

Управление проводимостью полимеров никель-саленового ряда в каналах электрохимических транзисторов

© Е.А. Смирнова, И.А. Чепурная

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: esmirnova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 22 августа 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Проводимость полимерных форм комплексов никеля (II) с лигандом N,N'-бис(салицилиден)этилендиамин и его замещенными аналогами (поли-[NiSalen], поли-[NiCH₃Salen], поли-[NiCH₃OSalen]) исследована в каналах органических электрохимических транзисторов. Установлено, что характер изменения электропроводности полимеров при сканировании управляющего напряжения определяется молекулярной структурой комплекса и предельным уровнем электрохимического легирования полимерного материала в канале. Обнаружено, что для полимера поли-[NiCH₃Salen] соотношение проводимостей во включенном и выключенном состоянии превышает 10⁴.

Ключевые слова: органическая электроника, электрохимический транзистор, никель-саленовый полимер, проводимость.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56732.5044k

Органический электрохимический транзистор (ОЭХТ) представляет собой уникальную комбинацию усилительного прибора, переключателя и датчика для применения в нейроинтерфейсах, аналоговых и логических схемах, биоэлектронике, сенсорных устройствах [1,2]. ОЭХТ конструктивно схож с органическим электролитическим транзистором: в обоих устройствах полимерный полупроводниковый канал между электродами стока и истока отделен от электрода затвора электролитным слоем. Ключевое различие заключается в характере процессов, протекающих в системе при подаче на затвор управляющего напряжения. В электролитическом транзисторе происходит образование двойных электрических слоев на границах раздела полупроводник/электролит и электролит/затвор. В ОЭХТ основным процессом является перенос ионов электролита через границу раздела полимер/электролит и электрохимическое легирование полимерного материала канала (внедрение ионов в полимерный слой при его окислительно-восстановительных превращениях). Полимер при этом переходит между низко- и высокопроводящими состояниями, что приводит к появлению или исчезновению тока стока в канале. Как и электролитический транзистор, ОЭХТ может работать при низких напряжениях, но при этом характеризуется более высокой передаточной проводимостью благодаря высокой удельной емкости канала, что обеспечивает преимущества данного устройства над другими типами транзисторов [2].

Перспективные материалы для каналов ОЭХТ должны демонстрировать быстрое и обратимое изменение электрической проводимости на несколько порядков величины при переходе транзистора между включенным и выключенным состояниями, обеспечивая при этом низкие значения порогового напряжения. Традицион-

но в ОЭХТ используются органические полимерные полупроводники [3]. Встраивание металлических ионов в молекулярную структуру органических полимеров предоставляет дополнительные возможности для более гибкого управления их функциональными характеристиками [4] и может обеспечить ряд существенных преимуществ электрохимических транзисторов на их основе, в частности, в сенсорных приложениях. Однако известны лишь отдельные примеры ОЭХТ, архитектура которых содержит полимерные проводящие металл-органические структуры [5,6].

Ранее нами было показано, что в каналах ОЭХТ принципиально могут использоваться полимеры с ионами никеля (II), интегрированными на молекулярном уровне в трехмерную матрицу на основе саленовых лигандов [7]. При электрохимическом окислении (легировании анионами электролита) в ацетонитрильных растворах проводимость данных материалов увеличивается, по меньшей мере, на три порядка величины, при этом максимум проводимости наблюдается при напряжении затвора, обеспечивающем легирование полимера до уровня 50%. Поиск инструментов управления проводимостью никель-саленовых полимеров при электрохимическом легировании является актуальной задачей, так как позволит существенно повысить эффективность конечных устройств на их основе.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния предельного уровня легирования полимеров никель-саленового ряда анионами электролита, определяемого диапазоном сканирования напряжения затвор-исток, на характер изменения проводимости этих материалов в каналах электрохимических транзисторов. В качестве объектов исследования были выбраны полимерные комплексы никеля (II) с лигандом

