdot 10^2$	$(1,0-3,0) \cdot 10^{-4}$	

Как видно из рисунков 41 и В.4 (приложение В), для 6,6'-дийодиндиго наблюдается амбиполярный характер проводимости с полностью сбалансированными подвижностями положительных и отрицательных носителей зарядов (таблица 13). Повышение электроотрицательности атомов галогена в положениях 6 и 6', а также введение дополнительных атомов фтора в положения 5 и 5' (тетрафториндиго **10**) или использование сильных электроноакцепторных заместителей CF<sub>3</sub> (соединение **5**) приводит к ухудшению дырочной проводимости вплоть до ее полного исчезновения [192]. Напротив, подвижность электронов слабо зависит от химической природы в случае производных, содержащих два галоидных заместителя, но она уменьшается при увеличении числа электроноакцепторных заместителей (атомов F). В случае тетрафториндиго с четырьмя атомами фтора подвижность электронов упала лишь в два раза по сравнению с пленками 6,6'-

дифториндиго, тогда как для октафториндиго **11** с восемью атомами фтора подвижность уменьшилась на несколько порядков. Полученные результаты наглядно иллюстрируют возможности использования химического дизайна в создании органических полупроводниковых материалов и ОПТ на их основе с желаемыми характеристиками.

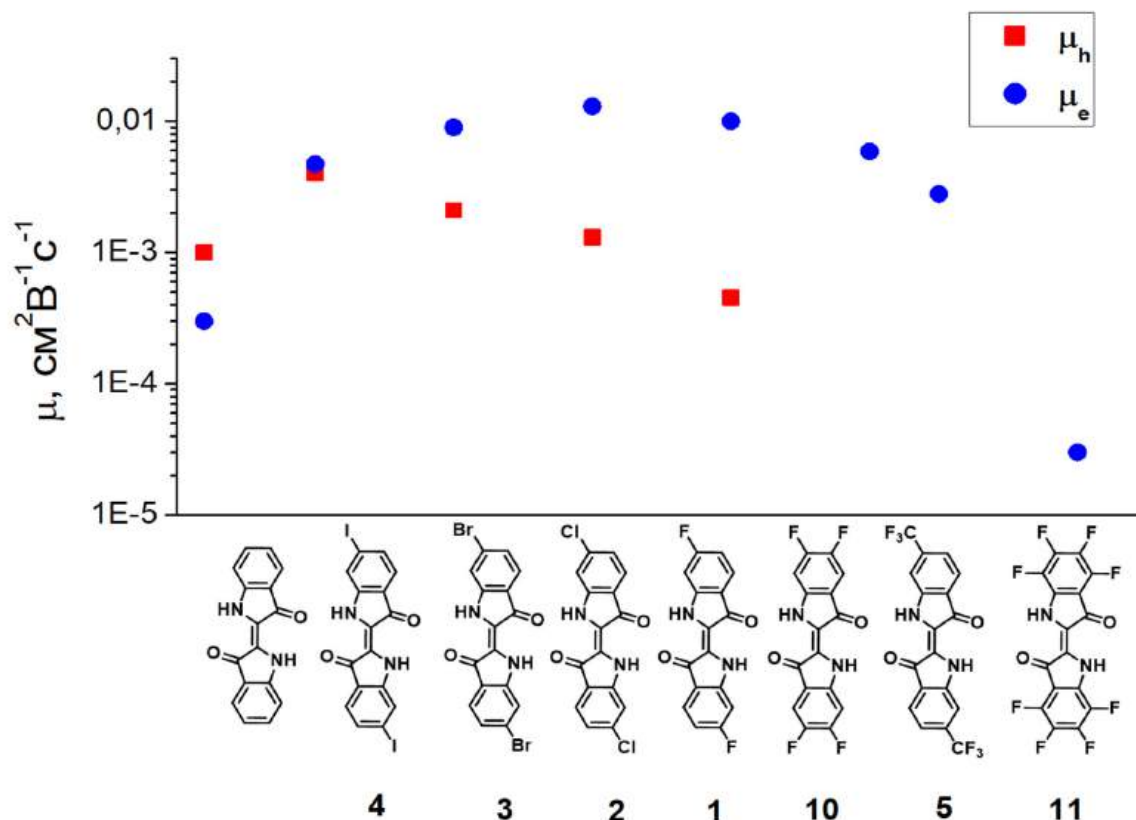


Рисунок 41 – Влияние заместителей в ядре индиго на электронные и дырочные подвижности в полевых транзисторах

Можно предположить, что присутствие электроноакцепторных заместителей, таких как Cl, F или CF<sub>3</sub>, в ядре индиго увеличивает барьер для инжекции дырок и облегчает инжекцию электронов. Значения пороговых напряжений ( $V_{th}$ ) предварительно подтверждают это предположение (таблица 13). Действительно, 6,6'-бис(трифторметил)индиго **5** и 5,5',6,6'-тетрафториндиго **10** выявили самое низкое  $V_{th}$  в устройствах n-типа. В то же время, на основании ранее описанных эффектов резонансной стабилизации индигоидов можно сделать вывод о том, что повышение барьера для инжекции дырок хорошо коррелирует со снижением стабильности соответствующих катионов.

Влияние диэлектрического материала на структуру и свойства полупроводника – это еще один важный вопрос, который необходимо рассмотреть более подробно. Из таблицы 13 видно, что характеристики устройств, изготовленных с использованием ТС в качестве буферного диэлектрика, превосходят характеристики аналогичных устройств на основе

BCB. Величина этого эффекта значительно меняется при переходе от одного индигоида к другому. Проходные характеристики ОПТ, содержащих полупроводниковые слои 5,5'6,6'-тетрафториндиго **10** и 6,6'-бис(трифторметил) индиго **5**, выращенные на ТС или BCB, показаны на рисунке 42. Из рисунка видно, что индигоид **10** демонстрирует близкие характеристики на обоих диэлектрических покрытиях. Напротив, ОПТ на основе соединения **5** хорошо работают на ТС и не демонстрируют транзисторных характеристик на BCB. Аналогичные различия наблюдаются и для других исследованных. Соединения 6,6'-диброминдиго **3**, 6,6'-бис(трифторметил) индиго **5** и исходный индиго весьма чувствительны к типу диэлектрика ( $\mu_c(\text{ТС})/\mu_c(\text{BCB}) > 5$ ). Напротив, материалы **1**, **2**, **4**, **8**, **9** и **10** демонстрируют близкие характеристики на обоих диэлектрических покрытиях.

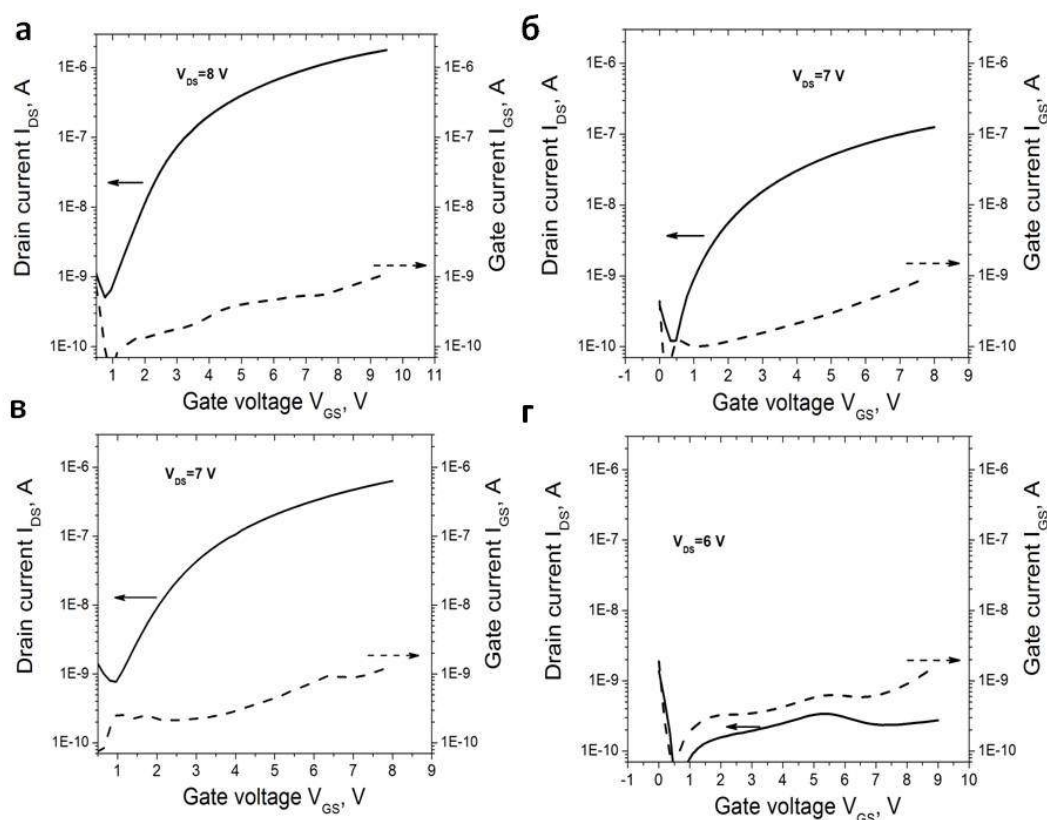


Рисунок 42 – Проходные характеристики ОПТ на основе индигоидов **10** (а, б) и **5** (в, г) с буферными диэлектриками ТС (а, в) и BCB (б, г) даны в одной и той же шкале для сравнения

### 3.4.3 Исследование морфологии тонких пленок производных индиго

Морфологию полупроводниковых пленок, нанесенных на разные диэлектрические слои, следует рассматривать как возможную причину различий в характеристиках

соответствующих ОПТ. Пленки практически всех индигоидов, выращенных на диэлектриках ТС и ВСВ, исследовались с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). Выяснилось, что топография поверхности пленок, выращенных на ВСВ и ТС, может сильно отличаться для некоторых материалов (рисунок 43 и таблицы В.2, В.3). Однако изменение топографии поверхности пленок на разных диэлектриках не коррелирует с наблюдаемыми различиями в электрических характеристиках транзисторов. Например, пленка индигоида **2** оказалась гораздо более кристаллической, будучи нанесенной на ТС по сравнению с ВСВ (рисунок 43). Тем не менее, электрические характеристики ОПТ на основе обоих типов пленок сопоставимы (таблица 13). В то же время, индигоид **3** показывает схожую морфологию пленок на обоих диэлектриках, а характеристики транзисторов отличаются кардинально. Аналогичные выводы могут быть сделаны и для других индигоидов (см. таблицы В.3 и В.2). Поэтому морфология полупроводниковых пленок, выращенных на разных диэлектрических покрытиях, не является основным фактором, определяющим характеристики их работы в ОПТ.

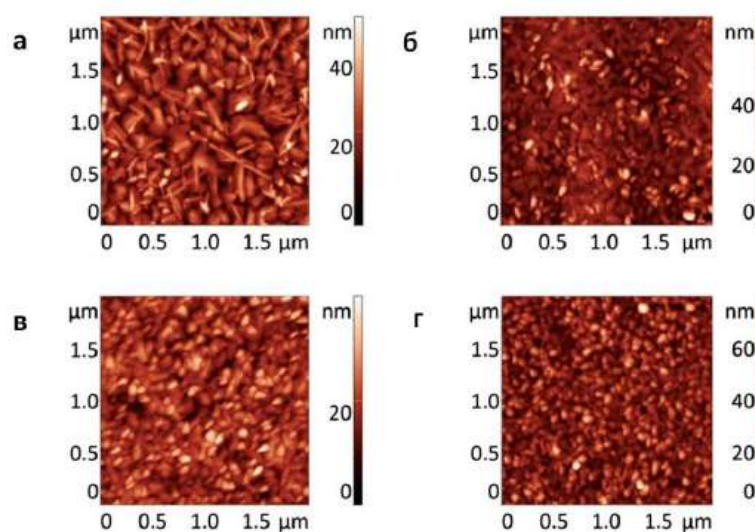


Рисунок 43 – Топографические изображения (АСМ) тонких пленок производных индиго **2** (а, б) и **3** (в, г), выращенных на ТС (а, в) и ВСВ (б, г)



### 3.4.4 Влияние полиморфизма производных индиго в кристаллах и в тонких пленках на электрические характеристики транзисторов

В разделе 3.3 выше было показано, что алифатический углеводородный диэлектрик тетраконтан служит темплатом для роста пленок индиго, вызывая значительные изменения в его структуре на границе с диэлектриком, что обеспечивает улучшенные характеристики транзисторов [181]. Не исключено, что подобные эффекты могут наблюдаться и для индигоидов **1–12**. Для проверки этого предположения нужно сопоставить кристаллические структуры индигоидов (объемная фаза) со структурами полиморфов, образующихся в тонких пленках на границе полупроводник/диэлектрик (поверхностная фаза).

Для целого ряда производных индиго **1, 4, 5, 7, 8, 10** нам удалось получить монокристаллы, позволившие провести рентгеноструктурный анализ.<sup>8</sup> Данные для индиго **1** и его производных **2, 3** взяты из литературы. На рисунке 44 показана упаковка молекул производных индиго в кристаллах. В случае ряда индигоидов соседние молекулы в стопках сильно сдвинуты друг относительно друга, что типично для *J*-агрегатов. Этот сдвиг может быть оценен количественно величиной угла  $\omega$  между линией, соединяющей эквивалентные группы соседних молекул, и плоскостью самой молекулы, определенного в соответствии с рисунком 45. В структурах незамещенного индиго, а также его производных **1** и **7**, угол  $\omega$  находится в пределах 145–147°. Для соединений **3, 8, 4** и **10** он значительно меньше и составляет ~130°. Уникальной является структура 6,6'-дихлориндиго **2**, в которой  $\omega=90^\circ$ , что свидетельствует о фактическом отсутствии сдвига молекул друг относительно друга.

Можно предположить, что оптимальное упорядочение молекул в стопках для индигоида **2** будет обеспечивать хорошие зарядово-транспортные в ОПТ. Действительно, это ожидание хорошо согласуется с данными, представленными в таблице 13.

Напротив, из-за присутствия двух объемных трифторметильных заместителей молекулы 6,6'-бис(трифторметил)индиго **5** в кристаллах располагаются парами (рисунок 44). Расстояние между молекулами в паре (3,42 Å) заметно короче по сравнению с расстоянием между парами (3,92 Å). В то же время, молекулы в паре в меньшей степени смещены друг относительно друга ( $\omega\sim 108^\circ$ ), чем между парами ( $\omega\sim 146^\circ$ ). Зигзагообразный характер упорядочения молекул в стопках индигоида **5** не благоприятствует транспорту носителей зарядов.

---

<sup>8</sup> Монокристаллы были выращены И. В. Климович, ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН  
Рентгеноструктурный анализ проведен д.х.н. С. И. Трояновым, МГУ им. М. В. Ломоносова

Кристаллическая структура тонких пленок производных индиго была исследована с использованием широкоугольного рентгеновского рассеяния в скользящем пучке (GIWAXS).<sup>9</sup> Метод GIWAXS позволил нам определить несколько важных параметров, характеризующих структуру тонких пленок исследованных материалов. Наиболее интенсивный пик на дифрактограммах характеризует наличие колончатых структур. Из положения этого пика мы определяли расстояние  $d_\pi$  между плоскостями молекул в стопках (рисунок 46а). Из азимутального положения этого пика определяли угол  $\alpha$ . Из него рассчитывали угол наклона  $\beta=90^\circ-\alpha$ . Межмолекулярное расстояние  $d_m$  определяли как  $d_\pi/\sin(\alpha)$ . Это простое соотношение  $d_m$  и  $d_\pi$  справедливо только в том случае, если сдвиг молекул в направлении короткой молекулярной оси является незначительным. Это следует из сравнения соответствующих параметров элементарной ячейки для объемных и поверхностных фаз. Было установлено, что параметры близки для большинства соединений.

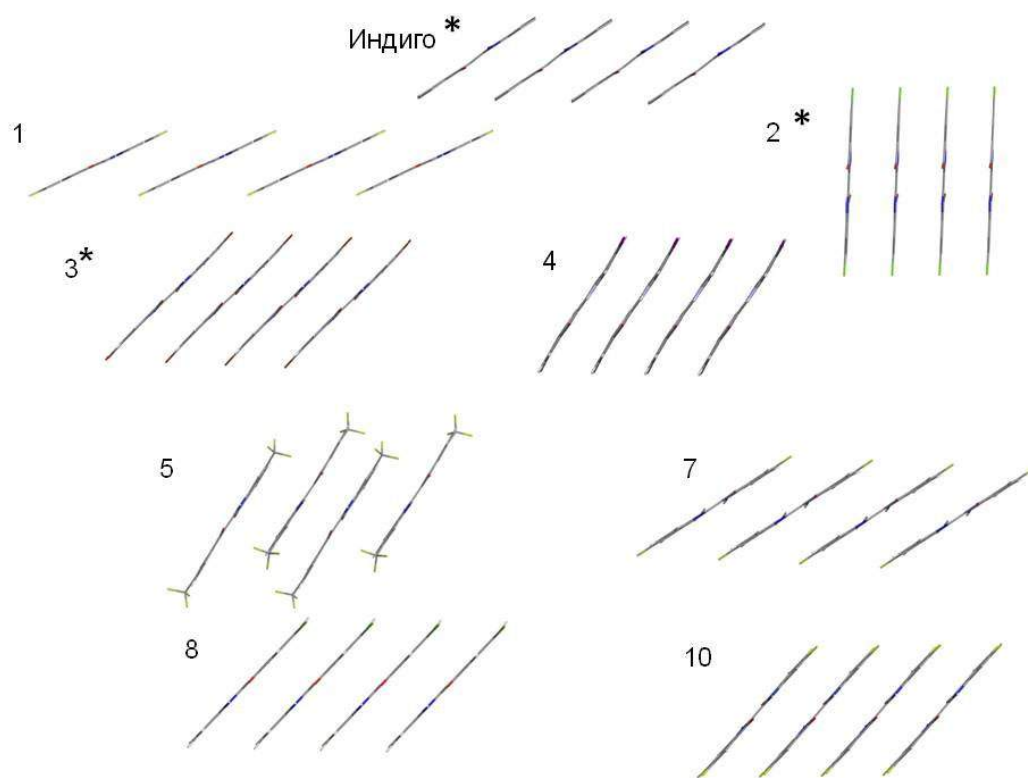


Рисунок 44 – Упаковка молекул ряда индигоидов в кристаллах. Данные для индиго **I** и его производных **2** и **3** взяты из литературы

<sup>9</sup> Дифракционные измерения для тонких пленок выполнены к.ф.-м.н. Д. В. Анохиным и коллегами в МГУ им. М. В. Ломоносова

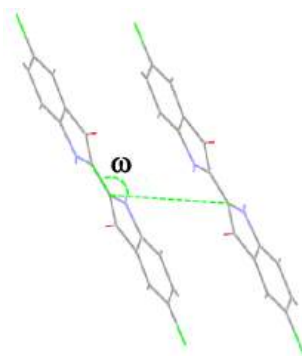


Рисунок 45 – Определение угла  $\omega$  между соседними молекулами в стопке

Показано, что пять из семи структурно охарактеризованных индигоидов формируют новые полиморфы в тонких пленках (таблица 14). Присутствие двух структурных модификаций было обнаружено для тонких пленок соединений **1**, **2**, **8** и **10**. Заметим, что 6,6'-диброминдиго **3** образует единственную фазу, которая отличается по кристаллографическим параметрам от объемной модификации, наблюдаемой для монокристалла. Напротив, тонкие пленки **5** и **7** показали присутствие лишь одной фазы, идентичной по параметрам монокристаллам. В недавней работе полиморфизм 6,6'-диброминдиго был подтвержден с помощью низкочастотной рамановской спектроскопии и расчетными методами с использованием функционала электронной плотности (DFT) [193].

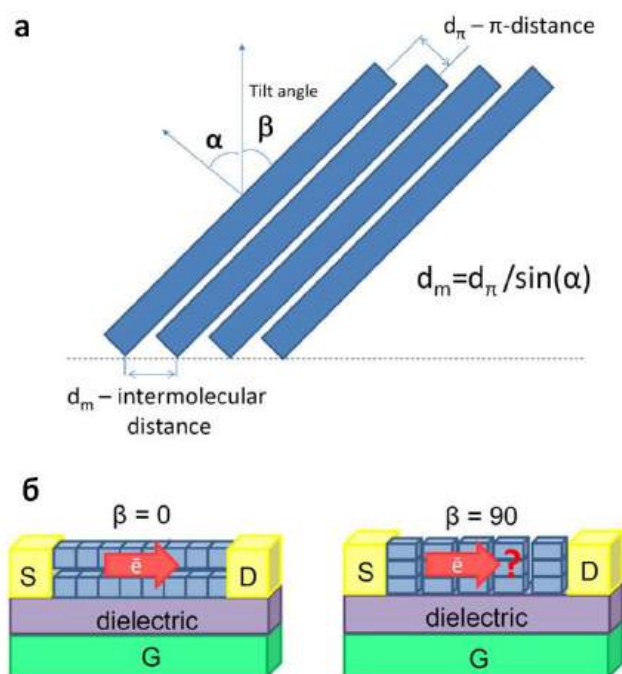


Рисунок 46 – Геометрический смысл параметров  $d_\pi$ ,  $d_m$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  (a); предельные случаи расположения молекул в пленках с  $\beta=0$  (слева) и  $\beta=90^\circ$  (б)

Заметим, что 5,5',6,6'-тетрафториндиго **10** образует эпитаксиальную структуру с межмолекулярным расстоянием  $d_m = 4,43 \text{ \AA}$  на алифатических диэлектриках, таких как тетраконтан ТС и парафин РФ. Это значение близко к расстоянию между соседними линейными алифатическими цепями  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ , известному, например, для кристаллографической плоскости (110) в орторомбической фазе полиэтилена [194]. Весьма сходная эпитаксиальная структура была обнаружена нами для нефункционализированного индиго (см. раздел 3.3 выше). В то же время, структура торнких пленок **10**, выращенных на бензоциклобутеновой смоле ВСВ, соответствует структуре монокристалла. Таким образом, мы наблюдаем эпитаксиальный рост тетрафториндиго **10** аналогично немодифицированному индиго на алифатических углеводородах. Однако, в отличие от самого индиго, две разные кристаллические модификации **10**, формирующиеся на диэлектриках ТС и ВСВ, демонстрируют очень близкие характеристики в ОПТ.

