

На правах рукописи

Кузнецова Лидия Ильинична

РАЗРАБОТКА ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ
МАЛОТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ

1.4.4 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Научный руководитель: **Трошин Павел Анатольевич**

кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Агина Елена Валериевна**

доктор химических наук, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ведущий научный сотрудник

Сыроешкин Михаил Александрович

кандидат химических наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва

Защита состоится «15» ноября 2023 г. в 10⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета 24.1.108.01 на базе ФГБУН Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1, актовый зал корпуса общего назначения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук РАН: www.icp.ac.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

Джабиев Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В связи с быстрым ростом потребления электроники все весомее становятся экологические аспекты производства, поэтому 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. Важнейшее свойство многих органических материалов – биосовместимость, что позволяет создавать на их основе «электронную кожу», имплантаты, биосенсоры и новое поколение медицинских инструментов. На сегодняшний день большинство потенциальных биоразлагаемых/биосовместимых полупроводников представляют собой пигменты и красители, которые естественным образом получены из животных, растений и минералов. 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 электронную подвижность в ОПТ. 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. Несмотря на наличие отдельных публикаций по этой теме, в литературе нет 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, 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, два

соединения с ароматическими заместителями и два соединения с алкоксизаместителями. 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 π -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 изученных 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 максимальной подвижностью 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(трифторметилиндиго), 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 π -электронной системы, позволила разработать

принципиально новый материал, дибензо[*f*,*f'*]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. Найденны 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 π -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 напряжения транзисторов.

Разработанные ОПТ на основе дибензоиндиго продемонстрировали высокую подвижность носителей зарядов (r -типа, $0,34 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$), что соизмеримо с характеристиками лучших органических полупроводников r -типа: пентацена и динафототиенотиофена. 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 установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Фазовый состав и упорядочение молекул в тонких пленках изучены с использованием широкоугольного рентгеновского рассеяния в скользящем пучке (GIWAXS). Морфология оксидных и полупроводниковых пленок исследована методами атомной силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Оптические свойства материалов изучены с помощью электронной спектроскопии поглощения. Электрохимические свойства соединений изучены с использованием 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. Новая полиморфная форма индиго образуется 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 β молекул производных индиго приводит к резкому увеличению подвижности 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 π -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 РИНЦ, Scopus и Web of Science, и тезисы 7 докладов на конференциях.

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 выращивание образцов монокристаллов производных индиго был выполнен И. В. Климович (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Синтез производных перилендиимидов был выполнен А. В. Мумятовым (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Синтез отдельных соединений был выполнен А. В. Жиленковым (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 (МГУ им. М. В. Ломоносова) и д.х.н. К. А. Лысенко (МГУ им. М. В. Ломоносова). Электрохимические исследования соединений были осуществлены к.х.н. Д. В. Новиковым (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и к.х.н. Л. А. Фроловой (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Получение микрофотографий поверхности образцов и элементный анализ образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии были проведены к.ф.-м.н. Н. Н. Дремовой (АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Исследование поверхности диэлектриков с помощью кельвин-зондовой силовой микроскопии было проведено к.х.н. С. Ю. Лучкиным (Сколтех), методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Влияние алкильных заместителей в структуре производных перилендиимидов и условий термической обработки их тонких пленок на характеристики органических полевых транзисторов

Проведено систематическое исследование термических свойств дизамещенных перилендиимидов (ПДИ) с алкильными заместителями от C₄ до C₁₂ (Рис. 1б), их супрамолекулярного упорядочения в тонких пленках, а также влияния этих факторов на электрические характеристики ОПТ на основе этих материалов.

Электрические характеристики ПДИ были исследованы в ОПТ со стандартной геометрией, состоящей из алюминиевого затвора, покрытого оксидом алюминия AlO_x в качестве диэлектрика, пассивирующего покрытия на основе производного бензоциклобутена (BCB), слоя полупроводника и верхних электродов стока и истока, формирующих канал транзистора (Рис. 1а).

