

На правах рукописи

Салихов Тимур Ренатович

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ  
ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 01.04.07 –  
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2016

Работа выполнена на кафедре физики и технологии наноматериалов  
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»

Научный руководитель: **Юмагузин Юлай Мухаметович**  
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Никитенко Владимир Роленович**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
ядерный университет «МИФИ»

**Мусабиров Ирек Ильфирович**  
кандидат физико-математических наук, старший  
научный сотрудник  
ФГБУН «Институт проблем сверхпластичности  
металлов» Российской академии наук

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Московский физико-технический  
институт (государственный университет)»

Защита состоится 25 ноября 2016 г. в 16.00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.296.03 при ФГБОУ ВО «Челябинский  
государственный университет» по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Бр.  
Кашириных, д. 129.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ФГБОУ ВО  
«Челябинский государственный университет»

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
Д 212.296.03, д. ф.-м. н.,  
профессор

Е. А. Беленков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

В настоящее время особый интерес проявляется к органическим соединениям, проявляющим достаточно высокую электропроводность. Он вызван, прежде всего, возможностью их использования в устройствах молекулярной и полимерной электроники. Быстро развивающаяся полимерная электроника представляет собой альтернативу неорганическим приборам и выгодно отличается от них своей экологичностью, относительной дешевизной и возможностью создания гибких устройств. К элементам полимерной электроники относятся такие компоненты, как электролюминесцентные диоды, пленочные полевые транзисторы, датчики, дисплеи, устройства памяти и логики. На основе полимерных пленок разрабатываются новые поколения интегральных микросхем, солнечных батарей, химических и биологических сенсоров.

Среди материалов, исключительно перспективных для органических электронных и нанoeлектронных устройств (полевых транзисторов, органических солнечных элементов с высокой эффективностью, химических сенсоров), следует выделить донорно-акцепторные комплексы полианилинов (ПАНИ), фуллеренов и их производных. Для обеспечения оптимальной работы электронных устройств на их основе необходимо совершенствование существующих технологий нанесения полимерных слоев с контролируемой толщиной и заданной морфологией, с требуемыми электрофизическими свойствами на различные типы носителей (подложек). Эта задача является довольно сложной, поскольку ПАНИ, как и другие электропроводящие полимеры, практически нерастворимы, поэтому обычно применяемые технологии нанесения слоев из раствора для него неприменимы. В данном исследовании проведены измерения электропроводности тонких пленок ПАНИ, фуллеренов и их производных, полученных как вакуумным способом, так и методом центрифугирования. Особое внимание уделено изучению электрофизических свойств новых растворимых форм полианилинов и фуллеренов.

Для применения в электронных устройствах тонкие пленки фуллеренов, ПАНИ и их производных должны обладать хорошими транспортными свойствами. Изучение механизмов транспорта носителей заряда в органических пленках и отработка технологий нанесения полимерных слоев с повышенной проводимостью являются необходимыми условиями для развития органической электроники.

Зонную теорию кристаллических решеток, которая служит хорошей основой для понимания механизма проводимости кристаллических молекулярных твердых тел, также привлекают для сопряженных и несопряженных полимеров. При этом следует понимать, что неорганические проводники и полупроводники отличаются от полимеров. Например, в

полимерах меньше экранирование взаимодействия между носителями заряда, поэтому электронно-электронные и электронно-дырочные взаимодействия играют большую роль, вызывая значительную по сравнению с неорганическими материалами локализацию электронных состояний. Отсутствие дальнего порядка в полимерных материалах означает, что зонная модель не совсем пригодна для описания проводимости в полимерных пленочных структурах, хотя и может ограниченно использоваться при рассмотрении процессов переноса заряда. Исследования, связанные с выяснением особенностей транспорта носителей заряда в многослойных пленочных структурах, являются актуальными и будут представлять повышенный интерес в будущем в связи с активным поиском новых материалов для электроники будущего.

В работе получены экспериментальные образцы и измерены основные характеристики фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, полевых пленочных транзисторов, химических сенсоров, изготовленных на основе исследованных органических соединений и полимеров. Разработка электронных устройств и приборов с применением полимерных пленочных структур представляет не только большой практический интерес, но и способствует лучшему пониманию процессов переноса заряда в этих структурах.

### **Цель работы**

Исследование электрофизических свойств многослойных пленочных структур на основе полимерных материалов.

Для осуществления указанной цели ставились следующие задачи:

1. Разработка методики получения многослойных тонкопленочных структур с применением полианилинов, фуллеренов и новых производных форм на их основе: метанофуллеренов, сополимеров модифицированного ПАНИ с о-толуидином.
2. Исследование процесса переноса заряда через границу металл - полимерная пленка путем изучения электронной эмиссии вольфрамового острья, покрытого тонкой пленкой ПАНИ.
3. Измерение температурной зависимости проводимости пленочных структур на основе ПАНИ, фуллерена и их производных.
4. Получение экспериментальных образцов солнечных элементов, полевых транзисторов и сенсоров на основе тонкопленочных структур, исследованных в данной работе.

### **Научная новизна**

Все полученные в диссертационной работе результаты являются новыми. В работе впервые:

Установлено, что вольфрамовое острие с нанесенной на его поверхность тонкой пленки ПАНИ обладает повышенной эмиссионной

способностью и характеризуется уменьшенной эффективной работой выхода электрона.

Получены тонкопленочные структуры с применением новых производных форм полианилинов и фуллеренов, исследованы их электрофизические свойства и выявлены особенности механизмов переноса заряда в этих структурах.

Экспериментально показано, что на основе пленочных структур, состоящих из ПАНИ, фуллеренов или их производных, возможно создание органических солнечных элементов.

Созданы экспериментальные образцы датчиков относительной влажности воздуха в виде тонкопленочных резистивных и транзисторных структур на основе ПАНИ и фуллеренов.

### **Практическая ценность**

Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, могут быть применены для создания элементов и устройств органической электроники: автоэлектронных эмиттеров, солнечных элементов, полевых транзисторов и химических сенсоров. Кроме того, результаты проведенных исследований могут быть использованы при чтении спецкурсов, посвященных новым наноматериалам, приборам и устройствам органической электроники.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Эксперименты по полевой эмиссии электронов из вольфрамового острия, покрытого тонкой пленкой полианилина, показывают, что осуществляется надбарьерный перенос электронов через границу металла (W) и полимерной пленки (ПАНИ).
2. В результате проникновения электрического поля в объем полимера снижается значение эффективной работы выхода электрона, что приводит к усилению эмиссионной способности вольфрамового автокатода с тонкой пленкой полианилина на его поверхности.
3. Изучение температурных зависимостей проводимости пленок ПАНИ, фуллерена и их производных показывает, что основным механизмом транспорта заряда через контакт металлического электрода с полимерной пленкой является термоэлектронная эмиссия Шоттки, а высота барьера определяется разницей работы выхода электрона из металла и электронного сродства полимера.
4. В бинарной донорно - акцепторной тонкопленочной структуре, основанной на ПАНИ, фуллеренах или их производных при освещении солнечным светом реализуется фотовольтаический эффект.
5. Многослойные тонкопленочные структуры, исследованные в данной работе, обнаруживают сенсорные свойства к влажности воздуха.

### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

III Международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых “Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании” (Уфа, 2010), Международной конференции по функциональным материалам (Крым, Украина, 2013); VI Международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых “Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании” (Уфа, 2013), XII Международной научной конференции “Физика твердого тела” (Астана, Казахстан, 2014); IX Международной конференции “Аморфные и микрокристаллические полупроводники” (Санкт-Петербург, 2014); VII Международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых “Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании” (Уфа, 2014), II Всероссийской научной молодежной конференции “Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники” (Уфа, 2014), Международной конференции “Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах” (Челябинск, 2015); Международной научной конференции “Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья” (Ашхабад, Туркменистан, 2015); Международной IEEE Сибирской конференции по управлению и связи (Омск, 2015), VIII Международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых “Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании” (Уфа, 2015), I научно-практической конференции с международным участием “Новые технологии в материаловедении” (Уфа, 2015), XIII Международной научной конференции “Физика твердого тела” (Астана, Казахстан, 2016).

Работа была поддержана грантом РФФИ 14-02-97008.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 21 работа и получен 1 патент. Основные результаты диссертации содержатся в 5 статьях в журналах, рекомендованных ВАК России.

### **Личное участие автора в получении научных результатов**

Все результаты, представленные в работе, получены лично соискателем, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения, в котором сформулированы основные выводы диссертации. Список литературы включает 128 наименований. Общий объем диссертации составляет 108 страниц, включая 43 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы важность и актуальность проведенного исследования, сформулированы цель работы и решаемые в ней задачи, показаны научная новизна и практическая ценность результатов диссертации.

**В первой главе** сделан литературный обзор экспериментальных и теоретических работ, связанных с тематикой данного исследования.

Привлекательность органических материалов заключается, не только в их дешевизне и простоте производства, но и в их электропроводящих свойствах. За последние сорок лет были созданы полимерные материалы с проводимостью, лишь ненамного уступающей электропроводности металлов. В 2000 году была присуждена Нобелевская премия по химии за открытие и развитие электропроводящих сопряженных полимеров. Это открытие привело к созданию новых типов электронных и оптоэлектронных устройств, которые уже сейчас широко применяются в быту и технике, и положило начало исследованиям в области синтеза и изучения свойств подобных материалов.

Одним из наиболее изученных примеров сопряженных полимеров является полианилин и его модифицированные формы. К другому классу относительно недавно синтезированных органических соединений относятся молекулы фуллеренов и многочисленные производные, в том числе их полимеризированные формы. Проблемой применения донорно-акцепторных комплексов на основе полианилинов и фуллеренов является их малая растворимость и, как следствие, сложность получения тонкопленочных структур на их основе. В связи с этим актуальной является задача получения растворимых форм указанных материалов.

Практическое применение полимерных пленок и разработка эффективных электронных устройств на их основе в большой степени зависит от понимания процессов переноса носителей заряда как на границе металлического электрода с полимерной пленкой, так и в объеме самой пленки. Сложности возникают из-за ограниченности применения зонной модели к полимерным образцам. Кроме того, это связано со сложной молекулярной структурой и неупорядоченностью этих образцов.

Пониманию физики процессов транспорта заряда может способствовать разработка электронных устройств на основе полимерных пленок и исследование основных особенностей их функционирования. К числу таких устройств, в первую очередь, следует отнести органические солнечные элементы, полевые транзисторы и химические сенсоры. В обзоре рассмотрены известные примеры использования полианилинов и фуллеренов в перечисленных выше электронных приборах, а также возникающие проблемы и недостатки, связанные с их применением.

**Во второй главе** представлены основные характеристики объектов исследований, описаны технологии приготовления экспериментальных образцов и методики проведения измерений различного вида.

В качестве основных объектов исследований в работе были использованы полимеры класса полианилинов, а также фуллерен и его производные (рис. 1). Кроме того, применялись соединения модифицированного гомополимера ПАНИ – поли-2-[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилина и его сополимеров с о-толуидином в разных мольных соотношениях.

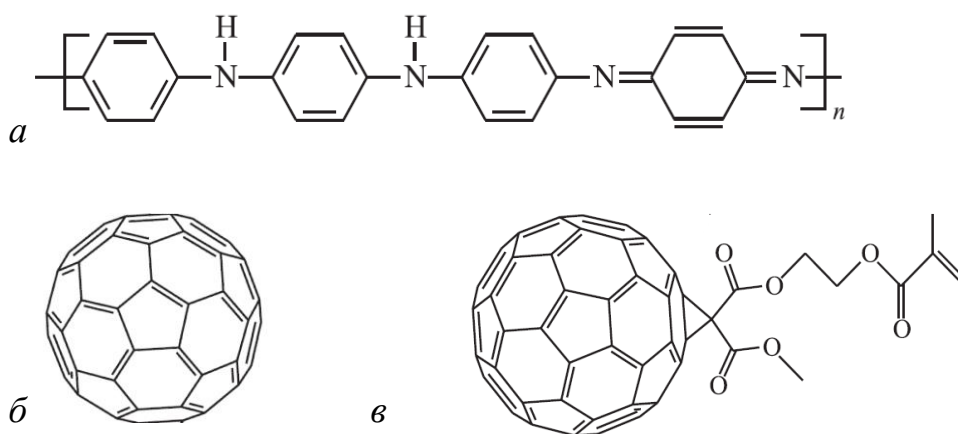


Рис. 1 – Структурные формулы полианилина (а), фуллерена  $C_{60}$  (б) и метанофуллерена 1,2-дигидро-  $C_{60}$  (в)

При изготовлении экспериментальных образцов использовались метод центрифугирования и метод вакуумного напыления из ячейки Кнудсена для получения пленок полимеров. Для нанесения металлических электродов применялся метод вакуумного термодиффузионного осаждения. С целью изготовления пленок различной толщины были использованы растворы полимеров в различных растворителях определенной концентрации. Образовавшаяся на подложке полимерная пленка высушивалась сначала при комнатной температуре, затем отжигалась в сушильном шкафу при температуре до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут для удаления остатков растворителя.

Для увеличения проводимости полианилиновых слоев подбирался температурный режим напыления из ячейки Кнудсена. Наиболее оптимальным оказался температурный диапазон  $500\text{--}550\text{ K}$ . Кроме того, осуществлялось протонирование свежеприготовленных пленок в парах раствора соляной кислоты. В результате достигалась удельная электропроводность пленок ПАНИ порядка  $1.0\text{ мСм/см}$  и выше.

Качество поверхности и толщина осаждаемых пленок контролировалась на основе анализа АСМ изображений, полученных с помощью «Наноскан 3D». Толщина слоев варьировалась путем изменения

концентрации раствора при центрифугировании и временем напыления при вакуумных способах осаждения и принимала значения в диапазоне 100 – 300 нм (рис. 2).

Температурные измерения проводились с помощью специальной приставки. Температура образца задавалась при помощи нагревателя. Для измерения температуры использовался термопарный метод. Ток, протекающий через образец, измерялся с помощью универсального вольтметра В7-21.

