

АТТ

**Труль Аскольд Альбертович**

**Тиофенсодержащие полупроводниковые олигомеры и полимеры как  
перспективные материалы для детектирования токсичных газов с помощью  
органических полевых транзисторов**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва

2020 год

Работа выполнена в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
(ИСПМ РАН)

**Научный руководитель:** Доктор химических наук  
**Агина Елена Валериевна**

**Научный консультант:** Доктор химических наук, член-корр. РАН  
**Пономаренко Сергей Анатольевич**

**Официальные оппоненты:** **Карпачева Галина Петровна**  
Доктор химических наук, заведующая лабораторией химии полисопряженных систем, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва  
**Трахтенберг Леонид Израйлевич**  
Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории функциональных нанокompозитов, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

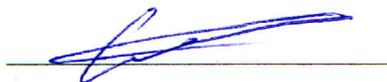
**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Элементоорганических Соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г. на заседании диссертационного совета Д 002.085.01 в ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института: <https://ispm.ru/diss-council.html>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Кандидат химических наук  
Солодухин А.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ<sup>1</sup>

**Актуальность проблемы.** Согласно статистике Web of Science, в последние 10 лет каждый год публикуется более 1000 статей, посвященных органическим полевым транзисторам (ОПТ) – устройствам на основе органических полупроводников, как правило, олигомеров или полимеров. По сравнению с традиционными неорганическими полевыми транзисторами ОПТ обладают рядом преимуществ, обусловленных широким выбором материалов для их создания, низкой стоимостью за счет использования недорогих и масштабируемых технологий изготовления, возможностью получать гибкие и прозрачные устройства. В то же время химическое, оптическое или механическое воздействие на ОПТ, особенно монослойные, часто приводит к значительному изменению их электрических свойств, что обычно рассматривают как принципиальный недостаток устройств органической электроники. С другой стороны, высокая чувствительность к внешним воздействиям позволяет применять ОПТ в качестве газовых сенсоров, фотодетекторов, датчиков давления. В частности, была продемонстрирована возможность использования монослойных ОПТ в качестве сверхчувствительного (до 50 млрд.<sup>-1</sup> долей) газового сенсора на оксид азота (II) (Andringa, A.-M. et al., Org Electron 2010, 11 (5), 895-898). Следует отметить, что проблема определения сверхмалых концентраций многих низкомолекулярных газов актуальна не только с научной, но и с практической точки зрения, в частности, для выявления маркеров ряда опасных легочных заболеваний, порчи мясных и морепродуктов на ранних стадиях, контроля качества воздуха в жилых зонах и т.д.

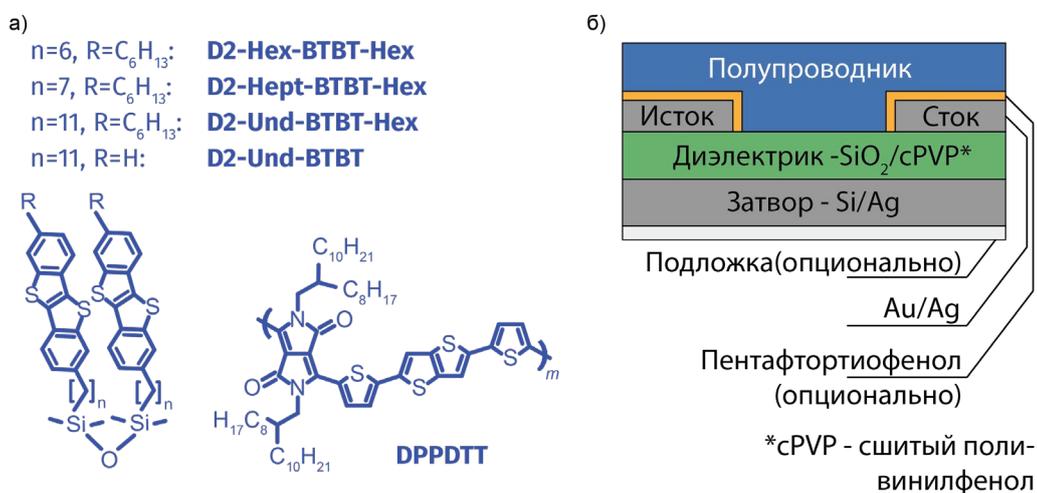
**Степень разработанности темы.** К моменту постановки данной работы в ИСПМ РАН был разработан подход к изготовлению монослойных органических полевых транзисторов (ЛБ ОПТ) на основе силоксановых производных олиготиофенов при помощи ленгмюровских методов и определено влияние химического строения полупроводникового ядра на электрические свойства таких ОПТ. Совершенно неизученным оставался вопрос возможности использования монослойных ЛБ ОПТ в качестве газовых сенсоров. На текущий момент в мире опубликовано достаточно большое количество исследований, посвященных газовым сенсорам на основе ОПТ, однако пока отсутствуют решения характерных для подобных устройств проблем, таких как ограниченная селективность и сильная деградация электрических свойств в условиях ненулевой влажности. Практически неизученными остаются механизмы взаимодействия ОПТ с токсичными газами, а также влияние химической структуры органического полупроводника и способа формирования полупроводникового слоя на электрические и сенсорные свойства ОПТ,

---

<sup>1</sup> СПИСОК ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ: ВТВТ- [1]бензотиено[3,2-В][1]бензотиофен, ОПТ - органический полевой транзистор, ЛБ - Ленгмюра-Блоджетт, ЛШ - Ленгмюра-Шеффера, МВП – метод вращающейся подложки, СМОПТ – самоорганизующийся монослойный ОПТ, АСМ – атомно-силовая микроскопия, ПОМ – поляризационная оптическая микроскопия.

что затрудняет дальнейшее развитие области в целом. Таким образом, поиск закономерностей между строением полупроводника, методом формирования полупроводникового слоя и электрическими характеристиками ОПТ в обычной атмосфере, а также в присутствии малого количества токсичных газов является актуальной проблемой, позволившей сформулировать цель и задачи данной работы.

**Цель работы и выбор объектов исследования.** Целью работы являлось установление влияния химической структуры и методов формирования тонких пленок тиофен-содержащих полупроводниковых олигомеров и полимеров на электрические свойства ОПТ на их основе, а также исследование сенсорных свойств таких ОПТ в присутствии сверхнизких концентраций токсичных газов. В качестве объектов исследования был выбран ряд органических полупроводников, химическое строение которых представлено на **Рисунке 1а**.



**Рисунок 1** – Объекты исследования: химическое строение органических полупроводников (а) и общая схема ОПТ на их основе (б).

Для достижения цели работы необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить влияние алифатических фрагментов в составе силоксановых производных бензотиенобензотиофена (ВТВТ), а также методов и условий изготовления монослойных ОПТ на их основе на структуру и морфологию полупроводникового слоя, его электрические характеристики, их стабильность и воспроизводимость. Выбор ВТВТ-содержащего полупроводникового ядра обусловлен его высокими электрическими характеристиками, хорошей растворимостью, термической и термо-окислительной стабильностью, потенциально обеспечивающими простоту изготовления и последующий длительный срок службы устройств на основе ВТВТ-содержащих материалов;
2. Установить влияние малых концентраций токсичных газов (аммиака, сероводорода и диоксида азота) в составе атмосферного воздуха, в т.ч. в присутствии паров воды на электрические свойства монослойных ОПТ, разработать алгоритм измерения сенсорных свойств, обеспечивающий высокую скорость и воспроизводимость отклика, чувствительность и

селективность сенсора к выбранным газам. Для решения данной задачи ключевую роль играет архитектура ОПТ с нижним затвором и нижними контактами (**Рисунок 1б**), обеспечивающая возможность прямого взаимодействия определяемого газа и токонесущего слоя.

3. Выявить особенности сенсорных свойств печатных полимерных ОПТ, определить механизмы взаимодействия полимерных и олигомерных полупроводниковых слоев с низкомолекулярными токсичными газами. Выбор коммерчески доступного тиофен-содержащего полимера в качестве полупроводникового материала обусловлен его хорошей печатаемостью и высокими электрическими характеристиками ОПТ на его основе.

**Научная новизна.** 1) Впервые установлено влияние алифатических фрагментов в составе силоксановых димеров ВТВТ, а также методов и условий формирования их тонких полупроводниковых слоев на структуру, морфологию и электрические характеристики таких слоев в составе ОПТ; 2) Впервые установлено влияние (сверх)малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота в составе атмосферного воздуха на ключевые электрические характеристики монослойных и печатных полимерных ОПТ; 3) Разработан алгоритм измерения электрического отклика ОПТ, позволяющий различить токсичный газ и определить его концентрацию с помощью одного устройства. 4) Предложен механизм взаимодействия олигомерных и полимерных полупроводниковых слоев в составе ОПТ с определяемыми газами.

**Практическая значимость работы.** На основе тиофен-содержащих полупроводниковых олигомеров и полимеров созданы высокочувствительные газовые сенсоры для многоразового использования, позволяющие различать аммиак, сероводород и диоксид азота, а также определять их сверхмалые (от  $10 \text{ млрд}^{-1}$  до  $10 \text{ млн.}^{-1}$  долей) концентрации в составе атмосферного, в т.ч. влажного воздуха. Разработан и создан портативный газоанализатор, позволяющий измерять сенсорный отклик ОПТ с точностью не хуже лабораторного источника-измерителя.

**Методология и методы исследования.** Методология работы заключалась в установлении систематической взаимосвязи между молекулярным строением и методами формирования тонких слоев тиофен-содержащих олигомерных и полимерных полупроводников и физико-химическими свойствами таких слоев, а именно их морфологией, структурой, электрическими и газочувствительными свойствами. Полупроводниковые слои наносили методами Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), Ленгмюра-Шеффера (ЛШ), вращающейся подложки (МВП) и струйной печати. Морфологию и структуру слоев, а также их толщину и степень заполнения подложки определяли экспериментально методами атомно-силовой (АСМ) и поляризационно-оптической (ПОМ) микроскопии, микроскопии Брюстера, рентгеновского отражения и рентгеновской дифракции при скользящем угле падения. Электрические и сенсорные свойства слоев измеряли в составе ОПТ с нижним затвором и нижними золотыми/серебряными контактами на кремнии/полимерной подложке. Смеси воздуха с заданным содержанием целевых газов получали термо-

диффузионным методом, разбавляя в нужное количество раз поток газа от источников микропотока в генераторе газовых смесей, который является поверочным эталоном первого разряда.