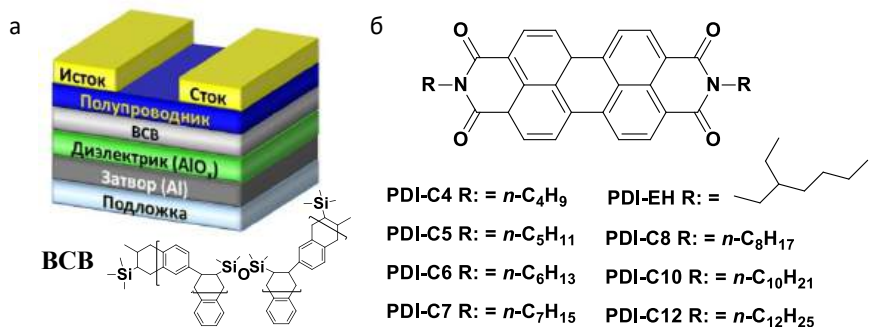


Рисунок 1 – Схема органического полевого транзистора (а); структурные формулы замещенных перилендиимидов (б)

Установлено, что как длина алкильных цепей, так и термическая обработка полупроводниковых пленок, оказывают значительное влияние на характеристики ОПТ (Рис. 2).

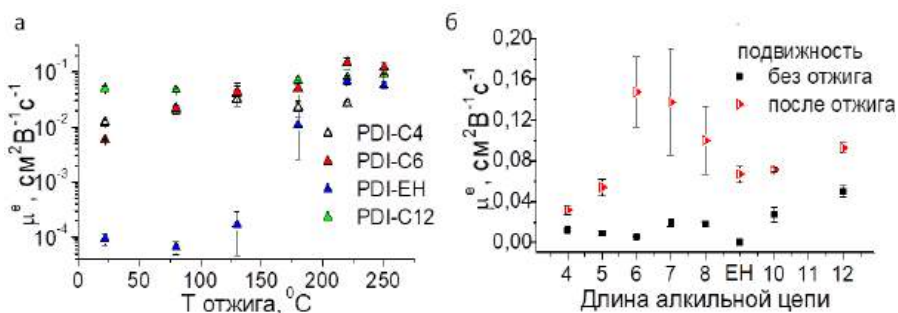


Рисунок 2 – Температурные зависимости подвижности носителей заряда в ОПТ для отдельных ПДИ (а); влияние термического отжига на электрические характеристики ПДИ с различными заместителями (б)

Термический отжиг пленок перилендиимидов с короткими ($\text{C}_4\text{--C}_5$) и длинными ($\text{C}_{10}\text{--C}_{12}$) алкильными заместителями позволяет улучшить подвижности носителей зарядов в 2-5 раз. Напротив, для перилендиимидов со средними по длине ($\text{C}_6\text{--C}_8$) и разветвленными 2-этилгексильными (EH) заместителями благодаря отжигу достигается более значительное увеличение подвижностей: 25 раз в случае PDI-C6 и более чем в 700 раз для PDI-EH.

Обнаружена корреляция между оптимальными температурами отжига пленок перилендиимидов и температурами фазовых переходов этих материалов, определенными по данным ДСК в режиме нагрева.

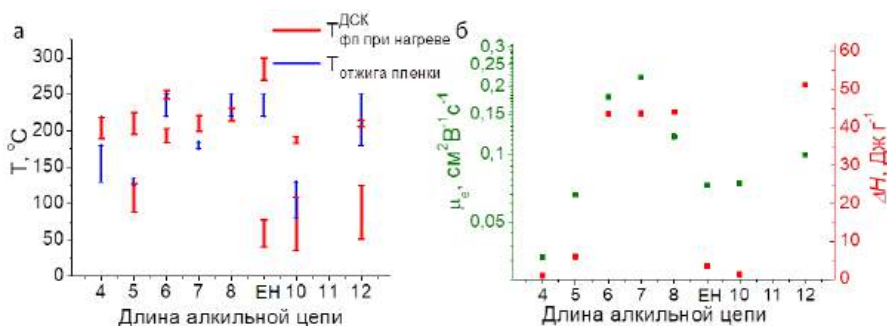


Рисунок 3 – Сравнение оптимальных температур отжига тонких пленок, обеспечивающих наилучшие характеристики ОПТ, с температурами фазовых переходов ПДИ (а); корреляция между наибольшими подвижностями носителей заряда в ОПТ на основе ПДИ и энтальпиями их фазовых переходов (б)

Видно, что оптимальные температуры отжига, благоприятствующие работе устройств, как правило, близки к температурам фазовых переходов: первых (единственных) (C_4 , C_5 , C_7 , C_8 и C_{10}) или вторых (C_6 и C_{12}) (Рис. 3а). Другим важным результатом стало обнаружение корреляции максимальной подвижности носителей зарядов в ОПТ на основе отожженных пленок ПДИ и энтальпий (ΔH) ближайших к температуре отжига фазовых переходов (Рис. 3б). Действительно, перилендиимиды с короткими (C_4 , C_5), длинными (C_{10}) и разветвленными (ЕН) алкильными цепями показали наименьшие значения ΔH и низкие подвижности носителей заряда. Напротив, для перилендиимидов с цепями средней длины (C_6 , C_7 и C_8) были выявлены самые большие энтальпии фазовых переходов и наиболее высокие подвижности в ОПТ.