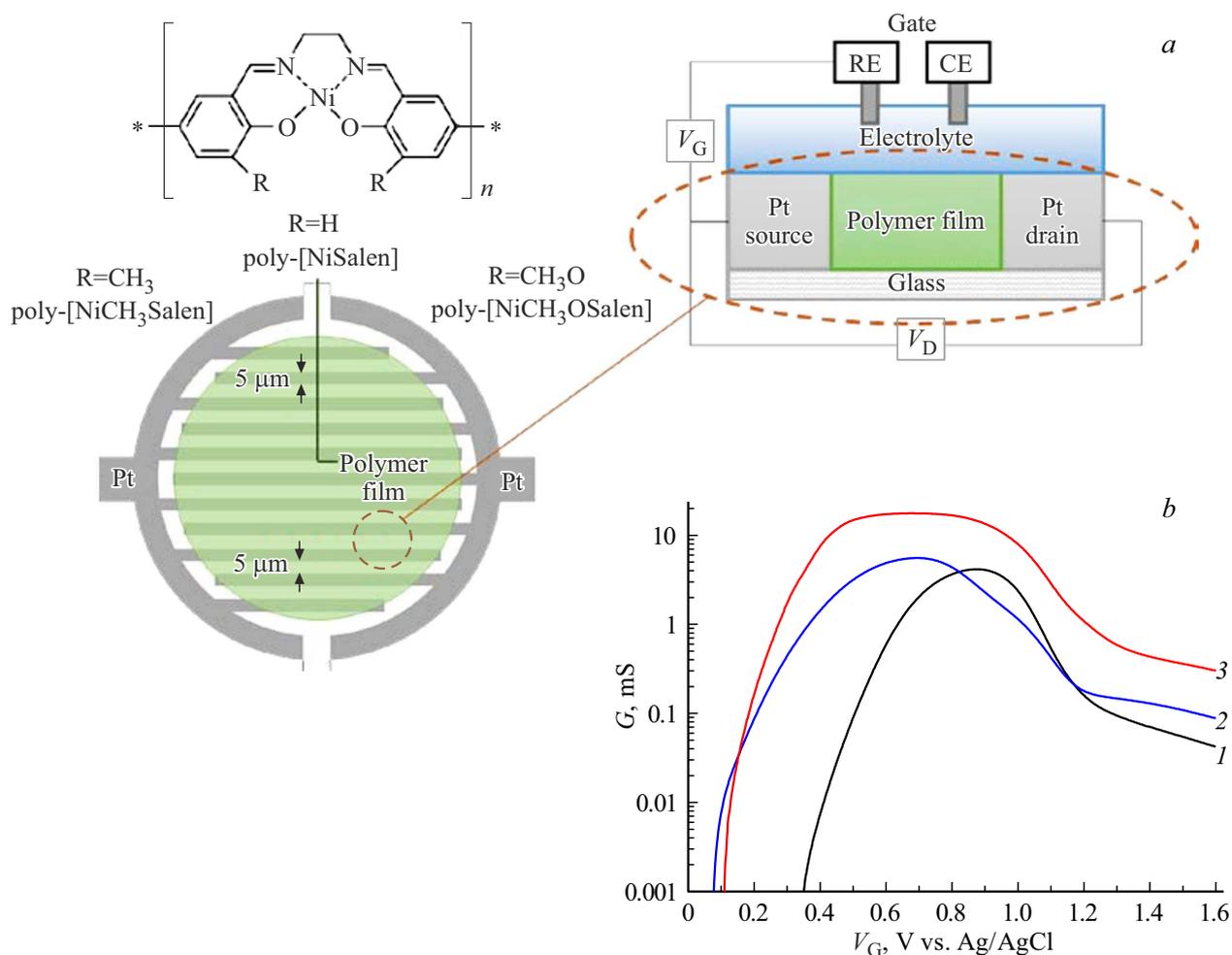


Рис. 1. Архитектура образцов ОЭХТ на основе IDE электродов, общая структурная формула и условные обозначения полимеров, исследованных в работе (а) и зависимость проводимости полимера G от напряжения затвор-исток V_G для ОЭХТ с полимерным каналом поли-[NiSalen] (кривая 1), поли-[NiCH₃OSalen] (кривая 2) и поли-[NiCH₃Salen] (кривая 3) (b).

N,N'-бис(салицилиден)этилендиамин (поли-[NiSalen]) и его метил- и метокси-замещенными аналогами (поли-[NiCH₃Salen] и поли-[NiCH₃OSalen]) (рис. 1, а). Электропроводность полимеров поли-[NiSalen] и поли-[NiCH₃OSalen] была исследована ранее в работе [7], но измерения проводились в электролите с меньшей ионной силой и только в одном диапазоне изменения управляющего напряжения. Проводимость полимерного комплекса поли-[NiCH₃Salen] в выбранных условиях впервые изучена в настоящей работе.