**Положения, выносимые на защиту.** 1) Присутствие концевой алифатической группы в составе силоксанового димера является критическим для формирования полупроводниковых слоев, тогда как как длина алифатического спейсера, соединяющего сопряженное ядро и силоксановый фрагмент, только незначительно влияет на электрические свойства слоя. 2) Присутствие аммиака, сероводорода и диоксида азота в воздушной атмосфере в малых концентрациях (от  $10 \text{ млрд}^{-1}$  до  $10 \text{ млн}^{-1}$  долей) значительно и пропорционально концентрации влияет на электрические характеристики печатных и монослойных ОПТ, позволяя применять такие ОПТ в качестве газовых сенсоров. 3) Одновременный анализ изменения ключевых параметров монослойных ОПТ, таких как пороговое напряжение и подвижность носителей заряда, позволяет различить аммиак, сероводород и диоксид азота, а также определить их содержание в воздухе с влажностью до 60%. 4) Механизм взаимодействия полупроводникового слоя с определяемым газом в полимерных и монослойных ОПТ обусловлен изменением количества носителей заряда или междоменного электрического сопротивления вследствие физисорбции газа на поверхность полупроводника или по доменным границам в слое. Для полимерных устройств наблюдается увеличение времени отклика, что связано с медленной диффузией газа через относительно толстый полимерный/диэлектрический слой.

**Личный вклад соискателя.** Автор принимал непосредственное участие во всех этапах работы - от постановки задачи, составления планов и выполнения эксперимента до обработки, обсуждения и оформления результатов. Автор лично выполнил работы по нанесению полупроводниковых слоев, исследованию их морфологии, измерению электрических и сенсорных свойств ОПТ, что, в том числе, потребовало разработки и сборки измерительного стенда для экспериментов в воздушной атмосфере с фиксированной влажностью, содержащей (сверх)малые заранее заданные концентрации токсичных газов. Автор благодарит О.В. Борщева и М.С. Полинскую (ИСПМ РАН) за предоставленные для исследований силоксановые димеры ВТВТ, В.П. Чекусову (ИСПМ РАН) за изготовление ЛБ и ЛШ ОПТ для измерений, С.Н. Чвалуна, М.А. Щербину и А.В. Бакирова (ИСПМ РАН), предоставивших и проанализировавших рентгеноструктурные данные для монослоев указанных материалов, М.Ю. Яблокова (ИСПМ РАН) за изготовление ячейки для электрических испытаний ОПТ в контролируемой атмосфере, А.А. Васильева (НИЦ «Курчатовский институт») за консультации при разработке и изготовлении газового стенда, А.А. Пермякова (ИСПМ РАН) за помощь в сборке опытного образца газоанализатора, С.А. Запуниди (ЦИФ МГУ) за помощь при проектировании портативного газоанализатора, а также сотрудников Университета Кемница М. Поломошнова, S. Karadia, K. Mitra за изготовление печатных полимерных ОПТ.

**Степень достоверности результатов исследования.** Достоверность полученных результатов подтверждается большим набором статистики, а также непротиворечивостью данных, полученных на разных материалах, разных образцах и в разное время, что было обусловлено тщательным планированием и проведением эксперимента, а также корректным выбором и применением соответствующих экспериментальных методик. Полученные результаты прошли проверку мировых ученых, выступающих рецензентами при публикации результатов в ведущих зарубежных журналах, входящих в перечень Web of Science.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены в качестве устных и стендовых докладов на 13 международных и российских конференциях: Международных школах-конференциях по органической электронике IFSOE-2015, IFSOE-2016, IFSOE-2018 (Московская область, **2015, 2016, 2018**); Международном симпозиуме DOM-2015 (Ереван, Армения, **2015**); Международных конференциях по органической электронике ICOE-2016, ICOE-2017, ICOE-2018 (Братислава, Словакия, **2016**, Санкт-Петербург, Россия, **2017**, Бордо, Франция, **2018**); Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, **2017**); Европейской конференции по молекулярной электронике ECME-2017 (Дрезден, Германия, **2017**); Международной конференции по печатным технологиям PDF-2017 (Кемниц, Германия, **2017**); Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2017» (Черноголовка, Россия, **2017**); Международном симпозиуме по химическим сенсорам IMCS-2018 (Вена, Австрия, **2018**); Международной конференции по материалам для передовых технологий ISMAT-2019 (Сингапур, **2019**).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 научных статей, в том числе 6 - в журналах, входящих в Web of Science и перечень ВАК, получено 2 российских патента.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 150 страницах печатного текста, включает 80 рисунков, 3 таблицы и список цитируемой литературы из 166 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** сформулированы актуальность проблемы исследования, степень разработанности темы, цель и задачи исследования, обоснован выбор объектов. Описаны научная новизна работы, ее практическая значимость, методология исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов. В **обзоре литературы (Глава 1)**, состоящем из двух разделов, проанализированы опубликованные данные по тонкопленочным (в т.ч. монослойным) ОПТ, а также химическим сенсорам на их основе. В заключении обзора поставлена задача исследования электрических свойств тонкопленочных ОПТ на основе ВТВТ-содержащих олигомеров при нормальных условиях и в атмосфере,

содержащей малые концентрации токсичных газов, а также их сравнения с печатными полимерными ОПТ на основе тиофен-содержащего полупроводника. **Экспериментальная часть (Глава 2)** состоит из описания методик, использованных для изготовления тонких (монослойных) полупроводниковых пленок и для анализа их морфологии и структуры. Описаны методы и оборудование, использованные для исследования электрических и сенсорных свойств ОПТ. В **Главе 3 – «Результаты и их обсуждение»**, состоящем из трех разделов, представлены основные результаты работы. Первый раздел посвящён морфологии, структуре и электрическим свойствам полупроводниковых слоев на основе силоксановых димеров ВТВТ в зависимости от химического строения димера и метода формирования слоя. Во втором разделе описаны сенсорные свойства монослойных ЛШ ОПТ на основе димеров ВТВТ, а именно влияние малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота на ключевые электрические характеристики ОПТ. Описаны алгоритм измерений для селективного определения концентраций указанных газов, а также разработанный прототип портативного газоанализатора. Обоснованы возможные механизмы взаимодействия полупроводникового слоя на основе олигомерных материалов с токсичными газами. Третий раздел посвящен исследованию электрических и сенсорных свойств печатных полимерных ОПТ, предложены механизмы взаимодействия полимерного полупроводникового слоя с токсичными газами.

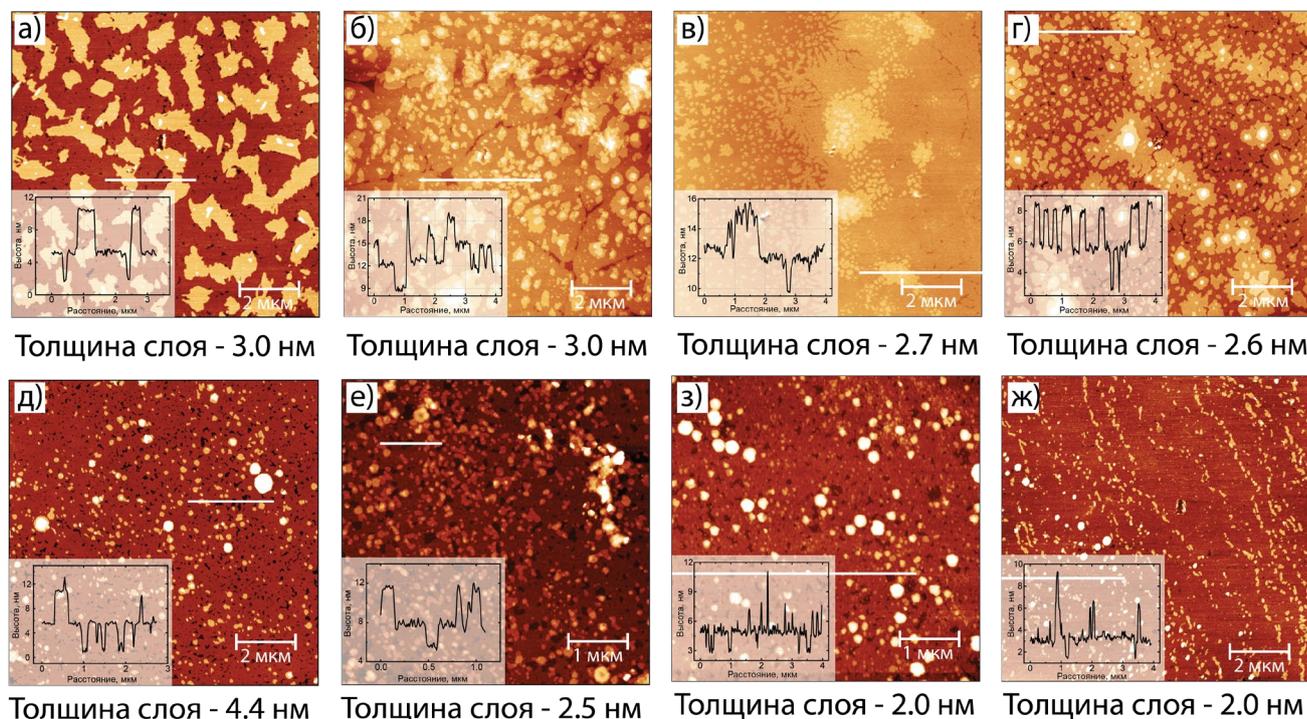
### **Раздел 3.1. Полупроводниковые слои силоксановых димеров бензотиенобензотиофена**

Раздел посвящен установлению влияния алифатических фрагментов в составе силоксановых димеров ВТВТ, а также методов и условий изготовления тонкопленочных ОПТ на их основе на структуру и морфологию полупроводникового слоя, его электрические характеристики, стабильность и воспроизводимость данных характеристик. Результаты, описанные в данном разделе опубликованы в работах [1, 2, 4].