Найденная корреляция между энтальпиями фазовых переходов полупроводниковых материалов и их электрическими характеристиками в ОПТ не удивительна. С одной стороны, значение ΔH 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. Поэтому большая энтальпия перехода соответствует более сильным межмолекулярным взаимодействиям, обеспечивающим наиболее высокую подвижность носителей зарядов.

Найденные корреляции позволяют с помощью простых ДСК измерений осуществлять высокопроизводительный скрининг полупроводниковых материалов и отбор наиболее перспективных структур (наибольшая энтальпия фазового перехода), а также выбор параметров термической обработки пленок (прогрев вблизи фазового перехода) для достижения наилучших электрических характеристик ОПТ.

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

Индиго проявляет свойства амбиполярного полупроводника только будучи нанесенным на алифатические углеводородные диэлектрики (тетраконтан, полиэтилен), однако причины столь сильного влияния диэлектрической подложки на характеристики ОПТ на основе индиго оставались неясны. В данной работе проведено систематическое исследование пленок индиго, нанесенных на разные по своей природе типы диэлектриков: парафин (смесь углеводородов нормального строения от $C_{18}H_{62}$ до $C_{40}H_{82}$), тетраконтан (ТС, $C_{40}H_{82}$), поливиниловый спирт (PVA) и трехмерный полимер замещенного бензоциклобутена ВСВ (Рис. 4).

ОПТ на основе систем парафин/индиго и тетраконтан/индиго показали хорошие электрические характеристики с подвижностями носителей зарядов до $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и соотношениями токов $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}} = 3 \cdot 10^4$. Устройства, изготовленные на других диэлектриках, показали неудовлетворительные характеристики ($\mu = 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}} = 3 \cdot 10^2$).

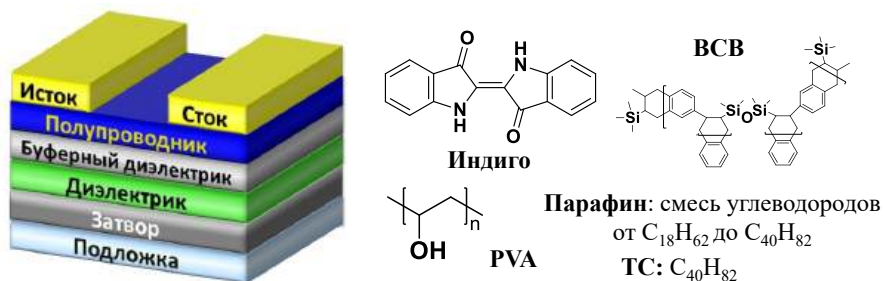


Рисунок 4 – Схема ОПТ, а также структурные формулы индиго и буферных диэлектриков

Данные GIWAXS (Рис. 5) показали, что в тонких пленках индиго формируется новая кристаллическая модификация на поверхности алифатических диэлектриков (парафин, тетраконтан).

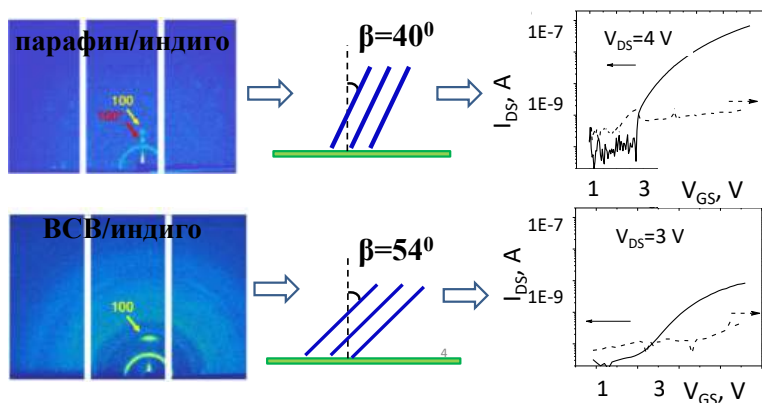


Рисунок 5 – Влияние полиморфизма тонких пленок индиго на характеристики ОПТ

Изменение параметров решетки индиго, по-видимому, связано с эпитаксиальным ростом кристалла полупроводника на плоскости (110) диэлектрика на межслойной границе. Новая модификация индиго характеризуется уменьшением угла наклона молекул по отношению к нормали с 54 до 40° , что и обуславливает улучшенные зарядово-транспортные свойства этих пленок. Более детально природа этого

эффекта рассмотрена в следующем разделе для серии различных производных индиго.