Измерения электрической проводимости полимеров проводились в режиме *operando* на образцах и в условиях, моделирующих функционирование ОЭХТ. Архитектура исследованных образцов представлена на рис. 1, а. Electroдами истока и стока являлись нанесенные на стеклянную подложку платиновые микроэлектроды встречно-гребенчатой структуры (IDE), зазор между которыми составлял $5 \mu\text{m}$. Затвор был образован вспомогательным электродом (углеродной пластиной) и неводным электродом сравнения Ag/Ag⁺ (+0.3 V от-

носительно стандартного хлоридсеребряного электрода Ag/AgCl, NaCl(насыщ.)). В качестве электролита использовался 0.1 M Et₄NBF₄/CH₃CN. Electroды были погружены в электролитный раствор в ячейке, управлявшейся с помощью бипотенциостата VSP (BioLogic Science Instruments). Для нанесения полимерных слоев ячейка заполнялась электролитом, дополнительно содержащим $0.001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ мономерного комплекса. На IDE подавалось управляющее напряжение V_G в диапазоне 0–1.6 V со скоростью сканирования $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (число циклов варьировалось от пяти до семи, в зависимости от природы комплекса). В результате происходила окислительная электрохимическая полимеризация комплексов, и зазоры между микроэлектродами IDE заполнялись полимером. Далее в электролите, не содержащем мономера, регистрировались ВАХ образцов в различных диапазонах напряжений V_G при фиксированном напряжении сток-исток $V_D = 10 \text{ mV}$. Полученные значения тока стока использовались для расчета проводимости полимеров G по закону Ома [7].