#### ***3.1.1 Изготовление полупроводниковых слоев, их морфология и структура***

Для создания тонких (в том числе монослойных) пленок силоксановых димеров ВТВТ были использованы три методики: метод вращающейся подложки (МВП), метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и метод Ленгмюра-Шеффера (ЛШ). Выбор методик был обусловлен их относительной простотой, быстротой и технологичностью, т.е. возможностью дальнейшего практического применения. Для определения оптимальных условий формирования полупроводникового слоя варьировали два типа параметров: (1) параметры, не зависящие от методики, такие как концентрация раствора, предварительная и пост-обработка подложки, количество мономолекулярных слоев; (2) параметры, непосредственно связанные с методикой изготовления, такие как скорость вращения подложки в случае МВП и давление переноса ленгмюровского слоя с поверхности воды на подложку для ЛБ и ЛШ методов. Следует отметить, что все перечисленные параметры являются критическими и могут оказывать сильное влияние на

свойства формируемого слоя, поэтому определение условий, необходимых для получения однородных пленок с малым количеством дефектов, является важным шагом. В дальнейшем при исследовании влияния тех или иных факторов использовали только пленки, сформированные в оптимальных условиях, т.е. имеющие наиболее однородную для данного метода морфологию.



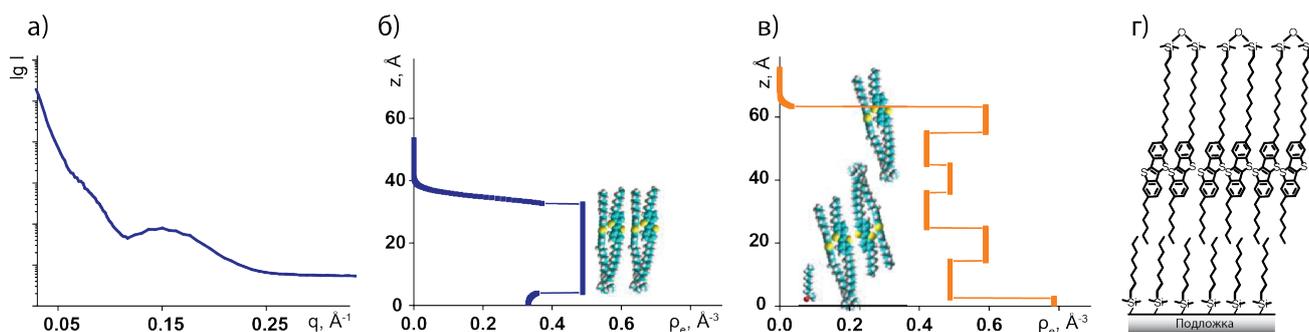
**Рисунок 2** – АСМ изображения слоев **D2-Und-VTVT** (а, д), **D2-Und-VTVT-Hex** (б, е), **D2-Hex-VTVT-Hex** (в, з) и **D2-Hept-VTVT-Hex** (г, ж), сформированных методами МВП (а-г) и ЛШ (д-ж). На вставках приведены типичные профили поверхностей. [3-4]

Для установления влияния концевой алифатической группы использовали димеры VTBT с ундецильным спейсером, содержащие и не содержащие концевые гексильные группы. Влияние длины алифатического спейсера изучали на примере димеров VTBT с концевой гексильной группой и алифатическим спейсером различной длины – гексильным, гептильным и ундецильным. На основе всех упомянутых материалов сформировали ЛБ, ЛШ и МВП тонкие пленки, типичная морфология которых приведена на **Рисунке 2** и существенно различается для Ленгмюровских методов и МВП. ЛБ и ЛШ пленки представляют собой однородные монослои с незначительным содержанием би- и три-слоев и не имеют выраженной доменной структуры. МВП пленки содержат большой процент (от 20 до 50%) би- и три-слойных участков, для ряда из них отчетливо просматривается доменная структура нижнего мономолекулярного слоя. Все использованные методы обеспечивают степень заполнения подложки монослоем порядка 97-98%.

Толщины нижних мономолекулярных слоев хорошо совпадают с половиной длины молекулы соответствующих димеров, что свидетельствует о вертикальной ориентации молекул в слое, и должно способствовать хорошей проводимости изготовленных пленок (Sizov, A.S. et al.,

Langmuir 2014, 30 (50), 15327-34). Исключением является ЛШ пленка димера **D2-Und-BTBT**, не содержащего концевой гексильной группы, толщина которой совпадала с полной длиной молекулы, что, очевидно, свидетельствует о различной молекулярной упаковке в слое и может сильно влиять на измеряемые электрические характеристики.

Рентгеноструктурный анализ, проведенный *in-situ* для слоев Ленгмюра **D2-Und-BTBT-Hex** на поверхности воды, подтвердил сделанные на основании АСМ предположения. По данным рентгеновского отражения (**Рисунок 3а**) молекулы димера образуют на поверхности воды слой со средней толщиной 37 Å, что соответствует длине молекулы димера в сложенной конформации. Расчет электронной плотности по экспериментальным данным (**Рисунок 3б**), хорошо коррелирует со средней электронной плотностью, теоретически рассчитанной с учетом молекулярного состава, толщины слоя и площади, приходящейся на молекулу. На дифрактограммах, полученных при скользящем угле падения, видны три экваториальных рефлекса, соответствующих кристаллической упаковке BTBT, а также два вне-меридиональных рефлекса, соответствующих областям наложения слоев друг на друга.



**Рисунок 3.** Кривая рентгеновского отражения (а), распределение электронной плотности и молекулярная упаковка (б) для ленгмюровского слоя **D2-Und-BTBT-Hex** на поверхности воды; распределение электронной плотности и молекулярная упаковка в ЛШ слое **D2-Und-BTBT-Hex** (в); предложенная модель упаковки молекул в МВП слое **D2-Und-BTBT-Hex** (г). [4]

Дифрактограммы ЛШ и МВП слоев схожи с дифрактограммами слоев Ленгмюра, однако демонстрируют большее количество мультислойных областей. По данным рентгеновского отражения строение ЛШ слоев сильно отличается: реконструкция электронной плотности выявила шесть различных областей, которые могут быть описаны моделью, показанной на **Рисунке 3в**. Согласно предложенной модели слой разделен на два подслоя: один содержит молекулы модификатора подложки (ОДМС) и перенесенные на него молекулы димера, другой - это бислой молекул, наклоненных под углом 17° к оси, перпендикулярной подложке. Единый кристаллический слой BTBT образуется при этом за счет взаимопроникновения ароматических фрагментов молекул в разных подслоях. Что касается МВП пленок, то присутствие высокоинтенсивного Брегговского пика не позволило провести расчет электронной плотности,

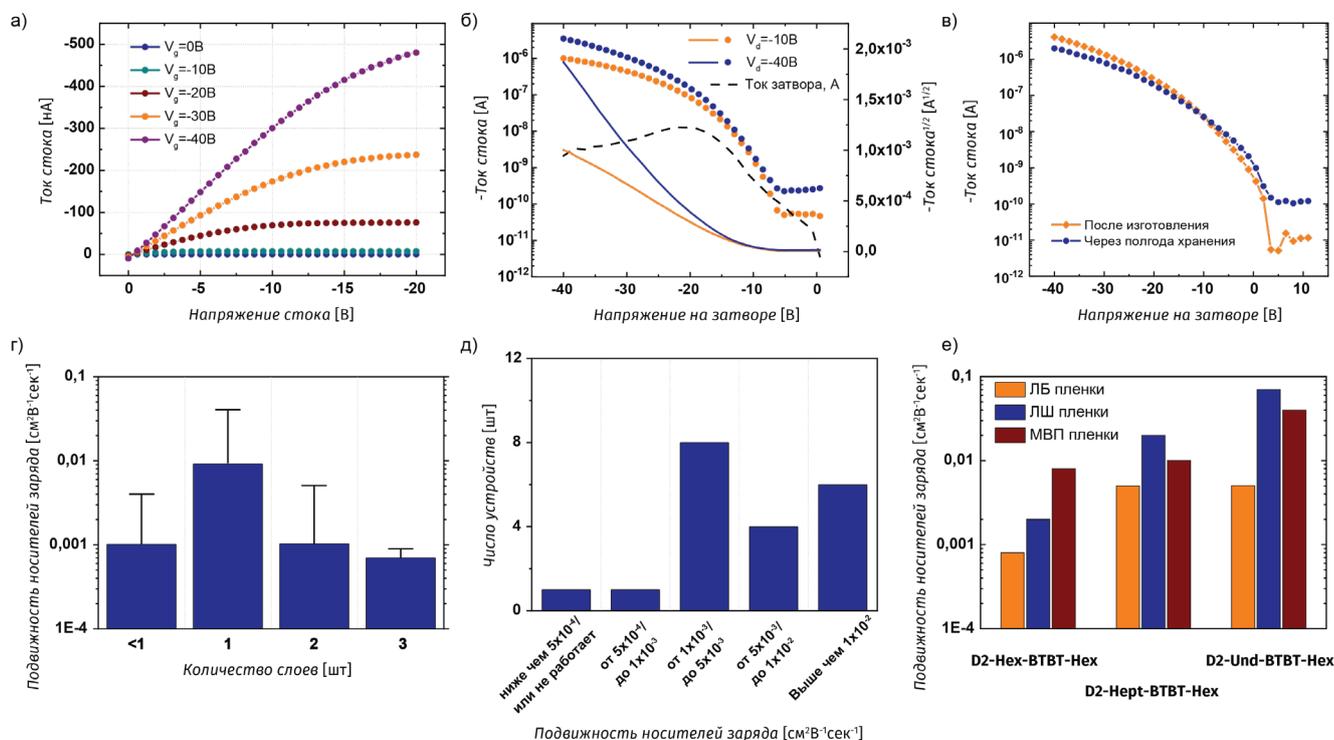
однако, исходя из того, что МВП пленки могут быть нанесены только на гидрофобную поверхность подложки, была предложена модель упаковки, показанная на **Рисунке 3г**.