Влияние химической функционализации индиго на электрические характеристики ОПТ

В этой части работы были исследованы двенадцать производных индиго (Рис. 6) с целью выявления взаимосвязей между их молекулярным строением, кристаллической упаковкой, морфологией пленок, оптическими, электрохимическими и электрическими свойствами, а также эксплуатационной стабильностью транзисторов на их основе. Ядро молекулы индиго было модифицировано электроноакцепторными группами (атомы галогена, CN и CF₃) с целью понижения энергии НСМО этих молекул, что необходимо для стабильной работы ОПТ п-типа в условиях окружающей среды.

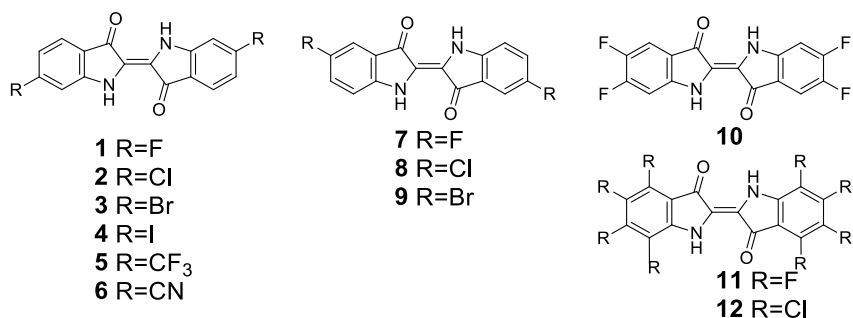


Рисунок 6 – Формулы исследованных производных индиго

Химическая функционализация индиго обеспечивает возможность управления электрическими характеристиками полевых транзисторов (Табл. 1, Рис. 7). Например, транзисторы на основе 6,6'-дизамещенных индигоидов **1–3** значительно превосходят по эффективности работы их 5,5'-дизамещенные аналоги **7–9**. Для 6,6'-дийодиндиго наблюдается амбиполярный характер проводимости с полностью сбалансированными подвижностями положительных и отрицательных носителей зарядов.

Таблица 1 – Уровни граничных орбиталей полупроводниковых соединений **1-11**, а также характеристики ОПТ на их основе

Соединение	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	Тип носителей	Диэлектрик	I_{ON}/I_{OFF}	μ , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	-5,88	-3,90	n	ТС	$5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-2}$
			p		$1 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^{-4}$
2	-5,88	-3,90	n	ТС	$2 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-2}$
			p		$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^{-3}$
3	-5,88	-3,90	n	ТС	$1 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^{-3}$
			p		$1 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-3}$
4	-5,82	-3,88	n	ТС	$9 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^{-3}$
			p		10	$4 \cdot 10^{-3}$
5	-5,85	-4,10	n	ТС	$8 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-3}$
			p		-	-
7	-5,77	-3,97	n	ТС	$4 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-4}$
			p		-	-
8	-5,83	-3,91	n	ТС	$2 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-3}$
			p		$5 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-4}$
9	-5,83	-3,90	n	ТС	50	$4 \cdot 10^{-5}$
			p		-	-
10	-5,92	-3,97	n	ТС	$3 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^{-3}$
			p		-	-
11	-5,85	-4,19	n	AlO_x	10	$3 \cdot 10^{-5}$
			p		-	-
индиго	-5,77	-3,90	n	ТС	$4 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-3}$
			p		$2 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-4}$

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_3 (соединение **5**) приводит к ухудшению дырочной проводимости вплоть до ее полного исчезновения. Напротив, подвижность электронов слабо зависит от химической природы заместителя в случае производных, содержащих два атома галогена, но она уменьшается при увеличении числа электроноакцепторных заместителей (атомов F). Полученные результаты наглядно иллюстрируют возможности использования химического дизайна в создании органических полупроводниковых материалов и ОПТ на их основе с желаемыми характеристиками.