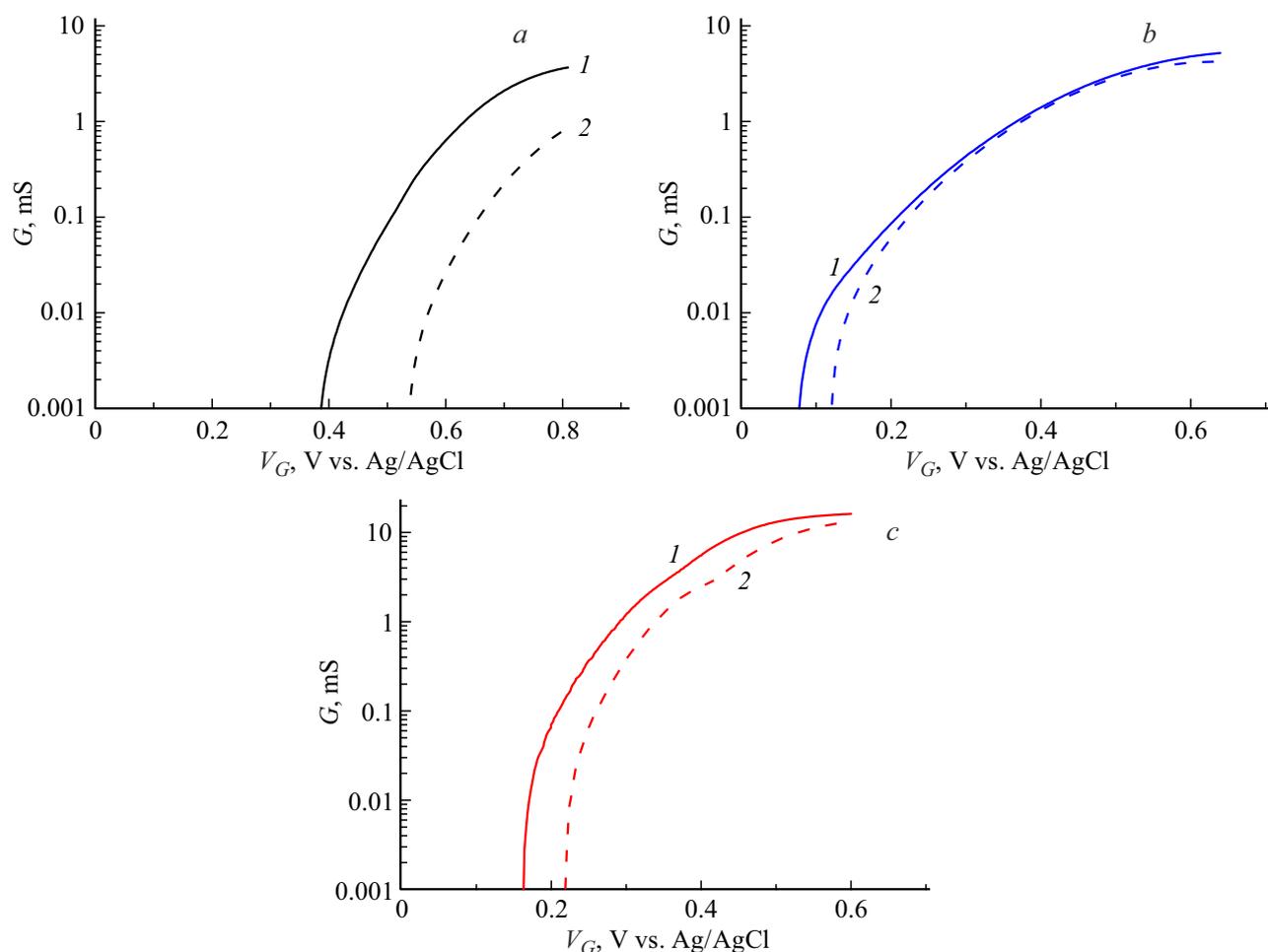


Рис. 2. Зависимость проводимости полимера G от напряжения затвор–исток V_G для ОЭХТ с полимерным каналом поли-[NiSalen] (a), поли-[NiCH₃OSalen] (b) и поли-[NiCH₃Salen] (c) для образцов после формирования (сплошные кривые 1) и после однократного сканирования напряжения в диапазоне $V_G = 0–1.6$ V (пунктирные кривые 2).

Кривые зависимости проводимости полимерных комплексов от напряжения затвор–исток в диапазоне $V_G = 0–1.6$ V представлены на рис. 1, b. При напряжении 0 V все полимеры являются нелегированными и демонстрируют проводимость менее 10^{-3} mS. При увеличении управляющего напряжения наблюдается рост тока в канале вследствие электрохимического легирования полимера. С увеличением уровня легирования проводимость полимеров растет, достигает максимальных значений и далее существенно уменьшается. Значения порогового напряжения V_T варьируются от 0.11 ± 0.04 V до 0.37 ± 0.03 V, а напряжения максимума проводимости V_M — от 0.68 ± 0.02 V до 0.88 ± 0.02 V в зависимости от природы полимерного комплекса. Наибольшие максимальные значения проводимости G_M обнаружены для поли-[NiCH₃Salen] (15 ± 2 mS).

Анализ данных рис. 1, b показывает, что переход образца между выключенным и включенным состояниями возможен в диапазоне V_G от 0 V до V_M . Во второй серии экспериментов кривые $G = f(V_G)$ были зарегистрированы на свежесформированных образцах

при многократном сканировании напряжения затвора в диапазоне от 0 V (OFF) до напряжения, обеспечивающего достижение примерно 95% от значений G_M (ON). Ход полученных зависимостей $G = f(V_G)$ (кривые 1, рис. 2) в целом соответствует восходящей части кривых на рис. 1, b. Соотношение проводимостей полимера в состояниях ON и OFF составляет более 10^3 для поли-[NiSalen] и поли-[NiCH₃OSalen] и более 10^4 для поли-[NiCH₃Salen]. В последовательных циклах включения/выключения максимальные значения проводимости полимера G_{ON} существенно не меняются (рис. 3), как не меняются и другие характеристические параметры кривых $G = f(V_G)$, что свидетельствует о стабильной работе образцов при напряжениях, обеспечивающих уровень легирования материала менее 50% от максимального ($V_G < V_M$).

