Разработка новых функциональных материалов для фотопереключаемых полевых транзисторов и устройств памяти на их основе

Талалаев Ф.С., Фролова Л.А., Бочков А.Ю., Трошин П.А., Травень В.Ф.

Флуоресцентные красители, в частности, производные бородифторидных комплексов дипиррометена (BODIPY), находят применение в области органической электроники: для создания органических фотовольтаических ячеек [*ACSAppl. Mater. Interf.***2015**, 7, 662], сенсорных устройств [*Spectrochem. Act.: PartAMol. &Biomol. Spectr.* **2015**, 145, 25–32], фотозаряжаемых аккумуляторов [*J. ofInorg. &Org. Chem.***2013**, 23, 243-251] и пр. В данной работе соединение группы BODIPY было успешно использовано для создания устройств памяти, а также фототранзисторов и фотодиодов.

Некоторое время назад был разработан эффективный подход к созданию сопряжённых систем кумарин-BODIPY [Chem. Comm. **2013**,49(99), 11653-11655]. Данные соединения обладают обширной системой делокализованных π-связей и спектрами поглощения и флуоресценции, лежащими в красной области видимого спектра. Мы использовали указанный подход для синтеза нового соединения, содержащего фиксированный атом азота в положении 7 кумаринового фрагмента. Схема синтеза соединения представлена на рис. 1. Из *мета*-аминофенола (**1**) и 1-бром-3-хлорпропана получали 8-гидроксиюлолидин (**2**), из которого конденсацией с дифенилмалонатом синтезировали производное 4-гидроксикумарина (**3**).