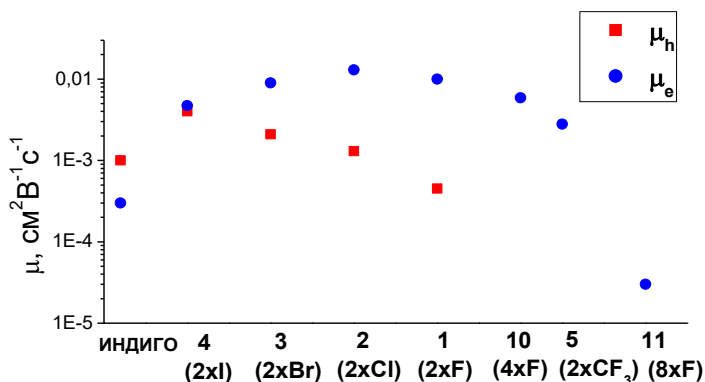


Рисунок 7 – Влияние заместителей в ядре индиго на электронные и дырочные подвижности в полевых транзисторах

Для целого ряда производных индиго **1, 4, 5, 7, 8, 10** получены монокристаллы и проведен рентгеноструктурный анализ. Метод GIWAXS позволил определить структурные параметры тонких пленок исследованных материалов: угол наклона β , расстояние между плоскостями молекул в стопках d_π и межмолекулярное расстояние d_m . Показано, что пять из семи структурно охарактеризованных индигоидов формируют новые полиморфы в тонких пленках (Табл. 2).

Наклон молекул может существенно влиять на латеральный транспорт носителей зарядов в полевых транзисторах (Рис. 8). Если угол наклона равен нулю ($\beta=0^\circ$), то молекулы полупроводника располагаются перпендикулярно подложке, а образуемые ими колончатые структуры лежат горизонтально, способствуя эффективному транспорту носителей зарядов в канале полевого

транзистора. Если угол наклона $\beta=90^\circ$, то 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 из-за барьера, величина которого растет с увеличением объема присоединенных к сопряженному остоу молекулы заместителей.

Таблица 2 – Геометрические параметры кристаллических модификаций индигоидов **1-10**, наблюдаемых в монокристаллах (объемная фаза) и в тонких пленках (поверхностная фаза)

Соединение	Объемная фаза			Поверхностная фаза		
	$\beta, ^\circ$	$d_m, \text{\AA}$	$d_\pi, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$	$d_m, \text{\AA}$	$d_\pi, \text{\AA}$
1	56	6,06	3,40	5	3,61	3,58
2	4	3,40	3,36	0	3,60	3,57
3	40	4,01	3,34	67	3,66	3,37
4	-	-	3,40	-	-	-
5	30	3,69; 6,76	3,42; 3,92	Идентична объемной фазе		
6	-	-	-	90	-	3,40
7	57	6,03	3,37	Идентична объемной фазе		
8	29	4,32	3,34	59	4,22	3,6
9	56	4,3	3,57	Идентична объемной фазе		
10	42	4,39	3,30	36	4,43	3,58
индиго	54	5,77	3,40	40	4,46	3,43

Как видно из Рис. 8, подвижность электронов быстро падает с увеличением угла наклона молекул. Таким образом, структуры индигоидов **1** ($\beta=5^\circ$) и **2** ($\beta=0^\circ$) в тонких пленках являются оптимальными для латерального транспорта носителей зарядов в канале полевых транзисторов. 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.

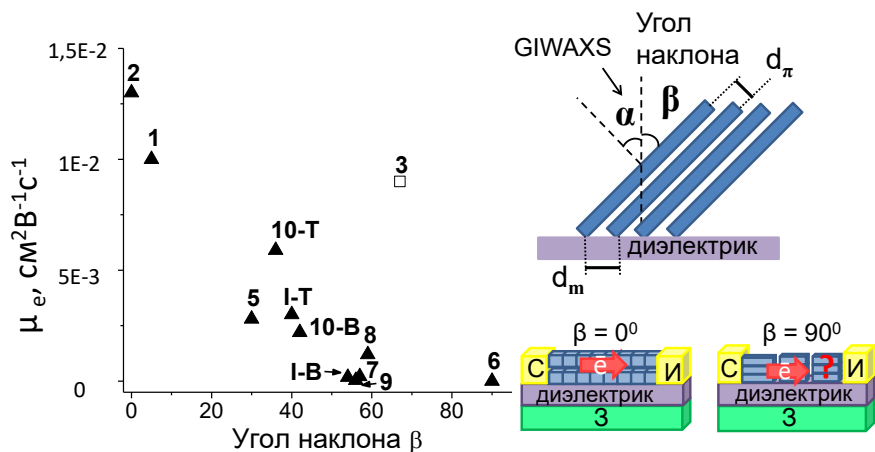


Рисунок 8 – Корреляция между подвижностями носителей зарядов и углом наклона молекул производных индиго в тонких пленках (слева); геометрический смысл параметров d_m , d_π и β , а также предельные случаи расположения молекул в пленках с $\beta=0^\circ$ и $\beta=90^\circ$ (справа)

