



Санкт-Петербургский  
государственный  
университет  
[www.spbu.ru](http://www.spbu.ru)

# ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТРАНЗИСТОРЫ

Команда №9:  
Федотова В.С.,  
Смирнов А.А.,  
Ширин О.И.,  
студенты 1 курса магистратуры  
Института химии СПбГУ



Рис. 1. Эволюция полевых транзисторов<sup>(1)</sup>

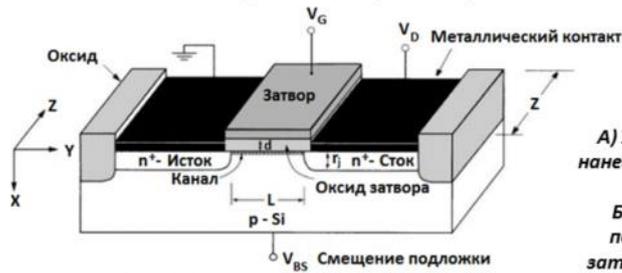


Рис. 2. Структура МОП-транзистора<sup>(1)</sup>

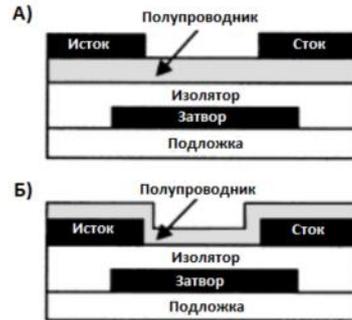


Рис. 3. Конфигурации устройства ОПТ:

А) Устройство с электродами истока и стока, нанесёнными на органический полупроводниковый слой через маску.

Б) Контактное устройство с органическим полупроводником, нанесенным на изолятор затвора и сборные электроды истока и стока.<sup>(2)</sup>

1) Sze S. M., Ng K. K. *Physics of semiconductor devices*. – John Wiley & sons, 2006

2) Dimitrakopoulos C. D., Malenfant P. R. L. *Advanced materials*. – 2002. – Т. 14. – №. 2. – С. 99-117. IF=25.81

Транзисторы — полупроводниковые приборы, предназначенные для усиления, генерирования и преобразования электрических колебаний. Их изобретение в 1947 году ознаменовало собой эру микроэлектроники. Сделанный из полупроводников, диэлектриков и металлов, транзистор позволяет управлять потоком электронов в твердотельном устройстве, тем самым обеспечивая надежную альтернативу вакуумным лампам, а его миниатюрность привела к разработке интегральных схем, которые лежат в основе каждого современного электронного устройства. Современные транзисторы полагаются на полевое легирование. Количество подвижных электронов (n-типа) или дырок (p-типа) внутри полупроводника модулируется напряжением, приложенным к металлическому электроду, который отделен от полупроводника тонким изолирующим слоем (диэлектриком затвора). Такие устройства называются полевыми или МОП-транзисторами (металл-оксид-полупроводник). Интерес к органическим электронным материалам привел к разработке органических полевых транзисторов (ОПТ). Они состоят из сопряженных полимера и полупроводящих малых молекул, и предлагают альтернативу неорганическим устройствам для применения в исследованиях, где требуется легкая обработка на различных подложках и настраиваемые электронные свойства.

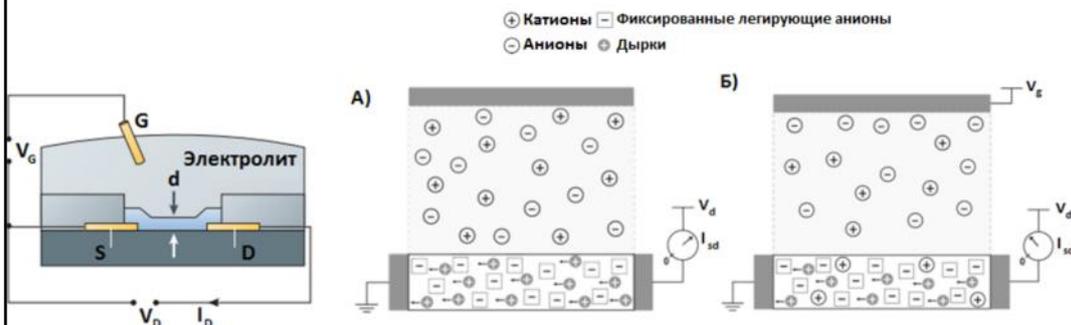


Рис. 4. Типичная структура органического электрохимического транзистора (ОЭТ). Источник (S), сток (D), затвор (G) <sup>(1)</sup>