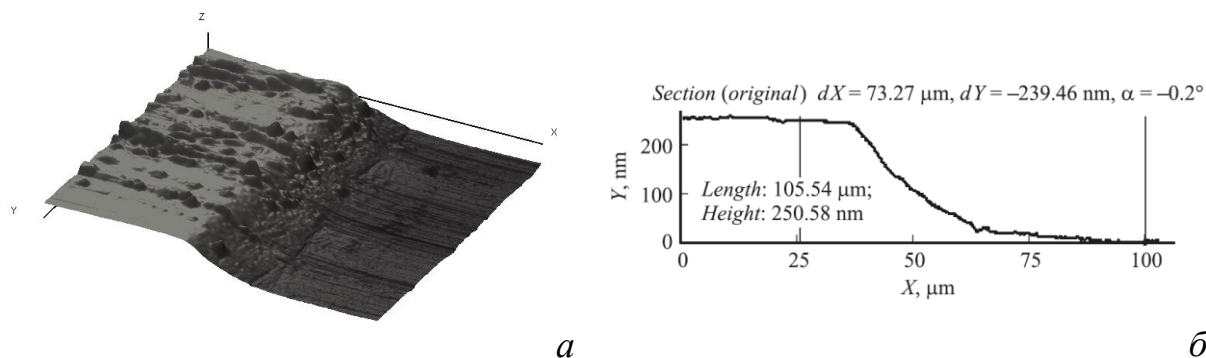


Рис. 2 – АСМ изображение поверхности пленки ПАНИ (а) и профиль ступеньки на краю пленки (б)

Для нанесения пленок вакуумным термическим напылением использовался вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Исследование эмиссионных свойств тонких пленок ПАНИ, нанесенных на поверхность катодов из вольфрама, измерения энергетического распределения эмитированных электронов проводилось в вакуумной установке УСУ-4.

**В третьей главе** исследованы электрофизические свойства полимерных пленок.

Разработка эффективных электронных эмиттеров остается одной из актуальных задач физической электроники. Проведено изучение полевой эмиссии электронов из тонкой полимерной пленки ПАНИ, нанесенной на поверхность катода из вольфрама в условиях сверхвысокого вакуума с помощью ячейки Кнудсена. Измерения проводились на установке, включающей в себя полевой эмиссионный микроскоп и электронный спектрометр.

Получены вольтамперные характеристики вольфрамового катода с исходной (атомарно-чистой) поверхностью и острия с полимерным покрытием и измерены энергетические спектры эмитированных электронов. Проведенные исследования показали высокую эмиссионную способность катода, покрытого тонкой пленкой полианилина.

Проведены расчеты эффективной работы выхода электрона при полевой эмиссии системы вольфрам – полианилин по зависимости Фаулера–

Нордгейма (рис. 3). Считая, что при нанесении пленки геометрия острия остается неизменной (толщина пленки намного меньше радиуса кривизны острия), эффективная работа выхода покрытой пленкой поверхности вольфрама оказалась равной 0,94 эВ, что почти в пять раз меньше работы выхода чистого вольфрама.

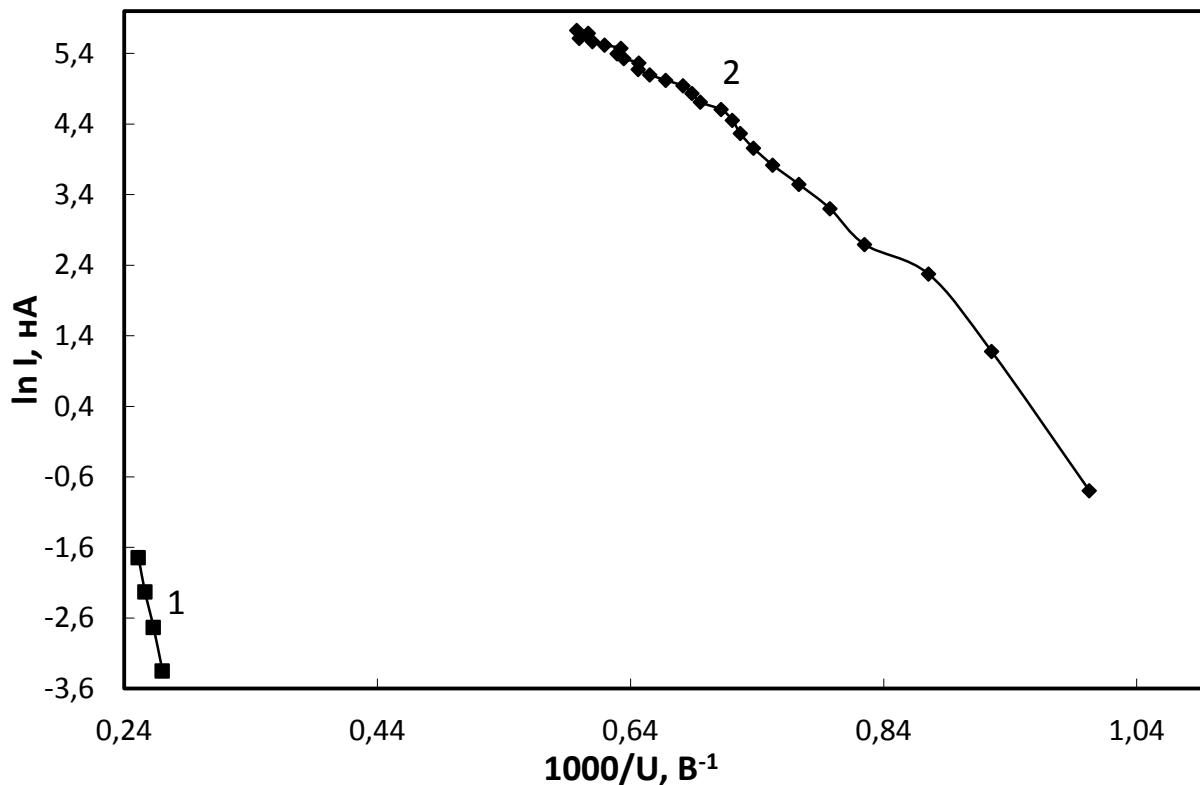


Рис. 3 – Характеристики Фаулера–Нордгейма для вольфрама с исходной чистой поверхностью (1) и с напыленной пленкой полианилина (2)

Полученные энергетические распределения электронов, эмитированных из острия с полимерным покрытием, показывают незначительные различия по сравнению с металлическими катодами, что выгодно при их практическом использовании. По анализу энергетических распределений в работе определена эффективная температура эмитированных электронов с пленки полианилина, проанализировано явление переноса заряда в системе металл-полианилин-вакуум и построена модель энергетических зон контакта металл-полимерная пленка.

Вид энергетических зон в случае протекания автоэмиссионного тока в сильном поле показан на рис. 4. Падение напряжения  $\Delta U$  возникает за счёт протекания тока через плёнку, то есть происходит на сопротивлении слоя  $R$ . Таким образом,  $\Delta U = i \cdot R$ , где  $i$  – протекающий ток. Величину падения напряжения на пленке можно определить по смещению энергетического распределения в сравнении с распределением электронов, эмитированных из чистой металлической поверхности вольфрама; она составляет величину  $\Delta U = 0,5$  В. Необходимо отметить, что при измерениях уровень Ферми в полевом

электронном спектрометре для конкретной конструкции всегда остается постоянным.