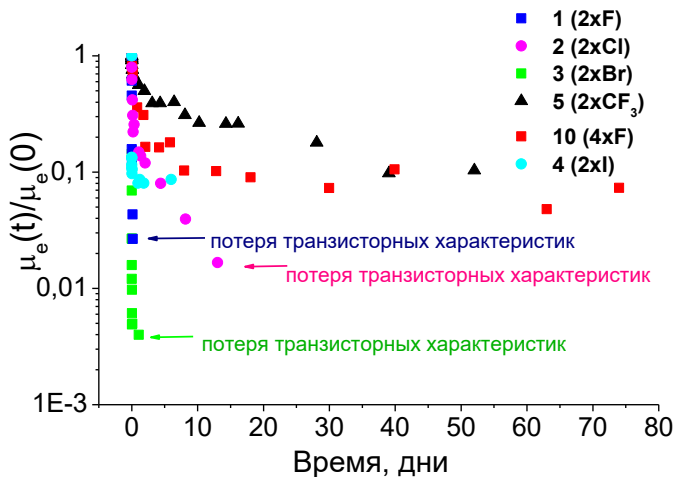


Рисунок 9 – Стабильность на воздухе органических полевых транзисторов n-типа на основе различных производных индиго

Наибольшую стабильность работы на воздухе продемонстрировали ОПТ на основе индигоидов **5** и **10** (Рис. 9).

Введение сильных электроноакцепторных заместителей приводит к снижению энергий НСМО до -4,1 и -3,97 эВ, соответственно, что значительно ниже, чем для незамещенного индиго (-3,90 эВ, Табл. 1).

Разработка функциональных производных индиго с расширенной π -электронной системой

Известно, что расширение сопряженной π -системы полупроводника является эффективным подходом к увеличению подвижностей носителей заряда. В работе исследовано влияние функционализации молекулы индиго двумя ароматическими заместителями в положениях 6 и 6' (**13-17**), а также бензольными фрагментами, аннелированными в разных положениях к индигоидному ядру (**18** и **19**) (Рис. 10). Дитиенилиндиго **13** ($\mu_h = 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$) и дибензо[f,f']индиго **19** ($\mu_h = 0,34 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$) продемонстрировали транспорт р-типа в ОПТ. Соединения **14**, **17** и **18** показывают низкие подвижности носителей заряда (от $9 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$), а соединения **15** и **16** вовсе не демонстрируют полупроводниковых свойств.

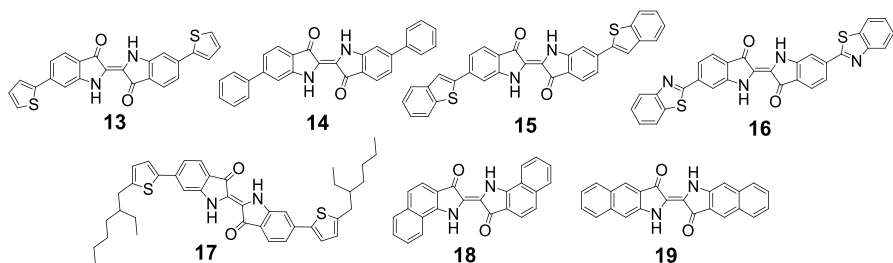


Рисунок 10 – Структурные формулы производных индиго с расширенной π -электронной системой

Нужно подчеркнуть, что подвижность носителей зарядов дибензоиндиго **19** по сравнению с незамещенным индиго выше на три порядка, что является следствием замены бензольных фрагментов на расширенные нафталиновые. Более того, ОПТ на основе **19** близки по своим характеристикам к устройствам на основе классических полупроводников р- и n-типа (пентацена, динафототиенотиофена DNTT,

фуллерена C₆₀), изготовленным в той же конфигурации и в тех же условиях (Табл. 3).