Таблица 14 – Геометрические параметры кристаллических модификаций индигоидов **1-10**, наблюдаемых в монокристаллах (объемная фаза) и в тонких пленках (поверхностная фаза)

Соединение	Объемная фаза			Поверхностная фаза*		
	Угол наклона $\beta$ , °	Межмол. расст. $d_m$ , Å	$\pi$ -расстояние, $d_\pi$ , Å	Угол наклона $\beta$ , °	Межмол. расст. $d_m$ , Å	$\pi$ -расстояние, $d_\pi$ , Å
<b>1</b>	56	6,06	3,40	5	3,61	3,58
<b>2</b>	4	3,40	3,36	0	3,60	3,57
<b>3</b>	40	4,01	3,34	67	3,66	3,37
<b>4</b>	-	-	3,40	-	-	-
<b>5</b>	30	3,69; 6,76	3,42; 3,92	Идентична объемной фазе		
<b>6</b>	-	-	-	90	-	3,40
<b>7</b>	57	6,03	3,37	Идентична объемной фазе		
<b>8</b>	29	4,32	3,34	59	4,22	3,6
<b>9</b>	56	4,3	3,57	Идентична объемной фазе		
<b>10</b>	42	4,39	3,30	36	4,43	3,58
<b>индиго</b>	54	5,77	3,40	40	4,46	3,43

\* все индигоиды показали образование одинаковых кристаллических фаз на диэлектриках ТС и ВСВ за исключением немодифицированного индиго и соединения **10**, для которых было обнаружено формирование эпитаксиальной фазы на тетраконтане ТС (но не на ВСВ).

Анализ полученных результатов позволил выявить четкую корреляцию между углом наклона молекул индигоидов относительно подложки в колончатых структурах, формирующихся в пленках, и электрическими характеристиками полевых транзисторов, изготовленных на их основе (рисунок 47). Необходимо подчеркнуть, что наклон молекул может существенно влиять на латеральный транспорт носителей зарядов в полевых транзисторах. Этот эффект схематически проиллюстрирован на рисунке 46б. Если угол наклона равен нулю ( $\beta=0^\circ$ ), молекулы полупроводника располагаются перпендикулярно субстрату, а образуемые ими колончатые структуры лежат горизонтально, способствуя эффективному транспорту носителей зарядов в канале полевого транзистора. Если угол наклона  $\beta=90^\circ$ , образуются вертикально-ориентированные колончатые структуры. В этом случае транспорт зарядов в канале транзистора осуществляется посредством «прыжков» с одной стопки молекул полупроводника на другую, эффективность которого, как известно, очень невысока. Полученные результаты объясняют почему, например, дицианоиндиго **6** с углом наклона молекул  $\beta=90^\circ$  не показал каких-либо полупроводниковых свойств в органических полевых транзисторах. Напротив, поверхностные структуры индигоидов **1** ( $\beta=5^\circ$ ) и **2** ( $\beta=0^\circ$ ) являются оптимальными для латерального транспорта носителей зарядов в канале полевых транзисторов. Действительно, эти два материала показали наилучшие характеристики в устройствах (таблица 13).

Как видно из рисунка 47, подвижность носителей зарядов (электронов) быстро падает с увеличением угла наклона молекул. При этом все 5,5'-дизамещенные индигоиды демонстрируют достаточно большие углы наклона, что объясняет их неудовлетворительную работу в полевых транзисторах. Присутствие двух объемных трифторметильных групп в индигоиде **5** нарушает транспорт носителей зарядов и приводит к снижению их подвижности. Поэтому **5** уступает по своим электрическим характеристикам индигоиду **10**, несмотря на близкие углы наклона молекул  $\beta$  в структурах этих соединений. Несколько удивительной была хорошая работа в полевых транзисторах индигоида **3**, пленки которого характеризуются большим углом наклона молекул ( $\beta=67^\circ$ ). Вероятной причиной является необычно малое (по сравнению с остальными индигоидами) расстояние  $d_\pi=3,37 \text{ \AA}$ , указывающее на наличие мощных межмолекулярных взаимодействий в колончатых структурах **3**, положительное влияние которых перевешивает негативный вклад большого угла наклона молекул. Полученные результаты свидетельствуют о том, что геометрия колончатых структур, формирующихся в тонких полупроводниковых пленках, является решающим фактором, определяющим эффективность их работы в органических полевых транзисторах.

Наблюдаемые сильные отличия в характеристиках ОПТ на основе индигоидов **3** и **5** в зависимости от используемого буферного диэлектрика (ТС или ВСВ) также были объяснены с использованием GIWAXS анализа. Тонкие пленки **5**, выращенные на ВСВ, не выявили присутствия какой-либо кристаллической фазы (таблица В.4, приложение). Весьма вероятно, что ВСВ предотвращает индуцированную подложкой кристаллизацию индигоида **5** из-за своей аморфной структуры, и полученные неупорядоченные пленки не проявляют полупроводниковых свойств в транзисторах. В то же время, кристаллические пленки **5**, выращенные на ТС, показали достаточно хорошую работу в ОПТ. Наблюдаемая значительная разница в упорядочении тонких пленок 6,6'-диброминдиго **3**, выращенных на ТС (высокоупорядоченный) и ВСВ (плохо упорядоченный), объясняет разную эффективность их работы в ОПТ. Полученные результаты показывают, что супрамолекулярное взаимодействие между полупроводником и диэлектриком действительно является очень важным фактором, определяющим эффективность работы материала в ОПТ.

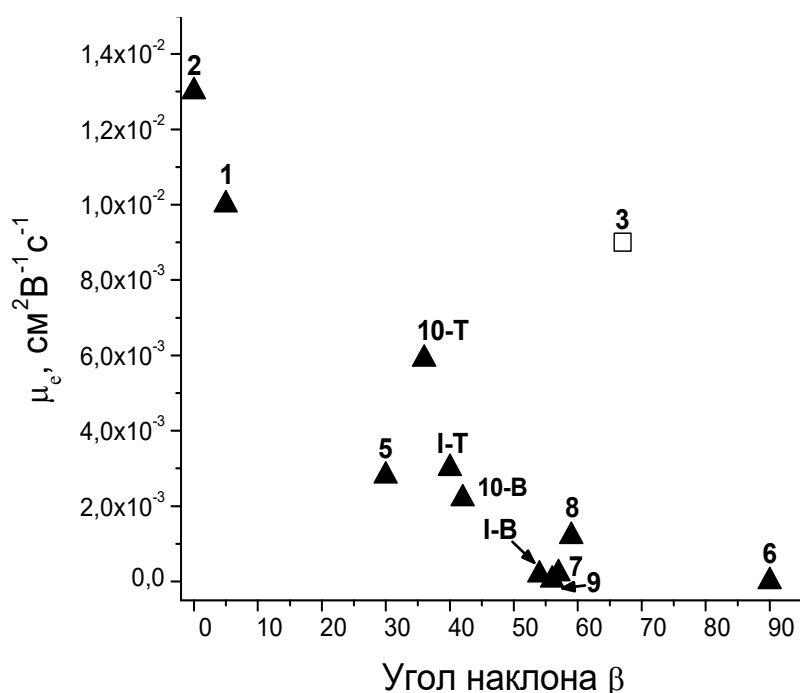


Рисунок 47 – Корреляция между подвижностями носителей зарядов и углом наклона молекул производных индиго в тонких пленках. Для индигоидов **1-10** представлены данные, полученные для их тонких пленок на ТС. Для немодифицированного индиго **I** и соединения **10** приведены данные для двух различных полиморфов, образующихся на диэлектриках ВСВ (В) и ТС (Т)

### 3.4.5 Исследование стабильности полевых транзисторов n-типа на основе галогензамещенных производных индиго

Производные индиго ранее были исследованы в качестве перспективных материалов для создания органических полевых транзисторов n-типа, способных к стабильной работе на воздухе [178; 179]. В соответствии с литературными данными, стабильный в присутствии кислорода и влаги воздуха транспорт электронов в транзисторах n-типа достигается, если отрицательно заряженные ионы, образующиеся при инжекции электронов в полупроводниковый слой, не реагируют с кислородом и влагой [195]. Известно, что кислород и вода могут вступать в следующие реакции:



Органические молекулы, имеющие большее сродство к электрону по сравнению с кислородом и водой, обычно образуют стабильные на воздухе анионы. Электрохимические потенциалы реакций (1) и (3) составляют около -0,66 В и +0,57 В относительно стандартного каломельного электрода (СКЭ), соответственно [195]. Восстановление кислорода до супероксидного анион-радикала (реакция (2)) характеризуется потенциалом полувольты -0,86 В отн. СКЭ (потенциал подъема около -0,75 В отн. СКЭ) в безводном ацетонитриле и около -0,70 В отн. Ag/AgCl (подъем при -0,60 В отн. Ag/AgCl) в апротонной ионной жидкости [196]. Используя стандартные соотношения, можно оценить восстановительные потенциалы воды (уравнение (1)) и кислорода (уравнение (2)), составляющие, соответственно, -4,1 эВ и -4,0 эВ в шкале энергий Ферми [197]. Поэтому органический полупроводниковый материал должен иметь энергию НСМО ниже -4,1 эВ для того, чтобы его анионы были стабильны по отношению к действию кислорода и влаги порознь (уравнения (1) и (2) выше). Однако потенциал окислительно-восстановительного процесса, представленного уравнением (3), характеризуется энергией Ферми примерно -5,3 эВ. Поэтому одновременное воздействие кислорода и влаги может препятствовать работе транзисторов n-типа на основе любого материала с энергией НСМО выше -5,3 эВ. К счастью, концентрации кислорода и влаги в полупроводниковом слое очень низки, и потому реакция (3) не вносит существенного вклада в деградацию устройств. Поэтому на практике стабильную работу в органических полевых транзисторах n-типа могут

демонстрировать материалы с энергией НСМО ниже -4,1 эВ. Эта гипотеза была подтверждена в ряде экспериментальных работ [198].

Ранее сообщалось, что ОПТ, содержащие 6,6'-диброминдиго **3** в качестве полупроводника, продемонстрировали стабильную работу на воздухе из-за его низкой энергии НСМО, равной 4,0 эВ [178]. Однако этот результат противоречит электрохимическим данным, полученным в нашей работе и представленным в таблице 12. Действительно, все дизамещенные индигоиды, содержащие атомы хлора, брома и йода (**2**, **3**, **7**, **8**), демонстрируют практически идентичные потенциалы восстановления и имеют те же уровни энергии НСМО, что и исходный незамещенный индиго. Энергия НСМО, равная примерно -3,9 эВ, была оценена для индиго и его дизамещенных производных (хлор, бром, йод) с использованием подхода, представленного в литературе [197].

Чтобы избежать ошибок, связанных с преобразованием электрохимических потенциалов в шкалу энергии Ферми, мы исследовали хорошо известный эталонный материал N,N'-дидодецил-3,4,9,10-перилендикарбоксимид (C<sub>12</sub>PDI) в тех же экспериментальных условиях, что и индигоиды **1-12**. Для C<sub>12</sub>PDI был получен почти такой же подъем первой волны восстановления, как у исходного индиго и вышеупомянутых галогенированных индигоидов (рисунок В.5, приложение). Известно, что такие диалкилзамещенные ПДИ имеют НСМО в пределах от -3,8 до -4,0 эВ и не демонстрируют стабильной работы на воздухе в ОПТ [199; 200]. Введение двух цианогрупп в ядро ПДИ снижает его энергию НСМО до -4,3 эВ, что значительно улучшает стабильность работы ОПТ в окружающей среде [198; 201; 202], хотя некоторая деградация все еще может наблюдаться [203].

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что ОПТ на основе 6,6'-диброминдиго **3** в качестве полупроводника вряд ли смогут стабильно работать на воздухе. На рисунке 48 представлена относительная стабильность во внешней среде органических полевых транзисторов n-типа на основе различных производных индиго. Устройства непрерывно хранились и периодически измерялись на воздухе (25–27 °С, 30–35% относительной влажности). ОПТ на основе полупроводников **1** и **3** деградировали в условиях окружающей среды в течение нескольких часов. Устройства с полупроводниковыми пленками 6,6'-дихлориндиго **2** и 6,6'-дийодиндиго **4** оказались несколько более стабильными и деградировали за несколько дней. Наблюдаемое улучшение стабильности в условиях окружающей среды в случае соединений **2** и **4** может быть связано с их плотной молекулярной упаковкой в кристаллической решетке, которая замедляет диффузию влаги воздуха и кислорода в канал транзистора.



Органические полевые транзисторы на основе индигоидов **5** и **10** показали наибольшую стабильность (рисунок 48). Подвижность электронов в пленках соединения **10** снижается в течение первых нескольких дней (насыщение пленок влагой и кислородом) и потом стабилизируется на приемлемом уровне. Наиболее стабильные устройства работали на воздухе в течение более чем 70 дней, пока эксперимент не был закончен. Последующее выдерживание устройств в инертной атмосфере (аргоновый перчаточный бокс) приводило к полному или частичному восстановлению их первоначальных электрических характеристик.

Транзисторы на основе **5** и **10** показали небольшое ухудшение характеристик в ходе эксперимента. Это связано с деградацией полупроводниковых пленок из-за того, что соединения **5** и **10** имеют уровни НСМО все еще несколько выше, чем требуется для стабильной работы на воздухе. Можно предположить, что наличие нескольких атомов фтора в молекулах **5** и **10** увеличивает их гидрофобность. Известно, что влага является гораздо более агрессивным агентом по сравнению с кислородом [198; 201], поэтому предотвращение диффузии воды в полупроводниковый слой должно значительно повысить стабильность устройств. Подобный подход использовался ранее для повышения стабильности ОПТ n-типа в условиях окружающей среды [204].

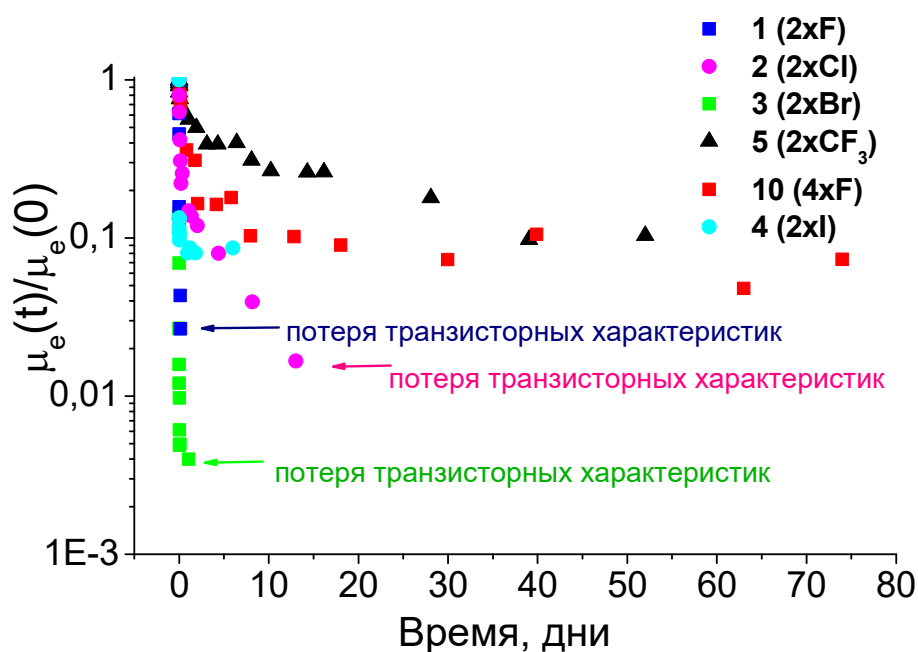


Рисунок 48 – Относительная стабильность во внешней среде органических полевых транзисторов n-типа на основе различных производных индиго

Заметим, что полевые транзисторы на основе **10** непрерывно работали на воздухе в течение более чем 60 дней. Этот результат подчеркивает значительное увеличение стабильности устройств при использовании **10** в качестве полупроводникового материала по сравнению с классическими дигалогенированными индигоидами **1-4**.

Нужно отметить, что полученные нами данные по стабильности на воздухе органических полевых транзисторов на основе различных индигоидов хорошо коррелируют с их электрохимическими характеристиками и энергиями граничных орбиталей, представленными в таблице 12. В частности, соединения **5** и **10**, продемонстрировавшие наибольшую стабильность работы в полевых транзисторах n-типа, имеют самые низкие энергии НСМО. Столь же низкие энергии НСМО были получены и для 6,6'-дицианоиндиго **6** и 5,5'-дифториндиго **8**, которые, однако, показали неудовлетворительные характеристики в транзисторах и поэтому их стабильность на воздухе не изучалась.

По своим электронным свойствам октахлориндиго **12** и октафториндиго **11** являются наиболее перспективными материалами с энергиями НСМО около -4,1 и -4,2 эВ, соответственно. Низкая энергия НСМО в совокупности с повышенной гидрофобностью, индуцированной присутствием восьми атомов галогена, должны обеспечить высокую стабильность анионов 4,4',5,5',6,6',7,7'-октагалогензамещенных индиго в канале транзисторов при их работе на воздухе. К сожалению, пленки этих индигоидов не продемонстрировали приемлемых полупроводниковых свойств ни на одном из исследованных диэлектриков (BCB, тетраконтан,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). По-видимому, это связано с особенностями расположения молекул в структурах **11-12**, в том числе их ориентацией относительно подложки.

Таким образом, индиго и его функциональные производные представляют собой перспективную группу полупроводниковых материалов для органической электроники. Показано, что химическая функционализация существенно влияет на оптические и электронные свойства индигоидов, а также на их электрические характеристики в ОПТ. В частности, 5,5'-дизамещенные индигоиды демонстрируют худшие характеристики по сравнению с 6,6'-дизамещенными аналогами. Обнаружено, что электронодефицитные заместители подавляют транспорт положительных носителей заряда в индигоидных пленках, в то время как эффективность переноса электронов практически не изменяется. Показано, что 6,6'-дийодиндиго демонстрирует сбалансированный амбиполярный транспорт, тогда как при переходе к хлорированным и фторированным аналогам начинает доминировать электронный транспорт. Индигоиды, содержащие две трифторметильные

группы (5) или четыре атома фтора (9), демонстрируют проводимость исключительно p-типа.

Показано, что устойчивость ОПТ на основе индиго и 6,6-диброминдиго (тирский пурпур) к окружающей среде была сильно переоценена в предыдущих публикациях [133; 178; 179]. Согласно полученным нами результатам, эти устройства почти полностью деградируют на воздухе в течение нескольких часов. Однако эта проблема была частично решена введением в ядро индиго сильных электроноакцепторных заместителей, таких как две трифторметильные группы или четыре атома фтора, которые снизили энергию НСМО ядра индиго и значительно улучшили стабильность ОПТ p-типа в условиях окружающей среды. Срок службы на воздухе ОПТ на основе 6,6'-бис (трифторметил) индиго **5** и 5,5',6,6'-тетрафториндиго **10** составил около двух месяцев.

### **3.5 Разработка функциональных производных индиго с расширенной $\pi$ -электронной системой**

Известно, что расширение  $\pi$ -сопряженной системы полупроводника является эффективным подходом к увеличению подвижностей носителей заряда [130,131,132]. Теоретические расчеты также показали, что электрические характеристики индиго потенциально могут быть значительно улучшены за счет расширения ароматического ядра молекулы [140]. На данный момент индигоидов с расширенной  $\pi$ -электронной системой известно мало. Так, недавно были обнаружены полупроводниковые свойства у 5,5'-дифенилиндиго и 6,6'-дитиенилиндиго, которые продемонстрировали хорошо сбалансированные амбиполярные характеристики в ОПТ [12,133].

Выше было показано, что замещение индиго в положениях 6,6' предпочтительнее, чем в положениях 5,5'. Поэтому мы исследовали влияние функционализации молекулы индиго двумя ароматическими заместителями в положениях 6,6': фенильными, тиенильными, бензотиенильными и бензотиазолильными (**13-16**) [145]. Также были изучены новые производные индиго, содержащих бензольные фрагменты, аннелированные в разных положениях к индигоидному ядру (**18** и **19**) [139; 188]. Молекулярные формулы исследованных производных индиго с расширенной  $\pi$ -электронной системой представлены на рисунке 49.

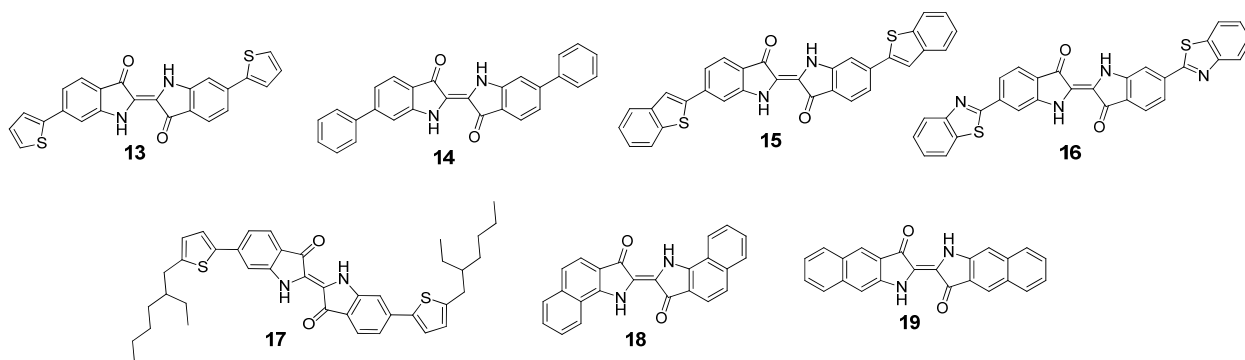


Рисунок 49 – Молекулярные формулы исследованных производных индиго с расширенной  $\pi$ -электронной системой

Изготовление устройств с использованием производных индиго включает в себя энергозатратные методы нанесения пленок вакуумным напылением, в то время как недорогие технологии печати требуют материалов, пригодных для нанесения из раствора. В настоящее время известно совсем немного растворимых производных индиго. Бисалкоксизамещенные производные показали неудовлетворительные характеристики в ОПТ [12]. Хотя бисалкилоксифенильные производные индиго способны образовывать жидкокристаллическую фазу, подвижность носителей заряда для пленок этих соединений не измерялась [146]. Таким образом, получение производных индиго, которые можно наносить из раствора, является весьма актуальной задачей. Для решения этой задачи было получено растворимое производное индиго, содержащее алкилтиенильные заместители **17** (рисунок 49).

Кристаллическую структуру соединений **17**, **18** и **19** удалось установить с помощью рентгеноструктурного анализа<sup>10</sup> (рисунок 50; рисунок Г.1 в приложении Г). Во всех исследованных кристаллах молекулы участвуют в  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиях, но межплоскостные расстояния, а также типы перекрытия молекул различны. Наименьшее межплоскостное расстояние 3,26 Å наблюдается для **18**, самое большое 3,49 Å для **17** (рисунок Г.1, приложение Г). Молекулярные стопки **19** со средним межплоскостным расстоянием 3,368(6) Å формируются вдоль оси  $a$  (самые короткие контакты С ... С составляют примерно 3,239 (7) Å) (рисунок 50). По сравнению с немодифицированным

<sup>10</sup> Монокристаллы были выращены И.В. Климович, ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Рентгеноструктурный анализ проведен д.х.н. С. И. Трояновым и д.х.н. К. А. Лысенко, МГУ им. М. В. Ломоносова

индиго (межплоскостное расстояние 3,40 Å), дибензо[g,g']индиго **18** и дибензо[f,f']индиго **19** демонстрируют более короткие расстояния, что указывает на возможность образования эффективных межмолекулярных контактов. В случае алкилтиенилиндиги **17** его разветвленные 2-этилгексильные цепи препятствуют тесным межмолекулярным контактам.

