

Detekcja materiałów przy użyciu organicznych tranzystorów polowych

1. Wstęp

Ważny obszar aktualnych badań naukowych i technologicznych stanowią poszukiwania szybkich i efektywnych sposobów wykrywania substancji, zarówno organicznych jak i nieorganicznych [1-10]. Jednym z rodzajów czujników, który może być stosowany do wykrywania związków gazowych i ciekłych są organiczne tranzystory polowe (OFET – *Organic Field-Effect Transistor*). Czujniki zbudowane na bazie organicznych tranzystorów polowych działają w temperaturze pokojowej, co prowadzi do mniejszego zużycia energii i tym samym daje możliwość ich zastosowania w urządzeniach przenośnych, podobnie jak czujników bazujących na półprzewodnikach nieorganicznych. OFET mogą być wytwarzane na giętkich, lekkich podłożach przy wykorzystaniu technik drukarskich nanoszenia warstw z roztworów, co w efekcie umożliwia produkcję tanich, jednorazowych urządzeń o dowolnych kształtach i rozmiarach. Ważną cechą materiałów organicznych jest możliwość znacznej modyfikacji ich właściwości, co pozwala na wytworzenie warstwy aktywnej czujnika OFET, wrażliwej na dany analit. Ponadto biokompatybilność materiałów organicznych z żywymi organizmami umożliwia ich wykorzystanie w biosensorach. Czujniki typu OFET mogą również stanowić elementy składowe takich zaawansowanych urządzeń jak elektroniczny nos, czy elektroniczna skóra. Prace nad zastosowaniem OFET w czujnikach gazów, światła, ciśnienia, substancji chemicznych i biochemicznych stanowią pole badawcze nie tylko dla elektroniki organicznej, ale również inżynierii materiałowej biofizyki czy technologii. Tego typu detektory są niezwykle tanie oraz wszechstronne i należy oczekiwać, że, w przyszłości zastosowanie OFET do detekcji może stać się znaczące w różnych dziedzinach techniki, medycyny, analizy środowiska oraz w obronności. W rozdziale przedstawione zostaną zasady działania tego typu detektorów oraz ich potencjalne możliwości aplikacyjne.

2. Organiczny tranzystor polowy

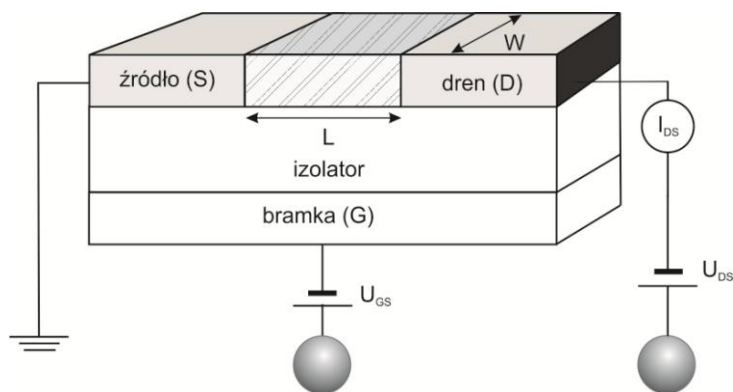
Tranzystor polowy (FET – *Field Effect Transistor*) jest unipolarnym przyrządem aktywnym, którego koncepcja została wprowadzona przez Lilienfeld'a w połowie lat dwudziestych ubiegłego stulecia [11]. Zasada działania tego urządzenia opiera się na kontroli przepływu prądu elektrycznego pomiędzy dwiema elektrodami poprzez przyłożenie pola elektrycznego do trzeciej elektrody zwanej bramką. Projekt Lilienfeld'a nie został zrealizowany w praktyce ze względu na brak odpowiedniej technologii, a pierwszy działający tranzystor polowy z izolowaną bramką (MOSFET – *Metal-Oxide-Semiconductor FET*) oparty na krzemie został wprowadzony w latach

¹ malobaro@pg.gda.pl, Katedra Fizyki Zjawisk Elektronowych, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska, www.pg.edu.pl

60-tych ubiegłego stulecia przez Kahng'a i Atalla [12]. Wynalezienie MOSFET spowodowało przełom w elektronice, bowiem tranzystor zastąpił lampy elektronowe dając początek coraz większej miniaturyzacji urządzeń elektronicznych. Kolejnym ważnym wydarzeniem w rozwoju elektroniki było zastosowanie do budowy tranzystorów materiałów organicznych takich jak związki małowcząsteczkowe [13] i polimery [14]. Początkowo tranzystory OFET posiadały dużo gorsze parametry od klasycznych tranzystorów nieorganicznych. Intensywny rozwój elektroniki molekularnej sprawił, że obecnie parametry OFET są zbliżone do tych wytwarzanych na amorficznym krzemie [15], a jedynym problemem, który spowalnia ich komercjalizację jest niska stabilność operacyjna [16] i wytrzymałość na czynniki zewnętrzne [17].

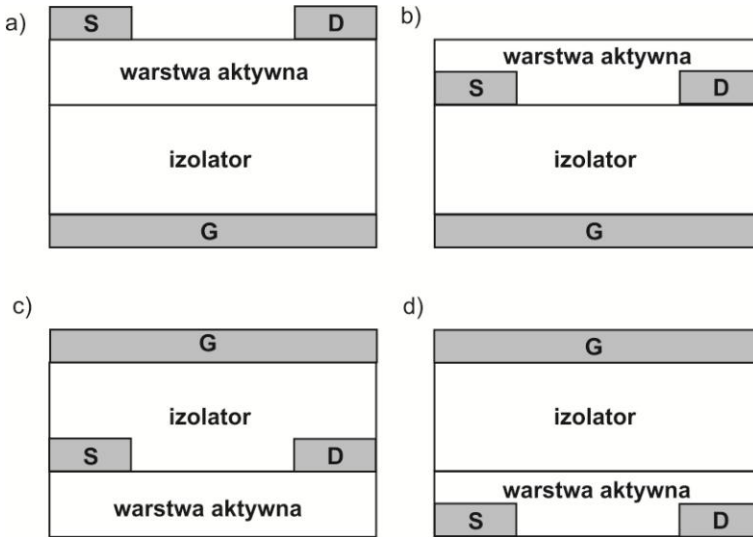
2.1. Budowa i zasada działania organicznego tranzystora polowego

Organiczny tranzystor polowy, którego schemat został przedstawiony na rys. 1 [18], zbudowany jest z warstwy materiału organicznego rozciągającej się od elektrody źródła (S – source) do elektrody zbiorczej/drenu (D – drain), oddzielonej od elektrody bramkującej (G – gate) warstwą izolatora. Szerokość elektrod źródła i drenu (W) oraz odległość między nimi (L) stanowią odpowiednio szerokość i długość kanału przewodzącego urządzenia.



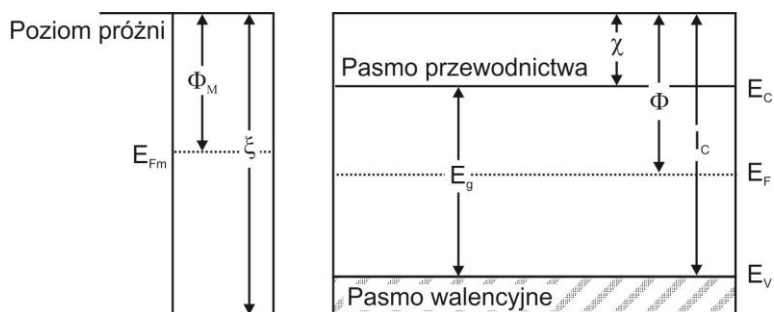
Rysunek 1. Schemat budowy organicznego tranzystora polowego [opracowanie własne]

Własności fizyczne zastosowanych w OFET materiałów, rodzaj podłoża, proces wytwarzania, a także przeznaczenie tranzystora mogą narzucać wybór odpowiedniej struktury warstwowej. Ze względu na sposób położenia warstwy półprzewodnika organicznego względem elektrod wyróżnia się cztery podstawowe konfiguracje budowy tranzystora polowego, które przedstawiono na rys. 2 [19].