Таблица 3 – Характеристики полевых транзисторов на основе дибензо[f,f']индиго, индиго и классических органических полупроводников

Соединение	Подложка	Диэлектрик	Тип заряда	V _{TH} , В	I _{ON} /I _{OFF}	μ, см ² В ⁻¹ с ⁻¹
19 (DBI)	Стекло	AlO _x	р	-2,8	10 ⁴	2·10 ⁻¹
	Стекло*	AlO _x	р	-3,4	10 ⁴	3·10 ^{-1*}
	ПЭТ**	AlO _x	р	-1,2	10 ⁴	2·10 ⁻¹
	Стекло	ТС	п	-7,7	10 ²	3·10 ⁻⁴
			р	-3,6	10 ⁴	8·10 ⁻²
	Стекло	TDPA***	р	-3,0	10 ⁴	1·10 ⁻¹
Индиго	Стекло	AlO _x	р	-5,1	10 ²	3·10 ⁻⁴
		ТС	р	-10,8	10 ²	4·10 ⁻⁴
		TDPA	р	-	-	-
Пентацен	Стекло	AlO _x	р	1,2	10 ⁴	1·10 ⁻¹
DNTT	Стекло	AlO _x	р	-3,3	10 ⁵	6·10 ⁻¹
C ₆₀	Стекло	AlO _x	п	2,0	5·10 ³	8·10 ⁻²

*тонкие пленки **19** были отожжены при 100 °С в течении 30 секунд

** ПЭТ – полиэтилентерефталат

*** TDPA – самоорганизующийся монослой тетрадецилфосфоновой кислоты

Разработка неинкапсулированных ОПТ, способных стабильно работать на воздухе — одна из важнейших задач органической электроники. ОПТ р-типа на основе дибензо[f,f']индиго и пентацена не деградировали в течение более чем четырех месяцев их хранения и измерения на воздухе (в темноте, 25–27 °С, отн. влажность 30–35%) Однако при воздействии обычного лабораторного люминесцентного освещения транзисторы на основе пентацена быстро деградировали, тогда как характеристики устройств на основе дибензоиндиго **19** практически не изменились в течение почти семи месяцев одновременного воздействия света и воздуха (Рис. 11б).

Таким образом, дибензо[*f,f'*]индиго, обеспечивающий высокую эффективность и стабильную работу транзисторов на воздухе, может конкурировать с лучшими известными органическими полупроводниками *p*-типа.

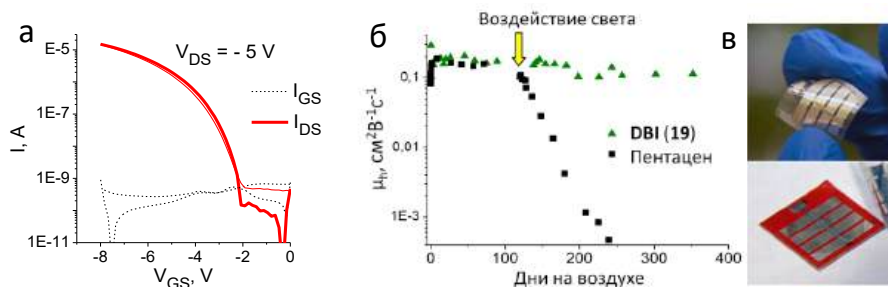


Рисунок 11 – Проходные характеристики ОПТ на основе дибензо[*f,f'*]индиго **19** (а); устойчивость ОПТ с каналом *p*-типа на основе **19** и пентацена к воздействию окружающей среды (б); фотографии устройств, изготовленных на пластике (ПЭТ) и бумаге (в)

Кроме того, в работе подтверждена высокая биосовместимость дибензо[*f,f'*]индиго: пленки этого материала не оказывают никакого повреждающего действия на эмбриональные клетки почки человека и, наоборот, демонстрируют слабый антиоксидантный эффект. Низкая токсичность дибензо[*f,f'*]индиго открывает широкие возможности для его использования в создании биосовместимой и биоразлагаемой электроники.

Шагом в этом направлении стало изготовление ОПТ на основе **19** на бумаге и биоразлагаемом пластике (Рис. 11в, Табл. 3): транзисторы показали сопоставимые характеристики с устройствами, изготовленными на жестких стеклянных подложках.

Кроме того, был изготовлен газовый сенсор на основе дибензо[*f,f'*]индиго и рецепторного слоя трис(пентафторфенил)борана, который показал выраженную чувствительность по отношению к аммиаку в низких концентрациях (100 ppm) (Рис. 12). Отметим, что присутствие трис(пентафторфенил)борана в качестве рецепторного компонента лишь немного увеличивает абсолютную величину отклика устройства на появление в газовой среде аналита.