Следует отметить, что молекулы соединений **17** и **18** смещены друг относительно друга в стопках, тогда как угол между прямой линией, соединяющей центры и плоскости молекул (см. определение угла  $\omega$  на рисунке 45), составляет  $147^\circ$  и  $154^\circ$  для **17** и **18**, соответственно. Известно, что смещение молекул друг относительно друга снижает эффективность переноса заряда вдоль  $\pi$ -стопки [205], [206].

Соединение **19** характеризуется несколько меньшим углом  $\beta$  наклона молекул в стопке ( $\sim 44^\circ$ ), чем незамещенный индиго ( $\sim 54^\circ$ ), что должно обеспечивать улучшенные зарядово-транспортные свойства этого материала. Для всех полученных производных индиго были исследованы оптические и электрохимические свойства. На рисунке 51 представлены спектры поглощения производных индиго, растворенных в горячем 1,2-дихлорбензоле. Полосы поглощения для соединений **13–19** очень похожи на спектр поглощения индиго, но лежат в более длинноволновом диапазоне.

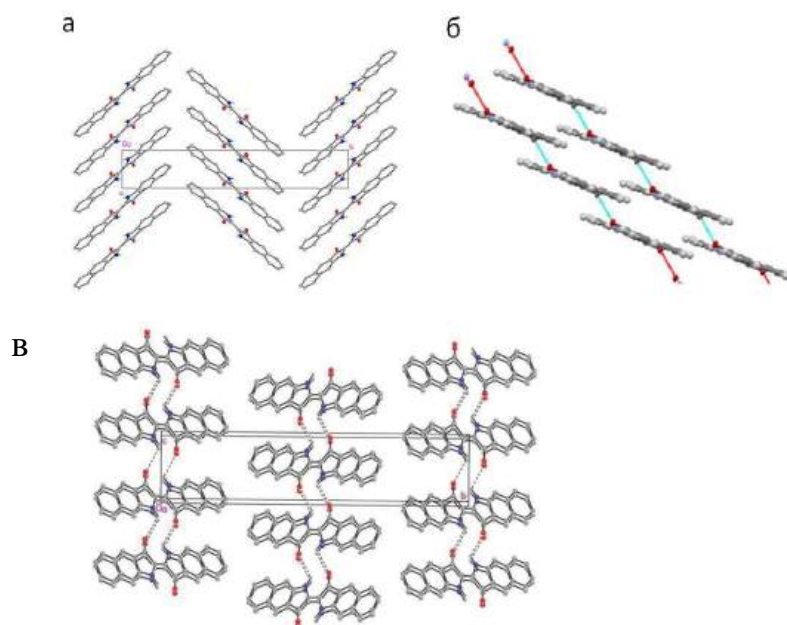


Рисунок 50 – Кристаллическая упаковка молекул дибензо[f,f']индиго **19** по данным рентгеноструктурного анализа (а,б); упаковка молекул дибензо[f,f']индиго **19** в элементарной ячейке по данным рентгеноструктурного анализа

Сравнение спектров поглощения индигоидов в растворе и в тонких пленках представлены на рисунках 52, Г.2 (приложение). Изучить оптические и электрохимические свойства соединения **15** в тонких пленках не удалось из-за его недостаточной термической стабильности и низкой растворимости, препятствующей формированию пленки методом резистивного напыления в вакууме или нанесением из раствора.

Для остальных соединений обнаружены значительные различия оптических спектров в растворе и в тонких пленках. Спектры соединений **13**, **14**, **17** и **18** в тонких пленках заметно сдвинуты в длинноволновую область по сравнению со спектрами растворов, что свидетельствует об образовании *J*-агрегатов [207], не благоприятствующих переносу заряда. Напротив, спектры тонких пленок **16** и **19** (рисунки 52, Г.2) смещены в коротковолновую область по сравнению с растворами, что свидетельствует об образовании *H*-агрегатов, в которых реализуется эффективный транспорт заряда.

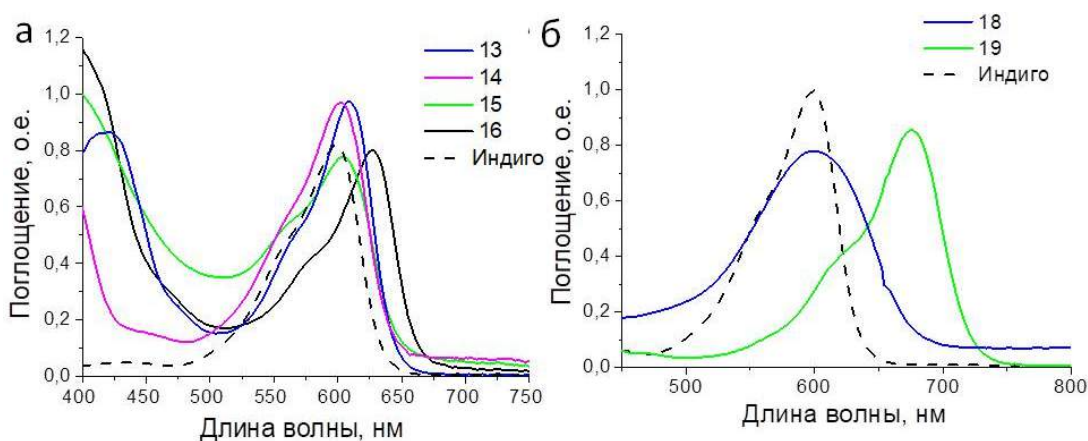


Рисунок 51 – Спектры поглощения соединений **13-19** и немодифицированного индиго в горячем 1,2-дихлорбензоле

Исследования методом циклической вольтамперометрии были проведены для тонких пленок, нанесенных термическим испарением на дисковые электроды из стеклогуглерода (рисунки Г.3, Г.4). Предполагая, что энергия Ферми для окислительно-восстановительной пары  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  составляет 5,1 эВ, были оценены энергии ВЗМО и НСМО соединений в соответствии со стандартным подходом [208].

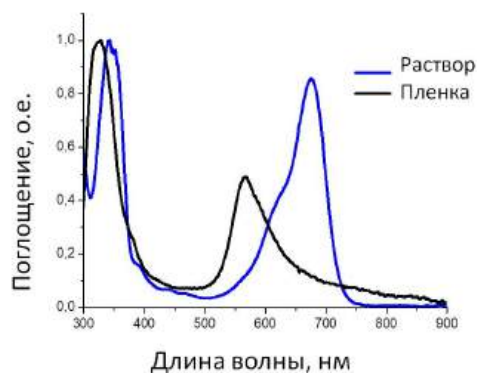


Рисунок 52 – Спектры поглощения **19** в горячем 1,2-дихлорбензоле и в тонких пленках

В таблице 15 приведены полученные данные. Практически все индигоиды продемонстрировали близкие значения потенциалов восстановления, соответствующие энергии НСМО примерно  $-3,9$  эВ. Уровни НСМО и ВЗМО **19** лежат значительно выше по энергии по сравнению с незамещенным индиго. Этот результат можно объяснить электронодонорным влиянием двух бензольных колец. Стоит отметить, что низколежащие уровни ВЗМО ( $-5,57$  эВ) соединений благоприятствуют стабильной работе транзисторов р-типа на воздухе [209; 210].

Таблица 15 – Оптоэлектронные свойства производных индиго **13-19**

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ раств., нм	$\lambda_{\text{max}}$ пленка, нм	$E_g^{\text{пленка}}$ эВ	$E_{\text{ons.}}^{\text{ox}}$ В отн. $\text{Fc}/\text{Fc}^+$	ВЗМО, эВ	$E_{\text{ons.}}^{\text{red}}$ В отн. $\text{Fc}/\text{Fc}^+$	НСМО эВ
<b>13</b>	334, 417, 609	327, 410, 560, 635	1,73	0,67	-5,77	-1,15	-3,95
<b>14</b>	311, 373, 602	315, 378, 620	1,66	0,69	-5,79	-1,16	-3,94
<b>15</b>	334, 394, 628	-*	-	-	-	-	-
<b>16</b>	340, 606	348, 566	1,72	0,59	-5,69	-1,16	-3,94
<b>17</b>	332, 436, 610	330, 415, 628	1,71	0,8	-5,90	-1,18	-3,92
<b>18</b>	303, 374, 398, 600	322, 380, 400, 533, 664	1,72	0,73	-5,83	-1,20	-3,90
<b>19</b>	341, 674	327, 567	1,84	0,47	-5,57	-1,45	-3,65
<b>Индиго</b>	300, 600	335, 665	1,71	0,67	-5,77	-1,20	-3,90

Примечание:  $E_{\text{ons.}}^{\text{ox}}$  – энергия окисления,  $E_{\text{ons.}}^{\text{red}}$  – энергия восстановления.

\* тонкие пленки **15** получить не удалось из-за разложения соединения в ходе сублимации

### 3.5.1 Исследование электрических характеристик производных индиго в органических полевых транзисторах

Все полученные производные индиго были исследованы в органических полевых транзисторах, схема которых представлена выше на рисунке 18 (глава 2). Ожидалось, что присутствие тиюфеновых, фенильных или нафтильных фрагментов в структурах **13-19** обеспечит их эффективное упорядочение в тонких пленках, что приведет к улучшению их зарядово-транспортных свойств. Однако полученные экспериментальные данные не подтвердили это предположение (таблица 16). Так, пленки соединений **15-16** не показали полупроводниковых свойств ни на одном из использованных диэлектриков. Дифенилиндиго **14** продемонстрировал низкие подвижности носителей зарядов в полевых транзисторах р-типа. Напротив, дитиенилиндиго **13** (рисунок 53а) и дибензо[*f,f'*]индиго **19** обладают свойствами амбиполярных полупроводников на углеводородном диэлектрике (тетраконтан), однако подвижности электронов на 3 порядка ниже по сравнению с дырочными подвижностями. Интересно, что сходные 6,6'-бис(3-этилгексилтиенил)индиго **17** и дибензоиндиго **18** нелинейного строения являются полупроводниками n-типа с низкими электронными подвижностями, тогда как транспорт положительных носителей зарядов подавлен (рисунок 53б). Неудовлетворительные характеристики ОПТ на основе соединений **17-18** обусловлены их кристаллической структурой. Молекулы соединений **17** и **18** в значительной степени смещены друг относительно друга в стопках, что снижает эффективность переноса заряда вдоль  $\pi$ -стопки. Межмолекулярное расстояние для **18** больше (3,49 Å), чем у немодифицированного индиго (3,4 Å), что ухудшает межмолекулярные взаимодействия и повышает барьер для межмолекулярного переноса заряда. В случае алкилтиенилиндиго **17** его разветвленные 2-этилгексильные цепи препятствуют тесным межмолекулярным контактам.

Введение тиюфеновых и фенильных фрагментов в положения 6 и 6' индиго привело к преобладанию транспорта р-типа из-за электронодонорного влияния этих заместителей. Другое соединение, нелинейный (*z*-образный) дибензоиндиго, продемонстрировал худшие характеристики в ОПТ по сравнению как с незамещенным индиго, так и с линейным дибензоиндиго из-за сильного смещения молекул друг относительно друга в стопке и, как следствие, уменьшенного перекрытия граничных орбиталей соседних молекул.



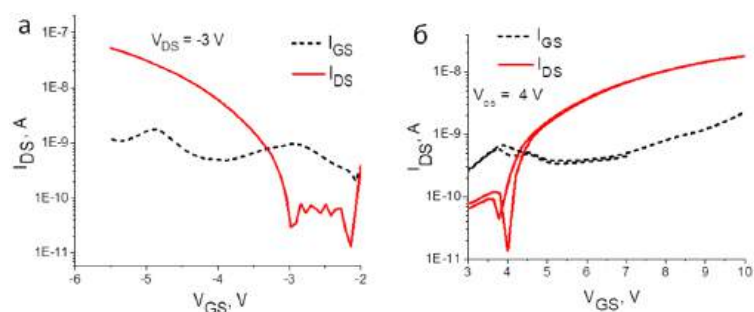


Рисунок 53 – Проходные характеристики ОПТ на основе соединений **13(а)** и **17(б)**

а) для верхних электродов было использовано золото; б) подвижность носителей заряда была оценена в режиме насыщения; в) тонкие пленки **19** были отожжены при 100 °С в течение 30 секунд;

Таблица 16 – Характеристики ОПТ р-типа и n-типа на основе исследованных соединений<sup>а)</sup>

Соединение	Подложка	Диэлектрик	Тип носителей	Пороговое напряжение $V_{TH}$ , В	$I_{ON}/I_{OFF}$	Подвижность $\mu^{(b)}$ , $cm^2 V^{-1} s^{-1}$
<b>13</b>	Стекло	TC	n	-3,0	10	$\sim 10^{-6}$
		TC	p	4,0	1000	$3,8 \cdot 10^{-3}$
<b>14</b>	Стекло	TC	n	-	-	-
		TC	p	-4,5	38	$3,8 \cdot 10^{-4}$
<b>17</b>	Стекло	TC	n	7,2	110	$2,8 \cdot 10^{-4}$
		TC	p	-	-	-
<b>18</b>	Стекло	TC	n	2,1	100	$9,1 \cdot 10^{-5}$
		TC	p	-	-	-
<b>19</b>	Стекло	AlO <sub>x</sub>	p	-2,8	$1,9 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
	Стекло	AlO <sub>x</sub>	p	-3,4	$2,0 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^{-1(b)}$
	Пластик	AlO <sub>x</sub>	p	-1,2	$1,0 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^{-1}$
	Стекло	TC	n	-7,7	$1,0 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
	Стекло	TC	p	-3,6	$1,0 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^{-2}$
	Стекло	TDPA	p	-3,0	$1,4 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
<b>Индиго</b>	Стекло	AlO <sub>x</sub>	p	-5,1	$2,0 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
		TC	p	-10,8	$2,0 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
		TDPA	p	—	—	—
<b>Пентацен</b>	Стекло	AlO <sub>x</sub>	p	1,2	$2,5 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
<b>DNTT</b>	Стекло	AlO <sub>x</sub>	p	-3,3	$1,0 \cdot 10^5$	$6,1 \cdot 10^{-1}$
<b>C<sub>60</sub></b>	Стекло	AlO <sub>x</sub>	n	2,0	$5,0 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^{-2}$

Подчеркнем, что наилучшие результаты были получены для транзисторов на основе линейного изомера дибензоиндиго **19** в комбинации с немодифицированным оксидом алюминия в качестве диэлектрика: дырочные подвижности достигают  $0,34 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  (таблица 16, рисунок 54). Нужно подчеркнуть, что **19** демонстрирует на порядки более высокие подвижности носителей зарядов по сравнению с незамещенным индиго, что является следствием замены бензольных фрагментов на расширенные нафталиновые.

Полученные результаты свидетельствуют о значительных перспективах использования дибензо[*f,f'*]индиго (**19**) в качестве органического полупроводникового материала *p*-типа. Поэтому мы провели более детальное исследование его полупроводниковых свойств, стабильности работы транзисторов на его основе на воздухе, а также его биосовместимости.

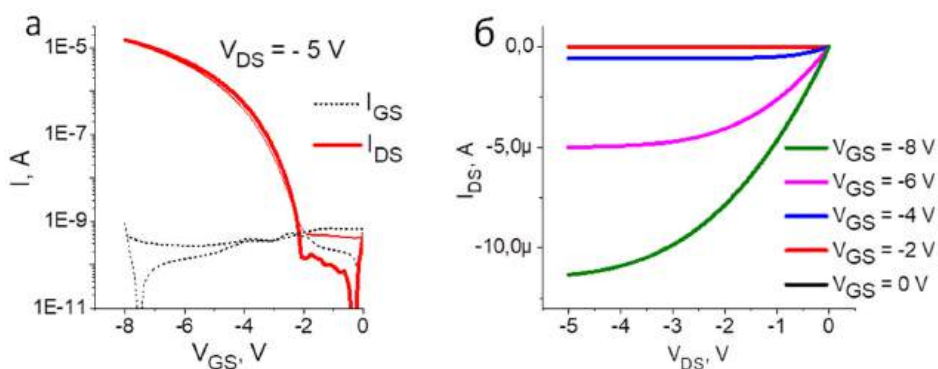


Рисунок 54 – Проходные (а) и выходные характеристики (б) ОПТ на основе дибензо[*f,f'*]индиго (**19**)

### 3.5.2 Детальное исследование дибензо[*f,f'*]индиго как перспективного материала для «зеленой электроники»

Выше было показано, что использование различных буферных диэлектриков может значительно влиять на характеристики ОПТ. Мы изготовили и исследовали ОПТ на основе дибензо[*f,f'*]индиго с BCB, ТС, шеллаком или самоорганизующимся монослоем тетрадецилфосфоновой кислоты (TDPA) в качестве пассивирующих покрытий. Однако, наилучшие результаты были получены на чистом оксиде алюминия. Подвижность транзисторов на основе неотожженных пленок дибензо[*f,f'*]индиго **19** составила  $0,18 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  (максимальное значение, среднее  $0,14 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). Короткий отжиг (30 сек) полупроводниковых пленок при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  привел к увеличению подвижности до  $0,34 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1}$

$\text{с}^{-1}$  (максимальное значение, среднее  $0,26 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). Отсутствие гистерезиса в вольтамперных характеристиках было неожиданным для устройств, изготовленных непосредственно на чистом  $\text{AlO}_x$  (рисунок 54). Использование монослоя TDPA в качестве пассивирующего покрытия для  $\text{AlO}_x$  обеспечивает сопоставимые подвижности. Применение ТС уменьшило подвижность дырок в 2-3 раза, в то время как использование шеллака привело к уменьшению подвижности на порядок (таблица Г.1, приложение Г). Следует отметить, что транспорт n-типа наблюдался только в устройствах с использованием ТС в качестве диэлектрика и характеризовался низкими значениями подвижности около  $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  (при использовании золотых электродов) и около  $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  (при использовании серебряных электродов). Следовательно, дибензо[f,f']индиго следует рассматривать как полупроводниковый материал преимущественно p-типа, в отличие от исходного индиго, который демонстрирует сбалансированный амбиполярный транспорт. Это различие хорошо коррелирует электронным влиянием двух дополнительных бензольных колец, способствующих переносу дырок.

При оптимизации ОПТ на основе **19**, было показано, что скорость осаждения полупроводника почти не влияет на характеристики устройства. Увеличение толщины диэлектрика  $\text{AlO}_x$  (полученного при более высоких напряжениях анодирования) привело к значительному снижению подвижности (таблица Г.2, приложение Г). ОПТ на основе одного и того же полупроводника могут демонстрировать различные характеристики в зависимости от условий изготовления, архитектуры устройства, состава и толщины используемых диэлектриков, методов осаждения пленки и т.д. Поэтому мы сопоставили дибензо[f,f']индиго с некоторыми классическими полупроводниковыми материалами p-типа, такими как пентацен и динафтоиенотиофен (DNТТ), а также фуллерен  $\text{C}_{60}$ , используемый в качестве материала n-типа. Пленки были получены термическим испарением в вакууме в максимально близких условиях. Из результатов, представленных в таблице 16, видно, что ОПТ на основе **19**, пентацена и DNТТ демонстрируют сопоставимые характеристики. Фуллерен  $\text{C}_{60}$  обеспечивает всего в два раза более высокую подвижность n-типа по сравнению со значением подвижности p-типа, достигнутым для **19** (таблица Г.1). Следует также подчеркнуть, что подвижность дырок, полученная для пленок **19**, выращенных на различных диэлектриках, была на порядки выше, чем в пленках незамещенного индиго (таблица 16). Это улучшение должно быть связано с улучшенным  $\pi$ -стэкингом молекул **19** и короткими межмолекулярными расстояниями (как следует из данных рентгеноструктурного анализа, см. выше), обеспечивающими эффективный транспорт носителей заряда вдоль стопки.

Оптимальная морфология пленок **19** также может способствовать улучшению электрических характеристик. Изображения поверхности исходных пленок индиго и **19**, нанесенных на чистый оксид алюминия и на ТС, полученные с помощью АСМ, представлены на рисунке Г.5 (приложение Г). Видно, что дибензоиндиго **19** формирует более упорядоченные пленки на обоих диэлектриках по сравнению с индиго.

Разработка неинкапсулированных ОПТ, способных стабильно работать на воздухе - одна из важнейших задач органической электроники. Мы провели исследование стабильности работы на воздухе ОПТ р-типа на основе дибензо[f,f']индиго и пентацена. Оба типа устройств были изготовлены с использованием в качестве диэлектрика непассивированного оксида алюминия и золотых верхних электродов истока и стока. Устройства подвергались воздействию воздуха (25–27 °С, при относительной влажности 30–35%) и периодически измерялись на воздухе. В течение первых дней подвижность ОПТ на основе **19** снизилась в 2 раза до  $0,17 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , а затем оставалась постоянной. Устройства на основе пентацена показали некоторое увеличение подвижности в течение первой недели, а затем вернулись к исходному значению. Как видно из рисунка 55, никакой очевидной деградации обоих типов устройств не произошло в течение более чем четырех месяцев их хранения и измерения на воздухе (в темноте).

На следующем этапе эксперимента, устройства были подвергнуты воздействию обычного лабораторного люминесцентного освещения. Известно, что ОПТ на основе пентацена сильно подвержены одновременному воздействию кислорода и света, так как в таких условиях пентацен окисляется до 6,13-пентаценхинона [207; 211]. Действительно, транзисторы на основе пентацена довольно быстро деградировали, как видно из рисунка 56. Напротив, характеристики устройств на основе **19** практически не изменились. Не отмечается существенного снижения подвижности носителей заряда (рисунок 55) и изменения порогового напряжения устройств (рисунок Г.6) в течение почти семи месяцев одновременного воздействия света и воздуха. Проходные характеристики ОПТ до начала измерений на воздухе, после трех дней и 11 месяцев измерений на воздухе представлены на рисунке Г.7 (приложение Г). Как видно из рисунка, различия между ними незначительные. Таким образом, выявленная высокая эффективность и стабильность работы ОПТ на основе **19** ставит дибензоиндиго линейного строения в число наиболее перспективных полупроводников р-типа [209; 210].