Rysunek 2. Typowe struktury warstwowe stosowane przy wytwarzaniu tranzystorów polowych typu: a) TC BG (elektrody S i D na górze warstwy aktywnej, bramka ma dole); b) BC BG (elektrody S i D u dołu warstwy aktywnej, bramka na dole); c) TC TG (elektrody S i D na górze warstwy aktywnej, bramka na górze); d) BC TG (elektrody S i D u dołu warstwy aktywnej, bramka na górze) [opracowanie własne]

Zwykle zewnętrzny potencjał elektryczny przykładany jest do elektrody bramkującej (V_G) oraz elektrody zbiorczej (V_D), a elektroda źródła pozostaje uziemiona ($V_S = 0$). Różnica potencjałów pomiędzy elektrodą bramkującą, a źródłem jest określana, jako napięcie bramki (U_{GS}), natomiast różnica potencjałów pomiędzy elektrodą zbiorczą, a źródłem, jako napięcie drenu (U_{DS}). Napięcie przyłożone do bramki (U_{GS}) moduluje prąd płynący przez warstwę półprzewodnika organicznego (I_{SD}). Organiczne tranzystory polowe różnią się od ich nieorganicznych odpowiedników pochodzeniem ładunków biorących udział w transporcie przez kanał przewodzący. W przypadku FET zbudowanych z klasycznych półprzewodników nieorganicznych, prąd płynący od elektrody źródła do drenu stanowią nośniki ładunku generowane termicznie ze stanów domieszkowych w silnie domieszkowanych obszarach półprzewodnika stanowiących źródło i dren. Materiały organiczne, ze względu na dużą wartość przerwy energetycznej, mają niewielką koncentrację ładunków swobodnych, a głównym źródłem prądu w tych materiałach są ładunki wstrzykiwane z elektrod (głównie metalicznych) w wyniku tzw. iniekcji nośników ładunku [20]. Zatem prąd płynący w kanale przewodzącym tranzystora I_{SD} należy traktować, jako prąd iniekcyjny. Zrozumienie zjawiska iniekcji nośników ładunku z elektrody do półprzewodnika organicznego wymaga poznania układu ich charakterystycznych poziomów energetycznych. Rysunek 3 przedstawia diagram poziomów energetycznych półprzewodnika oraz elektrody metalicznej przed ich wzajemnym zetknięciem.



Rysunek 3. Schemat poziomów energetycznych półprzewodnika oraz elektrody metalicznej, tuż przed ich wzajemnym zetknięciem. Znaczenie symboli podano w tekście. Wartości energii mierzone są względem dna pasma przewodnictwa i poziomu próżni [opracowanie własne na podstawie [21]]

Na rysunku E_C oznacza energię pasma przewodnictwa, E_V energię pasma walencyjnego, E_g szerokość przerwy energetycznej, I_C energię jonizacji, χ powinowactwo elektronowe, natomiast ξ różnicę energii potencjalnych elektronu wewnątrz i na zewnątrz metalu. Liniją przerywaną zaznaczono poziom energii Fermiego w metalu E_{Fm} i w półprzewodniku E_F . Symbolami Φ_M i Φ oznaczono pracę wyjścia odpowiednio dla elektrody metalicznej i półprzewodnika. Z rys. 3 wynika, że przeniesienie elektronu z elektrody do półprzewodnika wymaga dostarczenia mu energii o wartości: $\Phi_M - \chi$. Natomiast przeniesienie elektronu z półprzewodnika do metalu, co jest równoważne wstrzyknięciu dziury z elektrody do półprzewodnika, wymaga dostarczenia mu energii równej: $I_C - \Phi_M$. Rodzaj wstrzykiwanych z elektrody do materiału organicznego nośników ładunku zależy od położenia poziomu Fermiego w metalu względem pasm przewodnictwa i walencyjnego w materiale organicznym. Elektrony są, zatem wstrzykiwane z elektrody do półprzewodnika wtedy, gdy poziom Fermiego w metalu leży blisko dna pasma przewodnictwa. Natomiast iniekcja dziur z elektrody do materiału odbywa się wówczas, gdy poziom Fermiego znajduje się w pobliżu pasma walencyjnego. Modulacja wielkości prądu płynącego od źródła do elektrody zbiorczej wynika z faktu zmiany koncentracji nośników ładunku na złączu półprzewodnik/izolator, powodowanej zmianą napięcia bramki. Napięcie przyłożone do bramki wytwarza pole elektryczne w warstwie organicznej w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu prądu, wywołując rozdział nośników ładunku. Nośniki ładunku jednego znaku (dodatnie lub ujemne), zależnie od polaryzacji bramki, pod wpływem przyłożonego do bramki napięcia, przemieszczają się w kierunku górnej lub dolnej części warstwy, co utrudnia ich rekombinację powodując tym samym wzrost prądu w obwodzie: źródło – elektroda zbiorcza. Jest to zasadniczy mechanizm modulacji prądu w organicznym tranzystorze polowym. W przypadku, gdy potencjał elektrody bramki będzie dodatni na złączu izolatora z warstwą półprzewodnika organicznego będą gromadziły się elektrony. Natomiast, gdy potencjał bramki będzie ujemny na złączu izolator/półprzewodnik organiczny gromadzić się będą dodatnie nośniki ładunku (dziury). Ilość zgromadzonych na złączu nośników ładunku (N) zależy od wartości napięcia przyłożonego do elektrody bramkującej (U_{GS}) oraz pojemności układu (C) i może być obliczona na podstawie wzoru:

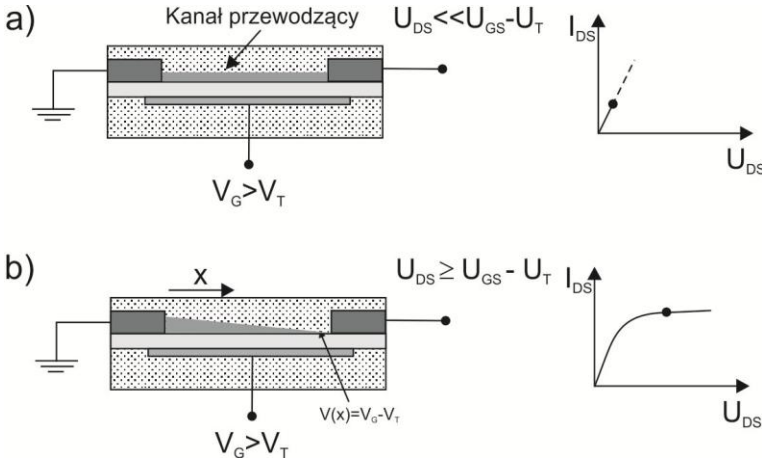
$$N = C \cdot U_{GS} / e \quad (1)$$



gdzie e oznacza ładunek elementarny.

Należy zaznaczyć, że nie wszystkie zgromadzone na złączu nośniki ładunku stanowią wkład do prądu płynącego przez warstwę przewodnika organicznego, gdyż część z nich zostaje spułapkowana. Stąd, aby w kanale przewodzącym nastąpił przepływ ładunku napięcie przyłożone do bramki musi być większe od tzw. napięcia progowego (U_T), a wartość napięcia efektywnego bramki jest, zatem równa $U_{GS}-U_T$.

Na rysunku 4 zilustrowano rozkład koncentracji nośników ładunku w kanale przewodzącym tranzystora oraz przedstawiono odpowiednie charakterystyki prądowo-napięciowe w zakresach pracy urządzenia: liniowym i nasycenia [19].