Рис. 5. А) ОЭТ без приложенного напряжения затвора. Б) ОЭТ с приложенным напряжением затвора <sup>(2)</sup>

1) Inal S., Malliaras G. G., Rivnay J. *Nature communications*. – 2017. – Т. 8. – №. 1. – С. 1-7. IF=11.880

2) Bernards D. A., Malliaras G. G. *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Т. 17. – №. 17. – С. 3538-3544. IF=15.621

Органический электрохимический транзистор (ОЭТ) был разработан в середине 1980-х гг. ОЭТ состоит из органической полупроводниковой пленки, находящейся в контакте с электролитом, в который погружен электрод (затвор) (рис. 4). Металлические электроды, называемые источником и стоком, устанавливают контакт с органической полупроводниковой пленкой и определяют канал, по которому электроны или дырки движутся от источника к стоку. ОЭТ опирается на ионы, которые вводятся из электролита в органическую пленку, тем самым изменяя ее легирующее состояние и, следовательно, ее проводимость. Поскольку большинство органических веществ, используемых для ОЭТ, являются переносчиками дырок, номенклатура этого анализа относится к легированию р-типа (подвижные дырки и пространственно фиксированные акцепторные ионы). Как правило, контакт источника заземлен, и на контакт стока ( $V_d$ ) подается напряжение относительно земли. Ток, который проходит через органический полупроводник ( $I_{sd}$ ), можно контролировать как функцию от приложенного напряжения затвора ( $V_g$ ). При приложении положительного напряжения затвора ( $V_g$ ) относительно земли катионы из электролита впрыскиваются в пленку органического полупроводника. Это, в свою очередь, ослабляет органический полупроводник и, таким образом, уменьшает ток, проходящий через него ( $I_{sd}$ ).

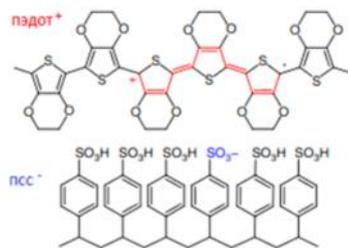


Рис. 6. Структура ПЭДОТ и ПСС<sup>(1)</sup>

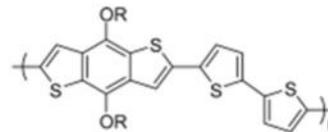


Рис. 7. Полимер на основе ПЭДОТ<sup>(1)</sup>

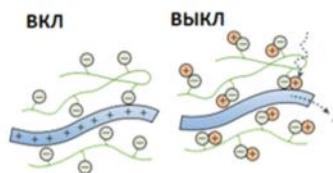


Рис. 8. Режим истощения ОЭТ<sup>(2)</sup>

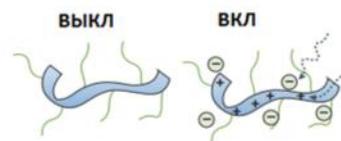


Рис. 9. Режим накопления ОЭТ<sup>(2)</sup>

**ПЭДОТ:ПСС** – поли(3,4-этилендиокситиофен), легированный поли(стирольным сульфонатом)

1) Nielsen C. B. et al. *Journal of the American Chemical Society.* – 2016. – Т. 138. – №. 32. – С. 10252-10259. IF=14.695

2) Rivnay J. et al. *Nature Reviews Materials.* – 2018. – Т. 3. – №. 2. – С. 1-14. IF=74.449