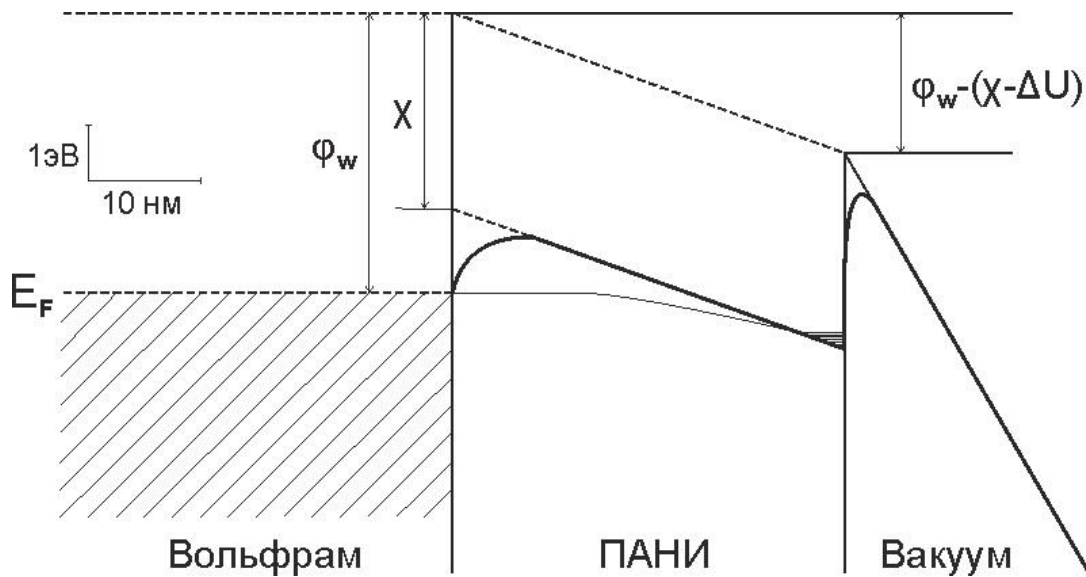


Рис. 4 – Зонная диаграмма системы вольфрамовое острие/полупроводниковая пленка ПАНИ при приложении сильного внешнего поля и протекании автоэмиссионного тока ( $\varphi_w$  и  $E_F$  — потенциал работы выхода и значение уровня Ферми для вольфрама,  $\chi$  — средство к электрону для ПАНИ)

Возникновение тока в вакууме может быть обусловлено влиянием двух барьеров: первый, на границе металл – полианилин; второй, на границе полианилин – вакуум. Протекание тока через первый барьер может происходить за счет двух процессов – над барьером (эмиссия Шоттки) и за счет туннелирования через барьер (внутренняя автоэмиссия). В условиях наблюдения эмиссии электронов на границе металл – полианилин можно считать, что инжекционный ток из вольфрама в полианилин осуществляется только за счет эмиссии над барьером. Инжекционный ток электронов из металла в полупроводник равен току насыщения  $j_s$  в случае классического прохождения над барьером и может быть рассчитан по диодной теории Бете:

$$j_s = \frac{1}{4} e n_0 v_T \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $n_0$  – равновесная концентрация электронов,  $v_T = (8kT/\pi m_0)^{1/2}$  - средняя тепловая скорость электронов, а  $\Delta E = e\Delta U$ .

Известно, что по ведущему краю энергетического распределения (рис. 5) можно определить среднюю температуру эмитированных электронов. Средняя энергия составила величину приблизительно равную 0,2 эВ, соответствующая оценка температуры электронов приводит к величине порядка 2300 К. Определяя среднюю тепловую скорость электронов, с помощью выражения (1) можно найти концентрацию электронов  $n_0$  в пленке при известном экспериментальном значении плотности тока насыщения. Следует отметить, что по вольтамперным характеристикам можно было бы

найти плотность эмиссионного тока, и с учетом барьера пленка - вакуум можно оценить величину плотности тока насыщения. Но в данной работе такая задача не ставилась, и соответствующие оценки не проводились.

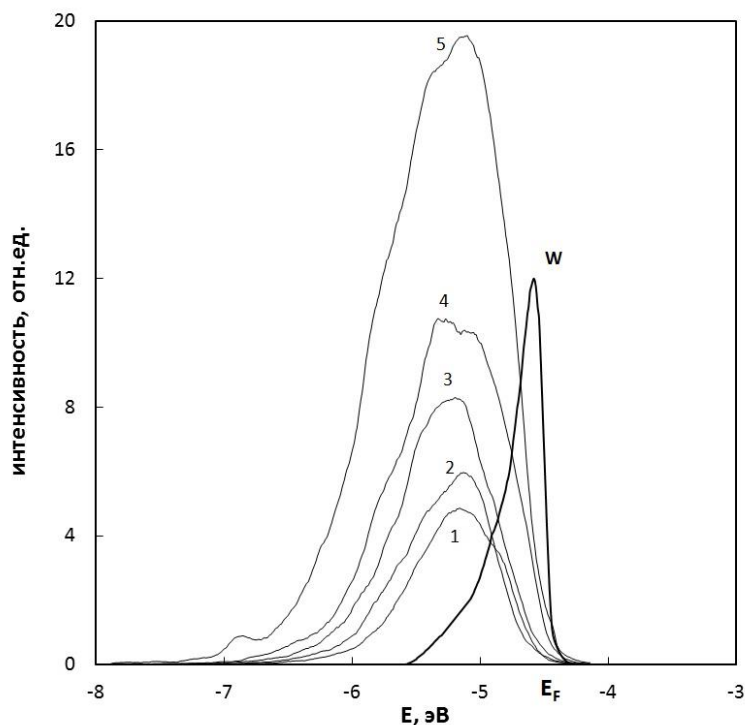


Рис. 5 – Серия энергетических распределений электронов для острия с полимерным покрытием при различном эмиссионном напряжении (1 — 1400, 2 — 1420, 3 — 1460, 4 — 1500, 5 — 1540 В) и с исходной чистой поверхности вольфрама W

В следующей части работы измерены зависимости проводимости пленок  $C_{60}$ , метанофулеренов и различных форм полианилинов от температуры. Сначала были исследованы пленки ПАНИ, допированного соляной кислотой, полученные вакуумным напылением. Затем были проведены аналогичные измерения для растворимых форм модифицированного гомополимера ПАНИ – поли-2-[(2E)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилина и его сополимеров с о-толуидином в разных мольных соотношениях 1:3, 1:1, 3:1. Температурные измерения проводимости пленок  $G$  в интервале 300–450 К показали экспоненциальный характер зависимости  $G$  от температуры  $T$ :

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (2)$$

В координатах  $\ln G - 1000/T$  экспериментальные точки в пределах погрешности укладываются на прямые (рис. 6). По углу наклона линейных участков рассчитаны значения  $\Delta E$  (таблица 1), которые можно интерпретировать как интервал между верхней занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) и нижней свободной молекулярной орбиталью (НСМО).

Величину  $\Delta E$  можно рассматривать как аналог запрещенной зоны в полупроводниковых полимерных пленках.

Таблица 1  
Ширина запрещенной зоны и высота барьера Шоттки для различных пленочных образцов

ПАНИ и его сополимеры	$\Delta E$ , эВ	$\varphi_B$ , эВ
ПАНИ	1,66	0,76
гомополимер ПАНИ	1,55	0,71
гомополимер ПАНИ + о-толуидин (1:3)	1,53	0,70
гомополимер ПАНИ + о-толуидин (1:1)	1,68	0,77
гомополимер ПАНИ + о-толуидин (3:1)	1,52	0,69

Зависимость ширины запрещенной зоны от мольного соотношения сополимеров, используемых для получения тонких пленок, является исключительно важным свойством для их практического применения в различных электронных устройствах.