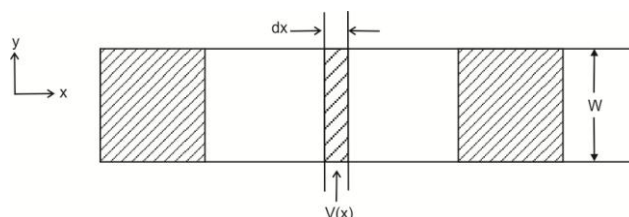
Rysunek 4. Schemat budowy organicznego tranzystora polowego wraz z rozkładem koncentracji nośników ładunku w kanale przewodzącym i odpowiednie charakterystyki prądowo-napięciowe w zakresach pracy urządzenia: a) liniowym i b) nasycenia [opracowanie własne na podstawie [19]]

W warunkach braku napięcia przyłożonego do elektrod źródło i dren ($U_{DS} = 0$), koncentracja nośników ładunku w kanale przewodzącym jest jednorodna, a natężenie prądu płynącego przez warstwę półprzewodnika organicznego równe zero. Niezbyt wysokie wartości napięć ($U_{DS} \ll U_G - U_T$) zaburzają rozkład nośników ładunku w kanale sprawiając, że zależność prądu płynącego przez warstwę półprzewodnika od napięcia U_{DS} jest liniowa. Opisana sytuacja została przedstawiona na rysunku i wykresie 4a. W warunkach, gdy napięcie U_{DS} osiąga wartość $U_{DS} = U_G - U_T$, kanał tranzystora zostaje zamknięty, a w pobliżu elektrody zbiorczej tworzy się obszar zubożony w nośniki ładunku. Natężenie prądu nośników ładunku płynącego przez warstwę materiału organicznego osiąga wartość stałą, a dalszy wzrost napięcia między elektrodą źródło i dren nie powoduje jego wzrostu, a jedynie powiększa obszar zubożony w nośniki ładunku w pobliżu elektrody zbiorczej, skracając w ten sposób kanał przewodzący tranzystora. Rozkład koncentracji nośników ładunku w kanale przewodzącym tranzystora oraz charakterystyka prądowo napięciowa w zakresie nasycenia zostały przedstawione na rys. 4b.



2.2. Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz parametry pracy OFET

Natężenie prądu nośników ładunku płynącego przez warstwę materiału organicznego może zostać opisane analitycznie przy założeniu, że o wartościach prądu w układzie źródło-dren decyduje trzecia elektroda – bramka. Na rys. 5 przedstawiono schematycznie układ elektrod źródło i dren wraz z warstwą materiału organicznego, pozwalający określić prąd płynący w tranzystorze.



Rysunek 5. Schemat układu elektrod S i D wraz z warstwą materiału organicznego dla określenia prądu płynącego w kanale przewodzącym tranzystora (*opracowanie własne*)

Dla napięć przyłożonych do elektrody bramkującej, wyższych od napięcia progowego, ładunek zgromadzony w odległości \$x\$ od elektrody źródła wyraża wzór:

$$Q = C_i \cdot (V_{GS} - V_T - V(x)) \quad (2)$$

gdzie \$V(x)\$ oznacza potencjał pola elektrycznego w odległości \$x\$ od elektrody źródła, natomiast \$C_i\$ pojemność izolatora na jednostkę powierzchni.

Zaniedbując prąd dyfuzyjny nośników ładunku w kanale tranzystora, natężenie prądu dryfu może być zapisane, jako:

$$I_{DS} = W\mu QE(x), \quad (3)$$

gdzie \$E(x)\$ oznacza natężenie pola elektrycznego w odległości \$x\$ od elektrody źródła, natomiast \$\mu\$ ruchliwość nośników ładunku, zdefiniowaną, jako stosunek prędkości dryfu do natężenia pola elektrycznego \$\left(\mu = \frac{v_d}{E}\right)\$. Ruchliwość nośników

ładunku jest ważnym parametrem określającym transport nośników ładunku. W szczególności jego zależność od temperatury bezwzględnej i natężenia pola elektrycznego jest ważnym kryterium weryfikacji mechanizmu ruchu nośników ładunku w molekularnym ciele stałym [22], który może być mechanizmem pasmowym bądź hoppingowym [23]. Wartości ruchliwości nośników ładunku w materiałach organicznych są zazwyczaj niższe od tych uzyskiwanych dla materiałów nieorganicznych, aczkolwiek dla nowych materiałów molekularnych mogą sięgać kilkadziesiąt \$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\$ [24]. Należy jednak zaznaczyć, że na wartość tego parametru ma wpływ struktura chemiczna związku, proces przygotowania próbki, a przede wszystkim wybór doświadczalnej metody pomiaru.

Wykorzystując związek natężenia pola elektrycznego z potencjałem elektrycznym (\$E = dV/dx\$) oraz wzór (2) prąd dryfu nośników ładunku może być zapisany w postaci:

$$I_{DS} dx = W\mu C_i (V_{GS} - V_T - V(x)) dV \quad (4)$$

Zakładając, że ruchliwość nośników ładunku jest stała i nie zmienia się w polu elektrycznym, po scałkowaniu powyższego równania w granicach od zera do wartości L dla wartości potencjału w zakresie od zera do V_{DS} , prąd płynący między źródłem i drenem możemy zapisać następującym wzorem:

$$I_{DS} = \frac{W\mu C_i}{L} V_{DS} \left(V_{GS} - V_T - \frac{V_{DS}}{2} \right) \quad (5)$$

Zróżniczkowanie powyższego równania pozwala znaleźć punkt nasycania prądu dryfu i po tej operacji otrzymujemy:

$$\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{DS}} = \frac{W\mu C_i}{L} (V_{GS} - V_T - V_{DS}) \quad (6)$$

Dla maksymalnej wartości natężenia prądu dryfu wartość pochodnej w równaniu (6) musi być równa zero, co prowadzi do warunku na wartość potencjału źródło dren, przy której prąd dąży do nasycenia:

$$V_{DS} = V_{GS} - V_T \quad (7)$$

Wartość prądu nasycenia przedstawia zależność:

$$I_{DS} = \frac{W\mu C_i}{L} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (8)$$

W zakresie prądu nasycenia, ruchliwość nośników ładunku może zostać określona z nachylenia wykresu zależności $I_{DS}^{1/2}(V_{GS})$ przy założeniu, że ruchliwość ma wartość stałą niezależną od potencjału bramki. Jeżeli warunek ten nie jest spełniony, ruchliwość w zakresie nasycenia może być wyznaczona ze wzoru:

$$\mu_{sat}(V_{GS}) = \frac{\partial I_{DS,sat}}{\partial V_{GS}} \cdot \frac{L}{WC_i} \cdot \frac{1}{(V_{GS} - V_T)} \quad (9)$$

W liniowym zakresie pracy tranzystora ($V_{DS} \ll V_{GS}$) wzór (8) może zostać uproszczony do postaci:

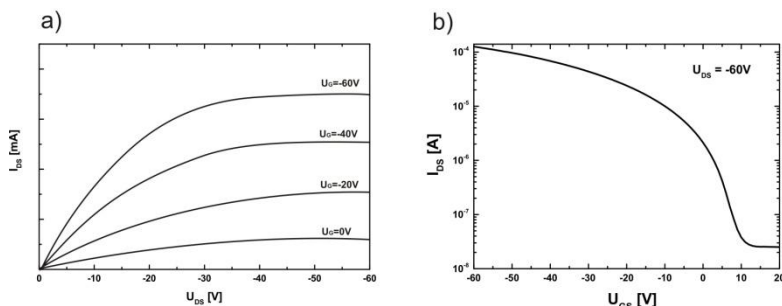
$$I_{DS} = \frac{W\mu C_i}{L} V_{DS} (V_{GS} - V_T) \quad (10)$$

Z powyższego wzoru wynika, że prąd dryfu nośników ładunku płynący pomiędzy źródłem i drenem jest wprost proporcjonalny do potencjału bramki, a ruchliwość nośników ładunku w tym przypadku może zostać wyznaczona z nachylenia prostej $I_{DS}(V_{GS})$:



$$\mu_{\text{lin}} = \frac{\partial I_{\text{DS}}}{\partial V_{\text{GS}}} \cdot \frac{L}{WC_i V_{\text{DS}}} \quad (11)$$

Typowe charakterystyki prądowo-napięciowe organicznego tranzystora polowego zostały przedstawione na rys. 6.



Rysunek 6. Charakterystyki prądowo-napięciowe OFET z warstwą aktywną TIPS pentacenu: a) wyjściowa ($I_{\text{DS}}(U_{\text{DS}})$) oraz b) charakterystyka przejściowa ($I_{\text{DS}}(U_{\text{GS}})$) [opracowanie własne [25]]

Odpowiednio rys. 6a przedstawia tzw. charakterystykę wyjściową określającą zależność prądu źródło-dren (I_{SD}) w funkcji napięcia dren-źródło (U_{DS}), przy ustalonym napięciu bramka-źródło (U_{GS}). Na podstawie charakterystyki wyjściowej można wyróżnić liniowy zakres pracy tranzystora, który odpowiada niskim wartościom napięć źródło-dren, oraz nasycenia, który odpowiada wysokim wartościom napięć U_{DS} . Rys. 6b przedstawia tzw. charakterystykę przejściową określającą zależność natężenia prądu I_{SD} w funkcji napięcia przyłożonego do bramki U_{GS} , przy stałym napięciu U_{DS} . W liniowym zakresie pracy tranzystora, który odpowiada napięciom U_{DS} o wartościach $U_{\text{DS}} \ll U_{\text{GS}}$, na podstawie wykresu, korzystając ze wzoru (11) można wyznaczyć ruchliwość nośników ładunku. Należy zaznaczyć, że większość półprzewodników organicznych wykazuje zmieniającą się wraz z napięciem bramki ruchliwość nośników ładunku, stąd zależność prądu źródło – dren (I_{DS}) od napięcia bramki (U_{GS}) może odbiegać od liniowej. W zakresie nasycenia, aproksymacja linią prostą wykresu wyrażającego zależność $I_{\text{DS}}^{1/2}(U_{\text{GS}})$, pozwala wyznaczyć na podstawie wzoru (8) ruchliwość nośników ładunku oraz napięcie progowe (U_{T}).