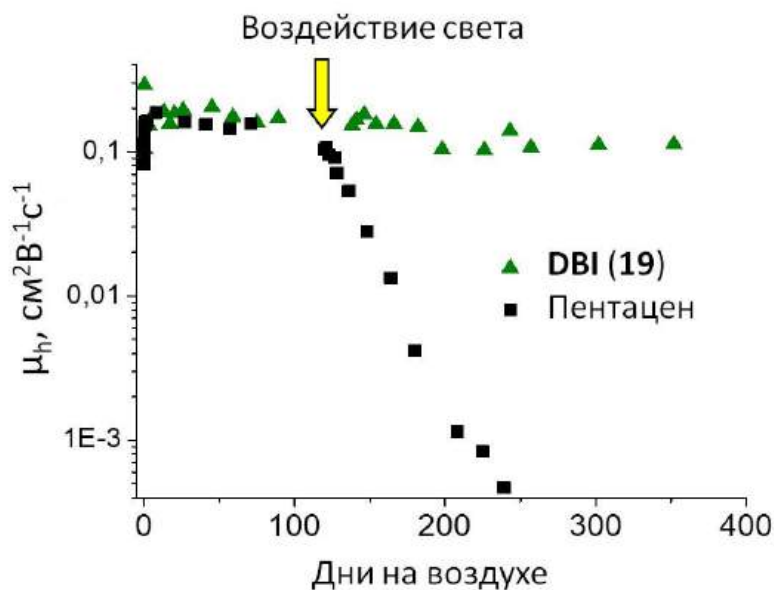


Рисунок 55 – Устойчивость ОПТ с каналом *p*-типа на основе **19** и пентацена к воздействию окружающей среды. Устройства хранили и измеряли на воздухе в темноте (> 4,5 месяцев), а затем при нормальном лабораторном люминесцентном освещении (~ 7 месяцев)

Мы изучали биосовместимость тонких пленок дибензо[*f,f'*]индиго (100-150 нм), которые находились в постоянном контакте (96 ч) с культурой трансформированных клеток эмбриональной почки человека НЕК-293Т/17-SF (PanEco, Россия). Примечательно, что не отмечалось снижения жизнеспособности клеток, культивируемых в контакте с тонкими пленками **19** (150 нм). Напротив, жизнеспособность клеток даже увеличилась на  $15 \pm 4,5\%$  по сравнению с контролем (рисунок 56).

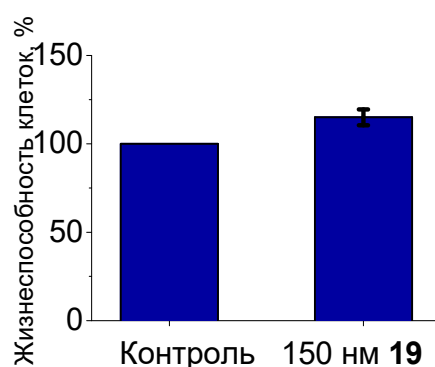


Рисунок 56 – Повышение жизнеспособности клеток, культивируемых в присутствии дибензоиндиго **19** по сравнению с контролем

Повышенная пролиферация клеток в присутствии **19** связана с прогрессированием клеточного цикла: экспрессия гена, кодирующего циклин D1 (*CCND1*), увеличилась более

чем на  $40 \pm 5\%$ , в то время как экспрессия генов, соответствующих *CDKN1A* и *CDKN2*, которые регулируют клеточный цикл, подавлялась на 20-30% по сравнению с контролем. Более того, дибензоиндиго **19** также подавлял апоптоз клеток на 8-14%, тем самым повышая их жизнеспособность. Окислительного повреждения или фрагментации хроматина в клетках не зарегистрировано. Наблюдалось небольшое (3-8%) снижение уровней маркера окисления 8-оходG и маркера двухцепочечных разрывов фосфорилированной хроматином формы гистона H2AX ( $\gamma$ H2AX). Эти результаты доказывают, что пленки дибензо[f,f']индиго не вызывают повреждающего действия на эмбриональные клетки человека и, следовательно, могут считаться малотоксичными.

Низкая токсичность дибензо[f,f']индиго открывает широкие возможности для его использования в создании биосовместимой и биоразлагаемой электроники. В качестве следующего шага в этом направлении мы изготовили ОПТ на основе **19** на биоразлагаемом пластике (Mitsubishi Chemical, BioPBSTM), которые показали сопоставимые электрические характеристики с устройствами, изготовленными на жестких стеклянных подложках (таблица 16, рисунок 57, рисунок Г.8). Кроме того, нам удалось сделать транзисторы на бумаге, используя воздушно-плазменную обработку для формирования  $AlO_x$ , поскольку анодирование в водном электролите неэффективно для бумажных подложек. Покрытие на основе шеллака было нанесено поверх  $AlO_x$  для уменьшения тока утечки (подробности приведены в экспериментальной части). К сожалению, первые ОПТ, изготовленные на бумаге, показали довольно скромные электрические характеристики (таблица Г.1, рисунок 57б, рисунок Г.9), которые в перспективе можно улучшить путем оптимизации технологии изготовления или структуры устройств. В частности, можно рассмотреть возможность использования специальной бумаги с более гладкой поверхностью или нанесения дополнительных выравнивающих покрытий на подложки.

Необходимо подчеркнуть, что ОПТ, изготовленные на основе экологичного пластика и бумаги, полностью биоразлагаемы и биосовместимы, поскольку они содержат только малотоксичные компоненты: дибензо[f,f']индиго, полимолочную кислоту, крахмал, целлюлозу, шеллак, алюминий,  $AlO_x$  и золото.

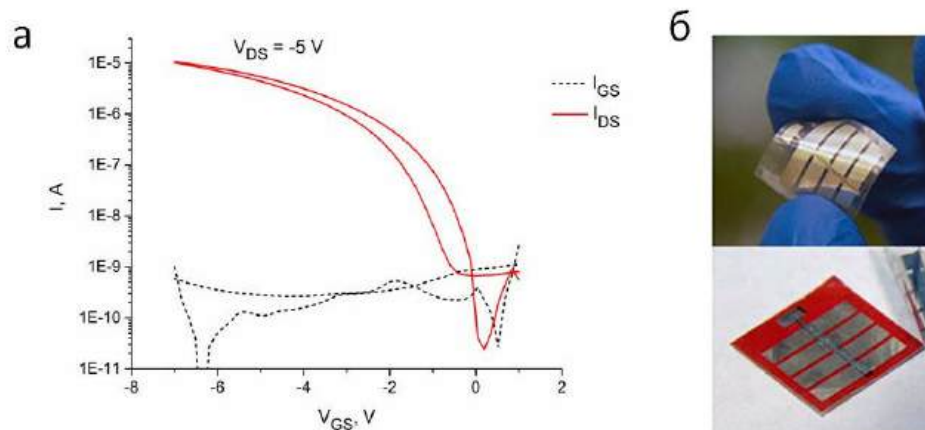


Рисунок 57 – Проходные характеристики ОПТ на основе соединения **19**, изготовленного на пластиковой биоразлагаемой подложке (а), фотографии устройств, изготовленных на пластике и на бумаге (б)

Таким образом, мы разработали новый нетоксичный органический полупроводниковый материал р-типа дибензо[*f,f'*]индиго, обеспечивающий стабильную работу транзисторов на воздухе. Совместное использование **19** с ранее разработанными полупроводниковыми материалами на основе галогенированных индигоидов, обеспечивающими стабильный на воздухе транспорт п-типа, может представлять особый интерес для разработки комплементарных схем [192]. Биосовместимость **19** открывает широкие возможности для применения этого полупроводникового материала в различных функциональных устройствах, в частности, в интеллектуальной упаковке пищевых продуктов, электронной коже и носимых датчиках для мониторинга состояния здоровья человека.

Выявленные взаимосвязи структура-свойства для производных индиго будут полезны для будущего дизайна новых полупроводниковых материалов с улучшенными свойствами для экологически чистой и биосовместимой органической электроники.

### 3.5.3 Газовые хемосенсоры на основе дибензо[*f,f'*]индиго

Из литературных данных известно, что производные индиго могут быть использованы в качестве сенсорных материалов для обнаружения озона [130],[131] и ионов фтора [132], а хемосенсоры на основе нанокомпозитов с индиго и индигокармином позволяют проводить количественные измерения содержания различных органических и неорганических веществ в воздухе [212].

Хемосенсоры на основе ОПТ позволяют распознавать молекулы аналита, если взаимодействие с ними изменяет электрические характеристики устройства, такие как – ток в канале устройства, подвижность носителей заряда или пороговое напряжение. Известно, что применение рецепторного слоя позволяет создавать хемосенсоры с высокой чувствительностью и селективностью [139,140,141].

Ранее в литературе было описано использование трис(пентафторфенил)борана) в качестве чувствительного к аммиаку рецепторного материала, который был внедрен в полупроводниковый слой транзистора [216]. Указанный материал селективно взаимодействует с аммиаком с образованием комплекса состава 1:1 (рисунок 58). Однако на работе сенсоров негативно сказывались невысокие подвижности носителей зарядов в слое полупроводника, допированного трис(пентафторфенил)бораном, из-за образования многочисленных дефектных центров (ловушек). Мы предложили использовать другую архитектуру устройств, представленную на рисунке 59а. В таких структурах рецепторный слой выполняет функцию дополнительного диэлектрика, который не должен так существенно влиять на транспорт носителей зарядов в полупроводниковом слое, как в случае его допирования.

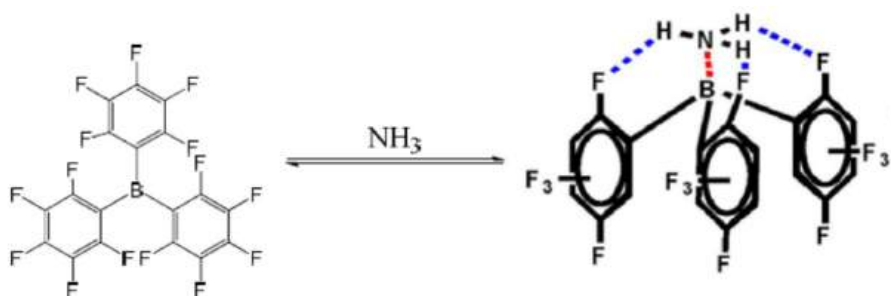


Рисунок 58 – Взаимодействие трис(пентафторфенил)борана с аммиаком

На основе дибензо[*f*,*f'*]индиго в сочетании с трис(пентафторфенил)бораном в качестве рецепторного слоя были изготовлены хемосенсоры со структурой, представленной на рисунке 59а. Слой рецепторных молекул трис(пентафторфенил)борана расположен на границе между полупроводниковыми слоем дибензоиндиго и диэлектриком  $\text{AlO}_x$ .

На рисунке 59б представлен отклик устройства, находящегося при постоянно приложенных потенциалах  $V_{GS}=-6\text{В}$  и  $V_{DS}=-3\text{В}$ , на серию коротких (30 сек) продувок разбавленным аммиаком (100 ppm).



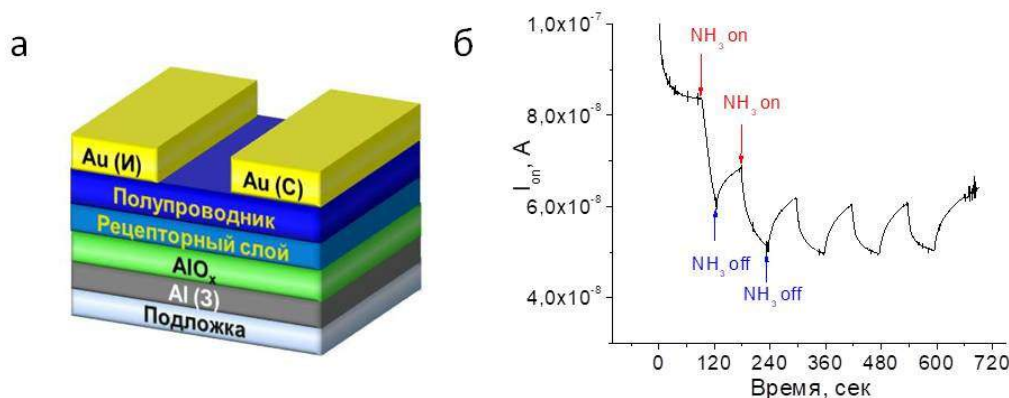


Рисунок 59 – Схема газового сенсора на основе ОПТ с рецепторным слоем (а); отклик устройства с полупроводниковым слоем на основе дибензо[ff]индиго и трис(пентафторфенил)бораном в качестве рецепторного компонента на серию коротких продувок  $\text{NH}_3$  (б)

Как видно из рисунка 60б, хемосенсор на основе дибензо[ff]индиго и трис(пентафторфенил)борана демонстрирует выраженную чувствительность по отношению к аммиаку, несмотря на его малые концентрации в смеси с азотом. Особенно удивителен быстрый отклик устройства на появление или удаление аналита – соответствующий электрический сигнал появляется фактически мгновенно. Постепенное падение тока  $I_{DS}$  сразу после подачи целевого газа с аналитом в каждом из повторяющихся циклов может быть связано с неполным удалением аммиака из-за его необратимой адсорбции. Продувка газом-разбавителем (азотом) приводит лишь к частичному восстановлению системы. Возможна также частичная деградация устройств при длительном воздействии приложенного электрического поля.

Кроме того, исследована чувствительность к аммиаку хемосенсора на основе дибензо[ff]индиго без рецепторного слоя (рисунок 60а). На ячейку с устройством подавали смесь аммиак/азот с содержанием аммиака 100 ppm в течение 30 секунд. Далее ячейка с устройством продувалась азотом. Цикл повторялся несколько раз. На рисунке 61б представлен отклик хемосенсора, находящегося при постоянно приложенных потенциалах  $V_{GS} = -6\text{В}$  и  $V_{DS} = -3\text{В}$ , на серию коротких (30 сек) продувок разбавленным аммиаком. Видно, что присутствие трис(пентафторфенил)борана в качестве рецепторного компонента лишь немного увеличивает абсолютную величину отклика устройства на появление в газовой среде аналита.

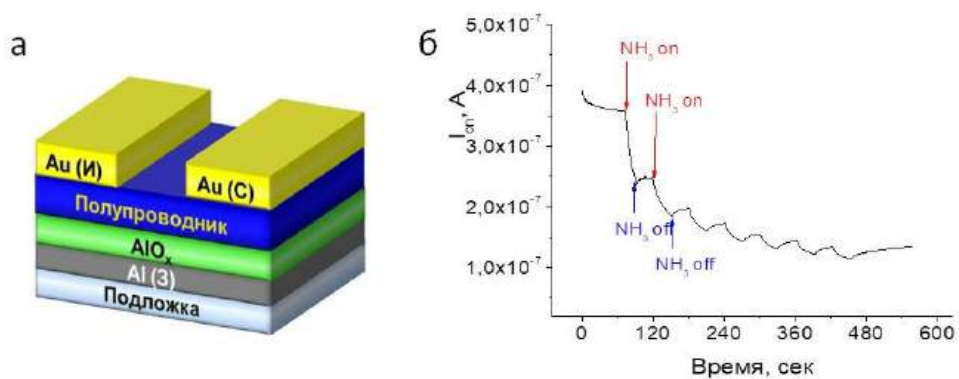


Рисунок 60 – Схема газового хемосенсора без рецепторного слоя (а); отклик устройства на основе дибензо[*ff*]индиго на серию коротких продувок  $\text{NH}_3$  (б)

Таким образом, дибензо[*ff*]индиго имеет значительные перспективы использования не только в обычных полевых транзисторах, но и в устройствах функциональной органической электроники, в том числе хемосенсорах.

## Заключение

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы:

1. Показано, что адсорбирующиеся из электролита примеси в пленках диэлектрика  $\text{AlO}_x$ , полученных анодным окислением металла, негативным образом сказываются на работе транзисторов. Разработан электролитный состав на основе изолейцина, позволивший подавить гистерезис в вольтамперных характеристиках и избежать нежелательного смещения порогового напряжения ОПТ.

2. Показано, что термический отжиг и длина алкильной цепи замещенных перилендиимидов (ПДИ) являются ключевыми параметрами, позволяющими контролировать морфологию и кристаллическую структуру пленок, обеспечивая их эффективную работу в ОПТ. Установлено, что оптимальные температуры отжига пленок ПДИ расположены вблизи их фазовых переходов. Выявлена корреляция между максимальными подвижностями носителей зарядов и величинами энтальпии фазовых переходов ПДИ.

3. Впервые показана возможность использования органического диэлектрика как темплата, определяющего супрамолекулярную организацию молекул индиго в тонких пленках. Использование широкоугольного рентгеновского рассеяния в скользящем пучке показало, что углеводородные диэлектрики приводят к образованию новой полиморфной формы индиго, особенности кристаллического строения которой обеспечивают улучшение зарядово-транспортных характеристик более, чем на порядок.

4. Систематическое исследование девятнадцати производных индиго позволило установить корреляции между особенностями молекулярного строения соединений, их оптоэлектронными свойствами и электрическими характеристиками транзисторов, изготовленных на их основе. В частности, введение в структуру индиго электронодефицитных заместителей ( $\text{F}$ ,  $\text{CF}_3$ ) приводит к улучшению электронного транспорта и снижает подвижность дырок. Показана возможность создания стабильных на воздухе ОПТ n-типа на основе производных индиго с повышенным сродством к электрону.

5. Установлена взаимосвязь между кристаллической структурой тонких пленок производных индиго и их электрическими характеристиками в ОПТ. Показано, что при малых углах наклона молекул в формируемых ими колончатых структурах достигается эффективное межмолекулярное перекрывание  $\pi$ -орбиталей, что обеспечивает эффективный транспорт носителей заряда в канале транзисторов. Напротив, в материалах с большими углами наклона молекул транспорт носителей зарядов затруднен, что обуславливает неудовлетворительные характеристики полевых транзисторов.

6. Показано, что дибензо[*f*,*f'*]индиго линейного строения демонстрирует высокие подвижности носителей зарядов (более  $0,3 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ ), сопоставимые с характеристиками часто используемых органических полупроводников: пентацена, динафтоотиенотиофена и фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Установлена низкая токсичность дибензоиндиго на клетках человека, что делает его одним из наиболее перспективных органических полупроводников для биосовместимой электроники. Изготовлены полевые транзисторы на основе дибензоиндиго с использованием биоразлагаемого пластика и бумаги в качестве подложек. Показана возможность создания газовых сенсоров для обнаружения аммиака на основе ОПТ с полупроводниковым слоем дибензоиндиго.

Таким образом, в работе были найдены важные закономерности, а также идентифицированы и детально исследованы малотоксичные органические полупроводниковые материалы, перспективные для использования в «зеленой» электронике.

*Перспективы дальнейшей разработки* темы состоят в оценке применимости найденных эффектов и закономерностей для других групп полупроводниковых материалов. Например, полиморфизм полупроводниковых материалов может проявляться при использовании различных буферных диэлектриков, что будет оказывать определяющее влияние на характеристики ОПТ. Другой важной задачей является разработка растворимых биосовместимых/биоразлагаемых полупроводниковых материалов, позволяющих использовать недорогие технологии печати для нанесения полупроводниковых пленок. Весьма перспективными представляются дальнейшие исследования, направленные на использование изученных в работе материалов для создания селективных и высокочувствительных газовых сенсоров.

## Список литературы

1. Blom P.W.M. Polymer electronics: to be or not to be? // *Adv. Mater. Technol.* – 2020. – V. 2000144. – P. 1-14.
2. Shi W., Guo Y., Liu Y. When flexible organic field-effect transistors meet biomimetics: a prospective view of the internet of things // *Adv. Mater.* – 2020. – V. 32. – № 15. – P. 1901493.
3. Mühl S., Beyer B. Bio-Organic electronics—overview and prospects for the future // *Electronics.* – 2014. – V. 3. – № 3. – P. 444-461.
4. Jeon H.-G., Hattori J., Kato S., Oguma N., Hirata N., Taniguchi Y., Ichikawa M. Thermal treatment effects on N-alkyl perylene diimide thin-film transistors with different alkyl chain // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – № 12. – P. 124512.
5. Tatemichi S., Ichikawa M., Koyama T., Taniguchi Y. High mobility n-type thin-film transistors based on N,N'-ditridecyl perylene diimide with thermal treatments // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – № 11. – P. 112108.
6. Lehmann D., Zahn D.R.T. The electrical and dielectrical behavior of n-conducting perylene tetracarboxylic diimide derivatives // *Appl. Phys. A.* – 2009. – V. 95. – № 1. – P. 203-207.
7. Ma L., Guo Y., Wen Y., Liu Y., Zhan X. High-mobility, air stable bottom-contact n-channel thin film transistors based on N,N'-ditridecyl perylene diimide // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – № 20. – P. 203303.
8. Jang J., Nam S., Chung D.S., Kim S.H., Yun W.M., Park C.E. High  $T_g$  cyclic olefin copolymer gate dielectrics for N,N'-ditridecyl perylene diimide based field-effect transistors: improving performance and stability with thermal treatment // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V. 20. – № 16. – P. 2611-2618.
9. Irimia-Vladu M., Troshin P.A., Reisinger M., Shmygleva L., Kanbur Y., Schwabegger G., Bodea M., Schwödiauer R., Mumyatov A., Fergus J.W., Razumov V.F., Sitter H., Sariciftci N.S., Bauer S. Biocompatible and biodegradable materials for organic field-effect transistors // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V. 20. – № 23. – P. 4069-4076.
10. Głowacki E.D., Voss G., Sariciftci N.S. 25th Anniversary article: progress in chemistry and applications of functional indigos for organic electronics // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – № 47. – P. 6783-6800.
11. Głowacki E.D., Apaydin D.H., Bozkurt Z., Monkowius U., Demirak K., Tordin E., Himmelsbach M., Schwarzwinger C., Burian M., Lechner R.T., Demitri N., Voss G., Sariciftci N.S.

Air-stable organic semiconductors based on 6,6'-dithienylindigo and polymers thereof // J. Mater. Chem. C. – 2014. – V. 2. – № 38. – P. 8089-8097.

12. Ngai J.H.L., Leung L.M., So S.K., Lee H.K.H. Organic soluble indigoids derived from 3-hydroxybenzaldehyde for N-type organic field-effect transistor (OFET) applications // Org. Electron. – 2016. – № 32. – P. 258-266.

13. Wang C., Zhang X., Dong H., Chen X., Hu W. Challenges and emerging opportunities in high-mobility and low-energy-consumption organic field-effect transistors // Adv. Energy Mater. – 2020. – V. 10. – № 29 – P. 2000955.

14. Ma Z., Kong D., Pan L., Bao Z. Skin-inspired electronics: emerging semiconductor devices and systems // J. Semicond. – 2020. – V. 41. – № 4. – P. 041601.

15. Jinno H., Yokota T., Koizumi M., Yukita W., Saito M., Osaka I., Fukuda K., Someya T. Self-powered ultraflexible photonic skin for continuous bio-signal detection via air-operation-stable polymer light-emitting diodes // Nat. Commun. – 2021. – V. 12. – № 1. – P. 2234.

16. Yokota T., Nakamura T., Kato H., Mochizuki M., Tada M., Uchida M., Lee S., Koizumi M., Yukita W., Takimoto A., Someya T. A conformable imager for biometric authentication and vital sign measurement // Nat. Electron. – 2020. – V. 3. – № 2. – P. 113-121.

17. J. E. Lilienfeld, U.S. Patent, Method and apparatus for controlling electric currents, Patent US1745175 A, 1930.

18. P. K. Weimer, S. Gray, C. W. Beadle, H. Borkan, S. A. Ochs, H. C. Thompson, IRE Trans. Electron Devices 1960, ED-7, 147.

19. F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 54. – P.3255.

20. Tsumura A., Koezuka H., Ando T., Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film //Appl. Phys. Lett. – 1986. – V. 49. – P.1210.