Типичным материалом для ОЭТ является проводящий полимер поли(3,4-этилендиокситиофен), легированный поли(стирольным сульфонатом). Полупроводниковый ПЭДОТ является легированным р-типом (окисленным на языке электрохимии), что приводит к подвижным дыркам, которые могут прыгать от одной цепи к другой, что приводит к возникновению дырочного тока после подачи напряжения стока. Эти дырки компенсируются сульфонатными анионами ПСС, которые с точки зрения физики твердого тела могут рассматриваться как ионизированные акцепторы. ОЭТ на основе проводящих полимеров, таких как ПЭДОТ:ПСС, работают в режиме истощения. При отсутствии напряжения затвора в канале протекает дырочный ток (то есть состояние ВКЛ). После применения положительного смещения затвора в канал вводят катионы из электролита и компенсируют анионы (рис. 8). Это эквивалентно компенсационному легированию, то есть имплантации доноров в кремний р-типа. В результате количество дырок в канале уменьшается и пленка дедопируется, так как дырки, которые извлекаются на стоке, не пополняются у источника. Это приводит к падению тока стока, и устройство достигает состояния ВЫКЛ. В режиме накопления ОЭТ из полупроводниковых полимеров обычно находятся в выключенном состоянии из-за малого количества подвижных дырок в канале (рис. 9). Применение отрицательного напряжения затвора вызывает инжекцию анионов в канал и соответствующее накопление дырок, приводящее к состоянию ВКЛ

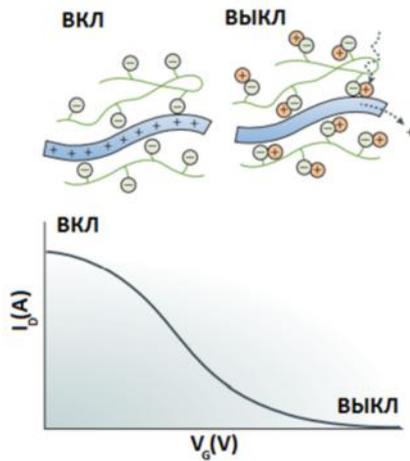


Рис. 10. Режим истощения ОЭТ

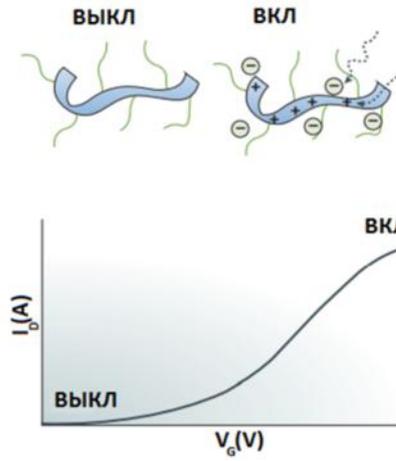


Рис. 11. Режим накопления ОЭТ

Теперь рассмотрим ОЭТ с точки зрения физики. ОЭТ преобразует небольшие сигналы напряжения, подаваемые на затвор, в большие изменения тока стока. Этот процесс трансдукции описывается передаточной кривой, которая показывает зависимость тока стока от напряжения затвора (Рис.10, 11). Чем круче кривая, тем больше изменение тока стока для данного сигнала напряжения затвора. Эффективность трансдукции рассчитывается по первой производной передаточной кривой, а именно по транскондуктивности, что является важным достоинством транзисторов. На рис. 10 представлена передаточная кривая, показывающая работу ОЭТ в режиме истощения с проводящим полимерным каналом. При нулевом напряжении затвора дырки на проводящем полимере способствуют высокому току стока, и транзистор включен. При подаче напряжения на затвор дырки заменяются катионами, и транзистор выключается. На рис. 11 показана передаточная кривая, показывающая работу ОЭТ в режиме накопления с полупроводниковым полимерным каналом. При нулевом напряжении затвора канал имеет несколько подвижных дырок, а транзистор выключен. При подаче напряжения на затвор дырки накапливаются и компенсируют инжектированные анионы, а транзистор выключается.