### ***3.1.2 Электрические свойства ОПТ на основе димеров бензотиенобензотиофена***

Электрические свойства полупроводниковых слоев силоксановых димеров ВТВТ исследовали в составе ОПТ с архитектурой «нижний затвор - нижние контакты», выбор которой был обусловлен возможностью обеспечить непосредственный контакт атмосферного воздуха с полупроводниковым токонесящим слоем, что является критически важным для дальнейшего изучения газочувствительных свойств изготовленных пленок. На **Рисунке 4а,б** представлены типичные выходные и передаточные кривые изготовленных ОПТ, характерные для транзисторов р-типа с подвижностями носителей заряда в диапазоне  $10^{-6}$ - $10^{-1}$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Линейность выходных характеристик, а также низкий ток затвора свидетельствуют о малом вкладе паразитных эффектов, таких как контактное сопротивление и утечка на затвор, в электрические измерения. Несмотря на однородную морфологию тонких пленок силоксанового димера, не содержащего концевой алифатического фрагмента, ОПТ на его основе демонстрируют подвижность носителей заряда на два-три порядка ниже по сравнению с аналогичными пленками димера с концевой гексильной группой вне зависимости от методики нанесения слоя. Вероятной причиной может являться отличающаяся молекулярная упаковка димера без концевой группы в тонком слое. Таким образом, наличие концевой алифатической группы является критически необходимым условием для получения устройств с высокими электрическими характеристиками.

Обнаружено, что число мономолекулярных слоев в полупроводниковой пленке влияет на измеряемую подвижность носителей заряда, и максимальными характеристиками обладают ОПТ с полностью заполненным нижним монослоем (**Рисунок 4г**). Уменьшение степени заполнения нижнего слоя приводит к падению тока за счет уменьшения перколяционных путей движения для носителей заряда, в то время как увеличение количества молекулярных слоев приводит к росту числа дефектов в слое и появлению дополнительных ловушек заряда, что также приводит к ухудшению электрических характеристик устройства. Таким образом, наиболее перспективными для дальнейших исследований сенсорных свойств являются монослойные пленки. Все полученные устройства продемонстрировали высокую воспроизводимость измеряемой подвижности носителей заряда (**Рисунок 4д**). Следует отметить, что электрические характеристики изготовленных ОПТ ухудшаются со временем, что типично для органических транзисторов (Klauk, H. (2010). Chem Soc Rev, 2010, 39(7), 2643-2666), однако сохраняются на достаточно высоком уровне в течение как минимум полугода с момента изготовления при хранении на свету при н.у. (**Рисунок 4в**).

Исследование зависимости ключевых параметров ОПТ от длины алифатического спейсера, соединяющего ВТВТ фрагмент с силоксановой группой, и метода изготовления полупроводникового слоя показало, что независимо от метода нанесения слоя увеличение длины алифатического спейсера приводит к росту подвижности носителей заряда в ОПТ, по-видимому, за счет большей независимости ВТВТ фрагментов, обеспечивающей лучшую упаковку в слое.



**Рисунок 4** – Типичные выходные (а) и передаточные (б, в) характеристики ОПТ на основе силоксановых димеров бензотиенобензотиофена непосредственно после изготовления и через полгода хранения (в); зависимость подвижности носителей заряда от количества молекулярных слоев в пленке (г); статистика по подвижностям носителей заряда в ОПТ (д); зависимость подвижности носителей заряда от длины спейсера и метода изготовления слоя (е). [4]

Следует отметить, что пороговые напряжения устройств почти не зависят ни от длины спейсера, ни от метода нанесения слоя, а, следовательно, токи устройств определяются в основном подвижностью носителей заряда. Сравнение электрических характеристик ЛШ и МВП слоев показало, что они имеют схожие значения, хотя ЛШ слои демонстрируют немного лучшую подвижность носителей заряда. Следует отметить, что ЛБ ОПТ на основе всех изученных материалов работают существенно хуже. Это связано с менее плотным заполнением слоя при использовании ЛБ метода из-за особенностей вертикального переноса пленки с воды, при котором гидрофильно-гидрофобный баланс подложки играет определяющую роль, и любое его нарушение даже на ограниченном участке подложки приводит к уменьшению степени переноса слоя. Что касается МВП и ЛШ слоев, то различия могут быть объяснены разницей в упаковке молекул в слое. МВП слои в большинстве случаев лучше наносятся на гидрофобные подложки, формируя структуру, схематично показанную на **Рисунке 3г** – в ней силоксановые группы лежат

внутри полупроводникового слоя и сами являются ловушками для носителей заряда, снижая как их подвижности, так и рабочие токи в ОПТ на основе МВП слоев.

Таким образом, наиболее высоким потенциалом (наилучшими и хорошо воспроизводимыми электрическими характеристиками) для практических применений обладают ЛШ монослои на основе силоксанового димера ВТВТ с ундецильным спейсером и гексильной концевой группой – именно они были использованы в дальнейшем для исследований газочувствительных свойств.

### **3.2. Сенсорные свойства монослойных ОПТ Ленгмюра-Шеффера на основе силоксановых димеров бензотиенобензотиофена**

Данный раздел посвящен исследованию газочувствительных свойств монослойных ЛШ ОПТ на основе силоксановых димеров ВТВТ, установлению ключевых параметров ОПТ, наиболее подверженных влиянию малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота в составе сухого и влажного атмосферного воздуха, а также разработке алгоритма измерения и оценки свойств ОПТ, обеспечивающего быстрый и воспроизводимый отклик, чувствительность и селективность сенсора к выбранным газам. Результаты, описанные в данном разделе опубликованы в работах [5, 6, 7].

#### **3.2.1. Электрические свойства ОПТ Ленгмюра-Шеффера в присутствии малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота**

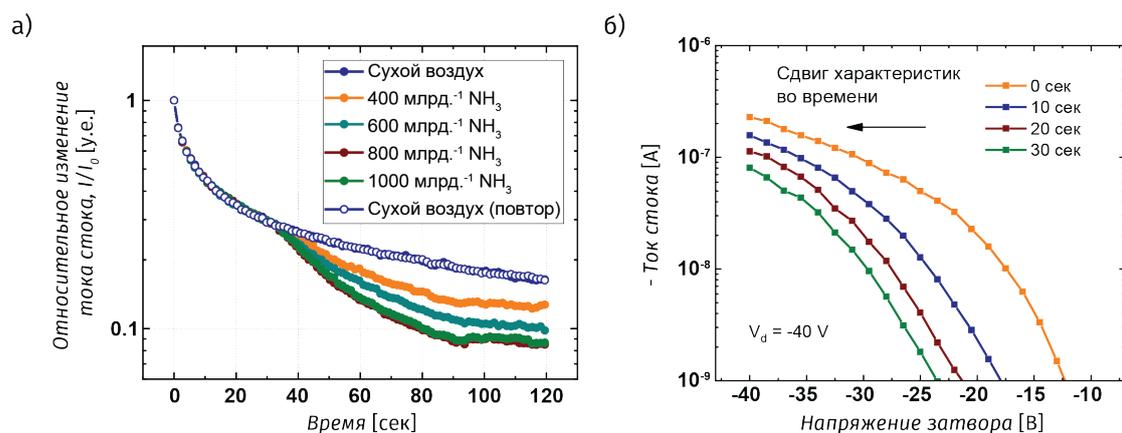
На **Рисунке 5а** показано относительное изменение тока стока ОПТ при различных внешних условиях. В первые 30 секунд измерения ОПТ находится в сухом воздухе, а наблюдаемое падение тока стока обусловлено постепенным заполнением ловушек носителей заряда, представляющих собой дефекты в полупроводниковом слое (bias-stress effect) (Mathijssen, S.G.J. et al. *Adv Mater*, 2008, 20(5), p. 975-979). Добавление 5 млн<sup>-1</sup> долей аммиака в воздушную атмосферу вызывает резкое увеличение скорости падения тока, что, по-видимому, обусловлено взаимодействием аммиака и полупроводникового слоя ОПТ. При перекрывании потока аммиака скорость падения тока ОПТ снижается, возвращаясь к первоначальной зависимости, связанной с эффектом приложенного напряжения. Согласно приближению Шокли (Horowitz, G., *Adv Mater*, 1998, 10(5), p. 365-377) ток в канале ОПТ может быть описан уравнением:

$$I_d = \frac{W}{2L} \mu C (V_g - V_{th})^2 \quad (1),$$

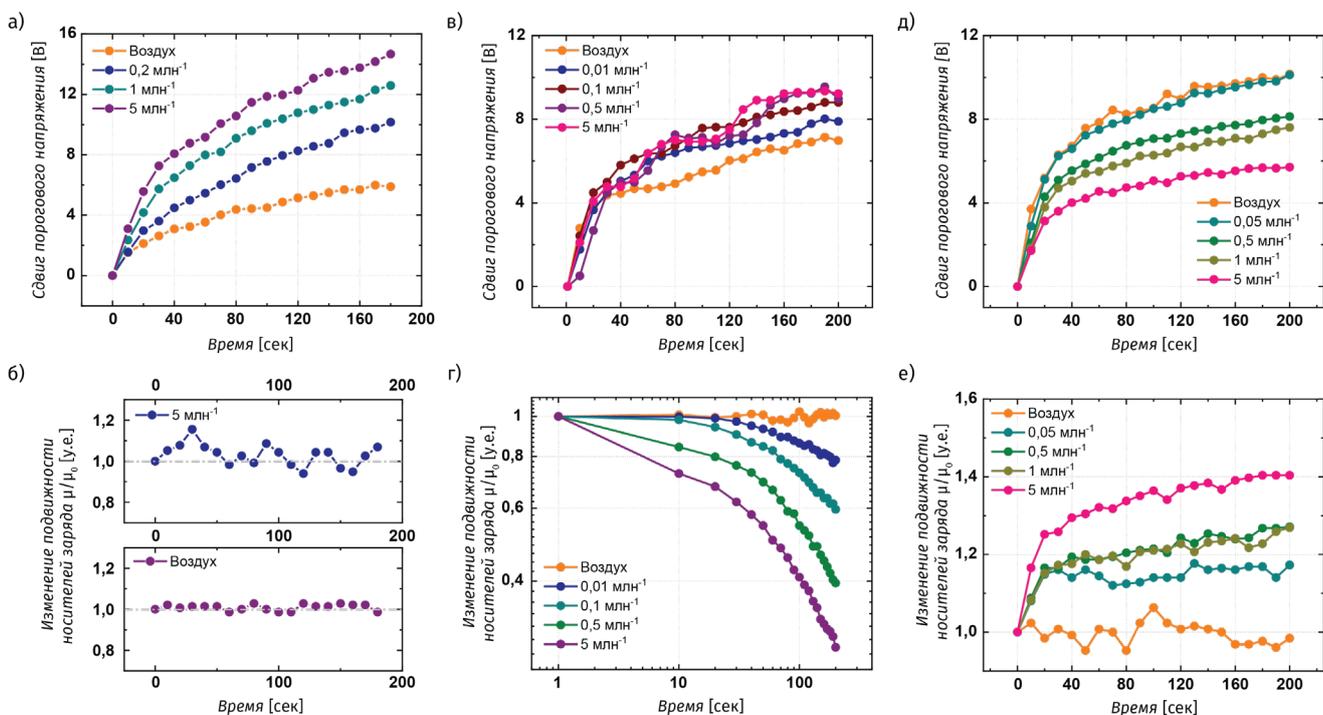
где  $W$  и  $L$  - ширина и длина канала транзистора,  $C$  – емкость диэлектрика в расчете на единицу площади,  $\mu$  – подвижность носителей заряда,  $V_g$  и  $V_{th}$  - напряжение затвора и пороговое напряжение, соответственно.

Для установления конкретных параметров, изменяющихся в присутствии аммиака, сероводорода или диоксида азота, был предложен следующий подход: при фиксированном содержании определяемого газа в чистом сухом воздухе последовательно измеряли

передаточные характеристики ОПТ, после чего извлекали все возможные параметры ОПТ (подвижность носителей заряда, пороговое напряжение, ток во включенном и выключенном состоянии, послепороговый наклон) и определяли их изменение во времени в зависимости от состава анализируемой атмосферы. Было обнаружено, что с течением времени передаточные характеристики сдвигаются в сторону отрицательных напряжений (**Рисунок 5б**), при этом аммиак, сероводород и диоксид азота вызывают изменение различных параметров ОПТ. Показано, что присутствие указанных газов не влияет на ток в выключенном состоянии и послепороговый наклон. На **рисунке 6** приведены параметры ОПТ, изменяющиеся в присутствии токсичных газов в атмосфере.



**Рисунок 5** – Относительное изменение тока стока ОПТ в сухом воздухе и в атмосфере аммиака (а) Сдвиг передаточных характеристик в атмосфере аммиака (б). [4-5]



**Рисунок 6** – Сдвиг порогового напряжения (а, в, д) и относительное изменение подвижности носителей заряда ОПТ (б, г, е) в атмосфере сухого воздуха, содержащего малые количества аммиака (а, б), сероводорода (в, г) и диоксида азота (д, е). [5]

Для аммиака единственным изменяющимся во времени параметром является пороговое напряжение, при этом скорость смещения порогового напряжения растет с увеличением концентрации аммиака (**Рисунок 6а**). Подобное поведение ОПТ ранее описано в работе (Chen, Y. et al., *Adv Mater*, 2012, 24(20), 2679-2684) и может быть объяснено сорбцией молекул аммиака на поверхность полупроводника и, как следствие, появлением дополнительных ловушек носителей заряда, что приводит к открытию транзистора при более отрицательных напряжениях. Сдвиг порогового напряжения может быть описан законом растянутой экспоненты:

$$\Delta V_{th} = V_0 \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_1} \right)^\beta \right] \right\}, \quad (2)$$

где  $V_0$  – разница между максимально возможным пороговым напряжением и пороговым напряжением в начальный момент времени,  $\tau_1$  – время релаксации, связанное с плотностью ловушек носителей заряда,  $\beta$  – дисперсионный параметр, не зависящий ни от напряжений, подаваемых на устройство, ни от состава атмосферы. На **Рисунке 7а** приведена зависимость времени релаксации от концентрации аммиака – хорошо видно, что время релаксации монотонно зависит от концентрации, а, следовательно, может быть использовано в качестве параметра для определения концентрации аммиака в атмосфере. Следует отметить, что дисперсионный параметр на протяжении всех измерений почти не изменялся и лежал в диапазоне от 0,5 до 0,6.

В присутствии сероводорода сдвиг порогового напряжения происходит быстрее, чем в чистом воздухе, однако скорость сдвига не зависит от концентрации  $H_2S$ . При этом подвижность носителей заряда уменьшается в присутствии сероводорода, а скорость ее падения зависит от концентрации сероводорода. Подвижность носителей заряда также может быть аппроксимирована законом растянутой экспоненты (3), что, вероятно, свидетельствует о реализации механизма сенсорного отклика, связанного с ловушками носителей заряда:

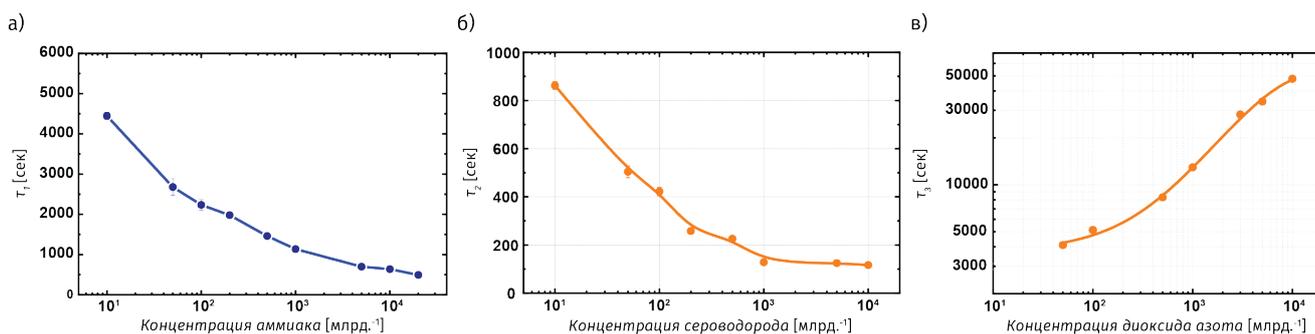
$$\mu = \mu_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_2} \right)^\beta \right] \quad (3),$$

где  $\mu_0$  – подвижность носителей заряда в момент начала измерений,  $\tau_2$  и  $\beta$  – время релаксации и дисперсионный параметр, соответственно. Обнаружено, что время релаксации  $\tau_2$  монотонно зависит от концентрации сероводорода, что позволяет использовать его как параметр сенсорного отклика.

Диоксид азота в составе воздуха также приводит к изменению двух параметров ОПТ. Подвижность носителей заряда может, в данном случае, служить индикатором наличия диоксида азота в атмосфере, возрастая в его присутствии, однако прямой корреляции величины и скорости роста от концентрации не наблюдалось (**Рисунок 6е**). В свою очередь скорость сдвига порогового напряжения так же, как и при измерениях в атмосфере, содержащей аммиак, подчиняется уравнению (2), причем время релаксации монотонно зависит от концентрации диоксида азота и

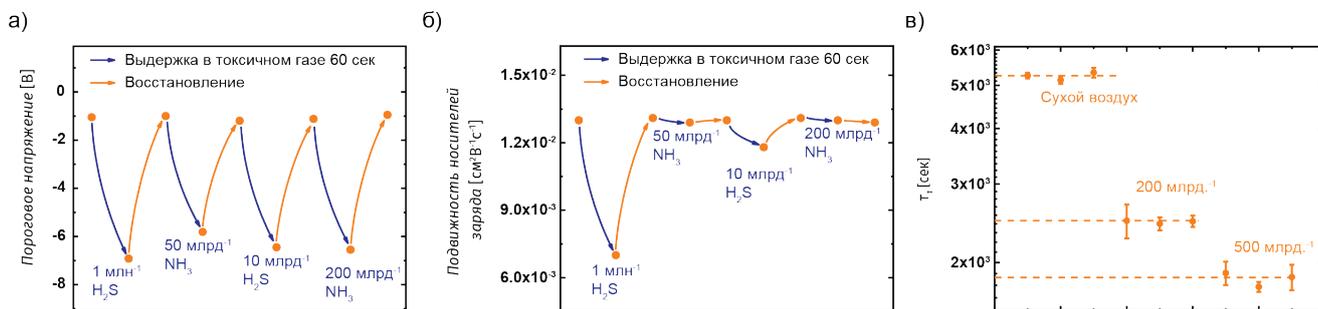
может быть использовано в качестве параметра отклика. В отличие от аммиака диоксид азота уменьшает скорость сдвига порогового напряжения, что хорошо согласуется с его выраженными электроноакцепторными свойствами.

Поскольку присутствие в атмосфере аммиака, сероводорода и диоксида азота приводит к изменению разных параметров ОПТ, то разработанный подход позволяет создать алгоритм селективного определения концентраций указанных газов в составе воздушной атмосферы путем анализа зависимостей порогового напряжения и подвижности носителей заряда от времени, определяя не только газ, но и его концентрацию по скорости изменения этих параметров согласно калибровочным кривым (**Рисунок 7**).



**Рисунок 7** – Зависимость времени релаксации от концентрации аммиака (а), сероводорода (б) и диоксида азота (в). [5]

Следует отметить, что наблюдаемое значительное изменение параметров ОПТ в присутствии токсичных газов является полностью обратимым: электрические характеристики возвращаются к первоначальным в течение 60 минут при помещении ЛШ ОПТ в чистый сухой воздух без приложенного напряжения на затвор (**Рисунок 8а, б**). Сенсорный отклик для разных концентраций определяемых газов (рассчитанное время релаксации  $\tau$ ) хорошо воспроизводится (**Рисунок 8в**), что подтверждает возможность многократного применения ЛШ ОПТ в качестве сенсоров, например, для постоянного мониторинга окружающей среды.