21. Organic Electronics. 2: More Materials and Applications (Ed: H. Klauk), Wiley-VCH-Verl, Weinheim, Germany 2012.

22. Schweicher G., Garbay G., Jouclas R., Vibert F., Devaux F., Geerts Y.H. Molecular semiconductors for logic operations: dead-end or bright future?//Adv. Mater. – 2020. – V. 32. – № 10. – P. 1905909.

23. Di C., Yu G., Liu Y., Zhu D. High-performance organic field-effect transistors: molecular design, device fabrication, and physical properties // J. Phys. Chem. B. – 2007. – V. 111. – № 51. – P. 14083-14096.

24. Newman C.R., Frisbie C.D., da Silva Filho D.A., Brédas J.-L., Ewbank P.C., Mann K.R. Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – № 23. – P. 4436-4451.
25. Zaumseil J., Sirringhaus H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – № 4. – P. 1296-1323.
26. Katz H.E., Bao Z. The physical chemistry of organic field-effect transistors // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – № 4. – P. 671-678.
27. Sirringhaus H. 25th anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – № 9. – P. 1319-1335.
28. Ruiz R., Papadimitratos A., Mayer A.C., Malliaras G.G. Thickness dependence of mobility in pentacene thin-film transistors // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – № 14. – P. 1795-1798.
29. Dinelli F., Murgia M., Levy P., Cavallini M., Biscarini F., de Leeuw D.M. Spatially correlated charge transport in organic thin film transistors // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92. – № 11. – P. 116802.
30. Zhang C., Chen P., Hu W. Organic field-effect transistor-based gas sensors // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – № 8. – P. 2087-2107.
31. Li H., Shi W., Song J., Jang H.-J., Dailey J., Yu J., Katz H.E. Chemical and biomolecule sensing with organic field-effect transistors // *Chem. Rev.* – 2019. – V. 119. – № 1. – P. 3-35.
32. Nasri A., Pétrissans M., Fierro V., Celzard A. Gas sensing based on organic composite materials: Review of sensor types, progresses and challenges // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2021. – V. 128. – P. 105744.
33. Cavallari M.R., Pastrana L.M., Sosa C.D.F., Marquina A.M.R., Izquierdo J.E.E., Fonseca F.J., Amorim C.A. de, Paterno L.G., Kyminis I. Organic thin-film transistors as gas sensors: a review // *Materials.* – 2020 – V. 14. – № 1. – P. 3.
34. Surya S.G., Raval H.N., Ahmad R., Sonar P., Salama K.N., Rao V.R. Organic field effect transistors (OFETs) in environmental sensing and health monitoring: a review // *TrAC Trends in Anal. Chem.* – 2019. – V. 111. – P. 27-36.
35. Wang Y., Zhang J., Zhang S., Huang J. OFET chemical sensors: Chemical sensors based on ultrathin organic field-effect transistors // *Polym. Int.* – 2021. – V. 70. – № 4. – P. 414-425.
36. Kalita A., Hussain S., Malik A.H., Subbarao N.V.V., Iyer P.K. Vapor phase sensing of ammonia at the sub-ppm level using a perylene diimide thin film device // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – V. 3. – № 41. – P. 10767-10774.

37. Sagdullina D., Lukashkin N., Parfenov A., Lyssenko K., Troshin P. Highly sensitive OFET-based gas sensors using fluorinated naphthalenediimide semiconductor films // *Synth. Met.* – 2020. – V. 260. – P. 116289.
38. Macchia E., Tiwari A., Manoli K., Holzer B., Ditaranto N., Picca R.A., Cioffi N., Di Franco C., Scamarcio G., Palazzo G., Torsi L. Label-free and selective single-molecule bioelectronic sensing with a millimeter-wide self-assembled monolayer of anti-immunoglobulins // *Chem. Mater.* – 2019. – V. 31. – № 17. – P. 6476-6483.
39. Macchia E., Manoli K., Holzer B., Di Franco C., Ghittorelli M., Torricelli F., Alberga D., Mangiatordi G.F., Palazzo G., Scamarcio G., Torsi L. Single-molecule detection with a millimetre-sized transistor // *Nat. Commun.* – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 3223.
40. Magliulo M., Mallardi A., Gristina R., Ridi F., Sabbatini L., Cioffi N., Palazzo G., Torsi L. Part per trillion label-free electronic bioanalytical detection // *Anal. Chem.* – 2013. – V. 85. – № 8. – P. 3849-3857.
41. Song R., Zhou X., Wang Z., Zhu L., Lu J., Xue D., Wang Z., Huang L., Chi L. High selective gas sensors based on surface modified polymer transistor // *Org. Electron.* – 2021. – V. 91. – P. 106083.
42. Lukashkin N.A., Sagdullina D.K., Zhidkov I.S., Kurmaev E.Z., Troshin P.A. Amine-selective gas sensor based on organic field-effect transistor with the porphyrin monolayer receptor // *Synth. Met.* – 2020. – V. 260. – P. 116295.
43. Anisimov D.S., Chekusova V.P., Trul A.A., Abramov A.A., Borshchev O.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A. Fully integrated ultra-sensitive electronic nose based on organic field-effect transistors // *Sci. Rep.* – 2021. – V. 11. – № 1. – P. 10683.
44. Paterson A.F., Singh S., Fallon K.J., Hodsden T., Han Y., Schroeder B.C., Bronstein H., Heeney M., McCulloch I., Anthopoulos T.D. Recent progress in high-mobility organic transistors: a reality check // *Adv. Mater.* – 2018. – V. 30. – № 36. – P. 1801079.
45. Takeya J., Yamagishi M., Tominari Y., Hirahara R., Nakazawa Y., Nishikawa T., Kawase T., Shimoda T., Ogawa S. Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – № 10. – P. 102120.
46. Jurchescu O.D., Baas J., Palstra T.T.M. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – № 16. – P. 3061-3063.
47. Inoue Y., Sakamoto Y., Suzuki T., Kobayashi M., Gao Y., Tokito S. Organic thin-film transistors with high electron mobility based on perfluoropentacene // *Japanese J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 44. – № 6A. – P. 3663-3668.



48. Dong H., Fu X., Liu J., Wang Z., Hu W. 25th anniversary article: key points for high-mobility organic field-effect transistors // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – № 43. – P. 6158-6183.
49. Yuan Y., Giri G., Ayzner A.L., Zoombelt A.P., Mannsfeld S.C.B., Chen J., Nordlund D., Toney M.F., Huang J., Bao Z. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – № 1. – P. 3005.
50. Mitsui C., Okamoto T., Yamagishi M., Tsurumi J., Yoshimoto K., Nakahara K., Soeda J., Hirose Y., Sato H., Yamano A., Uemura T., Takeya J. High-performance solution-processable n-shaped organic semiconducting materials with stabilized crystal phase // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – № 26. – P. 4546-4551.
51. Hu P., He X., Jiang H. Greater than  $10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ : A breakthrough of organic semiconductors for field-effect transistors // *InfoMat.* – 2021. – V.3. – №6. – P. 613-630
52. Takahashi Y., Hasegawa T., Horiuchi S., Kumai R., Tokura Y., Saito G. High mobility organic field-effect transistor based on hexamethylenetetrafulvalene with organic metal electrodes // *Chem. Mater.* – 2007 – V. 19 – № 26 – P. 6382-6384.
53. Zhang Z., Jiang L., Cheng C., Zhen Y., Zhao G., Geng H., Yi Y., Li L., Dong H., Shuai Z., Hu W. The impact of interlayer electronic coupling on charge transport in organic semiconductors: a case study on titanylphthalocyanine single crystals // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016 – V. 55 – № 17 – P. 5206-5209.
54. Kelley T.W., Muires D.V., Baude P.F., Smith T.P., Jones T.D. high performance organic thin film transistors // *MRS Proceedings* – 2003 – V. 771 – P. L6.5.
55. Xu X., Yao Y., Shan B., Gu X., Liu D., Liu J., Xu J., Zhao N., Hu W., Miao Q. Electron mobility exceeding  $10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  and band-like charge transport in solution-processed n-channel organic thin-film transistors // *Adv. Mater.* – 2016 – V. 28 – № 26 – P. 5276-5283.
56. Jurchescu O.D., Subramanian S., Kline R.J., Hudson S.D., Anthony J.E., Jackson T.N., Gundlach D.J. Organic single-crystal field-effect transistors of a soluble anthradithiophene // *Chem. Mater.* – 2008 – V. 20 – № 21 – P. 6733-6737.
57. Hallani R.K., Thorley K.J., Mei Y., Parkin S.R., Jurchescu O.D., Anthony J.E. Structural and electronic properties of crystalline, isomerically pure anthradithiophene derivatives // *Adv. Funct. Mater.* – 2016 – V. 26 – № 14 – P. 2341-2348.
58. Mei Y., Loth M.A., Payne M., Zhang W., Smith J., Day C.S., Parkin S.R., Heeney M., McCulloch I., Anthopoulos T.D., Anthony J.E., Jurchescu O.D. high mobility field-effect transistors with versatile processing from a small-molecule organic semiconductor // *Adv. Mater.* – 2013 – V. 25 – № 31 – P. 4352-4357.

59. Minemawari H., Yamada T., Matsui H., Tsutsumi J., Haas S., Chiba R., Kumai R., Hasegawa T. Inkjet printing of single-crystal films // *Nature* – 2011 – V. 475 – № 7356 – P. 364-367.
60. Kang M.J., Doi I., Mori H., Miyazaki E., Takimiya K., Ikeda M., Kuwabara H. Alkylated dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophenes ( $C_n$ -DNTTs): organic semiconductors for high-performance thin-film transistors // *Adv. Mater.* – 2011 – V. 23 – № 10 – P. 1222-1225.
61. Ou-Yang W., Uemura T., Miyake K., Onish S., Kato T., Katayama M., Kang M., Takimiya K., Ikeda M., Kuwabara H., Hamada M., Takeya J. High-performance organic transistors with high- $k$  dielectrics: A comparative study on solution-processed single crystals and vacuum-deposited polycrystalline films of 2,9-didecyl-dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene // *Appl. Phys. Lett.* – 2012 – V. 101 – № 22 – P. 223304.
62. Lee E.-K., Lee M.Y., Choi A., Kim J.-Y., Kweon O.Y., Kim J.-H., Jung J.Y., Shin T.-J., Oh J.H., Park J.-I., Lee S.Y. Phenyl derivative of dibenzothiopheno[6,5-b:6',5'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DPh-DBTTT): high thermally durable organic semiconductor for high-performance organic field-effect transistors // *Adv. Electron. Mater.* – 2017 – V. 3 – № 10 – P. 1700142.
63. Iino H., Usui T., Hanna J. Liquid crystals for organic thin-film transistors // *Nat. Commun.* – 2015 – V. 6 – № 1 – P. 6828.
64. Sawabe C., Kumagai S., Mitani M., Ishii H., Yamagishi M., Sagayama H., Kumai R., Sato H., Takeya J., Okamoto T. Band-like transporting and thermally durable V-shaped organic semiconductors with a phenyl key block // *J. Mater. Chem. C* – 2020 – V. 8 – № 40 – P. 14172-14179.
65. Yamamoto A., Murata Y., Mitsui C., Ishii H., Yamagishi M., Yano M., Sato H., Yamaoka A., Takeya J., Okamoto T. Zigzag-elongated fused  $\pi$ -electronic core: a molecular design strategy to maximize charge-carrier mobility // *Adv. Sci.* – 2018 – V. 5 – № 1 – P. 1700317.
66. Oyama T., Mori T., Hashimoto T., Kamiya M., Ichikawa T., Komiyama H., Yang Y.S., Yasuda T. High-mobility regioisomeric thieno[*f, f'*]bis[1]benzothiophenes: remarkable effect of syn / anti thiophene configuration on optoelectronic properties, self-organization, and charge-transport functions in organic transistors // *Adv. Electron. Mater.* – 2018 – V. 4 – № 1 – P. 1700390.
67. He P., Tu Z., Zhao G., Zhen Y., Geng H., Yi Y., Wang Z., Zhang H., Xu C., Liu J., Lu X., Fu X., Zhao Q., Zhang X., Ji D., Jiang L., Dong H., Hu W. Tuning the crystal polymorphs of alkyl thienoacene via solution self-assembly toward air-stable and high-performance organic field-effect transistors // *Adv. Mater.* – 2015 – V. 27 – № 5 – P. 825-830.

68. Li H., Tee B.C.-K., Cha J.J., Cui Y., Chung J.W., Lee S.Y., Bao Z. High-mobility field-effect transistors from large-area solution-grown aligned c 60 single crystals // J. Am. Chem. Soc. – 2012 – V. 134 – № 5 – P. 2760-2765.
69. Chu M., Fan J.-X., Yang S., Liu D., Ng C.F., Dong H., Ren A.-M., Miao Q. Halogenated tetraazapentacenes with electron mobility as high as  $27.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  in solution-processed n-channel organic thin-film transistors // Adv. Mater. – 2018 – V. 30 – № 38 – P. 1803467.
70. Krupskaya Y., Gibertini M., Marzari N., Morpurgo A.F. Band-like electron transport with record-high mobility in the TCNQ family // Adv. Mater. – 2015 – V. 27 – № 15 – P. 2453-2458.
71. He T., Stolte M., Burschka C., Hansen N.H., Musiol T., Kälblein D., Pflaum J., Tao X., Brill J., Würthner F. Single-crystal field-effect transistors of new C<sub>12</sub>-NDI polymorph processed by sublimation in air//Nat. Commun. – 2015 – V. 6 – № 1 – P. 5954.
72. Molinari A.S., Alves H., Chen Z., Facchetti A., Morpurgo A.F. High electron mobility in vacuum and ambient for PDIF-CN<sub>2</sub> single-crystal transistors//J. Am. Chem. Soc. – 2009 – V. 131 – № 7 – P. 2462-2463.
73. Lv A., Puniredd S.R., Zhang J., Li Z., Zhu H., Jiang W., Dong H., He Y., Jiang L., Li Y., Pisula W., Meng Q., Hu W., Wang Z. High mobility, air stable, organic single crystal transistors of an n-type diperylene bisimide // Adv. Mater. – 2012 – V. 24 – № 19 – P. 2626-2630.
74. Okamoto T., Kumagai S., Fukuzaki E., Ishii H., Watanabe G., Niitsu N., Annaka T., Yamagishi M., Tani Y., Sugiura H., Watanabe T., Watanabe S., Takeya J. Robust, high-performance n-type organic semiconductors //Sci. Adv. – 2020 – V. 6 – № 18 – P. 1-14.
75. Dou J.-H., Zheng Y.-Q., Yao Z.-F., Yu Z.-A., Lei T., Shen X., Luo X.-Y., Sun J., Zhang S.-D., Ding Y.-F., Han G., Yi Y., Wang J.-Y., Pei J. Fine-tuning of crystal packing and charge transport properties of BDOPV derivatives through fluorine substitution // J. Am. Chem. Soc. – 2015 – V. 137 – № 50 – P. 15947-15956.
76. Dhar J., Salzner U., Patil S. Trends in molecular design strategies for ambient stable n-channel organic field effect transistors // J. Mater. Chem. C – 2017 – V. 5 – № 30 – P. 7404-7430.
77. Fratini S., Nikolka M., Salleo A., Schweicher G., Sirringhaus H. Charge transport in high-mobility conjugated polymers and molecular semiconductors // Nat. Mater. – 2020 – V. 19 – № 5 – P. 491-502.

78. Zhang W., Han Y., Zhu X., Fei Z., Feng Y., Treat N.D., Faber H., Stingelin N., McCulloch I., Anthopoulos T.D., Heeney M. A novel alkylated indacenodithieno[3,2-b]thiophene-based polymer for high-performance field-effect transistors // *Adv. Mater.* – 2016 – V. 28 – № 20 – P. 3922-3927.
79. Yamashita Y., Hinkel F., Marszalek T., Zajackowski W., Pisula W., Baumgarten M., Matsui H., Müllen K., Takeya J. Mobility exceeding  $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  in donor-acceptor polymer transistors with band-like charge transport // *Chem. Mater.*, 2016, V. 28, № 2, P. 420-424.
80. Lee J., Kang S.-H., Lee S.M., Lee K.C., Yang H., Cho Y., Han D., Li Y., Lee B.H., Yang C. An ultrahigh mobility in isomorphic fluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-based polymers // *angew. Chem. Int. Ed.* – 2018 – V. 57 – № 41 – P. 13629-13634.
81. Luo C., Kyaw A.K.K., Perez L.A., Patel S., Wang M., Grimm B., Bazan G.C., Kramer E.J., Heeger A.J. General strategy for self-assembly of highly oriented nanocrystalline semiconducting polymers with high mobility // *Nano Letters* – 2014 – V. 14 – № 5 – P. 2764-2771.
82. Park Y., Jung J.W., Kang H., Seth J., Kang Y., Sung M.M. Single-crystal poly[4-(4,4-dihexadecyl-4h-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithiophen-2-yl)-alt-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-c]pyridine] nanowires with ultrahigh mobility // *Nano Letters* – 2019 – V. 19 – № 2 – P. 1028-1032.
83. Han A.-R., Dutta G.K., Lee J., Lee H.R., Lee S.M., Ahn H., Shin T.J., Oh J.H., Yang C.  $\varepsilon$ -branched flexible side chain substituted diketopyrrolopyrrole-containing polymers designed for high hole and electron mobilities // *Adv. Funct. Mater.* – 2015 – V. 25 – № 2 – P. 247-254.
84. Li J., Zhao Y., Tan H.S., Guo Y., Di C.-A., Yu G., Liu Y., Lin M., Lim S.H., Zhou Y., Su H., Ong B.S. A stable solution-processed polymer semiconductor with record high-mobility for printed transistors // *Sci. Rep.* – 2012 – V. 2 – № 1 – P. 754.
85. Wu Y., Su B., Jiang L., Heeger A.J. “Liquid-liquid-solid”-type superoleophobic surfaces to pattern polymeric semiconductors towards high-quality organic field-effect transistors // *Adv. Mater.* – 2013 – V. 25 – № 45 – P. 6526-6533.
86. Zhang A., Xiao C., Wu Y., Li C., Ji Y., Li L., Hu W., Wang Z., Ma W., Li W. Effect of fluorination on molecular orientation of conjugated polymers in high performance field-effect transistors // *Macromolecules.* – 2016 – V. 49 – № 17 – P. 6431-6438.
87. Liu X., Guo Y., Ma Y., Chen H., Mao Z., Wang H., Yu G., Liu Y. Flexible, Low-voltage and high-performance polymer thin-film transistors and their application in photo/thermal detectors // *Adv. Mater.* – 2014 – V. 26 – № 22 – P. 3631-3636.

88. Back J.Y., Yu H., Song I., Kang I., Ahn H., Shin T.J., Kwon S.-K., Oh J.H., Kim Y.-H. Investigation of structure–property relationships in diketopyrrolopyrrole-based polymer semiconductors via side-chain engineering // *Chem. Mater.* – 2015 – V. 27 – № 5 – P. 1732-1739.
89. Um H.A., Lee D.H., Heo D.U., Yang D.S., Shin J., Baik H., Cho M.J., Choi D.H. High aspect ratio conjugated polymer nanowires for high performance field-effect transistors and phototransistors // *ACS Nano.* – 2015. – V. 9. – № 5. – P. 5264-5274.
90. Kim G., Kang S.-J., Dutta G.K., Han Y.-K., Shin T.J., Noh Y.-Y., Yang C. A Thienoisindigo-naphthalene polymer with ultrahigh mobility of  $14.4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  that substantially exceeds benchmark values for amorphous silicon semiconductors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – № 26. – P. 9477-9483.
91. Bittle E.G., Basham J.I., Jackson T.N., Jurchescu O.D., Gundlach D.J. Mobility overestimation due to gated contacts in organic field-effect transistors // *Nat. Commun.* – 2016. – V. 7. – № 1. – P. 10908.
92. Okachi T. Mobility overestimation due to minority carrier injection and trapping in organic field-effect transistors // *Org. Electron.* – 2018. – V. 57. – P. 34-44.
93. Kang B., Kim R., Lee S.B., Kwon S.-K., Kim Y.-H., Cho K. Side-chain-induced rigid backbone organization of polymer semiconductors through semifluoroalkyl side chains // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016 – V. 138 – № 11 – P. 3679-3686.
94. Wang Y., Hasegawa T., Matsumoto H., Michinobu T. significant improvement of unipolar n-type transistor performances by manipulating the coplanar backbone conformation of electron-deficient polymers via hydrogen bonding // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – № 8. – P. 3566-3575.
95. Zhao Z., Yin Z., Chen H., Zheng L., Zhu C., Zhang L., Tan S., Wang H., Guo Y., Tang Q., Liu Y. High-performance, air-stable field-effect transistors based on heteroatom-substituted naphthalenediimide-benzothiadiazole copolymers exhibiting ultrahigh electron mobility up to  $8.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  // *Adv. Mater.* – 2017. – V. 29. – № 4. – P. 1602410.
96. Yun H.-J., Kang S.-J., Xu Y., Kim S.O., Kim Y.-H., Noh Y.-Y., Kwon S.-K. Dramatic inversion of charge polarity in diketopyrrolopyrrole-based organic field-effect transistors via a simple nitrile group substitution // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – № 43. – P. 7300-7307.
97. Dai Y.-Z., Ai N., Lu Y., Zheng Y.-Q., Dou J.-H., Shi K., Lei T., Wang J.-Y., Pei J. Embedding electron-deficient nitrogen atoms in polymer backbone towards high performance n-type polymer field-effect transistors // *Chem. Sci.* – 2016. – V. 7. – № 9. – P. 5753-5757.

98. Z. Ni, H. Wang, Q. Zhao, J. Zhang, Z. Wei, H. Dong, W. Hu, Ambipolar conjugated polymers with ultrahigh balanced hole and electron mobility for printed organic complementary logic via a two-step C-H activation strategy // *Adv. Mater.* – 2019. – V. 31. – P. 1806010.
99. Zhu C., Zhao Z., Chen H., Zheng L., Li X., Chen J., Sun Y., Liu F., Guo Y., Liu Y. Regioregular bis-pyridal[2,1,3]thiadiazole-based semiconducting polymer for high-performance ambipolar transistors//*J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – № 49. – P. 17735-17738.
100. Pradhan S. Nature-derived materials for the fabrication of functional biodevices // *Materials Today Bio.* – 2020. – V.7. – P. 100065.
101. Kiddee P., Naidu R., Wong M.H. Electronic Waste Manage approaches: An overview // *Waste Manage.* – 2013. – V. 33. – № 5. – P. 1237-1250.
102. Irimia-Vladu M. “Green” electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – № 2. – P. 588-610.
103. Sharova A.S., Melloni F., Lanzani G., Bettinger C.J., Caironi M. Edible electronics: the vision and the challenge // *Adv. Mater. Technol.* – 2021. – V. 6. – P. 2000757
104. Glowacki E.D., Leonat L., Voss G., Bodea M., Bozkurt Z., Irimia-Vladu M., Bauer S., Sariciftci N.S. Natural and nature-inspired semiconductors for organic electronics // *Organic semiconductors in sensors and bioelectronics IV.* – 2011. – P. 81180M.
105. Cao Y., Uhrich K.E. Biodegradable and biocompatible polymers for electronic applications: A review // *J. Bioact. Compat. Polym.* – 2019. – V. 34. – № 1. – P. 3-15.
106. Irimia-Vladu M., Sariciftci N.S., Bauer S. Exotic materials for bio-organic electronics // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – № 5. – P. 1350-1361.
107. Głowacki E.D., Irimia-Vladu M., Bauer S., Sariciftci N.S. Hydrogen-bonds in molecular solids – from biological systems to organic electronics // *J. Mater. Chem. B.* – 2013. – V. 1. – № 31. – P. 3742.
108. Irimia-Vladu M., Troshin P.A., Reisinger M., Schwabegger G., Ullah M., Schwoediauer R., Mumyatov A., Bodea M., Fergus J.W., Razumov V.F., Sitter H., Bauer S., Sariciftci N.S. Environmentally sustainable organic field effect transistors // *Org. Electron.* – 2010. – V. 11. – № 12. – P. 1974-1990.
109. Yang B., Lu Y., Jiang D., Li Z., Zeng Y., Zhang S., Ye Y., Liu Z., Ou Q., Wang Y., Dai S., Yi Y., Huang J. Bioinspired multifunctional organic transistors based on natural chlorophyll/organic semiconductors // *Adv. Mater.* – 2020. – V. 32. – № 28. – P. 2001227.
110. Głowacki E.D., Romanazzi G., Yumusak C., Coskun H., Monkowius U., Voss G., Burian M., Lechner R.T., Demitri N., Redhammer G.J., Sünger N., Suranna G.P., Sariciftci S.