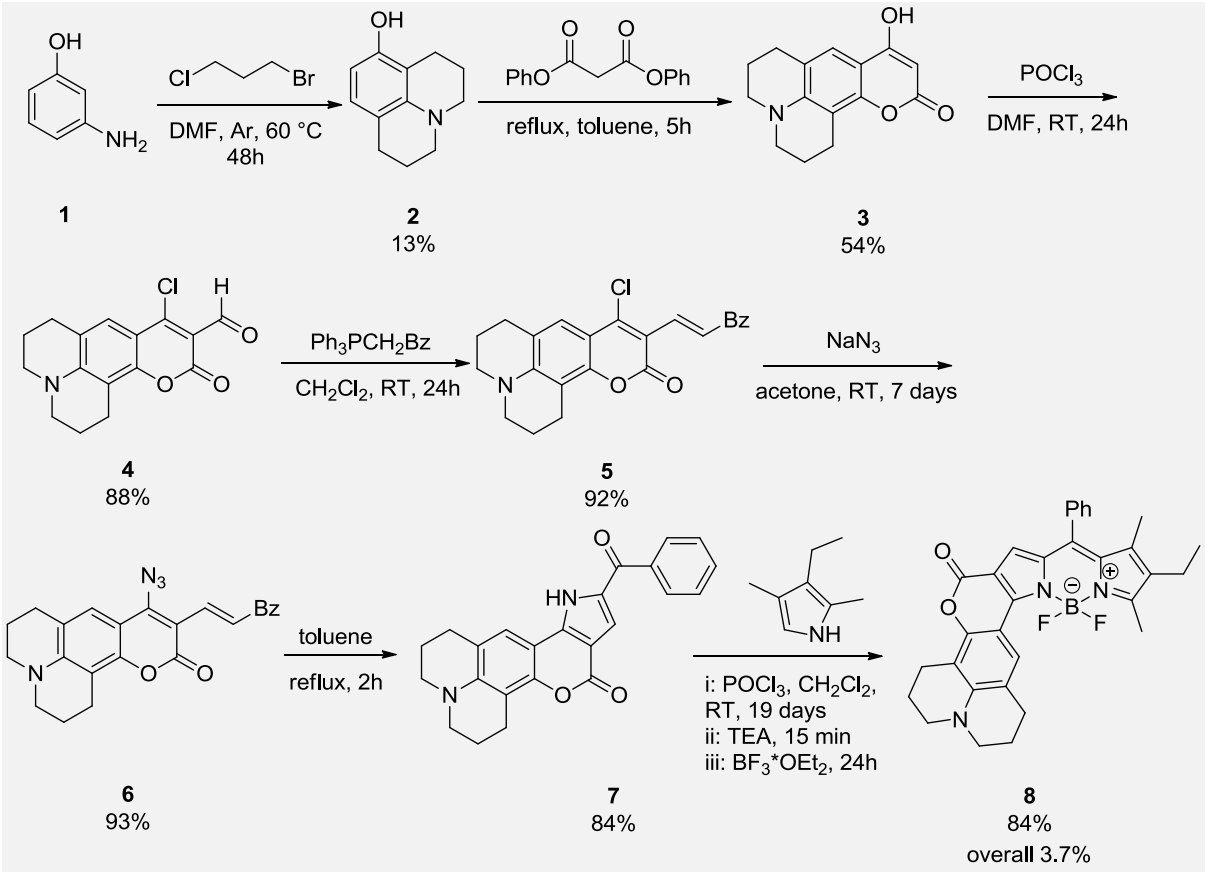

Рисунок 1. Схема синтеза соединенияBODIPY

Далее, в соединение **3** вводили формильную группу по реакции Вильсмейера-Хаака, что сопровождалось также замещением гидрокси-группы на атом хлора, приводя к **4**. Затем наращивали углеродную цепь по реакции Виттига с бензоилметилентрифенилфосфораном, получая **5**. Реакция **5** с азидом натрия позволила получить азидо-производное (**6**), которое далее термически циклизовали в хромено[4,3-b]пиррол-4-оновую систему (**7**). Целевой далее синтезировали по стандартной методике, заключающейся в конденсации кетопиррола с алкилзамещённым пирролом и последующей обработке продукта трифторидом бора.

Полученный BODIPY **8** использовали в качестве фотоактивного материала для изготовления фотопереключаемых органических полевых транзисторов (рис. 2, слева). На подложку из стекла напыляли в вакууме алюминиевый электрод (завтор), который затем подвергали анодному окислению, формируя слой диэлектрика – оксида алюминия. Поверх диэлектрика наносили пленку фотоактивного материала (BODIPY) методом спин-коутинга, затем напыляли слой полупроводника (фуллерен C_{60} или пентацен) и верхние серебряные электроды (сток и исток).

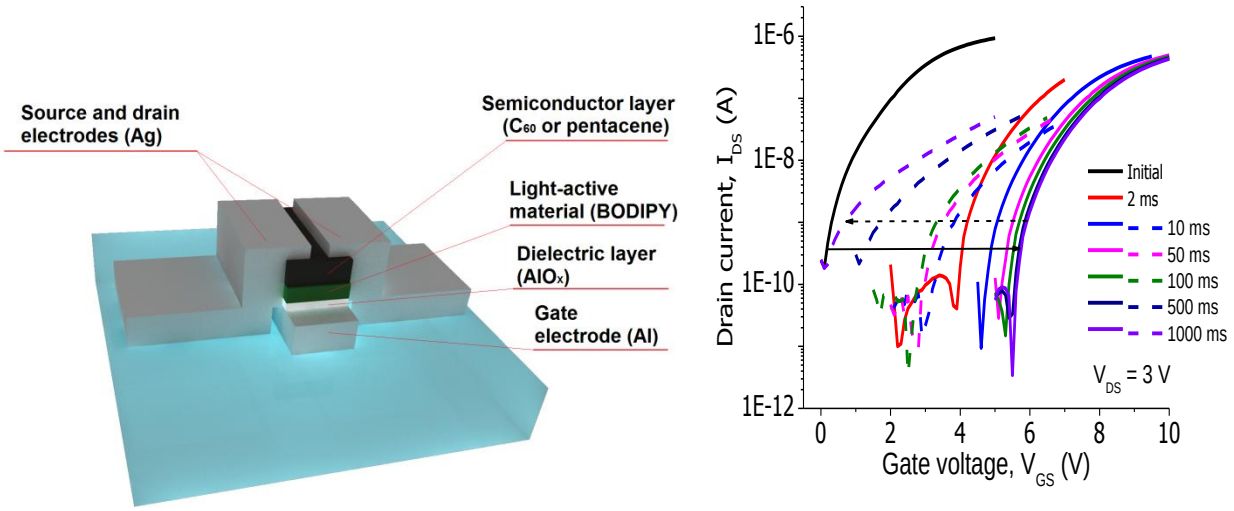

Рисунок 2. Структура фотопереключаемого органического полевого транзистора (слева); смещение проходных характеристик устройств, содержащих C_{60}в различных условиях программирования: V_P = +12 В и облучение светом (сплошные линии), V_P = -8 В и облучение светом (пунктирные линии) (справа)

При одновременном действии света (полупроводниковый лазер с длиной волны λ = 405 нм) и электрического поля (напряжение программирования V_P между истоком и затвором) на канал изготовленных транзисторов можно осуществлять их переключение (программирование) между несколькими электрическими состояниями, отличающимися пороговыми напряжениями. Из запрограммированного состояния устройство можно вернуть в исходное состояние путем наложения обратного по знаку потенциала V_Pи более длительного облучения светом. Подчеркнем, что на переключение транзистора оказывает влияние не только продолжительность облучения светом, но и величина приложенного напряжения программирования. Таким образом, органические полевые транзисторы на основе BODIPY **8** работают как элементы оптической памяти. К сожалению, фотоиндуцированные дискретные состояния транзисторов неустойчивы во времени, что не позволяет их использовать как элементы энергонезависимой памяти.

Фототранзисторы с полупроводниковым слоем на основе фуллерена C_{60} были изучены более детально. Обнаружено, что интенсивности падающего света сильно влияет величину токов в канале транзистора. Обнаруженное явление указывает на высокую фотопроводимость системы BODIPY/C_{60}, что потенциально позволяет ее использовать для создания высокочувствительных фотодетекторов.