Napięcie progowe jest jednym z najważniejszych parametrów charakteryzujących pracę organicznego tranzystora polowego. Przyczyną istnienia dla danego urządzenia napięcia progowego może być kilka efektów takich jak obecność pułapek nośników ładunku w warstwie półprzewodnika organicznego, stanów powierzchniowych na złączu półprzewodnik/izolator, a także ruchomych ładunków w warstwie izolatora itp., a na jego wartość ma wpływ rodzaj zastosowanego półprzewodnika organicznego, jako warstwy aktywnej oraz dielektryka izolującego elektrodę bramkującą [26]. Wartość napięcia progowego może zostać obniżona poprzez zastosowanie struktury bramka/dielektryk/półprzewodnik o większej pojemności elektrycznej, wykorzystując w tym celu dielektryk o dużej wartości stałej dielektrycznej bądź niewielkiej grubości, co w efekcie prowadzi do większej koncentracji nośników ładunku w kanale

przewodzącym urządzenia przy niższej wartości napięcia przykładanego do bramki. Częstym efektem obserwowanym dla organicznych tranzystorów polowych jest wzrost wartości napięcia progowego wraz z czasem pracy urządzenia [27]. Prowadzi to do powstania histerezy w przejściowych charakterystykach prądowo-napięciowych tranzystora, która przejawia się w wyższych wartościach natężeń prądów I_{DS} rejestrowanych przy rosnącym napięciu bramki od natężeń prądów I_{DS} mierzonych dla tych samych napięć U_{GS} , ale w odwrotnym porządku tzn. przy malejącym napięciu bramki. Ten efekt braku stabilności operacyjnej tranzystora jest istotny w zastosowaniach aplikacyjnych organicznych tranzystorów polowych, a także może zostać wykorzystany do zapisu informacji [28].

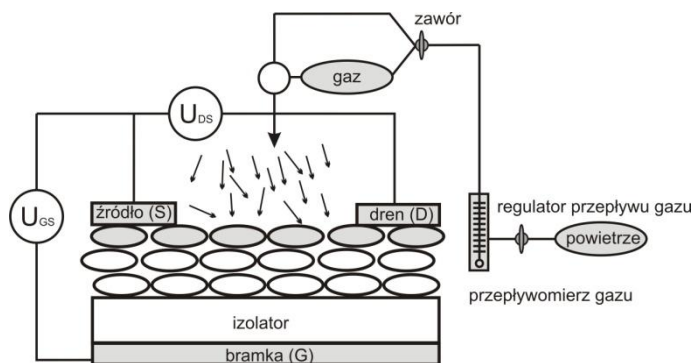
Kolejnym parametrem charakteryzującym OFET jest stosunek wartości natężenia prądu włączenia tranzystora (I_{ON}) do wartości natężenia prądu wyłączenia tranzystora (I_{OFF}), określana potocznie, jako ON/OFF. W przypadku, gdy organiczny tranzystor polowy ma spełniać rolę przełącznika, wartość tego parametru powinna być możliwie jak największa. Na wartość natężenia prądu włączenia, zaniedbując opór kontaktowy elektrod źródło i dren, decydujący wpływ ma ruchliwość nośników ładunku oraz pojemność zastosowanej w tranzystorze struktury bramka/dielektryk/półprzewodnik. Natomiast wartość natężenia prądu wyłączenia ogranicza prąd upływu bramki.

3. Wykorzystanie organicznych tranzystorów polowych do detekcji

Podstawową informacją, którą uzyskujemy wykorzystując tranzystor polowy jest jego charakterystyka prądowo – napięciowa, na której przebieg możemy wpłynąć zmieniając wartość napięcia progowego oraz ruchliwości nośników ładunku. Oddziaływanie badanej substancji (analitu) z materiałem tworzącym warstwę aktywną tranzystora może spowodować zarówno zmianę wartości ruchliwości nośników ładunku jak i napięcia progowego, a zmiany tych parametrów można skorelować z koncentracją oznaczanego analitu. Ruchliwość nośników ładunku w materiałach organicznych zależy od rodzaju materiału, jego struktury oraz obecności pułapek [29]. Podobne parametry mają wpływ na wartość napięcia progowego [30]. Aby badana substancja mogła swobodnie penetrować półprzewodnik organiczny, a w szczególności kanał przewodzący tranzystora, urządzenie musi posiadać odpowiednią konstrukcję. Z przedstawionych na rys. 2. podstawowych konfiguracji budowy tranzystora, konstrukcje przydatne do wykorzystania tranzystora jako czujnika to (a) i (b), w których zapewniony jest bezpośredni dostęp analitu do warstwy półprzewodnika.

3.1. OFET jako czujniki gazów

Układ do badania wpływu gazu na przewodnictwo warstwy aktywnej organicznego tranzystora polowego został przedstawiony na rys. 7 [5].



Rysunek 7. Schemat układu do badania wpływu gazu na parametry pracy OFET [opracowanie własne na podstawie [5]].

Odpowiedź czujnika OFET silnie zależy od własności substancji, która podlega oznaczeniu oraz zastosowanej w urządzeniu warstwy aktywnej. Przykład stanowią badania zmiany parametrów pracy detektorów OFET z warstwą ftalocyjaniny miedzi (CuPc) oraz perfluorowanej ftalocyjaniny miedzi ($F_{16}CuPc$) na skutek oddziaływania z metylofosfonianem dimetylu (DMMP) [31], lotnym związkiem organicznym, który często używany jest, jako związek imitujący bojowy środek trujący sarin. W urządzeniach z warstwą aktywną CuPc, która stanowi półprzewodnik typu p, obserwowany jest spadek wartości prądu I_{DS} pod wpływem DMMP. Natomiast w OFET z warstwą aktywną $F_{16}CuPc$, stanowiącą półprzewodnik typu n, następuje wzrost prądu I_{DS} pod wpływem DMMP. Rezultaty badań pokazują, że cząsteczki gazu DMMP stanowią odpowiednio akceptory dziur i donory elektronów w OFET z warstwą aktywną typu p i n, zmniejszając w pierwszym przypadku przewodnictwo, a w drugim je zwiększając, co przekłada się bezpośrednio na wartość rejestrowanego prądu I_{DS} w tranzystorach. Słuszność tego mechanizmu detekcji potwierdzają wyniki badań wpływu DMMP na przewodnictwo detektora OFET z mieszaniną oligomerów fenylotiofenu (6PTTP6) funkcjonalizowanych grupą hydroksylową (OH), jako warstwą aktywną. Prąd nasycenia w tym tranzystorze zdecydowanie maleje po wprowadzeniu gazu do otoczenia półprzewodnika, który należy zaznaczyć jest półprzewodnikiem typu p [32].

Własności materiałów organicznych, a w szczególności obecność słabo związanych elektronów typu π , sprawia, że detektory OFET są czułe na związki utleniające, czyli przyjmujące elektrony. Oddziaływanie warstwy aktywnej OFET z substancją o własnościach utleniających może w konsekwencji powodować wzrost koncentracji dziur i przewodnictwa oraz zmianę wartości napięcia progowego. Dobrą detekcję nadtlenków wodoru (H_2O_2) i di-tert-butyloвого (DTBP), związków o silnych własnościach utleniających, wykazują detektory OFET z warstwą aktywną typu p zbudowaną z kompleksu ftalocyjaniny z metalem [33].