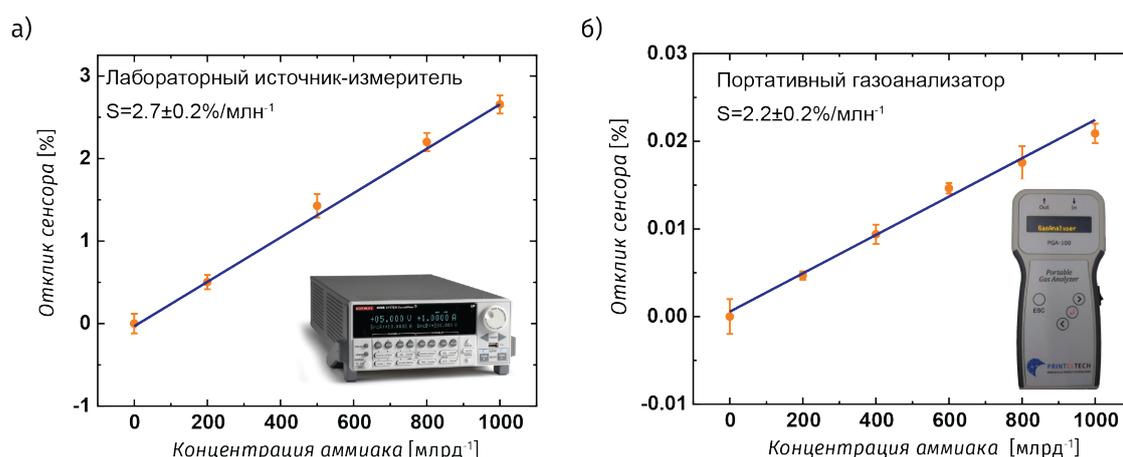
**Рисунок 8** – Изменение порогового напряжения (а) и подвижности носителей заряда (б) в присутствии аммиака или сероводорода и восстановление параметров ЛШ ОПТ в сухом воздухе; воспроизводимость отклика при различных концентрациях аммиака (в). [5]

Для практического применения ОПТ в качестве сенсорного элемента важно, чтобы устройство могло работать во влажном воздухе. Было установлено, что ЛШ ОПТ способны

функционировать при влажности воздуха до 60%, при этом наблюдалась незначительная потеря чувствительности и увеличение предела детектирования, по-видимому, за счет конкурентного взаимодействия полупроводникового слоя с молекулами воды. Следует отметить, что чувствительность устройства по отношению к воде оказалась, как минимум, на три порядка ниже, чем по отношению к целевым газам.

### 3.2.2. Портативный газоанализатор

Полученные результаты открывают возможность практического применения монослойных ЛШ ОПТ, для реализации которой был разработан и собран прототип портативного газоанализатора (ПГА) на основе разработанного алгоритма измерения. Принципиальная схема ПГА состоит из сенсора на основе ОПТ, помещенного в закрытую ячейку из тефлона, куда с помощью насоса подают атмосферный воздух, после чего с помощью внутреннего источника-измерителя на основе цифро-аналоговых и аналогово-цифровых преобразователей на ОПТ подают требуемые напряжения и измеряют его электрические характеристики. На финальном шаге данные обрабатывают по разработанному алгоритму с помощью микроконтроллера, и результат сохраняют на компьютере. На **Рисунке 9** показаны зависимости отклика монослойного ЛШ ОПТ от концентрации аммиака, измеренные с помощью лабораторного источника-измерителя и с помощью ПГА. Полученные зависимости линейны, имеют практически одинаковый наклон, а ошибка измерения при использовании ПГА не превышает ошибку измерений при помощи лабораторного источника-измерителя, что открывает возможность реального применения ПГА для определения концентраций токсичных газов в окружающей атмосфере.

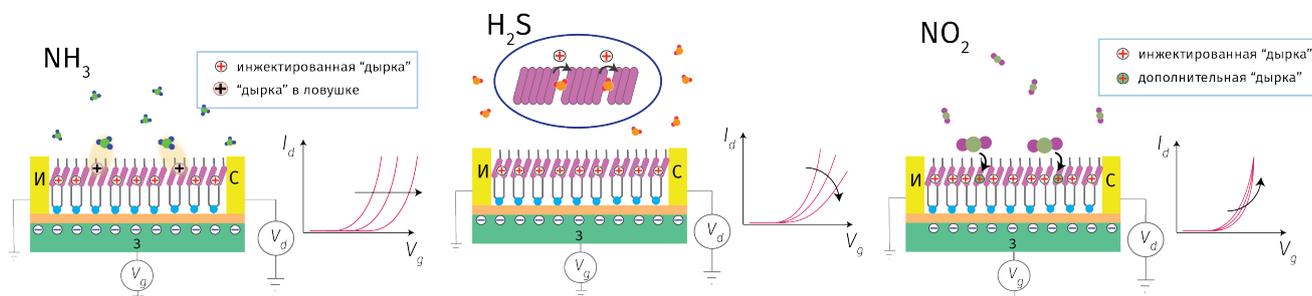


**Рисунок 9** – Сравнение концентрационных зависимостей ОПТ для аммиака, измеренных с помощью лабораторного источника-измерителя Keithley (а) и разработанного ПГА (б).

### 3.2.3. Механизм взаимодействия токсичных газов с полупроводниковым ЛШ монослоем

Анализ полученных результатов позволил предложить вероятные механизмы взаимодействия полупроводниковых ЛШ монослоев с токсичными газами (**Рисунок 10**). Результаты измерения в атмосфере, содержащей диоксид азота, хорошо коррелируют с

литературными данными (Mirza, M. Et al., Org. Electron. 2015, 24, 96–100) и могут быть объяснены взаимодействием по донорно-акцепторному механизму. Будучи сильным акцептором электронов молекулы диоксида азота сорбируются на поверхности полупроводника и забирают часть электронов из его слоя, тем самым увеличивая концентрацию «дырок», что приводит к росту подвижности носителей заряда в устройстве р-типа, а также к более медленному сдвигу порогового напряжения из-за постоянного притока новых носителей заряда. Аммиак, в свою очередь, является электронодонорным соединением, и его неподеленная электронная пара электростатически взаимодействует с носителями заряда в полупроводниковом слое, по сути являясь дополнительной ловушкой для «дырок». Заряды, попавшие в такие ловушки, экранируют напряжение на затворе, что приводит к более сильному сдвигу порогового напряжения, но не меняет подвижность носителей заряда. В присутствии сероводорода скорость сдвига порогового напряжения практически не изменяется вне зависимости от концентрации газа, тогда как подвижность носителей заряда уменьшается пропорционально концентрации, что свидетельствует о другом механизме взаимодействия газа с полупроводником. После проверки ряда гипотез было выдвинуто предположение: молекулы сероводорода сорбируются только по доменным границам полупроводникового монослоя, слабо влияя на сдвиг порогового напряжения, однако сильно изменяя величину потенциального барьера при протекании заряда между доменами, что снижает подвижность носителей заряда.



**Рисунок 10** – Вероятные механизмы взаимодействия полупроводникового ЛШ монослоя с разными токсичными газами. [5]

Таким образом, выявлено влияние (сверх)малых концентраций аммиака, сероводорода и диоксида азота в составе атмосфере на электрические характеристики монослойных ЛШ ОПТ, определены параметры отклика, обеспечивающие селективное определение концентраций указанных газов. Измеряемые параметры хорошо воспроизводятся, а характеристики ОПТ возвращаются к первоначальным значениям за относительно короткое время после прекращения подачи определяемого газа, что открывает возможность практического применения сенсоров на основе ЛШ ОПТ для мониторинга состояния атмосферы в режиме реального времени. Показано, что вероятные механизмы взаимодействия полупроводникового ЛШ монослоя с токсичными

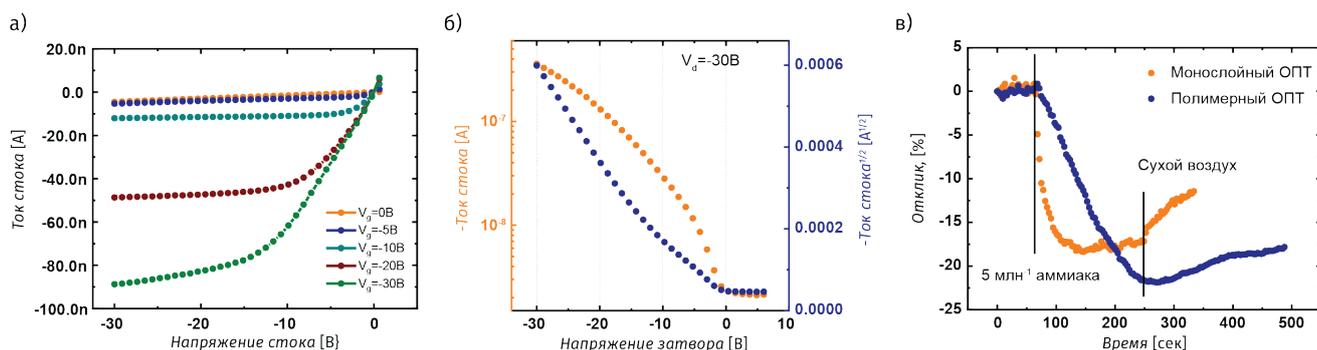
газами существенно различаются для разных газов, что, весьма вероятно, и является причиной, позволяющей селективно определять несколько газов при помощи одного устройства.

### 3.3. Сенсорные свойства печатных полимерных ОПТ

Данный раздел посвящен исследованию печатных полимерных ОПТ на основе тиофен-содержащих полимерных полупроводников с целью выявления влияния малых концентраций аммиака, сероводорода и оксида азота (IV) в атмосферном воздухе различной влажности на их электрические свойства, а также определению механизмов взаимодействия токсичных газов с полимерным полупроводником. Результаты, описанные в данном разделе опубликованы в работах [2, 18].