Увеличение уровня электрохимического легирования полимеров выше 50%, достигаемое при $V_G > V_M$, во всех исследованных случаях приводит к изменению характера зависимости проводимости материала канала от управляющего напряжения. В частности, после

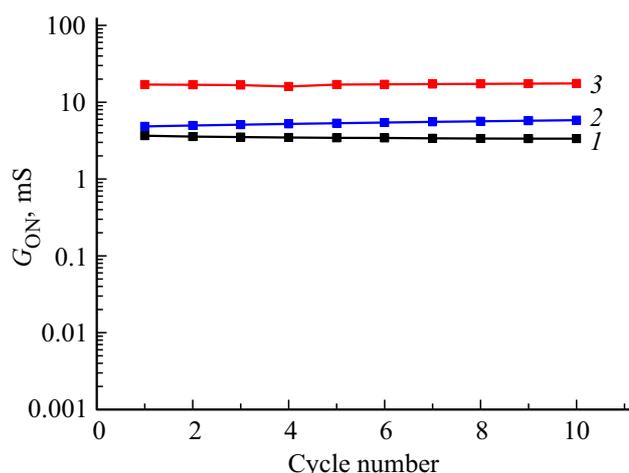


Рис. 3. Изменение максимальной проводимости в последовательных циклах сканирования напряжения затвор–исток в диапазонах, указанных на рис. 2, для ОЭХТ с полимерным каналом поли-[NiSalen] (кривая 1), поли-[NiCH₃OSalen] (кривая 2) и поли-[NiCH₃Salen] (кривая 3).

однократного сканирования в диапазоне $V_G = 0–1.6$ В на кривых $G = f(V_G)$, зарегистрированных в более узком диапазоне (кривые 2, рис. 2), наблюдается увеличение значений V_T и уменьшение значений G_{ON} , что приводит к уменьшению показателя G_{ON}/G_{OFF} и означает падение эффективности конечного устройства. После сильного легирования наиболее существенно изменяются характеристики образцов на основе поли-[NiSalen] (рис. 2, *a*). Это может являться следствием как наличия большого количества зарядовых ловушек в полностью окисленных формах данного полимера, так и необратимых структурных изменений в материале из-за переоисления при высоких напряжениях [8]. Полимеры с электронодонорными заместителями в лигандном окружении комплексов (поли-[NiCH₃OSalen] (рис. 2, *b*) и поли-[NiCH₃Salen] (рис. 2, *c*)), по-видимому, характеризуются более низкой плотностью зарядовых ловушек и/или большей устойчивостью к переоислению, что делает их менее чувствительными к легированию до высоких уровней.

Таким образом, в работе показано, что параметры изменения проводимости никель-саленовых полимеров в каналах ОЭХТ определяются не только природой полимерного материала, но и могут управляться диапазоном напряжений затвор–исток, определяющих уровень легирования полимера анионами электролита. Полученные данные подтверждают ранее сделанный вывод [7] о перспективности полимера поли-[NiCH₃OSalen] для электрохимических транзисторов. Вместе с тем, возможность достижения высокой проводимости и значений G_{ON}/G_{OFF} , превышающих 10^4 , в каналах на основе поли-[NiCH₃Salen] определяет необходимость дальнейших работ по системному исследованию особенностей легирования данного полимерного материала и поиску

путей повышения его устойчивости для создания нового поколения ОЭХТ и других практически значимых электрохимических устройств.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Shen, A. Abtahi, B. Lussem, B.W. Boudouris, J. Mei. ACS Appl. Electron. Mater. **3**, 2434 (2021). DOI: 10.1021/acsaelm.1c00312
- [2] J. Rivnay, S. Inal, A. Salleo, R.M. Owens, M. Berggren, G.G. Malliaras. Nat. Rev. Mater. **3**, 17086 (2018). DOI: 10.1038/natrevmats.2017.86
- [3] E. Zeglio, O. Inganäs. Adv. Mater. **30**, *44*, 1800941 (2018). DOI: 10.1002/adma.201800941
- [4] M.T. Nguyen, R.A. Jones, B.J. Holliday. Macromolecules **50**, *3*, 872 (2017). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02349
- [5] L.M.M. Ferro, L. Mercedes, D.H.S. Camargo, C.C. Bof Bufon. Adv. Mater. **33**, *29*, 2101518 (2021). DOI: 10.1002/adma.202101518
- [6] J. Song, H. Liu, Z. Zhao, X. Guo, C.K. Liu, S. Griggs, A. Marks, Y. Zhu, H.K. Law, I. McCulloch, F. Yan. Sci. Adv. **9**, *2*, eadd9627 (2023). DOI: 10.1126/sciadv.add9627
- [7] Е.А. Смирнова, И.А. Чепурная, Письма в ЖТФ **48**, *1*, 12 (2022). DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56732.5044k
- [8] R. Holze. Polymers **14**, 1584 (2022). DOI: 10.3390/polym14081584

Редактор Е.Ю. Флегонтова