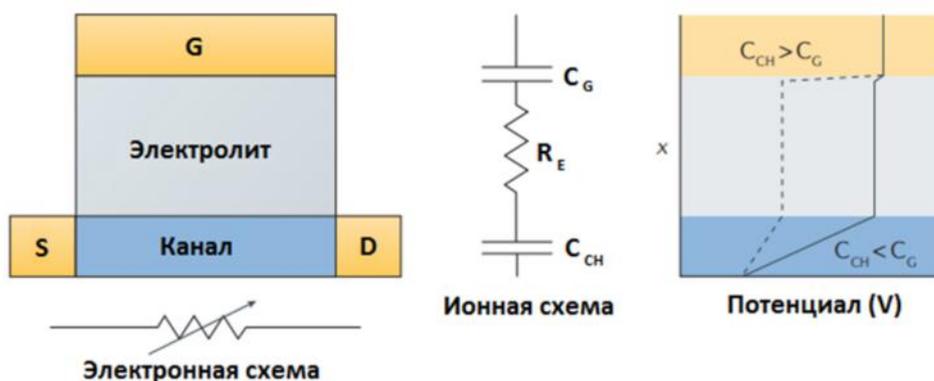


Рис. 12. Электронная и ионная схемы ОЭТ

Физика ОЭТ хорошо описывается моделью Бернарда. Эта модель предполагает, что ионы из электролита попадают в канал и изменяют электронную проводимость по всему его объему, улавливая установившийся и переходный отклик. Согласно этой модели устройство делится на две схемы: ионную схему, описывающую поток ионов в структуре затвор–электролит–канал, и электронную схему, описывающую поток электронного заряда в структуре источник–канал–сток по закону Ома. Поэтому электронная схема рассматривается как резистор, в котором электронный заряд дрейфует под воздействием локального потенциала. Ионная схема состоит из резистора, описывающего поток ионов в электролите, последовательно с конденсатором, описывающим накопление ионов в канале. Рисунок справа показывает распределение потенциала в ионной цепи. Сплошная линия соответствует случаю эффективного стробирования, при котором большая часть приложенного напряжения затвора падает на границе раздела электролит–канал, загоняя ионы внутрь канала. Пунктирная линия соответствует случаю плохого стробирования, когда большая часть приложенного напряжения затвора падает на границе раздела затвор–электролит. Модель подразумевает чисто емкостный процесс, согласно которому вводимые в канал ионы не обмениваются зарядом с органической пленкой, а электростатически компенсируют наличие противоположных зарядов. Таким образом, в этой модели отсутствуют электрохимические реакции между электролитом и каналом. В установившемся состоянии

конденсатор заряжается, и ток затвора падает до нуля.

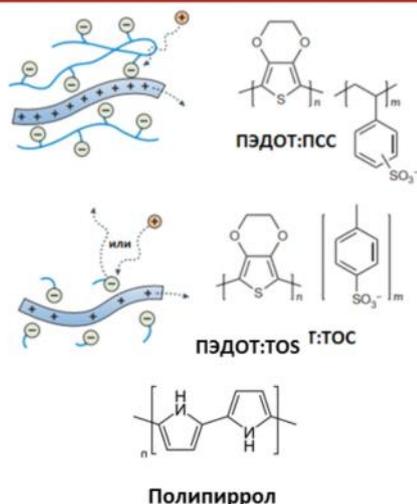


Рис. 13. Материалы, используемых в ОЭТ каналах.

TOS – тозилат – анион  
п-толуолсульфоновой кислоты ( $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ )

### Свойства ПЭДОТ:ПСС:

- Доступен в виде водных дисперсий;
- Высокая электронная (дырочная) проводимость пленок;
- Хорошая электрохимическая стабильность в водных электролитах

### Недостатки ПЭДОТ:ПСС:

- Сложная структура;
- Громоздкая структура ПСС;
- Модуль Юнга, значительно превышающий модуль Юнга большинства биологических тканей

А теперь подробнее рассмотрим материалы для ОЭТ. Канал ОЭТ обычно изготавливается из проводящего полимера, чаще всего ПЭДОТа или полипиррола, легированного веществами р-типа, такими как малые анионы или полианионы (рис. 13). Эти материалы синтезируются путем растворной, парофазной или электрохимической полимеризации. Наиболее популярным материалом, как уже было отмечено, является ПЭДОТ:ПСС, который легко доступен в виде водных дисперсий. Пленки ПЭДОТ:ПСС, отлитые из дисперсий, обладают высокой электронной (дырочной) проводимостью и широко используются в электростатических покрытиях, а также в качестве анодов для светодиодов и солнечных элементов. Пленки ПЭДОТ:ПСС демонстрируют хорошую электрохимическую стабильность в водных электролитах и могут быть превращены в нерастворимые в воде за счет добавления сшивающих веществ, таких как (3-глицидилоксипропил)триметоксисилан и дивинилсульфон.