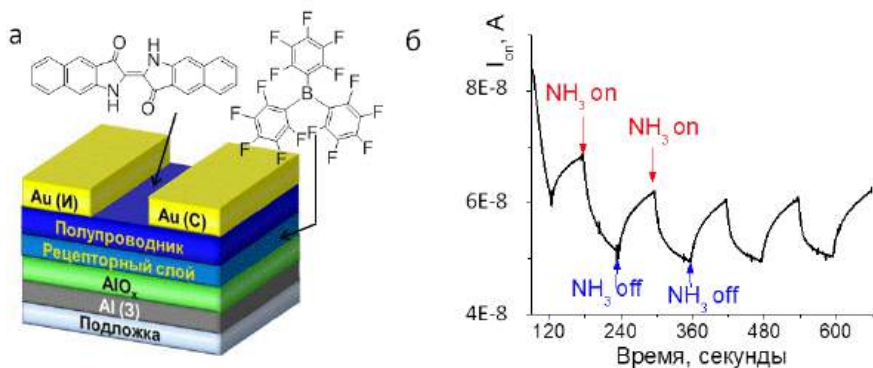


Рисунок 12 – Схема газового сенсора с полупроводниковым слоем на основе дибензо[*f*,*f'*]индиго и трис(пентафторфенил)бораном в качестве рецепторного компонента (а) и отклик устройства на серию коротких продувок NH₃ (б)

Таким образом, дибензо[*f*,*f'*]индиго имеет значительные перспективы использования не только в обычной органической электронике, но и в мультифункциональных устройствах, в том числе хемосенсорах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы:

1. Показано, что адсорбирующиеся из электролита примеси в пленках диэлектрика 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 19 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 (F , 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 π -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']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, динафтотиениофена и фуллерена 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 РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

2. **Kuznetsova, L.I.** Disubstituted perylene diimides in organic field-effect transistors: Effect of the alkyl side chains and thermal annealing on the device performance / L.I. Kuznetsova, A.A. Piryazev, D.V. Anokhin, A.V. Mumyatov, D.K. Susarova, D.A. Ivanov, P.A. Troshin // *Org. Electron.* – 2018. – V. 58. – P. 257-262.

3. **Leshanskaya, L.I. (Kuznetsova, L.I.)** Towards understanding the origin of the hysteresis effects and threshold voltage shift in organic field-effect transistors based on the electrochemically grown AlO_x dielectric / L.I. Leshanskaya (L.I. Kuznetsova), N.N. Dremova, S.Yu. Luchkin, I.S. Zhidkov,

S.O. Cholakh, E.Z. Kurmaev, K.J. Stevenson, P.A. Troshin // *Thin Solid Films*. – 2018. – V. 649. – P. 7-11.

4. **Leshanskaya, L.I. (Kuznetsova, L.I.)**, Dibenzoindigo: A Nature-Inspired Biocompatible Semiconductor Material for Sustainable Organic Electronics / L.I. Leshanskaya (L. I. Kuznetsova), I.V. Klimovich, D.D. Dashitsyrenova, L.A. Frolova, E.S. Ershova, V.A. Sergeeva, V.Yu. Tabakov, S.V. Kostyuk, K.A. Lyssenko, P.A. Troshin // *Adv. Opt. Mater.* – 2017. – P. 1601033.

5. Klimovich, I.V. Design of indigo derivatives as environment-friendly organic semiconductors for sustainable organic electronics / I.V. Klimovich, **L.I. Leshanskaya (L.I. Kuznetsova)**, S.I. Troyanov, D.V. Anokhin, D.V. Novikov, A.A. Piryazev, D.A. Ivanov, N.N. Dremova, P.A. Troshin // *J. Mater. Chem. C*. – 2014. – V. 2. – P. 7621-7631.

6. Anokhin, D.V. 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 / D.V. Anokhin, **L.I. Leshanskaya (L.I. Kuznetsova)**, A.A. Piryazev, D.K. Susarova, N.N. Dremova, E.V. Shcheglov, D.A. Ivanov, V.F. Razumov, P.A. Troshin // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 7639-7641.

7. Mummyatov, A.V. Organic Field-effect Transistors based on Disubstituted Perylene Diimides: Effect of Alkyl Chains on the Device Performance / A.V. Mummyatov, **L.I. Leshanskaya (L.I. Kuznetsova)**, D.V. Anokhin, N.N. Dremova, P.A. Troshin // *Mendeleev Commun.* – 2014. – V. 24. – P. 306-307.