Epindolidiones-versatile and stable hydrogen-bonded pigments for organic field-effect transistors and light-emitting diodes//Adv. Funct. Mater. – 2015. – V. 25. – № 5. – P. 776-787.

111. Polycyclic Pigments//Industrial Organic Pigments. – Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – P. 421-566.

112. M. Medelnick et al., Use of finely divided dye-containing polymers PD as color-imparting constituent in cosmetic compositions, 2003. US. Pat. № 6541032.

113. Horowitz G., Kouki F., Spearman P., Fichou D., Nogues C., Pan X., Garnier F. Evidence for n-type conduction in a perylene tetracarboxylic diimide derivative // Adv. Mater. – 1996. – V. 8. – № 3. – P. 242-245.

114. Zhou K., Dong H., Zhang H., Hu W. High performance n-type and ambipolar small organic semiconductors for organic thin film transistors // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. – V. 16. – № 41. – P. 22448-22457.

115. Ciccullo F., Savu S.-A., Gerbi A., Bauer M., Ovsyannikov R., Cassinese cA., Chassé T., Casu M.B. Chemisorption, morphology, and structure of a n-type perylene diimide derivative at the interface with gold: influence on devices from thin films to single molecules // Chem. Eur. J. – 2015. – V. 21. – № 9. – P. 3766-3771.

116. Glowacki E.D., Leonat L., Voss G., Bodea M., Bozkurt Z., Irimia-Vladu M., Bauer S., Sariciftei N.S. Natural and nature-inspired semiconductors for organic electronics // Proceedings, Organic Semiconductors in Sensors and Bioelectronics IV. – 2011. – V. 8118. – P. 81180M.

117. Fouillaud M., Venkatachalam M., Girard-Valenciennes E., Caro Y., Dufossé L. Anthraquinones and derivatives from marine-derived fungi: structural diversity and selected biological activities // Marine Drugs. – 2016. – V. 14. – № 4. – P. 64.

118. Giesbers G., Schenck J.V., Quinn A., Court R.V., Gutierrez S.M.V. Xylindein: naturally produced fungal compound for sustainable (opto)electronics // ACS Omega. – 2019. – V. 4. – № 8. – P. 13309–13318.

119. Melville O.A., Lessard B.H., Bender T.P. Phthalocyanine-based organic thin-film transistors: a review of recent advances // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – V. 7. – № 24. – P. 13105-13118.

120. Gu W., Hu Y., Zhu Z., Liu N., Zhang J., Wang J. Preparing highly ordered copper phthalocyanine thin-film by controlling the thickness of the modified layer and its application in organic transistors // Solid-State Electronics. – 2013. – V. 89. – P. 101-104.

121. Głowacki E.D., Irimia-Vladu M., Kaltenbrunner M., Gsiorowski J., White M.S., Monkowius U., Romanazzi G., Suranna G.P., Mastrolilli P., Sekitani T., Bauer S., Someya T.,

Torsi L., Sariciftci N.S. Hydrogen-bonded semiconducting pigments for air-stable field-effect transistors // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – № 11. – P. 1563-1569.

122. Irimia-Vladu M., Głowacki E.D., Troshin P.A., Schwabegger G., Leonat L., Susarova D.K., Krystal O., Ullah M., Kanbur Y., Bodea M.A., Razumov V.F., Sitter H., Bauer S., Sariciftci N.S. Indigo - from jeans to semiconductors: indigo - a natural pigment for high performance ambipolar organic field effect transistors and circuits // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – № 3. – P. 321-321.

123. Głowacki E.D., Voss G., Leonat L., Irimia-Vladu M., Bauer S., Sariciftci N.S. Indigo and tyrian purple - from ancient natural dyes to modern organic semiconductors // *Isr. J. Chem.* – 2012. – V. 52. – № 6. – P. 540-551.

124. Choi K.Y. A review of recent progress in the synthesis of bio-indigoids and their biologically assisted end-use applications // *Dyes Pigm.* – 2020. – V. 181. – P. 108570.

125. Stasiak N., A-koch W.K., Owniak K.G. Modern industrial and pharmacological applications of Indigo dye and its derivatives - a review // *K. Acta Polym. Pharm.* – 2014. – V. 71. – № 2. – P. 215-221.

126. Zhang J., Zivic N., Dumur F., Guo C., Li Y., Xiao P., Graff B., Gigmes D., Fouassier J.P., Lalevée J. Panchromatic photoinitiators for radical, cationic and thiol-ene polymerization reactions: A search in the diketopyrrolopyrrole or indigo dye series // *Mater. Today Commun.* – 2015. – V. 4. – P. 101-108.

127. Stępniewski W.J., Norek M., Budner B., Michalska-Domańska M., Nowak-Stępniewska A., Bombalska A., Kaliszewski M., Mostek A., Thorat S., Salerno M., Giersig M., Bojar Z. In-situ electrochemical doping of nanoporous anodic aluminum oxide with indigo carmine organic dye // *Thin Solid Films.* – 2016. – V. 598. – P. 60-64.

128. Kim I.K., Li X., Ullah M., Shaw P.E., Wawrzinek R., Namdas E.B., Lo S.C. High-performance, fullerene-free organic photodiodes based on a solution-processable indigo//*Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – № 41. – P. 6390-6395.

129. Yao M., Kuratani K., Kojima T., Takeichi N., Senoh H., Kiyobayashi T. Indigo carmine: an organic crystal as a positive-electrode material for rechargeable sodium batteries // *Sci. Rep.* – 2014. – V. 4. – P. 3650.

130. Alexy M., Voss G., Heinze J. Optochemical sensor for determining ozone based on novel soluble indigo dyes immobilised in a highly permeable polymeric film // *Analytical and BioAnal. Chem.* – 2005. – V. 382. – № 7. – P. 1628-1641.

131. Brunet J., Spinelle L., Ndiaye A., Dubois M., Monier G., Varenne C., Pauly A., Lauron B., Guerin K., Hamwi A. Physical and chemical characterizations of nanometric indigo



layers as efficient ozone filter for gas sensor devices // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 520. – № 3. – P. 971-977.

132. Ngai J.H.L., Chang G.Y., Gao X., Zhou X., Hendsbee A.D., Li Y. Design and synthesis of stable indigo polymer semiconductors for organic field-effect transistors with high fluoride sensitivity and selectivity // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9. – P. 26230-26237.

133. Irimia-Vladu M., Głowacki E.D., Troshin P.A., Schwabegger G., Leonat L., Susarova D.K., Krystal O., Ullah M., Kanbur Y., Bodea M.A., Razumov V.F., Sitter H., Bauer S., Sariciftci N.S. Indigo - A natural pigment for high performance ambipolar organic field effect transistors and circuits // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – № 3. – P. 375-380.

134. Varghese S., Iype M., Mathew E.J., Menon C.S. Determination of the energy band gap of thin films of cadmium sulphide, copper phthalocyanine and hybrid cadmium sulphide/copper phthalocyanine from its optical studies // *Mater. Lett.* – 2002. – V. 56. – № 6. – P. 1078-1083.

135. Głowacki E.D., Apaydin D.H., Bozkurt Z., Monkowius U., Demirak K., Tordin E., Himmelsbach M., Schwarzsinger C., Burian M., Lechner R.T., Demitri N., Voss G., Sariciftci N.S. Air-stable organic semiconductors based on 6,6'-dithienylindigo and polymers thereof // *J. Mater. Chem. C*. – 2014. – V. 2. – № 38. – P. 8089-8097.

136. Pitayatanakul O., Iijima K., Ashizawa M., Kawamoto T., Matsumoto H., Mori T. An iodine effect in ambipolar organic field-effect transistors based on indigo derivatives // *J. Mater. Chem. C*. – 2015. – V. 3. – № 33. – P. 8612-8617.

137. Pitayatanakul O., Higashino T., Kadoya T., Tanaka M., Kojima H., Ashizawa M., Kawamoto T., Matsumoto H., Ishikawa K., Mori T. High performance ambipolar organic field-effect transistors based on indigo derivatives // *J. Mater. Chem. C*. – 2014. – V. 2. – № 43. – P. 9311-9317.

138. Ngai J.H.L., Leung L.M., So S.K., Lee H.K.H. Organic soluble indigoids derived from 3-hydroxybenzaldehyde for n-type organic field-effect transistor (OFET) applications // *Org. Electron.* – 2016. – V. 32. – P. 258-266.

139. Głowacki E.D., Voss G., Leonat L., Irimia-Vladu M., Bauer S., Sariciftci N.S. Indigo and Tyrian purple - from ancient natural dyes to modern organic semiconductors // *Isr. J. Chem.* – 2012. – V. 52. – № 6. – P. 540-551.

140. Petritz A., Fian A., Głowacki E.D., Sariciftci N.S., Stadlober B., Irimia-Vladu M. Ambipolar inverters with natural origin organic materials as gate dielectric and semiconducting layer // *Phys. Status Solidi RRL*. – 2015. – V. 9. – № 6. – P. 358-361.

141. Kim H., Kim G., Song I., Lee J., Abdullah H., Yang C., Oh J.H. Ambipolar organic phototransistors based on 6,6'-dibromoindigo // RSC Advances. – 2018. – V. 8. – № 27. – P. 14747-14752.
142. Leshanskaya L.I., Klimovich I. V., Dashitsyrenova D.D., Frolova L.A., Ershova E.S., Sergeeva V.A., Tabakov V.Y., Kostyuk S. V., Lyssenko K.A., Troshin P.A. Dibenzoindigo: a nature-inspired biocompatible semiconductor material for sustainable organic electronics // Adv. Opt. Mater. – 2017. – V. 5. – № 9. – P. 1-7.
143. Zhang S.F., Chen X.K., Fan J.X., Ren A.M. Rational design of bio-inspired high-performance ambipolar organic semiconductor materials based on indigo and its derivatives//Org. Electron. – 2015. – V. 24. – P. 12-25.
144. Das R.J., Mahata K. Synthesis, Photophysical, electrochemical, and halochromic properties of peri-naphthoindigo // Organic Letters. – 2018. – V. 20. – № 16. – P. 5027-5031.
145. Pitayatanakul O., Higashino T., Kadoya T., Tanaka M., Kojima H., Ashizawa M., Kawamoto T., Matsumoto H., Ishikawa K., Mori T. High performance ambipolar organic field-effect transistors based on indigo derivatives // J. Mater. Chem. C. – 2014. – V. 2. – № 43. – P. 9311-9317.
146. Porada J.H., Neudörfl J.M., Blunk D. Planar and distorted indigo as the core motif in novel chromophoric liquid crystals // New J. Chem. – 2015. – V. 39. – № 11. – P. 8291-8301.
147. Irimia-Vladu M., Kanbur Y., Camaioni F., Coppola M.E., Yumusak C., Irimia C.V., Vlad A., Operamolla A., Farinola G.M., Suranna G.P., González-Benitez N., Molina M.C., Bautista L.F., Langhals H., Stadlober B., Głowacki E.D., Sariciftci N.S. Stability of selected hydrogen bonded semiconductors in organic electronic devices // Chem. Mater. – 2019. – V. 31. – № 17. – P. 6315-6346.
148. Mohanty S.S., Kumar A. Enhanced degradation of anthraquinone dyes by microbial monoculture and developed consortium through the production of specific enzymes // Sci. Rep. – 2021. – V. 11. – № 1. – P. 7678.
149. Lee W.H., Choi H.H., Kim D.H., Cho K. 25th anniversary article: microstructure dependent bias stability of organic transistors // Adv. Mater. – 2014. – V. 26. – № 11. – P. 1660-1680.
150. Shlafman M., Tabachnik T., Shtempluk O., Razin A., Kochetkov V., Yaish Y.E. Self aligned hysteresis free carbon nanotube field-effect transistors // Appl. Phys. Lett. – 2016. – V. 108. – № 16. – P. 163104.

151. Sun Y., Zhang L., Ahmed Z., Chan M. Characterization of interface trap dynamics responsible for hysteresis in organic thin-film transistors // *Org. Electron.* – 2015. – V. 27. – P. 192-196.
152. Qu M., Li H., Liu R., Zhang S.-L., Qiu Z.-J. Interaction of bipolaron with the H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> redox couple causes current hysteresis in organic thin-film transistors // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – P.3185.
153. Egginger M., Bauer S., Schwödiauer R., Neugebauer H., Sariciftci N.S. Current versus gate voltage hysteresis in organic field effect transistors// *Monatsh. Chem.* – 2009. – V. 140. – № 7. – P. 735-750.
154. Lee S., Koo B., Shin J., Lee E., Park H., Kim H. Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – № 16. – P. 162109.
155. Leshanskaya L.I., Dremova N.N., Luchkin S.Yu., Zhidkov I.S., Cholakh S.O., Kurmaev E.Z., Stevenson K.J., Troshin P.A. Towards understanding the origin of the hysteresis effects and threshold voltage shift in organic field-effect transistors based on the electrochemically grown AlO<sub>x</sub> dielectric//*Thin Solid Films.* – 2018. – V. 649. – P. 7-11.
156. Majewski L.A., Schroeder R., Grell M. Flexible high capacitance gate insulators for organic field effect transistors // *J. Phys. D.* – 2004. – V. 37. – № 1. – P. 21-24.
157. Ortiz R.P., Facchetti A., Marks T.J. High-k organic, inorganic, and hybrid dielectrics for low-voltage organic field-effect transistors // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – № 1. – P. 205-239.
158. Ma H., Acton O., Hutchins D.O., Cernetic N., Jen A.K.-Y. Multifunctional phosphonic acid self-assembled monolayers on metal oxides as dielectrics, interface modification layers and semiconductors for low-voltage high-performance organic field-effect transistors // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2012. – V. 14. – № 41. – P. 14110.
159. Diggle, J. Wn, Downie T.C., Goulding C.W. Anodic oxide films on aluminum // *Chem. Rev.* – 1969. – V. 69. – P. 365-405.
160. Jedaa A., Burkhardt M., Zschieschang U., Klauk H., Habich D., Schmid G., Halik M. The impact of self-assembled monolayer thickness in hybrid gate dielectrics for organic thin-film transistors//*Org. Electron.* – 2009. – V. 10. – № 8. – P. 1442-1447.
161. Mardare A.I., Kaltenbrunner M., Sariciftci N.S., Bauer S., Hassel A.W. Ultra-thin anodic alumina capacitor films for plastic electronics// *Phys. Status Solidi A.* – 2012. – V. 209. – № 5. – P. 813-818.

162. Majewski L.A., Grell M., Ogier S.D., Veres J. A novel gate insulator for flexible electronics//Org. Electron. – 2003. – V. 4. – № 1. – P. 27-32.
163. Mumyatov A.V., Leshanskaya L.I., Anokhin D.V., Dremova N.N., Troshin P.A. Organic Field-effect Transistors based on Disubstituted Perylene Diimides: Effect of Alkyl Chains on the Device Performance//Mendeleev Commun. – 2014. – V. 24. – № 5. – P. 306-307.
164. Sharp D.J., Panitz J.K.G., Merrill R.M., Haaland D.M. The incorporation of electrolyte byproducts into barrier anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings//Thin Solid Films. – 1984. – V. 111. – № 3. – P. 227-234.
165. Stevens J.S., Byard S.J., Schroeder S.L.M. Characterization of Proton Transfer in Co-Crystals by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) // Cryst. Growth Des. – 2010. – V. 10. – № 3. – P. 1435-1442.
166. Stadler P., Track A.M., Ullah M., Sitter H., Matt G.J., Koller G., Singh T.B., Neugebauer H., Serdar Sariciftci N., Ramsey M.G. The role of the dielectric interface in organic transistors: A combined device and photoemission study // Org. Electron. – 2010. – V. 11. – № 2. – P. 207-211.
167. Kuznetsova L.I., Piryazev A.A., Anokhin D.V., Mumyatov A.V., Susarova D.K., Ivanov D.A., Troshin P.A. Disubstituted perylene diimides in organic field-effect transistors: Effect of the alkyl side chains and thermal annealing on the device performance // Org. Electron. – 2018. – V. 58. – P. 257-262.
168. Struijk C.W., Sieval A.B., Dakhorst J.E.J., van Dijk M., Kimkes P., Koehorst R.B.M., Donker H., Schaafsma T.J., Picken S.J., van de Craats A.M., Warman J.M., Zuilhof H., Sudhölter E.J.R. Liquid crystalline perylene diimides: architecture and charge carrier mobilities // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – № 45. – P. 11057-11066.
169. Jones B.A., Facchetti A., Wasielewski M.R., Marks T.J. Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. materials design for ambient stability of n-type charge transport // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V. 129. – № 49. – P. 15259-15278.
170. Yogeve S., Matsubara R., Nakamura M., Zschieschang U., Klauk H., Rosenwaks Y. fermi level pinning by gap states in organic semiconductors // Phys. Rev. Lett. – 2013. – V. 110. – № 3. – P. 036803.
171. Ullah M., Taylor D.M., Schwödiauer R., Sitter H., Bauer S., Sariciftci N.S., Singh Th.B. Electrical response of highly ordered organic thin film metal-insulator-semiconductor devices // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 106. – № 11. – P. 114505.
172. Anokhin D.V., Defaux M., Mourran A., Moeller M., Luponosov Y.N., Borshchev O.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Meyer-Friedrichsen T., Elschner A.,

Kirchmeyer S., Ponomarenko S.A., Ivanov D.A. Effect of molecular structure of  $\alpha,\alpha'$ -dialkylquaterthiophenes and their organosilicon multipods on ordering, phase behavior, and charge carrier mobility // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – V. 116. – № 43. – P. 22727-22736.

173. Briseno A.L., Mannsfeld S.C.B., Reese C., Hancock J.M., Xiong Y., Jenekhe S.A., Bao Z., Xia Y. Perylenediimide nanowires and their use in fabricating field-effect transistors and complementary inverters // *Nano Letters*. – 2007. – V. 7. – № 9. – P. 2847-2853.

174. Klimovich I.V., Leshanskaya L.I., Troyanov S.I., Anokhin D.V., Novikov D.V., Piryazev A.A., Ivanov D.A., Dremova N.N., Troshin P.A. Design of indigo derivatives as environment-friendly organic semiconductors for sustainable organic electronics // *J. Mater. Chem. C*. – 2014. – V. 2. – № 36. – P. 7621-7631.

175. Irimia-Vladu M., Głowacki E.D., Troshin P.A., Schwabegger G., Leonat L., Susarova D.K., Krystal O., Ullah M., Kanbur Y., Bodea M.A., Razumov V.F., Sitter H., Bauer S., Sariciftci N.S. Indigo - a natural pigment for high performance ambipolar organic field effect transistors and circuits // *Adv. Mater.*. – 2012. – V. 24. – № 3. – P. 375-380.

176. Irimia-Vladu M., Troshin P.A., Reisinger M., Shmygleva L., Kanbur Y., Schwabegger G., Bodea M., Schwödiauer R., Mumyatov A., Fergus J.W., Razumov V.F., Sitter H., Sariciftci N.S., Bauer S. Biocompatible and biodegradable materials for organic field-effect transistors // *Adv. Funct. Mater.*. – 2010. – V. 20. – № 23. – P. 4069-4076.

177. Kanbur Y., Irimia-Vladu M., Głowacki E.D., Voss G., Baumgartner M., Schwabegger G., Leonat L., Ullah M., Sarica H., Erten-Ela S., Schwödiauer R., Sitter H., Küçükyavuz Z., Bauer S., Sariciftci N.S. Vacuum-processed polyethylene as a dielectric for low operating voltage organic field effect transistors // *Org. Electron.*. – 2012. – V. 13. – № 5. – P. 919-924.

178. Głowacki E.D., Leonat L., Voss G., Bodea M.-A., Bozkurt Z., Ramil A.M., Irimia-Vladu M., Bauer S., Sariciftci N.S. Ambipolar organic field effect transistors and inverters with the natural material Tyrian Purple // *AIP Advances*. – 2011. – V. 1. – № 4. – P. 042132.

179. Głowacki E.D., Voss G., Sariciftci N.S. 25th anniversary article: progress in chemistry and applications of functional indigos for organic electronics // *Adv. Mater.*. – 2013. – V. 25. – № 47. – P. 6783-6800.

180. Głowacki E.D., Voss G., Demirak K., Havlicek M., Sünger N., Okur A.C., Monkowius U., Gąsiorowski J., Leonat L., Sariciftci N.S. A facile protection-deprotection route for obtaining indigo pigments as thin films and their applications in organic bulk heterojunctions // *Chem. Commun.*. – 2013. – V. 49. – № 54. – P. 6063.

181. Anokhin D.V., Leshanskaya L.I., Piryazev A.A., Susarova D.K., Dremova N.N., Shcheglov E.V., Ivanov D.A., Razumov V.F., Troshin P.A. Towards understanding the behavior

of indigo thin films in organic field-effect transistors: a template effect of the aliphatic hydrocarbon dielectric on the crystal structure and electrical performance of the semiconductor // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – № 57. – P. 7639.

182. Yang H., Yang C., Kim S.H., Jang M., Park C.E. Dependence of pentacene crystal growth on dielectric roughness for fabrication of flexible field-effect transistors // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2010. – V. 2. – № 2. – P. 391-396.

183. Yang S.Y., Shin K., Park C.E. The effect of gate-dielectric surface energy on pentacene morphology and organic field-effect transistor characteristics // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – V. 15. – № 11. – P. 1806-1814.

184. Süsse P., Steins M., Kupcik V. Indigo: Crystal structure refinement based on synchrotron data // *Crystalline Materials.* – 1988. – V. 184. – P. 269-273.