Несмотря на привлекательные свойства и хорошую производительность ПЭДОТ:ПСС в ОЭТ, эти пленки имеют некоторые ограничения. Сложная структура ПЭДОТ:ПСС, громоздкая структура ПСС, модуль Юнга ПЭДОТ:ПСС, значительно превышающий модуль Юнга большинства биологических тканей ограничивают использование этой системы. Кроме того, с точки зрения обработки растворов кислотность ПСС может вызвать коррозию печатающих головок. Эти ограничения побуждают исследователей синтезировать новые материалы для ОЭТ.



## СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЭТ

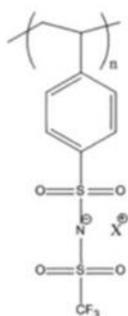
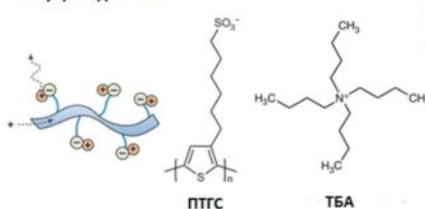


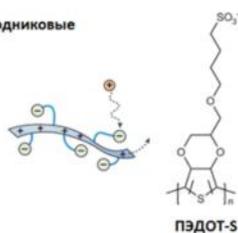
Рис. 15. Анионный полиэлектролит с боковой имидной группой<sup>(1)</sup>

### Полупроводниковые



ПТГС: поли(6-(тиофен-3-ил)гексан-1-сульфонат)  
ТБА: тетрабутиламмоний

### Проводниковые



S: сульфонатная группа

Рис. 16. Сопряжённые полиэлектролиты<sup>(2)</sup>

1) Inal S. et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2016. – Т. 54. – №. 2. – С. 147-151. IF=3.318

2) Rivnay J. et al. *Nature Reviews Materials*. – 2018. – Т. 3. – №. 2. – С. 1-14. IF=74.449

Замена ПСС менее кислыми полианионами, такими как полимеры, содержащие боковые группы имидов (трифторметилсульфонил), приводит к получению ОЭТ с аналогичными характеристиками, как у ОЭТ на основе ПЭДОТ:ПСС. Другой подход предполагает удаление ПСС и прикрепление ионных групп непосредственно к тиофеновому остову через боковые цепи. Такие сопряженные полиэлектролиты являются полупроводниковыми, когда ион компенсируется встречным ионом (рис. 15), или проводящими при компенсации электронным зарядом на сопряженной магистрали (рис. 16). Например, с помощью полупроводника на основе политиофена с сульфонатной группой, присоединенной к остову с помощью гексиловой цепи, были разработаны ОЭТ режима накопления с транскондуктивностью порядка миллисименсов (рис. 15). ОЭТ режима истощения были разработаны с использованием проводника на основе ПЭДОТ с подвесной сульфонатной группой (ПЭДОТ-S) (рис. 16)



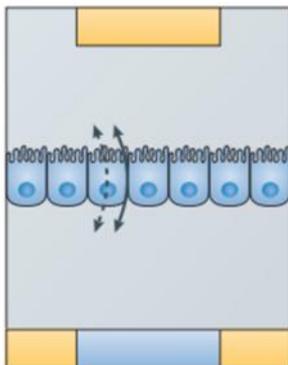


Рис. 20. Датчики импеданса, регистрирующие изменения ионной проницаемости слоев клеток