Zmianę prądu drenu w czujniku OFET może powodować zmiana struktury warstwy aktywnej tranzystora pod wpływem oddziaływania z gazem. Przykład stanowią badania detekcji przepływu gazu za pomocą czujnika OFET z warstwą polimeru poly(3-heksylofenu) (P3HT) pokrytą cząsteczkami jednego z najbardziej znanych związków ciekłokrystalicznych 5CB (pentylo-cyjanobifenylu) [34] o silnym momencie

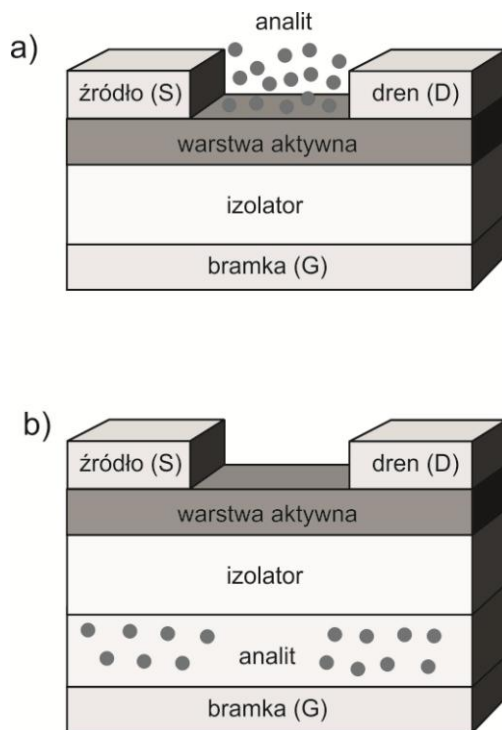
dipolowym (około 4D). Pod wpływem padającego na urządzenie strumienia cząsteczek azotu następuje zmiana orientacji cząsteczek 5CB, które ustawiają się ujemnym biegunem dipola w kierunku warstwy P3HT, co w efekcie powoduje zwiększenie koncentracji dziur w kanale przewodzącym i tym samym wzrost wartości prądu drenu. Podsumowując mechanizm zmiany prądu w tranzystorze może być różny i powodowany przez szereg procesów, do których możemy zaliczyć min. ubytek bądź generację nowych pułapek nośników ładunku w warstwie aktywnej tranzystora, zmianę jej struktury pod wpływem reakcji chemicznych wywołanych oddziaływaniem z gazem czy też wprowadzeniem jonów lub domieszek. Reakcja chemiczna, jaka zachodzi pomiędzy gazem i materiałem stanowiącym warstwę aktywną tranzystora może być odwracalna lub nieodwracalna, w konsekwencji, czego sensor może być używany do detekcji wielokrotnie lub jednorazowo. Ponadto OFET może być czuły wybiórczo na jeden gaz lub na wiele różnych gazów jednocześnie. Generalnie do detekcji gazów przez tranzystory organiczne można wykorzystać zmianę prądu dryfu, ruchliwości nośników ładunku oraz wielkość napięcia progowego.

3.2. OFET jako czujniki chemiczne i biologiczne

Organiczne tranzystory polowe mogą być również wykorzystywane do detekcji substancji chemicznych i biologicznych w ciekłym stanie skupienia. W tym celu najczęściej stosowane są dwie konstrukcje detektorów. Pierwsza to czujniki OFET, w których analit pozostaje w bezpośrednim kontakcie z aktywną warstwą tranzystora zbudowaną z półprzewodnika organicznego. Natomiast druga to detektory OFET, w których działaniu badanego analitu poddawana jest elektroda bramkująca [4]. Na rys. 8 przedstawiono schematycznie budowę tych dwóch urządzeń.

Budowę detektora, w którym w bezpośrednim kontakcie z uwodnionym analitem pozostaje aktywna warstwa półprzewodnika organicznego przedstawiono na rys. 8a. Czujnik o takiej konstrukcji został zastosowany do detekcji substancji oznaczanej w środowisku wodnym przez Someya i współpracowników [35]. Aby uniknąć rozwarstwiania warstwy półprzewodnika organicznego od podłoża pod wpływem oddziaływania z ciekłym analitem zastosowano warstwę adhezyjną, natomiast elektrody źródło i dren zabezpieczono odpowiednią warstwą hydrofobową. Testom poddano tranzystory z warstwą aktywną zbudowaną z różnych półprzewodników organicznych, które poddawano działaniu rozpuszczonych w wodzie związków hydroksylowych i karboksylowych takich jak min. kwas mlekowy, glukoza, czy kwas pirogronowy. Badania wykazały, że pod wpływem analitu urządzenia wykazują spadek natężenia prądu źródło-dren płynącego w kanale przewodzącym oraz ruchliwości nośników ładunku. Efekt obserwowano zarówno w przypadku oddziaływania ze statycznym analitem jak i tym pozostającym w ruchu. W celu detekcji ruchomego analitu, warstwa aktywna urządzenia została pokryta systemem kanalików mikrofluidalnych, do wnętrza, których wstrzykiwana była badana substancja rozpuszczona w wodzie.





Rysunek 8. Schematy detektorów OFET w których: a) anality pozostaje w bezpośrednim kontakcie z aktywną warstwą tranzystora; b) działaniu badanego anality poddawana jest elektroda bramkująca [opracowanie własne na podstawie [4]]

Na rys. 8b. przedstawiono schemat urządzenia wykrywającego obecność jonów w roztworze, które wykorzystuje w swojej budowie OFET. Jakkolwiek w odróżnieniu od struktury warstwowej organicznego tranzystora polowego typu TC BG przedstawionej na rys. 2a., elektroda bramkująca nie pozostaje w bezpośrednim kontakcie z warstwą izolującą, ale jest od niej oddzielona roztworem badanego anality. Tego typu urządzenie jest nazywane w literaturze jonoselektywnym organicznym tranzystorem polowym (*Ion Sensitive Organic Field Effect Transistor*, ISOFET), a jego budowa i zasada działania jest zbliżona do klasycznego jonoselektywnego tranzystora polowego zbudowanego z materiałów nieorganicznych (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*). Detektor ISFET został opracowany i opisany po raz pierwszy w 1970 roku przez Bergveld'a [36], a dalszy rozwój technologiczny pozwolił na wykorzystanie tego typu urządzeń do detekcji cząsteczek różnych substancji takich jak nieorganiczne sole [37], enzymy [38] czy glukoza [39]. W detektorze ISOFET oddziaływanie roztworu badanego anality z warstwą izolującą powoduje pojawienie się potencjału na granicy faz: badany anality/warstwa dielektryka, którego wartość opisana równaniem Nernst'a zależy od koncentracji jonów w roztworze. Wzrost koncentracji jonów zmienia rozkład ładunku na złączu dielektryk/półprzewodnik organiczny, co w efekcie powoduje zmianę rozkładu potencjału elektrycznego w urządzeniu prowadząc do zmiany prądu płynącego pomiędzy źródłem i drenem. Wartość powstającego na granicy faz potencjału wynika z chemicznych właściwości warstwy izolacyjnej tranzystora. Rodzaj