185. Geil P.H. Polymer single crystals // *Polymer reviews.* – 1973. – V. 5.

186. Eisfeld A., Briggs J.S. The J- and H-bands of organic dye aggregates // *Chemical Physics.* – 2006. – V. 324. – № 2-3. – P. 376-384.

187. Salzillo T., d'Agostino S., Rivalta A., Giunchi A., Brillante A., Della Valle R.G., Bedoya-Martínez N., Zojer E., Grepioni F., Venuti E. Structural, spectroscopic, and computational characterization of the concomitant polymorphs of the natural semiconductor indigo // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – V. 122. – № 32. – P. 18422-18431.

188. Klimovich I.V., Zhilenkov A.V., Kuznetsova L.I., Frolova L.A., Yamilova O.R., Troyanov S.I., Lyssenko K.A., Troshin P.A. Novel functionalized indigo derivatives for organic electronics // *Dyes Pigm.* – 2021. – V. 186. – P. 108966.

189. Sadler P.W. Absorption Spectra of Indigoid Dyes // *J. Org. Chem.* – 1956. – V. 21. – № 3. – P. 316-318.

190. Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E., Stockdale D., Bazan G.C. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – № 20. – P. 2367-2371.

191. Lamsabhi A.M., Escobar C.A., Pérez P. Do substituents make any contribution to the formation of systems where the electronic effects seem to be neutralized? The case of the indigo dye formation // *Journal of Physical Organic Chemistry.* – 2005. – V. 18. – № 12. – P. 1161-1168.

192. Klimovich I. V., Leshanskaya L.I., Troyanov S.I., Anokhin D. V., Novikov D. V., Piryazev A.A., Ivanov D.A., Dremova N.N., Troshin P.A. Design of indigo derivatives as environment-friendly organic semiconductors for sustainable organic electronics // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V. 2. – № 36. – P. 7621-7631.

193. Pandolfi L., Rivalta A., Salzillo T., Giunchi A., D'Agostino S., Della Valle R.G., Brillante A., Venuti E. In search of surface-induced crystal structures: the case of tyrian purple // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – V. 124. – № 32. – P. 17702-17710.
194. P.H. Geil, *Polymer Single Crystals*, Krieger Pub Co; 1st Ed., London, 1973.
195. Leeuw D.M., Simenon M.M.J., Brown A.R., Einerhand R.E.F. Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices // *Synth. Met.* – 1997. – V. 87. – № 1. – P. 53-59.
196. I. M. AlNashef, M. L. Leonard, M. C. Kittle, M. A. Matthews and J. W. Weidner, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4, D16; D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, and J. L. Roberts, *Electrochemistry for Chemists*, 1995, 2nd ed., Chap. 9, Wiley Interscience, New York.
197. Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E., Stockdale D., Bazan G.C. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – № 20. – P. 2367-2371.
198. Anthopoulos T.D., Anyfantis G.C., Papavassiliou G.C., de Leeuw D.M. Air-stable ambipolar organic transistors // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – № 12. – P. 122105.
199. Oh J.H., Sun Y.-S., Schmidt R., Toney M.F., Nordlund D., Könemann M., Würthner F., Bao Z. Interplay between energetic and kinetic factors on the ambient stability of n-channel organic transistors based on perylene diimide derivatives // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – № 22. – P. 5508-5518.
200. Wen Y., Liu Y., Di C., Wang Y., Sun X., Guo Y., Zheng J., Wu W., Ye S., Yu G. Improvements in stability and performance of n,n' -dialkyl perylene diimide-based n-type thin-film transistors // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – № 16. – P. 1631-1635.
201. Anthopoulos T.D., Kooistra F.B., Wondergem H.J., Kronholm D., Hummelen J.C., de Leeuw D.M. Air-stable n-channel organic transistors based on a soluble c84 fullerene derivative // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18. – № 13. – P. 1679-1684.
202. Jones B.A., Ahrens M.J., Yoon M.-H., Facchetti A., Marks T.J., Wasielewski M.R. High-mobility air-stable n-type semiconductors with processing versatility: dicyanoperylene-3,4:9,10-bis(dicarboximides) // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – № 46. – P. 6363-6366.
203. Weitz R.T., Amsharov K., Zschieschang U., Villas E.B., Goswami D.K., Burghard M., Dosch H., Jansen M., Kern K., Klauk H. Organic n-channel transistors based on core-cyanated perylene carboxylic diimide derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – № 14. – P. 4637-4645.

204. Katz H.E., Lovinger A.J., Johnson J., Kloc C., Siegrist T., Li W., Lin Y.-Y., Dodabalapur A. A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility//Nature. – 2000. – V. 404. – № 6777. – P. 478-481.
205. Sun J., Hendsbee A.D., Eftaiha F., Macaulay C., Rutledge L.R., Welch C., Hill I.G. Phthalimide–thiophene-based conjugated organic small molecules with high electron mobility // J. Mater. Chem. C. – 2014. – V. 2. – P. 2612-2621.
206. Wu J., Chen J., Liu K., Luo S. Engineering antifouling conducting polymers for modern biomedical applications // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, V. 11, P. 21294-21307.
207. De Angelis F., Gaspari M., Procopio A., Cuda G., Di Fabrizio E. Direct mass spectrometry investigation on pentacene thin film oxidation upon exposure to air // Chem. Phys. Lett. – 2009. – V. 468. – No 4-6. – P. 193-196.
208. Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E., Stockdale D., Bazan G.C. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications // Adv. Mater. – 2011. – V. 23. – No 20. – P. 2367-2371.
209. Zschieschang U., Ante F., Yamamoto T., Takimiya K., Kuwabara H., Ikeda M., Sekitani T., Someya T., Kern K., Klauk H. Flexible low-voltage organic transistors and circuits based on a high-mobility organic semiconductor with good air stability // Adv. Mater.. – 010. – V. 22. – № 9. – P. 982-985.
210. Klauk H., Zschieschang U., Weitz R.T., Meng H., Sun F., Nunes G., Keys D.E., Fincher C.R., Xiang Z. Organic transistors based on di(phenylvinyl)anthracene: performance and stability // Adv. Mater. – 2007. – V. 19. – № 22. – P. 3882-3887.
211. Ogawa S., Naijo T., Kimura Y., Ishii H., Niwano M. Photoinduced doping effect of pentacene field effect transistor in oxygen atmosphere studied by displacement current measurement // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86. – № 25. – P. 252104.
212. Choi K.-Y. A review of recent progress in the synthesis of bio-indigoids and their biologically assisted end-use applications // Dyes Pigm. – 2020. – V. 181. – P. 108570.
213. Huang W., Besar K., LeCover R., Rule A.M., Breysse P.N., Katz H.E. Highly sensitive NH<sub>3</sub> detection based on organic field-effect transistors with tris(pentafluorophenyl)borane as receptor // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – № 36. – P. 14650-14653.



## Приложения

### Приложение А

*Таблица А.1 – Подвижности электронов в ОПТ с отожженными и неотожженными пленками ПДИ*

ПДИ  T, °C	$\mu_{\text{sat av.}} (\mu_{\text{max}})^*, \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$						$\mu_{\text{max}} / \mu_{\text{RT}}^{**}$
	Без отжига	80	130	180	220	250	
PDI-C4	$1,2 \cdot 10^{-2}$ $\pm 9,9 \cdot 10^{-4}$ ( $1,3 \cdot 10^{-2}$ )	$2,0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3,7 \cdot 10^{-3}$ ( $2,4 \cdot 10^{-2}$ )	$3,2 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4,8 \cdot 10^{-3}$ ( $3,5 \cdot 10^{-2}$ )	$2,2 \cdot 10^{-2}$ $\pm 7,1 \cdot 10^{-3}$ ( $3,2 \cdot 10^{-2}$ )	$2,7 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2,1 \cdot 10^{-3}$ ( $2,8 \cdot 10^{-2}$ )	-	2,6
PDI-C5	$9,0 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1,6 \cdot 10^{-3}$ ( $1,1 \cdot 10^{-2}$ )	$2,7 \cdot 10^{-2}$ $\pm 8,7 \cdot 10^{-3}$ ( $4,0 \cdot 10^{-2}$ )	$5,4 \cdot 10^{-2}$ $\pm 8,5 \cdot 10^{-3}$ ( $6,6 \cdot 10^{-2}$ )	$1,3 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3,6 \cdot 10^{-3}$ ( $1,9 \cdot 10^{-2}$ )	$8,5 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1,1 \cdot 10^{-3}$ ( $9,8 \cdot 10^{-3}$ )	$7,3 \cdot 10^{-3}$ $\pm 3,8 \cdot 10^{-4}$ ( $7,5 \cdot 10^{-3}$ )	6,0
PDI-C6	$5,8 \cdot 10^{-3}$ $\pm 2,9 \cdot 10^{-4}$ ( $6,1 \cdot 10^{-3}$ )	$2,2 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2,9 \cdot 10^{-3}$ ( $2,4 \cdot 10^{-2}$ )	$4,3 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2,0 \cdot 10^{-2}$ ( $7,4 \cdot 10^{-2}$ )	$5,0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2,1 \cdot 10^{-2}$ ( $7,6 \cdot 10^{-2}$ )	$1,5 \cdot 10^{-1}$ $\pm 3,4 \cdot 10^{-2}$ ( $1,8 \cdot 10^{-1}$ )	$1,2 \cdot 10^{-1}$ $\pm 2,7 \cdot 10^{-2}$ ( $1,5 \cdot 10^{-1}$ )	25
PDI-C7	$2,4 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2,8 \cdot 10^{-2}$ ( $8,6 \cdot 10^{-2}$ )	$4,8 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1,1 \cdot 10^{-2}$ ( $6,3 \cdot 10^{-2}$ )	$6,5 \cdot 10^{-2}$ $\pm 6,4 \cdot 10^{-3}$ ( $7,0 \cdot 10^{-2}$ )	$1,4 \cdot 10^{-1}$ $\pm 5,2 \cdot 10^{-2}$ ( $2,2 \cdot 10^{-1}$ )	$1,0 \cdot 10^{-1}$ $\pm 2,1 \cdot 10^{-2}$ ( $1,2 \cdot 10^{-1}$ )	$1,6 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5,5 \cdot 10^{-3}$ ( $2,1 \cdot 10^{-2}$ )	5,8
PDI-C8	$1,8 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2,0 \cdot 10^{-3}$ ( $1,9 \cdot 10^{-2}$ )	$1,5 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3,9 \cdot 10^{-3}$ ( $1,9 \cdot 10^{-2}$ )	$2,4 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5,3 \cdot 10^{-3}$ ( $3,1 \cdot 10^{-2}$ )	$6,8 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2,0 \cdot 10^{-2}$ ( $8,9 \cdot 10^{-2}$ )	$1,0 \cdot 10^{-1}$ $\pm 3,3 \cdot 10^{-2}$ ( $1,2 \cdot 10^{-1}$ )	$8,5 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2,4 \cdot 10^{-2}$ ( $1,1 \cdot 10^{-1}$ )	5,6
PDI-C10	$2,7 \cdot 10^{-2}$ $\pm 7,4 \cdot 10^{-3}$ ( $3,6 \cdot 10^{-2}$ )	$3,9 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1,8 \cdot 10^{-2}$ ( $7,0 \cdot 10^{-2}$ )	$7,1 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2,5 \cdot 10^{-3}$ ( $7,4 \cdot 10^{-2}$ )	$3,9 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5,6 \cdot 10^{-3}$ ( $4,4 \cdot 10^{-2}$ )	$4,0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3,9 \cdot 10^{-3}$ ( $4,3 \cdot 10^{-2}$ )	$4,0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4,5 \cdot 10^{-4}$ ( $4,1 \cdot 10^{-2}$ )	2,6
PDI-C12	$5,0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5,1 \cdot 10^{-3}$ ( $5,6 \cdot 10^{-2}$ )	$4,7 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3,4 \cdot 10^{-3}$ ( $5,0 \cdot 10^{-2}$ )	$4,0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1,7 \cdot 10^{-2}$ ( $6,5 \cdot 10^{-2}$ )	$7,1 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1,3 \cdot 10^{-2}$ ( $8,8 \cdot 10^{-2}$ )	$8,0 \cdot 10^{-2}$ $\pm 3,8 \cdot 10^{-3}$ ( $8,3 \cdot 10^{-2}$ )	$9,3 \cdot 10^{-2}$ $\pm 5,0 \cdot 10^{-3}$ ( $1,0 \cdot 10^{-1}$ )	1,9
PDI-EH	$9,5 \cdot 10^{-5}$ $\pm 2,4 \cdot 10^{-5}$ ( $1,1 \cdot 10^{-4}$ )	$6,5 \cdot 10^{-5}$ $\pm 1,7 \cdot 10^{-5}$ ( $8,0 \cdot 10^{-5}$ )	$1,7 \cdot 10^{-4}$ $\pm 1,2 \cdot 10^{-4}$ ( $2,6 \cdot 10^{-4}$ )	$1,1 \cdot 10^{-2}$ $\pm 8,5 \cdot 10^{-3}$ ( $2,4 \cdot 10^{-2}$ )	$6,7 \cdot 10^{-2}$ $\pm 8,2 \cdot 10^{-3}$ ( $7,3 \cdot 10^{-2}$ )	$5,8 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1,1 \cdot 10^{-2}$ ( $6,4 \cdot 10^{-2}$ )	708

\*Подвижности, измеренные в режиме насыщения, представляют собой среднее значение как минимум для 4 устройств. Максимальные значения указаны в скобках.

\*\*соотношение максимальных подвижностей после отжига ПДИ к подвижностям, измеренным до отжига ПДИ

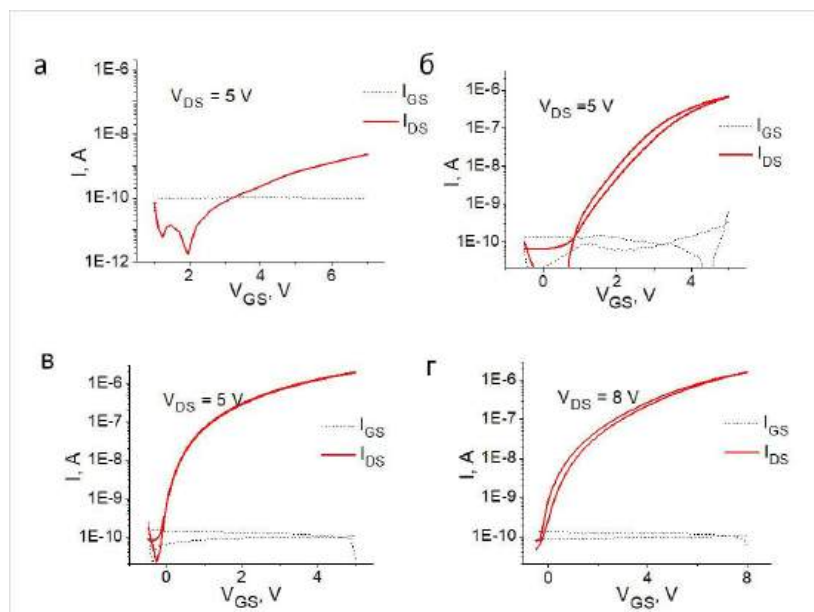


Рисунок А.1 – Проходные характеристики ОПТ на основе PDI-EH (а, б) и PDI-C12 (в, г) без (а, в) и с термическим отжигом при 250 °С (б) и 220 °С (г) соответственно

Таблица А.2 – Параметры элементарной ячейки для некоторых ПДИ в тонких пленках

ПДИ	Параметры ячейки
PDI-C4	$a=15,3 \text{ \AA}$ , $b=8,3 \text{ \AA}$ , $c=4,7 \text{ \AA}$ ; $\alpha=91,1^\circ$ , $\beta=93,1^\circ$ , $\gamma=78,1^\circ$
PDI-C5	$a=17 \text{ \AA}$ , $b=8,5 \text{ \AA}$ , $c=4,7 \text{ \AA}$ ; $\alpha=85,4^\circ$ , $\beta=102,1^\circ$ , $\gamma=95,4^\circ$
PDI-C6	$a=17,9 \text{ \AA}$ , $b=8,3 \text{ \AA}$ , $c=4,7 \text{ \AA}$ ; $\alpha=87,3^\circ$ , $\beta=71,6^\circ$ , $\gamma=61,8^\circ$
PDI-C7	$a=20,18 \text{ \AA}$ , $b=8,34 \text{ \AA}$ , $c=4,73 \text{ \AA}$ ; $\alpha=76,4^\circ$ , $\beta=97,0^\circ$ , $\gamma=90^\circ$
PDI-C8	$a=22,3 \text{ \AA}$ , $b=9,3 \text{ \AA}$ , $c=5,2 \text{ \AA}$ ; $\alpha=111,5^\circ$ , $\beta=104^\circ$ , $\gamma=93,3^\circ$
PDI-C10	$a=24,2 \text{ \AA}$ , $b=8,6 \text{ \AA}$ , $c=4,8 \text{ \AA}$ ; $\alpha=79^\circ$ , $\beta=106^\circ$ , $\gamma=101^\circ$

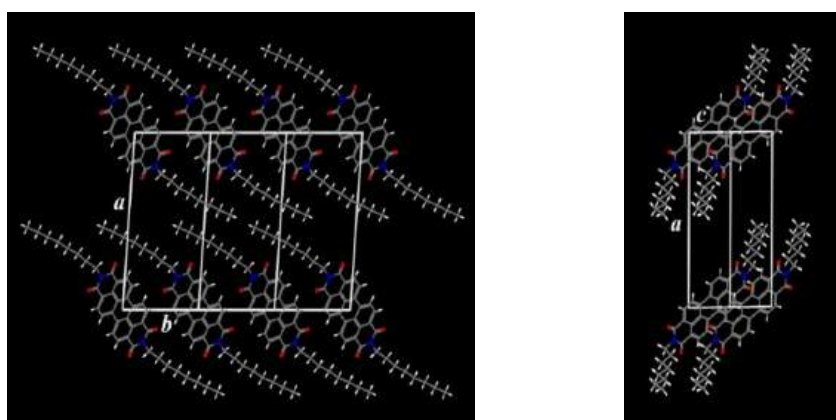


Рисунок А.2 – Проекция триклинной элементарной ячейки PDI-C8: ab- (слева) и ac- (справа)

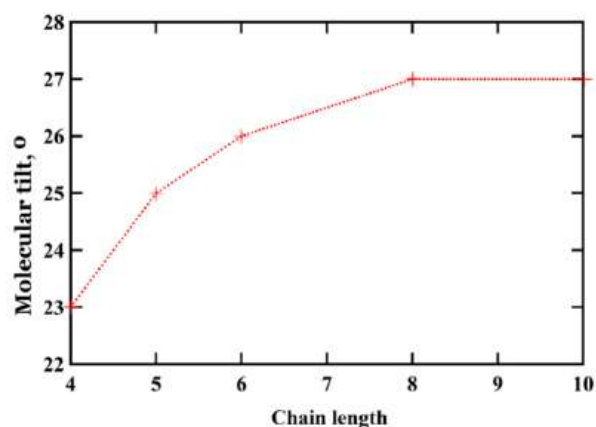


Рисунок А.3 – Угол наклона блока ПДИ относительно нормального направления, рассчитанный по рентгеновским данным для ПДИ с разной длиной алкильных заместителей

## Приложение Б

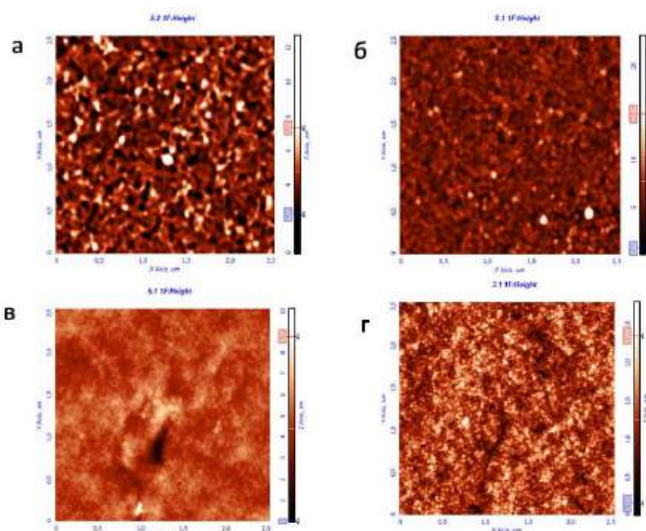


Рисунок Б.1 – Топографические изображения (АСМ) тонких пленок диэлектриков: тетраконтана (а), парафина (б), BCB (в) и поливинилового спирта (г), нанесенные на  $Al/AlO_x$

## Приложение В

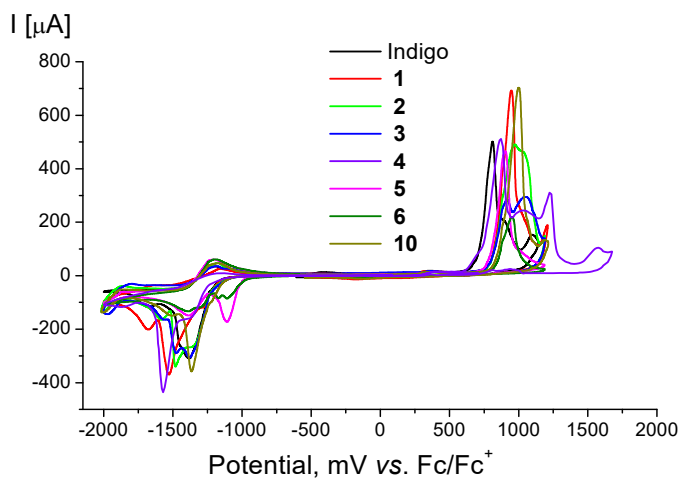


Рисунок В.1 – Циклические вольтамперограммы индигоидов 1-6 и 10

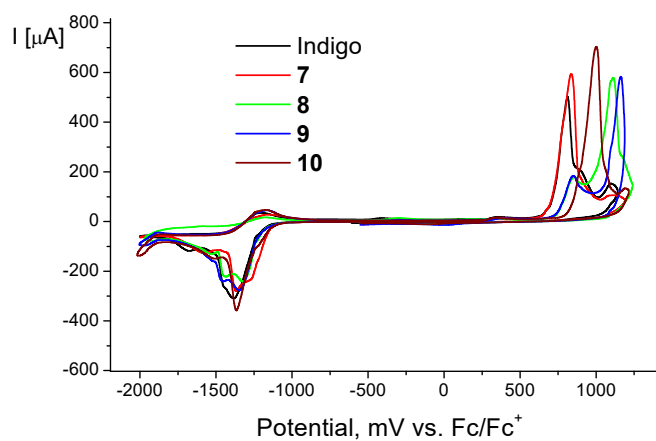


Рисунок В.2 – Циклические вольтамперограммы индигоидов 6-10

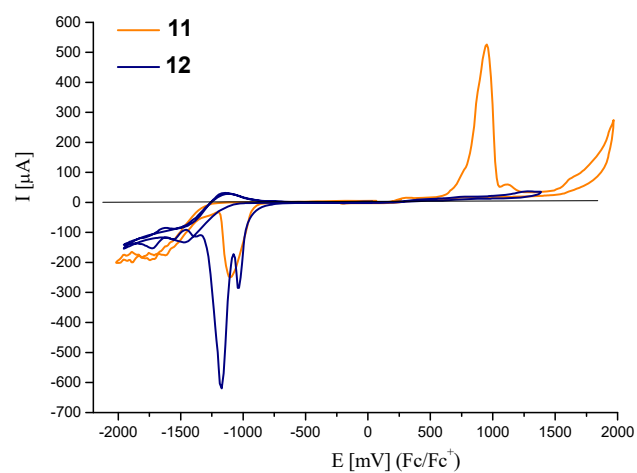


Рисунок В.3 – Циклические вольтамперограммы индигоидов 11,12

Таблица В.1 – Характеристики ОПТ, изготовленных с серебряными электродами истока и стока