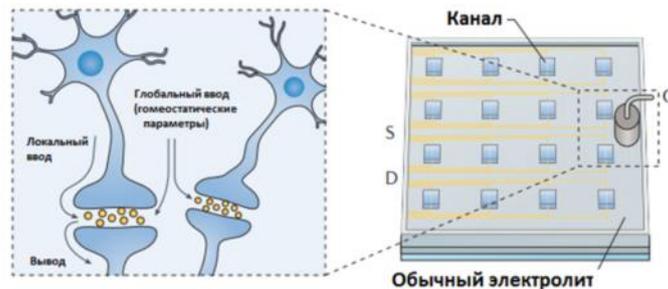


Рис. 21. Нейроморфные устройства на основе ОЭТ

ОЭТ также можно использовать для формирования барьерной ткани и клеточного неэлектрогенных клеток, таких как эпителиальные клетки. Большинство этих измерений связано с ростом монослоя ячеек между каналом и затвором, который создает барьер для движения ионов в электролите и, следовательно, изменяет характеристики ОЭТ. Другая область применения ОЭТ - запоминающие и нейроморфные устройства. Существует большой интерес к разработке сетей устройств, включающих совместное расположение вычислений и памяти, поскольку они эффективны в обучении конкретным задачам, таким как распознавание образов. Эти системы называются нейроморфными, потому что они имитируют структуру и функции нервной системы. Нейроморфные системы опираются на устройства, которые отображают временные или постоянные изменения электрических свойств, тем самым имитируя кратковременную или долговременную память. Ионы в ОЭТ могут изменять электрическое состояние канала; поэтому на основе ОЭТ были разработаны различные запоминающие и нейроморфные устройства (рис. 21)



Направления развития ОЭТ:

- 1) Уточнение физического принципа работы ОЭТ.
- 2) Разработка полимеров с лучшей производительностью.
- 3) Исследование возможностей коммерциализации ОЭТ.

Исследования ОЭТ находятся на стыке материаловедения, физики твердого тела, электрохимии и электротехники. Хотя модель Бернарда и описывает физику ОЭТ, она все еще нуждается в уточнении, чтобы лучше понять и оптимизировать работу устройства.

Кроме того, разрабатываются полимеры с лучшей производительностью, чем ПЭДОТ:ПСС. Свойства материала должны быть адаптированы к назначению, окружающей среде и эксплуатационному сроку службы данного устройства и его применения. Например, стабильность в течение нескольких недель в водном электролите является основным соображением для диагностики на основе клеточных культур, тогда как стабильность в течение нескольких минут может быть применимой для одноразовых датчиков. Таким образом, в результате дальнейшего бурного развития ОЭТ может быть достигнут значительный прогресс в данной технологии, что может привести к их коммерциализации.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Sze S. M., Ng K. K. Physics of semiconductor devices. – John Wiley & sons, **2006**
- Dimitrakopoulos C. D., Malenfant P. R. L. Organic thin film transistors for large area electronics //Advanced materials. – **2002**. – Т. 14. – №. 2. – С. 99-117. **IF=25.81**
- Inal S., Malliaras G. G., Rivnay J. Benchmarking organic mixed conductors for transistors //Nature communications. – **2017**. – Т. 8. – №. 1. – С. 1-7. **IF=11.880**
- Bernards D. A., Malliaras G. G. Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors //Advanced Functional Materials. – **2007**. – Т. 17. – №. 17. – С. 3538-3544. **IF=15.621**
- Nielsen C. B. et al. Molecular design of semiconducting polymers for high-performance organic electrochemical transistors //Journal of the American Chemical Society. – **2016**. – Т. 138. – №. 32. – С. 10252-10259. **IF=14.695**
- Rivnay J. et al. Organic electrochemical transistors //Nature Reviews Materials. – **2018**. – Т. 3. – №. 2. – С. 1-14. **IF=74.449**
- ElMahmoudy M. et al. Tailoring the electrochemical and mechanical properties of PEDOT: PSS films for bioelectronics //Macromolecular Materials and Engineering. – **2017**. – Т. 302. – №. 5. – С. 1600497. **IF=2.781**
- Inal S. et al. Organic electrochemical transistors based on PEDOT with different anionic polyelectrolyte dopants //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – **2016**. – Т. 54. – №. 2. – С. 147-151. **IF=3.318**
- Someya T., Bao Z., Malliaras G. G. The rise of plastic bioelectronics //Nature. – **2016**. – Т. 540. – №. 7633. – С. 379-385. **IF=43.07**
- Mantione D. et al. Low-temperature cross-linking of PEDOT: PSS films using divinylsulfone //ACS applied materials & interfaces. – **2017**. – Т. 9. – №. 21. – С. 18254-18262. **IF=8.456**
- Proctor C. M., Rivnay J., Malliaras G. G. Understanding volumetric capacitance in conducting polymers //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – **2016**. – Т. 54. – №. 15. – С. 1433-1436. **IF=1.63**

*Благодарим за внимание!*