dielektryka zastosowanego w urządzeniu determinuje również reakcje zachodzące w warunkach kontaktu z badanym analitem. W przypadku dielektryków nieorganicznych wytwarzanych z tlenków metali, ze względu na obecność na ich powierzchni grup wodorotlenowych, w kontakcie z roztworem badanego analitu mogą mieć miejsce reakcje protonowania lub deprotonowania, w zależności od jego kwasowości, wykazując w ten sposób czułość na pH [40]. W konstrukcji ISOFET wykorzystuje się również dielektryki organiczne, które wykazują brak bądź słabą czułość na obecność jonów w badanym roztworze, stąd konieczne jest w tym przypadku zastosowanie jonoselektywnych membran, które wzmacniają detekcję [41]. Jonoselektywne membrany nanoszone są na warstwę izolującą i pozostają w bezpośrednim kontakcie z roztworem badanego analitu. Stosowane w ISOFET membrany jonoselektywne można podzielić na dwie kategorie. Pierwsza to membrany z chemicznie wbudowanymi grupami funkcyjnymi takimi jak np. $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ lub $-\text{NR}_3^+$ zdolnymi do oddziaływania z wybranym składnikiem roztworu, który zostaje związany wewnątrz membrany [42]. Natomiast druga kategoria to membrany zawierające jonofory, organiczne związki chemiczne zdolne do transferu jonów do wnętrza membrany [43]. W odróżnieniu od membran należących do pierwszej kategorii, których nanoszenie na powierzchnię warstwy izolującej tranzystora wymaga procesów wysoko temperaturowych takich jak naparowywanie próżniowe, związki należące do drugiej kategorii mogą być wytwarzane za pomocą procesów nisko temperaturowych takich jak np. technika LB. Technika Langmuira-Blodgett, w skrócie LB, jest jednym ze sposobów tworzenia uporządkowanych struktur do zastosowań w elektronice molekularnej, a polega na wynoszeniu warstw monomolekularnych na powierzchnię ciała stałego, co w efekcie prowadzi do powstania filmów wielowarstwowych [41]. Czujnik pH zbudowany na bazie jonoselektywnego organicznego tranzystora polowego z użyciem P3HT, jako warstwy aktywnej, azotku krzemu, jako warstwy izolującej oraz Ag/AgCl, jako elektrody referencyjnej został opracowany przez Bartic'a i współpracowników [44]. Zmiana wartości pH roztworu powodowała generację potencjału na złączu roztwór/dielektryk, w wyniku zachodzących na powierzchni dielektryka reakcji wiązania jonów wodorowych H^+ z roztworu z grupą silanolową SiOH oraz aminową SiNH_2 należących do azotku krzemu. W efekcie wartość mierzonego prądu była różna dla różnych wartości pH roztworu. Ponadto zastąpienie w detektorze azotku krzemu tlenkiem tantalum, pozwoliło na uzyskanie czujnika pH o większej czułości i niższych wartościach operacyjnych napięć [45]. W pełni organiczny ISOFET został zaproponowany przez Gao i współpracowników [1]. W odróżnieniu od opisanego powyżej czujnika pH, urządzenie wykorzystuje elastyczne polimerowe podłoże i posiada zintegrowaną z warstwą izolującą elektrodę bramkującą. Oprócz zastosowania OFET w detekcji pH roztworu, organiczne tranzystory zbudowane z warstwy aktywnej P3HT zostały wykorzystane do detekcji jonów K^+ , H^+ , Na^+ czy też Ca^{2+} [46].

Zastosowanie w konstrukcji OFET warstwy biologicznie czynnej pozwala na skonstruowanie bioczujnika. Podstawową konstrukcją BioOFET można uzyskać wykorzystując schemat budowy ISOFET z dodatkową warstwą substancji biologicznie czynnej na powierzchni warstwy dielektryka. W przypadku czujnika glukozy rolę substancji czynnej może pełnić tlenek glukozy (GOx). W detektorze glukozy

zaproponowanym przez Bartic`a wykorzystano konstrukcję ISOFET z warstwą aktywną P3HT oraz warstwą izolującą Ta₂O₅ pokrytą GOx [45]. Tlenek glukozy reaguje z glukozą, co w efekcie prowadzi do powstania w roztworze kwasu glukozowego, który zmienia pH, na który to czynnik jest czuła warstwa izolująca bramkę. W detektorze glukozy zaproponowanym przez Liu zastosowano konstrukcję OFET używając jako warstwy aktywnej półprzewodnika organicznego PEDOT:PSS, który pokryto warstwą GOx [47]. Działanie czujnika opiera się na zachodzącej reakcji redoks pomiędzy PEDOT:PSS i H₂O₂, który jest końcowym produktem reakcji glukozy z tlenkiem glukozy.

Ważnym zastosowaniem OFET na polu biosensorów są detektory cząsteczki kwasu deoksyrybonukleinowego (DNA). W tym celu stosuje się tranzystory polowe z warstwą aktywną zbudowaną z min. pentacenu [48], P3HT [49] czy DDFTTF [50]. W czujniku OFET z warstwą aktywną pentacenu [48], po umieszczeniu na jej powierzchni (w wyniku adsorpcji fizycznej) cząsteczki DNA następuje zmiana napięcia progowego, którego wartość ponadto jest różna dla formy jednoniciowej i dwuniciowej. Prace nad optymalizacją urządzenia, doprowadziły do wniosku, że czułość urządzenia jest większa w przypadku zastosowania w detektorze cienkich warstw pentacenu i obecności większych krystalitów na jej powierzchni. Mechanizm detekcji jest spowodowany wychwytem elektronów z warstwy pentacenu, a następnie ich pułapkowaniem w cząsteczce DNA.

Oprócz opisanych powyżej detektorów chemicznych i biologicznych prowadzone są badania nad wykorzystaniem OFET z warstwą aktywną pentacenu, α6T, DHα6T czy CuPc do detekcji takich substancji jak kwas mlekowy, kwas pirogronowy czy cysteina [3]. Mechanizm detekcji opiera się na zmianie transportu nośników ładunku w kanale przewodzącym urządzenia na skutek procesów pułapkowania i domieszkania, które zachodzą w przypadku dyfuzji analitu na złączu półprzewodnik organiczny/warstwa izolująca bramkę. Na czułość detektorów ma wpływ struktura cząsteczkowa, morfologia i grubość warstwy aktywnej. Detektory można wytwarzać na giętkich podłożach, czego przykładem może być OFET wykonany na podłożu PET do detekcji cysteiny [51]. Ponadto wykazano możliwość zintegrowania czujników OFET z żywymi komórkami w celach detekcyjnych. Scarpa zaprezentował OFET z warstwą aktywną P3HT, na powierzchni, której, po odpowiednim przygotowaniu zostały wyhodowane komórki fibroblastów [52]. Tak przygotowane urządzenie zostało poddane działaniu różnych elektrolitów i złożonych podłoży biologicznych. Detektor wykazywał czułość na obecność jonów i był stabilny, co pozwala stwierdzić możliwość wykorzystania tego bioczujnika w badaniach in vitro.

4. Wybrane zastosowania czujników OFET

Czujniki zbudowane na bazie organicznych tranzystorów polowych wykazują wiele zalet. Przede wszystkim są to urządzenia będące kombinacją dwóch elementów elektronicznych: sensora i wzmacniacza, stąd mała zmiana napięcia elektrody bramkującej, wywołana oddziaływaniem czujnika OFET z badanym analitem powoduje wyraźne zmiany prądu płynącego w kanale przewodzącym tranzystora, dając w efekcie detektor o dużej czułości. Inne ważne zalety czujników zbudowanych na bazie OFET to min. dobra selektywność, biokompatybilność, niewielkie rozmiary, potencjalnie niskie koszty produkcji oraz możliwość nanoszenia na elastyczne podłoża.

Dziedziną, w której potencjalnie mogą zostać zastosowane czujniki OFET to biomedycyna. Na szczególną uwagę zasługują tutaj takie urządzenia jak elektroniczna skóra (*electronic skin*, e-skin) czy też elektroniczny nos (*electronic nose*, e-nose). Idea stworzenia elektronicznej skóry nie jest nowa, ale przełomem w tej dziedzinie wydaje się zastosowanie elastycznych materiałów organicznych i elementów elektronicznych takich jak OFET [53]. Dotychczas, bowiem stosując technologie oparte na klasycznych półprzewodnikach nieorganicznych, przy konstruowaniu odpowiednika skóry naturalnej, napotymano na wiele przeszkód takich jak np. brak elastyczności, niewystarczająca czułość sensorów, czy też duże zużycie energii elektrycznej. Należy pamiętać, że skóra naturalna jest jednym z najbardziej skomplikowanych tworów ludzkiego organizmu, który zajmuje stosunkowo dużą powierzchnię, spełnia wiele czynności ochronnych, ale przede wszystkim odpowiada za percepcję dotyku, ciepła i bólu ze środowiska zewnętrznego. Upraszczając można napisać, że skóra naturalna działa jak siatka sensorów, odbierając i przekazując bodźce zewnętrzne do mózgu. Najbardziej obiecujące badania w tym zakresie są prowadzone przez zespół Takao Someya na Uniwersytecie Tokijskim. Naukowcom udało się tam stworzyć w pełni elastyczną wielkopowierzchniową strukturę sieci czujników temperatury i ciśnienia, które mogą działać równocześnie [54]. Czułość urządzeń nie zmienia się nawet wtedy, gdy podłoże, na którym się znajdują doznaje działań odkształceń mechanicznych. Ostatnie publikacje grupy donoszą o stworzeniu elastycznej skóry o grubości zaledwie 300 nm (co stanowi najmniejszą spośród uzyskanych do tej pory grubości) pokrytej pikselami, z których każdy składa się z tranzystora OFET i rezystancyjnego czujnika dotyku [55]. Urządzenie jest biokompatybilne i może być umieszczane na skórze ludzkiej w zastosowaniach diagnostyki medycznej. Zbliżonym do elektronicznej skóry, zastosowaniem czujników OFET są inteligentne materiały (*electronic textiles*, e-textiles) [56, 57], gdzie stosowane są głównie czujniki ciśnienia i bioczujniki. Zakłada się, że w przyszłości E-materiały znajdą zastosowanie w monitorowaniu funkcji ludzkiego organizmu takich jak min. prawidłowa postawa, czynności oddechowe, czy też skład płynów ustrojowych [58]. Podstawowe wymagania, jakie muszą spełniać czujniki, aby mogły zostać zastosowane w tym urządzeniu są zbliżone do tych dla elektronicznej skóry, ale przede wszystkim ważna jest ich biokompatybilność i elastyczność.