#### 3.3.1. Печатные полимерные ОПТ и их электрические свойства при нормальных условиях

Печатные полимерные ОПТ были изготовлены послойно методом струйной печати. Первым слоем на подложку полиэтиленнафталата наносили электрод «затвор» на основе дисперсии серебряных частиц, затем печатали слой диэлектрика на основе сшитого поливинилфенола. Третьим слоем формировали серебряные электроды «сток» и «исток», полимерный полупроводник печатали завершающим четвертым слоем. На **Рисунке 11а и б** представлены выходные и передаточные характеристики изготовленных ОПТ, типичные для устройств р-типа.



**Рисунок 11** – Типичные выходные (а) и передаточные (б) характеристики печатных полимерных ОПТ. Динамический отклик полимерного и монослойного ОПТ на  $5 \text{ млн.}^{-1}$  долей аммиака (в).

Измеренные подвижность носителей заряда, пороговое напряжение и отношение токов включения-выключения для полимерных ОПТ составляют порядка  $10^{-2} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{сек}^{-1}$ ,  $-5 \text{ В}$  и  $10^3$ , соответственно. Отметим, что вклад контактных эффектов мал, что следует из линейности выходных характеристик при низких напряжениях, однако при напряжениях на затворе ниже порогового наблюдается постоянный ненулевой наклон выходных характеристик, что говорит о вкладе паразитного сопротивления, образовавшегося в процессе послойной печати. Вклад данного паразитного сопротивления достаточно мал и никак не влияет на дальнейшие измерения.

### 3.3.2 Электрические свойства печатных ОПТ в присутствии малых концентраций аммиака и сероводорода

На **Рисунке 11в** показан динамический отклик печатного полимерного ОПТ на  $5 \text{ млн.}^{-1}$  долей аммиака. Как и для монослойных ОПТ измеряли изменение тока от времени, однако для удобства визуализации из каждой кривой была вычтена базовая линия. Хорошо видно, что такой параметр отклика постоянен в сухом воздухе и начинает падать при добавлении аммиака. Отклики для полимерного и монослойного ОПТ описываются схожей зависимостью, что должно свидетельствовать о схожих механизмах взаимодействия газа с монослоем и полимерным слоем.

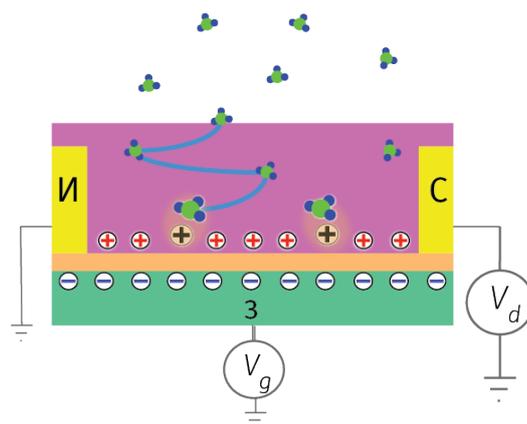
В то же время для монослойных устройств скорость падения параметра отклика выше, чем для полимерных, а изменения при добавлении в систему аммиака происходят мгновенно в отличие от полимерных ОПТ. Следовательно, времена отклика и восстановления для полимерных устройств в целом выше, чем для монослойных. Вероятно, это связано с медленной диффузией молекул токсичного газа через относительно толстую пленку полупроводника к токонесущему слою толщиной 3-5 нм, расположенному в полупроводнике вблизи границы раздела «полупроводник/диэлектрик» (**Рисунок 12**).

Для количественной оценки отклика полимерных ОПТ на добавление токсичных газов в воздушную атмосферу использовали упрощенную методику, которая позволяет провести измерение чувствительности к различным газам, но не обеспечивает селективность их определения. Согласно данной методике, зависимость тока стока ОПТ от времени при подаче на сток и затвор напряжения, равного -25 В измеряли через одинаковые промежутки времени. Полученные кривые характеризовали величиной протекшего через слой заряда  $Q$ , который представляет собой интеграл измеренного тока по времени, постоянен в пределах ошибки при неизменности внешних условий и изменяется при изменении концентрации газа в атмосфере. В качестве параметра отклика использовали:

$$R = \frac{Q - Q_0}{Q_0} \cdot 100\%, \quad (4)$$

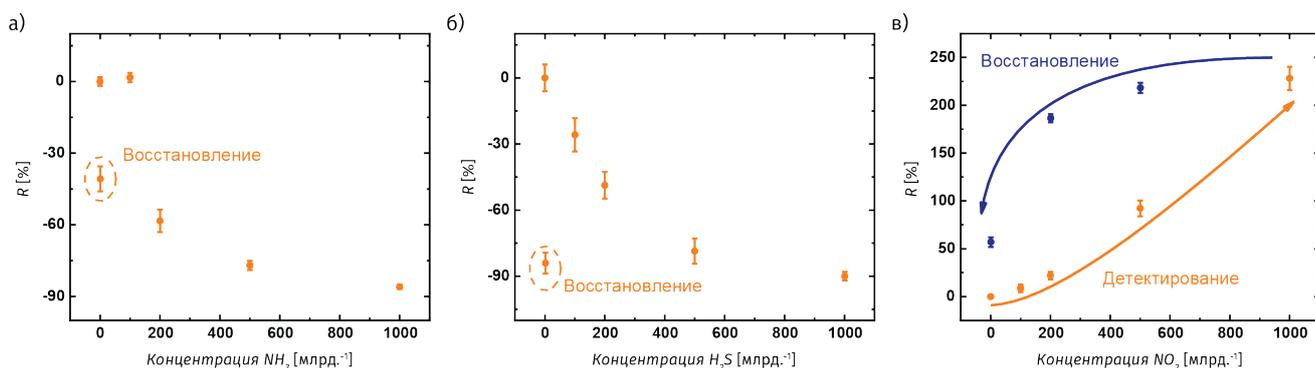
где  $Q$  и  $Q_0$  - средние значения протекшего через слой заряда в атмосфере с токсичным газом и без него, соответственно.

На **Рисунке 13** приведены типичные зависимости отклика полимерных ОПТ на добавление малых количеств аммиака, сероводорода или диоксида азота в воздушную атмосферу. Хорошо



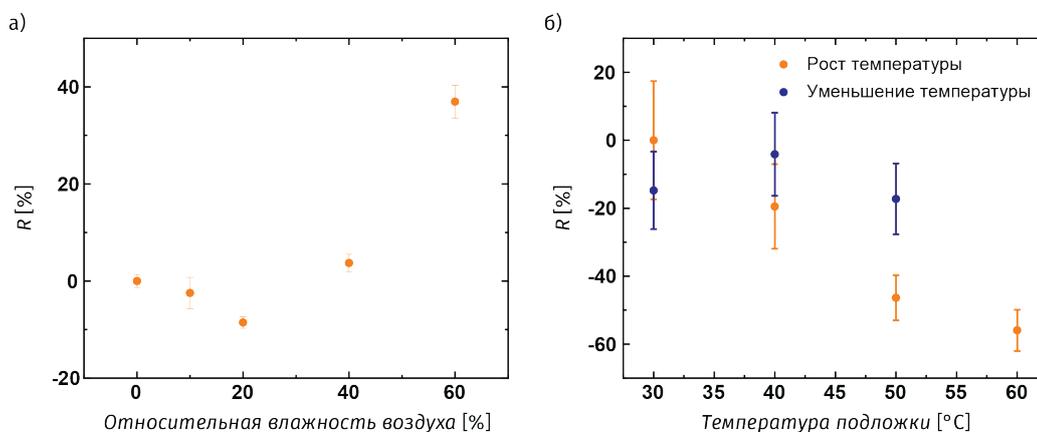
**Рисунок 12** — Механизм взаимодействия полимерного полупроводника с аммиаком.

видно, что устройства демонстрируют высокую чувствительность к указанным токсичным газам в диапазоне ниже 1 млн.<sup>-1</sup> с пределом детектирования 50-200 млрд.<sup>-1</sup> в зависимости от газа. Следует отметить, что измерение одной точки на графике занимает 2 часа, что свидетельствует об очень медленном отклике. Медленным является и восстановление ОПТ после прекращения подачи газа, занимающее от 12 до 20 часов. Важно отметить, что даже за это время полимерные ОПТ полностью не восстанавливаются, а частично восстановленные сенсоры демонстрируют либо ухудшение чувствительности, либо увеличение шума при последующих измерениях. Таким образом, полимерные ОПТ невозможно использовать в качестве многоразовых сенсоров, однако они потенциально подходят для одноразового применения благодаря своей низкой стоимости.



**Рисунок 13** – Зависимость отклика полимерных ОПТ от концентрации аммиака (а), сероводорода (б) и диоксида азота (в).

Важной характеристикой сенсора является влияние температуры и влажности воздуха на его базовую линию, то есть значение параметра отклика в отсутствие целевых газов. На **рисунке 14** приведены типичные зависимости базовой линии полимерных ОПТ от влажности воздуха и температуры подложки. При влажности меньшей 20% значение базовой линии медленно смещается в отрицательную область, а затем быстро растет при увеличении относительной влажности до 60%.



**Рисунок 14** – Зависимость базовой линии полимерных ОПТ от относительной влажности воздуха (а) и температуры (б).

При дальнейшем увеличении влажности до 80% наблюдается пробой полимерного диэлектрика, который, по-видимому, происходит вследствие его набухания. Таким образом, молекулы воды сорбируются не только внутри полупроводникового слоя, но и в слое диэлектрика. Можно предположить, что сорбция в слой диэлектрика происходит и при детектировании токсичных газов, что обуславливает большие времена отклика и восстановления. Важно отметить, что эффект влияния влажности является накопительным, а пробой возможен в т.ч. при меньшей влажности по достижении критического уровня сорбированной воды (для влажности в 40% этот уровень достигается при экспонировании в течение 10 часов). Базовая линия полимерных ОПТ имеет выраженную зависимость и от температуры, причем при выдержке в течение нескольких часов при 50°C также наблюдается пробой диэлектрика, который связан, по-видимому, с увеличением подвижности полимерных цепей диэлектрического слоя.