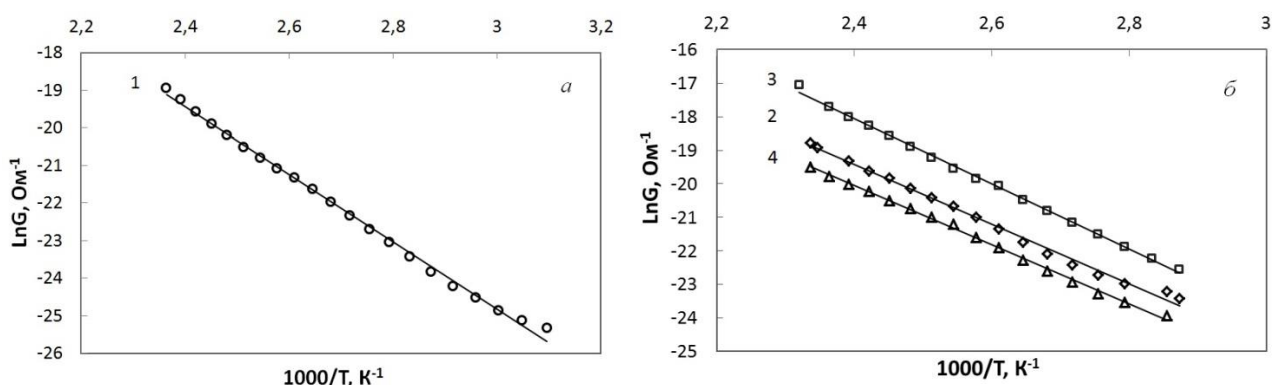


Рис. 6 – Зависимость проводимости пленок модифицированного гомополимера ПАНИ (1) (а) и его сополимеров с о-толуидином в разных мольных соотношениях 1:3 (2), 1:1 (3), 3:1 (4) (б)

Чтобы понять каким образом осуществляется транспорт заряда через границу металл – полимер, были перестроены температурные зависимости проводимости в координатах Шоттки (рис. 7) в соответствии с формулой:

$$J = A^* T^2 \exp \left[ \frac{-e(\varphi_B - \sqrt{eF/4\pi\epsilon\epsilon_0})}{kT} \right], \quad (3)$$

где  $J$  – плотность тока,  $A^*$  – постоянная Ричардсона,  $e$  – заряд электрона,  $\varphi_B$  – высота барьера,  $F$  – напряженность электрического поля,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость образца,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

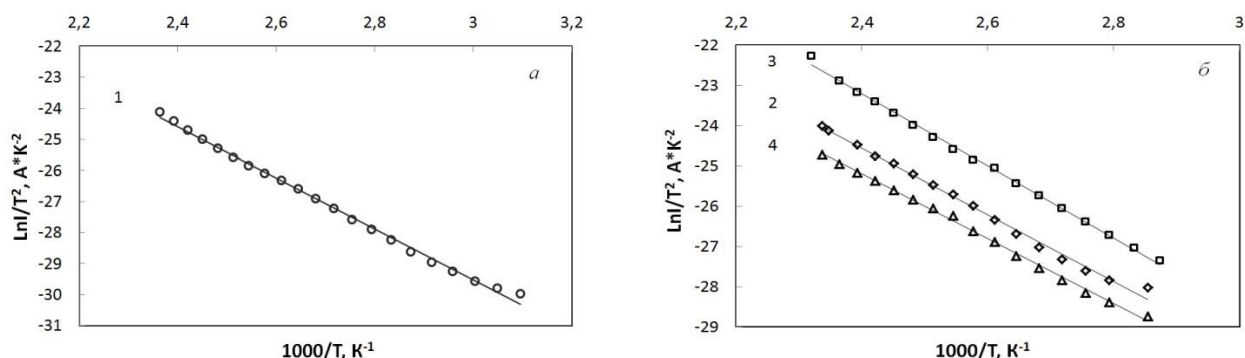


Рис.7 – Зависимость величины  $I/T^2$  от обратной температуры для пленок модифицированного гомополимера ПАНИ (1) (а) и его сополимеров с о-толуидином в разных мольных соотношениях 1:3 (2), 1:1 (3), 3:1 (4) (б)

Анализируя полученные данные, можно предположить, что в диапазоне температур 300-450 К основным механизмом транспорта заряда через контакт металлического электрода с полимерной пленкой является термоэлектронная эмиссия Шоттки, а высота барьера определяется разницей работы выхода электрона из металла и электронного сродства полимера.

Для пленок  $C_{60}$  и метанофуллеренов построены аналогичные зависимости проводимости от температуры (рис. 8). По углу наклона линейных участков температурной зависимости в координатах  $\ln G$  и  $1000/T$  рассчитана величина  $\Delta E$  для каждого из пленочных образцов, и она оказалась равной  $\Delta E = 1,56$  эВ для пленок  $C_{60}$ , и  $\Delta E = 1,47$  эВ для метанофуллеренов. Величину  $\Delta E$  можно интерпретировать как ширину запрещенной зоны (интервал между ВЗМО и НСМО). Зависимости в координатах:  $\ln(I/T^2) - 1000/T$  хорошо аппроксимируются прямыми. Это позволяет предположить, что при температурах 300 - 450 К в качестве основного механизма транспорта заряда через границу полимерной пленки и металлического электрода выступает надбарьерный перенос, связанный с эмиссией Шоттки.

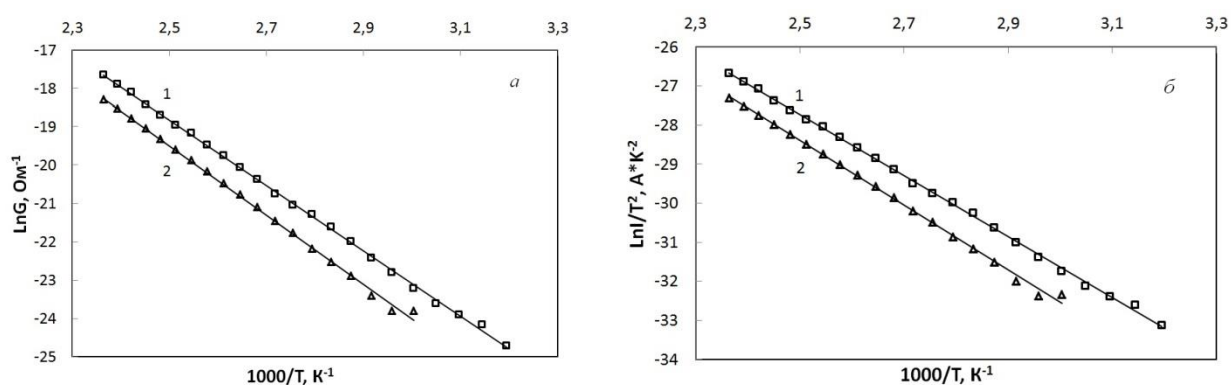


Рис. 8 – Зависимость проводимости от обратной температуры (а) и зависимость величины  $I/T^2$  от обратной температуры (б) для пленок: 1- метанофуллерена, 2 -  $C_{60}$

В четвертой главе описаны эксперименты, раскрывающие возможности использования многослойных тонкопленочных структур на основе полианилинов, фуллеренов и их производных.

Преобразование солнечной энергии в электрическую - одна из глобальных проблем современности. Для этих целей используются солнечные батареи, в частности, органические солнечные элементы (ОСЭ). В сравнении с устройствами, основанными на кремниевой технологии, ОСЭ легки, гибки, относительно недороги в производстве, но характеризуются значительно меньшими КПД.