Ze względu na potrzeby współczesnej medycyny, która szuka tanich, ogólnie dostępnych i bezinwazyjnych metod diagnostyki, ważnym potencjalnym wykorzystaniem czujników gazu jest ich zastosowanie w urządzeniu nazywanym elektronicznym nosem [59]. Badania naukowe wskazują jak istotne, w procesie diagnostyki i leczenia wielu chorób, jest wykrycie zmiany w żywych komórkach na poziomie molekularnym, które nie tylko umożliwi określenie procesu patofizjologicznego, jaki ma miejsce, ale pozwala określić sposób leczenia. Prace prowadzone są w kierunku stworzenia elektronicznego nosa, urządzenia, które będzie zdolne wykryć odpowiednie biomarkery chorobowe w wydzielanych przez organizm ludzki oparach lub płynach ustrojowych. Wiadomo, że wiele chorób można rozpoznać po unikalnej kombinacji produktów metabolizmu. Niektóre z nich to lotne związki organiczne, które mogą sygnalizować chorobę nowotworową, ale również wskazywać na zaburzenia psychiczne lub neurologiczne.



5. Podsumowanie

W rozdziale przedstawiono przegląd doniesień literaturowych dotyczących zastosowania organicznych tranzystorów polowych w detekcji różnych substancji ze szczególnym uwzględnieniem gazów i cieczy. Ogromny postęp w detekcji substancji za pomocą OFET pozwala oczekiwać nowych urządzeń, w których znajdą one zastosowanie już w najbliższym czasie. Niektóre z nich, takie jak elektroniczna skóra, inteligentne tekstylia czy też elektroniczny nos zostały po krótkce opisane. Szczególnie biomedycyna i robotyka to dziedziny, które mogą niezmiernie zyskać na dalszym rozwoju detektorów OFET. Należy jednak podkreślić, że żadne z opisanych rozwiązań technologicznych nie znalazło do tej pory jeszcze praktycznego zastosowania, a wszystkie są w fazie testów. Ponadto ciągle jest wiele problemów, które wymagają znalezienia rozwiązań min. wysokie napięcie pracy, którego wymagają opisane w rozdziale niektóre z detektorów. Jakkolwiek takie cechy materiałów organicznych jak możliwość ich chemicznej modyfikacji i dostosowywania ich struktury do odpowiednich zadań oraz wysoka czułość na czynniki zewnętrzne pozwalają oczekiwać, że technologia detekcji z ich wykorzystaniem ma duży potencjał, który zostanie w przyszłości w pełni wykorzystany w takich zastosowaniach jak robotyka, biomedycyna czy biotechnologia.

Literatura

1. Bernards D.A., Owens R.M., Malliaras G.G. *Organic Semiconductors in Sensor Applications*, Springer Series in Material Science, (2007).
2. Torsi L., Magliulo M., Manoli K., Palazzo G. *Organic field-effect transistors: a tutorial review*, Chemical Society Reviews, 42 (2013), s. 8612-8628.
3. Lin P., Yan F. *Organic thin-film transistors for chemical and biological sensing*, Advanced Materials, 24 (2012), s. 34-51.
4. Mabeck J.T., Malliaras G.G. *Chemical and biological sensors based on organic thin-film transistors*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 384 (2006), s. 343-353.
5. Someya T., Dodabalapur A., Huang J., See K.C., Katz H.E. *Chemical and physical sensing by organic field-effect transistors and related devices*, Advanced Materials, 22 (2010), s. 3799-3811.
6. Kergoat L., Piro B., Berggen M., Horowitz G., Pham M-Ch. *Advances in organic transistor-based biosensors: from organic electrochemical transistors to electrolyte-gated organic field-effect transistors*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 402 (2012), s. 1813-1826.
7. Shen H., Di Ch-A., Zhu D. *Organic transistor for bioelectronics applications*, Science China, 60 (2017), s. 437-449.
8. Zang Y., Huang D., Di Ch-A., Zhu D. *Device engineered organic transistors for flexible sensing applications*, Advanced Materials, 28 (2016), s. 4549-4555.
9. Lv A., Pan Y., Chi L. *Gas sensors based on polimer field-effect transistors*, Sensors, 17 (2017), s. 1-16.
10. Zhang C., Chen P., Hu W. *Organic field-effect transistor-based gas sensors*, Chemical Society Reviews, 44 (2015), s. 2087-2107.
11. Lilienfeld J.E. *Method and apparatus for controlling electric currents*, US Patent 1745175, (1930).
12. Kahng D., Atalla M.M. *Silicon – silicon dioxide field induced surface devices*, IRE-AIEE Solid-State Device Res. Conf., Carnegie Inst. of Technology, Pittsburgh, PA, 27th-29th October 1960.



13. Horowitz G., Fichou D., Peng X., Xu Z., Garnier F. *A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl*, Solid State Communications, Vol. 72, 4 (1989), s. 381-384.
14. Tsumura A., Koezuka H., Ando T. *Macromolecular electronic device: field-effect transistor with a polythiophene thin film*, Applied Physics Letters, 49 (1986), s. 1210-1212.
15. Sirringhaus H. 5th Anniversary Article: *Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon*, Advanced Materials, 26 (2014), s. 1319-1335.
16. Sirringhaus H. *Reliability of organic field-effect transistors*, Advanced Materials, 21 (2009), s. 3859-3873.
17. Subbarao N.V.V., Gedda M., Iyer P.K., Goswami D.K. *Enhanced environmental stability induced by effective polarization of a polar dielectric layer in a trilayer dielectric system of organic field-effect transistors: a quantitative study*, ASC Applied Materials&Interfaces, 7 (2015), s. 1915-1924.
18. Horowitz G. *Organic field-effect transistor*, Advanced Materials, 10 (1998), s. 365-377.
19. Zaumseil J., Sirringhaus H. *Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors*, Chemical Reviews, 107 (2007), s. 1296-1323.
20. Köhler A., Bässler H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2015).
21. Pope M., Swenberg Ch.E. *Electronic Processes in Organic Crystals*, Clarendon Press, New York (1999).
22. Karl N. *Charge-Carrier Mobility in Organic Crystals*, Organic Electronic Materials, Springer, (2001), s. 283-326.
23. Brütting W. *Organic Semiconductors*, Encyclopedia of Physics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2005), s. 1866-1876.
24. Minemawari H., Yamada T., Matsui H., Tsutsumi J., Haas S., Chiba R., Kumai R., Hasegawa T. *Inkjet printing of single-crystal films*, Nature, 475 (2011), s. 366-367.
25. Franz M. *Raport wewnętrzny projektu pt. Organic Stability Project*, KTP Program Merck Chemicals Ltd oraz University of Southampton (2010).
26. Veres J., Ogier S., Lloyd G. *Gate insulators in organic field-effect transistors*, Chemistry of Materials, 16 (2004), s. 4543-4555.
27. Hardigree J.F.M., Katz H.E. *Through thick and thin: tuning the threshold voltage in organic field-effect transistors*, Accounts of Chemical Research, 47 (2014), s. 1369-1377.
28. Chou Y-H., Chang H-Ch., Liu Ch-L., Chen W-Ch. *Polymeric charge storage electrets for non-volatile organic field effect transistor memory devices*, Polymer Chemistry, 6 (2015), s. 341-352.
29. Coropceanu V., Cornil J., Filho D.A.S., Olivier Y., Silbey R., Brédas J.L. *Charge transport in organic semiconductors*, Chemical Reviews, 107 (2007), s. 926-952.
30. Schroeder R., Majewski L. A., Grell M. *A study of the threshold voltage in pentacene organic field-effect transistors*, Applied Physics Letters, 83 (2003), s. 3201-3203.
31. Yang R.D., Park J., Colesniuc C.N., Schuller I.K., Royer J.E., Trogler W.C., Kummel A.C. *Analyte chemisorption and sensing on n- and-p-channel copper phthalocyanine thin-film transistors*, The Journal of Chemical Physics, 130 (2009), s. 164703-8.
32. Huang J., Miragliotta J., Becknell A., Katz H.E. *Hydroxy-terminated organic semiconductor-based field-effect transistors for phosphonate vapor detection*, Journal of the American Chemical Society, 129 (2007), s. 9366-9376.
33. Royer J.E., Kappe E.D., Zhang Ch., Martin D.T., Trogler W.C., Kummel A.C. *Organic thin-film transistors for selective hydrogen peroxide and organic peroxide vapor detection*, The Journal of Physical Chemistry, 116 (2012), s. 24566-24572.
34. Seo J., Park S., Nam S., Kim H., Kim Y. *Liquid crystal-on-organic field-effect transistor sensory devices for perceptive sensing of ultralow intensity gas flow touch*, Scientific Reports, 3 (2013), s. 1-6.