Таким образом, показано, что электрические свойства печатных полимерных ОПТ в существенно зависят от температуры и состава атмосферного воздуха. Предположительные механизмы взаимодействия токсичных газов с полимерным полупроводником принципиально схожи с предложенными для монослойных ОПТ, а наблюдаемые различия, скорее всего, связаны не со строением полупроводника, а с его толщиной. Полимерные ОПТ имеют высокий потенциал использования в качестве высокочувствительных газовых сенсоров, однако требуют дальнейшего улучшения структуры ОПТ путем подбора полимерного диэлектрика и способа его печати, которые позволят устранить такие недостатки как медленные отклик и восстановление, а также пробой во влажном воздухе и при повышенных температурах.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено влияние химической структуры и методов формирования тонких пленок силоксановых производных ВТВТ на электрические свойства органических полевых транзисторов на их основе, исследованы их сенсорные свойства в присутствии сверхнизких концентраций токсичных газов и предложены механизмы взаимодействия олигомерного и полимерного полупроводниковых слоев с определяемыми газами, что позволило создать высокочувствительные газовые сенсоры, способные работать в режиме реального времени.
2. Показано, что методы Ленгмюра и вращающейся подложки позволяют сформировать однородные полупроводниковые монослои силоксановых производных ВТВТ с различной упаковкой молекул в слое, определяющей его электрические характеристики, продемонстрирована высокая стабильность и воспроизводимость ОПТ, изготовленных на базе таких слоев. Наилучшие устройства с подвижностью до  $7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  получены методом Ленгмюра-Шеффера.

3. Определено влияние длины алифатического спейсера и наличия концевой алифатического фрагмента в составе производных ВТВТ на электрические свойства монослойных ОПТ. Показано, что вне зависимости от метода формирования слоя увеличение длины алифатического спейсера улучшает электрические характеристики создаваемых ОПТ, а присутствие концевой алифатического фрагмента является критически необходимым для проявления высоких электрических свойств.
4. Показано, что малые концентрации аммиака, сероводорода и оксида азота влияют на различные ключевые характеристики ОПТ, а именно на пороговое напряжение и подвижность носителей заряда, что может быть использовано для селективного определения концентраций указанных газов в атмосферном воздухе с влажностью до 60 % при помощи одного устройства в диапазоне концентраций от  $10 \text{ млрд}^{-1}$  до  $5 \text{ млн}^{-1}$ . Разработан и создан портативный газоанализатор с возможностью измерений сенсорного отклика ОПТ с точностью не хуже лабораторного источника–измерителя.
5. Для печатных полимерных ОПТ показано, что их рабочий диапазон и предел чувствительности не отличаются от монослойных устройств, при этом время отклика и восстановления существенно выше даже для малых концентраций определяемых газов.
6. Предложены механизмы взаимодействия полимерного и олигомерного полупроводниковых слоев с низкомолекулярными токсичными газами, связанные с физисорбцией газа на поверхность полупроводника или по границам доменов в слое, что вызывает изменение числа носителей заряда или междоменного электрического сопротивления и приводит к изменению электрических свойств. Более низкая скорость отклика полимерных устройств по сравнению с олигомерными обусловлена медленной диффузией молекул токсичных газов в относительно толстом полимерном слое.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Agina, E.V. Thiophene-based monolayer OFETs prepared by Langmuir techniques / E.V. Agina, A.S. Sizov, D.S. Anisimov, **A.A. Trul**, O.V. Borshchev, D.Yu. Paraschuk, M.A. Shcherbina, S.N. Chvalun, S.A. Ponomarenko // Proc. of SPIE. – 2015. – № 9568. – P. 95680Z-1.
2. Kirikova, M.N. Direct-write printing of reactive oligomeric alkoxy silanes as an affordable and highly efficient route for promoting local adhesion of silver inks on polymer substrates / M.N. Kirikova, E.V. Agina, A.A. Bessonov, A.S. Sizov, O.V. Borshchev, **A.A. Trul**, A.M. Muzafarov, S.A. Ponomarenko // J. Mater. Chem. C. – 2016. – Vol. 4. – №11. – P. 2211-2218. **IF = 5.976**
3. Agina, E.V. Organosilicon derivatives of BTBT for monolayer organic field effect transistors / E.V. Agina, M.S. Polinskaya, **A.A. Trul**, V.P. Chekusova, A.S. Sizov, O.V. Borshev, S.A. Ponomarenko // Proc. of SPIE. - 2017. - Vol. 10365. - P.103650O.
4. Trul, A.A Organosilicon dimer of BTBT as a perspective semiconductor material for toxic gas detection with monolayer organic field-effect transistor / **A.A. Trul**, A.S. Sizov, V.P. Chekusova, O.V. Borshchev, E.V. Agina, M.A. Shcherbina, A.V. Bakirov, S.N. Chvalun, S.A. Ponomarenko // J.Mater.Chem.C. - 2018. - Vol. 6. - P. 9649-9659. **IF = 5.976**

5. Sizov, A.S. Highly sensitive air-stable easily processable gas sensors based on Langmuir-Schaefer monolayer organic field-effect transistors for multiparametric H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> real-time detection / A. S. Sizov, **A. A. Trul**, V. P. Chekusova, O. V. Borshchev, A. A. Vasiliev, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2018. - Vol.10. - № 50. - P.43831-43841. **IF= 8.097**
6. Sizov, A.S. H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> Detection with Langmuir-Schaefer Monolayer Organic Field-Effect Transistors / A. S. Sizov, **A. A. Trul**, V. P. Chekusova, O. V. Borshchev, A. A. Vasiliev, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // MDPI Proceedings. - 2018. - V. 2. - P. 935-938.
7. Trul, A.A. NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S real-time detection in the humid air by two-layer Langmuir-Schaefer OFETs / A. A. Trul, V. P. Chekusova, M. S. Polinskaya, A. N. Kiselev, E. V. Agina, S. A. Ponomarenko // Sens. Actuators B Chem. – 2020. – V. 321. P. 128609. **IF= 7.100**
8. Сизов, А.С. Способ селективного определения концентрации газообразных меркаптосодержащих и/или аминокислотсодержащих соединений при помощи газового сенсора на основе органического полевого транзистора и устройство для селективного определения концентрации газообразных меркаптосодержащих и/или аминокислотсодержащих соединений / А. С. Сизов, **А. А. Труль**, В. П. Чекусова, А. А. Пермяков, М. Ю. Яблоков, А. А. Васильев, Е. В. Агина, С. А. Пономаренко // Патент РФ № 2675667 С1 опубликован 21.12.2018 Бюл. № 36
9. Сизов, А.С. Газовый мультисенсор на основе органических полевых транзисторов (варианты) и устройство для анализа многокомпонентной газовой смеси типа «электронный нос» на его основе / А.С. Сизов, Д.С. Анисимов, **А.А. Труль**, В.П. Чекусова, А.А. Пермяков, А.Н. Киселев, А.А. Васильев, Е.В. Агина, С.А. Пономаренко // Патент РФ № 2676860 С1 опубликован 11.01.2019 Бюл. № 2.
10. Trul A.A. Highly stable ultrathin OFETs from siloxane dimers of VTBT / **Trul A.A.**, Agina E.V., Sizov A.S., Borshchev O.V., Ponomarenko S.A. // 3rd International Fall School on Organic Electronics IFSOE-2016: Book of abstracts: September 18-23, 2016, Kostovo / Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2016. – P. 109.
11. Trul A.A. Influence of chemical structure of organosilicon VTBT derivatives on electrical performance of OFETs based on them / **Trul A.A.**, Sizov A.S., Chekusova V.P., Polinskaya M.S., Borshchev O.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // 12th International Conference on organic electronics – 2017 (ICOE – 2017): Book of abstracts: June 4-8, 2017, Saint Petersburg / Enikolopov ISPM RAS. – Saint-Petersburg, 2017. – P. 172.
12. Труль А.А. Тонкопленочные органические полевые транзисторы на основе кремнийорганических производных бензотиенобитиофена / **Труль А.А.**, Агина Е.В., Сизов А.С., Чекусова В.П., Борщев О.В., Пономаренко С.А. // 7-я Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры» -2017: Сборник тезисов: 13-17 июля, 2017, г. Москва / МГУ им. М.В. Ломоносова. – г. Москва, 2017. – с. 461.
13. Труль А.А. Влияние рецепторного слоя на электрические характеристики ОПТ на основе производных VTBT при различных внешних условиях / **Труль А.А.**, Сизов А.С., Чекусова В.П., Полинская М.С., Борщев О.В., Киселев А.Н., Васильев А.А., Агина Е.В., Пономаренко С.А. // XII Международная Конференция по Химии и Физикохимии олигомеров: Сборник трудов: 16-21 октября, 2017, г. Черноголовка / ИПХФ РАН. – Черноголовка, 2017. – т. 2, с. 104.
14. Trul A.A. Multiparametric toxic gas detection with Langmuir-Schaefer monolayer field-effect transistors / **Trul A.A.**, Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.V., Vasiliev A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // 13th International Conference on organic electronics – 2018 (ICOE – 2018): Book of abstracts, June 18-22, 2018, Bordeaux / University of Bordeaux. – Bordeaux, 2018. – P. 195.
15. Trul A.A. Toxic gas detection with fully printed organic field-effect transistor / **Trul A.A.**, Sizov A.S., Agina E.V., Ponomarenko S.A., Mitra K.Y., Kapadia S., Polomoshnov M. // 4th International Fall School on Organic Electronics – 2018 (IFSOE – 2018): Book of abstracts: September 16-20, 2018, Kostovo / Enikolopov ISPM RAS. – Moscow, 2018. – P. 117.
16. Trul A.A. Multiparametric ammonia and hydrogen sulphide detection with a single Langmuir-Schaefer monolayer field-effect transistor / **Trul A.A.**, Sizov A.S., Chekusova V.P., Borshchev O.V., Vasiliev A.A., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies – 2019 (ICMAT – 2019): June 22-29, 2019, Singapore.