Для создания ОСЭ в виде бинарных донорно-акцепторных систем использованы комбинации: ПАНИ с  $C_{60}$  и ПАНИ с метанофуллеренами на основе 1,2-дигидро- $C_{60}$ . Для получения тонких пленок полианилинов и фуллеренсодержащих полимеров применялись такие методы, как вакуумное напыление из ячеек Кнудсена и центрифугирование из раствора. Для увеличения проводимости полианилиновых слоев подбирался оптимальный температурный режим напыления и проводилось протонирование свежеприготовленных пленок в парах раствора соляной кислоты.

На рис. 9 приведена энергетическая диаграмма ПАНИ и  $C_{60}$ , показан процесс поглощения фотона и разделения зарядов в такой бинарной системе.

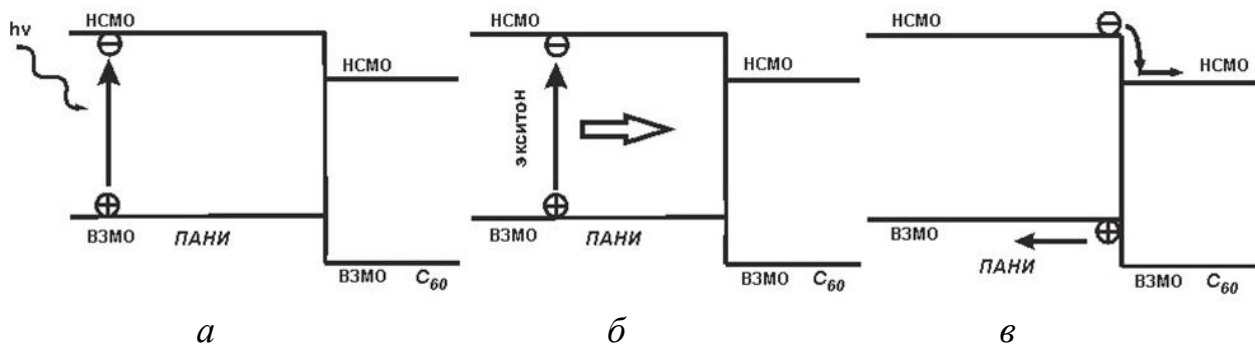


Рис. 9 – Энергетическая диаграмма системы ПАНИ -  $C_{60}$ : процесс поглощения фотона (а), образования экситона (б) и разделения зарядов в данной структуре (в)

Формирование пробных образцов ОСЭ осуществлялось на стеклянной подложке со слоем ИТО на основе донорно-акцепторных полимерных систем, описанных выше (см. рис. 10 а). В качестве верхнего электрода использовались пленки Al, полученные термическим напылением в вакууме. Были измерены вольтамперные характеристики всех приготовленных образцов ОСЭ и проведен сравнительный анализ таких параметров, как напряжение холостого хода  $U_{oc}$ , ток короткого замыкания  $j_{sc}$ , коэффициент заполнения FF и КПД.

При оценках КПД исходили из стандартной интенсивности солнечного излучения  $P_0 = 1000 \text{ Вт/м}^2$  (условия AM 1,5G). На рис. 10 б показаны типичные нагрузочные вольтамперные характеристики ОСЭ. Точки А и D характеризуют плотность тока короткого замыкания  $j_{sc}$ , точки В и Е –

напряжение холостого хода  $U_{oc}$ , С и F – соответствуют точкам максимального отбора плотности мощности  $P_{max}$  (для них произведение напряжения и плотности тока на нагрузочной кривой является наибольшим). Коэффициент заполнения  $FF$  рассчитывается следующим образом:

$$FF = P_{max}/(j_{sc} \cdot U_{oc}) = (j_{P_{max}} \cdot U_{P_{max}})/(j_{sc} \cdot U_{oc}). \quad (4)$$

По нагрузочной вольтамперной характеристике можно определить КПД солнечного элемента  $\eta$ :

$$\eta = FF \cdot (j_{sc} \cdot U_{oc})/P_0. \quad (5)$$

Значения параметров исследованных в работе экспериментальных структур органических солнечных элементов оказались следующими:  $j_{sc} = 1,0 - 1,9 \text{ mA/cm}^2$ ,  $U_{oc} = 0,6 - 0,8 \text{ В}$ ,  $FF = 0,6 - 0,8$ . Наиболее высокие значения КПД порядка 1 - 2 % показали органические солнечные элементы на пленках ПАНИ и метанофуллеренов.

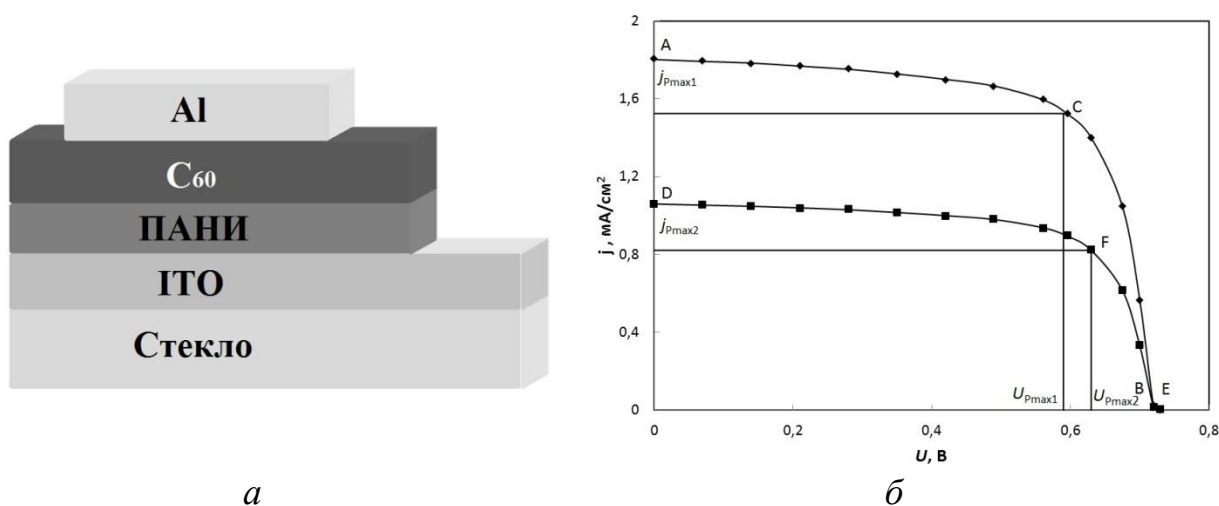


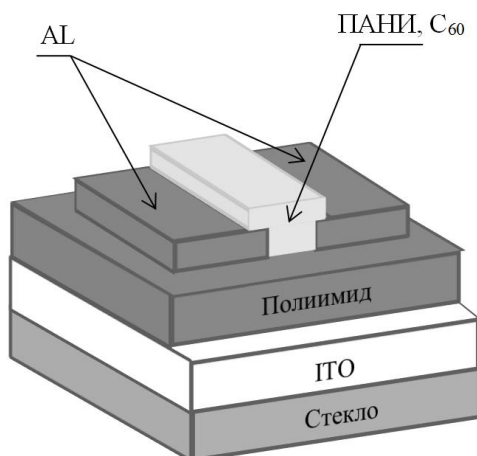
Рис. 10 – Многослойная пленочная структура ОСЭ (а) и нагрузочные вольтамперные характеристики для ОСЭ на основе ПАНИ-С<sub>60</sub> (нижняя кривая) и ПАНИ-метанофуллерен (верхняя кривая) (б)

Другой областью применения многослойных тонкопленочных структур является разработка и создание новых органических полевых транзисторов. В данной работе изучены вольтамперные характеристики органических полевых транзисторов, созданных на основе тонких пленок ПАНИ и фуллерена (рис. 11 а). Для изготовления транзисторов были использованы стеклянные пластины с омическим контактом в виде ИТО. На слой ИТО методом центрифугирования наносился слой полиимидной пленки, который использовался в качестве подзатворного диэлектрика. Сверху были нанесены алюминиевые электроды методом термического распыления в вакуумной камере. В области зазора между электродами в 50 мкм наносилась пленка фуллерена С<sub>60</sub> или ПАНИ, полученная методом термического распыления из эффузионной ячейки Кнудсена. Морфология поверхности и толщина пленок (~100 нм) контролировалась атомно-силовым микроскопом.