35. Someya T., Dodabalapur A., Gelperin A., Katz H.E., Bao Z. *Integration and response of organic electronics with aqueous microfluidics*, Langmuir, 18 (2002), s. 5299-5302.
36. Bergveld P. *Thirty years of ISFETOLOGY: what happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years*, Sensors and Actuators B: Chemicals, 88 (2003), s. 1-20.
37. Moss S.D., Johnson C.C., Janata J. *Hydrogen, calcium, and potassium ion-sensitive FET transducers: a preliminary report*, IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 25 (1978), s. 49-54.
38. van der Schoot B.H., Bergveld P. *ISFET based enzyme sensors*, Biosensors, 3 (1987), s. 161-186.
39. Volotovskya V., Soldatkin A.P., Shul'gac A.A., Rossokhatya V.K., Strikhaa V.I., El'skayab A.V. *Glucose-sensitive ion-sensitive field-effect transistor-based biosensor with additional positively charged membrane: dynamic range extension and reduction of buffer concentration influence on the sensor response*, Analytica Chimica Acta, 322 (1996), s. 77-81.
40. Yates D.E., Levine S., Healy T.W. *Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 70 (1974), s. 1807-1818.
41. Osa T. *Potentiometric response of lipid modified ISFET*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 41 (1993), s. 35-40.
42. Madou M., Morrison S. *Chemical sensing with solid state devices*, Academic Press, 1989.
43. Morf W.E. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*, Volume 2, Elsevier Science, 1981.
44. Bartic C., Palan B., Campitelli A., Borghs G. *Monitoring pH with organic-based field-effect transistors*, Sensors and Actuators B: Chemical Special Issues 83 (2002), s. 115-122.
45. Bartic C., Campitelli A., Borghs S. *Field-effect detection of chemical species with hybrid organic/inorganic transistors*, Applied Physics Letters, 82 (2003), s. 475-477.
46. Scarpa G., Idzko A.L., Yadav A., Thalhammer S. *Organic ISFET Based on Poly (3-hexylthiophene)*, Sensors, 10 (2010), s. 2262-2273.
47. Liu J., Agarwal M., Varahramyan K. *Glucose sensor based on organic thin film transistor using glucose oxidase and conducting polymer*, Sensors and Actuators B: Chemical, 135 (2008), s. 195-199.
48. Zhang Q., Subramanian V. *DNA hybridization detection with organic thin film transistors: Toward fast and disposable DNA microarray chips*, Biosensors and Bioelectronics, 22 (2007), s. 3182-3187.
49. Yan F., Moka S.M., Yub J., Chana H.L.W., Yangb M. *Label-free DNA sensor based on organic thin film transistors*, Biosensors and Bioelectronics, 24 (2009), s. 1241-1245.
50. Khan H.U., Roberts M.E., Johnson O., Förch R., Knoll W., Bao Z. *In situ, label-free DNA detection using organic transistor sensors*, Advanced Materials, 22 (2010), s. 4452-4456.
51. Roberts M.E., Mannsfeld S.C.B., Stoltenberg R.M., Bao Z. *Flexible, plastic transistor-based chemical sensors*, Organic Electronics, 10 (2009), s. 377-383.
52. Scarpa G., Idzko A-L., Yadav A., Martin E., Thalhammer S. *Toward cheap disposable sensing devices for biological assays*, IEEE Transactions On Nanotechnology, 9 (2010), s. 527-532.
53. Sokolov A.N., Tee B.C-K., Bettinger C.J., Tok J.B.-H., Bao Z. *Chemical and engineering approaches to enable organic field-effect transistors for electronic skin applications*, Accounts Of Chemical Research, 45 (2012), s. 361-371.
54. Lee W., Kim D., Rivnay J., Matsuhisa N., Lonjaret T., Yokota T., Yawo H., Sekino M., Malliaras G.G., Someya T. *Integration of organic electrochemical and field-effect transistors for ultraflexible, high temporal resolution electrophysiology arrays*, Advanced Materials, 28 (2016), 9722-9728.



55. Nawrocki R.A., Matsuhisa N., Yokota T., Someya T. *300-nm imperceptible, ultraflexible, and biocompatible e-skin fit with tactile sensors and organic transistors*, *Advanced Materials*, 2 (2016), s. 1500452.
56. Carpi F., De Rossi D. *Electroactive polymer-based devices for e-textiles in biomedicine*, *IEEE Transactions On Information Technology In Biomedicine*, 9 (2005), s. 295-318.
57. Bonfiglio A., De Rossi D., Kirstein T., Locher I.R., Mameli F., Paradiso R., Vozzi G. *Organic field effect transistors for textile applications*, *IEEE Transactions On Information Technology In Biomedicine*, 9 (2005), s. 319-324.
58. Stoppa M., Chiolerio A. *Wearable electronics and smart textiles: a critical review*, *Sensors*, 14 (2014), s. 11957-11992.
59. Fitzgerald J.E., Bui E.T.H., Simon N.M., Fenniri H. *Artificial nose technology: status and prospects in diagnostics*, *Trends in Biotechnology*, 35 (2017), s. 33-42.

Detekcja materiałów przy użyciu organicznych tranzystorów polowych

Abstrakt

W ciągu ostatnich dwudziestu lat nastąpił rozwój elektroniki organicznej, która stała się ważnym obszarem badań naukowych i technologicznych. Organiczne ogniwa fotowoltaiczne i organiczne diody elektroluminescencyjne zostały wykorzystywane w urządzeniach komercyjnych, a jednym z najbardziej obiecujących zastosowań dla organicznych tranzystorów polowych są czujniki chemiczne i biologiczne. Postęp w tej dziedzinie jest tematem tego opracowania. W rozdziale przedstawiono zasadę działania, podstawowe parametry oraz charakterystyki prądowo-napięciowe organicznych tranzystorów polowych (OFET) oraz możliwości wykorzystania tych urządzeń jako czujników substancji gazowych i ciekłych. Przedstawiono zasadę działania czujników wykorzystujących OFET, a także potencjalne możliwości aplikacyjne tych urządzeń.

Słowa kluczowe: organiczny tranzystor polowy, czujniki chemiczne, czujniki biologiczne, czujniki gazów, materiały organiczne

Materials detection with organic field effect transistors

Abstract

Over the last two decades, organic electronics have developed into an important area of research and technology. Organic solar cells and organic light emitting diodes have been commercialized for a variety of applications and one of the most promising applications for organic field effect transistors seems to be their usage as chemical and biological sensors. The progress made in this direction is the topic of this review. The chapter presents the operating principle, the basic parameters and the current-voltage characteristics of organic field effect transistors (OFET) also the possibilities of using these devices as detectors of gas and liquid substances are described. The working principles of OFET-based sensors are discussed in detail, as well as the potential application of these devices.

Keywords: organic field-effect transistors, chemical sensors, biological sensors, gas sensors, organic materials