Были изготовлены фотодиоды на основе системы BODIPY/C_{60}, структура которых представлена на рис. 3 (слева). Вольтамперные характеристики диодов свидетельствуют об их высокой светочувствительности.

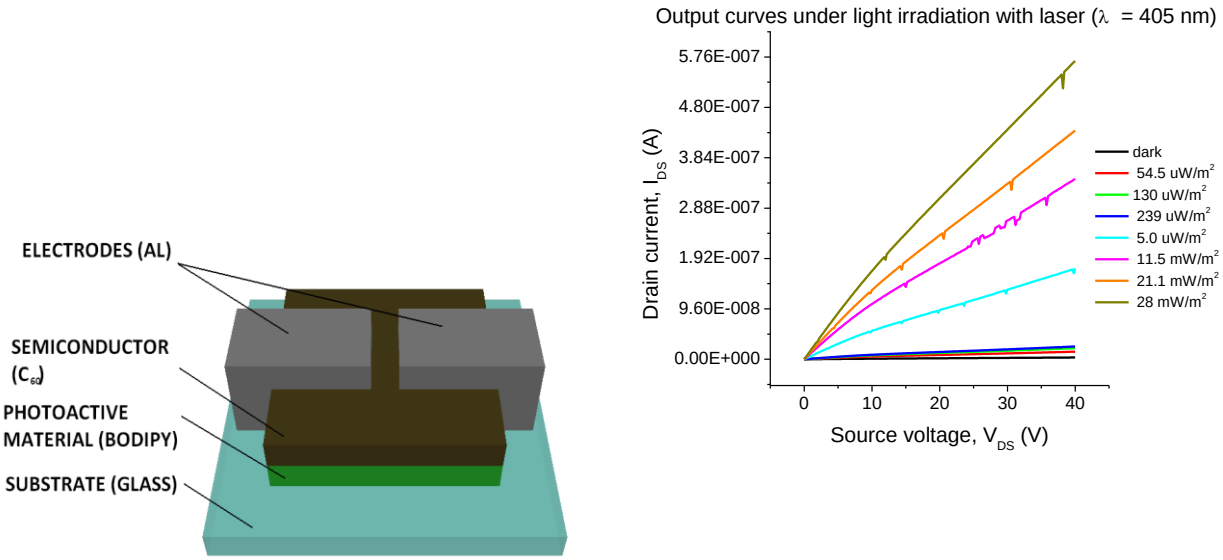

Рисунок 3. Структура фотодиодов (слева); вольт-амперные кривые фотодиодов при различной интенсивности падающего света (λ = 405 нм)

Изготовленные фотодиоды были испытаны в качестве органических фотодетекторов, работающих в режиме фотоумножителей (при положительном потенциале смещения +12 В). На рис. 4 (слева) представлен отклик детекторов на серию последовательных импульсов света. Изучено также быстродействие устройств: время отклика составляет ~490 мкс, а время спада - 500 мкс (рис. 4, справа).

Таким образом, в ходе проделанной работы был осуществлен синтез нового фотоактивного красителя BODIPY **8** и показана возможность его эффективного использования для создания фотопереключаемых полевых транзисторов, элементов оптической памяти и фотодетекторов. Достигнутые характеристики устройств не уступают или даже превосходят параметры лучших аналогов, представленных в мировой литературе.

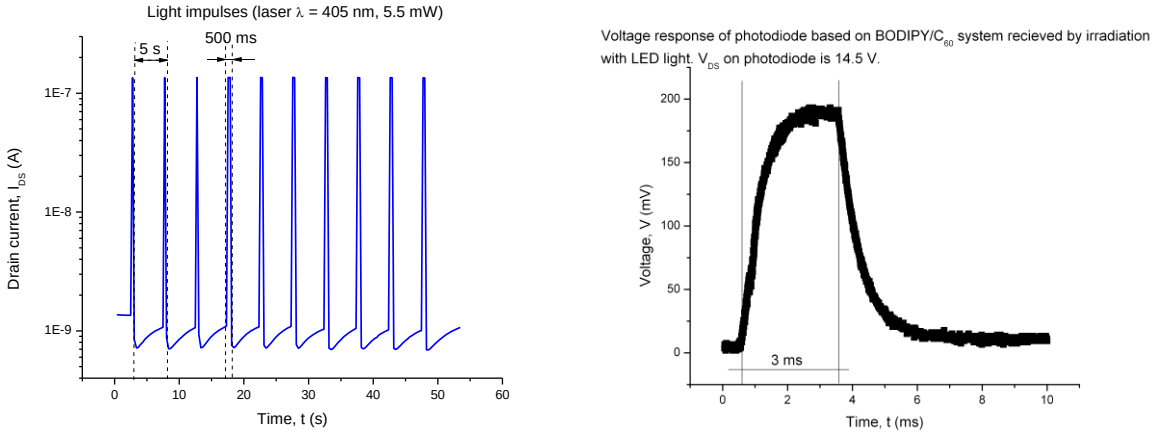

Рисунок 4. Отклик устройств на серию импульсов при напряжении 12 В (слева); фотоотклик устройства на импульс света длиной 300 мс (справа)