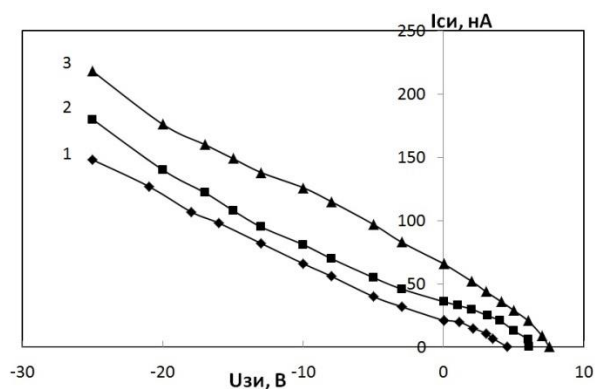
Получены и проанализированы выходные и передаточные вольтамперные характеристики, измеренные при комнатной температуре по схеме с общим истоком. Для фуллеренов и полианилинов ток стока увеличивается при положительном и отрицательном потенциале на затворе, соответственно (рис. 11 б, в). Следует отметить, что отсутствует типичный для большинства полевых транзисторов участок насыщения тока. Полученные зависимости характерны для нормально открытого полевого транзистора, т.е. канал проводимости сформирован изначально в процессе изготовления образца. Исходя из передаточных характеристик, были оценены полевые подвижности носителей заряда. Расчет производился по формуле:

$$I_d = Z\mu C(V_g - V_t)V_d/L, \quad (6)$$

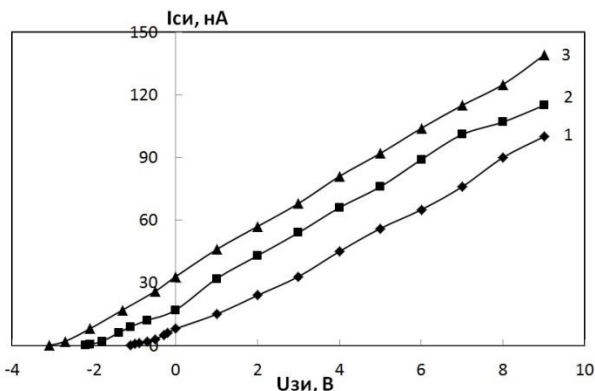
где  $I_d$  - ток между стоком и истоком,  $Z$  и  $L$  - ширина и длина проводящего канала, соответственно,  $\mu$  - подвижность,  $C$  - емкость диэлектрического слоя единичной площади,  $V_g, V_d$  - напряжения на затворе и стоке, соответственно,  $V_t$  - пороговое напряжение. Подвижности, рассчитанные по приведенной формуле, составили величину  $\mu \sim 0,1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .



*a*



*б*



*в*

Рис.11 – Структура многослойного тонкопленочного полевого транзистора (*a*) и передаточные характеристики на пленках ПАНИ (*б*) и  $C_{60}$  (*в*)

В последнее время наибольшее распространение получили электронные датчики влажности на основе органических полимерных пленок, электрическая емкость и проводимость которых зависят от внешних условий. Получены и измерены характеристики двух видов структур: резистивного датчика и сенсора на основе полевого транзистора (рис. 12). В качестве чувствительного элемента была использована пленка полианилина. В датчиках первого вида в зависимости от влажности меняется проводимость пленки, а значит, и величина тока. В транзисторном сенсоре крутизна выходных характеристик и значения выходного тока меняются от величины относительной влажности воздуха.

В ходе экспериментов обнаружена сенсорная чувствительность по отношению к влажности воздуха со стороны тонких полимерных пленок фуллеренов. Были изготовлены резистивные датчики на основе пленок  $C_{60}$  и измерены их характеристики.

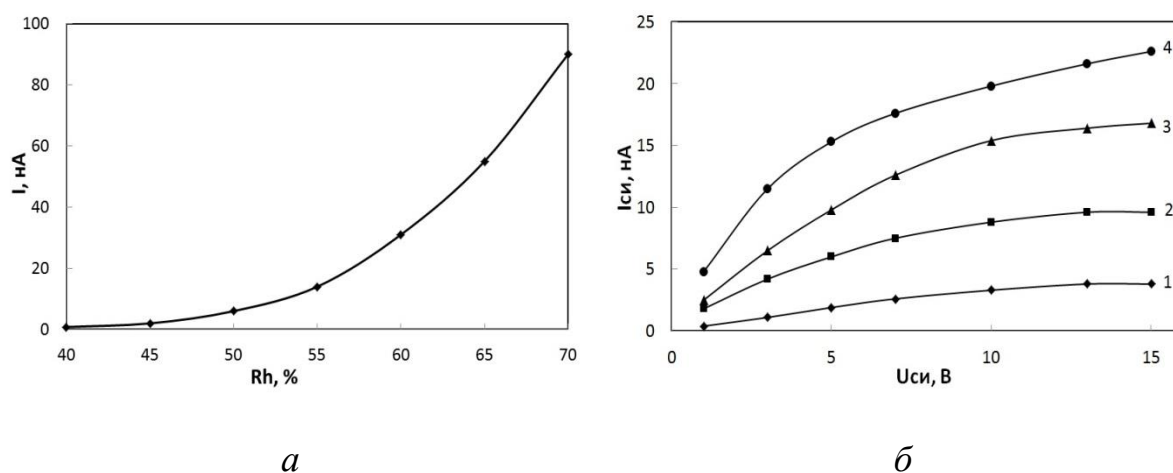


Рис. 12 – Зависимость тока резистивного датчика от влажности воздуха Rh (а) и выходные характеристики транзистора на пленках ПАНИ при  $U_{зи} = 25В$  (1 – Rh = 39%, 2 – Rh = 43%, 3 – Rh = 49%, 4 – Rh = 54%) (б)

Проведенные исследования показали целесообразность применения новых органических материалов для разработки эффективных электронных эмиттеров, солнечных элементов и полевых транзисторов.

**В заключении** приведены основные результаты и сформулированы выводы диссертационной работы.

### Основные результаты и выводы диссертации

1. Разработана методика получения многослойных тонкопленочных структур с применением полианилинов, фуллеренов и новых производных форм на их основе: метанофуллеренов, сополимеров модифицированного ПАНИ с о-толуидином.