Индигойд	Диэл.	$I_{on}/I_{off}$	$I_{on}/I_{off}$ (TC/BCB)	$\mu$ , $\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	$\mu_e(\text{TC})/\mu_e(\text{BCB})$
<b>1</b>	TC	$\sim 4 \cdot 10^3$	8,0	$3,8 \cdot 10^{-3}$	2,1
	BCB	$\sim 5 \cdot 10^2$		$1,8 \cdot 10^{-3}$	
<b>2</b>	TC	$\sim 3 \cdot 10^4$	150	$5,5 \cdot 10^{-3}$	21
	BCB	$\sim 2 \cdot 10^2$		$6,9 \cdot 10^{-4}$	
<b>3</b>	TC	$\sim 6 \cdot 10^4$	300	$7,4 \cdot 10^{-3}$	28,5
	BCB	$\sim 2 \cdot 10^2$		$2,6 \cdot 10^{-4}$	
<b>5</b>	TC	$\sim 1 \cdot 10^4$	-	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-
	BCB	-		-	
<b>6*</b>	TC	13	2	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,13
	BCB	6		$7,6 \cdot 10^{-6}$	
<b>7</b>	TC	125	-	$1,6 \cdot 10^{-4}$	-
	BCB	-		-	
<b>8</b>	TC	$\sim 3 \cdot 10^3$	16	$1,2 \cdot 10^{-3}$	24
	BCB	186		$5 \cdot 10^{-5}$	
<b>9</b>	TC	550	11	$3,4 \cdot 10^{-4}$	15,6
	BCB	50		$2,2 \cdot 10^{-5}$	
<b>10</b>	TC	$\sim 5 \cdot 10^4$	25	$3,6 \cdot 10^{-3}$	1,9
	BCB	$\sim 2 \cdot 10^3$		$1,9 \cdot 10^{-3}$	
<b>Индиго</b>	TC	$10^4$	100	$3,0 \cdot 10^{-3}$	16,7
	BCB	$1 \cdot 10^2$		$1,8 \cdot 10^{-4}$	

\* Параметры, рассчитанные для ОПТ, могут быть неточными из-за очень низких полупроводниковых характеристик 6,6'-дицианоиндиго

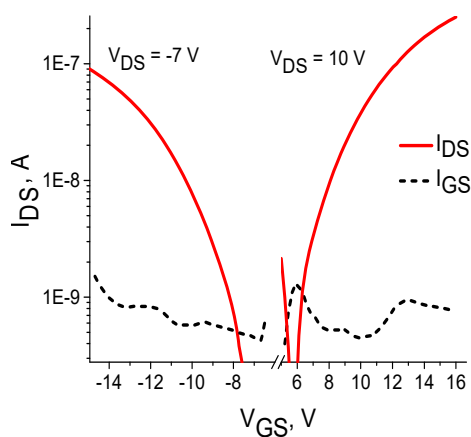


Рисунок В.4 – Проходные характеристики амбиполярного полупроводника дийодиндиго

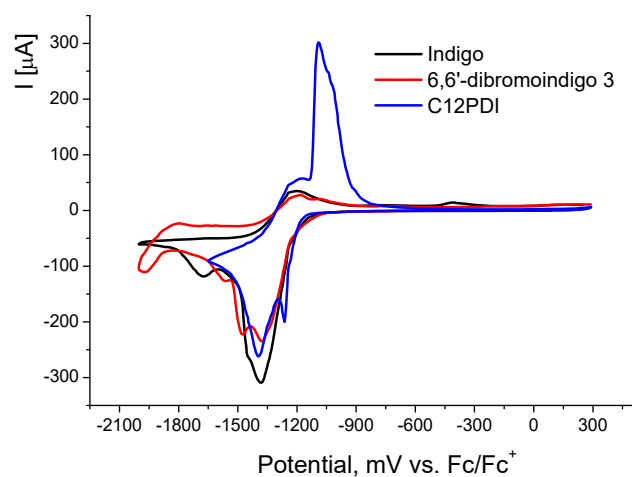


Рисунок В.5 – Циклические вольтамперограммы индиго, 6,6'-диброминдиго и C<sub>12</sub>PDI, полученные в одинаковых условиях

Таблица В.2 – Топографические изображения (АСМ) тонких пленок производных индиго, выращенных на TC и BCB

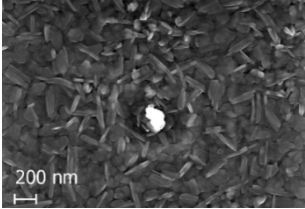
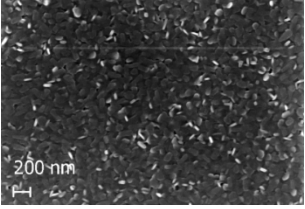
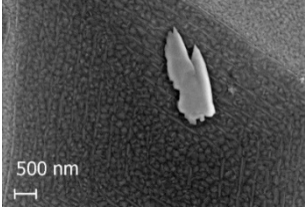
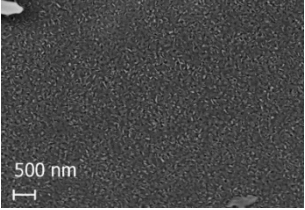
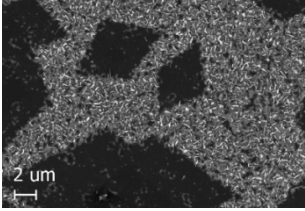
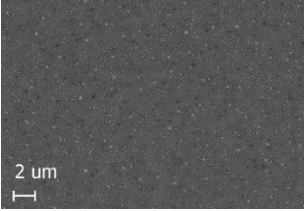
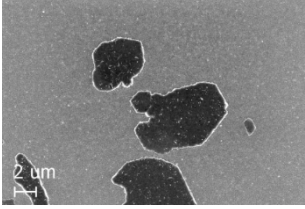
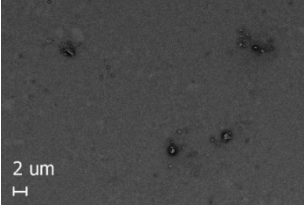
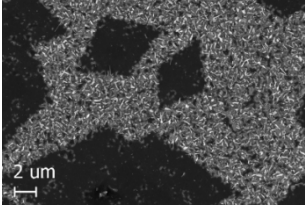
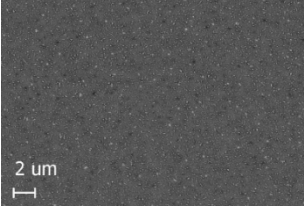
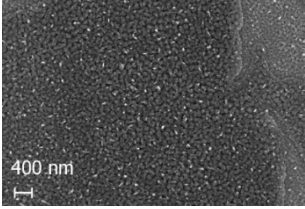
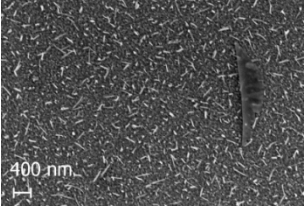
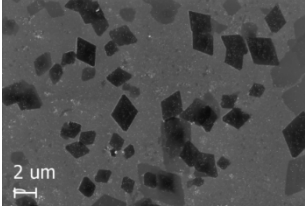
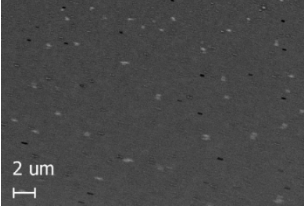
№	TC	BCB
1		
4		
5		
6		

N°	TC	BCB
7		
8		
9		
10		
12		

Таблица В.3 – Микрофотографии поверхности (СЭМ) тонких пленок производных индиго, выращенных на TC и BCB

N°	TC	BCB
1		



Nº	TC	BCB
2		
3		
5		
6		
7		
8		
9		



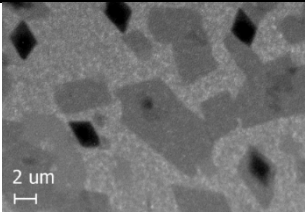
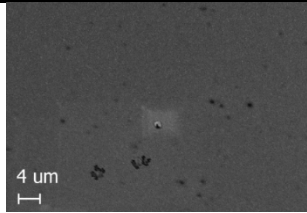


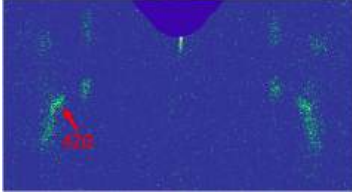

Nº	TC	BCB
10		

Таблица В.4 – Дифрактограммы GIWAXS тонких пленок 6,6'-диброминдиго и 6,6'-трифторметилиндиго на TC и BCB

Индигоид	TC	BCB
3		
5		

## Приложение Г

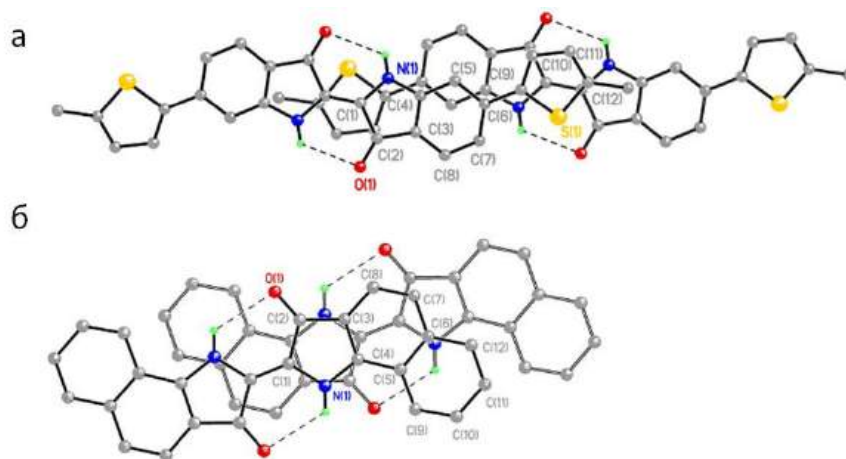


Рисунок Г.1 – Перекрывание молекул в стопках для **17** (а) и **18** (б) по данным рентгеноструктурного анализа

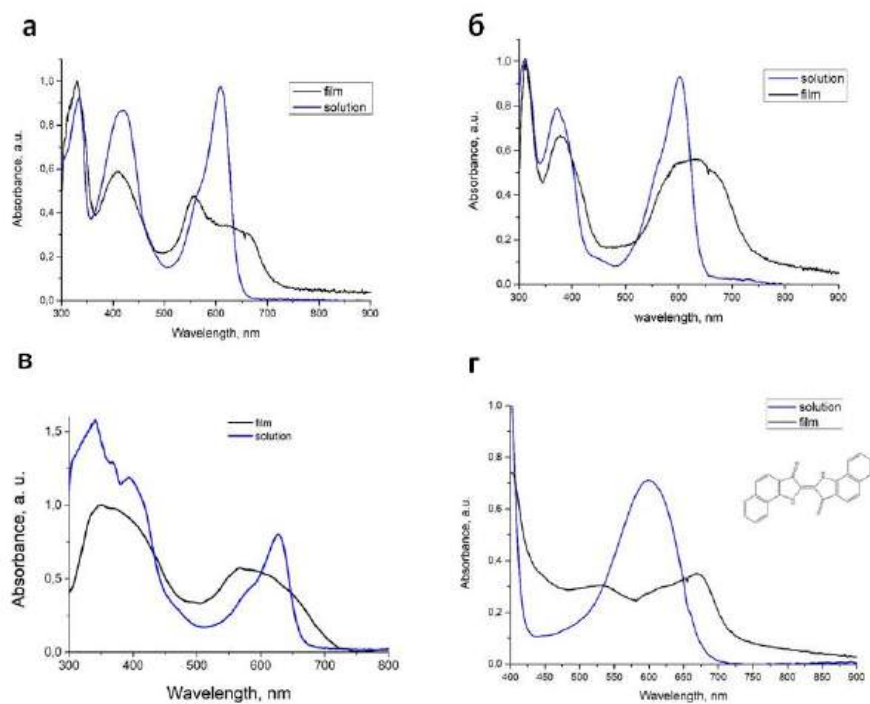


Рисунок Г.2 – Спектры поглощения соединений **13**( а), **14**( б), **16**( в), **18**(г) в растворе горячего 1,2-дихлорбензола и в тонких пленках

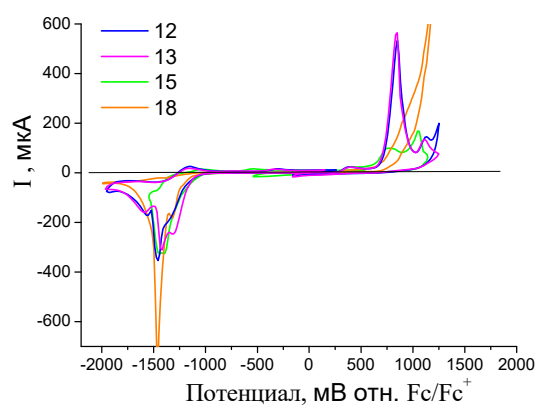


Рисунок Г.3 – Циклические вольтамперограммы тонких пленок соединений **12-18**

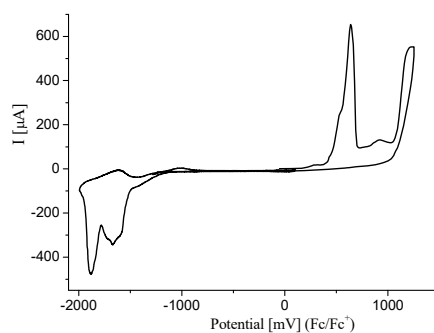


Рисунок Г.4 – Циклическая вольтамперограмма тонкой пленки **19**

Таблица Г.1 – Характеристики ОПТ, состоящих из различных полупроводниковых материалов и диэлектрических покрытий на стекле

Соединение	Тип носителей	Диэлектрик	Электроды	Пороговое напряжение $V_{TH}$ , В	$I_{ON}/I_{OFF}$	Подвижность $\mu_{sat}^a$ ( $\mu^{max}$ ), $cm^2V^{-1}s^{-1}$
19	n	BCB	Ag	-	-	-
	n	TC	Ag	6	$1,0 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^{-4} (9,6 \cdot 10^{-4})$
	p	TC		-3,5	$2,0 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^{-2} (2,2 \cdot 10^{-2})$
	n	$AlO_x$	Ag	-	-	-
	p	$AlO_x$		-1,3	$2,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^{-1} (1,8 \cdot 10^{-1})$
	n	TDPA	Ag	-	-	-
	p	TDPA		-2,2	$3,5 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^{-2} (1,7 \cdot 10^{-1})$
	n	шеллак <sup>б</sup>	Ag	-	-	-
	p	шеллак <sup>б</sup>		-1,6	$1,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-2} (1,6 \cdot 10^{-2})$
	n	TC	Au	10,4	7	$1,3 \cdot 10^{-4} (2,6 \cdot 10^{-4})$
	p	TC		-3,6	$1,0 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^{-2} (7,8 \cdot 10^{-2})$
Индиго	n	BCB	Ag	3,8	$3,0 \cdot 10^2$	$9,4 \cdot 10^{-5} (1,5 \cdot 10^{-4})$
	n	$AlO_x$	Au	7,8	$2,0 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^{-5} (2,4 \cdot 10^{-4})$
	p	$AlO_x$		-5,1	$2,0 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^{-4} (2,9 \cdot 10^{-4})$
	n	TC	Au	5,6	$5,5 \cdot 10^2$	$9,8 \cdot 10^{-4} (1,3 \cdot 10^{-3})$
	p	TC		-10,8	$2,0 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^{-3} (3,0 \cdot 10^{-4})$
	n	TDPA	Au	-	-	-
	p	TDPA		-	-	-
Пентацен	n	TC	Au	8,4	27	$1,7 \cdot 10^{-3} (1,8 \cdot 10^{-3})$
	p	TC		-0,7	$3,3 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-1} (2,2 \cdot 10^{-1})$
	n	$AlO_x$	Au	-	-	-
	p	$AlO_x$		1,2	$2,5 \cdot 10^4$	$9,2 \cdot 10^{-2} (1,4 \cdot 10^{-1})$
DNTT	n	TC	Au	-	-	-
	p	TC		-0,5	$1,8 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^{-1} (6,0 \cdot 10^{-1})$
$C_{60}$	n	BCB	Ag	-0,1	$2,5 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{-1} (3,9 \cdot 10^{-1})$
	n	TC	Ag	2,3	$1,0 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^{-2} (5,7 \cdot 10^{-2})$
	p	TC		-	-	-
	n	$AlO_x$	Ag	2,0	$5,0 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^{-2} (7,5 \cdot 10^{-2})$
	p	$AlO_x$		-	-	-

<sup>a</sup> Подвижность носителей заряда оценивалась в режиме насыщения по стандартному подходу.

<sup>б</sup> В этом случае оксид алюминия был выращен с использованием плазменной обработки.

Таблица Г.2 – Характеристики ОПТ на основе соединения **19** (серебряные электроды истока и стока)

Напряжение анодизации диэлектрика, В	Скорость осаждения <b>19</b> , Å/с	Температура отжига в течение 3 мин, °С	Пороговое напряжение $V_{TH}$ , В	$I_{on}/I_{off}$	Подвижность $\mu_{sat}$ , $cm^2V^{-1}s^{-1}$
25	0,2	-	-1,5	$1,3 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
		80-85	-2,1	$1,0 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^{-1}$
		155	-3,6	$5,7 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^{-2}$
		220	-	-	-
25	3	-	-3,2	$2,5 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
12	0,8	-	-2,8	$2,0 \cdot 10^4$	$9,6 \cdot 10^{-2}$
25			-3,7	$1,7 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
55			-9,2	$3,0 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
100			-8,0	$3,0 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^{-2}$

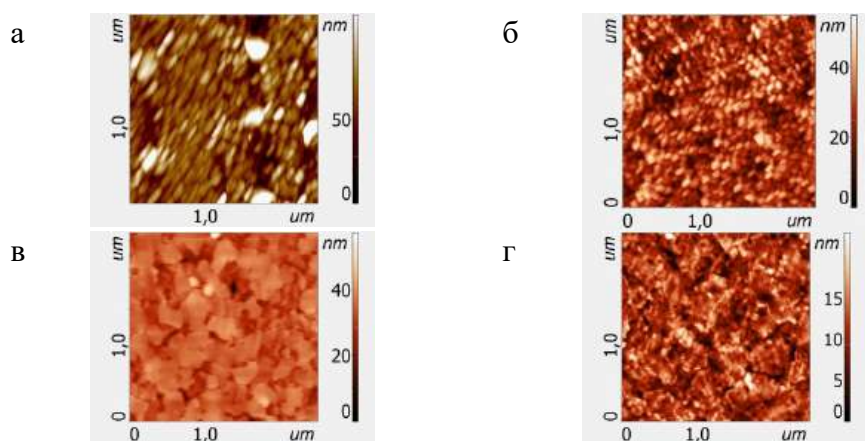


Рисунок Г.5 – Изображения тонких пленок соединения **19** (а, б) и индиго (в, г), выращенных на  $AlO_x$  (а, в) и TC (б, г) (по данным АСМ)

а

б

*Рисунок. Г.6 – Изменение подвижности носителей заряда и  $V_{Th}$  от времени нахождения на воздухе ОПТ на основе **19** (а) и пентацена (б)*

*Рисунок. Г.7 – Проходные характеристики ОПТ на основе **19**, записанные в инертной атмосфере бокса, через 3 дня и примерно 11 месяцев после воздействия воздуха ( $V_{DS} = -5B$ )*

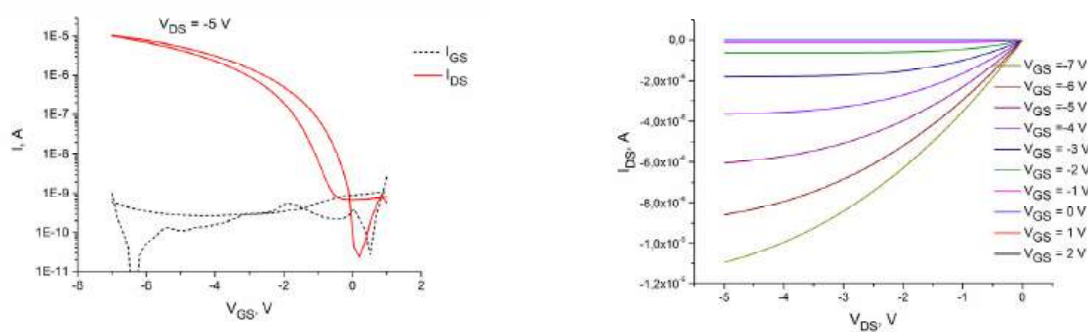
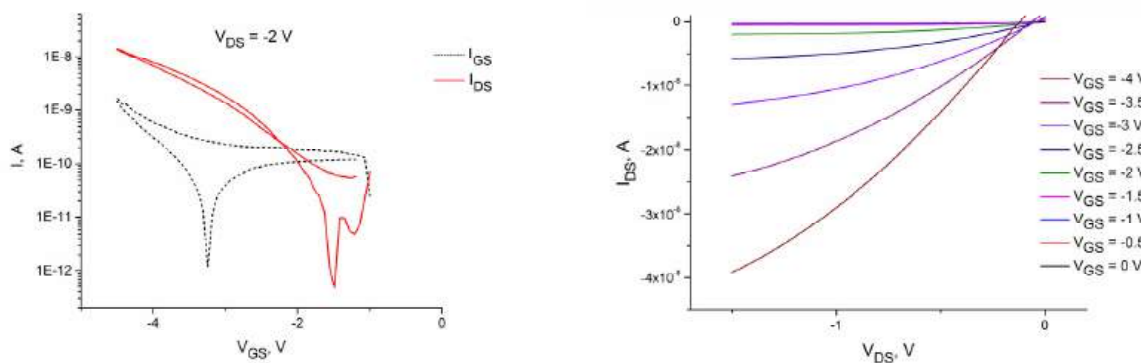


Рисунок. Г.8 – Проходные и выходные характеристики ОПТ на основе **19**, изготовленные на гибкой биоразлагаемой пластиковой подложке



Г.9 – Проходные и выходные характеристики ОПТ на основе **19**, изготовленные на глянцевой мелованной бумаге плотностью 250 г/м<sup>2</sup>