2. Нанесение тонкой пленки ПАНИ на поверхность вольфрамового автокатода приводит к усилению его эмиссионной способности из-за понижения эффективной работы выхода электрона.
3. Исследование автоэлектронной эмиссии вольфрамового острия, покрытого тонкой пленкой ПАНИ, показывает, что транспорт электронов через границу контакта металл - полимер осуществляется путем надбарьерного переноса.
4. На основе изучения температурных зависимостей проводимости пленок ПАНИ, фуллерена и их производных определена ширина запрещенной зоны и выявлены особенности транспорта заряда в исследованных образцах. Основным механизмом переноса заряда через границу металл - полимер является термоэлектронная эмиссия Шоттки, в объеме полимерной пленки осуществляется прыжковый перенос носителей заряда.
5. Показано, что в бинарной донорно-акцепторной тонкопленочной структуре, основанной на ПАНИ, фуллеренах или их производных при освещении солнечным светом реализуется фотовольтаический эффект. Получены экспериментальные образцы солнечных элементов и измерены их основные параметры: ток короткого замыкания, напряжение холостого хода, коэффициент заполнения и КПД, значения которого оказались порядка 1 - 2 %.
6. На основе тонких пленок ПАНИ и  $C_{60}$  были сформированы многослойные структуры органических полевых транзисторов и измерены их выходные и передаточные характеристики.
7. Созданы экспериментальные образцы датчиков относительной влажности воздуха в виде тонкопленочных резистивных и транзисторных структур на основе ПАНИ и  $C_{60}$ .

### **Публикации автора по теме диссертации**

Публикации в научных изданиях, входящих в перечень ВАК:

1. Салихов, Р. Б. Фотопреобразователи солнечной энергии на основе тонких пленок органических материалов / Р. Б. Салихов, Ю. Н. Биглова, Ю. М. Юмагузин, Т. Р. Салихов, М. С. Мифтахов, А. Г. Мустафин // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39. – В.19. – С. 25-31.
2. Salikhov, R. B. New polymers for organic solar cells / R. B. Salikhov, Yu. N. Biglova, T. R. Salikhov, Yu. M. Yumaguzin // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2014. – Т. 9. – № 6. – С. 792-794.
3. Salikhov, T. R. Electronics applications based on thin polyaniline films / T. R. Salikhov, Yu. M. Yumaguzin, R. B. Salikhov // International Siberian Conference on Control and Communications, SIBCON 2015 – IEEE Proceedings. – P. 1-3. (DOI: 10.1109/SIBCON.2015.7147207).
4. Юмагузин, Ю. М. Эмиссионные и проводящие свойства тонких пленок

полианилина / Ю. М. Юмагузин, Т. Р. Салихов, Р. У. Шаяхметов // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5. – № 4. – С. 482-484.

5. Салихов, Р. Б. Транспорт зарядов в тонких полимерных пленках / Р. Б. Салихов, Т. Р. Салихов // Письма о материалах. – 2015. – Т. 5. – № 4. – С. 442-447.

Публикации в трудах и материалах конференций:

6. Salikhov, R. B. New polymers for organic solar cell / R. B. Salikhov, Yu. N. Biglova, T. R. Salikhov, Yu. M. Yumaguzin // Functional Materials-2013: Abstracts of International Conference ICFM-2013, September 29-October 5, 2013, Ukraine, Crimea, Yalta, Haspra, Simferopol, DIP, 2013. – P. 468.
7. Салихов, Р. Б. Органические солнечные элементы PANI/C<sub>60</sub> / Р. Б. Салихов, Ю. Н. Биглова, Ю. М. Юмагузин, Т. Р. Салихов // Физика твердого тела: в сб. XII Международной научной конференции, 25-27 июня, 2014, Астана. – С. 171-172.
8. Салихов, Т. Р. Новые полимеры для солнечных элементов / Т. Р. Салихов, Ю. М. Юмагузин, Р. Б. Салихов, Ю. Н. Биглова // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: в сб. трудов IX Международной конференции, 7-10 июля, 2014, Санкт-Петербург. – С. 160-161.
9. Юмагузин, Ю. М. Полевая электронная спектроскопия нанокристаллитов алмаза / Ю. М. Юмагузин, Р. У. Шаяхметов, К. С. Назаров, Т. Р. Салихов // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: в сб. трудов IX Международной конференции, 7-10 июля, 2014, Санкт-Петербург. – С. 51-52.
10. Салихов, Р. Б. Тонкие полимерные пленки в электронике / Р. Б. Салихов, Ю. М. Юмагузин, Т. Р. Салихов // Материалы Международной научной конференции “Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья”, 11-13 июня, 2015, Ашхабад. – Т. 1. – С. 292-293.
11. Салихов, Р. Б. Электропроводящие свойства тонких пленок полианилина и его производных / Р. Б. Салихов, Ю. Н. Биглова, А. Г. Мустафин, Т. Р. Салихов, Ю. М. Юмагузин // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: в сб. тезисов докладов Международной конференции, 2015, Челябинск. – С. 147.
12. Любцов, В. С. Транспорт заряда в тонких полимерных пленках / В. С. Любцов, Т. Р. Салихов // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: в сб. тезисов Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых, 3-7 октября, Уфа: РИЦ БашГУ, 2010. – С. 100.
13. Любцов, В. С. Транспорт заряда в полимерных пленках / В. С. Любцов, Т. Р. Салихов // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: в сб. трудов Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых, 3-7 октября, Уфа: РИЦ БашГУ, 2010. – С. 149-152.

14. Салихов, Т. Р. Органические солнечные элементы на новых полимерах / Т. Р. Салихов // *Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: в сб. тезисов VI Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых, 9-13 октября, Уфа: РИЦ БашГУ, 2013. – С. 81.*
15. Салихов, Т. Р. Органические солнечные элементы на новых полимерах / Т. Р. Салихов // *Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: в сб. трудов VI Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых, 9-13 октября, Уфа: РИЦ БашГУ, 2013. – С. 158-162.*
16. Салихов, Т. Р. Проводимость тонких пленок полианилина / Т. Р. Салихов // *Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: в сб. тезисов VII Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых, 12-16 октября, Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – С. 73.*
17. Салихов, Т. Р. Электрофизика тонких пленок полианилина / Т. Р. Салихов, Ю. М. Юмагузин // *Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: в сб. трудов VII Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых, 12-16 октября, Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – С. 185-188.*
18. Салихов, Т. Р. Исследование тонких пленок полианилина / Т. Р. Салихов, Ю. М. Юмагузин // *Актуальные проблемы нано-и микроэлектроники: в сб. тезисов II Всероссийской научной молодежной конференции, 2-5 декабря, Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – С. 65.*
19. Салихов, Т. Р. Тонкие пленки полианилина в электронике / Т. Р. Салихов, Ю. М. Юмагузин // *Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: в сб. тезисов VIII Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых, 27 сентября -1 октября, Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. – С. 43.*
20. Салихов, Т. Р. Электрофизические исследования тонких полианилиновых пленок / Т. Р. Салихов // *Новые технологии в материаловедении: материалы I научно-практической конференции с международным участием, 14 декабря, Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. – С. 129.*
21. Сафаргалин, И. Н. Наноразмерные полимерные пленки и транзисторы на их основе / И. Н. Сафаргалин, Т. Р. Салихов, И. Н. Муллагалиев, Р. Б. Салихов // *Физика твердого тела: в сб. XIII Международной научной конференции, 25-27 апреля, 2016, Астана. – С. 133-135.*

Патент на изобретение:

22. Метанофуллерены в качестве органических материалов для солнечных батарей / Мустафин А. Г., Биглова Р. З., Мифтахов М. С., Юмагузин Ю. М., Акбулатов А. Ф., Салихов Т. Р., Михеев В. В., Салихов Р. Б., Биглова Ю. Н. / Патент РФ на изобретение № 2554590. Зарег. 01.06.2015 г.